



Universidad de Concepción
Dirección de Postgrado
Facultad de Ingeniería - Doctorado en Ingeniería Metalúrgica

**Cinética de la lixiviación a presión de enargita en medio
 $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$**

Tesis para optar al grado de Doctor en Ingeniería Metalúrgica

OSCAR ALFONSO JEREZ RIVEROS
CONCEPCIÓN-CHILE
2015

Profesor Guía: Dra. María Cristina Ruiz Paredes
Dpto. de Metalurgia, Facultad de Ingeniería
Universidad de Concepción

Resumen

Las estrictas y cada vez menos permisivas leyes ambientales en la industria minera del Cu, conducen a la búsqueda de nuevas alternativas para el tratamiento de sulfosales de Cu como la enargita (Cu_3AsS_4) y la solución sólida tenantita-tetrahedrita ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ - $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$), comunes en depósitos del tipo pórfido Cu-Mo. En particular, Chile posee los depósitos de Cu porfídico más grandes del mundo. Luego, lograr el tratamiento de concentrados de Cu altos en As, a través de medio diferente a los tradicionales procesos pirometalúrgicos de fusión/conversión, presenta un gran desafío para las próximas décadas.

En este trabajo, se estudió las variables que controlan la cinética de lixiviación a presión de concentrados de enargita utilizando ion férrico como agente acelerador de la disolución y se evaluó la precipitación simultánea de escorodita cristalina, permitiendo la obtención de una solución final de sulfato de Cu y un sólido conteniendo As.

De acuerdo a los experimentos realizados para evaluar la oxidación del Fe^{2+} en medio $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$, se determinó que la oxidación de Fe^{2+} bajo condiciones oxidantes en ausencia de CuSO_4 , es de segundo orden respecto de la concentración de Fe^{2+} . Sin embargo, al utilizar CuSO_4 la oxidación de Fe^{2+} se ve catalizada inmediatamente.

Para la disolución de enargita en medio $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$, la reacción se expresa a través de una secuencia de reacciones cíclicas, iniciadas por la reacción de oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} con oxígeno, para dar paso a la reacción electroquímica de oxidación de enargita con Fe^{3+} , donde la cinética de disolución se ajusta al modelo correspondiente a un control por reacción química en superficie.

Se determinó el potencial en reposo de la enargita y pirita, mostrando valores que permiten la interacción galvánica entre estos dos minerales. Para este sistema se planteó un mecanismo, el cual considera tres situaciones simultáneas; oxidación de pirita, oxidación de la enargita y oxidación galvánica de la enargita asistida por pirita.

Respecto de la lixiviación de enargita y precipitación simultánea de escorodita, mediante la adición inicial de semillas de escorodita cristalina, se determinó que solo sobre 160°C , es posible precipitar escorodita al lixiviar enargita. Sin embargo, las mejores condiciones para lograr la lixiviación total de la enargita y control del As, se logran a 180°C .

Índice

Resumen

Índice

Lista de figuras

Lista de tablas

Agradecimientos

Capítulo 1. Introducción	1
1.1. Introducción	1
1.2. Motivación.....	3
1.3. Objetivos.....	4
1.3.1. Objetivo general	4
1.3.2. Objetivos específicos.....	4
Capítulo 2. Revisión de la literatura y marco teórico	5
2.1. Lixiviación de los minerales sulfurados	5
2.1.1. Revisión de los procesos para la lixiviación de concentrados de cobre	6
2.1.2. Lixiviación de enargita	11
2.1.2.1. Opciones de procesamiento.....	13
2.2. Oxidación de Fe ²⁺ en medio ácido.	20
2.3. Estabilización del arsénico.....	26
2.4. Aspectos termodinámicos	30
2.5. Aspectos cinéticos	38
Capítulo 3. Trabajo experimental	44
3.1. Materiales	44
3.2. Equipos.....	48
3.3. Metodología	49
Capítulo 4. Resultados y discusión	53
4.1. Pruebas preliminares	53
4.2. Cinética de oxidación de Fe ²⁺ en medio H ₂ SO ₄ -O ₂ y CuSO ₄ -H ₂ SO ₄ -O ₂	64
4.2.1. Cinética de oxidación del FeSO ₄ en medio H ₂ SO ₄ -O ₂	64
4.2.2. Cinética de oxidación del FeSO ₄ en medio CuSO ₄ -H ₂ SO ₄ -O ₂	67

4.2.2.1. Efecto de la concentración CuSO_4	67
4.2.2.2. Efecto de la velocidad de agitación	68
4.2.2.3. Efecto de la temperatura	69
4.2.2.4. Efecto de la presión parcial de O_2	72
4.2.2.5. Efecto de la concentración de H_2SO_4	74
4.2.2.6. Efecto de sólidos inertes	76
4.2.2.7. Modelo cinético para la oxidación de Fe^{2+} en medio $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$	77
4.3. Cinética de lixiviación a presión de enargita en medio $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$	78
4.3.1. Efecto del tamaño de partícula y morfología	78
4.3.2. Efecto de la temperatura	84
4.3.3. Efecto de la concentración de CuSO_4	85
4.3.4. Efecto de la concentración de FeSO_4	86
4.3.5. Efecto de la concentración de H_2SO_4	90
4.3.6. Efecto de la presión parcial de O_2	90
4.3.7. Modelo cinético para la lixiviación de enargita en medio $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$	92
4.4. Evaluación de la disolución de Cu_3AsS_4 en medio $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$, utilizando FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ y pirita	96
4.4.1. Potenciales de reposo	96
4.4.2. Efecto del sulfato férrico en la disolución de Cu_3AsS_4	98
4.4.3. Efecto de pirita en la disolución de enargita	101
4.4.4. Comportamiento de la razón $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	107
4.5. Lixiviación de enargita en medio $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$ y precipitación simultánea de As como escorodita.	112
4.5.1. Síntesis de escorodita hidrotermal	112
4.5.2. Lixiviación de enargita en medio $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$ y precipitación simultánea de escorodita.	118
4.5.2.1. Efecto de la temperatura	118
4.5.2.2. Efecto de la concentración de FeSO_4	123
Capítulo 5. Conclusiones	127
Referencias	130
Anexo 1. Análisis mineralógicos mediante difracción de rayos X.	146
Anexo 2. Análisis granulométricos mediante difracción laser.	148
Anexo 3. Análisis químico de soluciones en las pruebas experimentales.	149

Lista de figuras

Figura 2. 1. Esquema simplificado de un proceso de lixiviación total a presión para concentrados de cobre.	11
Figura 2. 2. Lixiviación asistida galvánicamente. (Rivera-Vasquez and Dixon, 2015).....	16
Figura 2. 3. Esquema de las alternativas propuestas para la lixiviación de enargita.	18
Figura 2. 4. Diagrama de solubilidad de arseniato férrico amorfo y escorodita cristalina (Langmuir <i>et al.</i> , 2006).....	28
Figura 2. 5. Diagrama de precipitación de fases de arseniato en el sistema Fe (III)-AsO ₄ -SO ₄ (Gomez <i>et al.</i> , 2011).....	29
Figura 2. 6. Diagrama Eh-pH del sistema Cu-S-H ₂ O a 25 (parcial) y 200°C, 0.1 M de Cu y 0.1 M de S.	31
Figura 2. 7. Diagrama Eh-pH del sistema Fe-S-H ₂ O a 25 y 200°C. 1*10 ⁻⁶ M de Fe y 0.1 de S.....	31
Figura 2. 8. Diagrama Eh-pH del sistema S-H ₂ O a 25 y 200°C. 0.1 M de S.....	33
Figura 2. 9. Diagrama Eh-pH del sistema Cu-S-H ₂ O a 200°C. 1*10 ⁻⁶ M de Fe, 0.1 de Cu y S.....	33
Figura 2. 10. Diagrama Eh-pH del sistema As-H ₂ O a 200°C. 0.1 M de As.	34
Figura 2. 11. Diagrama Eh-pH del sistema Cu ₃ AsS ₄ -H ₂ O a 200°C. 0.1 M de Cu, As y S. 35	
Figura 2. 12. Diagrama Eh-pH del sistema Cu ₃ AsS ₄ -H ₂ O a 200°C (Padilla <i>et al.</i> , 2008). . 35	
Figura 2. 13. Diagrama Eh-pH del sistema As-Fe-S-H ₂ O a 25°C. 1*10 ⁻³ M para As y S, 1*10 ⁻⁶ M de Fe.	36
Figura 2. 14. Diagrama Eh-pH del sistema As-Fe-S-H ₂ O a 25°C. 0.1 M As, Fe y S.....	37
Figura 2. 15. Tipos de reacción de partículas sólidas no porosas (modificado de Levenspiel, 1999).	38
Figura 2. 16. Modelos idealizados para la reacción de partículas sólidas (modificado de Levenspiel, 1999).	39
Figura 2. 17. Modelo de reacción mediante transferencia de masa (modificado de Ruiz, 2004).	40
Figura 2. 18. Modelo de reacción mediante control químico (modificado de Ruiz, 2004). 41	
Figura 2. 19. Modelo de reacción mediante difusión a través de un sólido poroso (modificado de Ruiz, 2004).	43
Figura 3. 1. Patrón difractométrico del concentrado de enargita, Enargita 1.	46
Figura 3. 2. Patrón difractométrico del concentrado de enargita, Enargita 2.	46
Figura 3. 3. Patrón difractométrico del concentrado de pirita, Pirita.	47

Figura 3. 4. Patrón difractométrico del concentrado de Tenantita-Tetrahedrita.	47
Figura 3. 5. Reactor Parr® utilizado en las pruebas de lixiviación, oxidación y precipitación.	48
Figura 3. 6. Esquema de construcción de los electrodos minerales.	52
Figura 4. 1. Disolución de enargita en medio $H_2SO_4-O_2$ a diferentes temperaturas. Condiciones iniciales: 46 μm , 0.2 M H_2SO_4 , 690 kPa O_2 y 800 rpm.	54
Figura 4. 2. Ajuste del modelo cinético propuesto por Padilla <i>et al.</i> (2008).	54
Figura 4. 3. Grafico de Arrhenius para la disolución de enargita en medio $H_2SO_4-O_2$	55
Figura 4. 4. Disolución de Enargita 1 en medio $FeS_2-H_2SO_4-O_2$. Condiciones iniciales: 180°C, 46 μm , 0.2 M H_2SO_4 , 690 kPa O_2 y 800 rpm.	57
Figura 4. 5. Disolución de Enargita 1 en medio $FeSO_4-H_2SO_4-O_2$. Condiciones iniciales: 180°C, 46 μm , 0.2 M H_2SO_4 , 690 kPa O_2 y 800 rpm.	58
Figura 4. 6. Disolución de Tn-Tt en medio $H_2SO_4-O_2$. Condiciones iniciales: 180°C, 46 μm , 0.2 M H_2SO_4 , 690 kPa O_2 y 800 rpm.	59
Figura 4. 7. Comportamiento del Sb y Cu en la disolución de Tn-Tt en medio $FeSO_4-H_2SO_4-O_2$. Condiciones iniciales: 180°C, 46 μm , 0.009 M $FeSO_4$, 0.2 M H_2SO_4 , 690 kPa O_2 y 800 rpm.	60
Figura 4. 8. Patrón difractométrico de la tripuhyita.	61
Figura 4. 9. Análisis granulométrico de la tripuhyita.	62
Figura 4. 10. Imagen SEM de la tripuhyita (2,000 aumentos).	62
Figura 4. 11. Imagen SEM de la tripuhyita (10,000 aumentos).	63
Figura 4. 12. Efecto de la temperatura en la oxidación de Fe^{2+} . Condiciones iniciales: 0.009 M de $FeSO_4$, 690 kPa O_2 , 0.6 M de H_2SO_4 y 800 rpm.	64
Figura 4. 13. Cinética de segundo orden, para la variación de la temperatura en la oxidación de Fe^{2+} en ausencia de $CuSO_4$, en el rango 120 a 220°C.	66
Figura 4. 14. Grafico de Arrhenius para la cinética de oxidación de Fe^{2+} en ausencia de $CuSO_4$	66
Figura 4. 15. Efecto de la concentración de $CuSO_4$ en la oxidación de Fe^{2+} . Condiciones iniciales: 180°C, 0.009 M de $FeSO_4$, 690 kPa O_2 , 0.6 M de H_2SO_4 y 800 rpm.	67
Figura 4. 16. Efecto de la agitación en la oxidación de Fe^{2+} . Condiciones iniciales: 180°C, 0.009 M de $FeSO_4$, 0.008 M de $CuSO_4$, 690 kPa O_2 y 0.6 M de H_2SO_4	68
Figura 4. 17. Efecto de la temperatura en la oxidación de Fe^{2+} . Condiciones iniciales: 0.009 M de $FeSO_4$, 0.008 M de $CuSO_4$, 690 kPa O_2 , 0.6 M de H_2SO_4 y 800 rpm.	69
Figura 4. 18. Ajuste cinético de orden 2, para la variación de la temperatura en el sistema $CuSO_4-H_2SO_4-O_2$	70

Figura 4. 19. Ajuste cinético de orden 2.8, para la variación de la temperatura en el sistema $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$	71
Figura 4. 20. Gráfica de Arrhenius para el sistema $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$	71
Figura 4. 21. Efecto de la presión parcial de O_2 en la oxidación de Fe^{2+} . Condiciones iniciales: 180°C , 0.009 M de FeSO_4 , 0.008 M de CuSO_4 , 0.6 M de H_2SO_4 y 800 rpm	72
Figura 4. 22. Ajuste cinético para la variación de la presión parcial de O_2	73
Figura 4. 23. $\text{Ln } k \text{ vs } \text{Ln } P_{\text{O}_2}$	73
Figura 4. 24. Efecto de la concentración de H_2SO_4 en la oxidación de Fe^{2+} . Condiciones iniciales: 180°C , 0.009 M de FeSO_4 , 0.008 M de CuSO_4 , 690 kPa O_2 y 800 rpm	74
Figura 4. 25. Ajuste cinético para la variación de la concentración de H_2SO_4	75
Figura 4. 26. $\text{Ln } k \text{ vs } \text{Ln } [\text{H}_2\text{SO}_4]$	75
Figura 4. 27. Efecto de la adición de sólidos inertes en la oxidación de Fe^{2+} . Condiciones iniciales: 140°C , 0.009 M de FeSO_4 , 0.008 M de CuSO_4 , 690 kPa O_2 , 0.6 M de H_2SO_4 y 800 rpm	76
Figura 4. 28. Efecto del tamaño de partícula en la disolución de Enargita 2. Condiciones iniciales: 180°C , 690 kPa O_2 , 0.009 M FeSO_4 , $0.6\text{ M H}_2\text{SO}_4$ y 800 rpm	79
Figura 4. 29. Enargita original.	81
Figura 4. 30. Prueba 1. Residuo de enargita en medio $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$ (60 min).	81
Figura 4. 31. Prueba 2. Residuo de enargita en medio $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$ (5 min).	81
Figura 4. 32. Prueba 3. Residuo de enargita en medio $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$ (20 min).	81
Figura 4. 33. Prueba 4. Residuo de enargita en medio $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$ (40 min).	81
Figura 4. 34. Enargita lixiviada (imagen 1) a 180°C , 690 kPa O_2 , 0.6 M de H_2SO_4 y 0.009 M FeSO_4	82
Figura 4. 35. Enargita lixiviada (imagen 2) a 180°C , 690 kPa O_2 , 0.6 M de H_2SO_4 y 0.009 M FeSO_4	83
Figura 4. 36. Coloración de los sólidos retenidos en el filtro. A: desde 5 a 40 min, B: 45 min, C: 50 min, D: desde los 55 min. Condiciones iniciales: 180°C , 690 kPa O_2 , $4.0\text{ grs Cu}_3\text{AsS}_4$, 0.6 M de H_2SO_4 y 0.009 M FeSO_4	83
Figura 4. 37. Patrón difractométrico de los sólidos filtrados.	84
Figura 4. 38. Efecto de la temperatura en la disolución de Cu_3AsS_4 . Condiciones iniciales: 690 kPa O_2 , $46\ \mu\text{m}$, 0.009 M FeSO_4 , $0.6\text{ M H}_2\text{SO}_4$ y 800 rpm	85
Figura 4. 39. Efecto de la concentración de CuSO_4 en la disolución de Cu_3AsS_4 . Condiciones: 180°C , $46\ \mu\text{m}$, 690 kPa O_2 , $0.6\text{ M H}_2\text{SO}_4$, 0.009 M FeSO_4 , 0.008 M CuSO_4 y 800 rpm	86

Figura 4. 40. Efecto de la concentración de FeSO_4 en la disolución de Cu_3AsS_4 . Condiciones iniciales: 180°C , $46\ \mu\text{m}$, $690\ \text{kPa O}_2$, $0.6\ \text{M H}_2\text{SO}_4$ y $800\ \text{rpm}$	87
Figura 4. 41. Ajuste del modelo cinético para la variación de concentración de FeSO_4 en la disolución de Cu_3AsS_4	89
Figura 4. 42. Cálculo del orden de reacción para la concentración de FeSO_4 en la disolución de Cu_3AsS_4	89
Figura 4. 43. Efecto de la concentración de H_2SO_4 en la disolución de Cu_3AsS_4 . Condiciones: 180°C , $690\ \text{PO}_2$, $46\ \mu\text{m}$, $0.009\ \text{M FeSO}_4$ y $800\ \text{rpm}$	90
Figura 4. 44. Efecto de presión parcial de O_2 en la disolución de Cu_3AsS_4 . Condiciones iniciales: 180°C , $46\ \mu\text{m}$, $0.009\ \text{M FeSO}_4$, $0.6\ \text{M H}_2\text{SO}_4$ y $800\ \text{rpm}$	91
Figura 4. 45. Ajuste del modelo cinético para la variación de la presión parcial de O_2 en la disolución de Cu_3AsS_4	91
Figura 4. 46. Cálculo del orden de reacción para la presión parcial de O_2 en la disolución de Cu_3AsS_4	92
Figura 4. 47. Ajuste del modelo cinético para el tamaño de partícula en la disolución de Cu_3AsS_4	93
Figura 4. 48. Linealidad del modelo cinético para el tamaño de partícula en la disolución de Cu_3AsS_4	93
Figura 4. 49. Ajuste del modelo cinético para la variación de la temperatura en la disolución de Cu_3AsS_4 en medio $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$	94
Figura 4. 50. Gráfica de Arrhenius para la disolución de Cu_3AsS_4 en medio $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$	95
Figura 4. 51. Superficie electrodo de enargita.....	96
Figura 4. 52. Superficie electrodo de pirita.....	96
Figura 4. 53. Superficie electrodo de calcopirita-pirita.....	97
Figura 4. 54. Efecto de la temperatura en la disolución de Cu_3AsS_4 . Condiciones iniciales: $690\ \text{kPa O}_2$, $46\ \mu\text{m}$, $0.009\ \text{M FeSO}_4$ (línea continua), $0.009\ \text{M Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (línea discontinua) $0.6\ \text{M H}_2\text{SO}_4$ y $800\ \text{rpm}$	98
Figura 4. 55. Enargita lixiviada (imagen 1) $10\ \text{min}$, 180°C , $690\ \text{kPa O}_2$ y $0.009\ \text{M Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	99
Figura 4. 56. Enargita lixiviada (imagen 2) $10\ \text{min}$, 180°C , $690\ \text{kPa O}_2$ y $0.009\ \text{M Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	99
Figura 4. 57. Ajuste del modelo cinético para la variación de la temperatura en la disolución de Cu_3AsS_4 en medio $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$	100
Figura 4. 58. Gráfica de Arrhenius para la disolución de Cu_3AsS_4 en medio $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	101

Figura 4. 59. Morfología (imagen 1) del concentrado de Pirita.	102
Figura 4. 60. Morfología (imagen 2) del concentrado de Pirita.	102
Figura 4. 61. Efecto de la temperatura en la disolución de Enargita 2. Condiciones iniciales: 1.13 grs de Pirita (0.009 M de Fe), 690 kPa O ₂ , 46 μm, 0.2 M H ₂ SO ₄ y 800 rpm.	103
Figura 4. 62. Efecto de la temperatura en la disolución de pirita. Condiciones iniciales: 690 kPa O ₂ , 46 μm, 0.2 M H ₂ SO ₄ y 800 rpm.	104
Figura 4. 63. Enargita y pirita lixiviada 15 min, 180°C, 690 kPa O ₂ y 0.2 M H ₂ SO ₄ (zona 1).	104
Figura 4. 64. Enargita y pirita lixiviada 15 min, 180°C, 690 kPa O ₂ y 0.2 M H ₂ SO ₄ (zona 2).	105
Figura 4. 65. Ajuste del modelo cinético de control químico en la superficie para la variación de la temperatura en la disolución de pirita en medio Cu ₃ AsS ₄ -H ₂ SO ₄ -O ₂	106
Figura 4. 66. Gráfica de Arrhenius para la disolución de pirita en medio Cu ₃ AsS ₄ -H ₂ SO ₄ - O ₂	106
Figura 4. 67. Efecto de la temperatura en el comportamiento del Fe ³⁺ en el sistema FeSO ₄ -Cu ₃ AsS ₄ -H ₂ SO ₄ -O ₂	107
Figura 4. 68. Efecto de la temperatura en el comportamiento del Fe ³⁺ en el sistema Fe ₂ (SO ₄) ₃ -Cu ₃ AsS ₄ -H ₂ SO ₄ -O ₂	108
Figura 4. 69. Comportamiento del Fe ³⁺ para la disolución de enargita con FeSO ₄ , Fe ₂ (SO ₄) ₃ y pirita a 200°C.	109
Figura 4. 70. Efecto de la temperatura en el comportamiento del Fe ³⁺ en el sistema FeS ₂ - Cu ₃ AsS ₄ -H ₂ SO ₄ -O ₂	110
Figura 4. 71. Efecto de la temperatura en la disolución de enargita con Fe ₂ (SO ₄) ₃ y pirita. Condiciones iniciales: 690 kPa O ₂ , 46 μm, 0.2 M H ₂ SO ₄ y 800 rpm.	110
Figura 4. 72. Morfología de la scorodita hidrotermal, obtenida en la Síntesis 1.	113
Figura 4. 73. Patrón difractométrico de la scorodita hidrotermal.	113
Figura 4. 74. Análisis granulométrico de la scorodita hidrotermal.	114
Figura 4. 75. Morfología del residuo obtenido en la Síntesis 2 (160°C y 0.2 M H ₂ SO ₄). .	116
Figura 4. 76. Morfología del residuo obtenido en la Síntesis 3 (160°C y 0.1 M H ₂ SO ₄). .	116
Figura 4. 77. Patrón difractométrico de los residuos de las Síntesis 2 y 3.	116
Figura 4. 78. Morfología del residuo obtenido en la Síntesis 4 (180°C sin semillas).	117
Figura 4. 79. Morfología del residuo obtenido en la Síntesis 5 (180°C con semillas).	117
Figura 4. 80. Patrón difractométrico de los residuos de las Síntesis 4 y 5.	117

Figura 4. 81. Efecto de la temperatura en la lixiviación de enargita. Condiciones iniciales: 0.009 M FeSO ₄ , 0.2 M H ₂ SO ₄ , 690 kPa PO ₂ , 15 grs de semillas y 800 rpm.	119
Figura 4. 82. Ajuste del modelo cinético para la variación de la temperatura en la disolución de enargita en medio FeSO ₄ -FeAsO ₄ *2H ₂ O-H ₂ SO ₄ -O ₂	119
Figura 4. 83. Gráfica de Arrhenius para la disolución de Cu ₃ AsS ₄ en medio FeSO ₄ -FeAsO ₄ *2H ₂ O-H ₂ SO ₄ -O ₂	120
Figura 4. 84. Efecto de la temperatura en la concentración total de As en la solución, a los 5 min de iniciado el proceso de lixiviación/precipitación.	121
Figura 4. 85. Efecto de la temperatura en la concentración de As en la solución, a los 5 y 60 min del proceso de lixiviación/precipitación.	122
Figura 4. 86. Morfología del residuo obtenido a 160°C.	123
Figura 4. 87. Análisis granulométrico de la escorodita hidrotermal y su residuo.	123
Figura 4. 88. Efecto de la concentración de FeSO ₄ en la lixiviación de enargita. Condiciones iniciales: 180°C, 0.2 M H ₂ SO ₄ , 690 kPa PO ₂ , 15 grs de semillas y 800 rpm.	124
Figura 4. 89. Efecto de la concentración de FeSO ₄ en la concentración total de As en la solución, a los 5 min de iniciado el proceso de lixiviación/precipitación a 180°C.	125
Figura 4. 90. Efecto de la concentración de FeSO ₄ en la concentración de As en la solución, a los 5 y 60 min del proceso de lixiviación/precipitación a 180°C.	125
Figura anexo 1. 1. Patrón difractométrico de la hematita precipitada a 180°C, sin adición de H ₂ SO ₄	146
Figura anexo 1. 2. Patrones difractométricos del vidrio Pyrex® en la muestra original y su residuo producido a 140°C.	146
Figura anexo 1. 3. Patrones difractométricos de la alúmina en la muestra original y su residuo producido a 140°C.	147
Figura anexo 2. 1. Análisis granulométrico de la hematita precipitada a 180°C, sin adición de H ₂ SO ₄	148
Figura anexo 2. 2. Análisis granulométrico mediante difracción laser de los concentrados de Enargita 2 original y lixiviada durante 5, 20 y 40 min a 180°C.	148

Lista de tablas

Tabla 2. 1. Procesos desarrollados para la lixiviación de concentrados de Cu.	8
Tabla 2. 2. Composición química de los minerales sulfurados y sulfosales de cobre más comunes (Anthony <i>et al.</i> , 2013; Barthelmy, 2015).....	11
Tabla 2. 3. Composición química de enargitas naturales y sintéticas.....	12
Tabla 2. 4. Estudios cinéticos realizados para la lixiviación de enargita en medio H ₂ SO ₄ . 18	
Tabla 2. 5. Estudios cinéticos realizados para la oxidación a presión de pirita en H ₂ SO ₄ . 19	
Tabla 2. 6. Estudios cinéticos realizados para la oxidación Fe ²⁺ en medio H ₂ SO ₄	23
Tabla 2. 7. Estudios cinéticos realizados para la oxidación Fe ²⁺ en medio H ₂ SO ₄ , catalizados por CuSO ₄	25
Tabla 2. 8. Minerales comunes con arsénico (Valenzuela, 2000).....	26
Tabla 2. 9. Resumen de procesos para la remoción de arsénico (Twidwell <i>et al.</i> , 1999)..	27
Tabla 2. 10. Medios utilizados para la precipitación de escorodita.....	27
Tabla 3. 1. Composición química de los concentrados de enargita, pirita y Tn-Tt.	45
Tabla 4. 1. Comparación de condiciones de las presentes pruebas de lixiviación de enargita en medio H ₂ SO ₄ -O ₂ con el estudio de Padilla <i>et al.</i> (2008).....	55
Tabla 4. 2. Composición química de las mezclas FeS ₂ -Cu ₃ AsS ₄ en las pruebas de lixiviación con H ₂ SO ₄ -O ₂	56
Tabla 4. 3. Contenido de Fe en las pruebas en medio FeSO ₄ -H ₂ SO ₄ -O ₂	57
Tabla 4. 4. Pruebas de lixiviación de enargita con y sin FeSO ₄	79
Tabla 4. 5. Parámetros granulométricos del concentrado de Enargita 2 de 46 μm.....	80
Tabla 4. 6. Potenciales de reposo de sulfuros metálicos en medio H ₂ SO ₄ 0.2 M y 25°C..	97
Tabla 4. 7. Resumen de pruebas para la síntesis de escorodita hidrotermal.	112
Tabla 4. 8. Concentración de Fe y As, al inicio y final del proceso de precipitación.	113
Tabla anexo 3. 1. Datos experimentales de la disolución de Cu, para el efecto de la temperatura en la lixiviación de concentrados de Enargita 1 (pruebas preliminares).	149
Tabla anexo 3. 2. Datos experimentales de la disolución de Cu, para el efecto de la concentración de pirita y FeSO ₄ en la lixiviación de concentrados de Enargita 1 (pruebas preliminares).....	150
Tabla anexo 3. 3. Datos experimentales de la disolución de Cu, As y Fe para el efecto de la presencia de FeSO ₄ en la lixiviación de concentrados de Tenantita-tetrahedrita (pruebas preliminares).....	151

Tabla anexo 3. 4. Datos experimentales del efecto de la temperatura y la presencia de CuSO_4 en la oxidación de Fe^{2+} .	152
Tabla anexo 3. 5. Datos experimentales del efecto de la PO_2 y la concentración de CuSO_4 y H_2SO_4 en la oxidación de Fe^{2+} .	153
Tabla anexo 3. 6. Datos experimentales del efecto de la velocidad de agitación y el uso de materiales inertes (Pyrex y alúmina) en la oxidación de Fe^{2+} .	154
Tabla anexo 3. 7. Datos experimentales de la disolución de As, para el efecto del tamaño de partícula y la presencia de FeSO_4 y CuSO_4 en la lixiviación de concentrado Energita 2 a 180°C .	155
Tabla anexo 3. 8. Datos experimentales de la disolución de As, para el efecto de la temperatura en la lixiviación de concentrado Energita 2.	156
Tabla anexo 3. 9. Datos experimentales de la disolución de As, para el efecto de la concentración de FeSO_4 y la PO_2 en la lixiviación de concentrado Energita 2 a 180°C .	157
Tabla anexo 3. 10. Datos experimentales de la disolución de As, para el efecto de la concentración de H_2SO_4 en la lixiviación de concentrado Energita 2 a 180°C .	158
Tabla anexo 3. 11. Datos experimentales de la disolución de As y Fe, para el efecto de la temperatura y la adición de FeSO_4 y FeS_2 en la lixiviación de concentrado Energita 2.	159
Tabla anexo 3. 12. Datos experimentales del efecto de la temperatura y la adición de FeSO_4 y $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ en la oxidación de Fe^{2+} , durante la lixiviación de concentrado Energita 2.	160
Tabla anexo 3. 13. Datos experimentales del efecto de la temperatura y la adición de FeS_2 en la oxidación de Fe^{2+} , durante la lixiviación de concentrado Energita 2.	161
Tabla anexo 3. 14. Datos experimentales de la disolución de Cu, para el efecto de la temperatura y la adición de semillas de escorodita, durante las pruebas de lixiviación /precipitación.	162
Tabla anexo 3. 15. Datos experimentales de la concentración de As, para el efecto de la temperatura y la concentración de FeSO_4 , durante las pruebas de lixiviación /precipitación.	163



*A mi amada esposa Cristina,
mis hijas Fernanda y Constanza,
por su entrega inagotable
de amor y paciencia.*

Agradecimientos

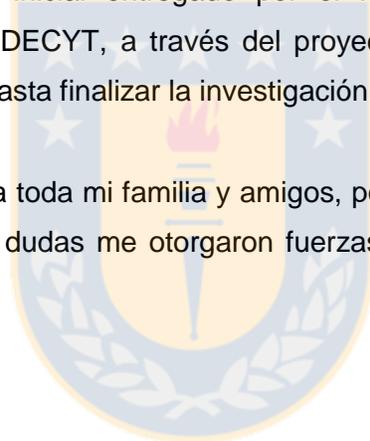
En primer lugar agradezco a mis profesores y colegas Sonia Helle, Ursula Kelm y Marcos Pincheira, por creer en mí, en mi formación y posibilitar mi permanencia y desarrollo profesional en la Universidad de Concepción.

Agradezco a mis profesores guía, Dra. María Cristina Ruiz y Dr. Rafael Padilla, por el apoyo y orientación entregada durante el desarrollo del trabajo.

También quisiera agradecer al personal docente y administrativo del Instituto GEA y del Departamento de Ingeniería Metalúrgica, por el apoyo técnico y el aliento constante para finalizar la tarea iniciada.

Agradezco el financiamiento inicial entregado por el Fondo Nacional de Desarrollo Científico y Tecnológico FONDECYT, a través del proyecto No. 1080289, y al Instituto GEA por continuar el apoyo, hasta finalizar la investigación.

Finalmente quiero agradecer a toda mi familia y amigos, por su apoyo constante y gestos de aliento, lo que sin lugar a dudas me otorgaron fuerzas para seguir adelante en este camino.



Capítulo 1. Introducción

1.1. Introducción

El cobre es el tercer metal de mayor consumo en el mundo, aun cuando su presencia promedio en la corteza terrestre no supera el 0.05%. Por este motivo su extracción está dirigida hacia depósitos en los cuales este metal logró una concentración de 0.5 a 2% (Davenport *et al.*, 2002), debido a fenómenos magmáticos asociados a zonas de subducción. En este ambiente tectónico, las cámaras magmáticas, en su evolución hacia la superficie pueden dar lugar a emplazamientos más superficiales y simultáneamente concentrar metales, dando origen a sistemas mineralizados de tipo hidrotermal, entre los cuales destacan como las principales fuentes de cobre, los depósitos tipo pórfido (Sillitoe, 2010).

Geográficamente, América Latina y en particular Chile, concentra la mayor reserva de cobre porfídico en el mundo, entre los cuales encontramos los pórfidos Chuquicamata, El Teniente, Escondida, Rio Blanco y Collahuasi (Singer *et al.*, 2005; Cooke *et al.*, 2005). Durante el año 2014, la producción mundial de cobre de mina fue de 18.4 millones de toneladas métricas (Cochilco, 2015), de las cuales se considera que alrededor del 80% del cobre producido en el mundo tiene su origen en los pórfidos cupríferos de origen magmático, caracterizados por baja ley y alto tonelaje. El proceso más efectivo para procesar estos volúmenes es la flotación y posterior tratamiento pirometalúrgicos de los concentrados a través de las etapas de fusión, conversión, refinación y electrorefinación (Davenport *et al.*, 2002).

La mineralogía asociada a este tipo de depósitos posiciona a la calcopirita (CuFeS_2) como su principal mena. Aun cuando esta no posee el mayor contenido de cobre, esto es compensado con el volumen presente en los depósitos de este tipo. Otra mena de cobre, y a su vez, la más importante mena de arsénico en estos depósitos es la enargita (Cu_3AsS_4), con un 48.4% Cu y 19.0% As. La enargita está principalmente asociada a depósitos del tipo epitermales de alta sulfidización que podrían relacionarse a sistemas de mineralización del tipo pórfido (Sillitoe, 2010).

En asociación con la enargita, también podemos encontrar la transición tenantita ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$) - tetraedrita ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$), definiendo estos tres minerales el grupo de las sulfosales asociadas a este tipo de depósitos.

En la concentración por medio de la flotación, se han realizado una serie de trabajos con el propósito de desarrollar nuevas técnicas para inhibir el carácter hidrofóbico de la enargita durante la flotación de concentrados de cobre y de esta manera lograr un concentrado libre de arsénico para las etapas posteriores (Kantar, 2002; Castro *et al.*, 2005), donde es muy difícil eliminarlo del sistema. Sin embargo y a pesar de los auspiciosos resultados, estos procesos no han logrado su implementación industrial.

La aplicación hidrometalúrgica relacionada con la mineralogía de depósitos tipo pórfidos, puede variar según el desarrollo de la explotación de depósito. Así, en un depósito con mineralogía primaria con calcopirita como su mena principal, esta se presenta como la mena más refractaria a la mayoría de los medios ácidos oxidantes comúnmente aplicados en hidrometalurgia. Menas de cobre de origen secundario como calcosina (Cu_2S) y covelina (CuS), producto del fenómeno de enriquecimiento supérgeno en depósitos tipo pórfido (Chávez, 2000), muestran una mejor cinética de disolución en medio ácido oxidante (Domic, 2001).

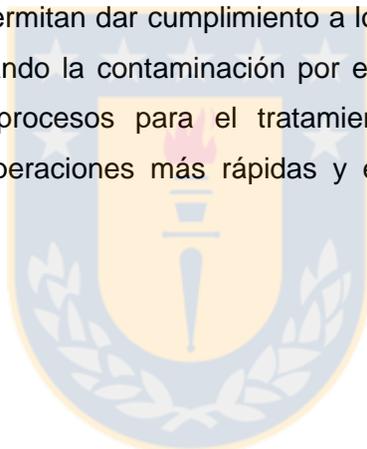
En el caso de la enargita, su comportamiento en medio ácido oxidante es aún más refractario que la calcopirita. Particularmente en condiciones ambientales es donde su cinética de disolución es extremadamente lenta (Padilla *et al.*, 2008; Gupta., 2010). Durante los últimos años, se han investigado intensivamente las interacciones galvánicas de los minerales sulfurados, debido a que estas pueden aumentar la disolución de los minerales de cobre como calcopirita y enargita (Mayne, 2006; Dixon *et al.*, 2008; Rivera, 2010). Sin embargo, es en reactores autoclave donde se han logrado los mejores resultados cinéticos al trabajar en ambientes con temperaturas sobre los 160°C y presiones muy superiores a la atmosférica (Ruiz *et al.*, 2010; Ruiz *et al.*, 2011). Luego, la hidrometalurgia de alta temperatura, es una herramienta de gran potencial en el tratamiento de los concentrados altos en arsénico, sumado a la posibilidad de estabilización de sus contaminantes desde las soluciones lixiviadas (Demopoulos *et al.*, 1995; Filippou and Demopoulos, 1997; Fujita *et al.*, 2008a).

En este trabajo se estudiaron las variables que controlan la cinética de la lixiviación a presión de concentrados de enargita utilizando hierro como agente catalizador de la reacción de disolución. Se estudió además, la precipitación de arseniato de hierro en forma de escorodita cristalina.

1.2. Motivación

Desde hace más de una década que la demanda por el cobre está en alza, liderada por el crecimiento de la economía China (Cochilco, 2008), país que durante el 2010 concentró el 46.1% de las importaciones de cobre de mina (Cochilco, 2015). Esta tendencia condujo a muchas compañías, a reinvertir en sus instalaciones, además de realizar nuevas y más profundas exploraciones de sus depósitos. Es así como desde el año 2010, Codelco, una de las compañías más importantes en producción de cobre de mina, ha asegurado a través de sus prospecciones, la operación de sus depósitos Chuquicamata y El Teniente, por un periodo no menor a 60 años, marcando una directriz en el desarrollo del negocio de extracción de cobre.

Por otra parte, las estrictas legislaciones orientadas a disminuir las emisiones de volátiles como As, Sb y Bi, en las operaciones pirometalúrgicas, impulsan el desarrollo de nuevas e innovadoras técnicas que permitan dar cumplimiento a los desafíos futuros en términos de producción de cobre, evitando la contaminación por elementos volátiles. Lo anterior, nos motiva a estudiar los procesos para el tratamiento hidrometalúrgico en altas temperaturas para realizar operaciones más rápidas y eficientes con el proceso y el medio.



1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo general

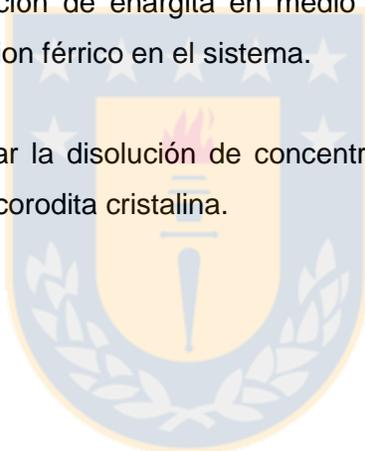
Estudiar las variables que controlan la cinética de la lixiviación a presión de concentrados de enargita utilizando ion férrico como agente catalizador de la reacción de disolución y estudiar la precipitación de arseniato férrico en forma de escorodita cristalina.

1.3.2. Objetivos específicos

Estudiar la cinética de oxidación del ion ferroso en medio ácido, en condiciones de alta presión y temperatura, estableciendo su relación con la disolución de la enargita.

Estudiar la cinética de disolución de enargita en medio ácido, evaluando el efecto de distintas fuentes para generar ion férrico en el sistema.

Evaluar la posibilidad de lograr la disolución de concentrados de enargita y producir la precipitación simultánea de escorodita cristalina.



Capítulo 2. Revisión de la literatura y marco teórico

2.1. Lixiviación de los minerales sulfurados

Tradicionalmente los minerales sulfurados han sido tratados por procesos pirometalúrgicos, es decir mediante su descomposición en reactores a altas temperaturas, en procesos que finalizan con la obtención de uno o más productos de interés. Sin embargo, en las últimas décadas, la presencia creciente en los concentrados de cobre de elementos tóxicos como arsénico y antimonio, que forman compuestos volátiles a altas temperaturas, han aumentado la preocupación por la contaminación ambiental producida por los procesos pirometalúrgicos. Esto ha impulsado el desarrollo de procesos hidrometalúrgicos, más versátiles en el tratamiento de mineralogías complejas y con un mejor manejo de sus contaminantes.

Existen variadas alternativas para el procesamiento hidrometalúrgico de sulfuros con mineralogías variables y/o complejas, puesto que esta vía permite mucha flexibilidad en cuanto a su control y las posibilidades de tratar selectivamente los minerales, al utilizar ventanas operacionales ajustadas en términos del control de reactivos, temperaturas, presión, potenciales y pH, entre otros.

Comúnmente se menciona que en general son dos los caminos para procesar los minerales sulfurados por hidrometalurgia. El primero es el tratamiento directo del mineral extraído, como ocurre en los procesos de lixiviación in-situ, en botaderos y en pilas. El segundo, corresponde al tratamiento de concentrados de minerales, normalmente producido por los procesos de molienda fina y flotación selectiva (Domic, 2001). Visto los procesos planteados para el tratamiento hidrometalúrgico de los sulfuros y a pesar de la factibilidad termodinámica de las reacciones propuestas en cada uno de ellos, la real viabilidad de aplicación práctica y competitiva económicamente de un determinado proceso hidrometalúrgico en escala industrial, está determinada por la cinética.

2.1.1. Revisión de los procesos para la lixiviación de concentrados de cobre

Los minerales de cobre, son procesados en un porcentaje cercano al 80% mediante pirometalurgia tradicional, luego el 20% restante es obtenido a través de procesos que aplican lixiviación (LIX), extracción por solventes (SX) y electroobtención (EW) (Davenport *et al.*, 2002). El porcentaje producido por hidrometalurgia, está fuertemente dominado por los procesos de lixiviación en pilas y botaderos, introducidos de manera industrial en 1968 por Bluebird Mine, Arizona (Bartlett, 1992). Importante de considerar en esta operación, es que aproximadamente el 98% de los minerales que ingresan a este tipo de proceso son minerales de ganga, es decir, minerales que no aportan valor al proceso de extracción, provocando enormes pérdidas en el uso de agua, reactivos y reacciones parasitarias que ocurren in situ (Jerez, 2009). Aun cuando estos procesos poseen una corta historia en comparación a la pirometalurgia, también han evolucionado en los últimos años, principalmente a través de mejoras en los sistemas de riego, razón Fe^{2+}/Fe^{3+} , control de la ganga, manejo de los niveles freáticos, alturas de las pilas y temperatura, entre otros. Todo esto con el propósito de mejorar la cinética de extracción de los sulfuros secundarios y minerales oxidados. Sin embargo, ha sido la inclusión de colonias de bacterias en las pilas y botaderos, el avance más importante generado en términos de permitir el ingreso de mineralogía primaria en este proceso. Bacterias del tipo *Acidithiobacillus Ferrooxidans* y *Acidithiobacillus Thiooxidans* han sido preferentemente utilizadas para favorecer la cinética de oxidación de los sulfuros en un ambiente ácido (Domic, 2001; Watling *et al.*, 2006), permitiendo la disolución de calcopirita y bornita. Estos últimos, de muy baja y en algunos casos nula disolución en procesos convencionales de lixiviación en pila.

Queda claro, que existen técnicas para lograr la lixiviación de los minerales portadores de valor, sin embargo la cinética de disolución de sulfuros primarios y algunas sulfosales (enargita, tetrahedrita y tenantita), hace que aún no sea posible su tratamiento efectivo por procesos de lixiviación en pila convencional y bacteriana, dando espacio al desarrollo e implementación de nuevas tecnologías que se enfocan en el tratamiento de la mena en forma selectiva, para complementar o reemplazar el proceso pirometalúrgicos de obtención de cobre, tal como sucede en el caso de la lixiviación de concentrados.

La lixiviación de concentrados de cobre, viene a resolver un problema que las fundiciones han tenido desde siempre con el tratamiento de mineralogías heterogéneas, el cual dificulta el balance energético de los reactores, provocando fluctuaciones de temperatura que afectan el sistema y generan pérdidas de cobre metálico hacia las escorias. Si bien estas escorias pueden ser tratadas nuevamente en hornos de limpieza de escorias (HLE), este es un gasto adicional que encarece el proceso y no representa una solución al problema.

Teniendo en claro las dificultades tecnológicas que aun presenta la pirometalurgia, podemos entonces analizar las soluciones a estos problemas a través del desarrollo e implementación que han tenido los procesos hidrometalúrgicos de lixiviación de concentrados. En este sentido, los reactores utilizados en la lixiviación de concentrados pueden ser tan variados como las reacciones propuestas. De acuerdo a las tecnologías desarrolladas, los concentrados pueden ser tratados en pilas, bateas, reactores agitados y reactores agitados a presión o autoclaves. Las principales variables en todas estas técnicas son la mineralogía, temperatura, presión, reactivos, catalizadores, bacterias y granulometría.

El desarrollo de procesos para el tratamiento de concentrados de cobre comenzó en los años 50 y continúa hasta nuestros días con importantes avances. La Tabla 2.1 muestra un cronograma de los principales procesos desarrollados que involucran la lixiviación de concentrados de cobre en medio sulfúrico y algunas de sus características principales.

Tabla 2. 1. Procesos desarrollados para la lixiviación de concentrados de Cu.

Década	Proceso	Medio (aq)	T, °C	P, atm	Descripción	Referencia
1950	Dowa minning process **	H ₂ SO ₄ + Fe ²⁺ + Fe ³⁺	70	1	Tostación sulfatante a 700°C, LIX 5 - 7 g/l H ₂ SO ₄ , 94% R Cu.	Kurushima <i>et al.</i> , 1955 Drew <i>et al.</i> , 1974
	CSIRO **	H ₂ SO ₄ + MgSO ₄	60 - 80	1	Tostación sulfatante, LIX, sal de Chevreul precipita con Mg(HSO ₃) ₂ , se calcina y funde.	Esdaile <i>et al.</i> , 1970
1960	Sherrit - Gordon **	H ₂ SO ₄	110 - 118	15 - 35	Molienda media (<45µm) y 2 - 3 hrs para tratar metal blanco.	Vizsolyi <i>et al.</i> , 1967
	Anaconda -Treadwell	H ₂ SO ₄	240	1	Sulfatación de CuFeS ₂ con H ₂ SO ₄ (c), en tambor rotario, precipitación con HCN y SO ₂ .	Roberts, 1967 Subramanian <i>et al.</i> , 1972
	Lurgi - Mitterberg	H ₂ SO ₄	115	33	Concentrado de CuFeS ₂ es activado mecánicamente en molino vibratorio y luego LIX.	Habashi <i>et al.</i> , 1979 Baláz, 2003
	Nitric Sulfuric	HNO ₃ + H ₂ SO ₄	100 - 115	1	Proceso utiliza NO ₂ como oxidante, LIX en 2 etapas.	Brennecke, 1975
1970	Noranda Antlerite	H ₂ SO ₄ + Cl ⁻ /Br ⁻	140 - 150	10 - 20	LIX en alta T y P, convirtiendo un concentrado de Cu en un sulfato de Cu (antlerite).	Stanley <i>et al.</i> , 1977
	McKay - Swinkels	H ₂ SO ₄ + Cu ^o	90 - 95	1	Molienda media (d ₉₉ =45µm), Cu ^o (<38µm) es utilizado como activador de la LIX.	McKay <i>et al.</i> , 1975
	Parker	CH ₃ CN+ H ₂ SO ₄	40	1	El proceso puede utilizar Cu ⁺ , sales de Cu ⁺⁺ o solución de CuSO ₄ y precipitar polvo de Cu	Parker <i>et al.</i> , 1975
	Sherrit - Cominco **	H ₂ SO ₄	85 - 88	1	Peletización de concentrado,	Swinkels <i>et al.</i> , 1978
		CuSO ₄	156	1	activación térmica a 700°C,	Hackl, 1983
		H ₂ SO ₄	98 - 102	10	3 etapas de LIX.	
	Activox™	H ₂ SO ₄	90 - 110	10 - 12	Molienda fina (<20µm), una sobrepresión de O ₂ y el ion férrico oxidan la CuFeS ₂ .	Corrans <i>et al.</i> , 1993
	Albion™ / Nenatech	H ₂ SO ₄ + Fe ³⁺	85	1	Molienda fina (<d ₈₀ =20µm), LIX con oxígeno, SX y EW.	Hourn <i>et al.</i> , 1999
1990	MINTEK-Bactech™	H ₂ SO ₄ + Bac/M	36 - 40	1	Molienda fina (<20 µm),	Taylor <i>et al.</i> , 1999
		H ₂ SO ₄ + Bac/T	40 - 50	1	bacterias mesófilas para Cu ₂ S y CuS, termófilas para CuFeS ₂ .	Gericke <i>et al.</i> , 2001
	BHAS	H ₂ SO ₄ + NaCl	80 - 95	1	Molienda media (75-100µm), recuperación de 95%.	Sawyer <i>et al.</i> , 1990 Vracar <i>et al.</i> , 2000
	BIOCOP™	H ₂ SO ₄ + Bac/M	42 - 45	1	Molienda media (d ₈₀ =37µm),	Tunley, 1999
H ₂ SO ₄ + Bac/T		70 - 80	1	bacterias mesófilas para Cu ₂ S y CuS, termófilas para CuFeS ₂ .	Batty <i>et al.</i> , 2006	
	Dynatec™	H ₂ SO ₄	150	10 - 12	Molienda media (<d ₉₀ =25-40 µm)	Collins <i>et al.</i> , 1998 Stiksma <i>et al.</i> , 2000
	TOP - Placer Dome	H ₂ SO ₄	200 - 220	20 - 30	Molienda media (d ₈₀ =37µm), lixiviación total.	King <i>et al.</i> , 1993 King, 1997

Tabla 2.1. Continuación.

Década	Proceso	Medio (aq)	T, °C	P, atm	Descripción	Referencia
2000	AAC - UBC	H ₂ SO ₄	150	10 - 12	Molienda fina (d ₈₀ =5-20µm), LIX con surfactante lignosol o quebracho para S°, SX y EW.	Dempsey <i>et al.</i> , 2003
	BioHeap™	H ₂ SO ₄ + Bac/T	40 - 60	1	No requiere molienda fina, LIX en pila de concentrados con bacterias termófilas.	Hunter, 2002
	BRISA	Fe ₂ (SO ₄) ₃	70	1	LIX química en la 1ª etapa	Romero <i>et al.</i> , 2003
		FeSO ₄ + Bac	70	1	catalizada con Ag°, bacterias <i>Ferrooxidans</i> en la 2ª etapa.	
	CESL™	H ₂ SO ₄ + Cl ⁻	140 - 150	10 - 12	LIX en dos etapas, conversión a antlerita en la 1ª etapa y en 2ª	McCunn <i>et al.</i> , 2004
		H ₂ SO ₄ + Cl ⁻	25	1	etapa disolución, SX y EW.	
	Galvanox™	H ₂ SO ₄ + Fe ³⁺	80	1	LIX utiliza las propiedades galvánicas de la FeS ₂ , para la disolución de CuFeS ₂ .	Dixon <i>et al.</i> , 2005
	Geocoat™	H ₂ SO ₄ + Bac/T	70	1	LIX en pilas de concentrados cubiertos de materiales inertes y uso de bacterias termófilas.	Petersen <i>et al.</i> , 2002
	Mt. Gordon Copper	H ₂ SO ₄ + Fe ²⁺ + Fe ³⁺	65 - 95	2 - 7	Molienda media (d ₈₀ =75-106 µm), LIX puede realizarse en 1 o varias etapas, SX y EW.	Richmond <i>et al.</i> , 2002
	Phelps Dodge	H ₂ SO ₄	160 - 170	7 - 14	Molienda ultra fina (d ₉₈ =12µm), para LIX a alta T y P, seguido de SX y EW tradicional.	Marsden <i>et al.</i> , 2007
	PLATSOL™	H ₂ SO ₄ + NaCl	210 - 230	30 - 40	Molienda fina (<20µm) y 10 – 20 gpl de NaCl, aceleran la disolución.	Fleming <i>et al.</i> , 2001
	Sepon Copper	H ₂ SO ₄	220 - 230*	30 - 40*	Lixiviación de FeS ₂ produce sulfato férrico, utilizado en la lixiviación del concentrado.	Baxter <i>et al.</i> , 2003
H ₂ SO ₄		80	1			
Sumitomo Copper	H ₂ SO ₄	150 - 220	1 - 20	Concentrado es LIX, luego SX y EW, el residuo es tratado luego en bateas o pilas.	Imamura <i>et al.</i> , 2005	

* Lixiviación de pirita

** En procesos que combinan etapas pirometalúrgicas u otras, se indican solo las variables asociadas a los procesos de lixiviación de sulfuros de cobre.

Como se observa en la Tabla 2.1, desde hace más de medio siglo se han desarrollado decenas de distintos procesos para la obtención de cobre. En un comienzo, estos procesos fueron clasificados de acuerdo a si poseían o no etapas previas a la lixiviación, denominándoles indirectos o directos.

Dentro de los procesos indirectos figuran los procesos R.L.E. (roasting, leaching and electrowining) como el Dowa mining Process y CSIRO Process. Los procesos sulfatación-lixiviación (Anaconda-Treadwell), procesos de lixiviación a presión (Sherrit-Gordon) y procesos activación mecánica-lixiviación (Lurgi-Mitterberg), entre otros (Sherrit-Cominco).

De los procesos desarrollados industrialmente entre la década de los 60 y 70, ninguno es ofrecido hoy como tecnología para la extracción de cobre. Los principales inconvenientes de los procesos planteados tuvieron que ver con los elevados costos de operación en comparación a la pirometalurgia, complejo manejo de reactivos, vapores nocivos en altas temperaturas y la depresión de la industria del cobre (Shantz, 1976; Hackl, 1983; Jansz, 1984; Hoffmann, 1991; Domic, 2001).

En la década de los 90 comenzó el desarrollo de los procesos de lixiviación bacteriana de concentrados. Estos se han caracterizado hasta hoy, por trabajar a presión atmosférica y bajas temperaturas (35 - 80°C), dependiendo del tipo de bacteria y la mineralogía existente. Las bacterias son microorganismos muy sensibles a los cambios del medio, luego no todas las iniciativas al respecto han sido exitosas. El año 2000, BhpBilliton y Codelco, crearon Alliance Copper Ltda. (SGA, 2005), utilizando el Proceso BioCop™ para lixiviar concentrados de cobre en un reactor agitado (Peacey *et al.*, 2004). El proceso no logró los resultados esperados en el desarrollo de las pruebas a escala demostración. La iniciativa se abandonó debido a problemas técnicos y económicos, disolviéndose la sociedad el año 2006.

Durante los últimos 20 años, han sido los procesos desarrollados en autoclaves, que operan con altas temperaturas (140 - 230 °C) y presiones (7 - 40 atm), los que mayoritariamente han prosperado. En estos procesos el principal reactivo utilizado es el H₂SO₄, favoreciendo la formación de CuSO₄ y un sencillo encadenamiento a las etapas de SX y EW tradicionales (Taylor *et al.*, 1999; Ballester *et al.*, 2005; Habashi, 2005; Habashi, 2009; Wang, 2005; Dreisinger, 2006; Lundström *et al.*, 2007; Muir, 2008). Un esquema simplificado de la lixiviación total a presión se muestra en la Figura 2.1.

Como un proceso innovador respecto de lo realizado anteriormente, se presenta el proceso Galvanox (Dixon *et al.*, 2008). Este proceso utiliza la interacción galvánica que ocurre entre la pirita y la calcopirita, para acelerar la disolución de calcopirita en un medio ácido sulfúrico-sulfato férrico a baja temperatura y presión atmosférica.

Este proceso actualmente está propuesto para procesar concentrados de cobre altos en arsénico, orientándose preferentemente a la lixiviación de enargita (Dixon *et al.*, 2011).

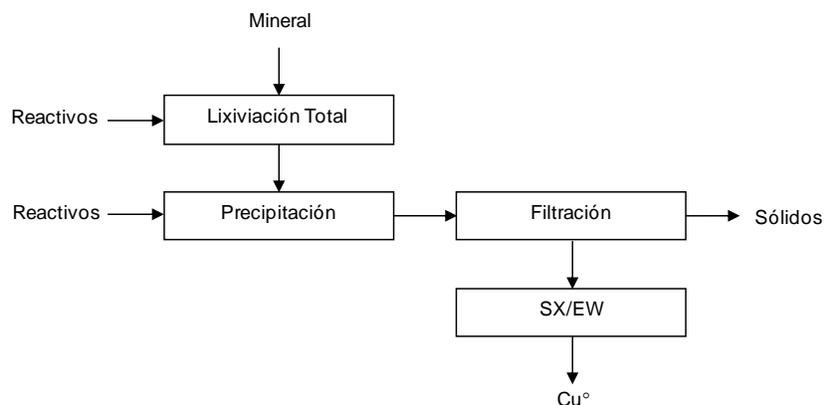


Figura 2. 1. Esquema simplificado de un proceso de lixiviación total a presión para concentrados de cobre.

2.1.2. Lixiviación de enargita

La enargita (Cu_3AsS_4), común en depósitos de tipo pórfido cuprífero y epitermales de alta sulfidización (Lattanzi *et al.*, 2008), posee un color negro grisáceo y brillo metálico. Tiene una densidad 4.45 gr/cm^3 , dureza Mohs 3 (calcita), fractura irregular, comúnmente se encuentra en forma masiva con cristales bien formados y exhibe un clivaje perfecto en $\{110\}$ y otros en $\{100\}$ y $\{010\}$ (Anthony *et al.*, 2013; Barthelmy, 2015). Con un 48.41 % de Cu, es uno de los minerales con mayor contenido, después de la calcosina, digenita, covelina y bornita, como se observa en la Tabla 2.2.

Tabla 2. 2. Composición química de los minerales sulfurados y sulfosales de cobre más comunes (Anthony *et al.*, 2013; Barthelmy, 2015).

Mineral	Formula	Sistema	Composición química (%)				
			Cu	Fe	As	S	Sb
Calcosina	Cu_2S	monoclínico	79.85	-	-	20.15	-
Digenita	Cu_9S_5	trigonal	78.10	-	-	21.90	-
Covelina	CuS	hexagonal	66.46	-	-	33.54	-
Bornita	Cu_5FeS_4	ortorrómbico	63.31	11.13	-	25.56	-
Enargita	Cu_3AsS_4	ortorrómbico	48.41	-	19.02	32.57	-
Luzonita	Cu_3AsS_4	tetragonal	48.41	-	19.02	32.57	-
Tenantita	$(\text{Cu,Ag,Zn,Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$	cúbico	47.51	3.80	20.37	28.33	-
Tetrahedrita	$(\text{Cu,Fe,Ag,Zn})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	cúbico	34.80	10.20	-	25.37	29.64
Calcopirita	CuFeS_2	tetragonal	34.63	30.43	-	34.94	-

Sin embargo, debido a su alto contenido de arsénico, el cual se eleva hasta 19.02 %, su tratamiento pirometalúrgico es difícil por los problemas ambientales que generaría.

Resulta común presentar la composición química de la enargita como Cu_3AsS_4 , pero en la naturaleza esta composición varía en la medida que elementos de remplazo son incorporados en la estructura. Una de las técnicas más utilizadas para cuantificar los elementos que son parte de la estructura de las enargitas es la Microsonda Electrónica o EPMA (Electron Probe Microanalysis). En la Tabla 2.3, se observa que incluso una muestra sintética de enargita puede no tener la composición estequiométrica. Otros elementos que han sido medidos mediante EPMA en enargitas son Fe, Te, Bi y Zn (Deyell and Hedenquist, 2011; Anthony *et al.*, 2013).

Tabla 2. 3. Composición química de enargitas naturales y sintéticas.

Formula	Localidad	Referencia
$\text{Cu}_{3.1}\text{As}_{0.9}\text{S}_{3.94}$	Muestra sintética	Dutrizac and Macdonald, 1972
$\text{Cu}_{3.01}\text{As}_{0.95}\text{Sb}_{0.02}\text{S}_{4.00}$	Furtei, Italia	Da Pelo, 1998
$\text{Cu}_{3.04}\text{As}_{1.01}\text{Sb}_{0.06}\text{S}_{4.00}$	Perú	Da Pelo, 1998
$\text{Cu}_{3.00}\text{As}_{0.94}\text{Sb}_{0.06}\text{S}_{4.00}$	Cerro de Pasco, Perú	Pratt, 2004
$\text{Cu}_{2.95}\text{As}_{1.01}\text{Sb}_{0.05}\text{S}_{3.98}$	No indica origen	Asbjornsson <i>et al.</i> , 2004
$\text{Cu}_{3.1}\text{As}_{0.9}\text{S}_{4.0}$	Distrito Mankayan, Filipinas	Deyell and Hedenquist, 2011

Respecto a su comportamiento hidrometalúrgico y comparando su respuesta con los demás sulfuros de cobre, la enargita se caracteriza por ser altamente refractaria a la lixiviación en condiciones ambientales de presión y temperatura (Filippou and Demopoulos, 2007; Lattanzi *et al.*, 2008; Safarzadeh *et al.*, 2014). Sin embargo, en el último tiempo se ha visto aumentado el interés por tratar este mineral, ya sea en forma de concentrado puro (Padilla *et al.*, 2008; Riveros and Dutrizac, 2008; Tongamp *et al.*, 2010a) o acompañado de otros sulfuros como calcopirita (Padilla *et al.*, 2010) y pirita (Rivera *et al.*, 2010; Ruiz *et al.*, 2011). Estos estudios han permitido desarrollar nuevas alternativas para su tratamiento, con disminuciones considerables en los tiempos de lixiviación.

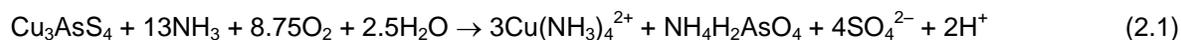
2.1.2.1. Opciones de procesamiento

Las opciones para el tratamiento de enargita que han sido desarrolladas varían desde el uso de soluciones básicas, ácidas, alta temperatura, presión y la implementación de activación mecánica previo al tratamiento hidrometalúrgico. A continuación se presenta la descripción de los procedimientos más importantes en cada uno de los casos mencionados.

Lixiviación en medio alcalino

Los procesos en medios alcalinos desarrollados para disolver enargita, han sido tratados desde sus inicios como una etapa de limpieza del As presente en concentrados de metales valiosos como Cu (Holmes *et al.*, 1973; Nadkarni *et al.*, 1975; Coltrinari, 1977) y Au (Curelli *et al.*, 2005; Curelli *et al.*, 2009). Sin embargo, en el último tiempo, se ha considerado a la enargita, no solo como una fuente contaminante de As, sino también como una importante mena de Cu, proponiendo nuevos procesos para su recuperación (Viñals *et al.*, 2003) e importantes avances en su caracterización mineralógica (Achimovičová *et al.*, 1999; Musu *et al.*, 2009).

La disolución en medio amoniacal fue investigada por Gajam and Raghavan (1983) y Ferron *et al.* (2003). Los resultados indican que se obtienen recuperaciones de 60% después de 24 hrs de lixiviación. El rendimiento del proceso se encontró fuertemente ligado al aumento de la temperatura desde 30 a 82°C y la presencia de O₂ en el sistema. La reacción global propuesta por Gajam and Raghavan (1983) y Ferron *et al.* (2003), se presenta en la ecuación (2.1).



El uso de hipoclorito de sodio en solución de hidróxido de sodio, también fue investigado entre 20 y 60°C. Se encontró que podía obtenerse una transformación total de la enargita en tenorita (CuO) y arseniato de sodio en solo 30 min a 60°C (Viñals *et al.*, 2003). Posteriormente Mihajlovic *et al.* (2007) utilizando el mismo rango de temperatura, planteó utilizar este procedimiento para extraer As desde concentrados de Cu, produciendo CuO, fácilmente lixiviable en H₂SO₄ y una fase de arsénico de simple precipitación y recuperación. La reacción global se presenta en la ecuación (2.2).



Utilizando sulfuro de sodio en solución de hidróxido de sodio, Anderson and Twidwell (2008), lograron la disolución del 99.2 % de As desde un concentrado inicial de 30.1% Cu y 10.7% As. Este proceso se realizó a 105°C, durante 160 min, Na₂S 100 gpl y NaOH 10 gpl. Por su parte, Parada (2011) a 95°C obtuvo una remoción de As cercana al 100% al tratar un concentrado de enargita (60%), usando 10 gr de concentrado (P₈₀ 30 μm), NaOH 2.5 m, Na₂S 1.0 m y 500 rpm, durante 30 min.

También se han propuesto procesos que utilizan soluciones de sulfhidrato de sodio-hidróxido de sodio para la disolución de As (Tongamp *et al.*, 2009) seguido de la precipitación de Na₃AsS₄ desde las soluciones (Tongamp *et al.*, 2010b). Estos investigadores obtuvieron disoluciones de As de 90% desde enargita a una temperatura de 80°C, en condiciones atmosféricas y en un tiempo de 60 a 180 min de lixiviación. La reacción global propuesta por Tongamp *et al.* (2009), se presenta en la ecuación (2.3).



La activación mecánica de partículas minerales ha estado ligada a procesos hidrometalúrgicos desde los años 70 a través de procesos como el Lurgi-Mitterberg (Habashi *et al.*, 1979; Baláž and Achimovičová, 2006a). Baláž *at al.* (2000) estudió la disolución de enargita, previa activación mecánica utilizando soluciones de sulfato de sodio-hidróxido de sodio y comparó los resultados entre la enargita original y la activada mecánicamente. Para la primera obtuvo una disolución de As del 86% en 120 min y para la segunda, alcanzó una recuperación de 98% en solo 10 min. También concluyeron que el Cu no se disolvía, sino que era transformado en covelina (CuS) (Baláž *at al.*, 2000). Posteriormente, Baláž and Achimovičová (2006a), plantearon que el sulfuro de cobre producido por la lixiviación era calcosina (Cu₂S) y determinaron una energía de activación de 182 kJ/mol para el rango de temperatura de 40 a 90°C (Baláž and Achimovičová (2006b). La reacción de lixiviación propuesta se presenta en la ecuación (2.4).



Lixiviación ácida en medio cloruro

La lixiviación en medio cloruro ha sido evaluada a través de la acción del Cl_2 , generado a partir de la reacción *in situ* en el reactor entre hipoclorito de sodio y ácido clorhídrico. La reacción propuesta para la lixiviación de enargita está caracterizada por dos etapas de reacción. En la primera etapa la reacción es rápida, sin embargo la segunda, es muy lenta y está controlada por la difusión a través de un producto poroso (Herreros *et al.*, 2002). La reacción propuesta por estos autores se presenta en la ecuación (2.5).



Utilizando cloruro férrico en medio ácido clorhídrico, Riveros and Dutrizac (2008), encontraron que la reacción de disolución de enargita es bastante lenta a temperaturas inferiores a los 100°C . A los 100°C y luego de 16 hrs, solo obtuvieron un 27% de disolución.

Gupta (2010), utilizó cloruro de sodio en medio ácido sulfúrico. Trabajando a temperaturas entre los 30 y 80°C , estudió el efecto de la temperatura, tamaño de partícula y concentraciones de Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , NaCl , HCl , H_2SO_4 , entre otros. Este investigador concluyó, en base a sus resultados experimentales, que el proceso no sería económicamente viable, debido a las bajas velocidades de reacción.

Lixiviación ácida en medio sulfato

La lixiviación de enargita en medio ácido sulfúrico ha sido evaluada en función de variables como la temperatura, presión, oxidantes, bacterias, catalizadores y pares galvánicos (Escobar *et al.*, 2000; Ghanad, 2008; Gupta, 2010; Padilla *et al.*, 2010; Ruiz *et al.*, 2011).

En condiciones de baja temperatura la enargita ha resultado ser extremadamente refractaria, alcanzando recuperaciones de tan solo 1.1%, incluso después de 500 hrs de lixiviación a 30°C (Escobar *et al.*, 1997). La reacción se presenta en la ecuación (2.6).



Se obtuvieron aumentos en los porcentajes de recuperación al agregar ion férrico en el sistema y elevar la temperatura, a valores cercanos al de ebullición (Dutrizac and MacDonald, 1972; Flynn *et al.*, 1989).

Hourn *et al.* (1999) utilizando iones férricos, burbujeo de oxígeno y una granulometría ultra fina (P_{80} 3.5 μm), logró recuperaciones sobre 90% en 10 hrs a 90°C, para concentrados de calcosina-enargita-pirita.

El uso de agentes oxidantes como O_2 también fue evaluado por Padilla *et al.* (2005), obteniendo recuperaciones de 6% en 7 hrs a 100°C, aplicando un flujo de 0.3 l/min de O_2 . La reacción propuesta por el autor se presenta en la ecuación (2.7).



Utilizando interacciones galvánicas, Rivera-Vasquez and Dixon (2015), proponen la disolución de la enargita mediante la interacción galvánica con la pirita, a través de semireacciones, anódica y catódica según las ecuaciones (2.8) y (2.9), respectivamente. La Figura 2.2, muestra un esquema de la interacción propuesta por los investigadores.

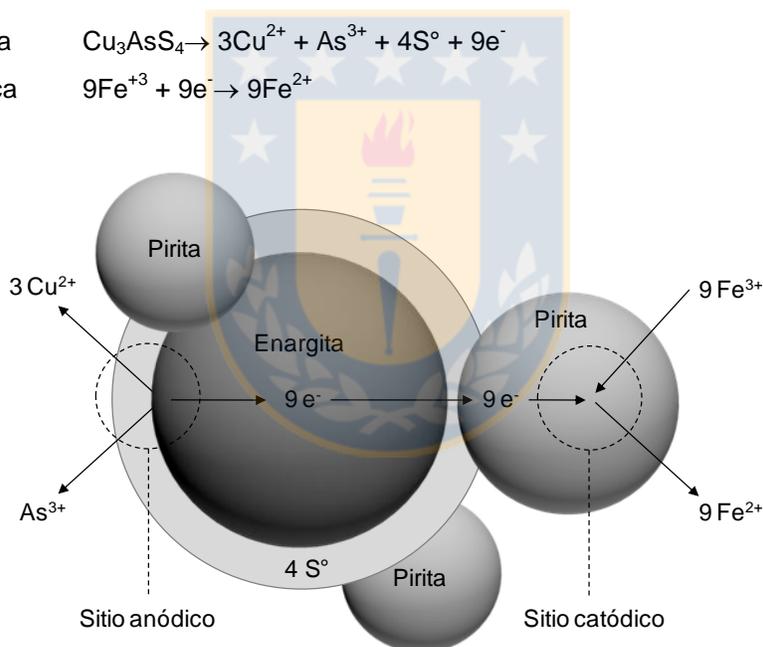
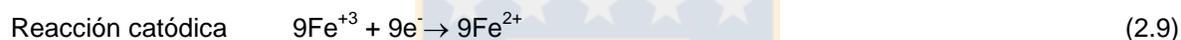
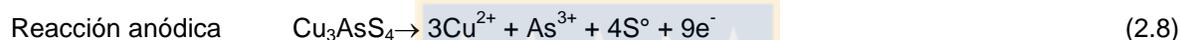


Figura 2. 2. Lixiviación asistida galvánicamente. (Rivera-Vasquez and Dixon, 2015).

Este sistema logra disolver completamente la enargita en un periodo de 24 hrs a 80°C, con una razón de pirita/enargita igual a 4:1. Mostrando un notable incremento en la disolución al comparar el sistema sin pirita. Este tipo de interacciones ocurre debido a las propiedades semiconductoras de los sulfuros. Al entrar en contacto, el de mayor potencial actúa como cátodo y se pasiva, mientras que el menor potencial se disuelve (Mehta and Murr, 1983; Holmes and Crundwell, 1995; Dixon *et al.*, 2008; Koleini *et al.*, 2011).

Como se puede observar de las ecuaciones propuestas para la disolución de enargita, a temperaturas menores de 100°C, se forma principalmente S°. La formación de S° se ha observado incluso hasta los 160°C, donde la presencia de S° líquido sobre las partículas de enargita disminuye la cinética de disolución. Sin embargo, sobre los 160°C el S de la enargita se oxida mayoritariamente a sulfato, lo que tiene importancia en la cinética de disolución. En medio férrico a 170°C y 689 kPa de O₂, Riveros and Dutrizac (2008) obtuvo una disolución total de enargita en 6 hrs.

Padilla *et al.* (2008) en pruebas de lixiviación a presión a 200°C y presión parcial de O₂ de 689 kPa, obtuvieron la disolución total de enargita en 120 min. En estas condiciones se favorece la formación de sulfato en lugar de S°, tal como se observa en la reacción propuesta por Padilla *et al.*, 2008 en la ecuación (2.10).



Posteriormente, Ruiz *et al.* (2010), lixiviaron mezclas de concentrados de enargita y pirita en proporción 3:2. Los resultados mostraron que la enargita fue lixiviada completamente a 200°C y 689 kPa de O₂, en tan solo 15 min. Este resultado se atribuyó al potencial oxidante del ion férrico producido por la oxidación con O₂ del ion ferroso proveniente de la disolución de la pirita presente en el sistema.

En cuanto al uso de bacterias para acelerar la disolución de enargita en medio sulfúrico, Escobar *et al.* (1997) usando bacterias *Thiobacillus Ferrooxidans* y iones férricos a 30°C, obtuvieron un 9% de recuperación en 500 hrs, mientras que sin bacterias, solo obtuvieron un 4.5% luego de 500 hrs de lixiviación. Posteriormente los mismos investigadores reportaron recuperaciones de 54%, luego de 550 hrs, utilizando bacterias termófilas del tipo *Sulfolobus* BC a 70°C (Escobar *et al.*, 2000).

Estudios realizados en la lixiviación de concentrados de oro con enargita y pirita, con bacterias *Thiobacillus Ferrooxidans* mostraron que a 33°C y 8 días se podía recuperar 32% de Fe y 2.4% de As (Canales *et al.*, 2002). Utilizando 4% v/v de CO₂ y 35°C, las recuperaciones fueron de 69%, 19% y 25%, para Fe, Cu y As respectivamente, luego de 24 días de lixiviación (Acevedo *et al.*, 1998). Takatsugi *et al.* (2011) utilizando bacterias acidófilas termófilas del tipo *A. Brierleyi*, lograron recuperaciones de 90.9% de Cu y 5.9% de As a 70°C durante 27 días de lixiviación. Sin embargo el resultado más importante fue la formación de escorodita (FeAsO₄*2H₂O) y arseniato cúprico como precipitados.

De los procesos discutidos, es claro que existe una interesante gama de alternativas con distintos medios de lixiviación para disolver enargita como una mena o impureza en un concentrado. Luego, el proceso apropiado para una aplicación industrial no será solamente aquel que obtenga la mejor y más rápida disolución, sino más bien el que logre un mejor equilibrio entre el costo de los insumos, energías involucradas, transporte, neutralización, disposición final y las normativas ambientales de cada región en particular. La Figura 2.3, muestra un diagrama que resume las alternativas investigadas para el tratamiento de la enargita.

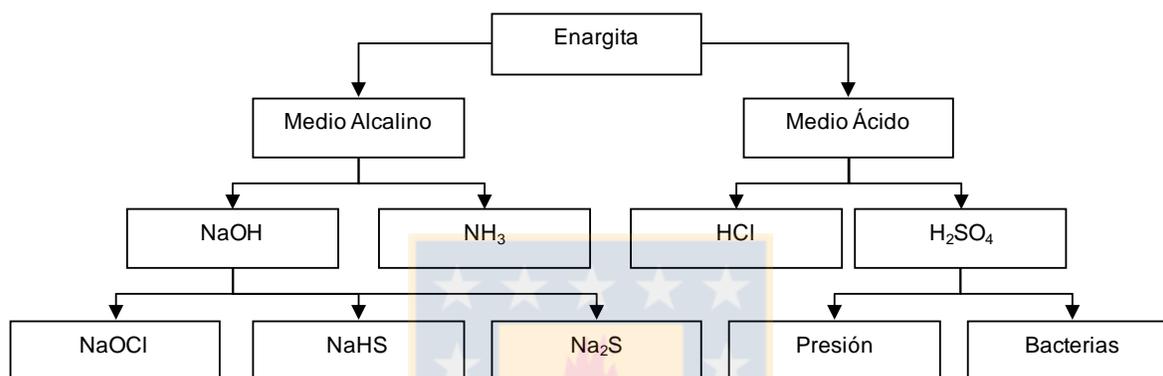


Figura 2. 3. Esquema de las alternativas propuestas para la lixiviación de enargita.

En cuanto a los estudios cinéticos realizados en medio H_2SO_4 , estos se resumen en la Tabla 2.4, a continuación.

Tabla 2. 4. Estudios cinéticos realizados para la lixiviación de enargita en medio H_2SO_4 .

Referencia	Medio	T, °C	P O ₂ , kPa	Tipo de Control	E _a kJ/mol	Composición mineralogía y química, %				
						Enargita	Pirita	As	Cu	Fe
Dutrizac and MacDonald, 1972	Fe ₂ (SO ₄) ₃ + H ₂ SO ₄	60-95	(no)	Químico	55.6	99.3	-	Sin dato	Sin dato	Sin dato
Padilla <i>et al.</i> , 2005	H ₂ SO ₄ + NaCl + O ₂	80-100	(0.3 l/min O ₂)	Químico	65	84.1	9.6	15.3	Sin dato	Sin dato
Padilla <i>et al.</i> , 2008	H ₂ SO ₄ + O ₂	160-220	303-1013	Químico	69	93.5	0.06	18.9	45.4	Sin dato
Riveros and Dutrizac, 2008	Fe(SO ₄) _{1.5} + H ₂ SO ₄	130-180	(no)	Químico	83	Sin dato	Sin dato	14.1	46.3	2.2
	Fe(SO ₄) _{1.5} + H ₂ SO ₄ + O ₂	130-180	689	Químico	103					
Gupta, 2010	H ₂ SO ₄ + O ₂	55-85	(2.8 l/min O ₂)	Difusional	32	39.8	46.5	4.5	24.3	13.5
	H ₂ SO ₄ + O ₂	55-85	(2.8 l/min O ₂)	Difusional	33	Sin dato	25.0	10.1	33.4	11.8
Padilla <i>et al.</i> , 2010	H ₂ SO ₄ + CuS _(s) + FeS _{2(s)} + O ₂	130-180	507-1520	Químico	71	93.5	0.06	18.9	45.4	Sin dato
Rivera, 2010	Fe ₂ (SO ₄) ₃ + H ₂ SO ₄ + FeS _{2(s)}	50-90	(para ajustar potencial)	Químico	48	62.0	16.1	Sin dato	41.1	Sin dato

Oxidación de pirita

Respecto de la oxidación de la pirita en medio $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$, esta ha sido ampliamente estudiada bajo condiciones de alta presión y temperatura. La Tabla 2.5 muestra los estudios cinéticos realizados bajo estas condiciones.

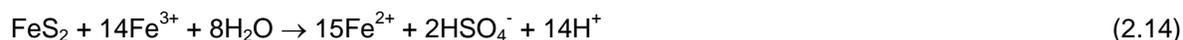
Tabla 2. 5. Estudios cinéticos realizados para la oxidación a presión de pirita en H_2SO_4 .

Autor	Material	T, °C	P O ₂ , kPa	[H ₂ SO ₄], M	Ea, kJ/mol	Mecanismo utilizado
Warren, 1956	Pirita natural	130 - 210	274 - 1419	0	83.7	Control en superficie, quimisorción
Cornelius and Woodcock, 1958	Concentrado de pirita	130 - 165	618 - 2412	0	77.5	Control en superficie
McKay and Halpern, 1958	Concentrado de pirita	100 - 130	0 - 405	0 - 0.15	55.7	Control en superficie, quimisorción
Gerlach <i>et al.</i> , 1966	Pirita natural	60 - 130	0 - 1570	0.2	54.8	Control en superficie, quimisorción
Bailey and Peterz, 1976	Pirita natural	85 - 130	0 - 2027	0.01 - 3	51.1	Reacción electroquímica
Papangelakis and Demopoulos, 1991	Pirita natural	140 - 160	507 - 2027 507 - 1013	0.5	46.2 110.5	Reacción electroquímica
Long and Dixon, 2004	Pirita natural	160 - 180	345 - 1035	0.5	41.7	Control en superficie

De acuerdo a lo anterior, la disolución de la pirita con O_2 puede ser representada por las ecuaciones (2.11) y (2.12), para la formación de azufre elemental (Bailey and Peterz, 1976) o HSO_4^- , respectivamente. Se determinó la energía libre a 200°C utilizando la base de datos del software HSC Chemistry (Roine, 2002) y se obtuvo valores de -148.94 y 1073.57 kJ/mol, para la formación de HSO_4^- y azufre elemental, respectivamente. Resultado que favorece la formación de HSO_4^- .



La pirita también puede ser disuelta por Fe^{3+} . De igual modo se determinó la energía libre a 200°C, obteniendo valores de -128.47 y -930.25 kJ/mol, para la formación de azufre elemental y HSO_4^- , respectivamente. Resultado que favorece la formación de HSO_4^- .



2.2. Oxidación de Fe²⁺ en medio ácido.

Como se discutió anteriormente, el Fe³⁺ es un efectivo oxidante en la disolución de la enargita en medio ácido, luego es de interés comprender los factores que controlan la oxidación de Fe²⁺ por oxígeno molecular. Por su importancia, la oxidación de Fe²⁺ ha sido ampliamente estudiada por más de un siglo. Mellor (1935), realizó una revisión de los primeros esfuerzos por comprender los procesos cinéticos que controlan la reacción de oxidación de Fe²⁺ en diferentes medios, temperaturas y agentes catalizadores, mostrando las posibilidades existentes para incrementar la baja cinética de oxidación del Fe²⁺ en condiciones normales de presión. Décadas más tarde, Lawson (1982) revisó y comparó los mecanismos propuestos y la información cinética referente a la oxidación del Fe²⁺ en medios ácidos y neutros. Con el propósito de comprender los mecanismos involucrados en la oxidación de Fe²⁺ en medio sulfúrico en condiciones de alta presión y temperatura, se revisaron y actualizaron los antecedentes disponibles sobre la oxidación de ion ferroso a férrico con oxígeno en medio sulfúrico.

Oxidación de Fe²⁺ en medio H₂SO₄ a presión atmosférica

Uno de los primeros investigadores en estudiar la oxidación del Fe²⁺ en medio H₂SO₄ fue McBain (1901). Este, evaluó el efecto de la concentración de Fe²⁺, H₂SO₄ y oxígeno en la solución a 15°C, a través de la reacción mostrada en la ecuación (2.15). El estudio mostró una dependencia de segundo orden respecto de la concentración de Fe²⁺ y de primer orden para la presión parcial de O₂, planteando el primer modelo cinético, representado por la ecuación (2.16). McBain (1901) también observó una dependencia negativa de la cinética respecto de la concentración de H₂SO₄.



$$-d[\text{Fe}^{2+}]/dt = k[\text{Fe}^{2+}]^2\text{PO}_2 \quad (2.16)$$

Posteriormente, Baskerville and Stevenson (1911) estudiaron la influencia de sales de Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Ti, V y W, en la oxidación de Fe²⁺. Estos encontraron aumentos en la cinética solo al aumentar la temperatura, al igual que Ennos (1913) y Reedy and Machin (1923). Lamb and Elder (1931) mostraron que la velocidad de reacción era independiente de la concentración de H₂SO₄, en contraposición a los resultados obtenidos anteriormente por McBain (1901) y Reedy and Machin (1923).

Pound (1939) también evaluó el efecto del H_2SO_4 en la oxidación del Fe^{2+} , reportando aumentos en la cinética para concentraciones de 18 M H_2SO_4 . Belopol'skii and Urusov (1948) establecieron que la disminución en la cinética de oxidación ocurre hasta una concentración de 0.6 M H_2SO_4 , luego por sobre 1 M H_2SO_4 permanece constante. Esta dependencia también fue documentada por Keenan (1969). Un modelo de dos partes fue propuesto por Iwai *et al.* (1982), la primera con una dependencia de segundo orden para el Fe^{2+} y primer orden para el oxígeno, y la segunda parte de segundo orden para el Fe^{2+} y primer orden para el oxígeno y sulfato.

Oxidación de Fe^{2+} en medio H_2SO_4 en autoclave

Agde and Schimmel (1935), evaluaron la oxidación de ion ferroso con altas presiones parciales de oxígeno y temperaturas, mostraron que durante 50 min a 120°C y 0.6 M de FeSO_4 , un aumento en la presión de oxígeno de 355 a 2027 kPa produjo un incremento en la oxidación de 60.5 a 90.6% y que al aumentar la cantidad de FeSO_4 disminuyó la oxidación. En base al mecanismo de oxidación propuesto por Weiss (1953), Huffman and Davidson (1956) proponen un modelo basado en la ocurrencia simultanea de dos reacciones. La primera con una dependencia de primer orden para la concentración de Fe^{2+} y oxígeno, y la segunda con dependencia de segundo orden para el Fe^{2+} y primer orden para el oxígeno.

En el estudio de McKay and Halpern (1958), se evaluó la cinética considerando la variación de FeSO_4 y H_2SO_4 , logrando un buen ajuste al modelo de McBain (1901) y una dependencia negativa de la velocidad de reacción con la concentración de H_2SO_4 . El modelo de McBain (1901) fue también validado por los resultados de Cornelius and Woodcock (1958), Hotta and Suzuki (1963), Pavlek and Gerlach (1971), Chmielewski and Charewicz (1984), Plasket and Dunn (1986), Verbaan and Crundwell (1986), Van Niekerk (1985) y Vračar and Cerović (1997). Cornelius and Woodcock (1958) mencionaron que es posible seguir la reacción en forma indiferente con oxígeno disuelto o presión parcial de oxígeno, debido a la proporcionalidad directa entre estas dos variables demostrada en la investigación de Pray *et al.* (1952).

Por su parte, Saprygin and Gusar (1974) con presiones hasta 900 kPa, mostraron que la dependencia de la velocidad de oxidación con la concentración de Fe^{2+} era de segundo orden para concentraciones menores a 0.05 M de FeSO_4 y de primer orden para concentraciones mayores a 0.1 M de FeSO_4 .

Dreisinger and Peters (1989), estudiaron la cinética en condiciones de lixiviación a presión para zinc y postularon una ecuación cinética para la oxidación del ferroso suponiendo que el par iónico FeSO_4 se oxida más fácilmente que el Fe^{2+} libre en la solución. Este modelo fue posteriormente modificado y utilizado por Baldwin *et al.* (1995) y Cheng (2002) en la modelación de lixiviación a presión de zinc para predecir la operación del proceso a escala industrial (Baldwin *et al.*, 1995).

Se debe mencionar que no solo los estudios en medio H_2SO_4 han aportado al desarrollo de mecanismos de oxidación y sus respectivos modelos cinéticos, también se reconocen importantes avances en una serie de medios, entre ellos: carbonato (Just, 1907; Stumm and Lee, 1961; Davison and Seed, 1983; Moses and Herman, 1989), clorhídrico (McBain, 1901; Ennos, 1913; Posner, 1953; Hotta and Suzuki, 1963; Colborn and Nicol, 1973; Awakura *et al.* 1986), perclorato (George, 1954), peróxido (Bohnson and Robertson, 1923; Haber and Weiss, 1934; Weiss, 1935; Weiss, 1953), fosfórico (Cher and Davidson, 1955) y fosfato-pirofosfato (King, 1957), en otros medios (Mellor, 1935; Pound, 1939; Lowson, 1982). En la Tabla 2.6, se muestra un resumen de los modelos cinéticos desarrollados durante más de un siglo para la oxidación de Fe^{2+} en medio H_2SO_4 .

Oxidación de Fe^{2+} catalizada con Cu^{2+}

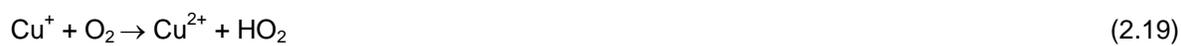
El efecto catalizador de Cu^{2+} en la oxidación del ion ferroso con oxígeno se conoce desde los estudios de Maquenne and Demoussy (1920). Estos investigadores observaron como el ion cúprico desde concentraciones de 10^{-5} M aumentaba rápidamente la oxidación del ion ferroso. Banerjee (1923) estudió el efecto del CuSO_4 , H_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, MgSO_4 , ZnSO_4 , MnSO_4 y NiSO_4 en la oxidación de Fe^{2+} a 27°C , con resultados levemente positivos solo para K_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, y NiSO_4 . Influenciado por la aplicación en heap leaching, Posnjak (1926) estudió la oxidación del ion ferroso agregando CuSO_4 a temperatura ambiente y encontró un gran aumento de la cinética de oxidación. Explicó este fenómeno considerando la oxidación de Fe^{2+} por el Cu^{2+} . También menciona que la efectividad del CuSO_4 disminuye a medida que aumenta la concentración de Fe^{2+} , validando el equilibrio propuesto en la ecuación (2.17).



Tabla 2. 6. Estudios cinéticos realizados para la oxidación Fe^{2+} en medio H_2SO_4 .

Autores	T, °C	P O ₂ , kPa	[FeSO ₄], M	[H ₂ SO ₄], M	Modelo cinético para $-d[\text{Fe II}]/dt =$	Ea, kJ/mol
McBain, 1901	15 - 30	21 - 101	0.018 - 0.463	0.01 - 0.5	$k[\text{Fe II}]^2\text{PO}_2$	-
Ennos, 1913	25	21 - 101	0.05	-	$k[\text{Fe II}]^2\text{PO}_2$	-
Lamb and Elder, 1931	30	21 - 101	0.169 - 1.36	0.008 - 3	$k[\text{Fe II}]^2\text{PO}_2$	-
Belopol'skii and Urusov, 1948	40 - 80	21 - 101	0.6	0.6 - 1	$k[\text{Fe II}]^2\text{PO}_2$	73.6
Huffman and Davidson, 1956	140 - 180	140 - 154	0.001 - 0.025	1	$k_0[\text{Fe II}]\text{PO}_2 + k_1[\text{Fe II}]^2\text{PO}_2$	56.1, 68.2
McKay, 1957	100 - 130	101 - 405	0.05	0.08	$k[\text{Fe II}]^2\text{PO}_2$	69.1
Cornelius and Woodcock, 1958	110 - 165	621 - 2413	0.018 - 0.054	0.054	$k[\text{Fe II}]^2\text{PO}_2$	62.0
Hotta and Suzuki, 1963	100 - 150	3040	0.01	0.005 - 0.5	$k[\text{Fe II}]^2\text{PO}_2$	56.1
Keenan, 1969	20 - 50	21 - 101	0.2 - 1	0.002 - 0.02	$k[\text{Fe II}]^2[\text{O}_2]^{1.04}[\text{H}^+]^{-0.35}$	94.0
Mathews and Robins, 1972	20 - 80	21 - 101	0.01 - 1	0.005 - 0.5	$k[\text{Fe II}]^{1.84}[\text{O}_2]^{1.01}[\text{H}^+]^{-0.25}$	73.7
Iwai <i>et al.</i> , 1982	70 - 90	300 - 700	0.05 - 0.2	0.1 - 3	$k_1[\text{Fe}^{2+}]\text{PO}_2 + k_2[\text{SO}_4^{2-}][\text{Fe}^{2+}]\text{PO}_2$	56.6, 144.6
Van Niekerk, 1985	100 - 170	700 - 1200	0.33	-	$k[\text{Fe II}]^2$	52.0
Awakura <i>et al.</i> , 1986	70 - 90	304 - 506	0.1 - 0.2	0.1 - 1	$k_1[\text{Fe II}]^2\text{PO}_2 + k_2[\text{SO}_4^{2-}][\text{Fe II}]^2\text{PO}_2$	51.6, 94.4
Plasket and Dunn, 1986	140	500 - 900	0.020	0.05 - 0.3	$k[\text{Fe II}]^2\text{PO}_2$	-
Verbaan and Crundwell, 1986	25 - 85	100 - 450	0.018 - 0.938	0.1 - 0.25	$k[\text{Fe II}]^2[\text{O}_2][\text{H}^+]^{-0.36}$	68.6
Dreisinger and Peters, 1989*	120 - 160	138 - 207	0.2	0.25 - 0.7	$k_1[\text{Fe}^{2+}]\text{PO}_2 + k_2[\text{Fe}^{2+}][\text{FeSO}_4]\text{PO}_2 + k_3[\text{FeSO}_4]^2\text{PO}_2$	80.3
Baldwin <i>et al.</i> , 1995	120 - 160	138 - 207*	0.2*	0.25 - 0.7*	$k_1[\text{Fe II}]^2\text{PO}_2[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}_2\text{SO}_4]^{-0.5}$	80.3*
Vračar and Cerović, 1997	50 - 200	203 - 1013	0.036 - 0.895	0 - 0.5	$k[\text{Fe II}]^2$	51.0
Rönholm <i>et al.</i> , 1999	60 - 130	400 - 1000	2 - 2.5	1.3	$k_1[\text{Fe II}]^2\text{PO}_2/(1 + k_2[\text{Fe II}])$	34.0
Cheng, 2002	140 - 200	101	0.2	0.5	$k_1[\text{Fe II}]^2\text{PO}_2[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}_2\text{SO}_4]^{-0.5}$	80.3*

Lamb and Elder (1931), mostraron que en presencia de 0.1 M CuSO₄ la velocidad de reacción aumenta con la concentración de H₂SO₄. Kobe and Dickey (1945) utilizando una autoclave probaron que a 100°C y 1896 kPa, 0.01 M de CuSO₄ era suficiente para aumentar al doble la oxidación del ferroso y que para concentraciones menores a 0.9 M de H₂SO₄ la oxidación aumentaba, mientras que sobre 0.9 M H₂SO₄ permanecía constante. Huffman and Davidson (1956) asignaron una dependencia nula para el oxígeno y de primer orden para el Fe²⁺ y Cu²⁺. Basados en el trabajo de Cher and Davidson (1955), propusieron un mecanismo que explicaría el efecto catalítico del Cu²⁺, ahora en medio H₂SO₄, dado por las ecuaciones (2.18), (2.19) y (2.20). Cabe señalar que estas ecuaciones se presentan sin balancear, tal como se presentó en forma original.



Al ingresar CuSO₄ en el sistema, el modelo de McKay (1957) propuesto en la Tabla 2.6, agrega otro término dependiente de Fe²⁺, O₂ y CuSO₄, con órdenes de reacción de 2, 1 y 0.5, respectivamente. También menciona que su modelo muestra una desviación al utilizar CuSO₄. Estas variaciones también fueron documentadas por Saprygin and Gusar (1974) y Chmielewski and Charewicz (1984). Mathews and Robins (1972) evaluaron la cinética de oxidación de ion ferroso en presencia de Cu, Ni, Zn, Mn, Co, Hg, Cl, Mo, NH₄, As y Cr, sin embargo solo en el caso del Cu se encontró una dependencia positiva. Awakura *et al.* (1986) proponen un modelo cinético de dos partes con dependencia del Cu²⁺ en ambas y una dependencia positiva de primer orden con respecto del H⁺ y 0.15 para el H₂SO₄. Dreisinger and Peters (1989) postularon que la catálisis del Cu²⁺ se debe a la acción del par redox cúprico-cuproso de las ecuaciones (2.18) y (2.19). La Tabla 2.7 muestra un resumen de los estudios cinéticos de oxidación de Fe²⁺ catalizada por CuSO₄ en medio H₂SO₄. De los antecedentes revisados, se resume que para la cinética de oxidación del Fe²⁺ en medio H₂SO₄ se ha mostrado gran influencia de la temperatura, dependencias de segundo orden respecto de la concentración de Fe²⁺ y primer orden para la concentración de oxígeno en todos los casos y medios. En cuanto a la dependencia del H₂SO₄, esta es variable y fraccional, mostrando un efecto positivo con bajas concentraciones y negativos o nulos con altas concentraciones. Sin embargo, cuando existe presencia CuSO₄ en el sistema, resultan relaciones positivas para la concentración de H₂SO₄ y desviaciones de los modelos sobre los 100°C.

Tabla 2. 7. Estudios cinéticos realizados para la oxidación Fe^{2+} en medio H_2SO_4 , catalizados por CuSO_4 .

Autores	T, °C	P O ₂ , kPa	[CuSO ₄], M	[FeSO ₄], M	[H ₂ SO ₄], M	Modelo cinético para $-d[\text{Fe II}]/dt =$	Ea, kJ/mol
Lamb and Elder, 1931	30	101	0.001 - 0.10	0.146 - 0.176	0.008 - 3	$k[\text{Fe II}]^2\text{PO}_2$	-
Huffman and Davidson, 1956	30	0.21 - 101	$1.1 \cdot 10^{-5}$	0.001	0.226	$k_1[\text{Fe II}]^2\text{PO}_2 + k_2[\text{Fe II}][\text{Cu}^{2+}]$	-
McKay, 1957	100	304	0.001 - 0.008	0.05	0.08	$k[\text{Fe II}]^2\text{PO}_2[\text{Cu}^{2+}]^{0.5}$	-
Mathews and Robins, 1972	50	101	0.001 - 0.01	0.2	0.018	$k[\text{Fe II}]^{1.84}[\text{O}_2]^{1.01}[\text{H}^+]^{-0.25}[\text{Cu}^{2+}]^{0.28}$	-
Chmielewski and Charewicz, 1984	40 - 135	132 - 1000	0.06 - 0.56	0.2	0.4 - 0.8	$k[\text{Fe II}]^2\text{PO}_2$	56.9
Awakura <i>et al.</i> , 1986	60	101	0.001 - 0.50	0.1	1	$k_1[\text{Fe II}]^2[\text{Cu}^{2+}]\text{PO}_2[\text{Fe III}]^{-1} + k_2[\text{Fe II}]^2[\text{Cu}^{2+}][\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]^2\text{PO}_2[\text{Fe III}]^{-1}$	-
Dreisinger and Peters, 1989	150	138	0.001 - 0.25	0.2	0.5	$(k_1[\text{Fe}^{2+}]^2\text{PO}_2 + k_2[\text{Fe}^{2+}][\text{FeSO}_4]\text{PO}_2 + k_3[\text{FeSO}_4]^2\text{PO}_2)(1 + 5[\text{CuSO}_4]^{10.5})$	-



2.3. Estabilización del arsénico.

El arsénico es uno de los elementos tóxicos más comunes en las plantas de tratamiento pirometalúrgicos para minerales sulfurados de cobre, donde el principal aporte se produce por sulfosales de cobre como la enargita y la solución sólida tenantita-tetrahedrita en los concentrados. Sin embargo, el arsénico puede provenir de muchas otras fuentes minerales. La Tabla 2.8, muestra minerales comunes portadores de arsénico.

Tabla 2. 8. Minerales comunes con arsénico (Valenzuela, 2000).

	Mineral	Formula
Arseniuros	Niquelina	NiAs ₂
	Safflorita	(Co, Fe, Ni)As ₂
	Skutterudita	CoAs ₃
Sulfuros y sulfosales	Arsenopirita	FeAsS
	Pirita arseniacal	Fe(As, S) ₂
	Cobaltita	CoAsS
	Enargita	Cu ₃ AsS ₄
	Oropimente	As ₂ S ₃
	Rejalgar	As ₄ S ₄
	Tenantita	(Cu, Fe) ₁₂ As ₄ S ₁₃
Oxidos	Arsenolita	As ₂ O ₃
	Claudetita	As ₂ O ₃
Arsenatos	Olivenita	Cu ₂ (AsO ₄)OH
	Escorodita	FeAsO ₄ *2H ₂ O

Si bien, este elemento no es recuperado comercialmente en este tipo de procesos, si resulta muy importante su control, a través de su captura y neutralización. En la actualidad se han desarrollado muchos procesos para su remoción desde sistemas que contienen arsénico disuelto. La Tabla 2.9, muestra un resumen de los procesos desarrollados para la remoción de arsénico desde soluciones. Se observa que un grupo importante de procesos utiliza la precipitación del arsénico como arseniatos, ya sea en la forma de arseniatos de calcio, ferrosos o minerales.

Tabla 2. 9. Resumen de procesos para la remoción de arsénico (Twidwell *et al.*, 1999).

Precipitación	Arseniato de Ca Arseniatos minerales Arseniatos ferrosos
Adsorción	Ferrihidrita Hidróxido de amonio Alúmina Carbón activado Otros sorbentes
Intercambio iónico/Osmosis inversa	Intercambio iónico Intercambio iónico líquido Osmosis inversa
Procesos de cementación	Cementación de Fe

Una de las mejores formas de estabilización del arsénico, es a través de su precipitación como escorodita cristalina ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) o escorodita hidrotermal (Van Weert and Droppert, 1994; Filippou and Demopoulos, 1997), referida a las condiciones de temperatura de formación, típicamente entre 150 y 175°C. La escorodita también puede ser precipitada en temperaturas menores a los 100°C, pero con una estructura amorfa, la cual posee una solubilidad mucho mayor que la escorodita hidrotermal (Dove and Rimstidt, 1985; Krause and Ettl, 1988; Langmuir *et al.*, 2006). Sin embargo en los últimos años, nuevos procesos han logrado realizar la precipitación de escorodita cristalina a temperaturas bajo los 100°C (Fujita *et al.*, 2008a), permitiendo operar procesos con menores costos energéticos para la neutralización de este contaminante. La escorodita cristalina puede formarse por precipitación desde diferentes medios y temperaturas, tal como lo muestra la Tabla 2.10.

Tabla 2. 10. Medios utilizados para la precipitación de escorodita

Autor	Medio	T, °C	Tipo
Dutrizac and Jambor, 1988	Nítrico	180	Cristalina
Demopoulos <i>et al.</i> , 1995	Clorhídrico	90	Amorfa / Cristalina
Fujita <i>et al.</i> , 2008a	Sulfurico	95	Cristalina

La solubilidad de la escorodita ha sido evaluada por varios investigadores, reportando su comportamiento en distintas condiciones de pH. En la Figura 2.4 se presentan datos de solubilidad recopilados por Langmuir *et al.* (2006). En general se observa que la escorodita cristalina presenta menor solubilidad que el FeAsO_4 amorfo, en un gran rango de pH.

Si se comparan las solubilidades, éstas poseen una razón aproximada amorfa/cristalina de 100/1. Robins (1990), también obtuvo valores de solubilidad, pero de una escorodita medianamente cristalizada, la cual mostró una tendencia intermedia entre la escorodita amorfa y la escorodita cristalina.

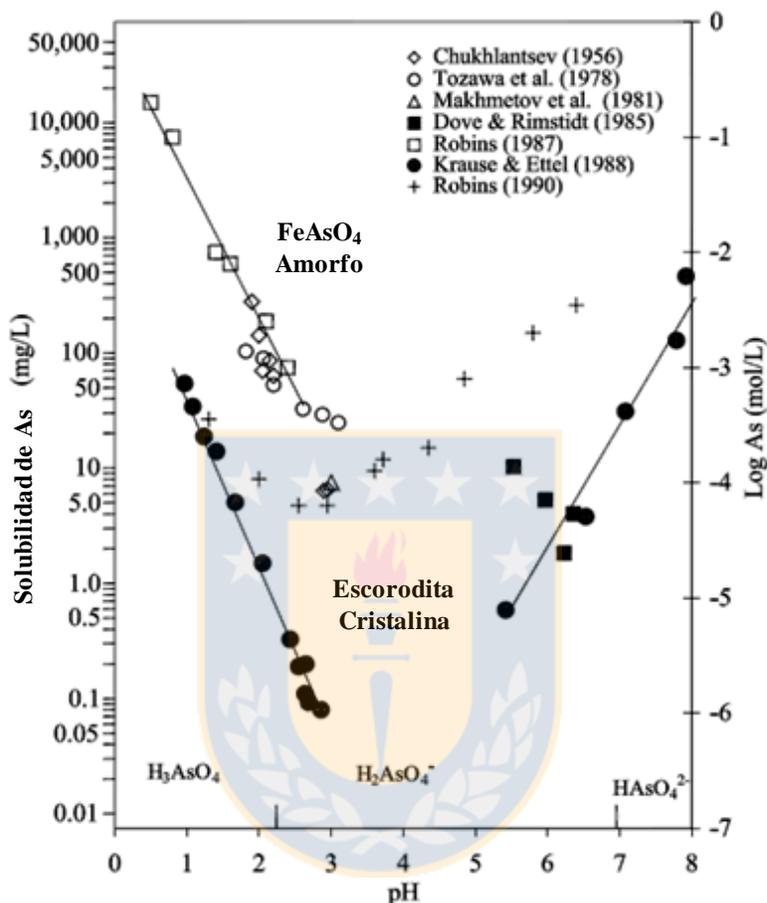


Figura 2. 4. Diagrama de solubilidad de arseniato férrico amorfo y escorodita cristalina (Langmuir *et al.*, 2006).

El uso de semillas ha sido ampliamente aplicado en casos en que se requiere saturar sistemas para producir la precipitación del arsénico, no siendo necesario que la especie sea la misma que se requiere precipitar, es decir, también se han utilizado sustratos como yeso, hematita y escorodita amorfa (Singhania *et al.*, 2005; Caetano *et al.*, 2009). Las semillas de escorodita hidrotermal pueden ser generadas en medio nítrico (Van Weert and Droppert, 1994), clorhídrico (Demopoulos *et al.*, 1995) o sulfúrico (Fujita *et al.*, 2008b).

Gomez *et al.* (2011) estudiaron la estructura de precipitación de las fases de arseniato en el sistema Fe (III)-AsO₄-SO₄ entre 150 y 225°C. Evaluando la razón molar [Fe III]/[As V], determinaron un diagrama de estabilidad para los precipitados en función del tiempo y la temperatura, tal como se observa en la Figura 2.5. Donde FAsH y BFAS se definen como sigue:

FAsH (Ferric arsenate sub-hydrate): $\text{FeAsO}_4 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$

BFAS (Basic ferric arsenate sulfate): $\text{Fe}(\text{AsO}_4)_{1-x}(\text{SO}_4)_x(\text{OH})^{*(1-x)}\text{H}_2\text{O}$, con $0.3 < x < 0.7$

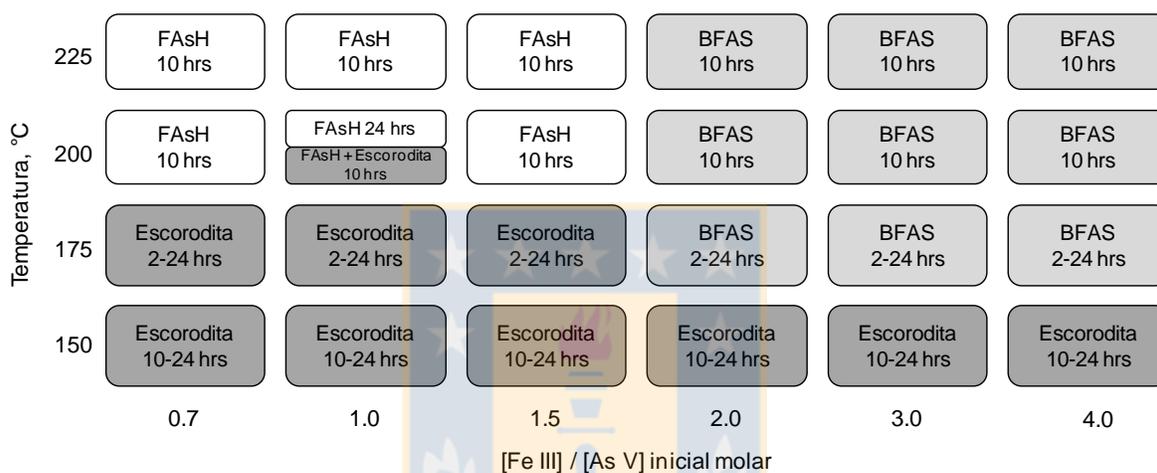


Figura 2. 5. Diagrama de precipitación de fases de arseniato en el sistema Fe (III)-AsO₄-SO₄ (Gomez *et al.*, 2011).

2.4. Aspectos termodinámicos

Para comprender las bases de los fenómenos que ocurren en los sistemas heterogéneos, resulta indispensable el análisis de la termodinámica de los sistemas propuestos, el cual se realizará utilizando diagramas Eh-pH. Estos diagramas permiten visualizar zonas de solubilidad/estabilidad de las fases presentes en los sistemas analizados, permitiendo predecir su comportamiento.

Es claro que el pH es la principal variable de control, de ella depende normalmente la solubilidad de las especies de un sistema, mientras que el Eh está más ligado al estado de oxidación de las especies presentes. El control de estas variables permite encontrar condiciones operacionales específicas para realizar la disolución de especies o producir la precipitación de sólidos desde soluciones.

Cabe señalar que la principal dificultad en la construcción de diagramas de estabilidad Eh-pH, radica en obtener los datos termodinámicos necesarios a la temperatura de interés.

Sistema Cu-Fe-S-H₂O

El diagrama del sistema Cu-S-H₂O a 200°C, se construyó utilizando los datos termodinámicos publicados por Padilla *et al.* (2008) y el software HSC Chemistry (Roine, 2002). El diagrama obtenido para una actividad de especies acuosas de Cu y S de 0.1 M se muestra en la Figura 2.6. Se observa que la mayor zona de estabilidad en medio oxidante corresponde a la tenorita (CuO) y en ambiente reductor son estables los sulfuros de cobre, calcosina (Cu₂S) y covelina (CuS) en todo el rango de pH. La zona de estabilidad del Cu²⁺, queda circunscrita a valores de pH < 2.2 y Eh > 0.3 V, la cual está reducida respecto del diagrama a 25°C (que se muestra parcialmente en la Figura 2.6), también se observa una pequeña zona de estabilidad para el Cu⁺, la cual aparece desde los 190°C.

Respecto del diagrama del sistema Fe-S-H₂O a 25 y 200°C, este se construyó utilizando los datos del software HSC Chemistry (Roine, 2002), para una actividad de especies de Fe de 10⁻⁶ M y especies de S 0.1 M. El diagrama obtenido se muestra en la Figura 2.7.

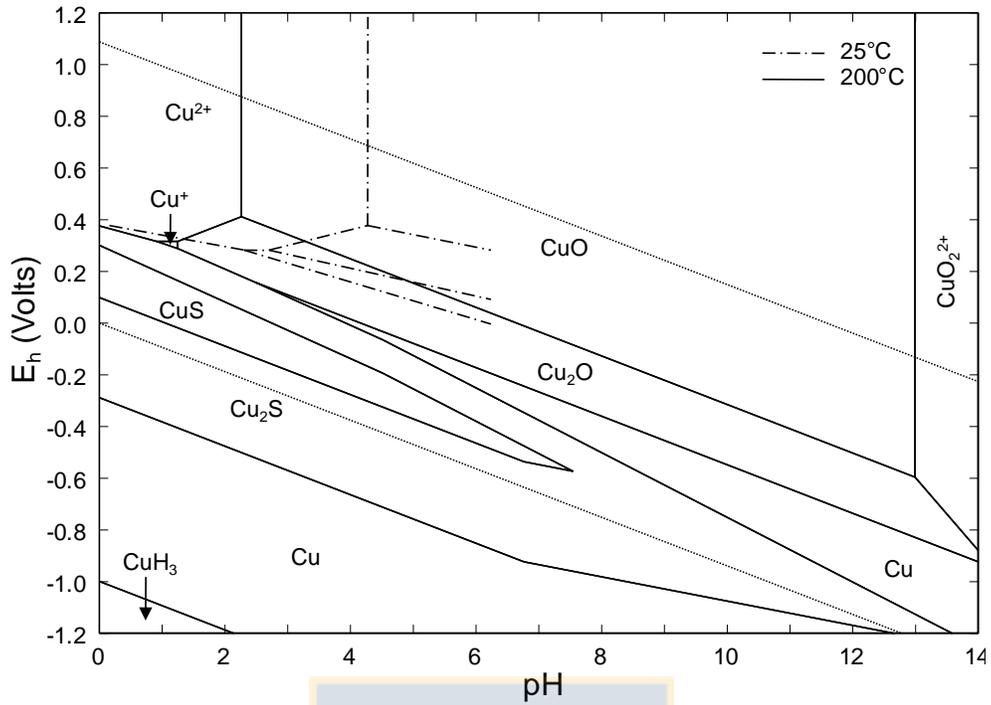


Figura 2. 6. Diagrama Eh-pH del sistema Cu-S-H₂O a 25 (parcial) y 200°C, 0.1 M de Cu y 0.1 M de S.

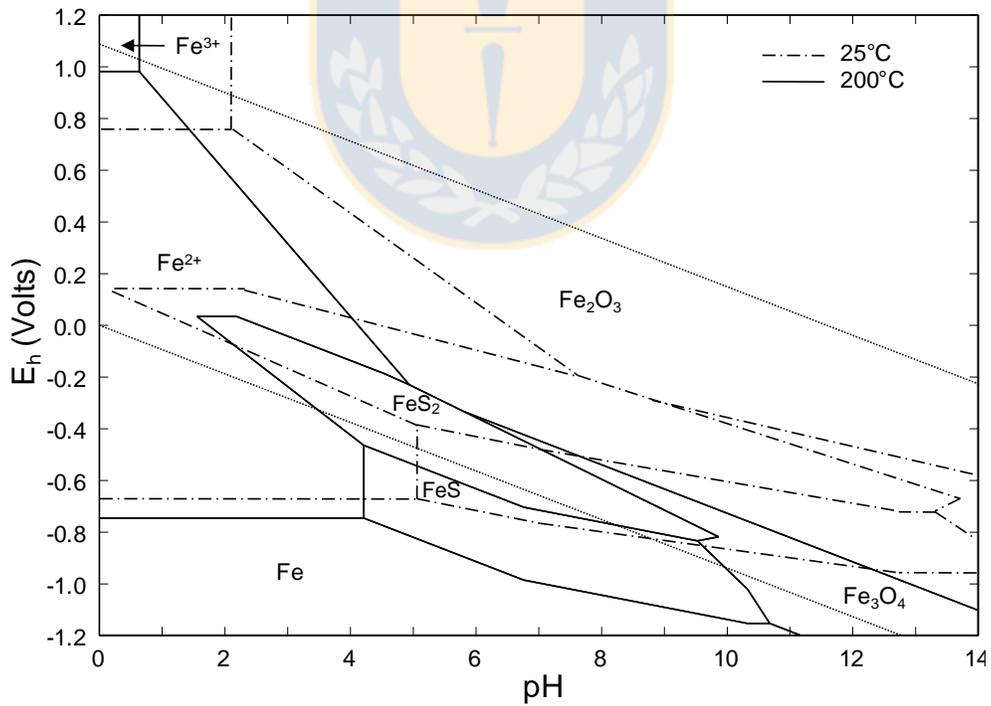


Figura 2. 7. Diagrama Eh-pH del sistema Fe-S-H₂O a 25 y 200°C. 1*10⁻⁶ M de Fe y 0.1 de S.

De la Figura 2.7 podemos observar que, en condiciones oxidantes la mayor zona de estabilidad está dada por la hematita (Fe_2O_3), sin embargo en condiciones ácidas, el Fe se mantiene en solución como Fe^{2+} o Fe^{3+} , dependiendo del potencial de oxidación. A 200°C , la zona de estabilidad del Fe^{3+} se encuentra muy acotada para condiciones de gran acidez ($\text{pH} < 0.5$), respecto del mismo sistema a 25°C ($\text{pH} < 2$), luego resulta muy importante mantener un potencial de oxidación y acidez elevados, si el propósito es mantener el Fe^{3+} en solución. Respecto de la pirita (FeS_2), este mineral muestra una zona de estabilidad que se reduce desde todo el rango de pH a 25°C , a valores de pH entre 2 y 10 a 200°C , luego su disolución debiera efectuarse sin problemas en un medio con un $\text{pH} < 2$ a 200°C . De acuerdo a los datos publicados por McKay and Halpern (1958), las reacciones de disolución de pirita y oxidación del FeSO_4 , pueden representarse por las ecuaciones (2.21) y (2.22), tal como sigue:



El diagrama del sistema S- H_2O a 25 y 200°C , que se muestra en la Figura 2.8, se construyó utilizando los datos de Padilla *et al.* (2008) y el software HSC Chemistry (Roine, 2002), para una actividad de especies de S 0.1 M. La Figura muestra que en ambiente ácido oxidante, el S se estabiliza como HSO_4^- en soluciones de $\text{pH} < 2$ y $\text{pH} < 4.5$, a 25 y 200°C , respectivamente. Mostrando que un aumento de la temperatura, amplía la zona de estabilidad del HSO_4^- . También se puede ver que la zona de estabilidad del S^0 sigue presente a 200°C .

Si nos enfocamos en el cuadrante ácido-oxidante de las Figuras 2.6, 2.7 y 2.8, podemos observar que a 25°C un sistema que tenga Cu^{2+} y Fe^{3+} en solución se mantendrá así a $\text{pH} < 2$, luego, si se aumenta el pH comenzaría la precipitación de Fe_2O_3 , cabe señalar que el pH indicado es válido solo para la actividad de Fe utilizada (10^{-6} M). Este comportamiento se repite a 200°C , pero en este caso, la precipitación de Fe_2O_3 , comenzará a $\text{pH} > 0.5$. Estos antecedentes deberán ser considerados, tanto en el diseño de las pruebas a realizar para estudiarla oxidación de FeSO_4 en medio $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$, como también, en el planteamiento de las reacciones que ocurren en el sistema propuesto. A modo de facilitar la interpretación del sistema Cu-Fe-S- H_2O a 200°C , la Figura 2.9 muestra la sobreposición de los diagramas Cu-S- H_2O , Fe-S- H_2O y S- H_2O . El diagrama Cu-Fe-S- H_2O no se construyó, debido a que no serán estudiados sistemas con sulfuros de Cu y Fe, como calcopirita (CuFeS_2) y bornita (Cu_5FeS_4).

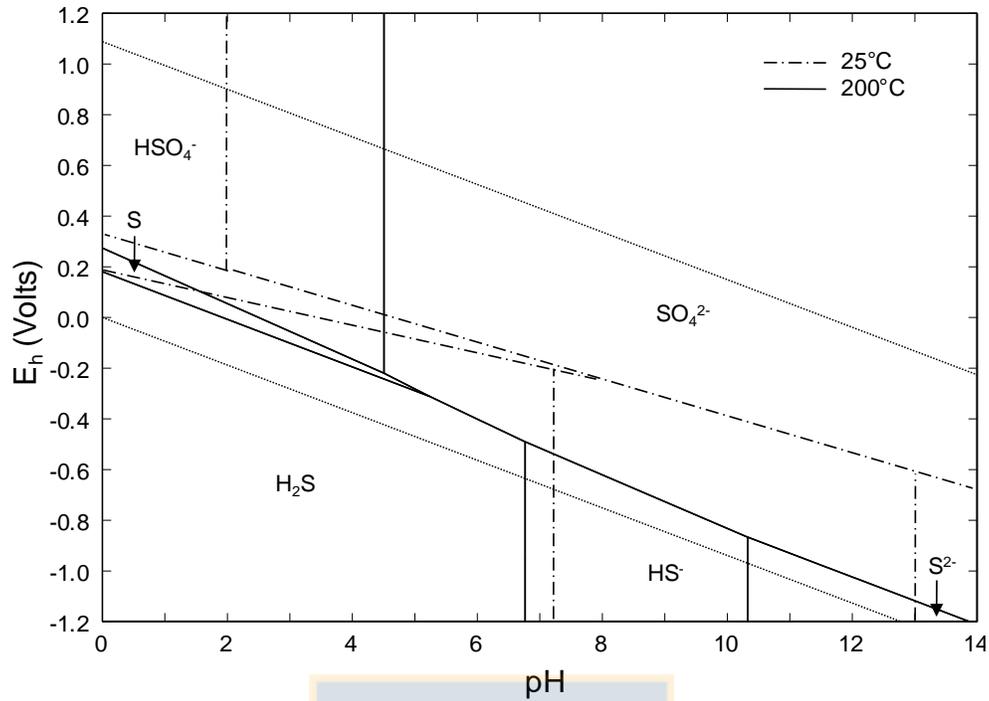


Figura 2. 8. Diagrama Eh-pH del sistema S-H₂O a 25 y 200°C. 0.1 M de S.

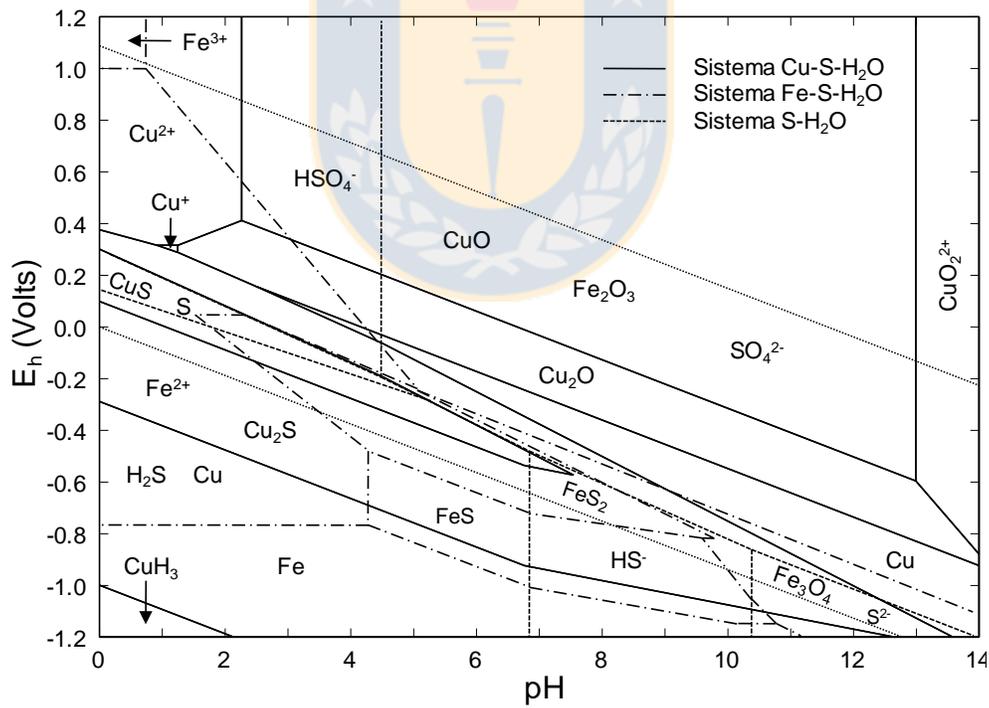


Figura 2. 9. Diagrama Eh-pH del sistema Cu-S-H₂O a 200°C. 1*10⁻⁶ M de Fe, 0.1 de Cu y S.

Sistema $\text{Cu}_3\text{AsS}_4\text{-H}_2\text{O}$

El diagrama del sistema $\text{Cu}_3\text{AsS}_4\text{-H}_2\text{O}$ muestra la zona de estabilidad de la enargita en medio H_2SO_4 y del Cu^{2+} . Sin embargo, también es necesario tener información respecto del comportamiento de las especies de arsénico en solución. Por lo anterior es necesario evaluar en conjunto los sistemas $\text{As-H}_2\text{O}$ y $\text{Cu}_3\text{AsO}_4\text{-H}_2\text{O}$.

Los diagramas de los sistemas $\text{As-H}_2\text{O}$ y $\text{Cu}_3\text{AsS}_4\text{-H}_2\text{O}$ a 200°C , se construyeron utilizando los datos de Padilla *et al.* (2008) y el software HSC Chemistry (Roine, 2002), con una actividad de especies disueltas de As, Cu y S de 0.1 M. La Figura 2.10 muestra el diagrama del sistema $\text{As-H}_2\text{O}$, en el se observa que en medio ácido-oxidante el arsénico permanece estable como H_3AsO_3 o H_3AsO_4 , dependiendo del potencial de oxidación. Por su parte, el sistema $\text{Cu}_3\text{AsS}_4\text{-H}_2\text{O}$ de la Figura 2.11, muestra que la enargita ocupa la zona de estabilidad del CuS , como se mostrara anteriormente en la Figura 2.6. Al realizar un aumento de la escala en la Figura 2.11, se puede observar que existe una transición $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CuS}/\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ producida al aumentar el potencial de oxidación en un medio neutro-ácido ($\text{pH} < 7$), este diagrama ha sido publicado por Padilla *et al.* (2008) y se relaciona muy bien con los resultados de Havlík (2008), para la transición de Cu_xS , con x de 1 a 2.

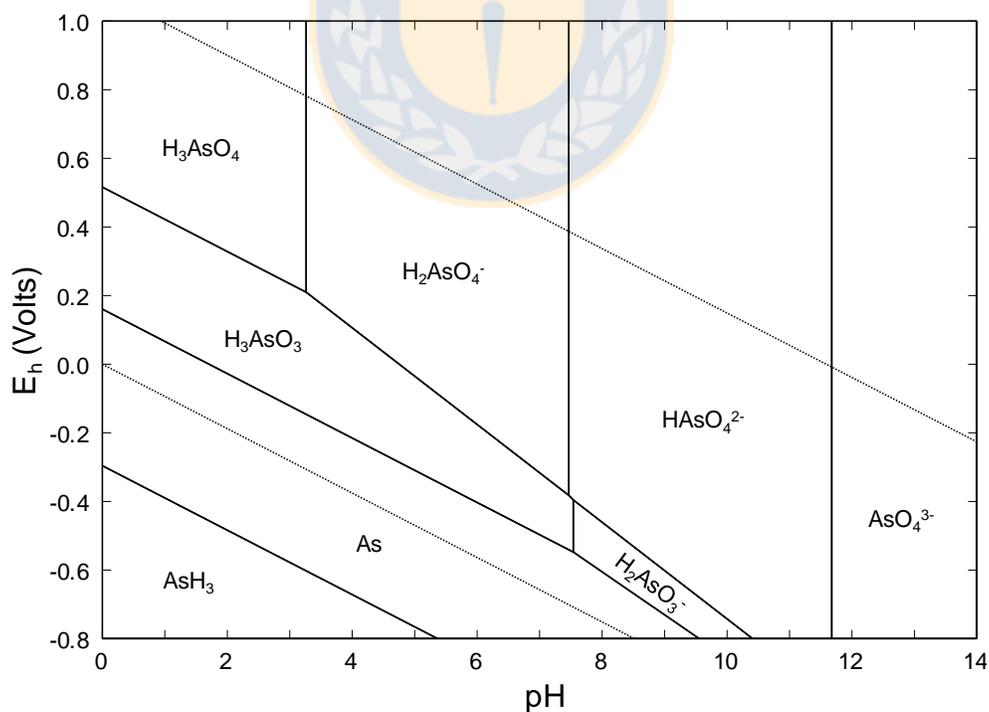


Figura 2. 10. Diagrama Eh-pH del sistema $\text{As-H}_2\text{O}$ a 200°C . 0.1 M de As.

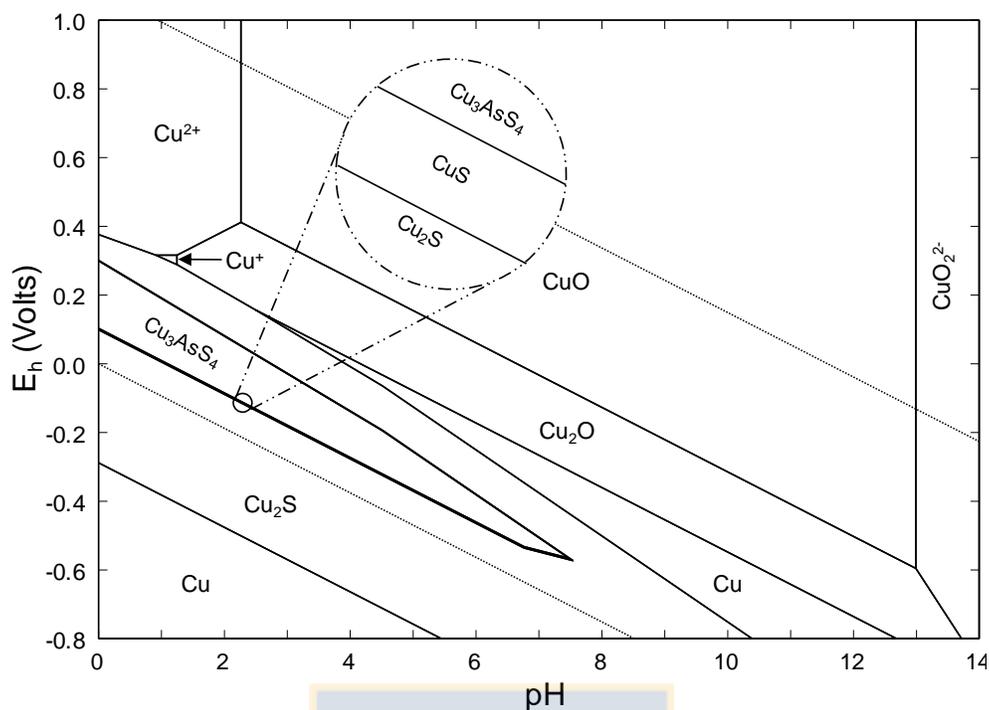


Figura 2. 11. Diagrama Eh-pH del sistema $\text{Cu}_3\text{AsS}_4\text{-H}_2\text{O}$ a 200°C. 0.1 M de Cu, As y S.

Para facilitar la interpretación del sistema $\text{Cu}_3\text{AsS}_4\text{-H}_2\text{O}$ a 200°C, la Figura 2.12 muestra la sobreposición de los diagramas As-H₂O, $\text{Cu}_3\text{AsS}_4\text{-H}_2\text{O}$ y S-H₂O (Padilla *et al.*, 2008).

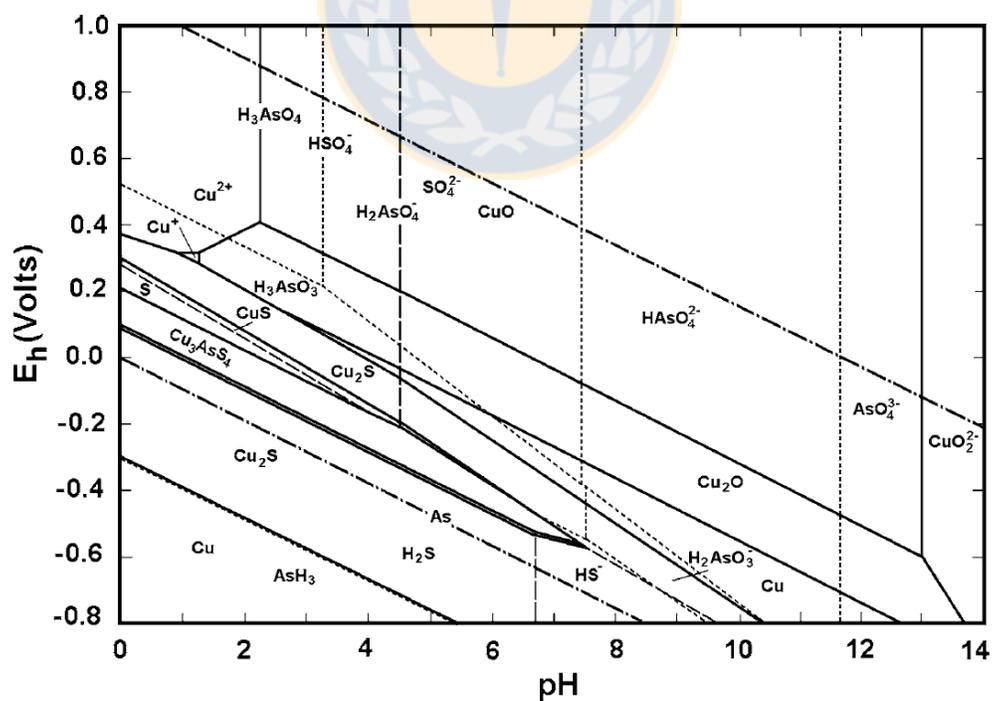


Figura 2. 12. Diagrama Eh-pH del sistema $\text{Cu}_3\text{AsS}_4\text{-H}_2\text{O}$ a 200°C (Padilla *et al.*, 2008).

Sistema $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$

Como se vio anteriormente en la sección 2.3, una de las mejores alternativas para la estabilización del As, es a través de la formación de escorodita cristalina (Majzlan *et al.*, 2012), debido principalmente, a la baja solubilidad que presenta en distintos medios acuosos (Krause and Ettel, 1988; Lagmuir *et al.*, 2006). Luego resulta relevante visualizar las zonas de estabilidad de la escorodita en el sistema $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$. En este caso, solo se construyeron diagramas a 25°C, debido a la dificultad de encontrar datos termodinámicos de algunas especies a 200°C.

Los diagramas As-Fe-S- H_2O a 25°C, se construyeron utilizando los datos de Dove and Rimstidt (1985), Lu and Zhu (2011) y el software HSC Chemistry (Roine, 2002). Las Figuras 2.13 y 2.14 muestran el sistema As-Fe-S- H_2O para distintas actividades de especies disueltas de Fe, As y S. en ellas podemos ver claramente cómo se amplía la zona de estabilidad de la escorodita hasta pH 7, al incrementar las actividades de las especies en solución.

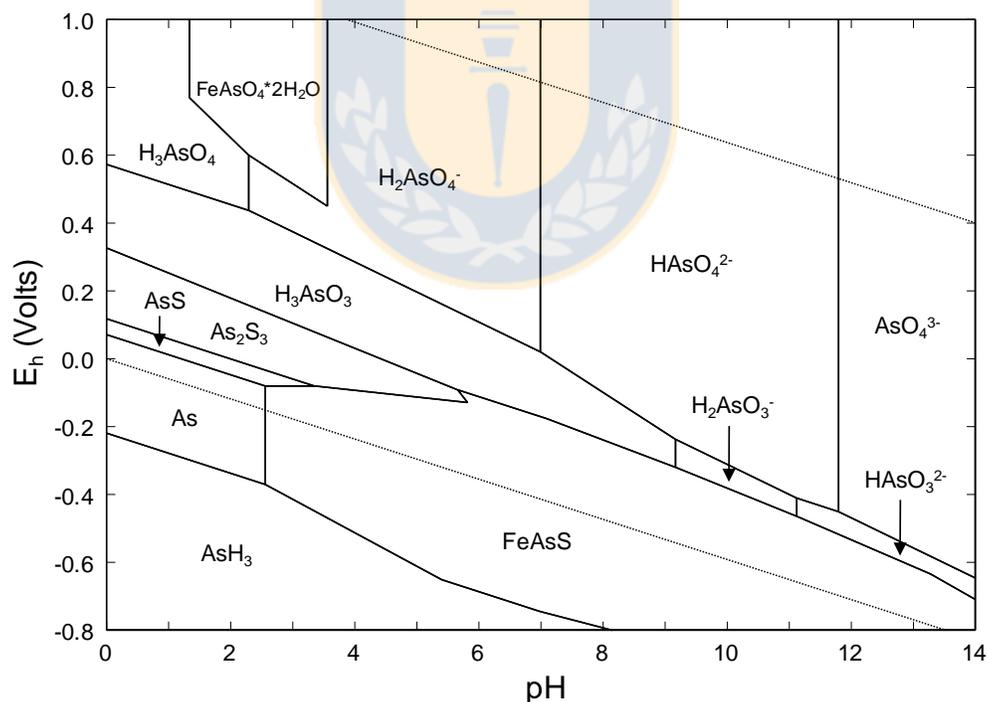


Figura 2. 13. Diagrama Eh-pH del sistema As-Fe-S- H_2O a 25°C. $1 \cdot 10^{-3}$ M para As y S, $1 \cdot 10^{-6}$ M de Fe.

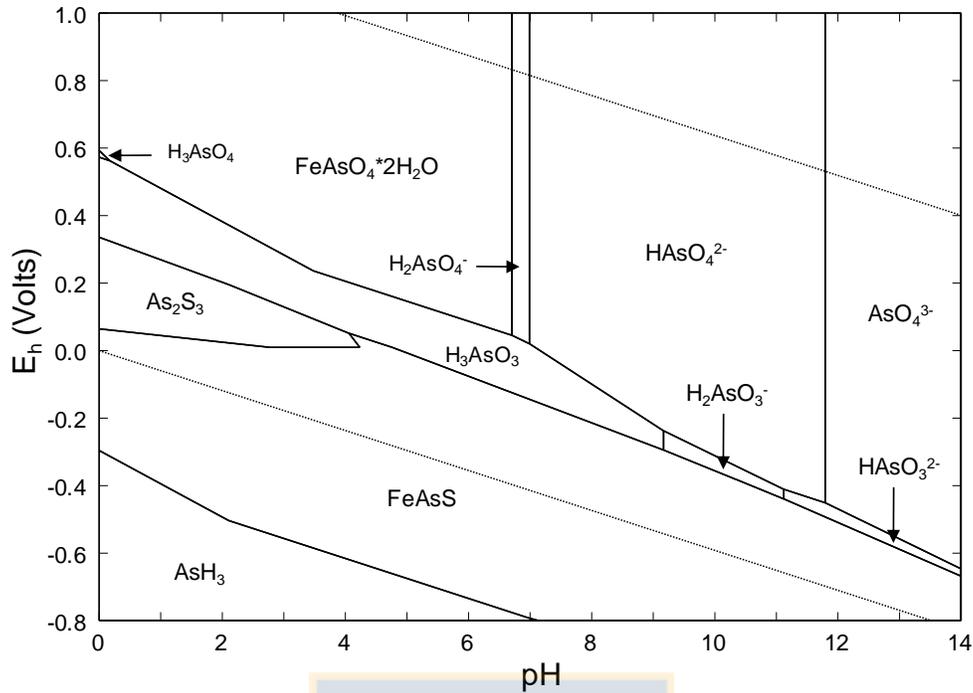


Figura 2. 14. Diagrama Eh-pH del sistema As-Fe-S-H₂O a 25°C. 0.1 M As, Fe y S.

También se observa que se debe mantener una condición oxidante, si se desea mantener estable la scorodita, de lo contrario puede disolverse de acuerdo la reacción planteada por Dove and Rimstidt (1985), en la ecuación (2.23).



Si bien, los procesos de precipitación de scorodita desde soluciones de As, Fe y Cu, que se estudiarán en este trabajo son a temperaturas sobre los 160°C, estos diagramas nos permiten visualizar su estabilidad una vez enfriado el sistema y eventualmente evaluar su disposición final.

2.5. Aspectos cinéticos

En esta sección se presentan los fundamentos de la cinética heterogénea, basados en Levenspiel (1999) y Ruiz (2004).

Los procesos hidrometalúrgicos incluyen reacciones heterogéneas que incorporan fases sólidas, líquidas y gaseosas. Existen varias opciones para el comportamiento de un sólido en lixiviación, dependiendo de su naturaleza y pureza. En algunos casos el sólido no cambia de tamaño en el tiempo, debido a una baja concentración de la especie reactiva en el sólido o la formación de un producto sólido que ocupa el volumen del sólido removido. Por el contrario, si el sólido está puro es posible que este se reduzca de tamaño dejando una superficie limpia o generando productos sólidos no adherentes en la superficie, tal como se muestra en la Figura 2.15.

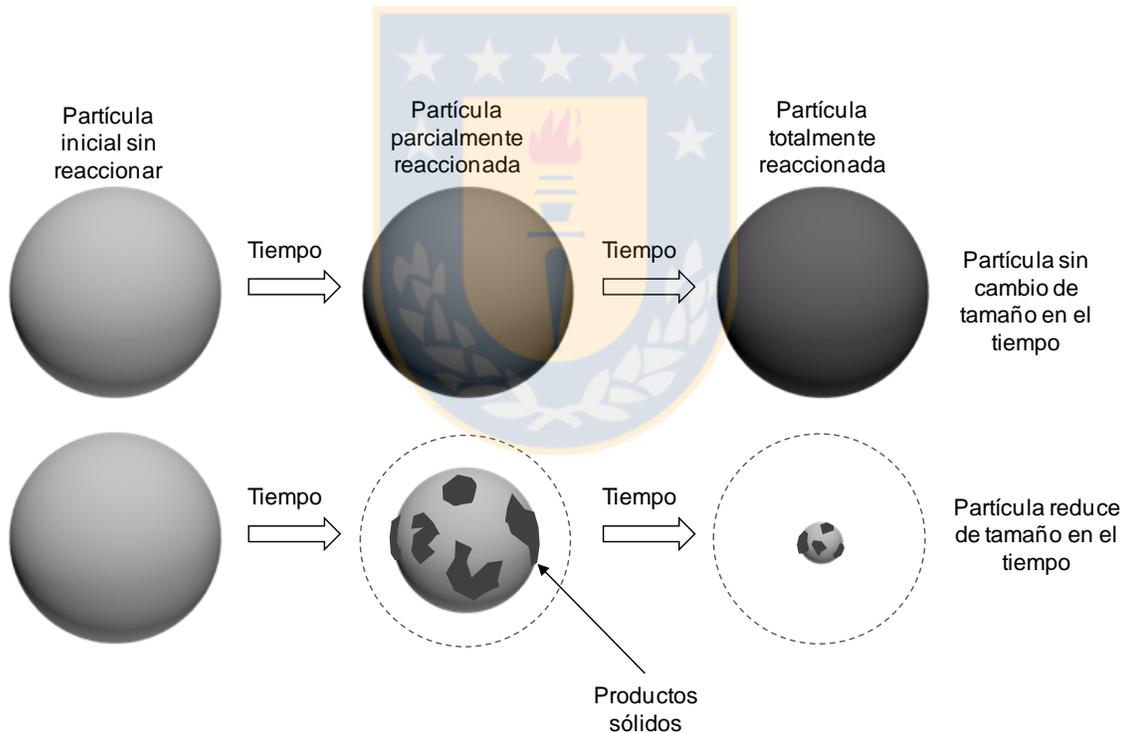


Figura 2. 15. Tipos de reacción de partículas sólidas no porosas (modificado de Levenspiel, 1999).

Esta situación da origen al desarrollo de diferentes modelos cinéticos, como el modelo de conversión progresiva y el modelo del núcleo sin reaccionar (Figura 2.16). Estos modelos se enfocan en la morfología de las partículas, la difusión de los reactantes hacia el sólido y la difusión a través de los sólidos generados como consecuencia de la reacción química.

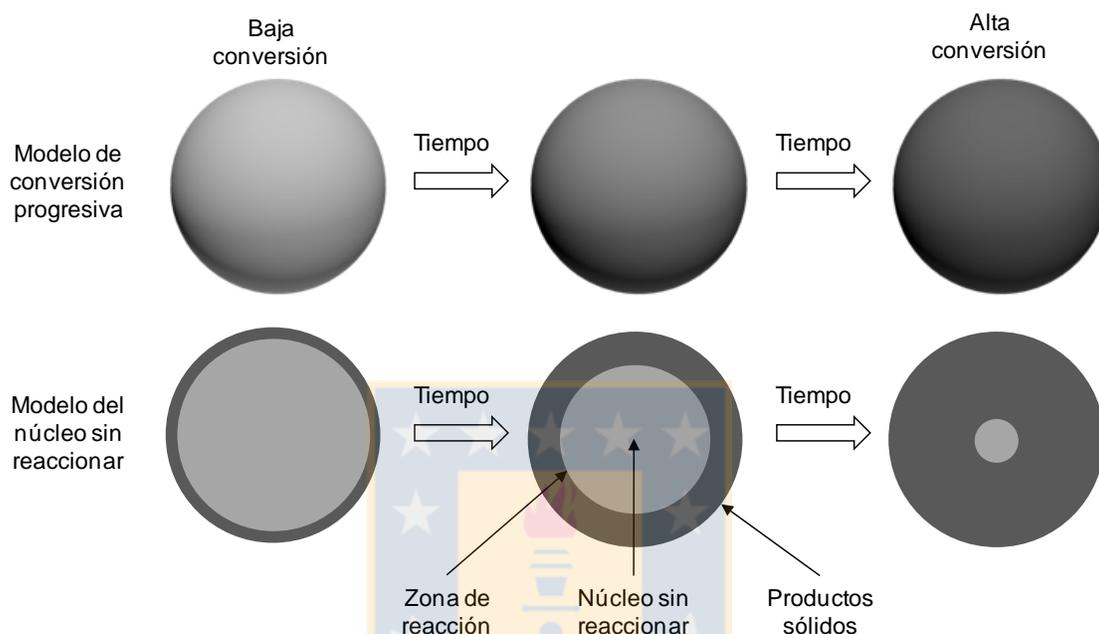


Figura 2. 16. Modelos idealizados para la reacción de partículas sólidas (modificado de Levenspiel, 1999).

Si consideramos una reacción, como la presentada en la ecuación (2.24).



Podemos decir que la reacción global podría incluir las siguientes etapas durante el desarrollo del proceso.

- Transferencia de masa del reactivo (*B*) y el producto (*C*) entre el seno de la solución y superficie del sólido (*A*).
- Difusión de reactivo (*B*) y producto (*C*) dentro de los poros del producto sólido (*D*).
- Reacción entre el reactivo en solución (*B*) y el sólido (*A*).

A continuación se presenta el desarrollo de los modelos aplicados a partículas esféricas, en función del tipo de control de la reacción.

Tipo I. Control por transferencia de masa

Se considera una partícula no porosa que reacciona isotrópicamente de acuerdo a la reacción (2.25).



El mecanismo dominante en este tipo de control, es la difusión del reactivo B hacia la interfase sólido-líquido. Si la reacción química ocurre en forma rápida en la superficie, se genera un diferencial de la concentración de B entre la superficie de las partículas (C_B) y su periferia (C'_B), luego habrá una capa de espesor definido por las condiciones de agitación, en la cual ocurrirá este gradiente de concentración. La Figura 2.17 muestra cómo, a medida que avanza la reacción el sólido comienza a disminuir su radio, sin embargo, el espesor de capa donde se encuentra el gradiente de concentración se mantiene constante.

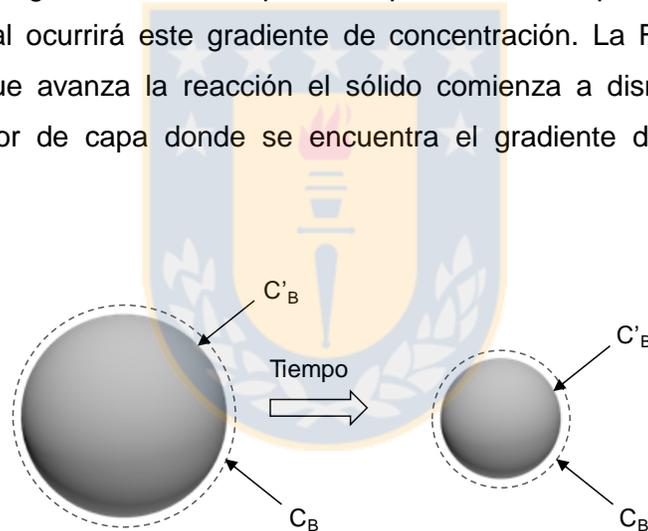


Figura 2. 17. Modelo de reacción mediante transferencia de masa (modificado de Ruiz, 2004).

De acuerdo a la estequiometría de la reacción, es posible relacionar la variación de la cantidad de los reactivos en el tiempo, como se observa en la ecuación (2.26).

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{dn_B}{b dt} \quad (2.26)$$

Donde el factor estequiométrico (σ), es igual a $\sigma = b/a$. Luego, aplicando la primera ley de Fick para la difusión de B e incorporando la superficie del sólido por $S = 4\pi r^2$, podemos escribir la ecuación de difusión en términos del sólido, como se muestra en la ecuación (2.27), con δ definido como el espesor de la capa límite de difusión y D el coeficiente de difusión.

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{-4\pi r^2 D}{\sigma} \frac{dC_B}{dr} = \frac{-4\pi r^2 D}{\sigma} \frac{(C_B - C'_B)}{\delta} \quad (2.27)$$

Si se considera la concentración de la interfase sólido-líquido $C'_B \approx 0$ y definiendo $\alpha = 1 - (r/r^0)^3$, como la fracción reaccionada del sólido y la concentración en el seno de la solución C_B se mantiene constante (normalmente a través de un exceso de B), la ecuación puede integrarse y dar lugar a la ecuación (2.28).

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = \frac{V_A D C_B}{\sigma \delta r_0} t = \frac{k_l C_B}{r_0} t = k t \quad (2.28)$$

Donde k_l es la constante específica de velocidad lineal y es independiente de la geometría del sólido.

Tipo II. Control químico de primer orden

Se considera la misma ecuación (2.25), que en el caso del control por transferencia de masa, con la diferencia que ahora no se presenta el gradiente de concentración en la superficie del sólido, tal como se observa en la Figura 2.18.

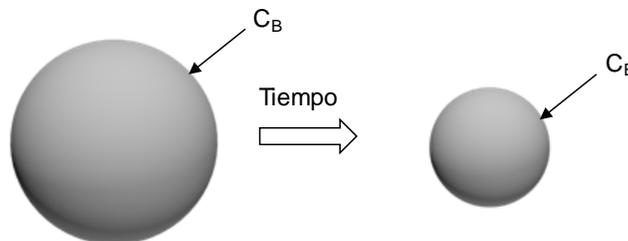


Figura 2. 18. Modelo de reacción mediante control químico (modificado de Ruiz, 2004).

La ecuación (2.29) muestra la expresión general para la reacción en la superficie de un sólido.

$$\frac{dn_A}{dt} = - S k_0 \prod_i C_i^{n_i} \quad (2.29)$$

Donde S es la superficie del sólido, k_0 es la constante cinética y $\prod_i C_i^{n_i}$ es el producto de las concentraciones superficiales de moléculas adsorbidas. En particular, para reacciones de primer orden la cinética queda definida de acuerdo a la ecuación (2.30).

$$\frac{dn_A}{dt} = - 4\pi r^2 k_0 C_B \quad (2.30)$$

De acuerdo a las características de volumen del sólido y la ecuación (2.30), es posible desarrollar la ecuación (2.31), donde k_f corresponde a la constante específica lineal del modelo.

$$\frac{dr}{dt} = - V_A k_0 C_B = - k_f C_B \quad (2.31)$$

Luego, derivando la fracción reaccionada y la ecuación (2.31), se obtiene (2.32), la cual al integrarla, nos permite obtener el modelo de control químico de primer orden en la ecuación (2.33).

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3k_f C_B (1-\alpha)^{2/3}}{r_0} \quad (2.32)$$

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = \frac{k_f C_B}{r_0} t = k t \quad (2.33)$$

Tipo III. Control por difusión a través de un sólido poroso

Se considera una partícula esférica, que producto de su reacción genera una capa de sólido poroso en la superficie de la partícula, cuyo espesor aumenta a medida que avanza la reacción dificultando la difusión de reactivos. Para desarrollar el modelo se considera el esquema de la Figura 2.19 y la ecuación (2.34).

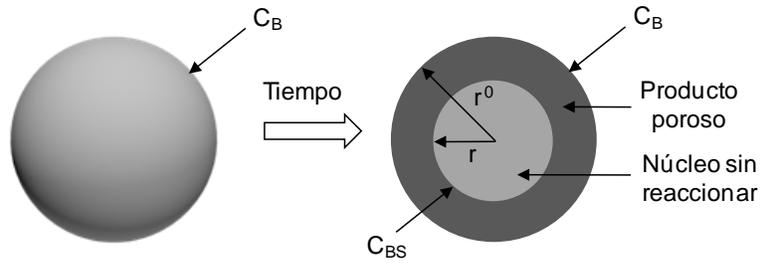


Figura 2. 19. Modelo de reacción mediante difusión a través de un sólido poroso (modificado de Ruiz, 2004).



Aplicando la primera ley de Fick para la difusión de B en la capa de sólido poroso, tenemos que:

$$\frac{dn_B}{dt} = -D_E S \frac{dC_B}{dr} \quad (2.35)$$

Donde S es la superficie del sólido, r es la coordenada radial y D_E es el coeficiente efectivo de difusión. Considerando el factor estequiométrico, la superficie del sólido y la concentración de la interfase sólido-producto como $C_{BS} \approx 0$, se tiene la ecuación (2.36).

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{-4\pi D_E C_B r_0 r}{\sigma(r_0 - r)} \quad (2.36)$$

De acuerdo a las características de volumen del sólido y la ecuación (3.36), tenemos la ecuación (2.37).

$$\frac{dr}{dt} = \frac{-V_A D_E C_B r_0}{\sigma r(r_0 - r)} \quad (2.37)$$

Luego, derivada de la fracción reaccionada y la ecuación (2.37), se obtiene el modelo de control por difusión a través de un sólido poroso para concentración constante de B , en la ecuación (2.38). Donde k_p corresponde a la constante cinética específica.

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1-\alpha)^{2/3} = \frac{2V_A D_E C_B t}{\sigma r_0^2} = \frac{2k_p C_B t}{r_0^2} \quad (2.38)$$

Capítulo 3. Trabajo Experimental

En este capítulo se indican los materiales, equipo y métodos empleados en el desarrollo del trabajo experimental conducente al cumplimiento de los objetivos planteados en la sección 1.3.

3.1. Materiales

Soluciones reactivas

Para las pruebas de lixiviación de enargita se utilizó sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), sulfato férrico hidratado ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) y H_2SO_4 concentrado, todos de grado pro análisis.

Para las pruebas de oxidación de Fe^{2+} se utilizó sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) y H_2SO_4 concentrado, todos de grado pro análisis.

Para las pruebas de síntesis, precipitación y lixiviación/precipitación de enargita, se utilizó sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), trióxido de arsénico (As_2O_3) y H_2SO_4 concentrado, todos de grado pro análisis.

Estos reactivos son ingresados al sistema en solución y en el caso del sulfato ferroso, este se prepara solo segundos antes de ingresarlo al reactor, evitando de este modo la oxidación prematura de la solución.

Muestras minerales

Las muestras minerales se obtuvieron del yacimiento el Indio, en la IV Región, Chile. Este yacimiento de origen epitermal de alta sulfidización, concentró mineralización en dos zonas, la zona oro y la zona cobre. Es en esta última zona, donde se encuentran masivamente en forma de vetas, minerales de enargita y pirita. Para el presente estudio se contó con dos muestras de enargita de diferentes sectores, una muestra de pirita y otra de tenantita-tetrahedrita.

La muestra de enargita del sector 1, fue reducida de tamaño y clasificada granulométricamente entre las fracciones 1700 y 500 μm . Luego fueron separadas manualmente bajo lupa las partículas que concentraban enargita, para posteriormente proceder a una nueva reducción de tamaño y clasificación por tamizaje. La fracción de tamaño 46 μm se utilizó en las pruebas experimentales y se denominó Enargita 1.

Vetas de enargita masiva del sector 2, fueron concentradas manualmente, reducidas de tamaño y clasificadas granulométricamente a tamaños medios de 46, 64, 91 y 128 μm . Este concentrado fue denominado Enargita 2.

La pirita (FeS_2), inicialmente concentrada en forma manual, pero asociada a enargita y cuarzo (Enargita 1), fue reducida en un mortero de ágata a un tamaño inferior a 175 μm y se concentró en las colas mediante una flotación alcalina, en las siguientes condiciones: pH 12 ajustado con cal, 6 kg/ton de colector xantato, 6 kg/ton de espumante MIBC y 12% p/v sólidos. Este proceso fue seguido de 2 limpiezas para las colas. Posteriormente se reacondicionaron las colas y se procedió a realizar una flotación ácida para flotar la pirita, según las siguientes condiciones: pH 3 ajustado con H_2SO_4 , 6 kg/ton de colector xantaformiato, 6 kg/ton de espumante MIBC y 10% p/v sólidos. Este proceso fue seguido de 2 etapas de limpieza para el concentrado de pirita. La preparación concluyó con una nueva reducción de tamaño y clasificación, para obtener una fracción con tamaño medio de 46 μm . Este concentrado de pirita fue denominado Pirita 1.

La fase mineral tenantita-tetrahedrita (Tn-Tt), se obtuvo del yacimiento El Teniente, en la VI Región, Chile. Esta fue procesada en forma similar al concentrado Enargita 1.

Todos los concentrados se analizaron químicamente por espectrofotometría de absorción atómica (EAA) y mineralógicamente por difracción de rayos X (DRX). La Tabla 3.1 y las Figuras 3.1 a 3.4, muestran los resultados de los análisis realizados a los concentrados Enargita 1, Enargita 2, Pirita y Tenantita-Tetrahedrita (Tn-Tt).

Tabla 3. 1. Composición química de los concentrados de enargita, pirita y Tn-Tt.

Muestra	Tamaño, μm	Composición, %			
		Cu	Fe	As	Sb
Enargita 1	46	42.70	0.06	16.73	0.06
Enargita 2	46	44.42	0.05	18.25	0.17
Enargita 2	64	44.51	0.04	18.24	0.17
Enargita 2	91	44.32	0.05	18.27	0.16
Enargita 2	128	44.37	0.05	18.26	0.17
Pirita	46	0.92	44.01	0.22	-
Tn-Tt	46	37.91	0.51	13.95	7.79

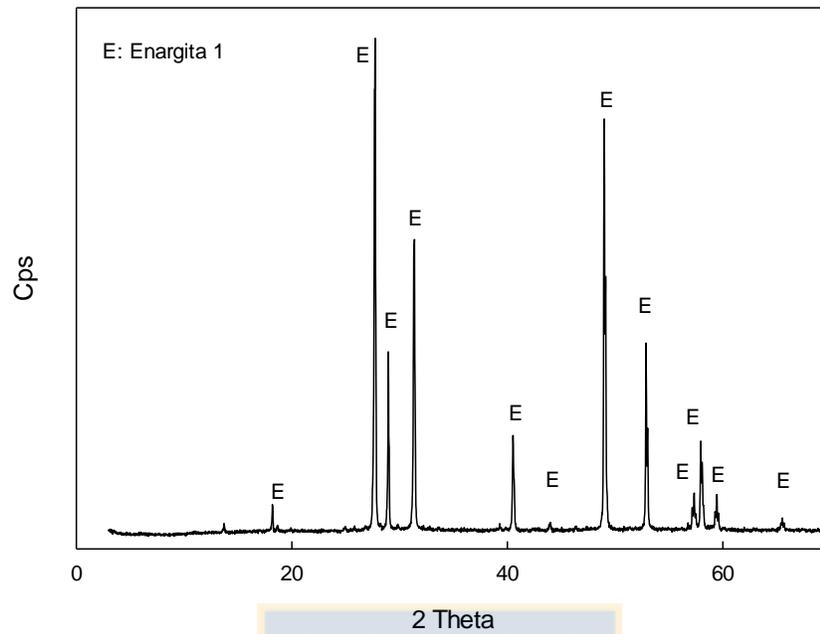


Figura 3. 1. Patrón difractométrico del concentrado de enargita, Enargita 1.

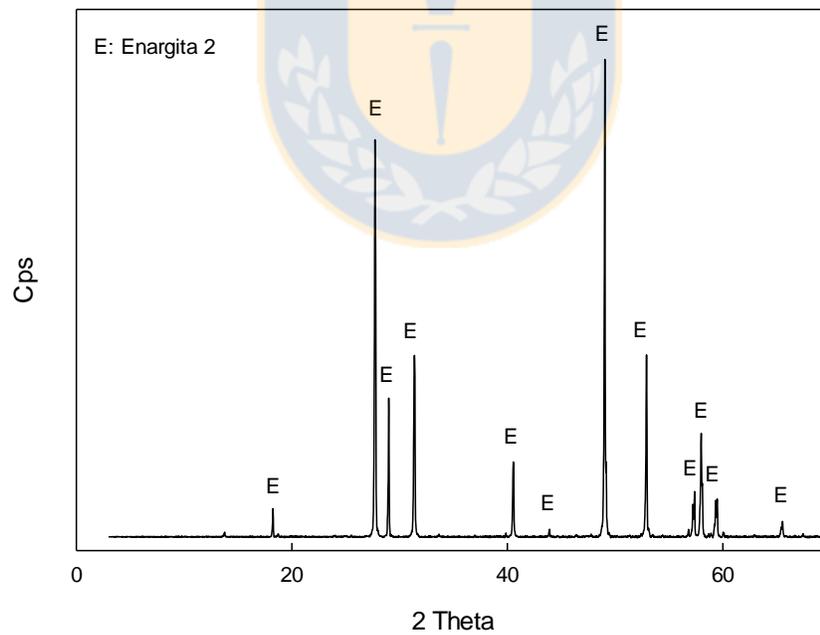


Figura 3. 2. Patrón difractométrico del concentrado de enargita, Enargita 2.

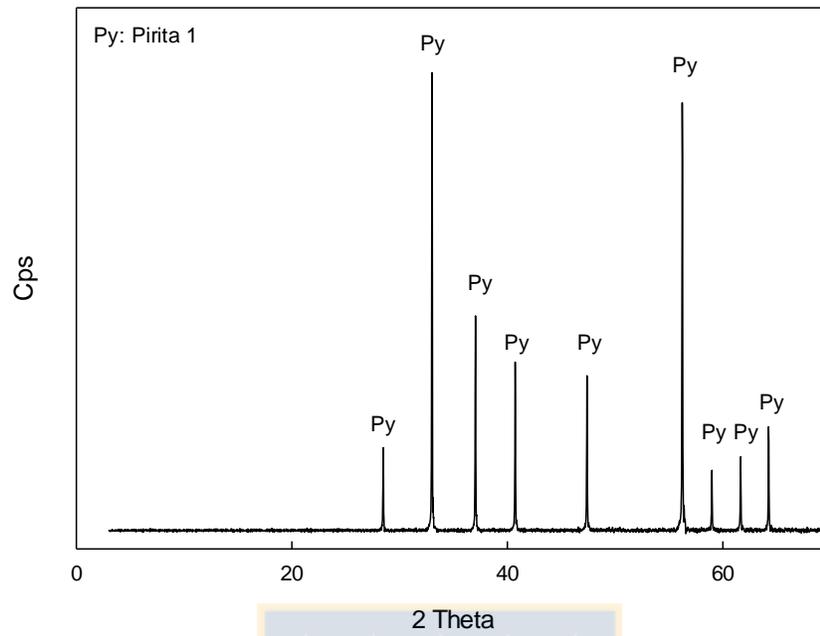


Figura 3. 3. Patrón difractométrico del concentrado de pirita, Pirita.

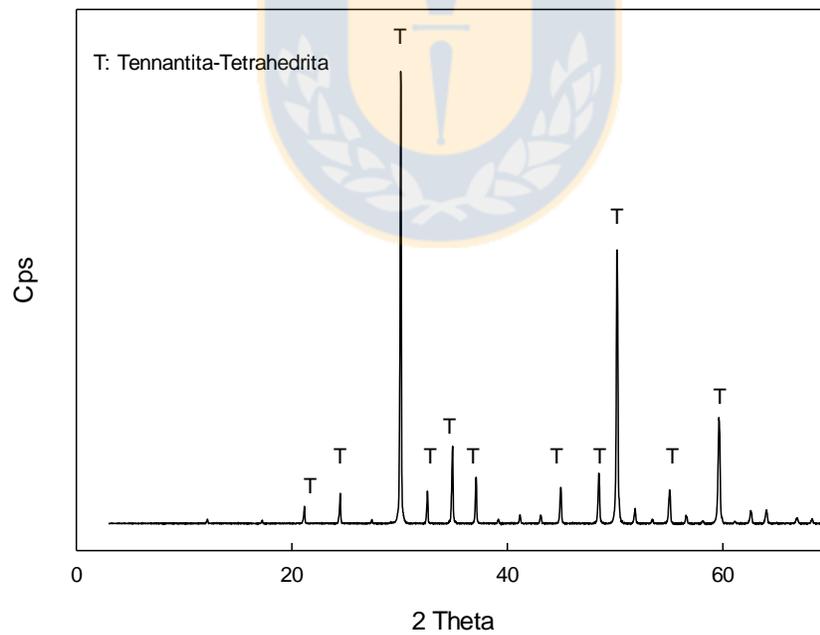


Figura 3. 4. Patrón difractométrico del concentrado de Tenantita-Tetrahedrita.

3.2. Equipos

Reactor autoclave

En las pruebas de lixiviación, oxidación y precipitación, se utilizó un autoclave Parr® de titanio con 2000 ml de capacidad, provisto de un controlador para la agitación y temperatura. El reactor tiene también un sensor de presión, funda de calentamiento y un muestreador de soluciones. En la Figura 3.5, se muestra el reactor utilizado en este trabajo.

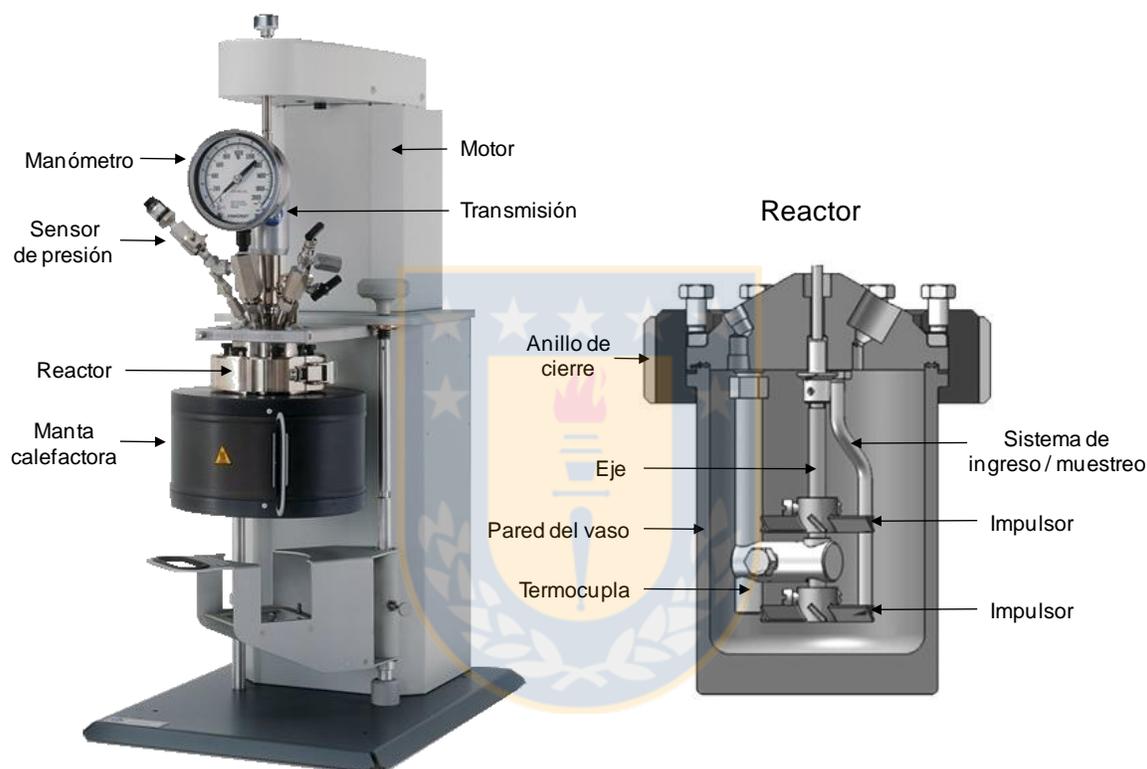


Figura 3. 5. Reactor Parr® utilizado en las pruebas de lixiviación, oxidación y precipitación.

Para evitar la corrosión del reactor se utilizó un vaso de vidrio al interior del reactor, además, una vez disuelta una porción de Cu_3AsS_4 , el Cu en solución ayuda a bajar la tasa de corrosión del titanio en medio H_2SO_4 . De acuerdo a los resultados publicados por Timet (1997), a 99°C la tasa de corrosión del Ti disminuye de 61.8 a 0.051 mm/año, al ingresar una concentración de CuSO_4 0.016 M.

3.3. Metodología

Método experimental para las pruebas de lixiviación sólidos

El procedimiento para la realización de una prueba de lixiviación de los concentrados de Enargita 1, Enargita 2 o Tenantita-Tetrahedrita con $H_2SO_4-O_2$ comienza con la adición al reactor de 1000 ml de solución de H_2SO_4 , junto con los sólidos mencionados y el concentrado Pirita, según corresponda. El reactor es sellado herméticamente y se adiciona una presión parcial de oxígeno de 69 kPa con el objetivo de mantener una condición oxidante en el reactor. Se inicia el calentamiento del reactor hasta la temperatura deseada, momento en que se fija la velocidad de agitación y se regula la presión parcial de oxígeno, al valor fijado para la prueba.

En el caso de una pruebas de lixiviación de enargita con $H_2SO_4-FeSO_4-O_2$, se ingresa inicialmente al reactor un volumen de 950 ml de solución ácida y posteriormente, una vez alcanzada la temperatura de trabajo, se agrega una solución de 50 ml de $FeSO_4$, mediante una bureta presurizada con oxígeno, completando entonces 1000 ml. Una vez ingresado el $FeSO_4$ se regula la agitación y la presión parcial de oxígeno deseada. El avance de la reacción se determina mediante análisis químico de muestras de solución de 25 ml que se extraen desde el reactor mediante un sistema de muestreo. Generalmente los muestreos se realizaron a 2.5, 5, 10, 20, 40 y 60 minutos de reacción.

Método experimental para determinar la agitación mínima necesaria en las pruebas

Usando el vaso de vidrio que se usó como protección del vaso de titanio y del sistema de agitación de la autoclave. Se agregó al reactor una cantidad de 2 grs de Enargita 2 con distintos tamaños de partícula en 1000 ml de solución ácida, se aplicó una velocidad de agitación de 200 a 800 rpm y se determinó visualmente la agitación necesaria para suspender completamente cada tamaño de partícula. Los resultados indican que para 46 μm , solo desde los 600 rpm se obtiene una suspensión total y que a 800 rpm, la mayoría de los tamaños están suspendidos en el reactor. Luego se decidió realizar todas las pruebas a 800 rpm, para asegurar una suspensión homogénea de las partículas.

Método experimental para las pruebas de oxidación del Fe^{2+}

El procedimiento para la realización de una prueba comienza con la adición al reactor de 950 ml de solución de H_2SO_4 y $CuSO_4$, de acuerdo a los requerimientos de cada prueba. El reactor es sellado herméticamente y se adiciona una presión parcial de oxígeno de 69 kPa. Se calienta el reactor hasta la temperatura deseada y se fija la velocidad de agitación. Posteriormente se prepara una solución de 50 ml de $FeSO_4$ y se agrega al reactor, completando entonces 1000 ml. Se regula la presión parcial de oxígeno deseada, dando inicio a la reacción de oxidación. En el caso de las pruebas en que se utilizó sólidos inertes como alúmina y vidrio Pyrex®, se procede agregándolos al inicio, junto a las soluciones reactivas (H_2SO_4 y $CuSO_4$).

Método experimental para la síntesis de escorodita hidrotermal

El procedimiento para la síntesis de escorodita hidrotermal (semillas) fue modificado de Van Weert and Droppert (1994), este inicia con la disolución de As_2O_3 en una solución ácida de HNO_3 o H_2SO_4 a $80^\circ C$, durante 15 min. Posteriormente se agrega $Fe(NO_3)_3$, $FeSO_4$ y $CuSO_4$, según corresponda, para generar la concentración necesaria (As y Fe 0.5 M) de reactivos en un volumen de 1000 ml. El reactor es llevado a la temperatura deseada y se proporciona una presión parcial de oxígeno de 690 kPa y una velocidad de agitación de 800 rpm. Terminado el proceso, la solución es enfriada al ambiente durante 60 min, para luego proceder a la recuperación del sólido, filtrando el residuo en un papel filtro de $0.2 \mu m$ en un sistema de vacío. Posteriormente se realizan 2 lavados, cada uno con 1 lt de agua bidestilada a $60^\circ C$. Finalmente el sólido es secado en estufa a $105^\circ C$ por 24 hrs.

Método experimental para la precipitación de escorodita desde soluciones de Fe-Cu-As.

El procedimiento para la realización de una prueba de precipitación de escorodita comienza con la adición al reactor de 1000 ml de una solución 0.067 M As_2O_3 , 0.09 M $FeSO_4$, 0.2 M H_2SO_4 , 0.008 M $CuSO_4$ y 15 grs de semillas de escorodita. El reactor es sellado herméticamente y se adiciona una presión parcial de oxígeno de 690 kPa. Se inicia el calentamiento del reactor hasta la temperatura deseada y una velocidad de agitación de 800 rpm. La precipitación es monitoreada mediante un sistema de muestreo. Terminada la precipitación (60 min), se procede a la recuperación del residuo de igual manera que en método de síntesis de escorodita hidrotermal.

Método experimental para la precipitación de escorodita desde enargita lixiviada.

El procedimiento para la realización las pruebas de lixiviación/precipitación comienza con la adición al reactor de 1000 ml de una solución de FeSO_4 , 0.2 M H_2SO_4 , 15 grs de semillas de escorodita y 2.3 grs de Enargita 2. Luego se procede de igual manera que en el método experimental para la precipitación de escorodita desde soluciones de Fe-Cu-As.

Método analítico para el análisis de soluciones

El seguimiento de la reacciones se realizó mediante análisis del Cu, As, Sb y Fe disuelto, según corresponda. Todas las muestras de solución obtenidas fueron analizadas por espectrofotometría de absorción atómica (EAA), con un equipo Hitachi Z-8100 Zeeman.

Método analítico para la determinación de Fe^{2+}

Para la determinación del Fe^{2+} presente en las soluciones extraídas se utilizó el método volumétrico de titulación con dicromato de potasio, utilizando defenilaminosulfonato de bario como indicador del viraje. Para este propósito se utilizaron soluciones patrones de concentración variable, dependiendo de la concentración de Fe^{2+} presentes en las soluciones.

Método analítico para la caracterización de los sólidos

La determinación de los sólidos fue realizada mediante difracción de rayos X, para lo cual se utilizó un equipo Bruker® D4 Endeavor, operado con radiación de Cu y filtro de radiación $K\beta$ de Ni.

La morfología de los sólidos fue determinada utilizando un microscopio electrónico de barrido Jeol JSM-6380.

Para la determinación de la granulometría de las muestras minerales y productos se utilizó un analizador de tamaño de partículas laser Analysette 22 microtec plus Fritsch.

Método de construcción y medición de electrodos minerales

Se construyeron electrodos minerales de pirita, enargita, calcopirita, calcopirita-pirita, tenantita-tetrahedrita, molibdenita y galena, con el propósito de obtener potenciales de reposo de los minerales usados en este trabajo y de los principales sulfuros presentes en los concentrados de Cu. La Figura 3.6 muestra un esquema de la construcción de los electrodos minerales.

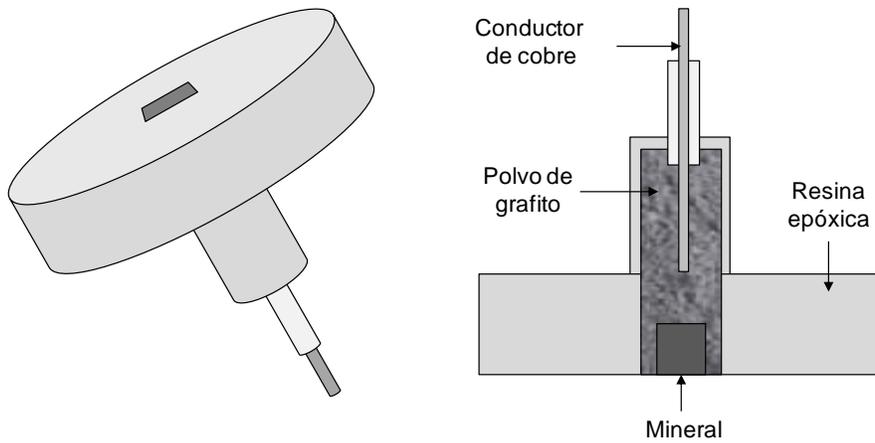


Figura 3. 6. Esquema de construcción de los electrodos minerales.

El registro de variaciones de potencial se realizó con un potenciostato Voltalab 40 PGZ301 Radiometer, utilizando un electrodo de referencia de calomel y un contraelectrodo de alambre de platino de alta pureza.



Capítulo 4. Resultados y discusión

4.1. Pruebas preliminares

Se realizaron 4 sets de pruebas preliminares:

- I. Lixiviación de Cu_3AsS_4 en medio $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$ entre 160 y 220°C
- II. Lixiviación de Cu_3AsS_4 en medio $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$ a 180°C
- III. Lixiviación de Cu_3AsS_4 en medio $\text{FeS}_2\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$ a 180°C
- IV. Lixiviación de tenantita-tetrahedrita con $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$ y $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$ a 180 °C

Mediante la realización de estas pruebas, se esperaba obtener respuestas del comportamiento de los sistemas y proyectar de mejor manera las variables a considerar, para obtener un modelo cinético que ajuste a los sistemas propuestos para este trabajo.

I. Lixiviación de Cu_3AsS_4 en medio $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$ entre 160 y 220°C

Estas pruebas de lixiviación de enargita se realizaron a temperaturas entre 160 y 200°C. Las condiciones utilizadas fueron: 2 grs de concentrado Enargita 1, tamaño de partícula promedio de 46 μm , 0.2 M H_2SO_4 , 690 kPa O_2 y 800 rpm.

La Figura 4.1, muestra los resultados obtenidos a las 4 temperaturas evaluadas. Se observó que la disolución de enargita con O_2 es relativamente lenta y muestra una importante dependencia de la temperatura, lo que debería verse reflejado en una elevada energía de activación (E_a). Solo a 220°C se logra una disolución total de enargita al cabo de 90 min, mientras que a 200°C, la disolución total se alcanza en 180 min.

Con los resultados de la Figura 4.1, se ajustó el modelo cinético *shrinking sphere* propuesto por Padilla *et al.* (2008) para la disolución de enargita en medio $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$. De la Figura 4.2 podemos ver que este modelo cinético ajusta bien a los datos experimentales. Mediante el gráfico de Arrhenius de la Figura 4.3, se obtuvo un valor de $E_a = 105.5 \text{ kJ/mol}$, con un ajuste igual a $R^2 = 0.997$.

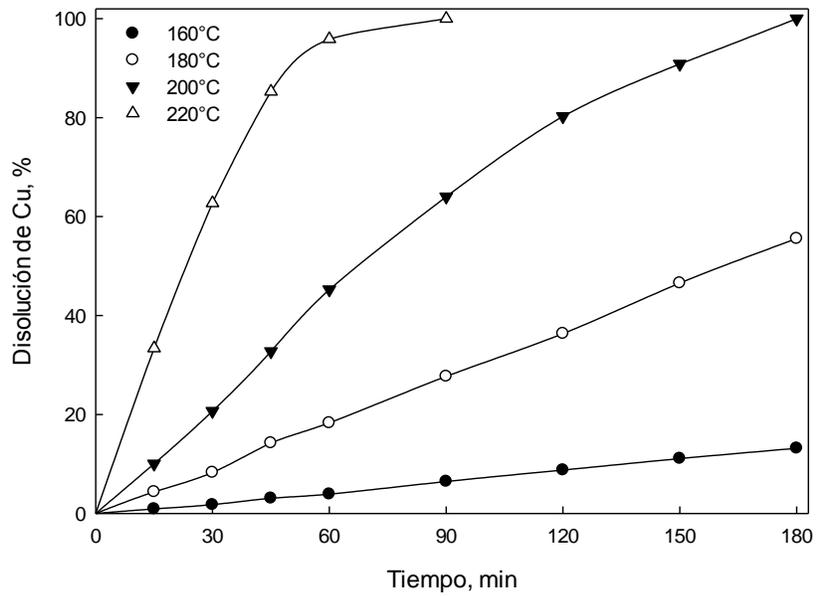


Figura 4. 1. Disolución de enargita en medio $H_2SO_4-O_2$ a diferentes temperaturas. Condiciones iniciales: 46 μm , 0.2 M H_2SO_4 , 690 kPa O_2 y 800 rpm.

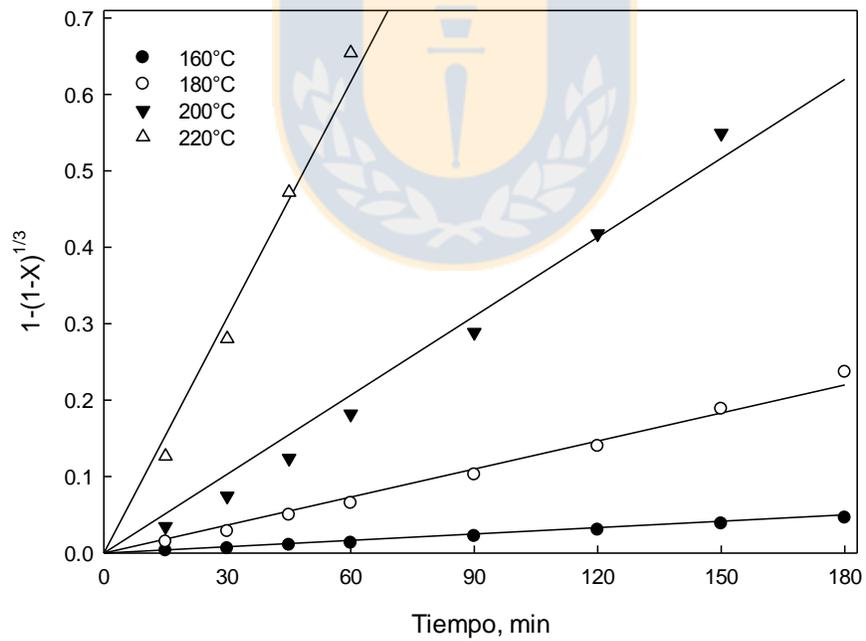


Figura 4. 2. Ajuste del modelo cinético propuesto por Padilla *et al.* (2008).

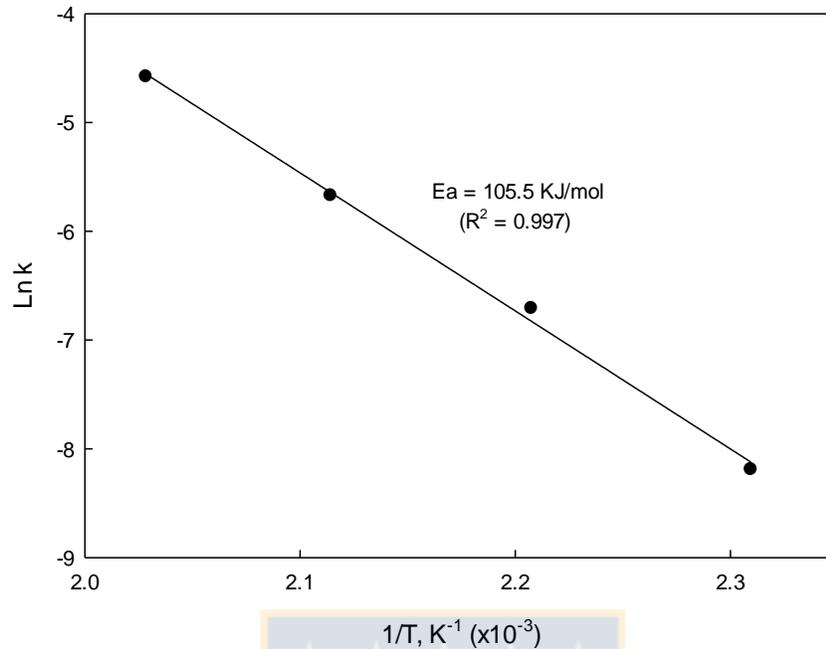


Figura 4. 3. Grafico de Arrhenius para la disolución de enargita en medio $H_2SO_4-O_2$.

Si bien estos resultados, corroboran la importante influencia de la temperatura en el rango estudiado, el valor de la E_a determinado en la presente investigación, es muy superior al valor de 69.0 kJ/mol determinado por Padilla *et al.* (2008), en el mismo rango de temperaturas (160 a 220°C) y presión de O_2 (690 kPa). La Tabla 4.1 compara el tamaño de partícula y la composición mineralógica de las muestras de concentrado usadas aquí, con aquellas del estudio de Padilla *et al.* (2008). De los datos mostrados en esta tabla, se puede ver que una posible causa del mayor valor de la energía de activación determinado en esta investigación, es la mayor presencia de pirita en la muestra utilizada en el presente trabajo.

Tabla 4. 1. Comparación de condiciones de las presentes pruebas de lixiviación de enargita en medio $H_2SO_4-O_2$ con el estudio de Padilla *et al.* (2008).

Ítem	Padilla <i>et al.</i> (2008)	Este trabajo	Unidad
Tamaño de partícula	64	46	μm
Cu total	45.4	42.7	%
Enargita en concentrado	93.5	95.9	%
Pirita en concentrado	0.06	0.35	%
Minerales de ganga	6.0	2.6	%
Energía de activación	69.0	105.5	kJ/mol

II. Lixiviación de Cu_3AsS_4 en medio $FeS_2-H_2SO_4-O_2$ a $180^\circ C$

Como ya se ha mencionado, el efecto galvánico entre dos minerales semiconductores es uno de los factores que pueden acelerar la disolución de uno de ellos. En el caso de la pirita y la enargita, el primero podría pasivarse, al ser más noble y permitir la disolución acelerada de la enargita al estar en contacto eléctrico.

Para evaluar el efecto de la pirita en la lixiviación de enargita en $H_2SO_4-O_2$ se realizó un set de pruebas con 4 dosificaciones de Pirita, las cuales se detallan a continuación en la Tabla 4.2. En ella se muestran tanto las masas de los concentrados, como la masa de los elementos en función de sus respectivas leyes de la Tabla 3.1.

Tabla 4. 2. Composición química de las mezclas $FeS_2-Cu_3AsS_4$ en las pruebas de lixiviación con $H_2SO_4-O_2$.

Prueba	Masa mineral, grs		Masa elemental, grs	
	Enargita 1	Pirita	Cu	Fe
Enargita 1 sin Fe	2.0	-	0.85	-
10 %, pirita	1.8	0.2	0.77	0.09
20 %, pirita	1.6	0.4	0.68	0.18
30 %, pirita	1.4	0.6	0.60	0.27
50 %, pirita	1.0	1.0	0.43	0.46

La Figura 4.4 muestra los resultados de las 4 pruebas realizadas con mezclas Pirita-Enargita 1 en medio $H_2SO_4-O_2$ a $180^\circ C$. También se incluye en la Figura la disolución obtenida con Enargita 1 pura, a modo de comparación. Se observa que la presencia de pirita en el sistema acelera la reacción de disolución notablemente, incluso cuando la cantidad de pirita en el sistema es solo del 10% en masa. Por otra parte, cuando se tiene un 50% de pirita, la disolución es casi total en solo 20 min. Cabe recordar que la disolución total de enargita en medio $H_2SO_4-O_2$ a $180^\circ C$, se logra solo a los 180 min. Luego resulta relevante estudiar en profundidad esta variable, así como también, la evolución de la razón Fe^{2+}/Fe^{3+} en el sistema $Cu_3AsS_4-FeS_2-H_2SO_4-O_2$, la que podría controlar la reacción, debido a la generación de Fe^{3+} desde la pirita disuelta.

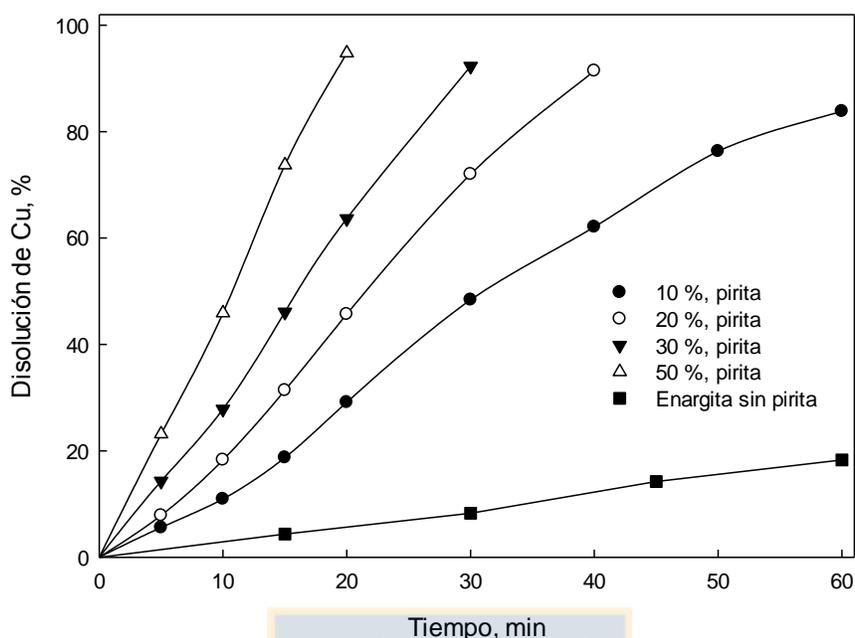


Figura 4. 4. Disolución de Enargita 1 en medio $\text{FeS}_2\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$. Condiciones iniciales: 180°C , $46\ \mu\text{m}$, $0.2\ \text{M H}_2\text{SO}_4$, $690\ \text{kPa O}_2$ y $800\ \text{rpm}$.

III. Lixiviación de Cu_3AsS_4 en medio $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$ a 180°C

Con el propósito de verificar el efecto del Fe disuelto en la solución se realizó un set de 4 pruebas agregando a la solución distintas dosificaciones de FeSO_4 . Las cantidades de sulfato ferroso agregadas se calcularon en función del contenido de Fe en la pirita del set de pruebas anterior, el cual eventualmente podría disolverse en la lixiviación. Por ejemplo: la prueba realizada con 10% de pirita, tiene el mismo contenido en Fe, que la prueba realizada con $0.0016\ \text{M}$ de FeSO_4 . En la Tabla 4.3 se muestran las masas de los sólidos utilizados, como también las masas de los elementos y la concentración de Fe presente en cada reacción.

Tabla 4. 3. Contenido de Fe en las pruebas en medio $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$.

Prueba	Masa mineral, grs		Masa elemental, grs		Concentración, M
	Enargita 1	$\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Cu	Fe	Fe
Enargita 1 sin Fe	2.0	-	0.85	-	-
$0.0016\ \text{M}$, FeSO_4	1.8	0.46	0.77	0.09	0.0016
$0.0032\ \text{M}$, FeSO_4	1.6	0.91	0.68	0.18	0.0032
$0.0048\ \text{M}$, FeSO_4	1.4	1.37	0.60	0.27	0.0048
$0.0082\ \text{M}$, FeSO_4	1.0	2.28	0.43	0.46	0.0082

En la Figura 4.5 podemos ver los resultados de las pruebas de disolución de enargita en medio $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$ realizadas con y sin adiciones de FeSO_4 al sistema. Tal como en el caso anterior, se observó un notable aumento en la velocidad de disolución en presencia de FeSO_4 . Se puede notar además que con una concentración de solo 0.0016 M de FeSO_4 , se logra una disolución de casi el 90% de enargita en 60 min. Por otra parte, cuando se utilizó una concentración de 0.0082 M de FeSO_4 , la misma disolución de 90% se obtiene en aproximadamente 20 min. Luego, al igual que en el caso anterior, resulta importante analizar esta variable, como también estudiar la velocidad de oxidación del Fe^{2+} en un sistema del tipo $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$ y $\text{Cu}_3\text{AsS}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$.

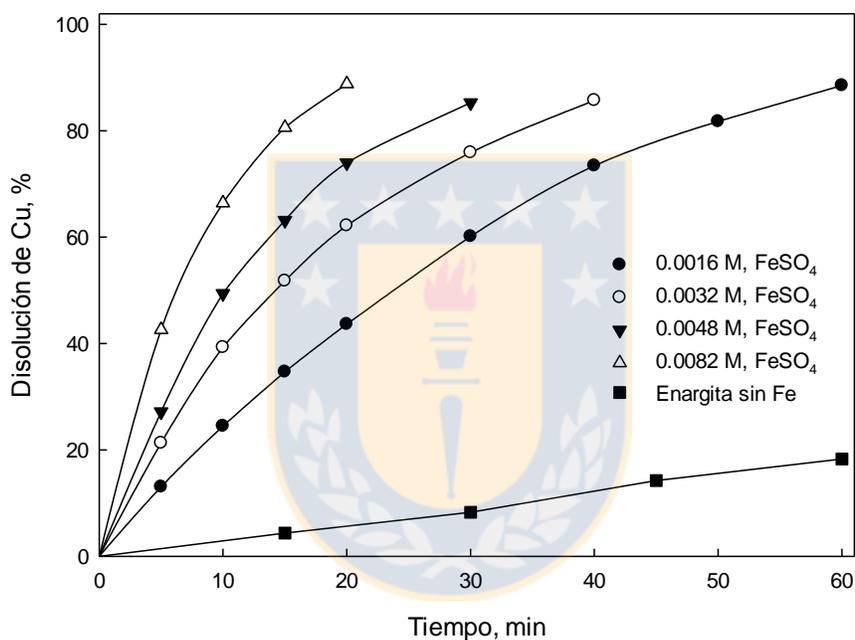


Figura 4. 5. Disolución de Enargita 1 en medio $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$. Condiciones iniciales: 180°C , $46\ \mu\text{m}$, $0.2\ \text{M}\ \text{H}_2\text{SO}_4$, $690\ \text{kPa}\ \text{O}_2$ y $800\ \text{rpm}$.

IV. Lixiviación de tenantita-tetrahedrita con $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$ y $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$ a 180°C

Con el objetivo de evaluar si el comportamiento de otras sulfosales de As, como la fase mineral tenantita-tetrahedrita ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}\text{-Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$), tienen el mismo comportamiento que la enargita en un medio $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$, se realizaron dos pruebas, una sin FeSO_4 y otra con una concentración de FeSO_4 0.009 M. El resto de las condiciones utilizadas fueron las siguientes: 180°C , $46\ \mu\text{m}$, $0.2\ \text{M}\ \text{H}_2\text{SO}_4$, $690\ \text{kPa}\ \text{O}_2$ y $800\ \text{rpm}$.

La Figura 4.6, muestra la disolución de Cu, As y Sb obtenida al lixiviar tenantita-tetrahedrita en medio $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$ a 180°C . Se observa que la reacción procede en forma lenta, al igual que lo acontecido en el caso del concentrado de enargita. También podemos ver que tanto el Cu, como el As, poseen un comportamiento de disolución similar, sin embargo el Sb, posee una cinética más lenta. Resultado que podría tener relación con la naturaleza de la muestra, ya que al ser la tenantita-tetrahedrita una solución sólida, el Sb podría no necesariamente estar directamente ligado al comportamiento del Cu y As. Otra posibilidad está relacionada a una reacción de precipitación de Sb con el Fe disponible en la muestra (0.51% de Fe_T).

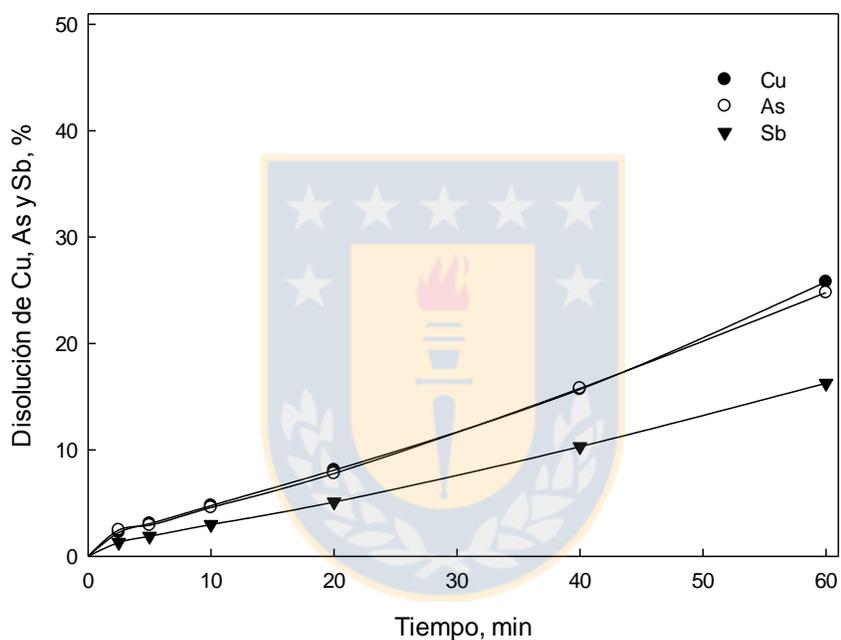


Figura 4. 6. Disolución de Tn-Tt en medio $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$. Condiciones iniciales: 180°C , $46\ \mu\text{m}$, $0.2\ \text{M}\ \text{H}_2\text{SO}_4$, $690\ \text{kPa}\ \text{O}_2$ y $800\ \text{rpm}$.

Se evaluó el comportamiento de la tenantita-tetrahedrita en presencia de FeSO_4 . La Figura 4.7 muestra como el FeSO_4 inicialmente aumenta la disolución de Sb, alcanzando un 30% en solo 10 min, en comparación al 3% sin FeSO_4 , resultando evidente el aumento en la cinética de disolución de Sb, sin embargo, al alcanzar una concentración de mayor a 20 ppm, la concentración comienza a descender, producto de la precipitación del Sb. Respecto del Cu, este evidencia el efecto cinético del Fe^{3+} de igual manera que la enargita.

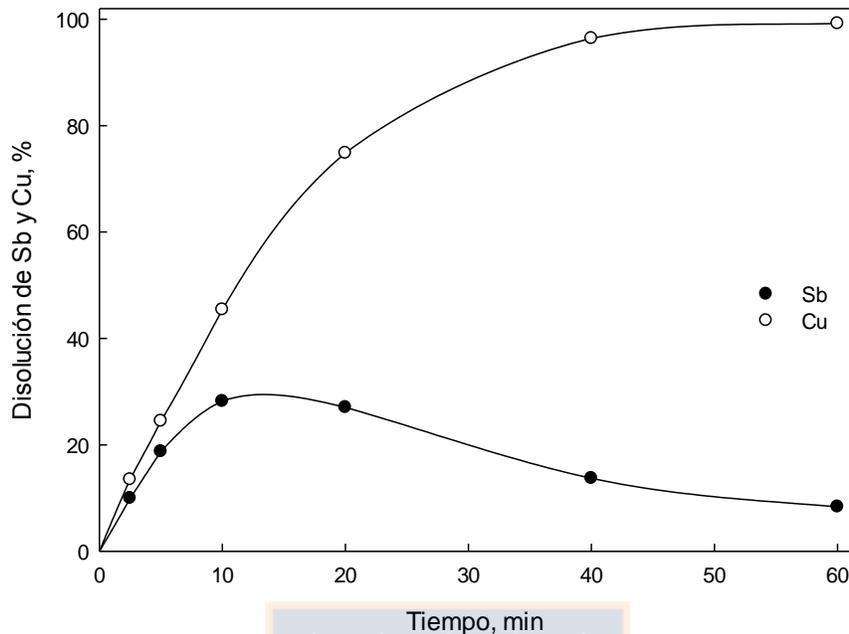


Figura 4. 7. Comportamiento del Sb y Cu en la disolución de Tn-Tt en medio $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$. Condiciones iniciales: 180°C , $46\ \mu\text{m}$, $0.009\ \text{M}\ \text{FeSO}_4$, $0.2\ \text{M}\ \text{H}_2\text{SO}_4$, $690\ \text{kPa}\ \text{O}_2$ y $800\ \text{rpm}$.

Terminada la prueba, con toda la tenantita-tetrahedrita disuelta, se observó la presencia de un precipitado anaranjado, el cual fue filtrado y analizado por DRX. Se encontró que el precipitado correspondía a una fase de Fe-Sb-O denominada tripuhyita, FeSbO_4 (Berlepsch *et al.*, 2003). La Figura 4.8 muestra el patrón difractométrico de la tripuhyita como única fase presente, donde se aprecia una clara cristalinidad del precipitado. La precipitación de tripuhyita ya había sido documentada por Dutrizac and Morrison (1984) al lixiviar tetrahedrita en medio $\text{FeCl}_3\text{-HCl}$ a 95°C , sin embargo, solo se obtuvo un precipitado de baja cristalinidad. Havlík (2008) al lixiviar tetrahedrita también en medio $\text{FeCl}_3\text{-HCl}$ entre 80 y 90°C , indicó que la concentración de Sb se mantenía bajo los $20\ \text{ppm}$ una vez iniciada la precipitación.

Dutrizac and Morrison (1984), proponen la precipitación de tripuhyita a través de la ecuación (4.1), propiciada por la oxidación de Sb^{3+} mediante Fe^{3+} , como lo muestra la ecuación (4.2). Sin embargo, podría estar involucrada otra reacción, relacionada con la oxidación del Fe^{2+} , a través de la acción catalizadora del Cu^{2+} , proveniente de la disolución de la tetrahedrita, tal como se muestra en la ecuación (4.3).

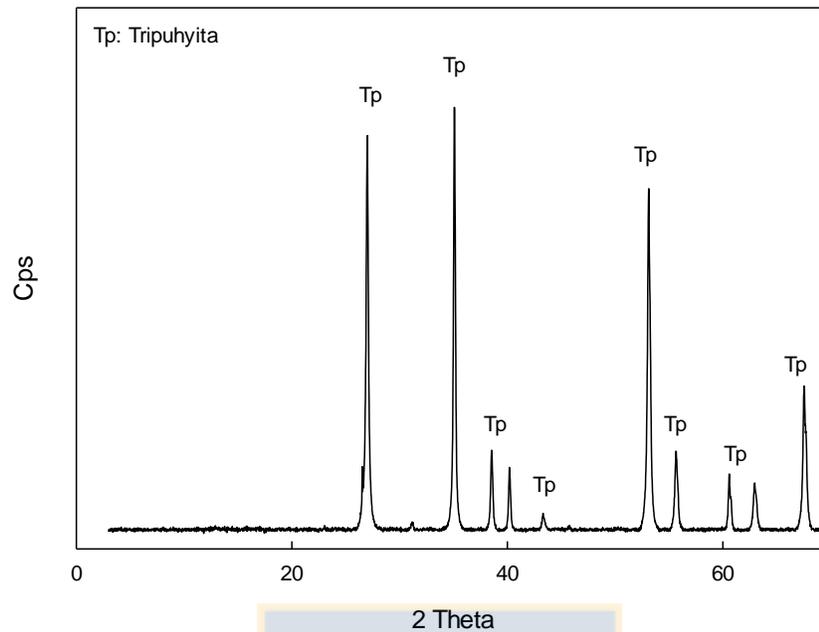


Figura 4. 8. Patrón difractométrico de la tripuyhita.



El precipitado de tripuyhita fue analizado por tamaño mediante un analizador de tamaño de partículas laser y en su morfología mediante un microscopio electrónico de barrido. La Figura 4.9, muestra la granulometría obtenida, que es muy fina con 100% $< 30 \mu\text{m}$ y un P_{80} de $10 \mu\text{m}$, mientras que las Figuras 4.10 y 4.11 muestran que el precipitado de tripuyhita tiene una morfología claramente granular, con granos de tamaño $\sim 1 \mu\text{m}$, los que forman agregados de mayor tamaño. Estos resultados son de importancia en el diseño de procesos de separación sólido-líquido, para la recuperación comercial y/o control ambiental del Sb.

La tripuyhita tiene aplicación comercial como catalizador en el proceso de amoxidación de hidrocarburos o monóxido de carbono (Tojo *et al.*, 2008).

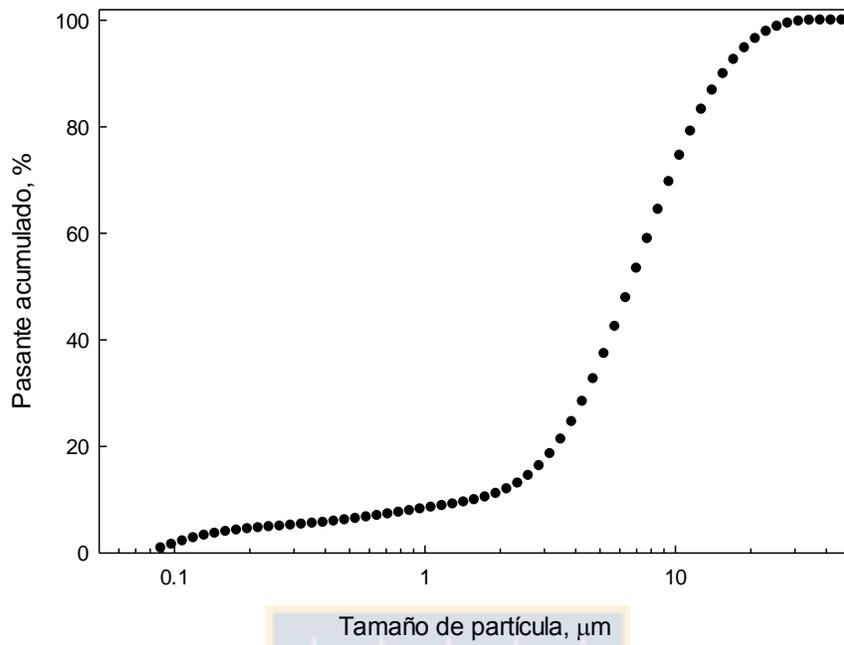


Figura 4. 9. Análisis granulométrico de la tripuhya.

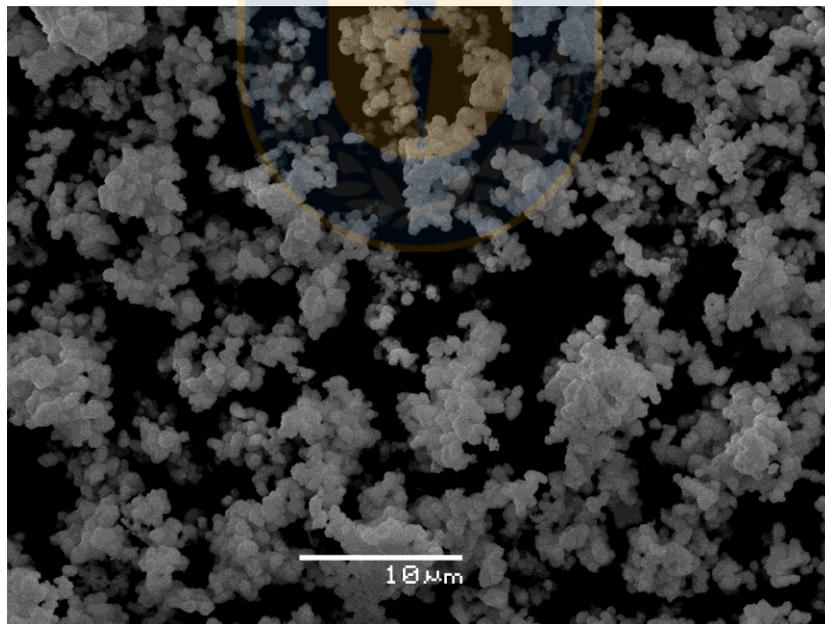


Figura 4. 10. Imagen SEM de la tripuhya (2,000 aumentos).

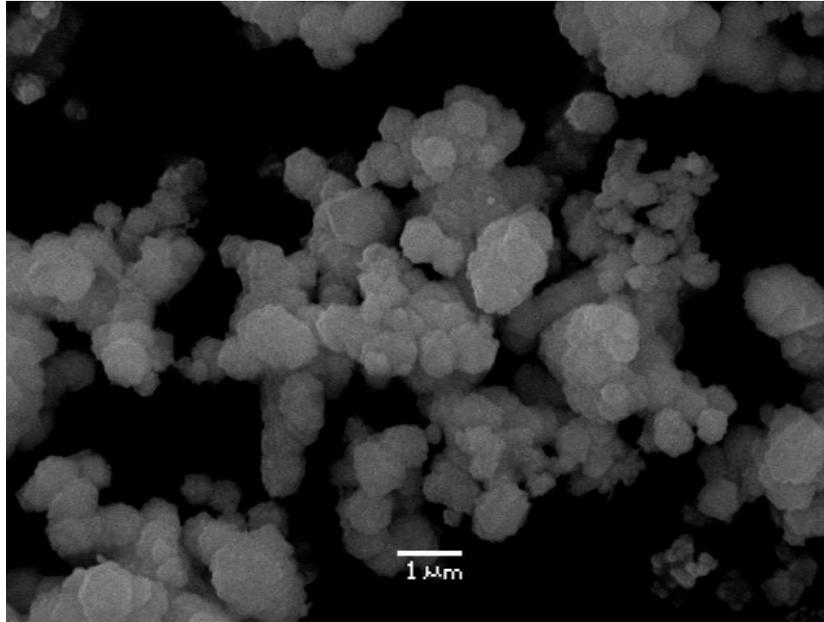


Figura 4. 11. Imagen SEM de la tripuyhita (10,000 aumentos).

Resumen de las pruebas preliminares

De los resultados obtenidos en estas pruebas preliminares podemos afirmar que la pirita y el FeSO_4 , tienen una influencia positiva en la disolución de enargita, logrando importantes aumentos, aun si se agregan cantidades muy pequeñas de Fe, aportado por las especies pirita o FeSO_4 .

Respecto de la disolución de la fase mineral tenantita-tetrahedrita, tenemos que ésta responde de manera similar que la enargita, sin embargo, el Sb disuelto, puede precipitar rápidamente en forma cristalina al introducir Fe en el sistema.

Por lo anterior, resulta importante investigar en detalle lo siguiente:

- La cinética de oxidación del FeSO_4 en medio $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$.
- La cinética de lixiviación de enargita en medio $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$.
- La cinética de lixiviación de enargita en medio $\text{FeS}_2\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$.

4.2. Cinética de oxidación de Fe^{2+} en medio $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$ y $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$

Las pruebas orientadas a la determinación de la cinética de oxidación del FeSO_4 se realizaron en el rango de condiciones experimentales en las que se realizará el estudio de la lixiviación a presión de enargita, de modo que los datos fueran útiles en la interpretación de los resultados de lixiviación.

4.2.1. Cinética de oxidación del FeSO_4 en medio $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$

Estas pruebas se realizaron en el rango de temperatura de 120 a 220 °C. Las condiciones iniciales fueron: 0.009 M de Fe, 690 kPa O_2 , 0.6 M de H_2SO_4 y 800 rpm. El tiempo total de reacción fue de 60 min, con toma de muestras intermedias a los 2.5, 5, 10, 20, 40 y 60 min. El porcentaje de oxidación del Fe^{2+} en función del tiempo se muestra en la Figura 4.12.

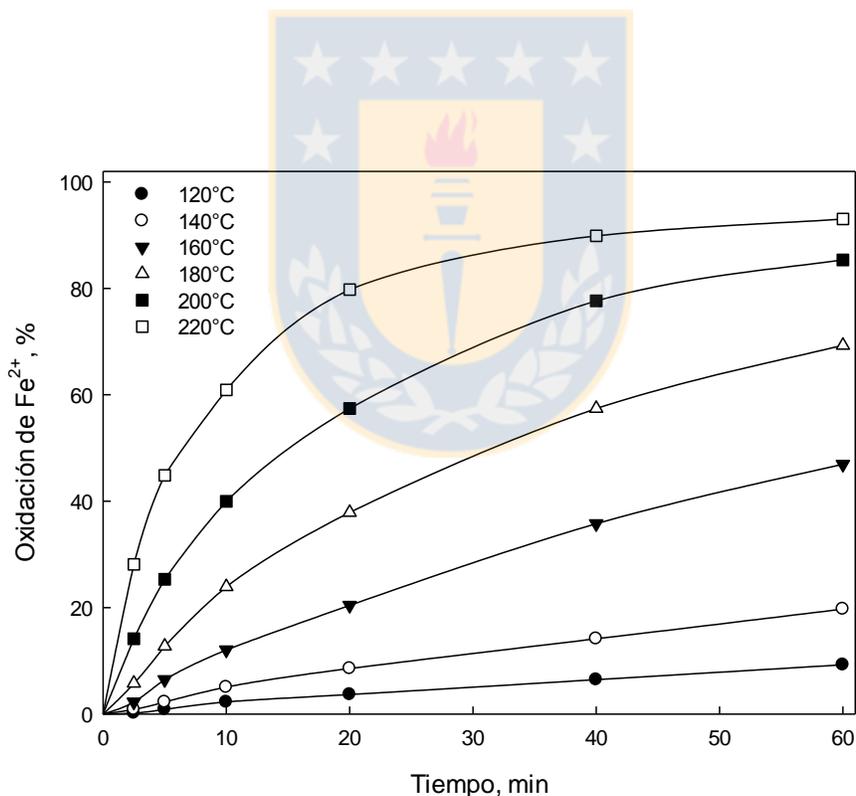


Figura 4. 12. Efecto de la temperatura en la oxidación de Fe^{2+} . Condiciones iniciales: 0.009 M de FeSO_4 , 690 kPa O_2 , 0.6 M de H_2SO_4 y 800 rpm.

De la figura se observa una clara dependencia de la velocidad de oxidación de Fe^{2+} , respecto de la temperatura. A 120°C , la reacción de oxidación es bastante lenta, alcanzando solo un 10% al cabo de 60 min. Este comportamiento nos ayuda a ratificar que no existe una importante oxidación de Fe^{2+} cuando se prepara la solución a temperatura ambiente, ni cuando es presurizada con O_2 para su ingreso al reactor. En el extremo contrario, con 2.5 min de reacción a 220°C , la oxidación alcanza un 28% y al cabo de 60 min, es de 93%.

Los datos experimentales se analizaron usando el modelo de segundo orden con respecto a la concentración de ion ferroso, que ha sido utilizada por numerosos investigadores (McBain, 1901; Ennos, 1913; Lamb and Elder, 1931; Belopol'skii and Urusov, 1948; McKay, 1957; Cornelius and Woodcock, 1958; Hotta and Suzuki, 1963; Keenan, 1969; Mathews and Robins, 1972; Van Niekerk, 1985; Plasket and Dunn, 1986; Verbaan and Crundwell, 1986; Vračar and Cerović, 1997 and Cheng, 2002) y presentado en la ecuación (4.4).

$$1/[\text{Fe}^{2+}] = k_T t \quad (4.4)$$

La Figura 4.14 muestra el ajuste del modelo en su forma integrada $[\text{Fe}^{2+}]^{-1} - [\text{Fe}^{2+}]_0^{-1}$ vs tiempo, en el rango de temperatura de 120 a 220°C .

Con las pendientes de las rectas de la Figura 4.13 se dibujó el gráfico de Arrhenius de la Figura 4.14 y se obtuvo un valor para la energía de activación de 80.1 kJ/mol . Se determinó el valor de la constante de velocidad de reacción $k_T = 7.38 \cdot 10^9 \exp(-80,069/RT) \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$, con $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ y T en K. Luego la oxidación de sulfato ferroso en medio H_2SO_4 se puede describir por ecuación (4.5).

$$-d[\text{Fe}^{2+}]/dt = k_T [\text{Fe}^{2+}]^2 \quad (4.5)$$

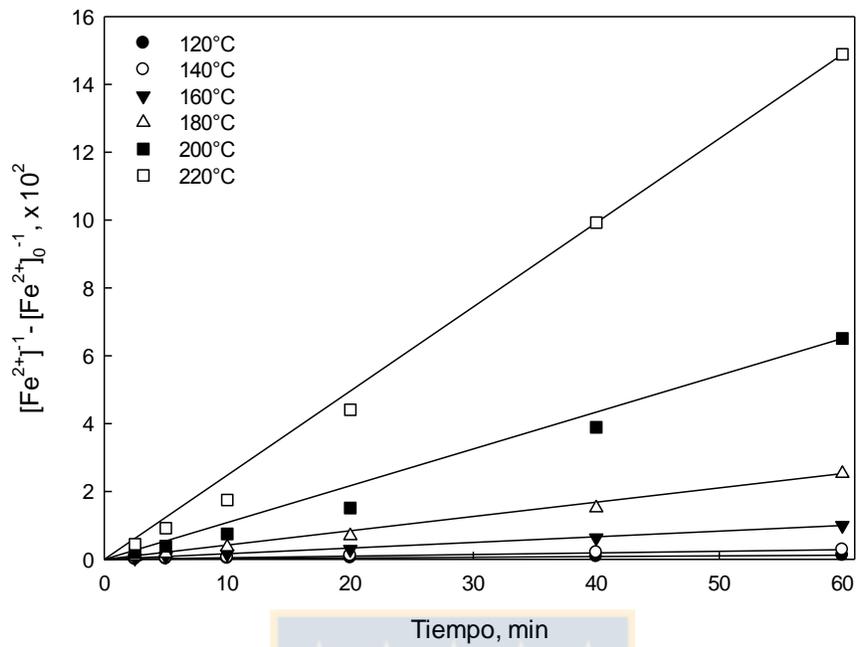


Figura 4. 13. Cinética de segundo orden, para la variación de la temperatura en la oxidación de Fe^{2+} en ausencia de CuSO_4 , en el rango 120 a 220°C.

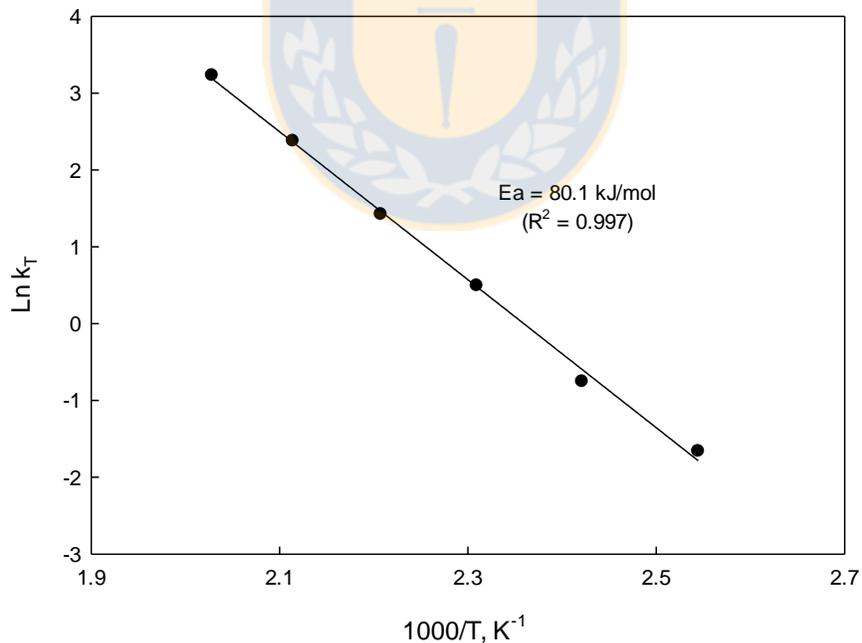


Figura 4. 14. Grafico de Arrhenius para la cinética de oxidación de Fe^{2+} en ausencia de CuSO_4 .

4.2.2. Cinética de oxidación del FeSO_4 en medio $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$

4.2.2.1. Efecto de la concentración CuSO_4

Considerando la información existente, referente al poder catalítico del cobre en la oxidación de Fe^{2+} se realizaron pruebas de oxidación de sulfato ferroso agregando sulfato cúprico a la solución desde 0.004 hasta 0.016 M de CuSO_4 , a una temperatura de 180°C . Los resultados se muestran en la Figura 4.15.

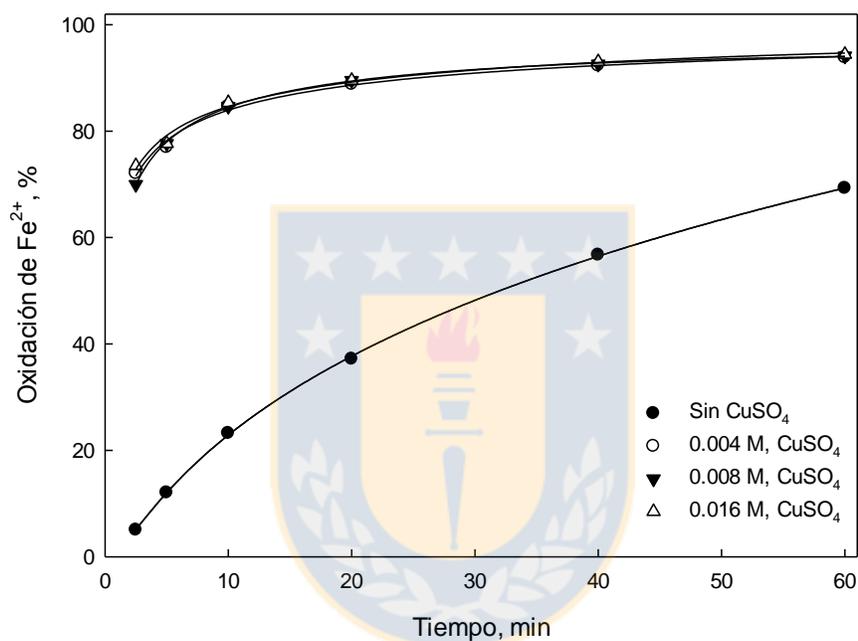


Figura 4. 15. Efecto de la concentración de CuSO_4 en la oxidación de Fe^{2+} . Condiciones iniciales: 180°C , 0.009 M de FeSO_4 , 690 kPa O_2 , 0.6 M de H_2SO_4 y 800 rpm.

De la Figura 4.15 se observa que la presencia de sulfato de cobre con una concentración de 0.004 M produce un notable aumento en la velocidad de oxidación del ion ferroso respecto de la condición sin Cu^{2+} . Mayores concentraciones de CuSO_4 no son necesarias puesto que el efecto catalítico adicional es despreciable.

4.2.2.2. Efecto de la velocidad de agitación

Se estudió el efecto de la velocidad de agitación en el sistema a 180°C, 0.009 M de FeSO₄, 0.008 M de CuSO₄, 690 kPa y 0.6 M de H₂SO₄. La Figura 4.16 muestra que la velocidad de agitación no presenta una gran variación en la velocidad de oxidación. Luego de 40 min de reacción, todas las curvas convergen al mismo porcentaje. Si bien, todos los reactivos se encuentran presentes en las mismas cantidades, un aumento en la agitación permitiría el ingreso de una cantidad mayor de oxígeno a la solución, estableciendo el equilibrio más rápidamente que a menor agitación.

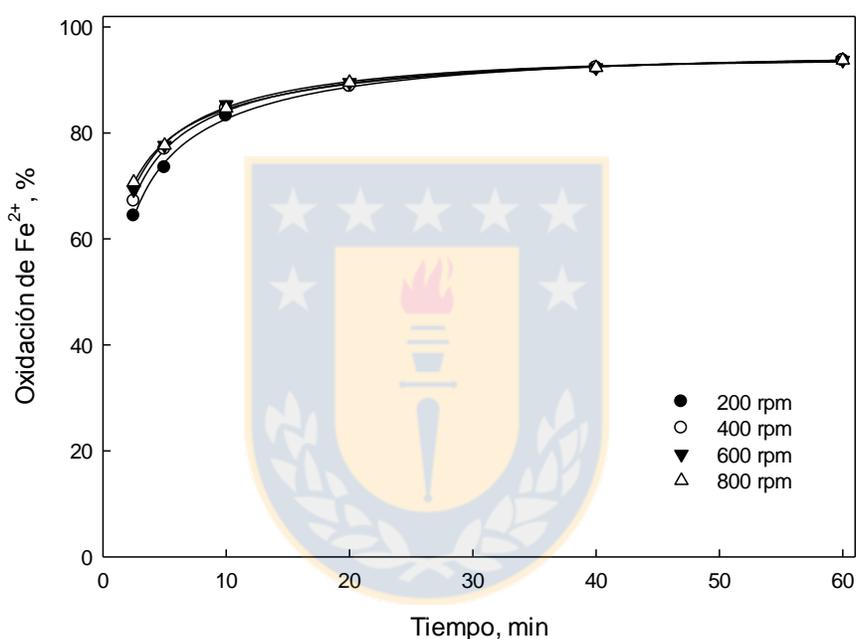


Figura 4. 16. Efecto de la agitación en la oxidación de Fe²⁺. Condiciones iniciales: 180°C, 0.009 M de FeSO₄, 0.008 M de CuSO₄, 690 kPa O₂ y 0.6 M de H₂SO₄.

Estos resultados indican que en la reacción no ocurre control por transferencia de masa, por lo tanto se propone un control para la oxidación de Fe²⁺ a Fe³⁺ por reacción química. Para favorecer esta situación se realizó el resto de las pruebas a una velocidad de agitación de 800 rpm.

4.2.2.3. Efecto de la temperatura

De la Figura 4.17 podemos ver que el efecto de la temperatura en la oxidación de ion ferroso es mucho menor, en presencia de CuSO_4 , que en ausencia de éste (ver Fig. 4.12). Este menor efecto de la temperatura debiera reflejarse en una disminución en la energía de activación respecto del caso sin Cu^{2+} .

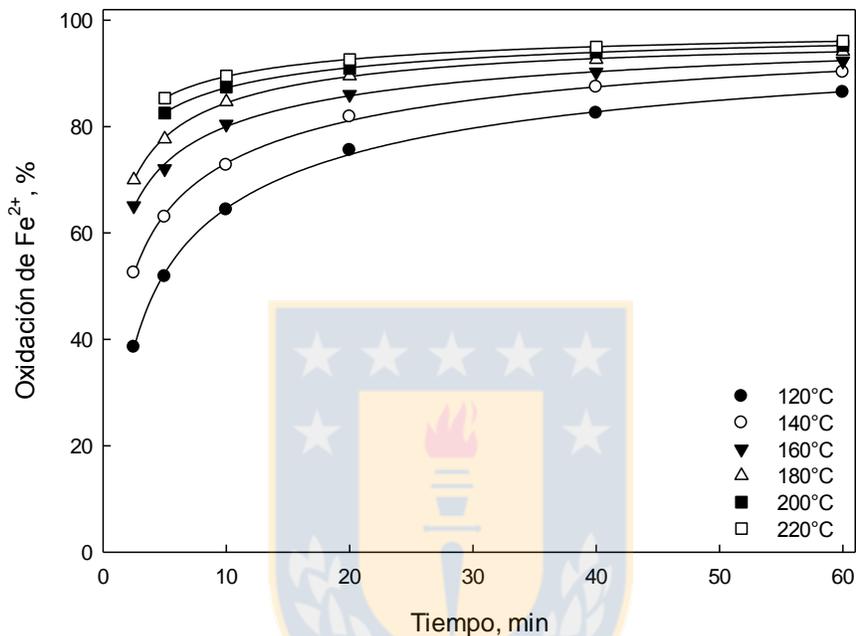


Figura 4. 17. Efecto de la temperatura en la oxidación de Fe^{2+} . Condiciones iniciales: 0.009 M de FeSO_4 , 0.008 M de CuSO_4 , 690 kPa O_2 , 0.6 M de H_2SO_4 y 800 rpm.

Para evaluar la cinética en este sistema inicialmente se aplicó el modelo de segundo orden propuesto en la ecuación (4.4), a los datos obtenidos a distintas temperaturas. Sin embargo, como se observa en la Figura 4.18, este modelo no logró un ajuste adecuado. Desviaciones al modelo de segundo orden en medio CuSO_4 ya habían sido documentadas por McKay (1957), Saprygin and Gusar (1974) y Chmielewski and Charewicz (1984) al trabajar a temperaturas sobre los 100°C. De acuerdo a esto, se evaluó empíricamente el ajuste del orden de reacción de acuerdo a la ecuación (4.6), donde n representa al orden respecto de Fe^{2+} .

$$-d[\text{Fe}^{2+}] / dt = k' [\text{Fe}^{2+}]^n \quad (4.6)$$

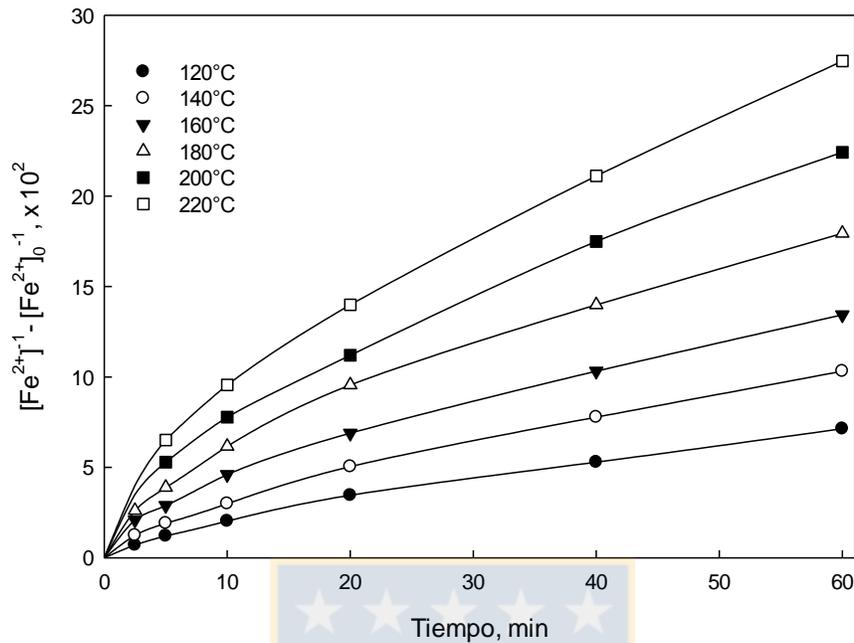


Figura 4. 18. Ajuste cinético de orden 2, para la variación de la temperatura en el sistema $CuSO_4-H_2SO_4-O_2$.

Realizado lo anterior, resultó apropiado un orden de reacción empírico de 2.8, como se observa en la ecuación integrada (4.7) y en la Figura 4.19, donde se observa un ajuste lineal para todas las temperaturas.

$$\frac{1}{[Fe^{2+}]^{1.8}} - \frac{1}{[Fe^{2+}]_0^{1.8}} = k_{ap} * t \quad (4.7)$$

En términos de las variables estudiadas; PO_2 y $[H_2SO_4]$, es posible plantear una dependencia en la cinética de reacción, tal como se muestra en la ecuación (4.8).

$$k_{ap} = k PO_2^p [H_2SO_4]^q \quad (4.8)$$

La gráfica de Arrhenius se muestra en la Figura 4.20, obteniendo un valor para la energía de activación de 36.3 kJ/mol con un buen ajuste en el rango de temperatura evaluado, en este caso ($R^2 = 0.999$), según el modelo planteado en la ecuación (4.7).

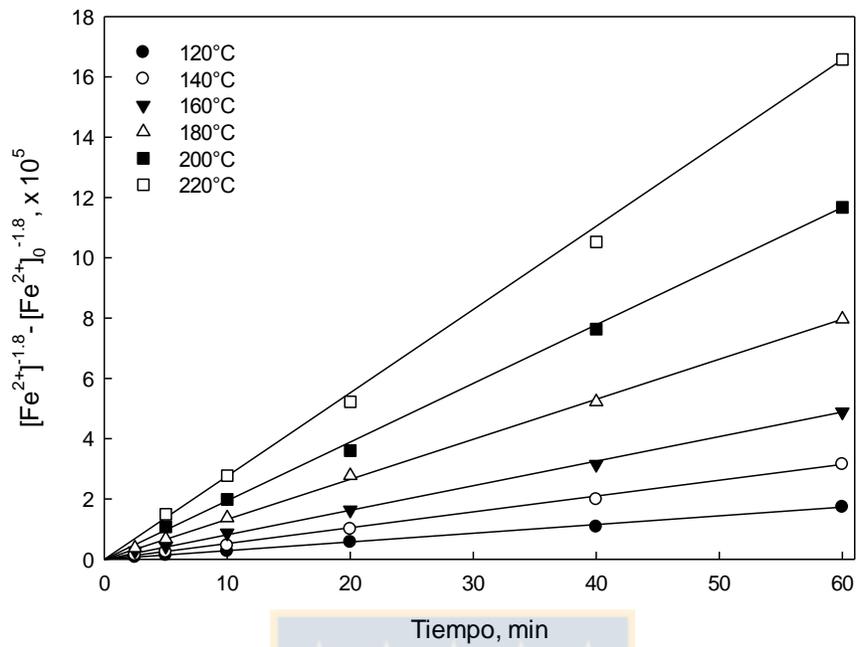


Figura 4. 19. Ajuste cinético de orden 2.8, para la variación de la temperatura en el sistema $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$.

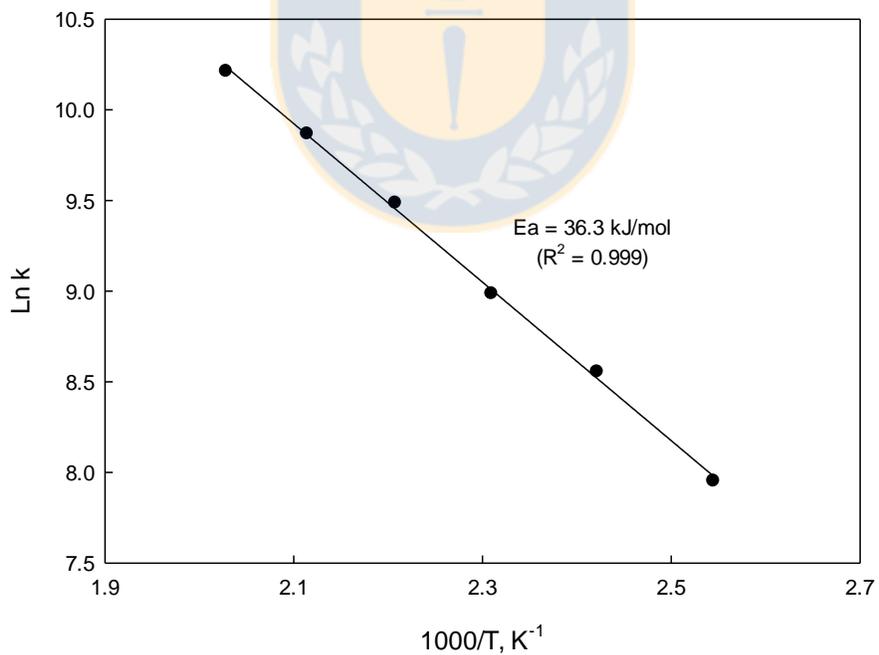


Figura 4. 20. Gráfica de Arrhenius para el sistema $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$.

4.2.2.4. Efecto de la presión parcial de O₂

El efecto de la presión parcial de oxígeno fue evaluado entre 345 y 1379 kPa a 180°C. De la Figura 4.21 se aprecia que el mayor incremento en el porcentaje de Fe²⁺ oxidado, ocurre cuando comienza la reacción, existiendo una diferencia de 21% entre la prueba a 345 kPa y la de 1379 kPa, durante los primeros 2.5 min. Aplicando el modelo cinético descrito en la ecuación (4.7) para la oxidación de Fe²⁺ y graficado en la Figura 4.22, se observa que el efecto de la presión parcial de oxígeno sigue el modelo, mostrando una buena linealidad en el rango de presiones evaluado. Posteriormente, a través de la Figura 4.23 podemos calcular el orden de reacción de la presión parcial de O₂. De la pendiente de la Fig. 4.23 se obtuvo un valor de 0.95 para el orden de reacción con respecto a la presión parcial de O₂, con un ajuste de R² = 1.000, para los datos experimentales evaluados en el rango entre 345 y 1379 kPa de O₂. Cabe señalar, que de todos los trabajos revisados, con o sin Cu en el sistema, el orden de reacción de PO₂ o [O₂] en el sistema, es igual a 1. En función de los datos y los antecedentes bibliográficos, se considerará un orden de reacción igual a 1 para la variación de la presión parcial de O₂.

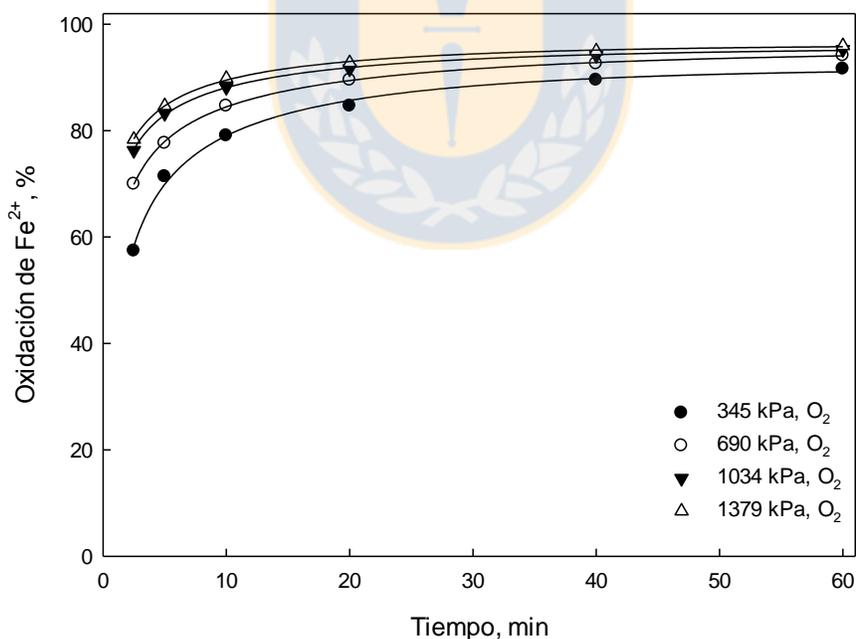


Figura 4. 21. Efecto de la presión parcial de O₂ en la oxidación de Fe²⁺. Condiciones iniciales: 180°C, 0.009 M de FeSO₄, 0.008 M de CuSO₄, 0.6 M de H₂SO₄ y 800 rpm.

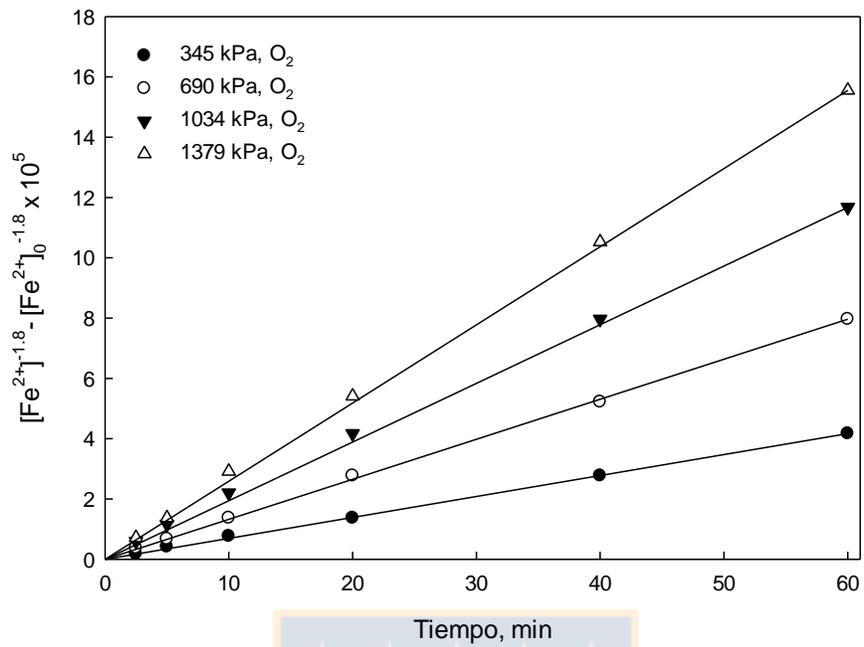


Figura 4. 22. Ajuste cinético para la variación de la presión parcial de O₂.

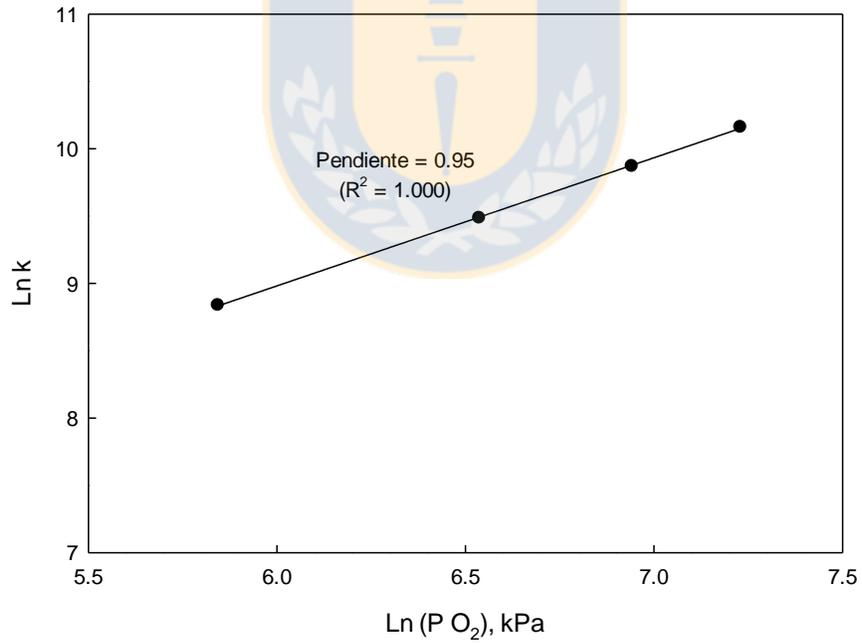


Figura 4. 23. Ln k vs Ln P O₂.

4.2.2.5. Efecto de la concentración de H₂SO₄

El efecto de la concentración de H₂SO₄ fue evaluado entre 0.015 y 1.2 M a 180°C. La influencia de ésta variable fue graficada en la Figura 4.24.

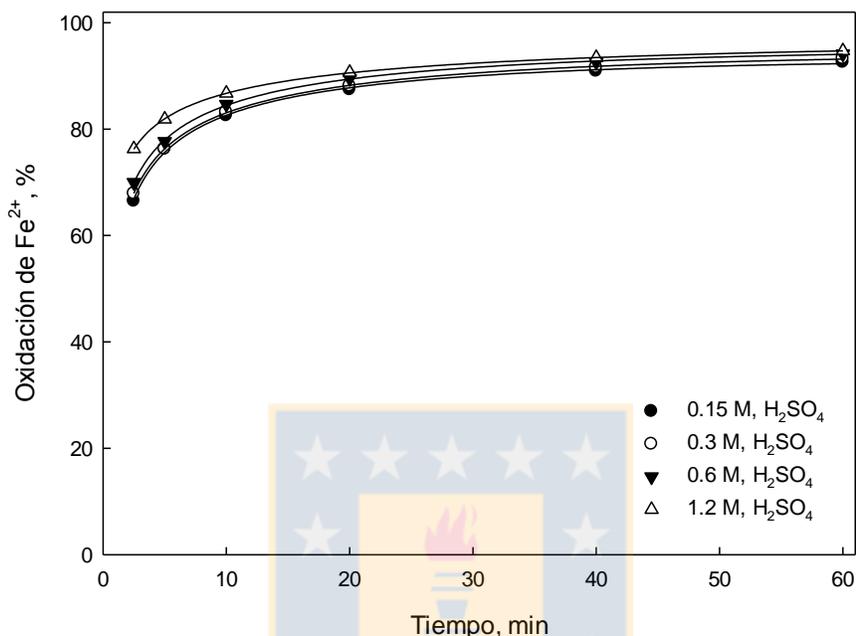


Figura 4. 24. Efecto de la concentración de H₂SO₄ en la oxidación de Fe²⁺. Condiciones iniciales: 180°C, 0.009 M de FeSO₄, 0.008 M de CuSO₄, 690 kPa O₂ y 800 rpm.

Como se puede ver en la Figura 4.24, la concentración de ácido en el rango 0.15 a 1.2 M tiene un efecto leve en la velocidad de oxidación del ion ferroso. Sin embargo, debe mencionarse que al disminuir la cantidad de H₂SO₄ en el sistema a valores menores a 0.15 M (pH 0.8) comenzó la precipitación de un compuesto de hierro. En una prueba efectuada sin adición de ácido sulfúrico la cantidad de precipitado de hierro fue abundante. El precipitado fue identificado mediante análisis por DRX como hematita (Fe₂O₃). Esta reacción de precipitación está dada por siguiente ecuación (4.9).



El ajuste de la ecuación (4.7) a los datos experimentales a distintas concentraciones de ácido sulfúrico se muestra en la Figura 4.25 y el gráfico de sus pendientes en la Figura 4.26. De esta última figura se obtiene un orden de reacción positiva de 0.30 con un R² igual a 0.996. El análisis mineralógico de la hematita se pueden observar en los anexos.

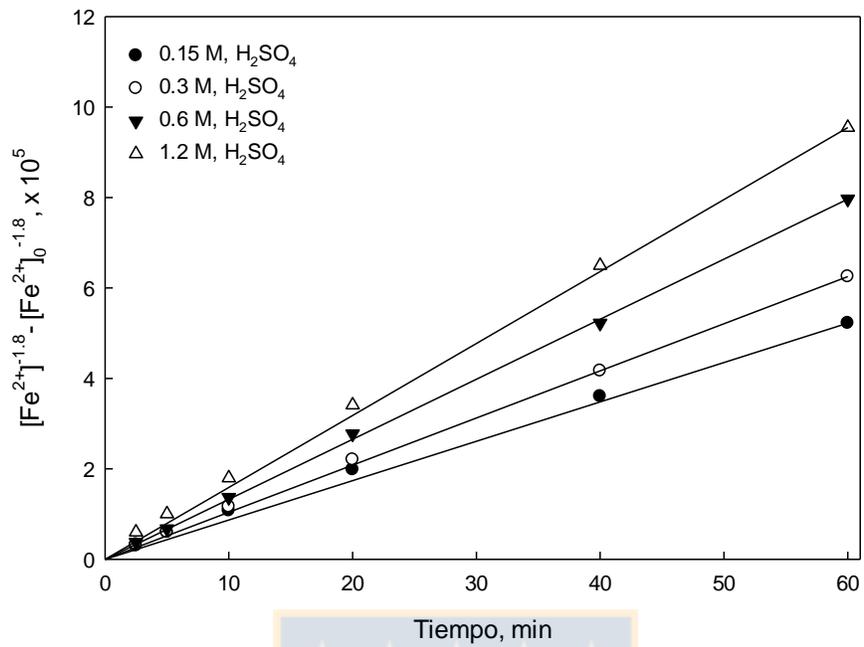


Figura 4. 25. Ajuste cinético para la variación de la concentración de H_2SO_4 .

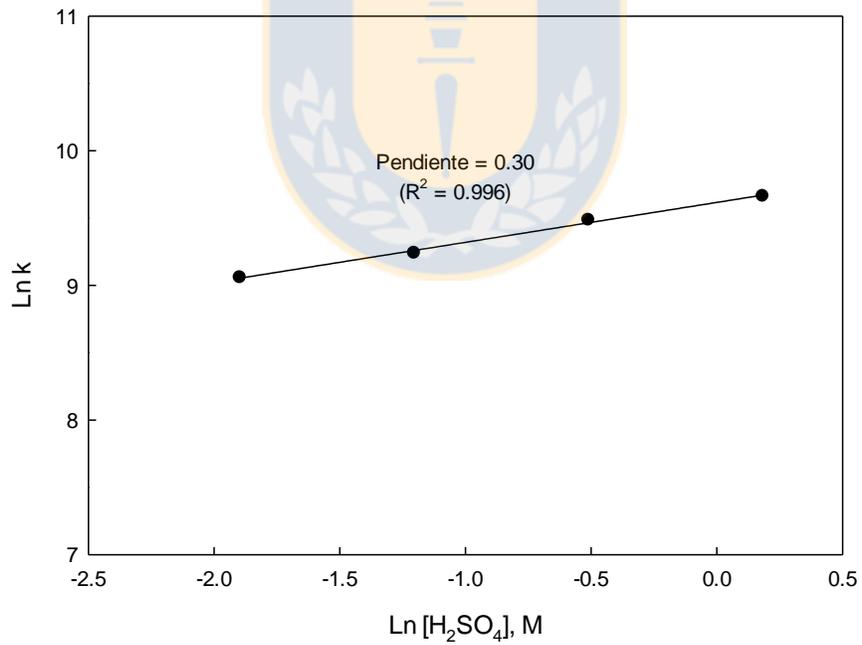


Figura 4. 26. $\text{Ln } k$ vs $\text{Ln } [\text{H}_2\text{SO}_4]$.

4.2.2.6. Efecto de sólidos inertes

Se estudió el efecto que podría tener la adición de sólidos inertes en la cinética de oxidación del ion ferroso. Los sólidos utilizados para este set de pruebas fueron vidrio Pyrex® y alúmina (grado pro análisis), clasificados a un tamaño medio de 64 μm . La masa agregada fue de 2 grs y la temperatura de 140°C.

Los resultados se presentan en la Figura 4.27. De ellos es posible concluir que los sólidos inertes no tienen ningún efecto en la cinética de oxidación del ion ferroso. Se realizaron análisis DRX de los sólidos originales y sus residuos, con el propósito de observar cambios estructurales o la formación de precipitados. Se observó que solo en el residuo de alúmina existe un pequeño porcentaje de cambio estructural hacia alúmina-beta, posiblemente influenciado por las condiciones de temperatura impuestas en el sistema. Los análisis mineralógicos de los residuos se pueden observar en los anexos.

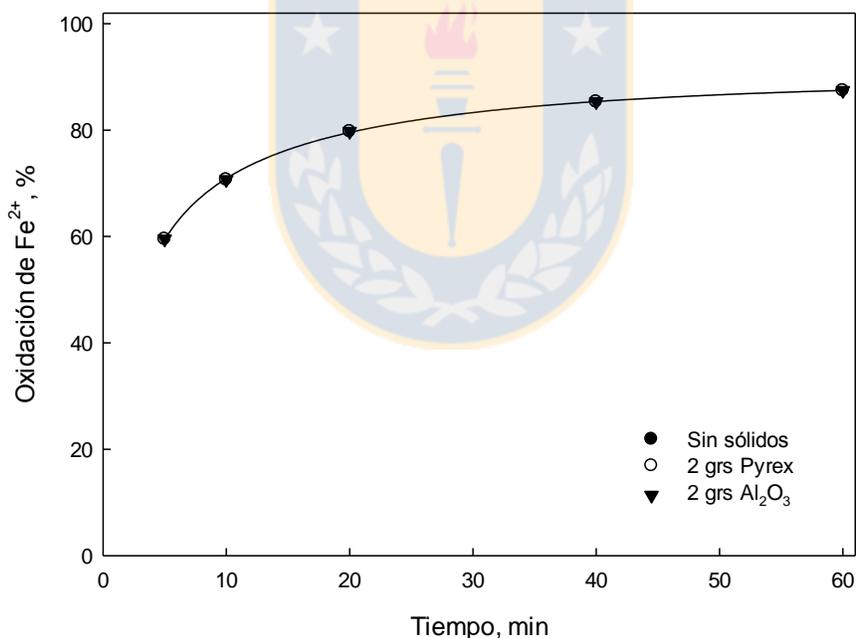


Figura 4. 27. Efecto de la adición de sólidos inertes en la oxidación de Fe^{2+} . Condiciones iniciales: 140°C, 0.009 M de FeSO_4 , 0.008 M de CuSO_4 , 690 kPa O_2 , 0.6 M de H_2SO_4 y 800 rpm.

4.2.2.7. Modelo cinético para la oxidación de Fe^{2+} en medio $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$

De acuerdo a los datos obtenidos de las variables estudiadas, podemos determinar un modelo empírico que ajuste la cinética de oxidación de Fe^{2+} , catalizada por CuSO_4 en condiciones ácido-oxidantes en el rango de temperatura 120 a 220°C. En términos de las demás variables estudiadas y sus respectivos ordenes. La constante cinética puede escribirse como:

$$k_{ap} = k \text{ PO}_2 [\text{H}_2\text{SO}_4]^{0.3} \quad (4.10)$$

Finalmente, integrando se determina la ecuación cinética final. Donde $E_a = 36500 \text{ J mol}^{-1}$ y $k = 2.7 \cdot 10^5 \text{ mol}^{-2.1} \text{ kPa}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

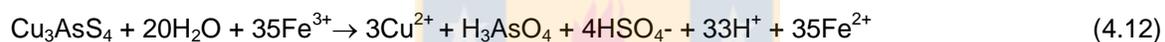
$$\frac{1}{[\text{Fe}^{2+}]^{1.8}} - \frac{1}{[\text{Fe}^{2+}]_0^{1.8}} = k \text{ PO}_2 [\text{H}_2\text{SO}_4]^{0.3} \exp\left(\frac{-36.500}{8.314 \cdot T}\right) \cdot t \quad (4.11)$$



4.3. Cinética de lixiviación a presión de enargita en medio $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$

En esta sección se estudiarán las variables que afectan la cinética de disolución de la enargita en medio $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$ en un reactor autoclave a temperaturas entre 140 a 200°C, con el propósito obtener una ecuación cinética que considere el efecto de las variables: concentración inicial de FeSO_4 , CuSO_4 y H_2SO_4 , presión parcial de oxígeno, temperatura y tamaño de partícula.

Como se analizó en la sección anterior (4.2), el CuSO_4 produce un efecto catalizador en la reacción de oxidación del Fe^{2+} , disminuyendo la energía de activación del sistema. Por lo tanto en la lixiviación a presión de enargita en medio $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$, el Cu^{2+} producido por la reacción de lixiviación debería catalizar la oxidación del ion ferroso a férrico, favoreciendo la disolución férrica del mineral. En las ecuaciones (4.12) y (4.13), se plantean posibles reacciones para la disolución de enargita con Fe^{3+} con la formación de S elemental y HSO_4^- respectivamente.



4.3.1. Efecto del tamaño de partícula y morfología.

Se evaluó la disolución de 1.0 grs de Enargita 2 para 4 tamaños de partículas (46, 64, 91 y 128 μm). La Figura 4.28 muestra claramente el aumento de la cinética al disminuir el tamaño de las partículas. Comportamiento relacionado directamente al aumento de la superficie de reacción de la enargita.

Adicionalmente se realizaron pruebas para determinar la morfología del sólido y su evolución durante la disolución. Así como también, verificar la posible presencia de sólidos adheridos en la superficie, como azufre elemental de acuerdo a la ecuación (4.13). Se realizaron 4 pruebas con 2.0 grs de Enargita 2 de tamaño medio 46 μm . Las condiciones de estas pruebas se indican en la Tabla 4.4.

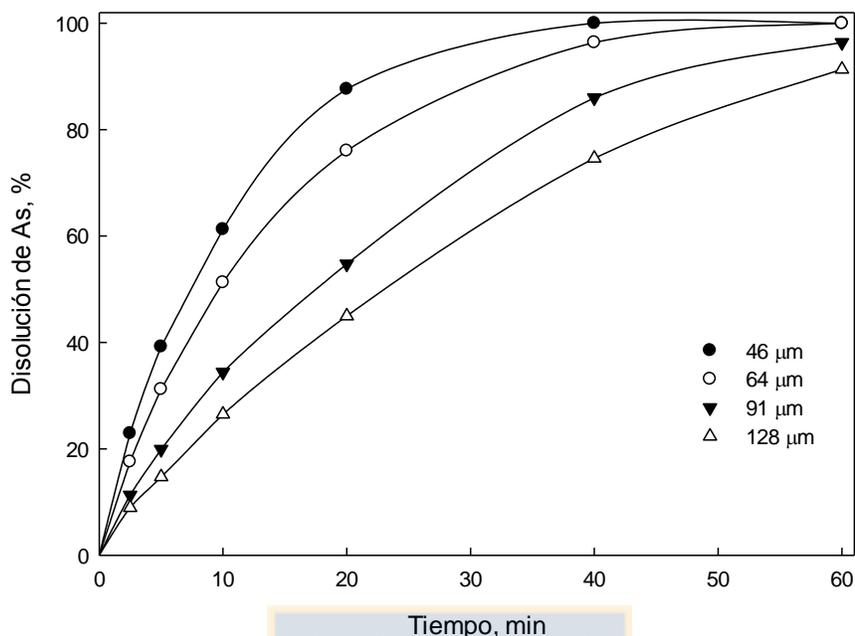


Figura 4. 28. Efecto del tamaño de partícula en la disolución de Enargita 2. Condiciones iniciales: 180°C, 690 kPa O₂, 0.009 M FeSO₄, 0.6 M H₂SO₄ y 800 rpm.

Tabla 4. 4. Pruebas de lixiviación de enargita con y sin FeSO₄.

Prueba	Tiempo, min	FeSO ₄ , M	H ₂ SO ₄ , M	P O ₂ , kPa	T, °C	Agitación, RPM
1	60	-	0.6	690	180	800
2	5	0.009	0.6	690	180	800
3	20	0.009	0.6	690	180	800
4	40	0.009	0.6	690	180	800

Las imágenes SEM de los residuos de estas pruebas y de la Enargita 2 original se pueden observar en las Figuras 4.29 a 4.33.

La Figura 4.29, muestra la imagen SEM de la Enargita 2 en su estado original, es decir tamizada entre las mallas de tamaños 38 y 53 μm (46μm promedio). Como se observa en esta figura muchas partículas superan los 53 μm en longitud, esto se explica debido a que las partículas pasan a través de la malla del tamiz por su sección más delgada. Más adelante se mostrarán los resultados del análisis granulométrico mediante difracción laser.

La Figura 4.30, muestra los resultados de la Prueba 1, es decir, la lixiviación de Enargita 2 en soluciones de H_2SO_4 , sin la presencia de $FeSO_4$. Esta prueba fue realizada bajo las mismas condiciones que utilizó Padilla *et al.*, (2008). Si bien no se observa una importante disminución en el tamaño de las partículas, se puede observar claramente cómo avanza la disolución a través de los planos de la enargita, sin embargo también se observan superficies lisas, en donde la disolución parece más bien regular.

En las Figuras 4.31 a 4.33, se puede observar el avance de la reacción. Se observan texturas superficiales mixtas, en referencia a las superficies rugosas y superficies muy lisas. En cuanto al tamaño de las partículas, se aprecia una disminución del diámetro promedio, indicando un proceso de disolución mediante disminución del tamaño de partícula sin formación de sólidos.

Si bien estos resultados son claros en términos de la textura de las superficies de las partículas, no se aprecian claramente los cambios de tamaño de éstas. Para verificar la disminución del diámetro en el tiempo, se realizó un análisis granulométrico mediante difracción laser a la Enargita 2 original y a los residuos de las Pruebas 2, 3 y 4. Los resultados de los análisis se muestran en la Tabla 4.5, a través de sus parámetros D_{80} , D_{50} y D_{10} .

Tabla 4. 5. Parámetros granulométricos del concentrado de Enargita 2 de 46 μm .

Parámetro	Tamaño de partícula, μm			
	0 min	5 min	20 min	40 min
D_{10}	24.3	22.7	20.2	17.6
D_{50}	49.9	46.3	40.2	35.4
D_{80}	69.9	65.9	57.5	50.7

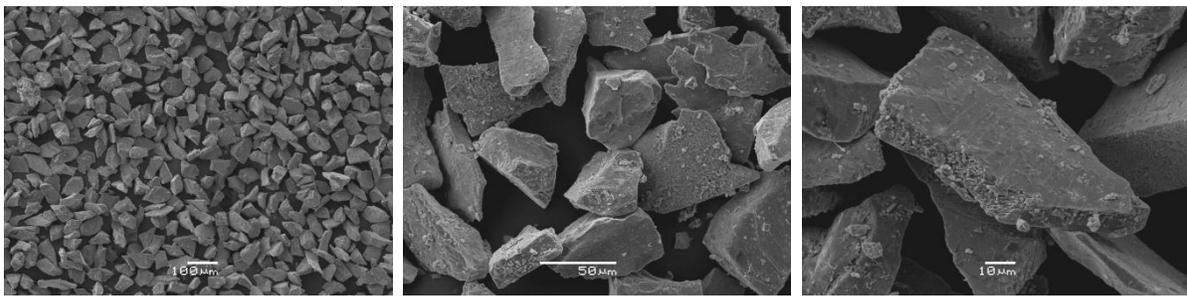


Figura 4. 29. Enargita original.

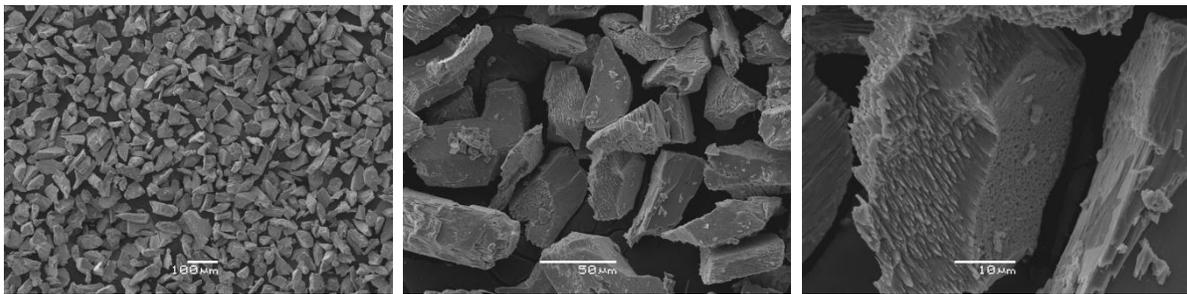


Figura 4. 30. Prueba 1. Residuo de enargita en medio $H_2SO_4-O_2$ (60 min).

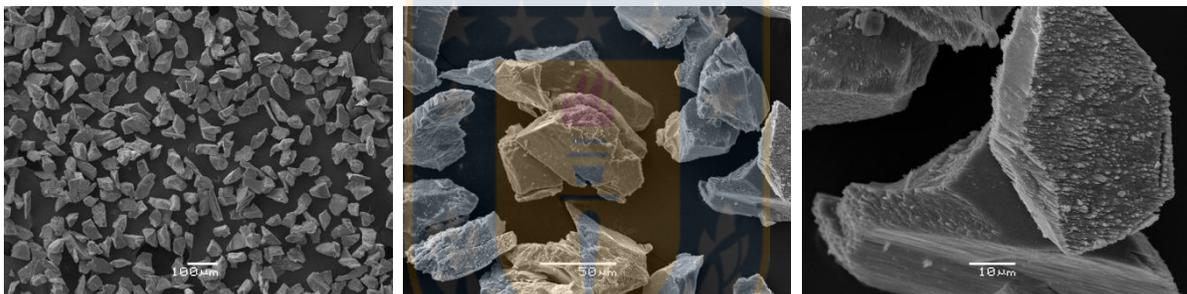


Figura 4. 31. Prueba 2. Residuo de enargita en medio $FeSO_4-H_2SO_4-O_2$ (5 min).

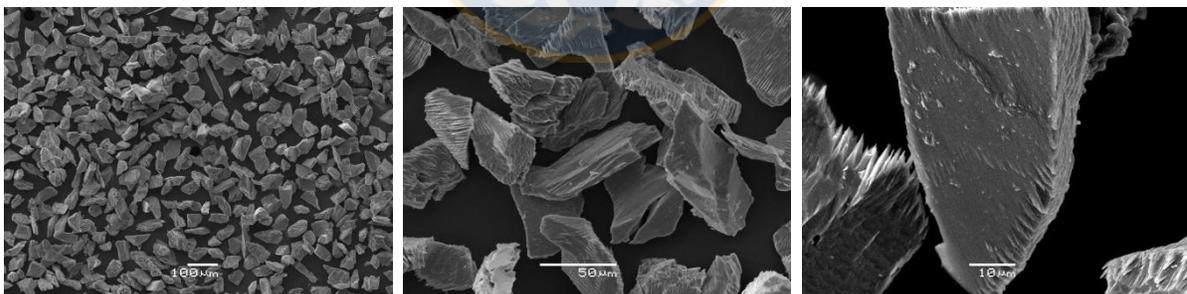


Figura 4. 32. Prueba 3. Residuo de enargita en medio $FeSO_4-H_2SO_4-O_2$ (20 min).

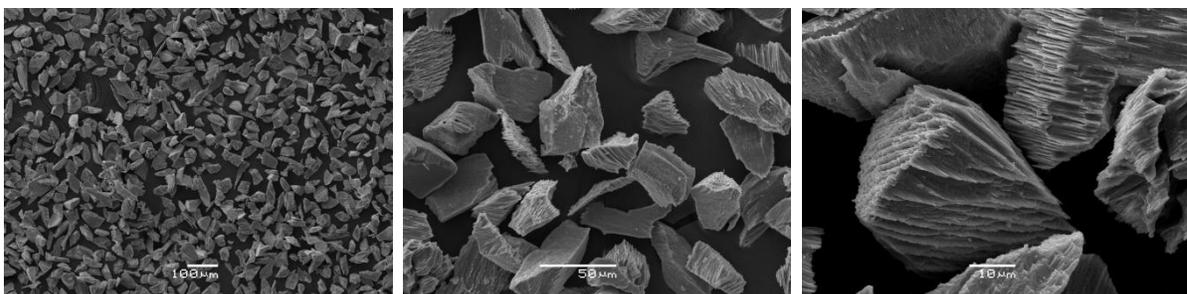


Figura 4. 33. Prueba 4. Residuo de enargita en medio $FeSO_4-H_2SO_4-O_2$ (40 min).

Los análisis muestran que no solo existen tamaños entre 38 y 53 μm , sino que existe una distribución de tamaños que van desde los $\sim 90 \mu\text{m}$ a tamaños $< 1 \mu\text{m}$ (ver anexo de análisis granulométrico por difracción laser de los concentrados). Sin embargo, lo más importante es la clara disminución de la granulometría a medida que avanza la reacción.

Durante el análisis más detallado del residuo de la prueba 3, se identificaron pequeños glóbulos de azufre, los cuales se pueden ver en las Figuras 4.34 y 4.35. Al parecer, al ser tan pequeños $\sim 1 \mu\text{m}$ y espaciados entre sí, la presencia de los glóbulos no dificultaría la disolución de la enargita. Cabe señalar que la formación de glóbulos de azufre, ya había sido documentada por Dutrizac and Morrison (1984), en la disolución de $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, a 95°C en medio $\text{FeCl}_3\text{-HCl}$.

Por otra parte, en la extracción de soluciones de los experimentos, se observó que solo las soluciones finales (cuando se completaba la reacción en un 100%), mostraban un aspecto translucido, mientras que las soluciones extraídas a tiempos menores a la disolución total presentaban gran turbiedad.

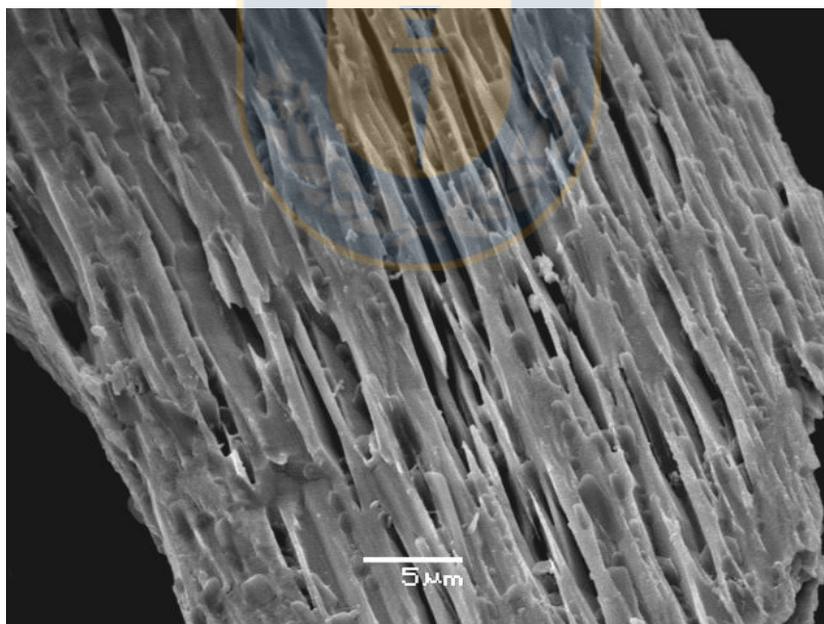


Figura 4. 34. Enargita lixiviada (imagen 1) a 180°C , 690 kPa O_2 , $0.6 \text{ M de H}_2\text{SO}_4$ y 0.009 M FeSO_4 .

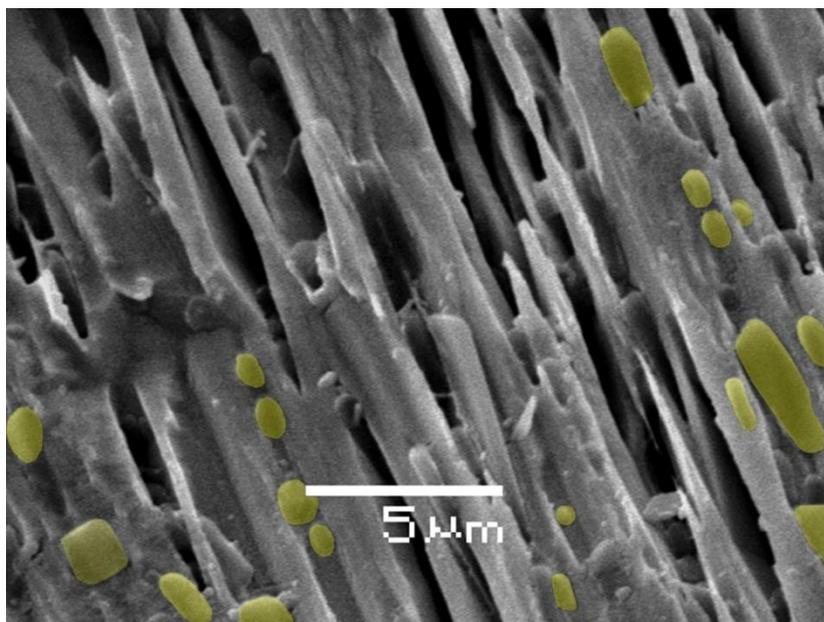


Figura 4. 35. Enargita lixiviada (imagen 2) a 180°C, 690 kPa O₂, 0.6 M de H₂SO₄ y 0.009 M FeSO₄.

Con el propósito de aclarar este fenómeno se hicieron pruebas a 180 °C con 4.0 grs de Enargita 2, pero esta vez se tomaron muestras líquidas cada 5 min, estas fueron filtradas con un filtro de celulosa de 0.2 μm. La Figura 4.36 muestra la coloración que tuvieron los sólidos filtrados de acuerdo al tiempo de reacción en el reactor. Se observa claramente como la solución se va empobreciendo en partículas sólidas a medida que avanza el tiempo.

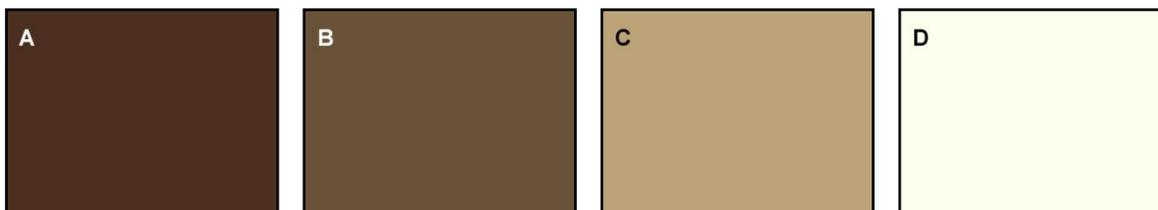


Figura 4. 36. Coloración de los sólidos retenidos en el filtro. A: desde 5 a 40 min, B: 45 min, C: 50 min, D: desde los 55 min. Condiciones iniciales: 180°C, 690 kPa O₂, 4.0 grs Cu₃AsS₄, 0.6 M de H₂SO₄ y 0.009 M FeSO₄.

El análisis por DRX de los sólidos retenidos en el filtro para muestras de solución obtenidas durante los primeros 40 min de reacción se muestra en la Figura 4.37. El patrón difractométrico se ajusta a la estructura del azufre (S_8), además, su color marrón y rango de temperatura, se identifican bien con el azufre polimérico de cadenas largas. Los residuos obtenidos desde los 55 min, no registran señal difractométrica, posiblemente debido a la presencia de HSO_4^- en vez de S elemental, en relación a la ecuación propuesta (4.12).

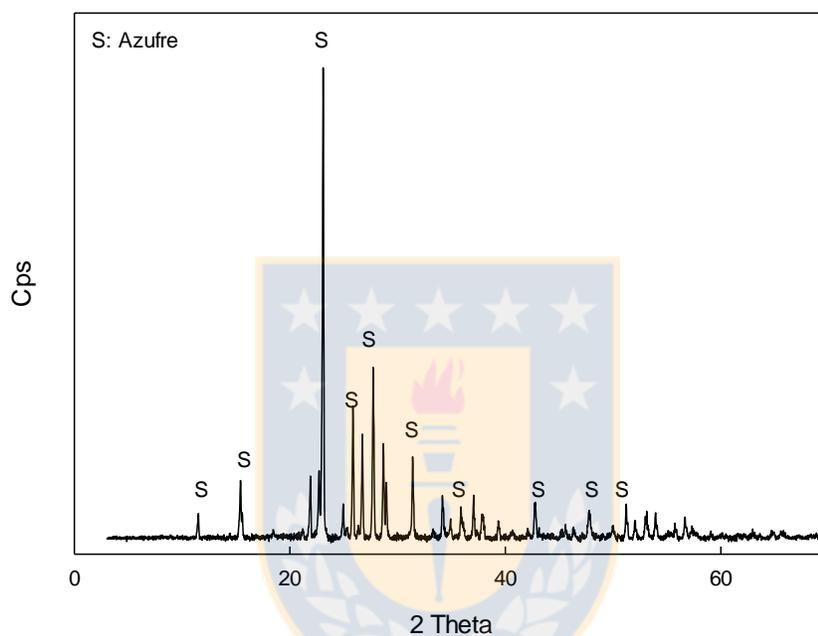


Figura 4. 37. Patrón difractométrico de los sólidos filtrados.

De acuerdo a estos antecedentes, es posible que la primera reacción que ocurre en la disolución de enargita resulte en la formación de S^0 , según la ecuación (4.13), para luego dar paso a una transformación del azufre elemental en HSO_4^- . La formación de HSO_4^- en lugar de SO_4^{2-} , estaría justificada debido al pH de la solución, el cual para una concentración de 0.6 M H_2SO_4 , es de pH 0.21.

4.3.2. Efecto de la temperatura

La Figura 4.38 muestra los resultados realizados en duplicado para el efecto de la temperatura. De la figura se observa que al ingresar una concentración de 0.009 M de $FeSO_4$ en el sistema, en solo 20 min se obtienen disoluciones 85% a 180°C y 98% a 200°C.

Se puede apreciar que la temperatura tiene un rol mucho más importante cuando se ingresa FeSO_4 , lo cual deberá verse reflejado en la energía de activación aparente del sistema $\text{Cu}_3\text{AsS}_4\text{-FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$.

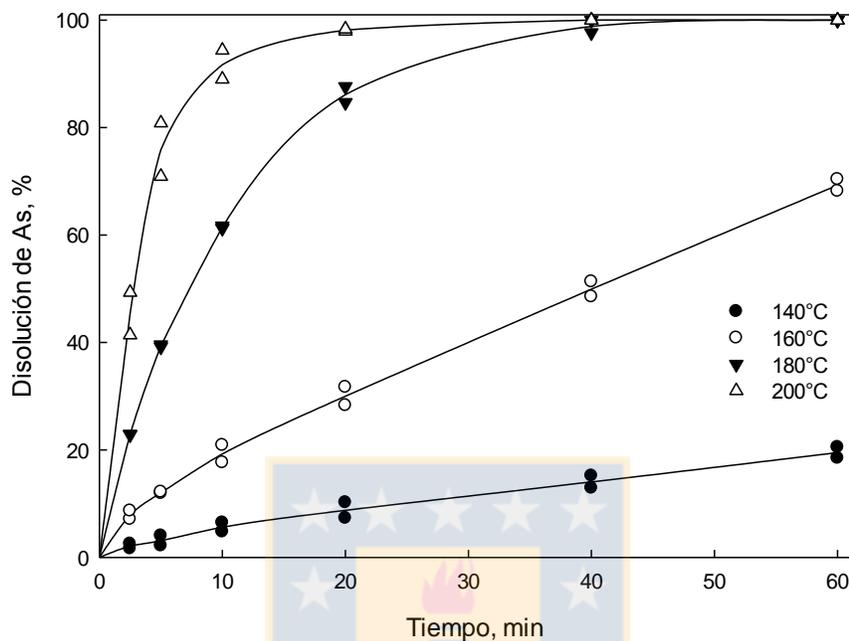


Figura 4. 38. Efecto de la temperatura en la disolución de Cu_3AsS_4 . Condiciones iniciales: 690 kPa O_2 , 46 μm , 0.009 M FeSO_4 , 0.6 M H_2SO_4 y 800 rpm.

4.3.3. Efecto de la concentración de CuSO_4

En este caso, el avance de la reacción se determinó desde la concentración de As, lo que facilitó la evaluación del efecto de la adición de CuSO_4 . Como se vio en el capítulo anterior, el Cu^{2+} acelera la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} , lo que produce un aumento en la disolución de enargita, debido a la mayor concentración Fe^{3+} disponible. Sin embargo, de la Figura 4.39 podemos observar que la adición de 0.008 M CuSO_4 no afecta la disolución de enargita, tanto en presencia como en ausencia de FeSO_4 en la solución de lixiviación.

Esto indica que el Cu^{2+} producido por la disolución de enargita es suficiente para catalizar la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} y no es necesario agregar CuSO_4 a la solución. Luego podemos decir que no existe influencia de esta variable y su orden de reacción es cero.

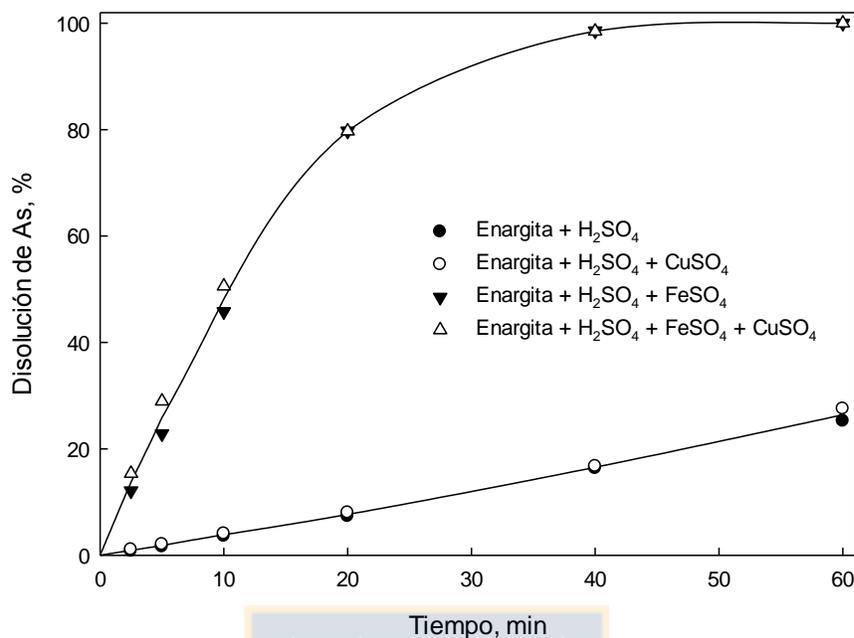
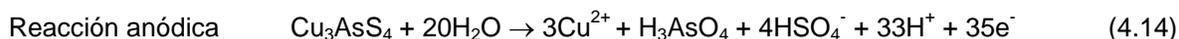


Figura 4. 39. Efecto de la concentración de CuSO₄ en la disolución de Cu₃AsS₄.
 Condiciones: 180°C, 46 μm, 690 kPa O₂, 0.6 M H₂SO₄, 0.009 M FeSO₄, 0.008 M CuSO₄ y 800 rpm.

4.3.4. Efecto de la concentración de FeSO₄

Se evaluó el efecto de la concentración de FeSO₄ a 180 °C y se contrastó con pruebas realizadas sin FeSO₄. Los resultados se muestran en la Figura 4.40, donde podemos ver la mayor disolución que se produce al aumentar la concentración inicial de FeSO₄. Incluso a concentraciones de FeSO₄ 9*10⁻⁴ M, existe un gran incremento en la disolución de enargita respecto al caso sin FeSO₄.

De acuerdo a los antecedentes presentados se propone un mecanismo para la disolución de enargita en medio FeSO₄-H₂SO₄-O₂. Si bien en el sistema existe la presencia de oxígeno y Fe³⁺, en este trabajo se considerará el Fe³⁺ como el oxidante principal, puesto que actuará en forma directa sobre la enargita de acuerdo a la reacción de oxidación electroquímica en la superficie de las partículas, según las semireacciones anódicas y catódicas presentadas en la ecuaciones (4.14) y (4.15), respectivamente.



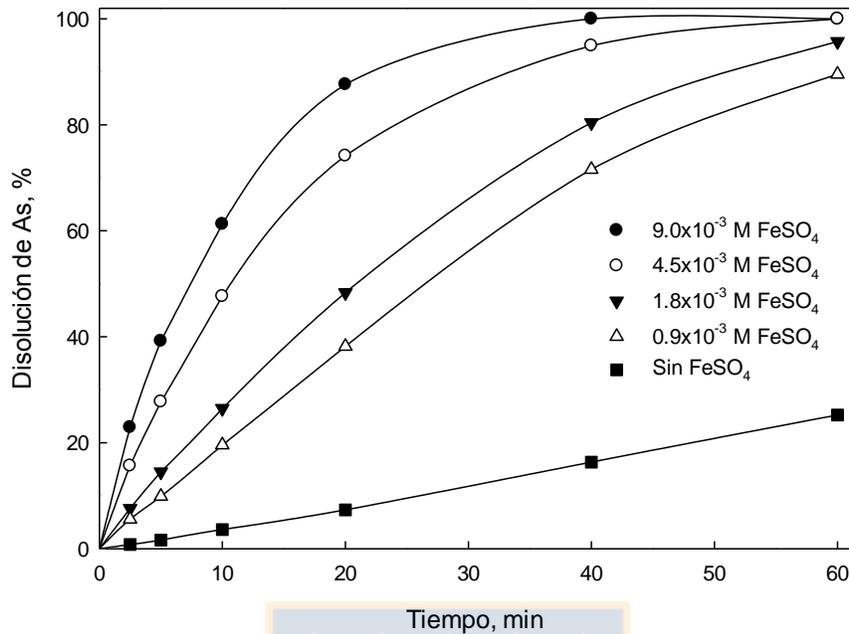


Figura 4. 40. Efecto de la concentración de FeSO₄ en la disolución de Cu₃AsS₄.

Condiciones iniciales: 180°C, 46 μm, 690 kPa O₂, 0.6 M H₂SO₄ y 800 rpm.

Como se mencionó, el Fe³⁺ será el oxidante principal de la enargita, sin embargo la reacción de oxidación del Fe²⁺ a Fe³⁺ será llevada a cabo con oxígeno, reacción que puede ser representada por la ecuación (4.16). Luego la reacción (4.15) y (4.16), formarán un sistema cíclico regenerativo del Fe²⁺ a Fe³⁺ hasta la disolución total de la enargita, de manera similar a lo documentado por Holmes and Crundwell (2000), para la oxidación de la pirita.



Si bien la reacción de oxidación de Fe²⁺ con oxígeno es lenta (Bailey and Peters, 1976). Al producirse la disolución inicial de la enargita a Cu²⁺, este catalizaría la reacción de acuerdo a la ecuación (4.17).



De acuerdo al mecanismo de reacción propuesto, el cual considera la concentración de FeSO_4 , PO_2 , H_2SO_4 y CuSO_4 , podemos proponer un control por reacción química en la superficie, según el modelo cinético *shrinking sphere*, cuya expresión queda definida en la ecuación (4.18).

$$1 - (1 - X)^{1/3} = k' [\text{Fe}^{2+}]^a [\text{O}_2]^b [\text{H}^+]^c [\text{Cu}^{2+}]^d / r_0 = kt \quad (4.18)$$

Donde:

X: fracción reaccionada de enargita

k: constante cinética aparente

k': constante cinética

r_0 : radio inicial de las partículas

a, b, c y d: ordenes de reacción aparente

t: tiempo

Según los resultados de Pray *et al.*, (1952) y Tromans (1998), la concentración de oxígeno en la solución, es igual a la solubilidad de saturación, luego esta es proporcional a la presión parcial de oxígeno. De esta manera, podemos utilizar la presión parcial de oxígeno como variable de control. Por otra parte, el orden de reacción por CuSO_4 quedo definido como cero anteriormente, luego el modelo cinético puede expresarse según la ecuación (4.19).

$$1 - (1 - X)^{1/3} = k_l [\text{Fe}^{2+}]^a \text{PO}_2^b [\text{H}_2\text{SO}_4]^c / r_0 = kt \quad (4.19)$$

Donde k_l es la constante cinética lineal. La aplicación de este modelo está condicionada a que, en la evaluación de las variables en forma individual, el resto ellas permanezca constante en el sistema.

La Figura 4.41 muestra el ajuste cinético y en la Figura 4.42 se observa la pendiente de las constantes ($R^2 = 0.990$) y un orden de reacción aparente de 0.45, para el efecto de la concentración inicial de Fe^{2+} .

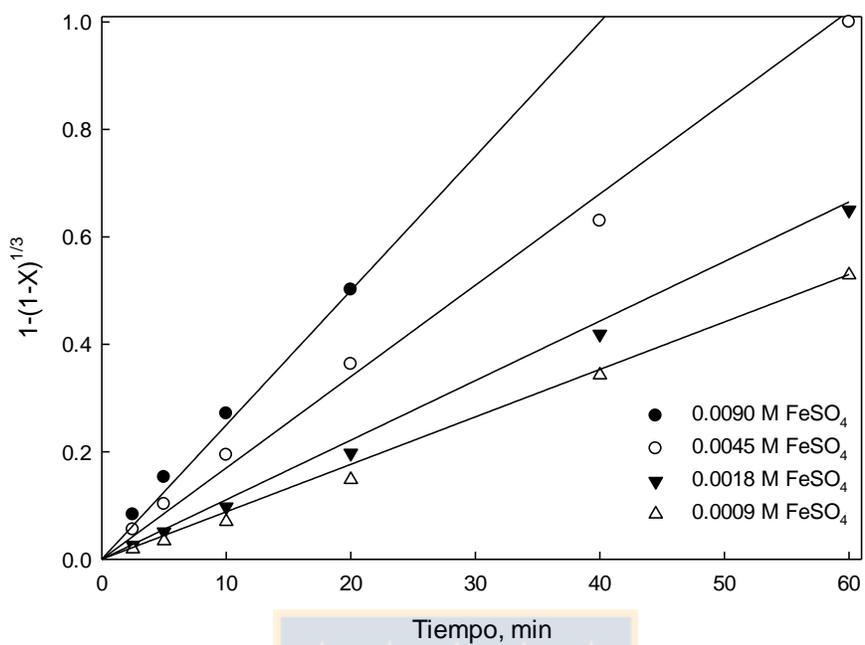


Figura 4. 41. Ajuste del modelo cinético para la variación de concentración de FeSO₄ en la disolución de Cu₃AsS₄.

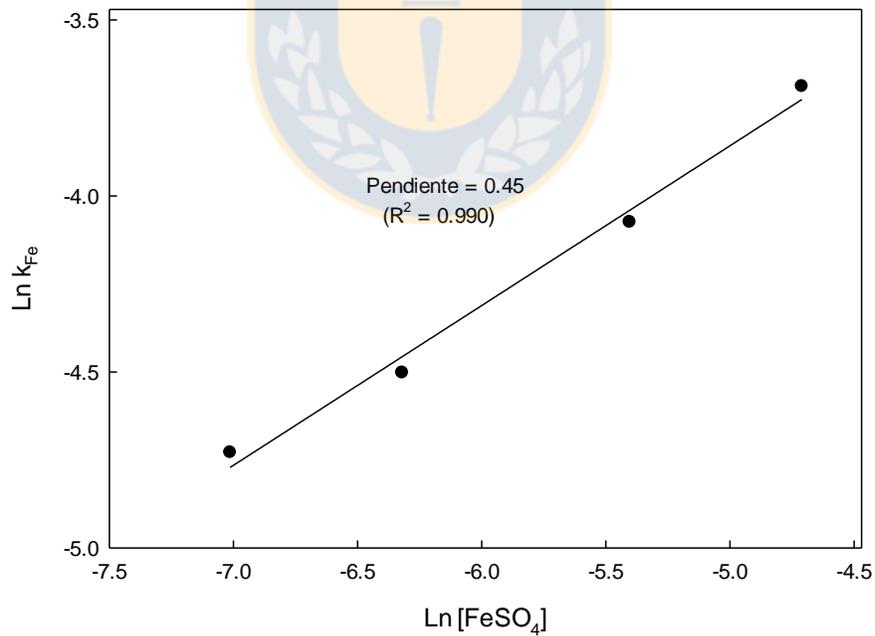


Figura 4. 42. Cálculo del orden de reacción para la concentración de FeSO₄ en la disolución de Cu₃AsS₄.

4.3.5. Efecto de la concentración de H_2SO_4

Se varió la concentración de H_2SO_4 de 0.3 a 1.2 M y las curvas de disolución de enargita se muestran en la Figura 4.43. Se puede ver que esta variable no modifica la cinética de disolución y por lo tanto su orden de reacción es cero. Sin embargo, se debe considerar que a valores de pH mayores a 0.7, existe una rápida formación de hematita, lo que haría bajar la concentración de hierro en solución, disminuyendo la cinética de disolución de enargita en esas condiciones.

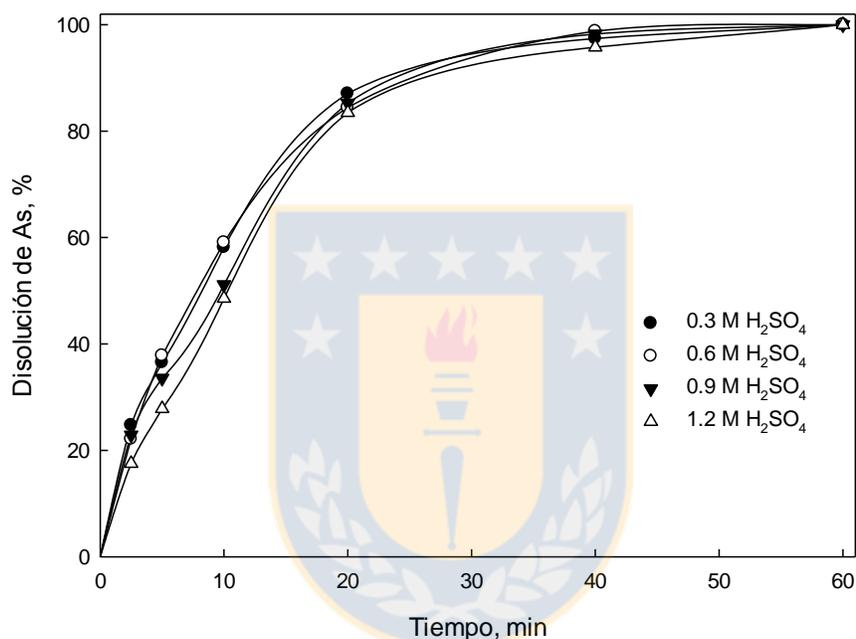


Figura 4. 43. Efecto de la concentración de H_2SO_4 en la disolución de Cu_3AsS_4 .

Condiciones: 180°C , 690 PO_2 , $46 \mu\text{m}$, 0.009 M FeSO_4 y 800 rpm .

4.3.6. Efecto de la presión parcial de O_2

La presión parcial de oxígeno se estudió entre 207 y 1379 kPa . La Figura 4.44 muestra un aumento en la disolución de enargita al proporcionar una mayor presión de O_2 en el reactor. Este comportamiento debiera estar ligado a la reacción de oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} . En la Figura 4.45 se observa el ajuste al modelo cinético planteado, mostrando un buen ajuste en el rango de presiones evaluados. Por su parte, la Figura 4.46, muestra la obtención del orden de reacción a partir de las constantes cinéticas aparentes ($R^2 = 0.995$). Se obtuvo un valor de 0.35 para el orden de reacción con respecto a la presión parcial de O_2 .

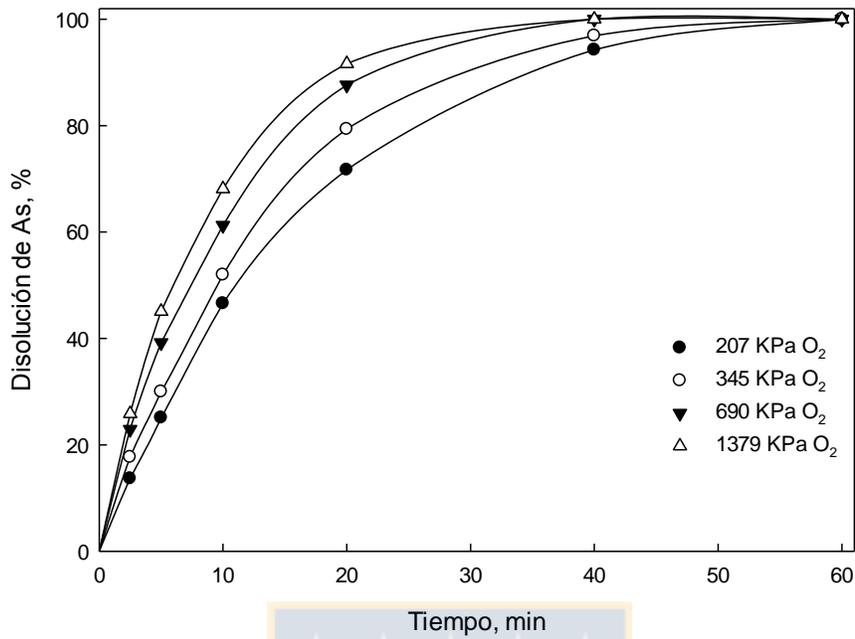


Figura 4. 44. Efecto de presión parcial de O₂ en la disolución de Cu₃AsS₄. Condiciones iniciales: 180°C, 46 μm, 0.009 M FeSO₄, 0.6 M H₂SO₄ y 800 rpm.

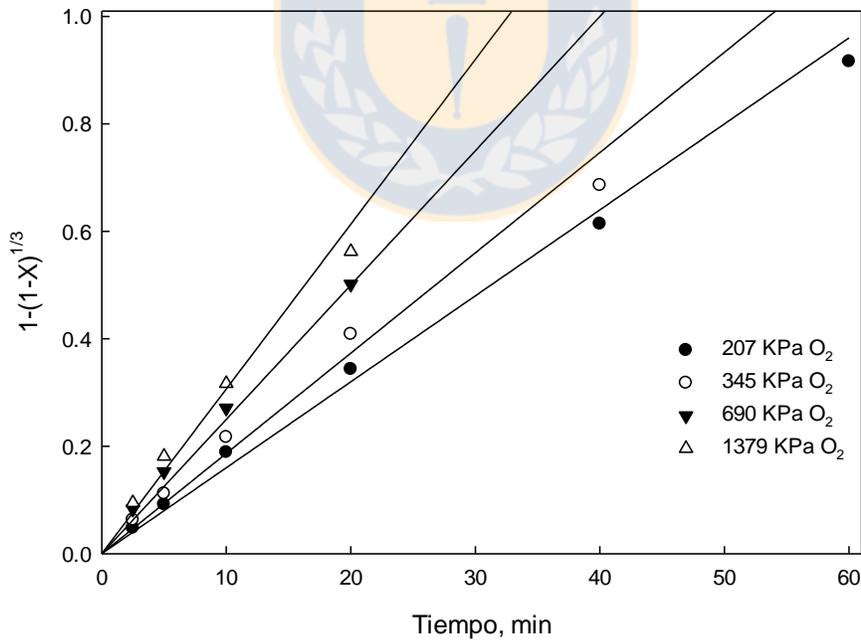


Figura 4. 45. Ajuste del modelo cinético para la variación de la presión parcial de O₂ en la disolución de Cu₃AsS₄.

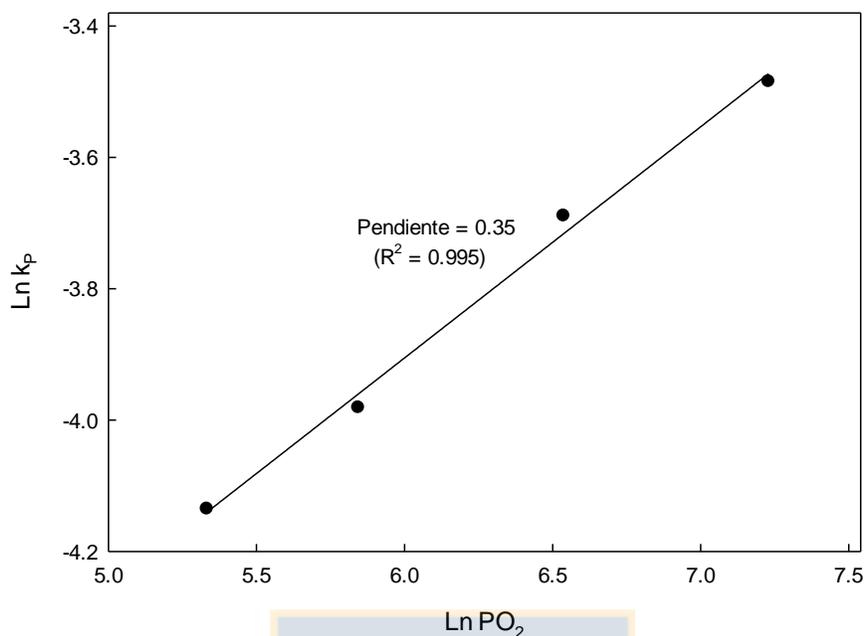


Figura 4. 46. Cálculo del orden de reacción para la presión parcial de O₂ en la disolución de Cu₃AsS₄.

4.3.7. Modelo cinético para la lixiviación de enargita en medio FeSO₄-H₂SO₄-O₂

Para comprobar la aplicabilidad de modelo, se evaluó la disolución enargita para los 4 tamaños de partículas (46, 64, 91 y 128 μm). La Figura 4.47 muestra el ajuste y se verificó su linealidad (R² = 0.992), tal como se observa en la Figura 4.48. Se verifica de este modo la aplicación del modelo cinético *shrinking sphere* para la disolución de enargita en medio FeSO₄-H₂SO₄-O₂.

Del mismo modo, se aplicó el modelo para la variación de la temperatura. Con los datos del ajuste cinético para la variación de la temperatura de la Figura 4.49. Se calcularon los valores de k', considerando las variables; presión parcial de O₂, concentración inicial de Fe²⁺, los órdenes de reacción aparente respectivos y el radio de partícula utilizado, de acuerdo a ecuación (4.19).

$$k' = k r_0 / ([Fe^{2+}]^{0.45} PO_2^{0.35}) \quad (4.20)$$

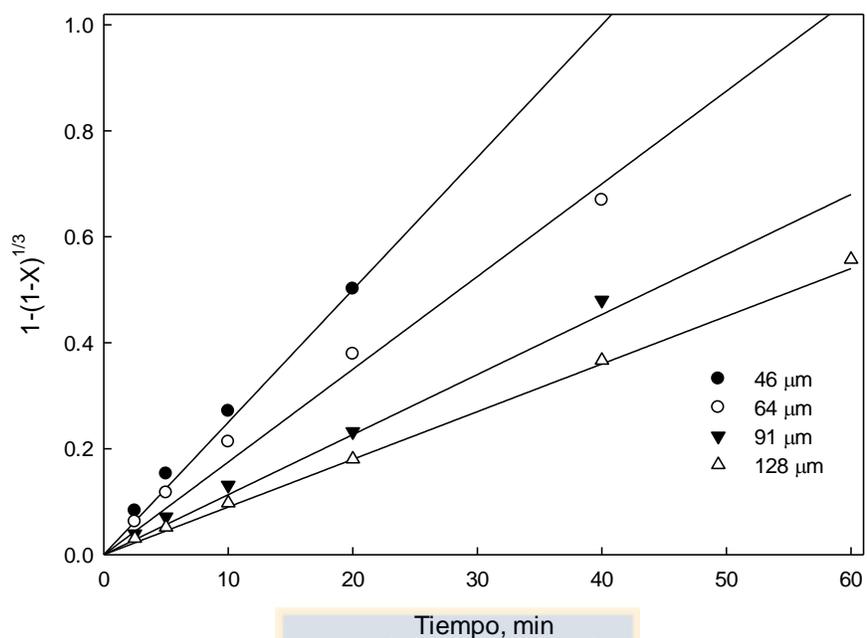


Figura 4. 47. Ajuste del modelo cinético para el tamaño de partícula en la disolución de

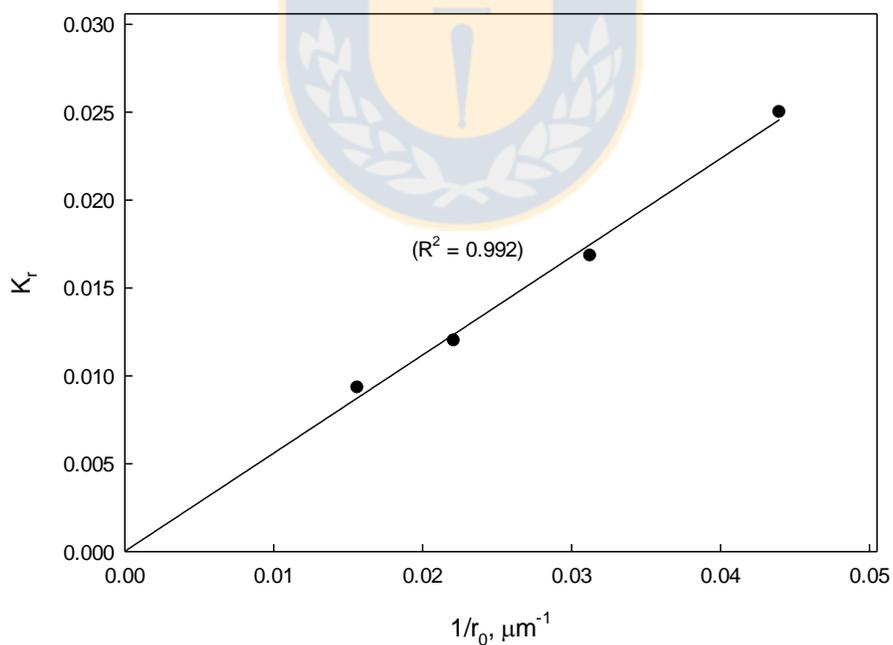
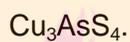


Figura 4. 48. Linealidad del modelo cinético para el tamaño de partícula en la disolución de Cu_3AsS_4 .

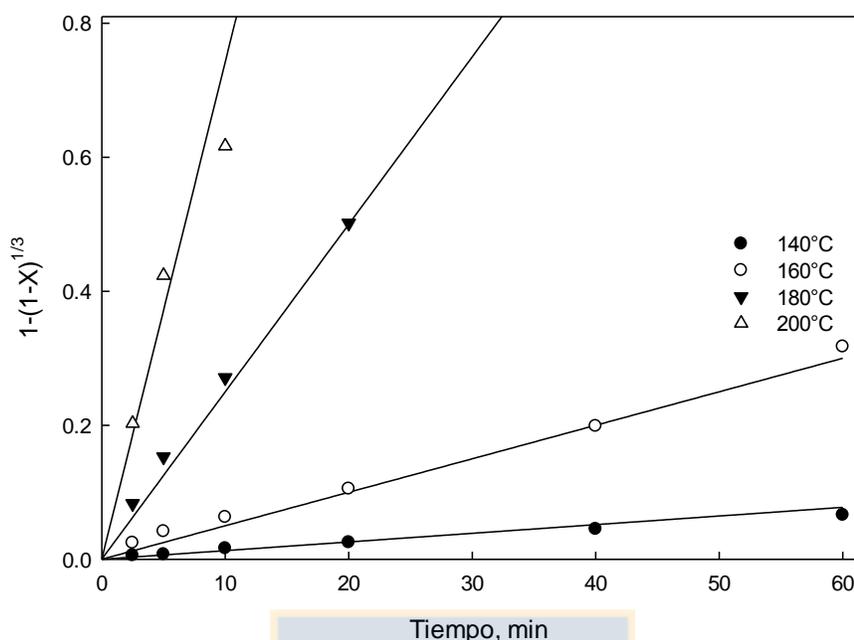


Figura 4. 49. Ajuste del modelo cinético para la variación de la temperatura en la disolución de Cu_3AsS_4 en medio $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$.

Los valores de k' se graficaron como $\ln k'$ vs $1/T$, tal como se observa en la Figura 4.50. Posteriormente, con la ecuación de la recta obtenida ($R^2 = 0.996$), se determinó la constante cinética lineal (k_l) y una E_a de 111.8 kJ/mol, valor superior a los 69 kJ/mol obtenidos para el sistema sin FeSO_4 (Padilla *et al.*, 2008), corroborando la mayor influencia del Fe^{3+} como el oxidante principal en la reacción de oxidación. De la E_a calculada, podemos decir que la reacción está controlada por la reacción química en superficie.

De acuerdo a los experimentos realizados en función de la temperatura, diámetro de partícula, concentración de FeSO_4 , CuSO_4 , H_2SO_4 y presión parcial de O_2 , es posible plantear una ecuación cinética que ajuste al proceso de disolución de enargita en medio $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$ entre 140 a 200°C, tal como se muestra en la ecuación (4.21).

$$1 - (1 - X)^{1/3} = k_l ([\text{Fe}^{2+}]^{0.45} \text{PO}_2^{0.35} (1/r_0) \exp^{-E_a/RT}) t \quad (4.21)$$

Donde X es la fracción reaccionada de enargita, $k_l = 3.35 \times 10^{12} \mu\text{m kPa}^{-0.35} \text{M}^{-0.45} \text{min}^{-1}$, PO_2 es la presión parcial de O_2 en kPa, $[\text{Fe}^{2+}]$ la concentración inicial de Fe^{2+} en M, r_0 es el radio de partícula inicial en μm , $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, T en K y t en min.

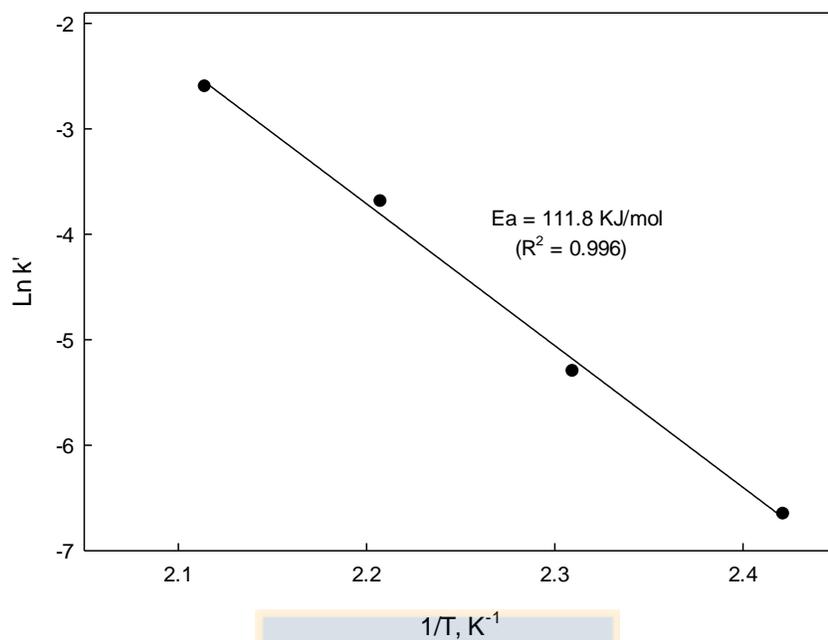
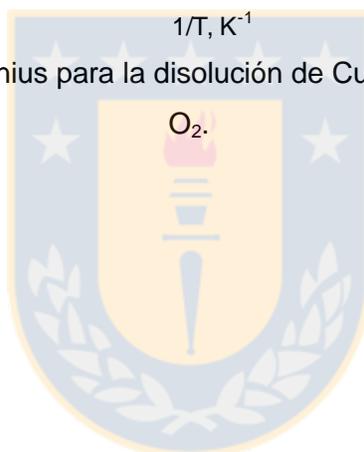


Figura 4. 50. Gráfica de Arrhenius para la disolución de Cu_3AsS_4 en medio $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-}$



4.4. Evaluación de la disolución de Cu_3AsS_4 en medio $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$, utilizando FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ y pirita.

En esta sección se evaluará la disolución de enargita en medio $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$, agregando FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ y pirita. Los resultados se compararán considerando el comportamiento de la razón $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ en los distintos casos, con el objetivo de determinar si existe un efecto galvánico producto de la adición de pirita. Adicionalmente se construirán electrodos minerales y se determinara los potenciales en reposo, que permitan sustentar la teoría de disolución asistida galvánicamente.

4.4.1. Potenciales de reposo

En las Figuras 4.51 y 4.52, se observan las imágenes composicionales de electrones retrodispersados (BEI) de electrodos de enargita y pirita, y sus correspondientes identificaciones mediante Qemscan®, con el propósito de verificar la pureza de la superficie de los minerales.

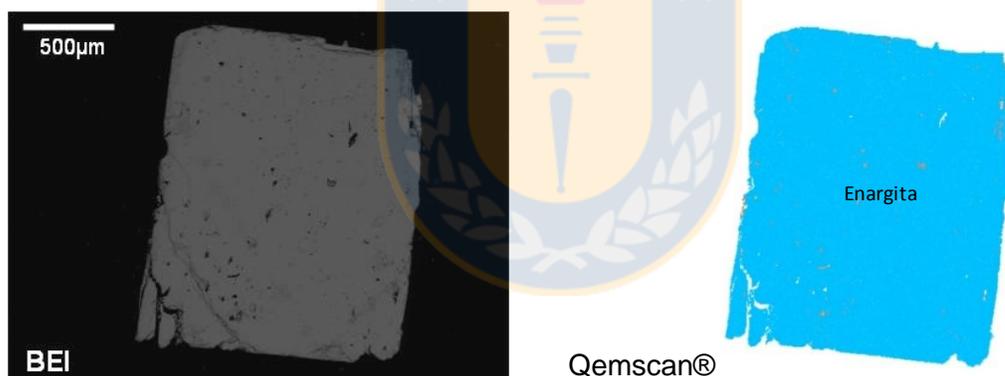


Figura 4. 51. Superficie electrodo de enargita.

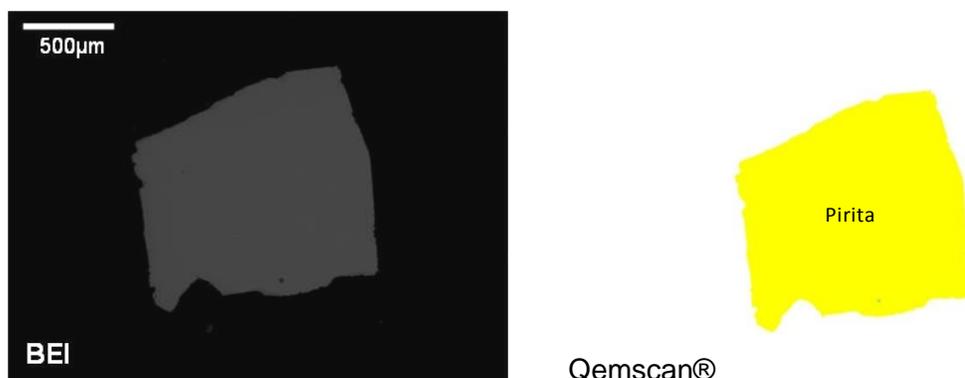


Figura 4. 52. Superficie electrodo de pirita.

En particular, la Figura 4.53 muestra una partícula con intercrecimiento de calcopirita y pirita, lo que debiera resultar en un potencial en reposo con una respuesta mixta, situación que resultaría ideal para el desarrollo de interacciones galvánicas. En efecto, partículas con asociaciones de enargita y pirita, fueron utilizadas en el trabajo de Ruiz *et al.* (2011), mostrando un notable aumento en la cinética de disolución de la enargita en medio $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$.

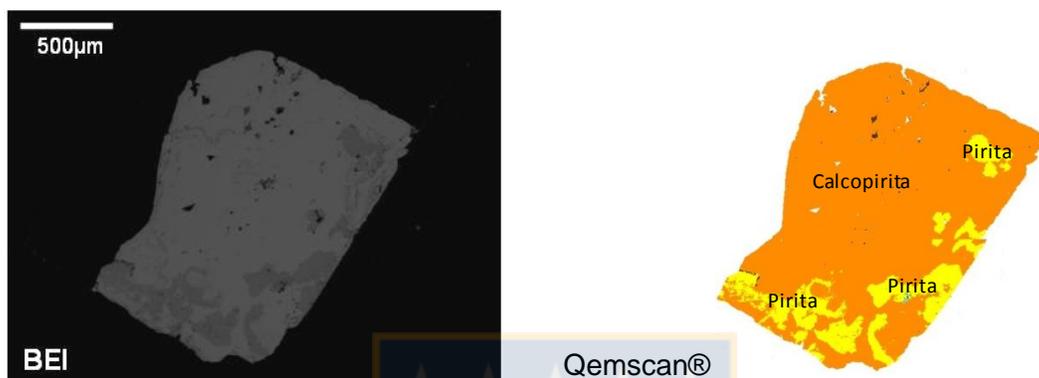


Figura 4. 53. Superficie electrodo de calcopirita-pirita.

La Tabla 4.6, muestra las condiciones utilizadas en la medición de los potenciales de reposo de los minerales seleccionados y los valores obtenidos en el presente estudio. También se incluyen algunos valores disponibles en la literatura. Tal como se esperaba, la asociación calcopirita-pirita muestra un potencial mixto, respecto de los valores de los electrodos individuales. Por otra parte, resulta claro que la pirita posee el potencial más elevado, luego, de acuerdo a la teoría de pares galvánicos (Holmes and Crundwell, 1995), la pirita podría participar como cátodo en una situación de contacto con cualquiera de los otros sulfuros considerados, produciendo la pasivación de la pirita y la disolución anódica del sulfuro de menor potencial.

Tabla 4. 6. Potenciales de reposo de sulfuros metálicos en medio H_2SO_4 0.2 M y 25°C.

Mineral	Formula	Este trabajo			Mehta and Murr, 1983		
		mV, SHE	$[\text{H}_2\text{SO}_4]$, M	T, °C	mV, SHE	$[\text{H}_2\text{SO}_4]$, M	T, °C
Pirita	FeS_2	569	0.2	25	630	1.0	25
Enargita	Cu_3AsS_4	561	0.2	25	-	-	-
Calcopirita-pirita	$\text{CuFeS}_2\text{-FeS}_2$	559	0.2	25	-	-	-
Tenantita-tetrahedrita	$\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}\text{-Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	537	0.2	25	-	-	-
Calcopirita	CuFeS_2	531	0.2	25	520	1.0	20
Molibdenita	MoS_2	456	0.2	25	-	-	-
Galena	PbS	260	0.2	25	280	1.0	20

4.4.2. Efecto del sulfato férrico en la disolución de Cu_3AsS_4

Se estudió el efecto de la adición de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ en la disolución de enargita en el rango de temperaturas de 140°C a 200°C , a una presión parcial de O_2 de 690 kPa, 0.2 M H_2SO_4 , tamaño de partícula de $46\ \mu\text{m}$ y una velocidad de agitación de 800 rpm. La concentración de Fe^{3+} fue fijada en 0.009 M para tener la misma concentración de hierro total que en las pruebas mostradas en el capítulo anterior (0.009 M FeSO_4), realizadas a la misma temperatura.

La Figura 4.54 muestra el efecto de la temperatura en la disolución de enargita en medio FeSO_4 (línea continua) y $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, (línea discontinua).

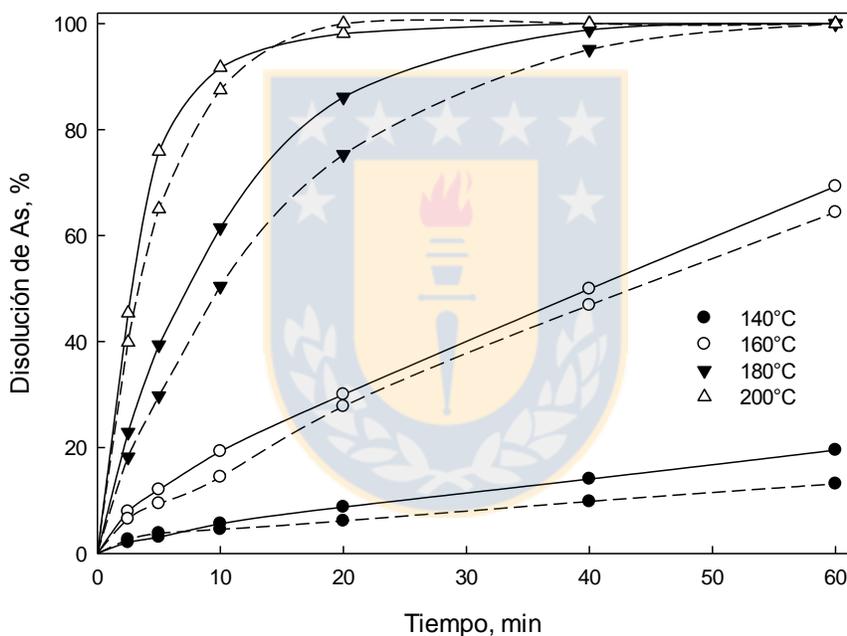


Figura 4. 54. Efecto de la temperatura en la disolución de Cu_3AsS_4 . Condiciones iniciales: 690 kPa O_2 , $46\ \mu\text{m}$, 0.009 M FeSO_4 (línea continua), 0.009 M $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (línea discontinua) 0.6 M H_2SO_4 y 800 rpm.

De la Figura 4.54, podemos observar que la disolución de As es similar en ambos casos. Este comportamiento pudiese estar relacionado a la rápida oxidación de Fe^{2+} catalizada por el Cu^{2+} , generando en pocos minutos una alta disponibilidad de Fe^{3+} , para producir la disolución de la enargita de manera similar que al agregar $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Las Figuras 4.55 y 4.56, muestran la morfología de los residuos obtenidos luego de 10 min de lixiviación con $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

La morfología de los residuos resulta muy similar al caso con FeSO_4 , se observan superficies atacadas, además de la formación de pequeños glóbulos de azufre en la superficie, observados al hacer un aumento, como se muestra en la Figura 4.56.

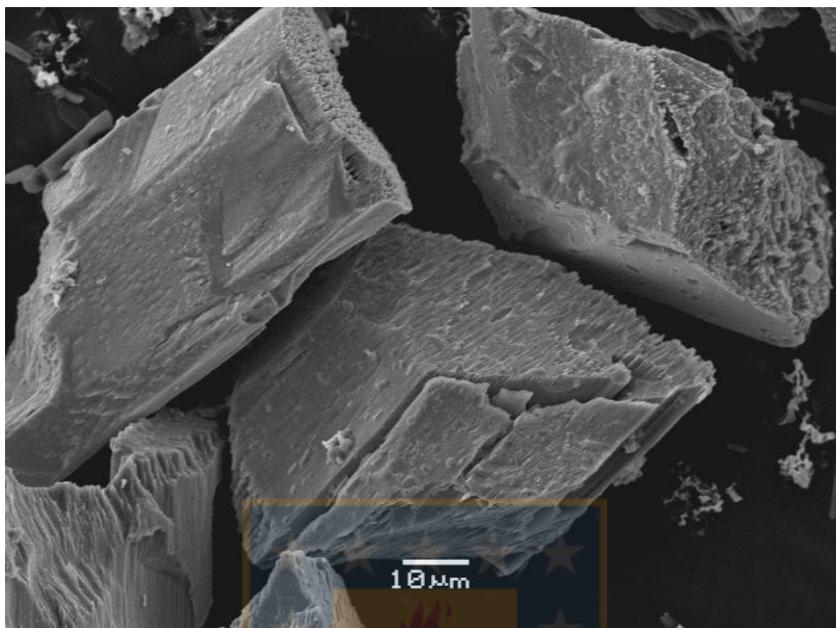


Figura 4. 55. Enargita lixiviada (imagen 1) 10 min, 180°C, 690 kPa O_2 y 0.009 M $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

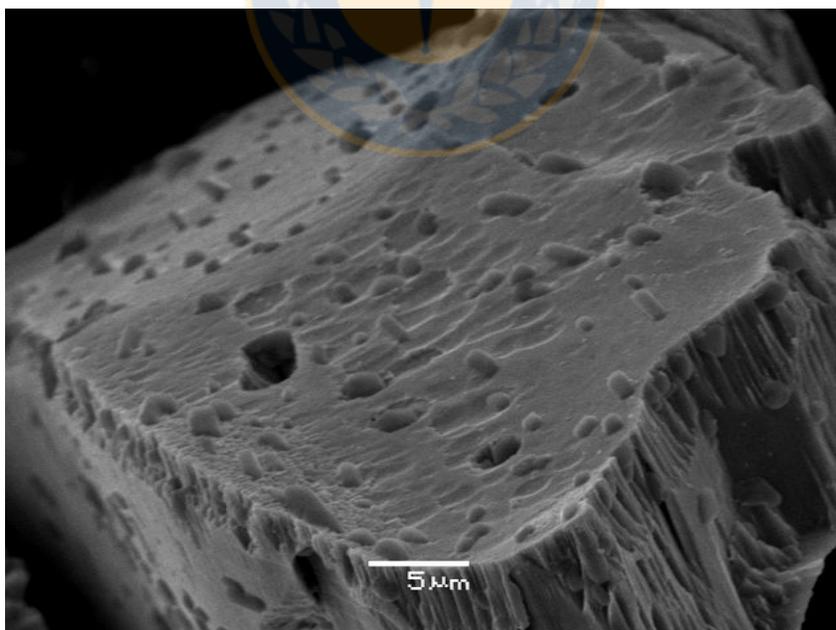


Figura 4. 56. Enargita lixiviada (imagen 2) 10 min, 180°C, 690 kPa O_2 y 0.009 M $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

De acuerdo a lo anterior, es posible plantear el modelo cinético *shrinking sphere* para la disolución de enargita en medio $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$. La Figura 4.57 muestra el ajuste realizado.

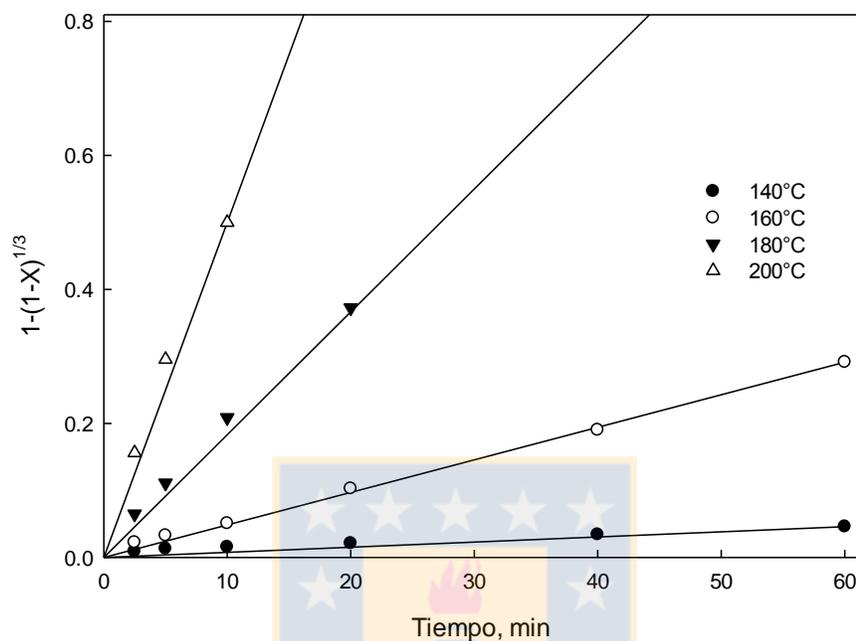


Figura 4. 57. Ajuste del modelo cinético para la variación de la temperatura en la disolución de Cu_3AsS_4 en medio $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$.

De la Figura 4.57 podemos observar que el modelo se ajusta bien a la disolución de la enargita. Luego, mediante la gráfica de Arrhenius podemos determinar la energía de activación del sistema entre 140 y 200°C. La Figura 4.58, muestra la determinación de la energía de activación aparente del sistema $\text{Cu}_3\text{AsS}_4\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$, cuyo valor es de 113.0 kJ/mol, con un ajuste de $R^2 = 0.992$. Este valor de E_a es prácticamente igual al valor determinado en el caso de la adición de FeSO_4 (111.8 kJ/mol), lo que comprueba que se trata del mismo mecanismo controlante de la reacción.

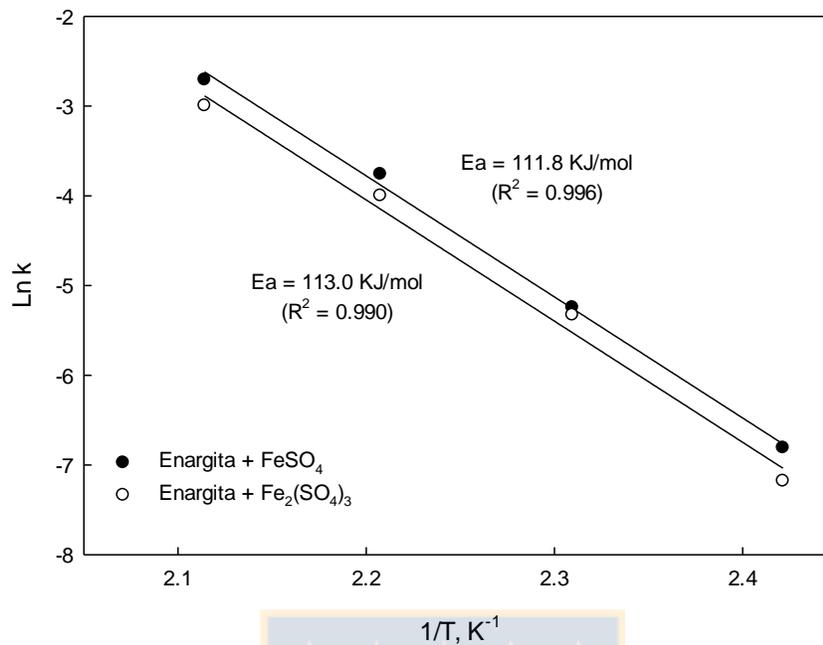


Figura 4. 58. Gráfica de Arrhenius para la disolución de Cu_3AsS_4 en medio $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

4.4.3. Efecto de pirita en la disolución de enargita

Se estudió el efecto de la adición de pirita en la disolución de enargita en el rango de temperaturas de 140 a 200°C, a una presión parcial de O_2 de 690 kPa, 0.2 M H_2SO_4 , tamaño de partícula de 46 μm y una velocidad de agitación de 800 rpm. La cantidad de pirita adicionada corresponde a 1.13 grs, esto con el propósito de mantener una concentración máxima de Fe en el sistema de 0.009 M, producida por una eventual disolución total de pirita. Tal como en el caso anterior, las concentraciones de H_2SO_4 son diferentes respecto de la disolución con FeSO_4 , sin embargo, esta variable posee orden cero en medio FeSO_4 .

Las Figuras 4.59 y 4.60, muestran imágenes de electrones secundarios (SEM) de la morfología de las partículas del concentrado Pirita, que se utilizó en estas pruebas. En las imágenes se aprecian dos tipos de morfología; una más bien lisa, con diminutas estrías relacionadas a un cambio de composición (Figura 4.59) y la otra con una textura rugosa, en la cual también se aprecian las estrías asociadas a un cambio en la composición (Figura 4.60).

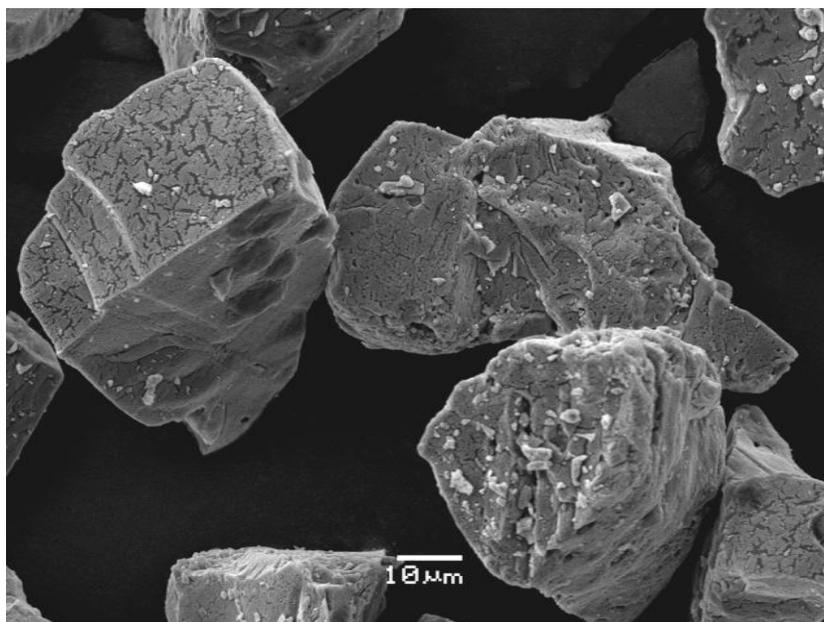


Figura 4. 59. Morfología (imagen 1) del concentrado de Pirita.

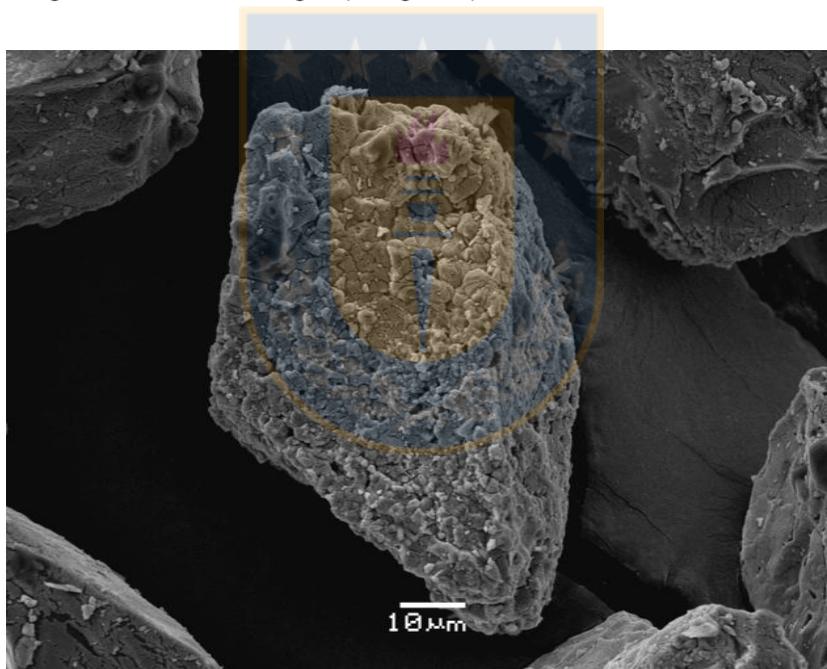


Figura 4. 60. Morfología (imagen 2) del concentrado de Pirita.

En el caso de una reacción de disolución asistida galvánicamente, debe existir un contacto entre las partículas para que ocurra la transferencia de electrones. Luego la magnitud de esta interacción dependerá del número de partículas presentes y colisiones efectivas enargita-pirita posibles en nuestro sistema. El número de partículas de enargita que están contenidas en 1.0 grs de concentrado de tamaño promedio 46 μm , alcanza los 4.4 millones de partículas.

La Figura 4.61 muestra el efecto de la temperatura en la disolución de enargita mediante la adición de pirita. Se observa que la temperatura tiene un fuerte efecto en la cinética, tal como en los casos con FeSO_4 y $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, logrando un aumento en la disolución de As de 21% a 140°C en 60 min, a casi una disolución total a 200°C en solo 20 minutos. Si bien los resultados finales son muy similares, existe una gran diferencia al comenzar la disolución, donde el sistema con pirita posee una disolución muy baja, alcanzando solo un 10% a 200°C en 2.5 min, mientras que en condiciones similares los sistemas con Fe disueltos superan el 40% de disolución de As. Este comportamiento se explicaría debido al Fe^{3+} disponible en la solución, el cual en el caso de la prueba con pirita, debe provenir de la disolución inicial de este mineral por reacción con el oxígeno, seguido de la oxidación a férrico.

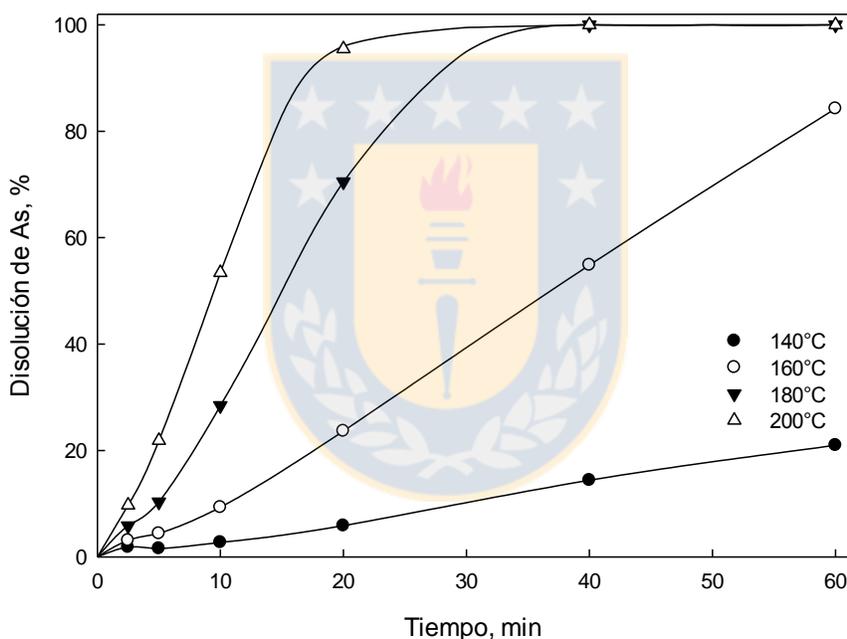


Figura 4. 61. Efecto de la temperatura en la disolución de Enargita 2. Condiciones iniciales: 1.13 grs de Pirita (0.009 M de Fe), 690 kPa O_2 , 46 μm , 0.2 M H_2SO_4 y 800 rpm.

Se determinó la disolución de Fe desde la pirita. La Figura 4.62, muestra una rápida disolución del Fe desde la pirita, Fe^{2+} que debiera estar disponible, para su oxidación a Fe^{3+} y posteriormente favorecer la disolución de la enargita mediante la acción directa de Fe^{3+} o a través de la interacción galvánica con la pirita.

La morfología de los residuos, se muestran en la Figura 4.63. De ella se aprecia que la superficie de la enargita se encuentra prácticamente limpia, sin precipitados de ningún tipo. Estos presentan texturas mixtas, al igual que las partículas originales.

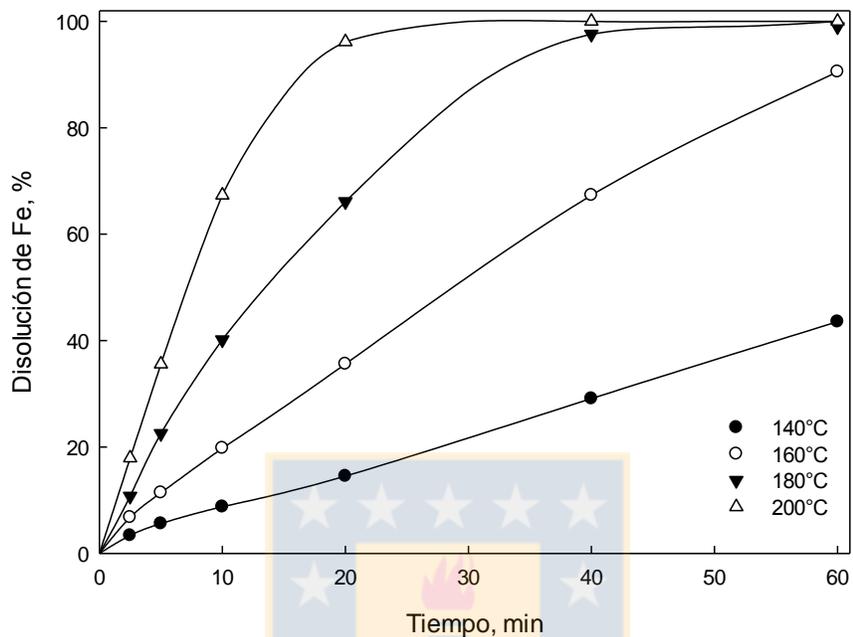


Figura 4. 62. Efecto de la temperatura en la disolución de pirita. Condiciones iniciales: 690 kPa O₂, 46 μm, 0.2 M H₂SO₄ y 800 rpm.

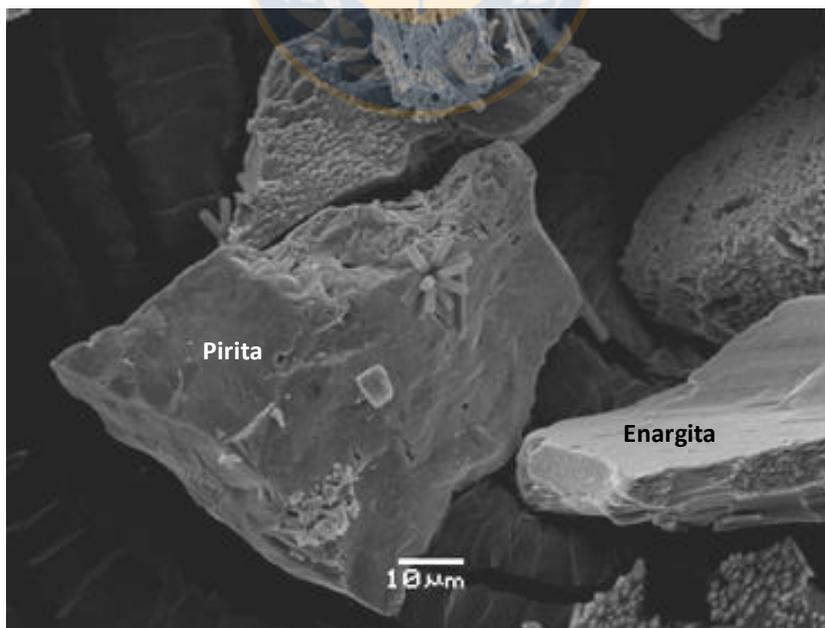


Figura 4. 63. Enargita y pirita lixiviada 15 min, 180°C, 690 kPa O₂ y 0.2 M H₂SO₄ (zona 1).

La Figura 4.64, muestra otra zona, en la cual se observa una partícula de pirita con un alto grado de porosidad aumentando la superficie de reacción.

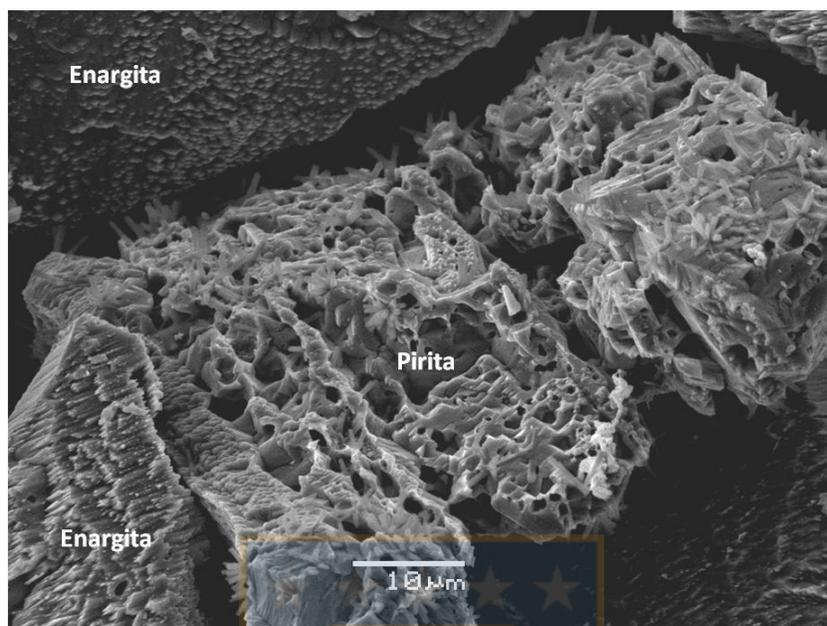


Figura 4. 64. Enargita y pirita lixiviada 15 min, 180°C, 690 kPa O₂ y 0.2 M H₂SO₄ (zona 2).

La cinética de disolución de la pirita se analizó usando el modelo de *shrinking sphere* y su ajuste se muestra en la Figura 4.65. De la figura se observa un buen ajuste para el rango de temperatura estudiado. Resultados similares fueron publicados por Papangelakis and Demopoulos (1991), definiendo la disolución en términos de una reacción electroquímica. Desde la Figura 4.66, graficando las constantes cinéticas aparentes obtenidas de la Figura 4.65, se determinó una energía de activación de 65.6 kJ/mol ($R^2 = 0.993$), en concordancia con el modelo postulado de control por reacción química.

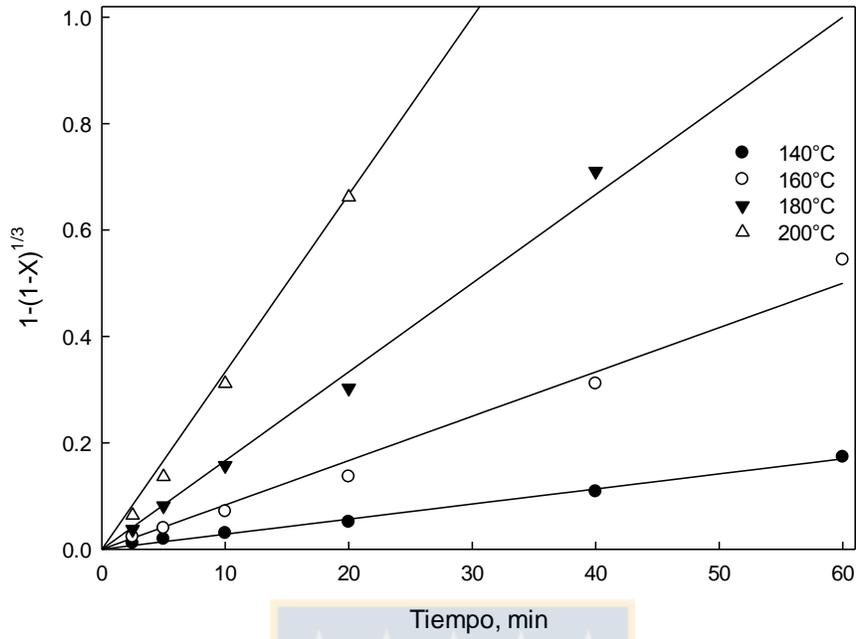


Figura 4. 65. Ajuste del modelo cinético de control químico en la superficie para la variación de la temperatura en la disolución de pirita en medio $\text{Cu}_3\text{AsS}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$.

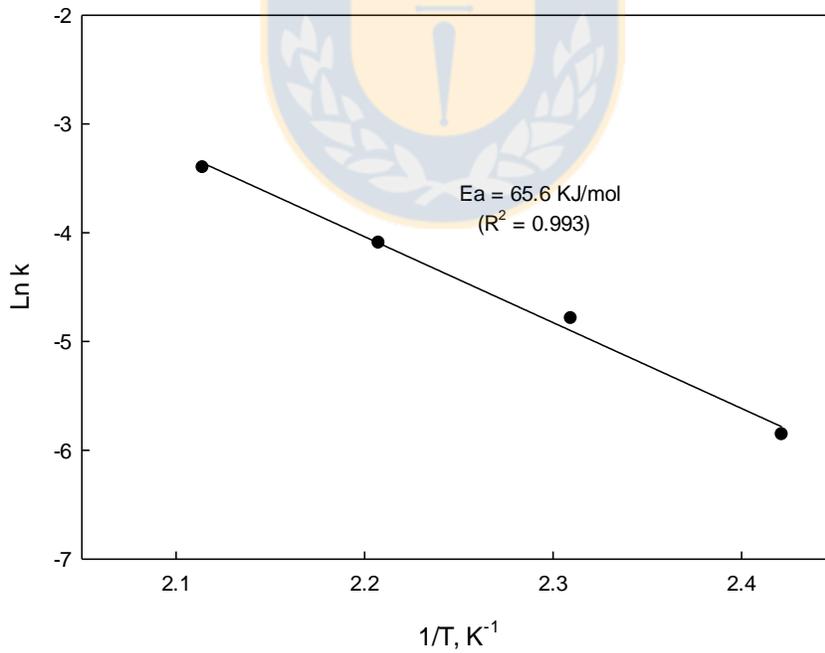


Figura 4. 66. Gráfica de Arrhenius para la disolución de pirita en medio $\text{Cu}_3\text{AsS}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$.

4.4.4. Comportamiento de la razón $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$

El análisis y la comparación del comportamiento del Fe^{3+} en los sistemas utilizados en esta sección, nos permitirán verificar los mecanismos propuestos y comprender los fenómenos involucrados en ellos. La Figura 4.67, muestra el comportamiento de la concentración de Fe^{2+} en la disolución de enargita, correspondiente a las pruebas realizadas con FeSO_4 en la Figura 4.54. Si comparamos el comportamiento del Fe^{2+} , podemos observar que la oxidación en el caso con enargita es mucho más lenta, alcanzando solo un 50% recién a los 20 min a 180°C , respecto del 90% alcanzado en iguales condiciones sin enargita. Este comportamiento se debe a las reacciones paralelas que ocurren, por un lado el Fe^{3+} es reducido en la oxidación de la enargita, mientras que éste es regenerado producto de su oxidación mediante el oxígeno.

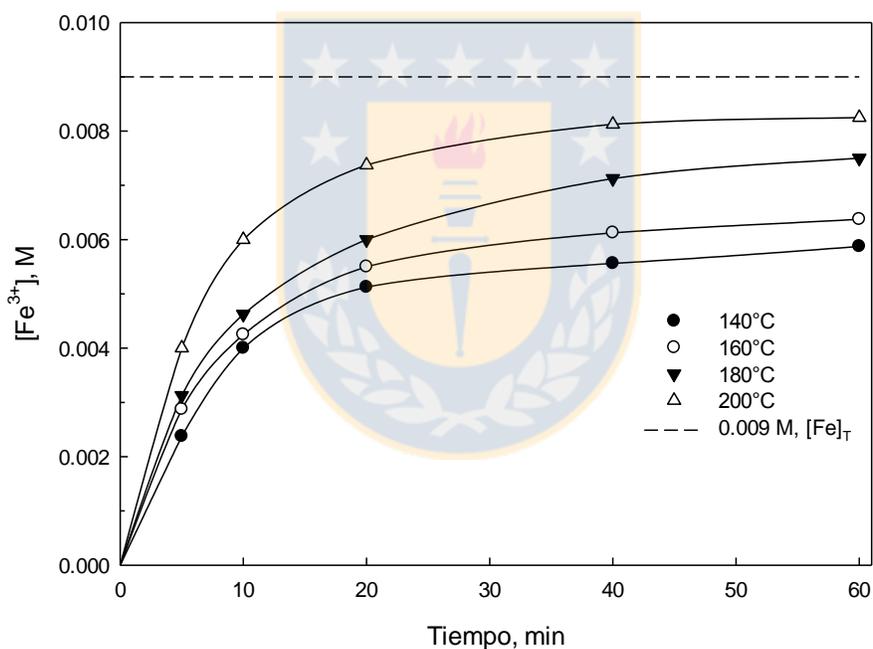


Figura 4. 67. Efecto de la temperatura en el comportamiento del Fe^{3+} en el sistema $\text{FeSO}_4\text{-Cu}_3\text{AsS}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$.

También se observa que sobre los 20 min de reacción se logra una situación casi lineal, lo que ayudaría a justificar el mecanismo propuesto en el sección 4.4, referido a mantener una concentración constante de $[\text{Fe}^{2+}]$, para la definición de influencia de las variables (concentración de Cu^{2+} , H^+ y PO_2) en el modelo cinético propuesto.

La Figura 4.68, muestra la evolución de la concentración de Fe^{3+} en la disolución de enargita correspondiente a las pruebas realizadas con $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, que se muestran en la Figura 4.54. De la Figura 4.68 se observa como el Fe^{3+} disminuye rápidamente su concentración producto de la reacción de oxidación de la enargita, para luego invertir la tendencia en virtud del menor requerimiento de Fe^{3+} , debido a la disminución de la enargita, lo que da lugar a una mayor oxidación de Fe^{2+} por parte del oxígeno. Mostrando también una tendencia lineal luego de los 20 min.

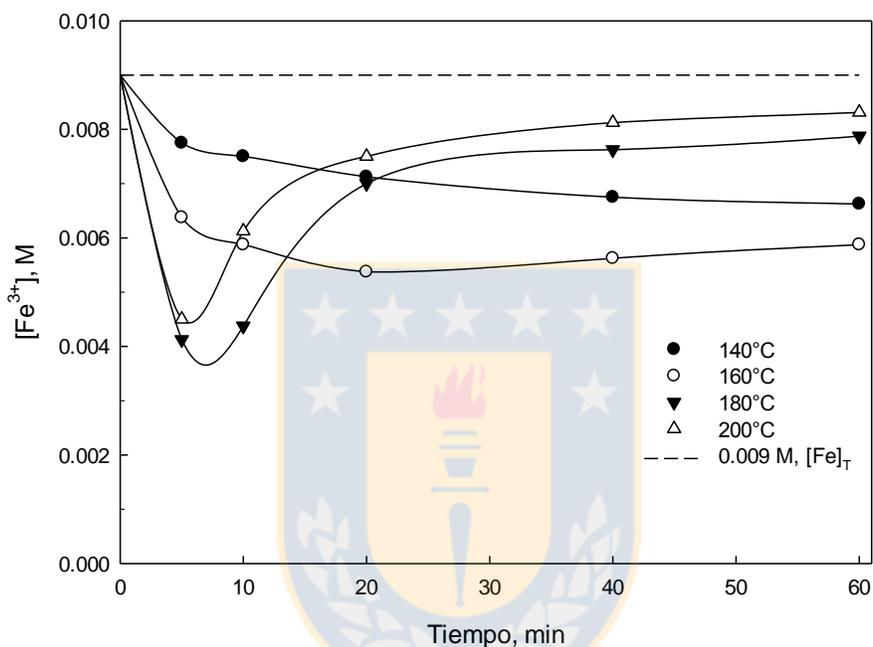


Figura 4. 68. Efecto de la temperatura en el comportamiento del Fe^{3+} en el sistema $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Cu}_3\text{AsS}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$.

Si bien, las pruebas realizadas con FeSO_4 y $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, inician en extremos opuestos en términos del contenido de Fe^{3+} , 0 y 0.009 M, respectivamente. En la Figura 4.69 se comparan las concentraciones de ion férrico en pruebas de lixiviación de enargita realizadas a 200°C con FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ y pirita. Se observa que para las pruebas con FeSO_4 y $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, los contenidos de Fe^{3+} solo difieren en los primeros 5 min y resultan casi idénticos durante el resto del tiempo de reacción. Este comportamiento nos revela que independiente del estado de oxidación del Fe al inicio del proceso, este reacciona tan rápido con el oxígeno y la enargita, que genera una respuesta similar para la cinética global de los sistemas con FeSO_4 y $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, corroborado por los valores de las energías de activación calculadas en la Figura 4.58.

Indicando para ambos casos el mismo mecanismo de control por reacción química en superficie. Respecto al caso de la disolución de enargita en presencia de pirita, podríamos decir que la menor disolución observada al inicio de la reacción, se debe a una menor concentración de Fe^{3+} en el sistema.

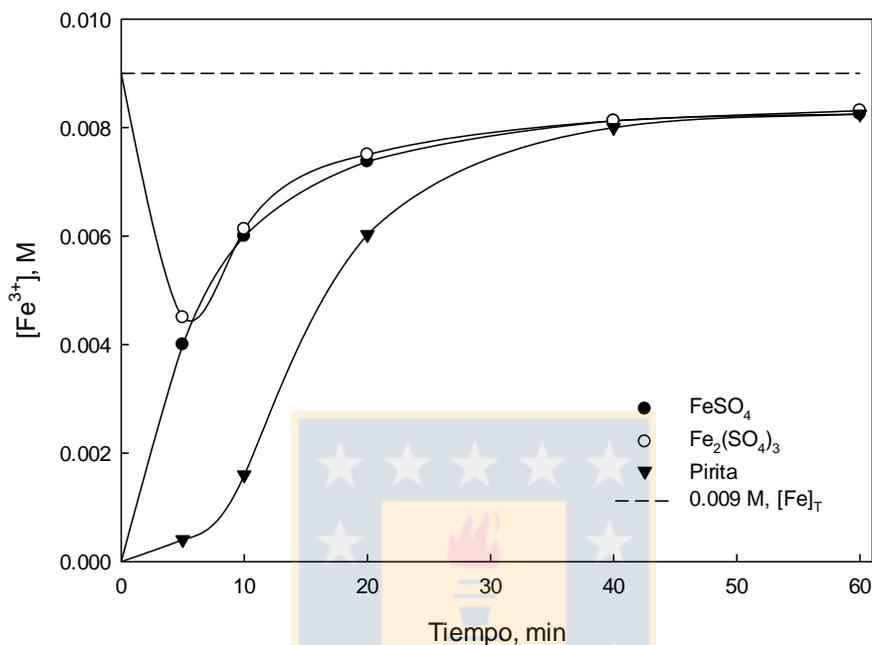


Figura 4. 69. Comportamiento del Fe^{3+} para la disolución de enargita con FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ y pirita a 200°C .

La Figura 4.70, muestra la evolución del Fe^{3+} y del Fe total en la disolución de la enargita con pirita a todas las temperaturas estudiadas. En este caso el hierro en solución proviene sólo de la disolución de pirita, ya que la Enargita 2 prácticamente no contiene Fe. Se puede observar la baja concentración de férrico en estas pruebas. Por lo tanto, la menor disolución de enargita observada en estas pruebas a tiempos cortos de lixiviación se puede atribuir a una menor concentración de Fe^{3+} presente en la solución de lixiviación.

Sin embargo, una comparación entre el sistema con mayor concentración de Fe^{3+} disponible, dado en la disolución de enargita con $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, respecto del con menor concentración, que es el caso con pirita, tal como se observa en la Figura 4.71, permite una observación importante. Podemos ver en esta figura que a temperaturas inferiores a los 200°C y al inicio de la reacción, la disolución de arsénico es mayor en las pruebas con sulfato férrico que con pirita, sin embargo para tiempos mayores ocurre lo contrario.

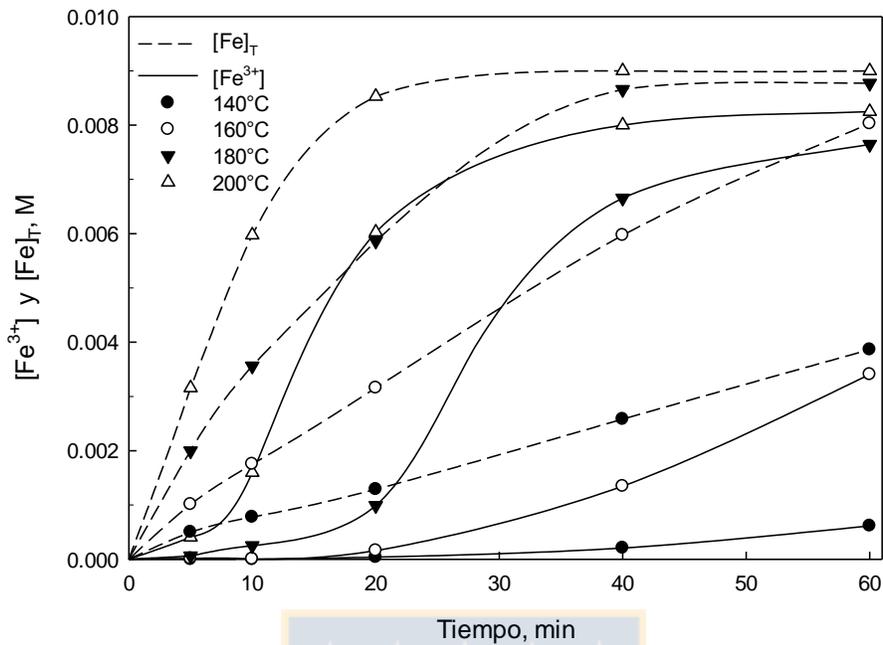


Figura 4. 70. Efecto de la temperatura en el comportamiento del Fe^{3+} en el sistema $\text{FeS}_2\text{-Cu}_3\text{AsS}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$.

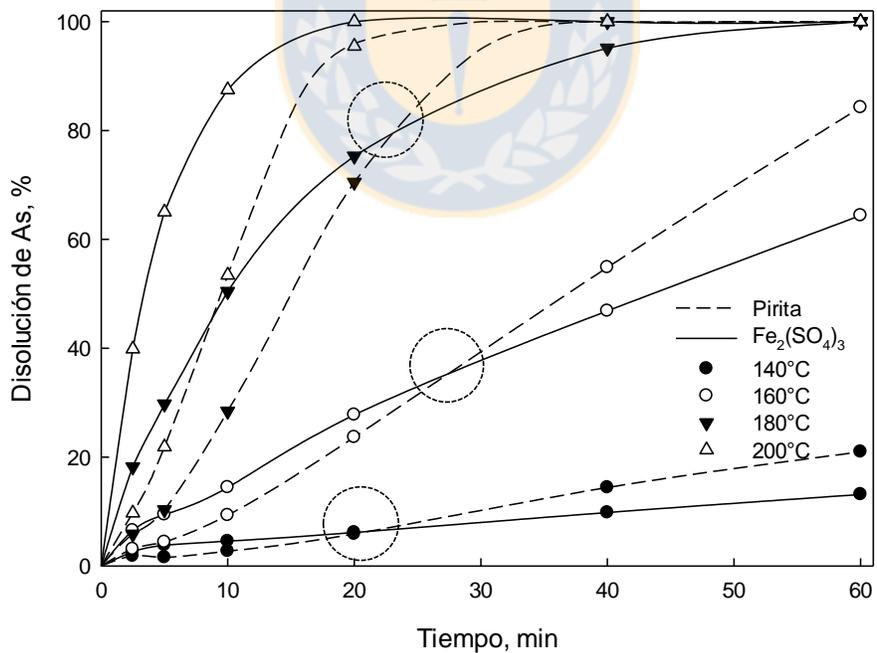


Figura 4. 71. Efecto de la temperatura en la disolución de enargita con $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ y pirita. Condiciones iniciales: 690 kPa O_2 , 46 μm , 0.2 M H_2SO_4 y 800 rpm.

Una posible explicación al comportamiento de la comparación realizada en la figura 4.71, estaría referida a la factibilidad de que en forma simultánea este ocurriendo, por una parte; la disolución de la enargita, inicialmente a través del oxígeno y posteriormente mediante el Fe^{3+} generado producto de la disolución de la pirita, y por otra parte; la interacción galvánica esporádica producida entre la enargita y la pirita que aún permanece en el sistema sin disolverse.

De este modo se tendrían dos reacciones de disolución de enargita ocurriendo simultáneamente, en comparación a la única reacción de oxidación de enargita con Fe^{3+} en los casos con FeSO_4 y $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

Esta explicación preliminar tiene base en el efecto acelerador de la cinética que posee el Fe^{3+} en la disolución de enargita. El cual fue comprobado y los resultados de la Figura 4.71 lo contradicen, en el sentido que el contenido de Fe^{3+} disponible en el caso de la lixiviación con pirita es siempre menor, tal como ve en la Figura 4.69.



4.5. Lixiviación de enargita en medio $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$ y precipitación simultanea de As como escorodita.

Se evaluará la precipitación de escorodita cristalina, desde soluciones obtenidas por disolución de la enargita en medio $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$, en el rango de temperatura de 140 a 200°C, utilizando semillas de escorodita cristalina o hidrotermal para producir la saturación del medio. Se evaluarán los residuos generados en las distintas condiciones.

4.5.1. Síntesis de escorodita hidrotermal.

Para realizar las pruebas de precipitación de escorodita desde soluciones de lixiviación de enargita se produjeron semillas de escorodita por síntesis hidrotermal. De acuerdo a la modificación del protocolo de Van Weert and Droppert (1994), se procedió a la realización de las pruebas de síntesis propuestas en la Tabla 4.7.

Tabla 4. 7. Resumen de pruebas para la síntesis de escorodita hidrotermal.

Ítem	T, °C	Tiempo, min	HNO_3 , M	H_2SO_4 , M	As_2O_3 , M	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, M	FeSO_4 , M	CuSO_4 , M	Semillas, gr
Síntesis 1	160	240	2.5	-	0.25	0.5	-	-	-
Síntesis 2	160	240	-	0.2	0.25	-	0.5	0.008	-
Síntesis 3	160	120	-	0.1	0.25	-	0.5	0.008	-
Síntesis 4	180	120	-	0.2	0.25	-	0.5	0.008	-
Síntesis 5	180	120	-	0.2	0.25	-	0.5	0.008	15

La Síntesis 1 se realizó en medio HNO_3 , a una temperatura de 160°C, durante un periodo de 240 min. La Figura 4.72, muestra la morfología de los precipitados generados en estas condiciones. Se observan caras perfectamente definidas y a simple vista un tamaño homogéneo de partículas. La estructura cristalina de los precipitados se puede observar en la Figura 4.73, donde el patrón difractométrico resulta idéntico a la ficha PDF 37-0468, correspondiente a la estructura de una escorodita hidrotermal o cristalina, logrando de este modo el primer objetivo de generar semillas.

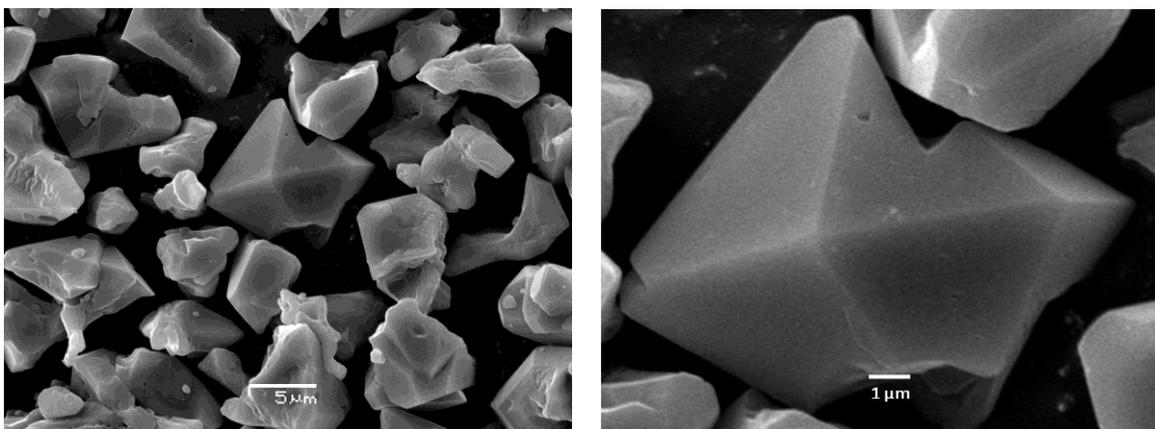


Figura 4. 72. Morfología de la scorodita hidrotermal, obtenida en la Síntesis 1.

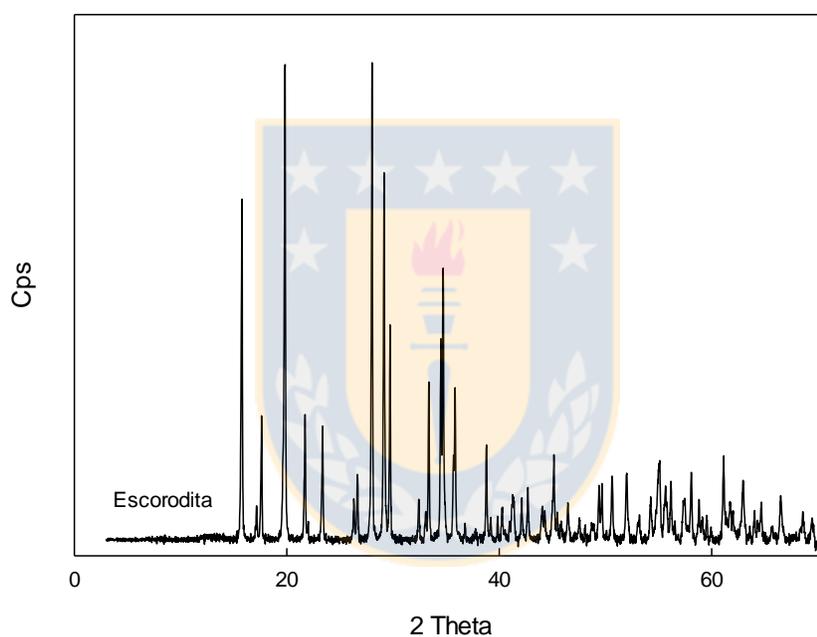


Figura 4. 73. Patrón difractométrico de la scorodita hidrotermal.

En cuanto a la eficiencia de la reacción de precipitación de scorodita, esta logra un 95% de precipitación de As y Fe, estos resultados se pueden observar en la Tabla 4.9.

Tabla 4. 8. Concentración de Fe y As, al inicio y final del proceso de precipitación.

Elemento	Concentración inicial, M	Concentración final, M	Eficiencia, %
Fe	0.5	0.025	95.0
As	0.5	0.022	95.5

Continuando con la caracterización de las semillas de escorodita. La Figura 4.74, muestra el análisis granulométrico mediante difracción laser realizado. Se observa que el tamaño de partícula es 100% - 20 μm y un tamaño promedio de 10 μm . Si consideramos a las semillas como partículas esféricas, con un tamaño promedio de 10 μm y una densidad de 3.2 g/ml (Barthelmy, 2015). Con los datos obtenidos podemos calcular el número de partículas en 1 g de sólido y la superficie de ellas. Los resultados indican un total de $597 \cdot 10^6$ partículas/gr y una superficie de 0.19 m^2/gr . Cabe señalar que este resultado es solo un cálculo ideal y no corresponde a la superficie específica determinada por técnicas como BET (Brunauer, Emmett and Teller).

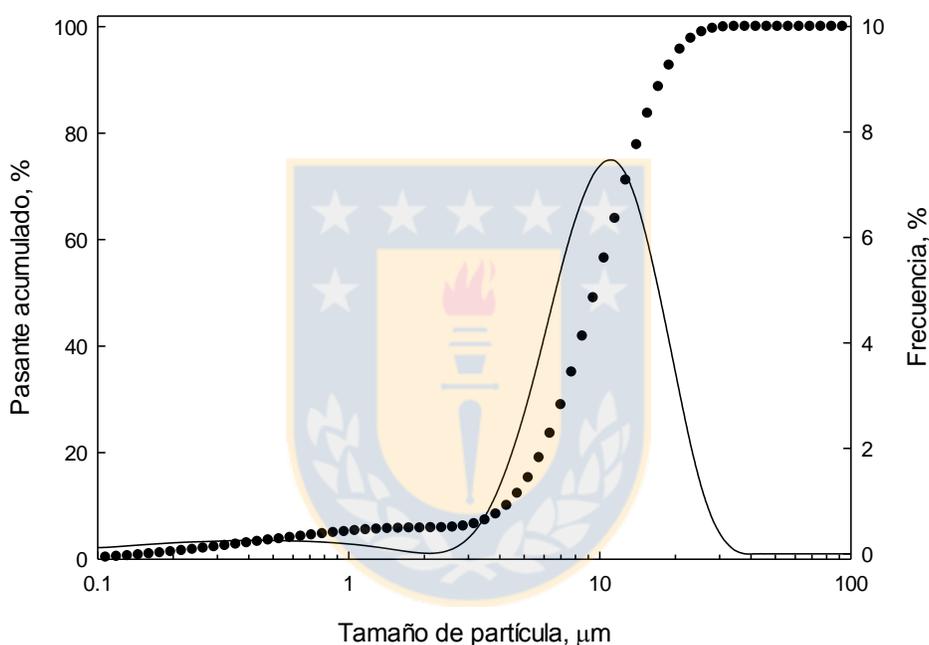


Figura 4. 74. Análisis granulométrico de la escorodita hidrotermal.

Respecto de las Síntesis 2 a 5, realizadas en medio H_2SO_4 , tal como lo indica la Tabla 4.7. En general podemos decir que la eficiencia del proceso fue deficiente, aproximadamente 20-30% en el caso de las síntesis realizadas a 160°C y 240 min de reacción, y 40-50% para las realizadas a 180°C y 60 min de reacción. Las Figuras 4.75 y 4.76 muestran la morfología de los residuos obtenidos para las síntesis 2 y 3, respectivamente. En ellas se aprecia claramente una morfología muy distinta de la presentada en medio HNO_3 . En el caso de la Síntesis 2 se observan partículas más bien redondeadas y con una distribución amplia de tamaños, variando de partículas submicrónicas, hasta aglomerados de 50 μm de diámetro.

Respecto de las estructuras cristalinas formadas, mostradas en la Figura 4.77, se observa la precipitación de escorodita cristalina y en menor cantidad FeOHSO_4 , definido como BFS (basic iron sulfate) en el trabajo de Gomez *et al.* (2011). Si evaluamos el residuo precipitado en términos de la Figura 2.5, planteada por Gomez *et al.* (2011), la razón $[\text{FeIII}]/[\text{As V}]$ igual a 1 y la baja eficiencia presentada, podemos decir que la formación de BFS obedece a una situación de precipitación metaestable, la que debiese dar paso a la precipitación de escorodita en un tiempo mayor a los 240 min que duró la prueba.

Para la Síntesis 3, realizada con una concentración menor de H_2SO_4 (0.1 M), la morfología del residuo, muestra la presencia de 2 fases, una de estructura cilíndrica muy fina y otra de mayor tamaño, más bien redondeadas. Respecto de las estructuras presentes, la Figura 4.77, muestra la presencia mayoritaria de tooeleita ($\text{Fe}_6(\text{AsO}_3)_4\text{SO}_4(\text{OH})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y en forma minoritaria escorodita. Si bien la presencia de tooeleita no ha sido documentada en este tipo de sistemas, la estructura cristalina identificada es idéntica al patrón PDF 14-1468, mostrado también en Liu *et al.* (2013) y su morfología alargada es similar a la mostrada por sus descubridores (Cesbron and Williams, 1992). Esta fase podría estar referida al mayor pH (0.96), causado por la disminución de la concentración de H_2SO_4 , respecto del pH 0.68 de la Síntesis 2

Respecto de las síntesis realizadas a 180°C , las Figuras 4.78 y 4.79, muestran un aumento del tamaño de partícula en ambos residuos. En el caso de la Síntesis 4, se observan agregados de $50\ \mu\text{m}$ compuesto de partículas submicrónicas, similar a la morfología obtenida por Fujita *et al.* (2008a) a 175°C . En el caso de la Síntesis 5, la Figura 4.79 muestra un tamaño promedio de $30\ \mu\text{m}$ y en este caso la precipitación ocurre sobre las semillas de escorodita hidrotermal. En cuanto a las estructuras cristalinas de los precipitados, la Figura 4.80 muestra que en ambos caso ocurre la precipitación de FAsH (Ferric arsenate sub-hydrate). Sin embargo en la caso de la síntesis con semillas de aprecia un mayor contenido de escorodita debido a las semillas adicionadas inicialmente.

Revisados los antecedentes de las pruebas realizadas, en términos de la cristalinidad, tamaño de partícula y eficiencia en la precipitación de escorodita hidrotermal, se decidió utilizar como semillas para las pruebas posteriores, las producidas en la Síntesis 1. De este modo se repitió esta Síntesis varias veces, con el objetivo de obtener una masa suficiente para el cumplimiento de los objetivos propuestos.

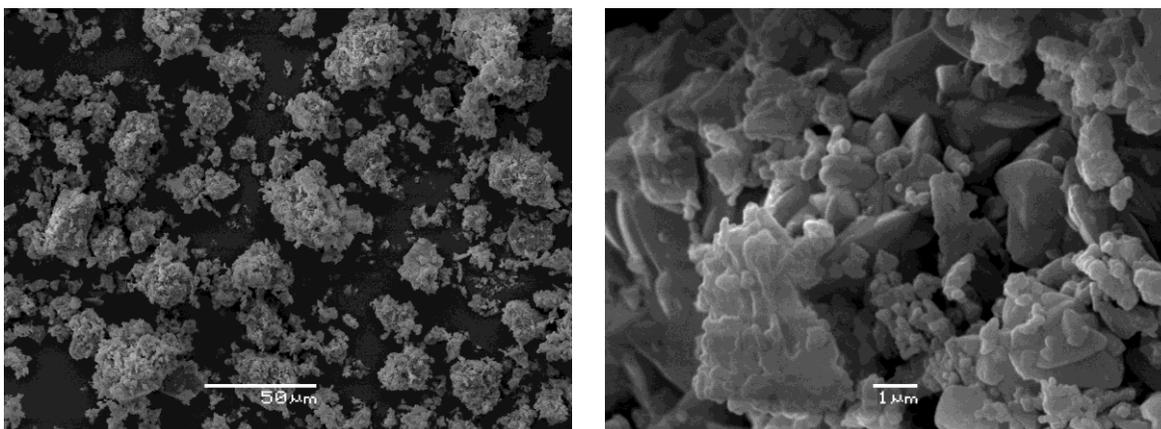


Figura 4. 75. Morfología del residuo obtenido en la Síntesis 2 (160°C y 0.2 M H₂SO₄).

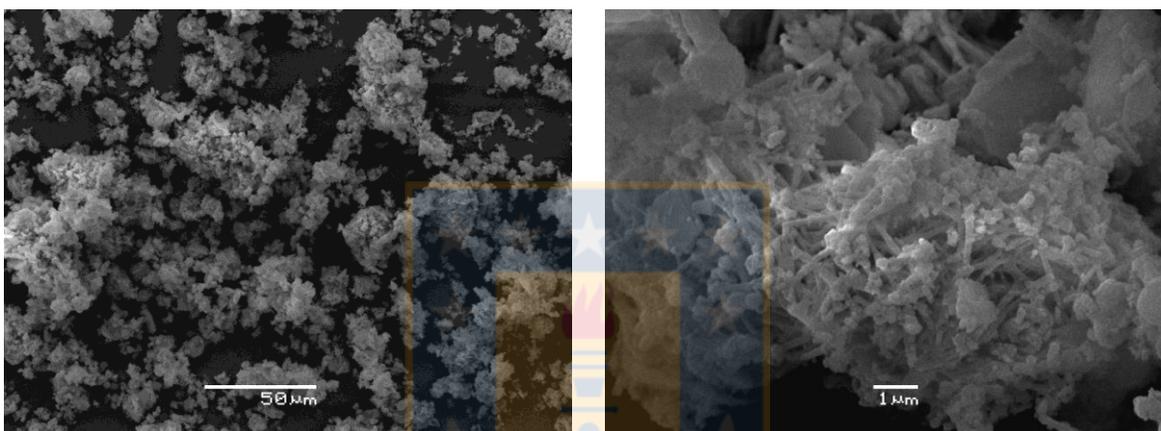


Figura 4. 76. Morfología del residuo obtenido en la Síntesis 3 (160°C y 0.1 M H₂SO₄).

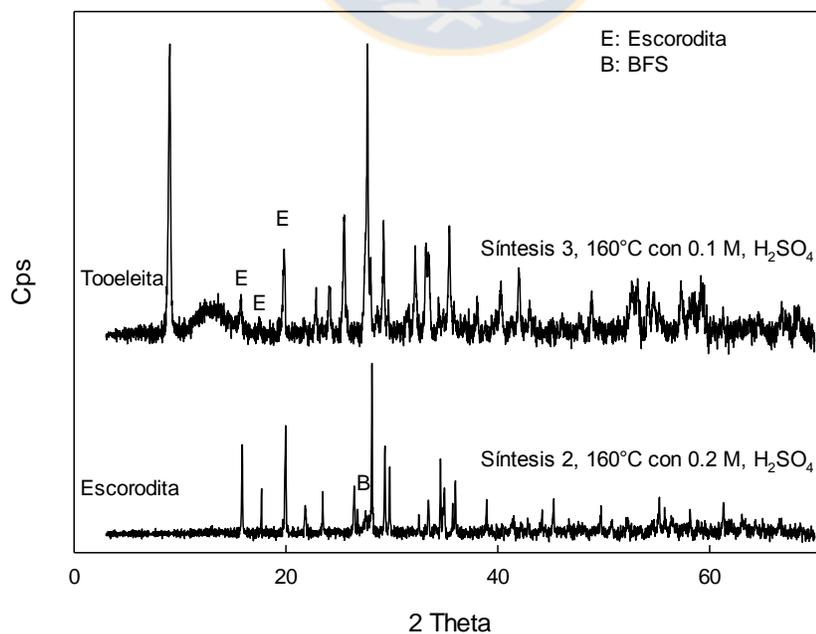


Figura 4. 77. Patrón difractométrico de los residuos de las Síntesis 2 y 3.

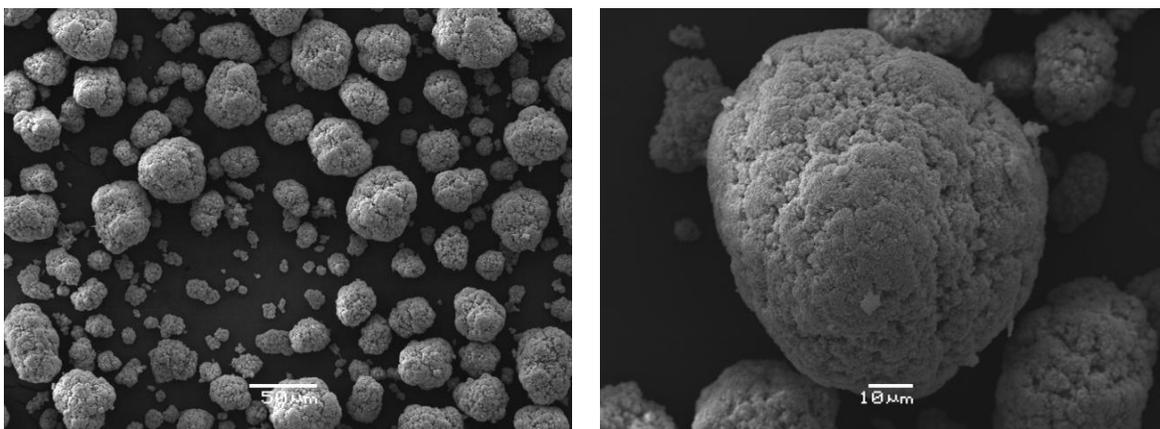


Figura 4. 78. Morfología del residuo obtenido en la Síntesis 4 (180°C sin semillas).

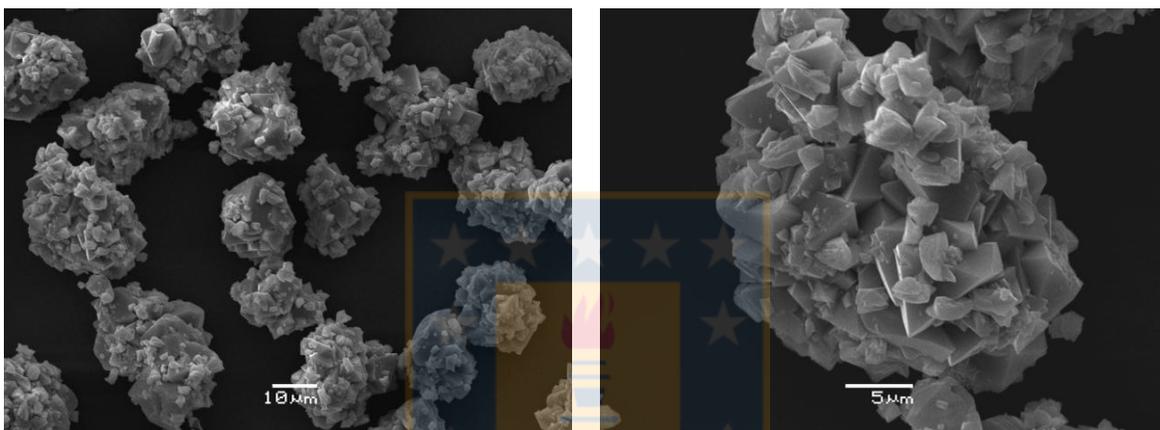


Figura 4. 79. Morfología del residuo obtenido en la Síntesis 5 (180°C con semillas).

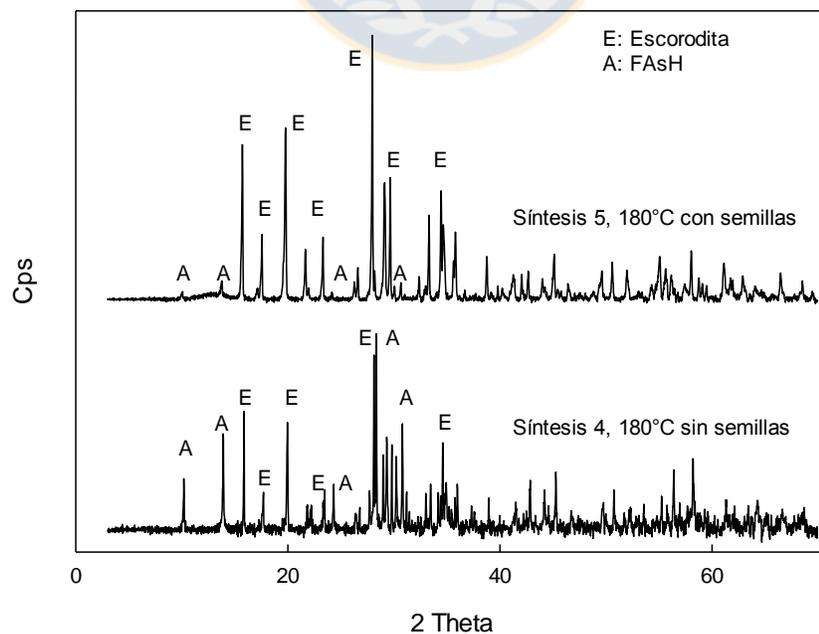


Figura 4. 80. Patrón difractométrico de los residuos de las Síntesis 4 y 5.

4.5.2. Lixiviación de enargita en medio $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$ y precipitación simultánea de escorodita.

Caracterizadas las semillas de escorodita hidrotermal, en este punto se evaluó la posibilidad de la disolución de enargita en medio $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$ y la precipitación simultánea del As en la forma de escorodita cristalina. Con el propósito de evaluar la disolución de la enargita y la precipitación de As, las reacciones serán seguidas a través del análisis del Cu y As presente en las soluciones parciales tomadas a los 5, 10, 20, 40 y 60 min de reacción. Mientras que los residuos sólidos serán caracterizados con DRX y SEM.

4.5.2.1. Efecto de la temperatura

Para evaluar el comportamiento del As en el sistema, se consideró calcular el As disuelto en función de la disolución de Cu desde la enargita y el As medido desde las soluciones parciales extraídas del reactor. De este modo, en un sistema ideal se tiene que el arsénico disuelto en el sistema, proviene únicamente desde la enargita disuelta. Sin embargo, es conocido que esto no es así, puesto que la escorodita también es disuelta en estas condiciones de acidez (pH 0.68, inicial calculado), temperatura y presión, produciendo As disuelto también por esta vía.

Se consideró inicialmente observar en el efecto de la temperatura en la disolución de la enargita, siguiendo su comportamiento a través del análisis del Cu disuelto. Las condiciones iniciales son; 0.009 M FeSO_4 , 0.2 M H_2SO_4 , 690 kPa PO_2 , 15 grs de semillas y 800 rpm.

La Figura 4.81 muestra el efecto de la temperatura en la disolución de la enargita. A simple vista se observa un comportamiento similar al mostrado en el capítulo anterior para adición de FeSO_4 . Para tener más claridad acerca de la cinética, se ajustó el modelo cinético *shrinking sphere*, tal como se observa en la Figura 4.82, mostrando un buen ajuste en todo el rango de temperatura evaluado. Posteriormente se realizó la gráfica de Arrhenius (Figura 4.83) y se determinó la energía de activación aparente para la disolución de enargita en medio $\text{FeSO}_4\text{-FeAsO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$. La E_a calculada es de 112.2 kJ/mol ($R^2 = 0.998$), resultado similar a la E_a calculada sin la presencia de escorodita (111.8 kJ/mol). Luego es claro que la escorodita presente en el sistema, no interviene en la cinética de disolución de la enargita.

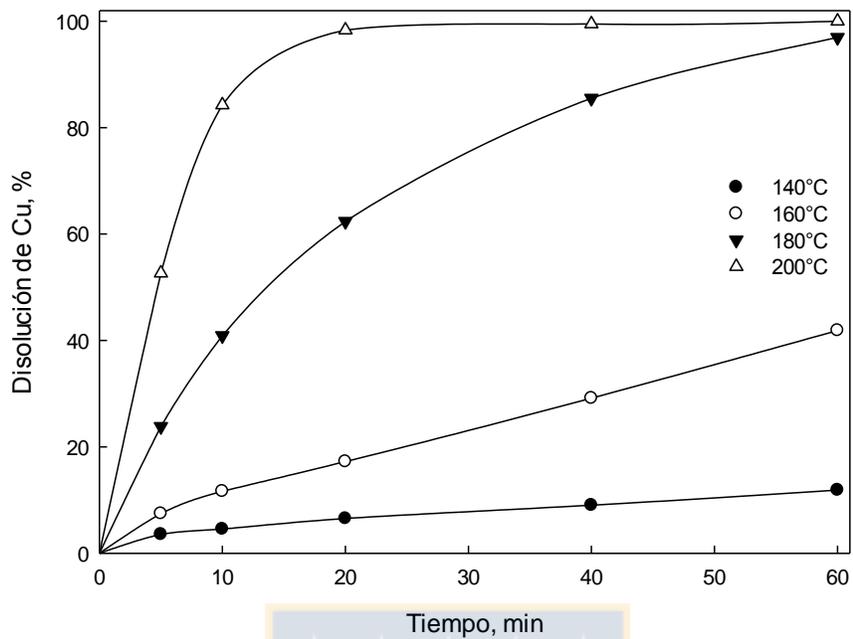


Figura 4. 81. Efecto de la temperatura en la lixiviación de enargita. Condiciones iniciales: 0.009 M FeSO_4 , 0.2 M H_2SO_4 , 690 kPa PO_2 , 15 grs de semillas y 800 rpm.

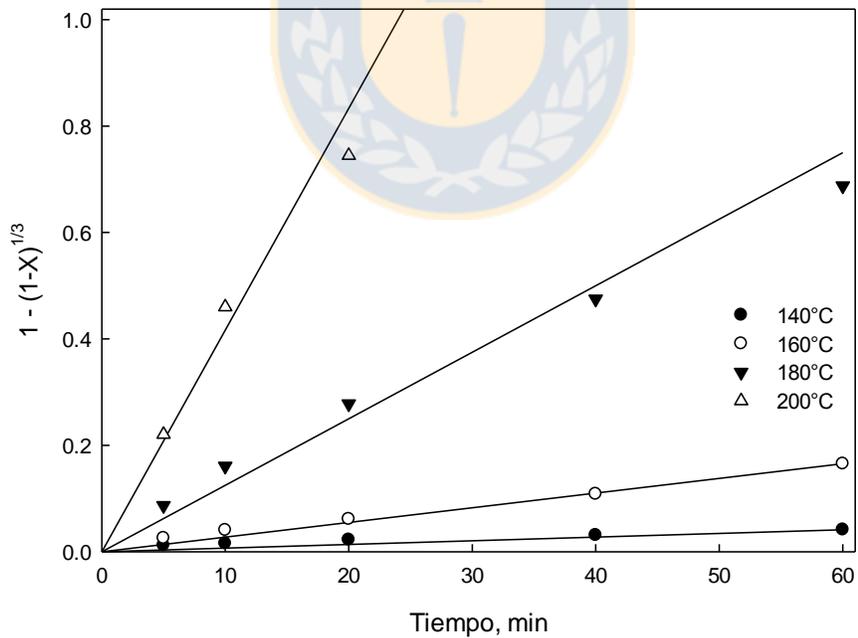


Figura 4. 82. Ajuste del modelo cinético para la variación de la temperatura en la disolución de enargita en medio FeSO_4 - $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - H_2SO_4 - O_2 .

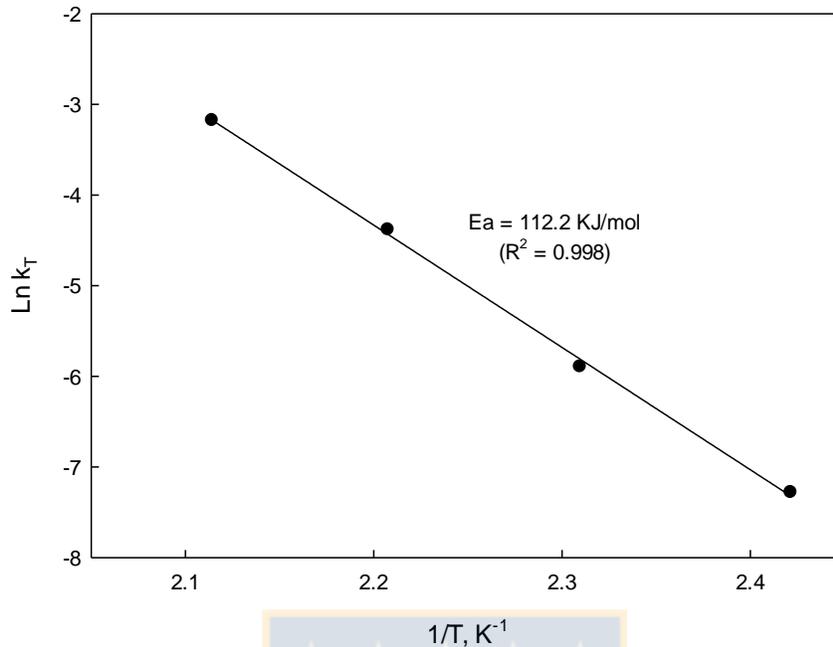


Figura 4. 83. Gráfica de Arrhenius para la disolución de Cu_3AsS_4 en medio FeSO_4 - $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - H_2SO_4 - O_2 .

Cabe señalar que si bien la escorodita no interviene en la reacción directa de disolución, si participa mediante el consumo no regenerativo de Fe^{+3} , el cual será retirado de la solución a medida que nuevos cristales de escorodita sean formados en la superficie de las semillas adicionadas inicialmente.

Luego, si consideramos el As medido en las muestras parciales extraídas como el As total disuelto en el sistema y el As calculado de la enargita, inicialmente es posible determinar el As disuelto desde la escorodita, según como se muestra en la ecuación (4.22).

$$\text{As total (medido)} = \text{As (enargita)} + \text{As (escorodita)} \quad (4.22)$$

La Figura 4.84 muestra el contenido de As total en el sistema, compuesto por el aporte de la disolución de la escorodita y la enargita a los 5 minutos de iniciada la reacción. Se observa que en el caso de la reacción a 140°C , la mayor cantidad de As disuelto corresponde a la disolución de la escorodita, valor que cambia a medida que se compara con reacciones de mayor temperatura, donde el As disuelto de la enargita es mayor.

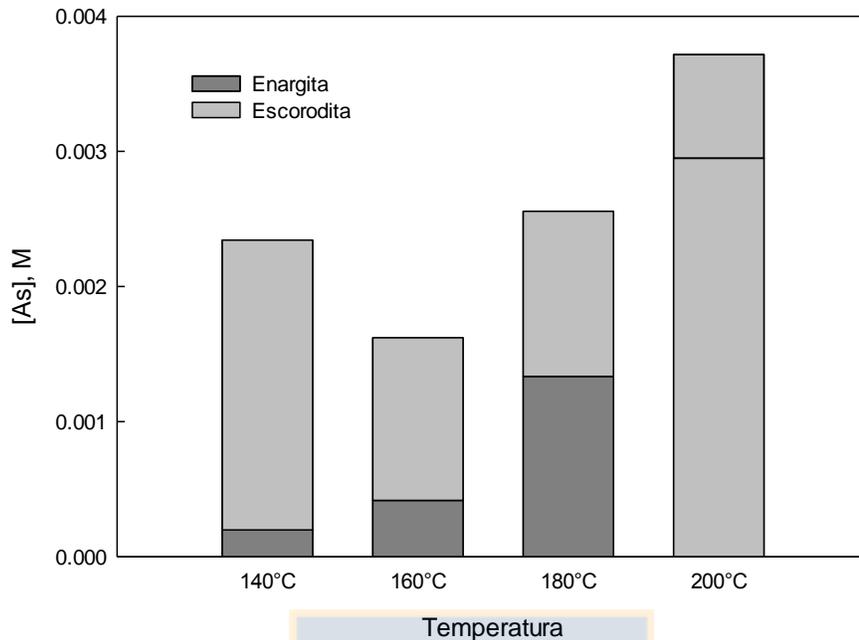


Figura 4. 84. Efecto de la temperatura en la concentración total de As en la solución, a los 5 min de iniciado el proceso de lixiviación/precipitación.

Este comportamiento dificulta el seguimiento de la reacción en términos de saber el origen de la fuente de As que está siendo precipitado, de este modo se evaluara el contenido de As solo al inicio de la reacción (5 min) y al término de esta (60 min).

La Figura 4.85 muestra el efecto de la temperatura en la concentración de As en la solución, a los 5 y 60 min del proceso de lixiviación/precipitación. Si observamos el proceso realizado a 140°C y 60 min, podemos ver que el As disuelto por la enargita es mucho menor que As total al final del proceso, luego el sistema propuesto de lixiviación/precipitación no es apropiado en estas condiciones de temperatura y concentraciones. Si realizamos el mismo análisis para temperaturas mayores, vemos que desde los 160°C, la concentración de As disuelto desde la enargita a los 60 min, es siempre mayor que el As total en la solución. El caso más favorable para la precipitación de As resulta a los 180°C, donde se produce una disolución total de la enargita y el menor contenido de As en la solución.

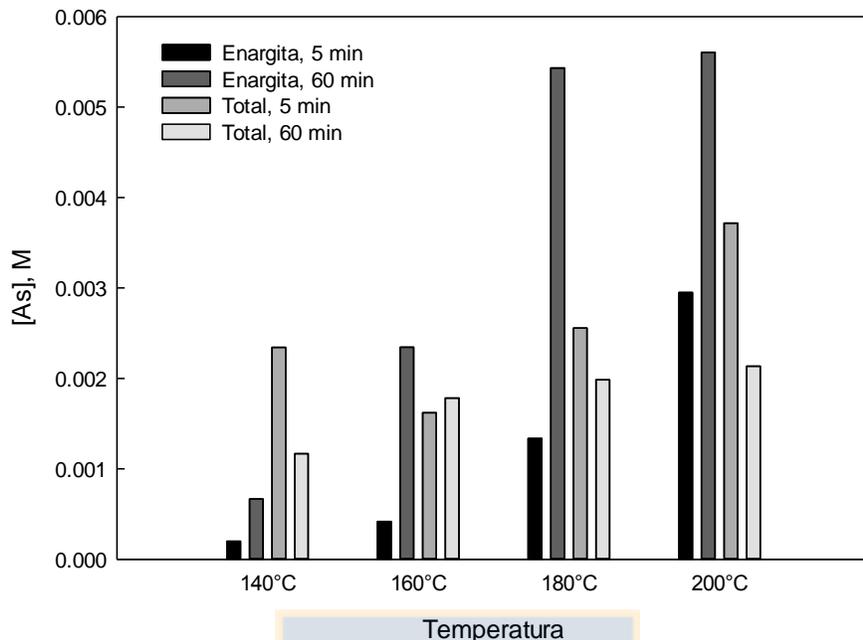


Figura 4. 85. Efecto de la temperatura en la concentración de As en la solución, a los 5 y 60 min del proceso de lixiviación/precipitación.

También se analizó la morfología de los residuos generados a 160°C, con el propósito de evaluar a través de que mecanismo se produce la precipitación de As en un sistema con semillas de escorodita hidrotermal. La Figura 4.86 muestra que la precipitación ocurre a través de la nueva precipitación de cristales de escorodita en la superficie de las primeras y no mediante el crecimiento epitaxial de los cristales adicionados inicialmente. Los nuevos cristales poseen un tamaño fino (~1µm) y morfología más redondeada, posiblemente debido al medio sulfato en que se produce la precipitación, tal como se vio en la Figura 4.86. Este mecanismo de cristalización en superficie, también ha sido propuesto por Itou *et al.* (2006) y mencionado en el trabajo de Fujita *et al.* (2008a), aunque sin registros visuales.

La Figura 4.87, muestra una comparación entre la distribución de tamaño de las semillas de escorodita hidrotermal sintetizada en medio HNO₃ y el residuo obtenido al precipitar escorodita desde un medio sulfato utilizando semillas a 160°C. De la figura, se observa claramente el efecto en la disminución de la granulometría, así como también, la formación de aglomerados de cristales intercrecidos de tamaños cercanos a los 25 µm, observados en la curva de frecuencia.

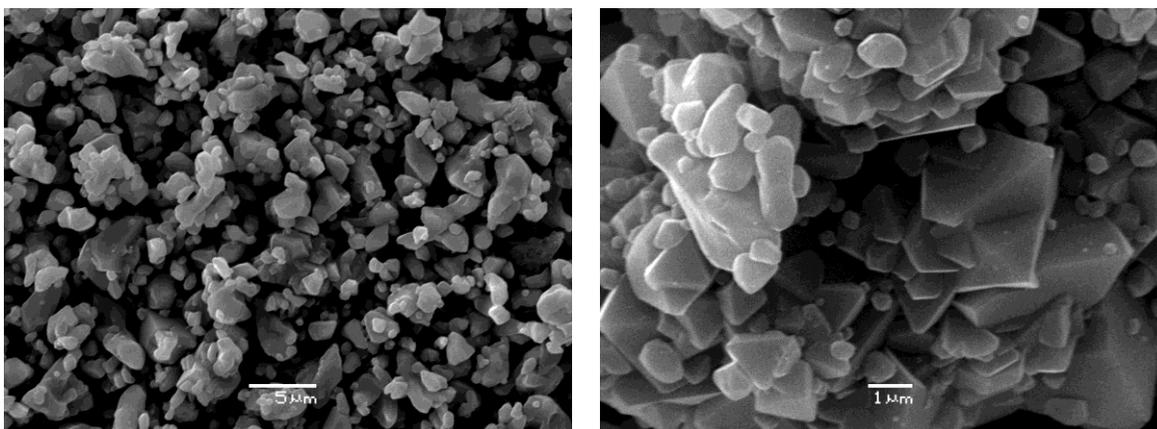


Figura 4. 86. Morfología del residuo obtenido a 160°C.

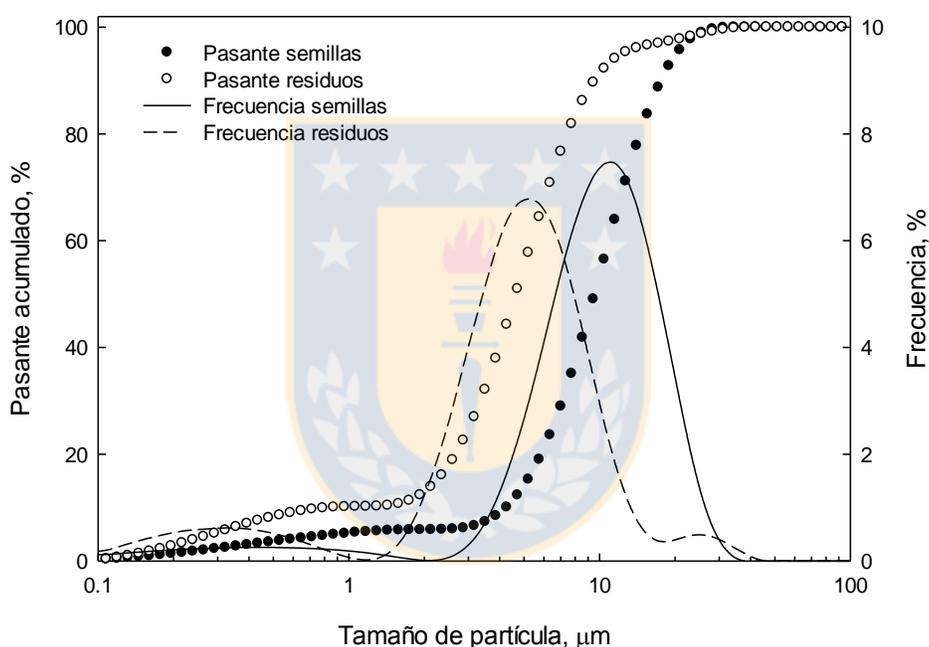


Figura 4. 87. Análisis granulométrico de la scorodita hidrotermal y su residuo.

4.5.2.2. Efecto de la concentración de FeSO_4 .

La concentración de Fe^{3+} en el sistema podría actuar como reactivo limitante en la disolución de enargita, producto del consumo de este en la reacción de precipitación de scorodita o FASH, en función de la temperatura. La Figura 4.88 muestra el efecto de la concentración de FeSO_4 en la lixiviación de enargita. Se observa que esta variable resulta relevante solo hasta una concentración 0.018 M de FeSO_4 , sin embargo, en todos los casos tenemos una lixiviación prácticamente total de la enargita a los 60 min de reacción.

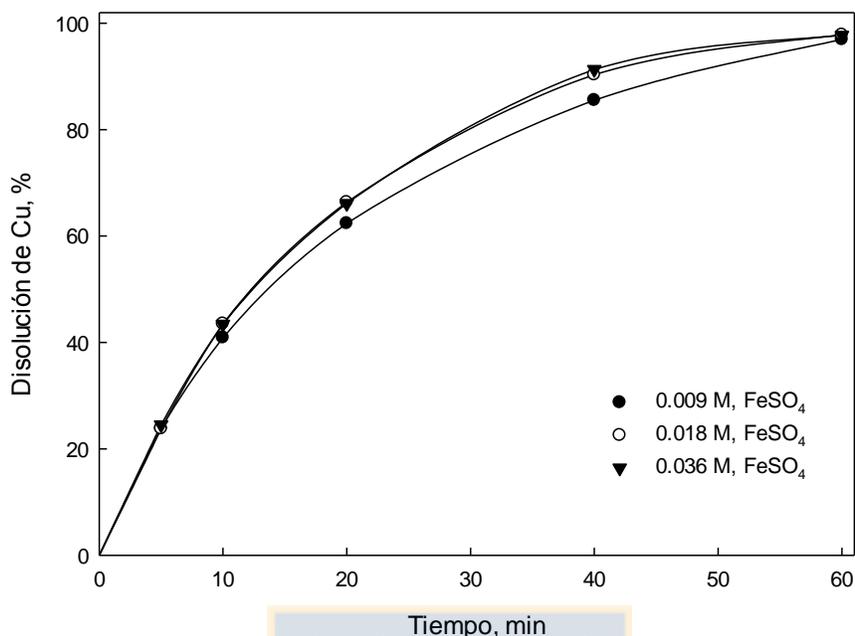


Figura 4. 88. Efecto de la concentración de FeSO₄ en la lixiviación de enargita. Condiciones iniciales: 180°C, 0.2 M H₂SO₄, 690 kPa PO₂, 15 grs de semillas y 800 rpm.

Del mismo modo que en el caso de la variación de la temperatura, la Figura 4.89 muestra el aporte de As a la solución, mediante la disolución de escorodita y enargita. Tal como se esperaba, el aporte de la enargita es prácticamente igual para las tres concentraciones de FeSO₄ propuestas, resultado ligado a la disolución mostrada en la Figura 4.88. De la misma Figura 4.89 resulta importante el resultado obtenido a una concentración de FeSO₄ 0.036 M, donde prácticamente todo el As disuelto en el sistema corresponde al As lixiviado desde la enargita. Si bien, el mejor resultado hasta ahora se logra con una concentración de 0.036 M de FeSO₄ y una temperatura de 180°C, la Figura 4.90 muestra que a los 60 min de reacción, el aporte de As desde la enargita fue de 0.0056 M (420 ppm de As), mientras que la concentración de As en la solución final para 0.018 y 0.036 M de FeSO₄, es igual a 0.001 M de As (75 ppm de As). Luego las condiciones más eficientes para producir la lixiviación total de la enargita y precipitar simultáneamente escorodita cristalina se producen a 180°C y una concentración de FeSO₄ 0.018 M.

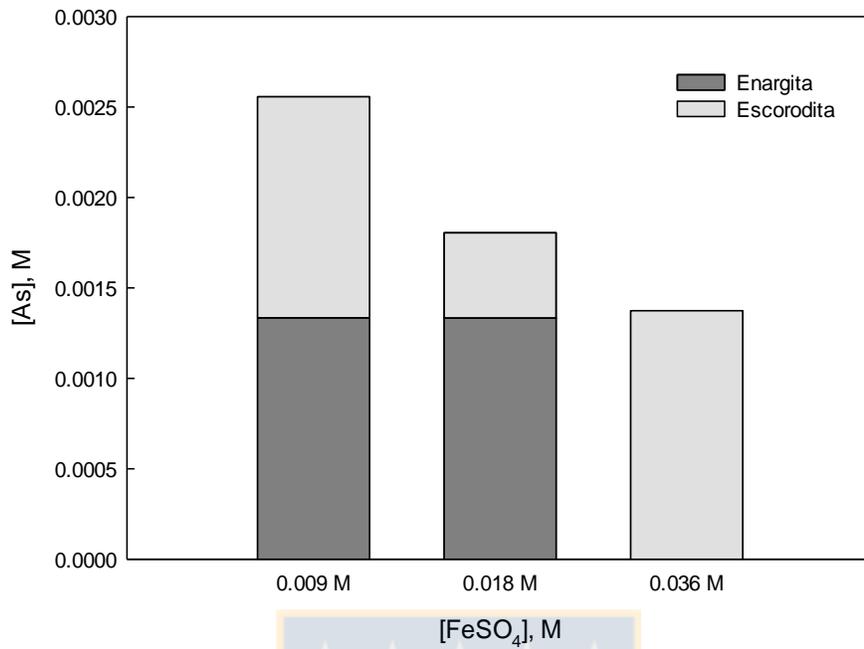


Figura 4. 89. Efecto de la concentración de FeSO_4 en la concentración total de As en la solución, a los 5 min de iniciado el proceso de lixiviación/precipitación a 180°C .

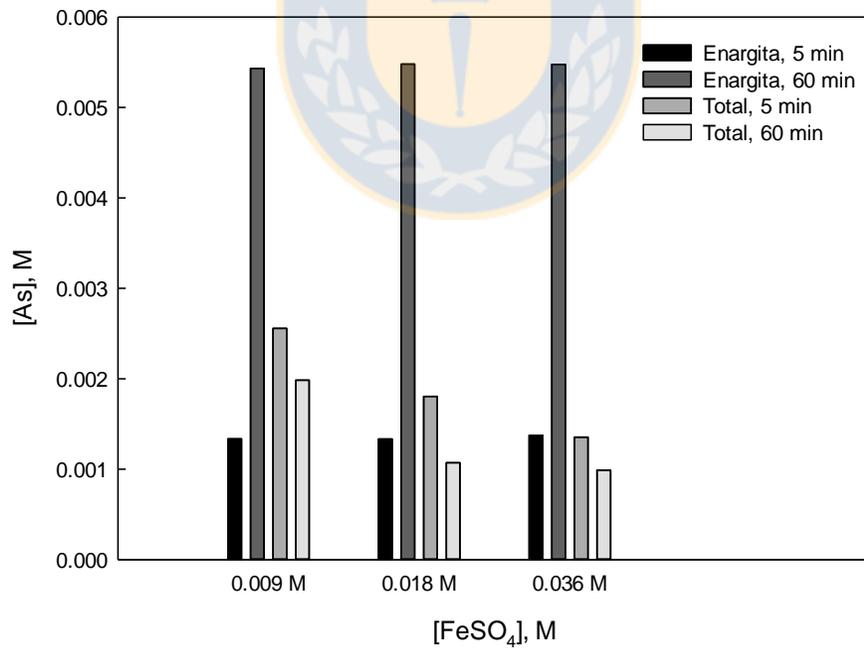
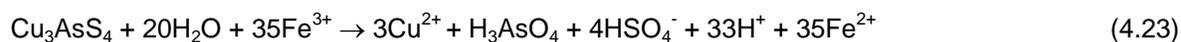


Figura 4. 90. Efecto de la concentración de FeSO_4 en la concentración de As en la solución, a los 5 y 60 min del proceso de lixiviación/precipitación a 180°C .

De acuerdo a los antecedentes presentados, se plantea un mecanismo de disolución/precipitación para el sistema que involucra la disolución de enargita y la precipitación simultánea de escorodita cristalina, mediante la adición de semillas de escorodita hidrotermal en medio $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$. Este mecanismo inicia con la oxidación de la enargita a través de Fe^{3+} disponible, el cual es regenerado mediante la oxidación con oxígeno, mientras que para la precipitación se plantea la interacción de Fe^{3+} con el H_3AsO_4 , generado desde la disolución de la enargita, tal como se muestra en la ecuaciones (4.23), (4.24) y (4.25), respectivamente.



Se debe notar, que a medida que avance la reacción de precipitación, el Fe del sistema comenzará a salir de la solución, lo que afectará no solo la formación de escorodita, sino también la cinética de disolución de la enargita.



Capítulo 5. Conclusiones

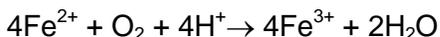
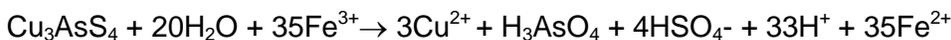
De acuerdo a los estudios realizados para evaluar la cinética de la lixiviación a presión de enargita en medio $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$ podemos concluir lo siguiente.

Evaluado la velocidad de oxidación del Fe^{2+} en medio $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$, se determinó que la cinética de oxidación de Fe^{2+} bajo condiciones oxidantes en ausencia de CuSO_4 , es controlada por el modelo de segundo orden respecto de la concentración de Fe^{2+} , en el rango de temperatura 120 a 220°C, donde se determinó una energía de activación de 80.1 kJ/mol.

En presencia de CuSO_4 la oxidación de Fe^{2+} se acelera notablemente debido a que el Cu^{2+} es un catalizador de la reacción, lo cual provoca una disminución en la energía de activación, hasta 36.3 kJ/mol, en el rango de temperatura 120 a 220°C. La concentración de H_2SO_4 no resulta ser una variable importante en la oxidación de Fe^{2+} , sin embargo una concentración inferior a 0.3 M de H_2SO_4 , puede dar inicio a la precipitación de Fe_2O_3 . De este modo, se planteó la siguiente ecuación cinética para la oxidación de Fe^{2+} en medio $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-CuSO}_4\text{-O}_2$.

$$\frac{1}{[\text{Fe}^{2+}]^{1.8}} - \frac{1}{[\text{Fe}^{2+}]_0^{1.8}} = 2.7 \cdot 10^5 \text{PO}_2 [\text{H}_2\text{SO}_4]^{0.3} \exp\left(\frac{-36.500}{8.314 \cdot T}\right) \cdot t \quad (4.11)$$

Para la disolución de enargita en medio $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$ entre 140 a 200°C, se demostró que la presencia de Fe^{2+} en el sistema aumenta la disolución, debido a la generación de Fe^{3+} en el sistema, el cual oxida la enargita más rápido que el O_2 . La reacción de oxidación de la enargita puede ser expresada a través de una secuencia de reacciones cíclicas, iniciadas por la reacción de oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} , a través de oxígeno, para luego dar paso a la reacción electroquímica de oxidación de enargita con Fe^{3+} .



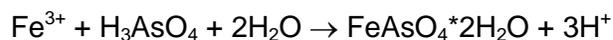
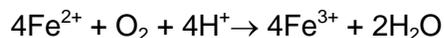
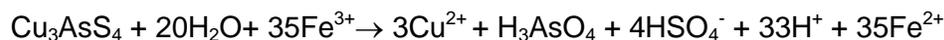
Bajo estas condiciones, la cinética de disolución de enargita se ajustó usando el modelo cinético *shrinking sphere* y se determinó una E_a de 111.8 kJ/mol, correspondiente a un control por reacción química en superficie. El orden de la reacción con respecto a la concentración de Fe^{2+} , fue de 0.45 y el orden con respecto a la presión parcial de O_2 fue de 0.35. El H_2SO_4 y el CuSO_4 adicional, no presentaron influencia en la cinética. De este modo, se planteó la siguiente ecuación cinética para la lixiviación de enargita con $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-FeSO}_4\text{-O}_2$.

$$1 - (1 - X)^{1/3} = 3.35 \cdot 10^{12} ([\text{Fe}^{2+}]^{0.45} \text{PO}_2^{0.35} (1/r_0) \exp^{(-111,800/RT)}) t$$

Se comparó la disolución de enargita mediante la adición de FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ y pirita. Los resultados indican, que entre 140 y 200°C, para una presión de O_2 de 690 kPa. Resulta casi indiferente el uso de FeSO_4 o $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, debido a que la reacción de oxidación de Fe^{2+} , catalizada por el Cu^{2+} disuelto de la enargita, ocurre tan rápido, que en un tiempo muy corto las concentraciones de Fe^{3+} en ambos sistemas se hacen iguales, generando el mismo comportamiento cinético.

Para evaluar la posibilidad de interacciones galvánicas durante la disolución de enargita en presencia de pirita se determinó el potencial de reposo de la enargita y la pirita utilizadas en este trabajo, obteniéndose valores de 569 y 561 mV (SHE), respectivamente. Este resultado indica en forma preliminar que es probable que ocurra interacción galvánica entre estos dos minerales.

Se estudió la lixiviación de enargita en medio $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$, con el objetivo de producir la precipitación simultánea de escorodita, mediante la adición inicial de semillas de escorodita hidrotermal, de acuerdo al siguiente mecanismo.



Pruebas de precipitación de As utilizando semillas de escorodita hidrotermal, muestran que es posible la precipitación de escorodita, la cual ocurre formando nuevos núcleos sobre la superficie de las semillas iniciales y no a través de un crecimiento epitaxial.

A través de la realización de pruebas de lixiviación/precipitación, se comprobó que solo sobre 160°C, es posible precipitar escorodita simultáneamente al lixiviar enargita. Sin embargo las mejores condiciones para lograr la lixiviación total de la enargita, se logran con una concentración de 0.018 M de FeSO_4 y una temperatura de 180°C.



Referencias

Acevedo, F., Gentina, J., García, N. 1998. CO₂ supply in the biooxidation of an enargite-pyrite gold concentrate. *Biotechnology Letters* 20, 3, 257-259.

Achimovičová, M., Balaž, P., Bastl, Z., Sanchez, M. 1999. Characterization of the solid residue of enargite Cu₃AsS₄ after alkaline leaching. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 33, 7-14.

Agde, G., Schimmel, F. 1935. Untersuchungen über die Druckoxydation von Eisen-2-sulfat in neutraler und saurer Lösung. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 225, 1, 29-32.

Anderson, C., Twidwell, L. 2008. The Alkaline Sulfide Hydrometallurgical Separation, Recovery and Fixation of Tin, Arsenic, Antimony, Mercury, and Gold. *International Symposium on Lead and Zinc Processing, Lead & Zinc 2008*, Durban, South Africa, 121-132.

Anthony, J., Bideaux, R., Bladh, K., Nichols, M. 2013. Eds., *Handbook of Mineralogy*, Mineralogical Society of America, Chantilly, VA 20151-1110, USA.

Asbjornsson, J., Kelsall, G.H., Patrick, R.A.D., Vaughan, D.J., Wincott, P.L., Hope, G.A. 2004. Electrochemical and surface analytical studies of enargite in acid solution. *J. Electrochem. Soc.* 151, 250-256.

Awakura, Y., Iwai, M., Majima, H., 1986. Oxidation of Fe (II) in HCl and H₂SO₄ solutions with dissolved molecular oxygen in the presence and absence of a cupric catalyst. In: J.E. Dutrizac and A.J. Monhemius, *Iron Control in Hydrometallurgy*. Ellis Horwood, Chichester, 202-222.

Bailey, L.K., Peters, E., 1976. Decomposition of pyrite in acids by pressure leaching and anodization: the case for an electrochemical mechanism. *Canadian Metallurgical Quarterly* 15, 4, 333-343.

Baláž, P., Achimovičová, M. 2006a. Mechano-chemical leaching in hydrometallurgy of complex sulphides. *Hydrometallurgy* 84, 60-68.

Baláž, P., Achimovičová, M. 2006b. Selective leaching of antimony and arsenic from mechanically activated tetrahedrite, jamesonite and enargite. *Int. J. Miner. Process.* 81, 44-50.

Baláž, P. 2003. Mechanical activation in hydrometallurgy. *Int. J. Miner. Process.* 72, 341-354.

Baláž, P., Achimovičová, M., Bastl, Z., Ohtani, T., Sánchez, M. 2000. Influence of mechanical activation on the alkaline leaching of enargite concentrate. *Hydrometallurgy* 54, 205-216.

Baldwin, S., Demopoulos, G., Papangelakis, V. 1995. Mathematical modeling of the zinc pressure leach process. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 26 (5), 1035-1047.

Ballester, A., Cordoba, E. 2005. Hidrometalurgia de la Calcopirita. *HydroCopper 2005, Proceedings*, Edited by J. Penacho and J. Casas. Universidad de Chile. Santiago, Chile, 19-41.

Banerjee, P. 1923. Die Oxydation von Eisensulfatlösungen an der Luft. *Ztschr. anorg. u. allgem. Chem.*, Bd. 178, 343-349.

Barthelmy, D. 2015. Mineralogy Database. www.webmineral.com

Bartlett, R. 1992. *Solution Mining: Leaching and Fluid Recovery of Materials*. Ed. Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam.

Baskerville, C., Stevenson, R. 1911. The oxidation of ferrous salts. *J. Am. Chem. Soc.*, 33 (7), 1104-1106.

Batty, J. D., Rorke, G. V. 2006. Development and commercial demonstration of the BioCOP™ thermophile process. *Hydrometallurgy* 83, 83-89.

Baxter, K., Dreisinger, D., Pratt, G. 2003. The Sepon copper project: Development of a flowsheet. *Hydrometallurgy 2003*. Edited by C.A. Young, A.M. Alfantazi, C.G. Anderson, D.B. Dreisinger, B. Harris and A. James. The Minerals, Metals & Materials Society, 1487-1502.

Belopol'skii, A.P., Urusov, V.V. 1948. *Zh. Prikl. Khim.*, 21, 903. Cited in Lowson (1982) and Chmielewski and Charewicz (1984).

Berlepsch, P., Armbruster, T., Brugger, J., Criddle, A.J., Graeser, S. 2003. Tripuhyite, FeSbO₄, revisited. *Mineralogical Magazine*, 67 (1), 31-46.

Bohnson, V.L., Robertson, A.C. 1923. Promoter action in homogeneous catalysis: I. Copper salts as promoters in the iron salt catalysis of hydrogen peroxide, *J. Am. Chem. Soc.*, 45, 2512-2522.

Brennecke, H. 1975. Recovery of metal values from ore concentrates. US Patent 3.888.748.

Caetano, M., Ciminelli, V., Rocha, S., Spitale, M., Caldeira, C. 2009. Batch and continuous precipitation of scorodite from dilute industrial solutions. *Hydrometallurgy* 95, 44-52.

Canales, C., Acevedo, F., Gentina, J. 2002. Laboratory-scale continuous bio-oxidation of a gold concentrate of high pyrite and enargite content. *Process Biochemistry* 37, 1051-1055.

Castro, S.H. and Baltierra, L. 2005. Study of the surface properties of enargite as a function of pH. *Int. J. Miner. Process.* 77, 104-115.

Cesbron, F., Williams, S. 1992. Tooeleite, a new mineral from the U.S. Mine, Tooele County, Utah. *Mineralogical Magazine* 56, 71-73.

Chávez, W.X. 2000. Supergene oxidation of copper deposits: Zoning and distribution of copper oxide minerals. *SEG Newsletters N° 41*, Society of Economic Geologist, 9-21.

Cheng, T.C-M. 2002. Production of Hematite in Acidic Zinc Sulphate Media. Ph.D. Thesis. McGill University.

Cher, M., Davidson, N. 1955. The kinetics of the oxygenation of ferrous iron in phosphoric acid solution. *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 793-798.

Chmielewski, T., Charewicz, W.A. 1984. The oxidation of iron (II) in aqueous sulfuric acid under oxygen pressure. *Hydrometallurgy*, 12, 21-30.

Cochilco. 2015. Comisión Chilena del Cobre, www.cochilco.cl

Cochilco. 2008. China, Desarrollo Económico y Consumo de Cobre. Comisión Chilena del Cobre. www.cochilco.cl

Colborn, R.P., Nicol, M.J. 1973. An investigation into the kinetics and mechanism of the oxidation of iron (II) by oxygen in aqueous chloride solutions. *Journal of the South African IMM*, 73, 281-289.

Collins, M., Kofluk, D. 1998. Hydrometallurgical process for the extraction of copper from sulphidic concentrates. US Patent 5.730.776.

Coltrinari, E. 1977. Sodium sulfide leach process. US Patent 4.051.220.

Cooke, D., Hollings, P., Walshe, J. 2005. Giant Porphyry Deposits: Characteristics, Distribution, and Tectonic Controls. *Economic Geology*, 100, 5, 801-816.

Cornelius, R.J., Woodcock, J.T. 1958. Pressure leaching of a manganese ore, part 1: Kinetic aspects. *Proc. Aust. Inst. Min. Met.*, 185, 65-107.

Corrans, I., Angove, J. 1993. Activation of mineral species. US Patent 5.232.491.

Da Pelo, S. 1998. Mineralogia e geochimica ambientale di aree minerarie attive e dismesse. Tesi di dottorato in Scienze della Terra, Consorzio Cagliari-Genova-Torino.

Davenport, W.G., King, M., Schlesinger, M., Biswas, A.K. 2002. *Extractive Metallurgy of Copper*. Pergamon Press, Fourth edition.

Davison, E., Seed, G. 1983. The kinetics of the oxidation of ferrous iron in synthetic and natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 47, 67-79.

Demopoulos, G.P., Droppert, D.J., Van Weert, G. 1995. Precipitation of crystalline scorodite ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) from chloride solutions. *Hydrometallurgy* 38, 3, 245-261.

Dempsey, P., Dreisinger, D. 2003. Process for the extraction of copper. US Patent 6.503.293.

Deyell, C.L., Hedenquist, J.W. 2011. Trace element geochemistry of enargite in the Mankayan district, Philippines. *Economic Geology* 106, 1465-1478.

Dixon, D.G. and Rivera, B. 2011. Leaching process for copper concentrates containing arsenic and antimony compounds. US Patent Application Publication US 2011/0056331.

Dixon, D.G., Tshilombo, A. 2005. Leaching process for copper concentrates. US Patent Application Publication US 2005/0269208.

Dixon, D.G., Mayne, D.D., Baxter, K.G. 2008. GalvanoxTM-A novel process for recovery of copper from primary copper concentrates. *Canadian Metallurgical Quarterly* 47, 327-336.

Domic, E. Hidrometalurgia. 2001. Fundamentos, procesos y aplicaciones. Ed. Instituto de Ingenieros de Minas de Chile.

Dove, P.M., Rimstidt, J.D. 1985. The solubility and stability of scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. American Mineralogist 70, 838-844.

Dreisinger, D. 2006. Copper leaching from primary sulphides: Options for biological and chemical extraction of copper, Hydrometallurgy 83, 10-20.

Dreisinger, D., Peters, E. 1989. The oxidation of ferrous sulfate by molecular oxygen under zinc pressure-leach conditions. Hydrometallurgy, 22, 101-119.

Drew, T., Cokelet, G., Hoopes, J. and Vermeulen, T. 1974. Advances in Chemical Engineering, Volume 9. Academic Press, New York, 96-98

Dutrizac, J.E., Jambor, J.L. 1988. The synthesis of crystalline scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Hydrometallurgy 19, 3, 377-384.

Dutrizac, J.E., MacDonald, R.J.C. 1972. The kinetics of dissolution of enargite in acidified ferric sulphate solutions. Canadian Metallurgical Quarterly 11, 3, 469-476.

Dutrizac, J.E., Morrison, R.M. 1984. The leaching of some arsenide and antimonide minerals in ferric chloride media. Proc. Hydrometallurgical Process Fundamentals, Bautista, R.C. (Ed), Plenum Press, New York, 77-112.

Ennos, F. 1913. The oxidation of ferrous salts. Proc. Camb. Phil. Soc., 17, 182.

Escobar, B., Huenupi, E., Godoy, I., Wiertz, J. 2000. Arsenic precipitation in the bioleaching of enargite by *Sulfolobus* BC at 70°C. Biotechnology Letters 22, 205-209.

Escobar, B., Huenupi, E., Wiertz, J. 1997. Chemical and biological leaching of enargite. Biotechnology Letters 19, 8, 719-722.

Esdaille, J.D. 1970. Process for recovery of copper. US Patent 3.494.764.

Ferron, C., Wang, Q. 2003. Copper arsenide minerals as a sustainable feedstock for the copper industry. Copper 2003-Cobre 2003 Vol. 6, Hydrometallurgy of Copper, Book 2 (Riveros, R., Dixon, D., Dreisinger, D. and Menacho, J. Eds.), Montreal, Quebec, Canada: The Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, 617-629.

Filippou, D., Demopoulos, G.P. 1997. Arsenic immobilization by controlled scorodite precipitation. *Journal of Metals* 49, 12, 52-58.

Filippou, D., St-Germain, P., Grammatikopoulos, T. 2007. Recovery of metal values from copper-arsenic minerals and other related resources. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 28, 247-298.

Fleming, C., Dreisinger, D., O'Kane, P. 2001. Oxidative pressure leach recovery using halide ions. US Patent 6.315.812.

Flynn, C.M., Carnahan, T. 1989. Recovery of arsenic from ores and concentrates. US Patent 4.888.207.

Fujita, T., Taguchi, R., Abumiya, M., Matsumoto, M., Shibata, E., Nakamura, T. 2008a. Novel atmospheric scorodite synthesis by oxidation of ferrous sulfate solution. Part I. *Hydrometallurgy* 90, 92-102.

Fujita, T., Taguchi, R., Abumiya, M., Matsumoto, M., Shibata, E., Nakamura, T. 2008b. Effects of zinc, copper and sodium ions on ferric arsenate precipitation in a novel atmospheric scorodite process. *Hydrometallurgy* 93, 30-38.

Gajam, S., Raghavan, S. 1983. A kinetic study of enargite dissolution in ammoniacal solutions. *International Journal of Mineral Processing* 10, 113-129.

George, P. 1954. The oxidation of ferrous perchlorate by molecular oxygen. *J. Chem. Soc.*, 4, 4349-4359.

Gericke, M., Pinches, A. and van Rooyen, J. 2001. Bioleaching of a chalcopyrite concentrate using an extremely thermophilic culture. *Int. J. Miner. Process.* 62, 243-255

Gerlach, J., Haehne, H., Pawlek, F.Z., 1966. Pressure leaching of Fe sulfides: II. Kinetics of the pressure leaching of pyrite. *Z. Erzbergbau Metall.* 19, 2, 66-74.

Ghanad, I. 2008. Atmospheric leaching of enargite in iron sulfate solutions catalyzed by activated carbon. MSc. Thesis. The University of British Columbia.

Gomez, M.A., Becze, L., Cutler, J.N., Demopoulos, G.P. 2011. Hydrothermal reaction chemistry and characterization of ferric arsenate phases precipitated from $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-As}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{SO}_4$ solutions. *Hydrometallurgy* 107, 74-90.

Gupta, M. 2010. An investigation into the leaching of enargite under atmospheric conditions. MSc. Thesis. Queen's University.

Habashi, F. 2005. Recent advances in hydrometallurgy of copper. HydroCopper 2005, University of Chile, Santiago, Chile, 43-58.

Habashi, F. 2009. Recent trends in extractive metallurgy. Journal of Mining and Metallurgy 45 B, 1, 1-13.

Habashi, F., Toor, T. 1979. Aqueous oxidation of chalcopyrite in hydrochloric acid. Metallurgical and Materials Transactions B 10, 1, 49-56.

Haber, F., Weiss, J. 1934. The catalysis of hydrogen peroxide by iron salts. Royal Soc. Proc., 147A, 332-351.

Hackl, R. P. 1983. Reduction leaching of chalcopyrite. MSc. Thesis. University of British Columbia.

Havlík, T. 2008. Hydrometallurgy: Principles and applications. Woodhead Publishing Limited.

Herreros, O., Quiroz, R., Hernández, M.C., Viñals, J. 2002. Dissolution kinetics of enargite in dilute Cl_2/Cl^- media. Hydrometallurgy 64, 153-160.

Hoffmann, J.E. 1991. Winning copper via chloride chemistry-an elusive technology. JOM 43, 8, 48-50.

Holmes, P.R., Crundwell, F.K. 1995. Kinetic aspects of galvanic interactions between minerals during dissolution. Hydrometallurgy 39, 353-375.

Holmes, P.R., Crundwell, F.K. 2000. The kinetics of the oxidation of pyrite by ferric ions and dissolved oxygen: an electrochemical study. Geochim. Cosmochim. Acta 64, 2, 263-274.

Holmes, W., Coltrinari, E. 1973. Process for removal of arsenic from sulfo-ore. US Patent 3.709.680.

Hotta, H., Suzuki, N. 1963. Thermal and Radiation Oxidations of Benzene to Phenol in Aqueous Solutions Containing Metal Ions at Elevated Temperatures. I. The Thermal

Behavior of Iron Sulfate and Chloride in Aqueous Solutions without Benzene. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 36, 717-721.

Hourn, M., Turner, D., Holzberger, R. 1999. Atmospheric mineral leaching process. US Patent 5.993.635.

Huffman, R.E., Davidson, N. 1956. Kinetics of the ferrous iron-oxygen reaction in sulphuric acid solution. *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 4836-4842.

Hunter, C. 2002. BioHeap™ leaching of a primary nickel-copper sulphide ore. Nickel/Cobalt-8 Technical Proceedings (Perth), ALTA Metallurgical Services, Melbourne, 11.

Imamura, M. Okamoto, H., Kakamura, I. 2005. Process of recovering copper from ore. US Patent 6.921.426 B2.

Itou, H., Takasu, T., Nakamura, T., Shibata, E., Tateiwa, H., 2006. Mechanism of scorodite formation at ambient temperature as determined by TEM analysis. In: Dutrizac, J.E., Riveros, P.A. (Eds.), *Iron Control Technologies*. CIM, Montreal, Canada, 897-909.

Iwai, M., Majima, H., Awakura, Y. 1982. Oxidation of Fe (II) in sulphuric acid with dissolved molecular oxygen. *Met. Trans. B.*, 13B, 311-318.

Jansz, J. 1984. Chloride hydrometallurgy for pyritic zinc-lead sulfide ores: the non-oxidative leaching route. PhD. Thesis, TUDelft University of Technology.

Jerez, O. 2009. Propuesta Técnica: Desarrollo de una metodología predictiva del comportamiento geometalúrgico de minerales de Cu y ganga reactiva, frente al proceso de lixiviación en pila. MSc. Trabajo Integrativo Final. Universidad de Concepción, Chile.

Just, G. 1907. Kinetische Untersuchung der Autoxydation des in Wasser gelösten Ferrobicarbonats. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 40 (3), 3695-3701.

Kantar, C. 2002. Solution and flotation chemistry of enargite. *Coll. Surf., A Physicochem. Eng. Asp* 210, 23-31.

Keenan, E.A. 1969. Bacterial beneficiation of uranium metals. Ph.D. Thesis, Univ. New South Wales.

King, J. Dreisinger, D., Knight, D. 1993. The total pressure oxidation of copper concentrates. The Paul E. Queneau International Symposium, Extractive Metallurgy of Copper, Nickel, and Cobalt, Volume I: Fundamental aspect, Edited by R.G. Reddy and R.N. Weizenbach, The Mineral, Metals and Materials Society, 735-756.

King, J. 1997. Hydrometallurgical process for copper-containing materials. US Patent 5.698.170.

King, J., Davidson, N., 1957. Kinetics of the ferrous iron-oxygen reaction in acidic phosphate-pyrophosphate solutions. J. Am. Chem. Soc., 80, 1542-1545.

Kobe, K., Dickey, W. 1945. Oxidation of Ferrous Sulfate Solutions with Oxygen. Ind. Eng. Chem., 37, 5, 429-431.

Koleini, S.M.J., Aghazadeh, V., Sandstrom, A. 2011. Acidic sulphate leaching of chalcopyrite concentrates in presence of pyrite. Minerals Engineering 24, 381-386.

Krause, E., Ettl, V.A. 1988. Solubility and stability of scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: New data and further discussion. American Mineralogist 73, 850-854.

Kurushima, H., Tsunoda, S. 1955. Hydrometallurgy of copper-zinc concentrates at the Kosaka Smelter, The Dowa Mining Co., Japan. J. Metals 7, 5, 634.

Lamb, A. B., Elder, L. W., 1931. The electromotive activation of oxygen. J. Am. Chem. Soc., 53, 137-166.

Langmuir, d., Mahoney, J., Rowson, J. 2006. Solubility products of amorphous ferric arsenate and crystalline scorodite ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and their application to arsenic behavior in buried mine tailings. Geochimica et Cosmochimica Acta 70, 2942-2956.

Lattanzi, P., Da Pelo, S., Musu, E., Atzei, D., Elsener, B., Fantauzzi, M., Rossi, A. 2008. Enargite oxidation: A review Earth Sci. Rev. 86, 62-88.

Levenspiel, O. 1999. Chemical Reaction Engineering. 3er edition, John Wiley & Sons.

Liu, J., Cheng, H., Frost, R., Dong, F. 2013. The mineral tooeleite $\text{Fe}_6(\text{AsO}_3)_4\text{SO}_4(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -An infrared and Raman spectroscopic study-environmental implications for arsenic remediation. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 103, 272-275.

Long, H., Dixon, D. 2004. Pressure oxidation of pyrite in sulfuric acid media: a kinetic study. *Hydrometallurgy* 73, 335-349.

Lowson, R.T. 1982. Aqueous oxidation of pyrite by molecular oxygen. *Chem. Rev.*, 82 (5), 461-497.

Lu, P., Zhu, C. 2011. Arsenic Eh-pH diagrams at 25°C and 1 bar. *Environmental Earth Sciences*, 62, 1673-1683.

Lundström, M., Aromaa, J., Forsén, O., Haavanlammi, L. 2007. Concentrated cupric chloride solutions: possibilities offered in copper production. *Acta Metallurgica Slovaca* 13, 3, 447-459.

Majzlan, J., Drahota, P., Filippi, M., Grevel, K-D., Kahl, W-A., Plášil, J., Boerio-Goates, J. Woodfield, B. 2012. Thermodynamic properties of scorodite and parascorodite ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), kaňkite ($\text{FeAsO}_4 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$), and FeAsO_4 . *Hydrometallurgy* 117-118, 47-56.

Maquenne, L., Demoussy, E. 1920. Action catalytique des sels de cuivre sur l'oxydation à l'air des composés ferreux. *Compt. Rend.*, 171, 65-69.

Marsden, J., Wilmot, J., Hazen, N. 2007. Medium-temperature pressure leaching of copper concentrates-Part II: Development of direct electrowinning and an acid autogenous process. *Minerals & Metallurgical Processing* 24, 4, 205-217.

Mathews, C.T., Robins, R.G. 1972. The oxidation of aqueous ferrous sulphate solutions by molecular oxygen. *Proc. Aust. Inst. Min. Met.*, 242, 47-56.

Mayne, D. 2006. Galvanic interaction between chalcopyrite and pyrite during atmospheric leaching. MSc. Thesis. University of British Columbia.

McBain, J. W. 1901. Oxidation of Ferrous Solutions by Free Oxygen. *The Journal of Physical Chemistry* 5, 9, 623-638.

McCunn, G., Defreyne, J., Mayhew, K. 2004. CESL Process-Moving from pilot to production scale. International Hydro-Sulfides 2004, Santiago, Chile, 14.

McKay, D., Swinkels, G. 1975. Hydrometallurgical process for treating copper-iron sulphides. US Patent 3.891.522.

McKay, D.R. 1957. A Kinetic study of the oxidation of pyrite in aqueous suspension. MSc. Thesis. University of British Columbia.

McKay, D.R., Halpern, J. 1958. A kinetic study of the oxidation of pyrite in aqueous suspension. Trans. Metall. Soc. AIME. 212, 301-309.

Mehta, A.P., Murr, L.E. 1983. Fundamental studies of the contribution of galvanic interaction to acid-bacterial leaching of mixed metal sulfides. Hydrometallurgy 9, 235-256.

Mellor, J. W. 1935. A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry. XIV, Fe (Part III)-Co. Longmans, Green and Co., London, 242-287.

Mihajlovic, I., Strbac, N., Zivkovic, Z., Kovacevic, R., Stehernik, M. 2007. A potential method for arsenic removal from copper concentrates. Minerals Engineering 20, 26-33.

Moses, C.O., Herman, J.S. 1989. Homogeneous oxidation kinetics of aqueous ferrous iron at circumneutral pH. J. Solution Chem., 18, 8, 705-725.

Muir, D. 2008. The Parker Copper Process-A new approach ahead of its time. Hydrometallurgy 2008-Proceedings of the Sixth International Symposium. Edited by: Young, C., Taylor, P., Anderson, C. and Choi, Y. Society for Mining, Metallurgy and Exploration (SME), 685-694.

Musu, E., Cama, J., Da Pelo, S., Lattanzi, P. 2009. The reaction of enargite with alkaline NaClO solutions: an AFM and flow-through study. Eur. J. Mineral. 21, 193-202.

Nadkarni, R., Kusik, C., Meissner, H. 1975. Method for removing arsenic and antimony from copper ore concentrates. US Patent 3.911.078.

Padilla, R, Rodríguez, G, Ruiz, M.C. 2010. Copper and arsenic dissolution from chalcopyrite-enargite concentrate by sulfidation and pressure leaching in H₂SO₄-O₂. Hydrometallurgy 100, 152-156.

Padilla, R., Rivas, C., Ruiz, M.C. 2008. Kinetics of Pressure Dissolution of Enargite in Sulfate-Oxygen Media. Metallurgical and Materials Transactions B, volume 39B, 399-407.

Padilla, R., Ruiz, M.C., Giron, D. 2005. Leaching of enargite in H₂SO₄-NaCl-O₂ media. Hydrometallurgy 80, 272-279.

Papangelakis, V.G., Demopoulos, G.P., 1991. Acid pressure oxidation of pyrite: reaction kinetics. Hydrometallurgy 26, 309-325.

Parada, F. 2011. The alkaline sodium sulphide leaching of enargite. MSc. Thesis. University of British Columbia.

Parker, A., Waghorne, W., Giles, D., Sharp, J., Alexander, R., Muir, D. 1975. Method of producing copper and composition therefor. US Patent 3.865.744.

Pavlek, F.E., Gerlach, E. 1971. The autoclave leaching of speise, in: Proc. Int. Symp. Hydrometallurgy, Dallas, Texas, 1963. Metallurgia, Moscow, 93-113. Cited in Chmielewski and Charewicz (1984).

Peacey, J., Xian-jian, Guo., Robles, E. 2004. Copper hydrometallurgy-current status, preliminary economics, future direction and positioning", Transactions of Nonferrous Metals Society of China 14, 3, 560-568.

Petersen, J., Dixon, D. G. 2002. Thermophilic heap leaching of a chalcopyrite concentrate. Minerals Engineering 15, 777-785.

Plasket, R.P., Dunn, G.M. 1986. Iron rejection and impurity removal from nickel leach liquor at Impala Platinum Ltd. In: J.E. Dutrizac and A.J. Monhemius, Iron Control in Hydrometallurgy. Ellis Horwood, Chichester, 695-718.

Posner, A.M. 1953. The kinetics of autooxidation of ferrous ions in concentrated HCl solutions. Trans. Faraday Soc., 49, 382-388.

Posnjak, E. 1926. Acceleration of rate of oxidation of ferrous iron in presence of copper, and its application to "heap leaching" process. Am. Inst. Mining Met. Eng., 1615-D, 10.

Pound, J. 1939. The Oxidation of Solutions of Ferrous Salts. J. Phys. Chem., 43, 8, 955-967.

Pratt, A., 2004. Photoelectron core levels for enargite, Cu_3AsS_4 . Surf. Interface Anal. 36, 654-657.

Pray, H., Schweickert, C., Minnich, B. 1952. Solubility of Hydrogen, Oxygen, Nitrogen, and Helium in Water at Elevated Temperatures. Ind. Eng. Chem., 44, 5, 1146-1151.

Reedy, J., Machin, J. 1923. The Oxidation of Ferrous Sulfate to Ferric Sulfate by Means of Air. Ind. Eng. Chem., 15, 12, 1271-1272.

Richmond, G, Dreisinger, D. 2002. Processing of Copper Sulfide Ores. Australian Patent 749257.

Rivera, B. 2010. Electrochemical and leaching studies of enargite and chalcopyrite. PhD. Thesis. University of British Columbia.

Rivera-Vasquez, B., Dixon, D. 2015. Rapid atmospheric leaching of enargite in acidic ferric sulfate media. Hydrometallurgy 152, 149-158.

Riveros, P., Dutrizac, J.E. 2008. The leaching of tenantite, tetrahedrite and enargite in acidic sulphate and chloride media, Canadian Metallurgical Quarterly 47, 3, 325-244.

Roberts, E.S. 1967. Recovery of copper. US Patent 3.321.303.

Robins, R.G. 1990. The Stability and Solubility of Ferric Arsenate: An Update. In: EPD Congress '90. Ed. D. R. Gaskell. TMS, Warrendale PA, 93-104.

Roine, A. 2002. HSC Chemistry 5.11, Outokumpu Research Oy, Pori, Finland.

Romero, R. 2003. Copper recovery from chalcopyrite concentrates by the BRISA process. Hydrometallurgy 70, 1-3, 205-215.

Rönholm, M.R., Warna, J., Salmi, T., Turunen, I., Luoma, M. 1999. Kinetics of oxidation of ferrous sulfate with molecular oxygen. Chem. Eng. Sci., 54, 4223-4232.

Ruiz, M.C. 2004. Apuntes de Hidrometalurgia. Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Concepción.

Ruiz, M.C., Jerez, O., Retamal, J., Padilla, R. 2010. Enhanced pressure dissolution of enargite using pyrite or ferrous sulfate. TMS, Material Processing and Energy Materials 1, 247-254.

Ruiz, M.C., Vera, M.V., Padilla, R. 2011. Mechanism of enargite pressure leaching in the presence of pyrite. *Hydrometallurgy* 105, 290-295.

Safarzadeh, M.S., Moats, M.S., Miller, J.D. 2014. Recent Trends in the Processing of Enargite Concentrates. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review: An International Journal* 35, 5, 283-367.

Saprygin, A.F., Gusar, L.S. 1974. *Zh. Prikl. Khim.*, 47, 1690. Cited in Lawson (1982) and Chmielewski and Charewicz (1984).

Sawyer, H., Shaw, R. 1990. Hydrometallurgical recovery of metal values from copper containing sulphide materials. US Patent 4.971.662.

Shantz, R. 1976. Cyanide leaching of chalcocite. PhD. Thesis. The University of Arizona.

Sillitoe, R. 2010. Porphyry Copper Systems. *Economic Geology* 105, 3-41.

Singer, D., Berger, V., Moring, B. 2005. Porphyry Copper Deposits of the World: Database, Map, and Grade and Tonnage Models. Publisher: U.S. Geological Survey Open-File Report 2005-1060.

Singhania, S., Wang, Q., Filippou, D., Demopoulos, G.P. 2005. Temperature and seeding effects on the precipitation of scorodite from sulfate solutions under atmospheric-pressure conditions. *Metall. Mater. Trans. B* 36, 3, 327-333.

Stanley, R., Subramanian, K. 1977. Recovering copper from concentrates with insoluble sulfate forming leach. US Patent 4.039.406.

Stikma, J., Collins, M., Holloway, P.; Masters, I., Desroches, G. 2000. Process development studies by Dynatec for the pressure leaching of HBMS copper sulfide concentrates. *CIM Bulletin* 93, 118-123.

Stumm, W., Lee, G. F. 1961. Oxygenation of ferrous iron. *Ind. Eng. Chem.*, 53, 2, 143-146.

Subramanian, K.N. Jennings, P.H. 1972. Review of the hydrometallurgy of chalcopyrite concentrates. *Canadian Metallurgical Quarterly* 2, 387-400.

Swinkels, G., Berezowsky, R. 1978. The Sherritt-Cominco copper process-part 1-the process. *Can Min Metall Bull* 33, 105-121.

Takatsugi, K., Sasaki, K., Hirajima, T. 2011. Mechanism of the enhancement of bioleaching of copper from enargite by thermophilic iron-oxidizing archaea with the concomitant precipitation of arsenic. *Hydrometallurgy* 109, 90-96.

Taylor, A., Jansen, M. 1999. *Hydrometallurgical Treatment of Copper Sulphides-Are We on the Brink*. ALTA Copper 1999 Proceedings, Brisbane.

Timet. 1997. Corrosion resistance of titanium, Titanium Metals Corporation. www.timet.com/images/document/technicalmanuals/corrosion.pdf

Tojo, T., Zhang, Q., Saito, F. 2008. Mechanochemical synthesis of FeSbO₄-based materials from FeOOH and Sb₂O₅ powders. *Powder Technology* 181, 281-284.

Tongamp, W., Takasaki, Y., Shibayama, A. 2009. Arsenic removal from copper ores and concentrates through alkaline leaching in NaHS media. *Hydrometallurgy* 98, 213-218.

Tongamp, W., Takasaki, Y., Shibayama, A. 2010a. Precipitation of arsenic as Na₃AsS₄ from Cu₃AsS₄-NaHS-NaOH leach solutions. *Hydrometallurgy* 105, 42-46.

Tongamp, W., Takasaki, Y., Shibayama, A. 2010b. Selective leaching of arsenic from enargite in NaHS-NaOH media. *Hydrometallurgy* 101, 64-68.

Tromans, D. 1998. Temperature and pressure dependent solubility of oxygen in water: a thermodynamic analysis. *Hydrometallurgy* 48, 327-342.

Tunley, T. 1999. Copper recovery. US Patent 5.919.674.

Twidwell, L.G., McCloskey, J., Miranda, P., Gale, M. 1999. Technologies and Potential Technologies for Removing Arsenic from Process and Mine Water, Rewas'99, Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, 1999, Gaballah, I., Hager, J.P. and Solozabal, R. (editors), The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, U.S.A., 1715-1726.

Valenzuela, A. 2000. Arsenic Management in the Metallurgical Industry. M. Sc. Thesis, University of Laval, Department of Mines and Metallurgy.

Van Niekerk, C.J. 1985. The thermal precipitation of iron from sulphate solutions. *Zinc* 85, Edited by Tozawa, K., MMIJ, Tokyo, Japan, 691-706. Cited in Cheng (2002).

Van Weert, G., Droppert, D.J. 1994. Aqueous processing of arsenic trioxide to crystalline scorodite. *Journal of Metals* 46, 36-38.

Verbaan, B., Crundwell, F.K. 1986. An electrochemical model for the leaching of sphalerite concentrate. *Hydrometallurgy*, 16, 345-359.

Viñals, J., Roca, A., Hernandez, M.C., Benavente, O. 2003. Topochemical transformation of enargite into copper oxide by hypochlorite leaching. *Hydrometallurgy* 68, 183-193.

Vizolyi, A., Veltman, H., Warren, I., Mackiw, V. 1967. Copper and elemental sulfur from chalcopyrite by pressure leaching. *Journal of Metals* 19, 11, 52-59.

Vračar, R.Z., Cerović, K.P. 1997. Kinetics of oxidation of Fe (II) ions by gaseous oxygen at high temperatures in an autoclave. *Hydrometallurgy* 44, 113-124.

Wang, S. 2005. Copper leaching from chalcopyrite concentrates. *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society* 57, 7, 48-51.

Warren, I.H. 1956. The generation of sulphuric acid from pyrite by pressure leaching. *Australian journal of applied science* 7, 346-358.

Watling, H.R. 2006. The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides-A review. *Hydrometallurgy* 84, 81-108.

Weiss, J. 1935. Electron transition process in the mechanism of oxidation and reduction reactions in solutions. *Naturwissenschaften* 23, 4, 64-69.

Weiss, J. 1953. The autoxidation of ferrous ions in aqueous solution. *Experientia* 9, 2, 61-62.

Anexo 1. Análisis mineralógicos mediante difracción de rayos X.

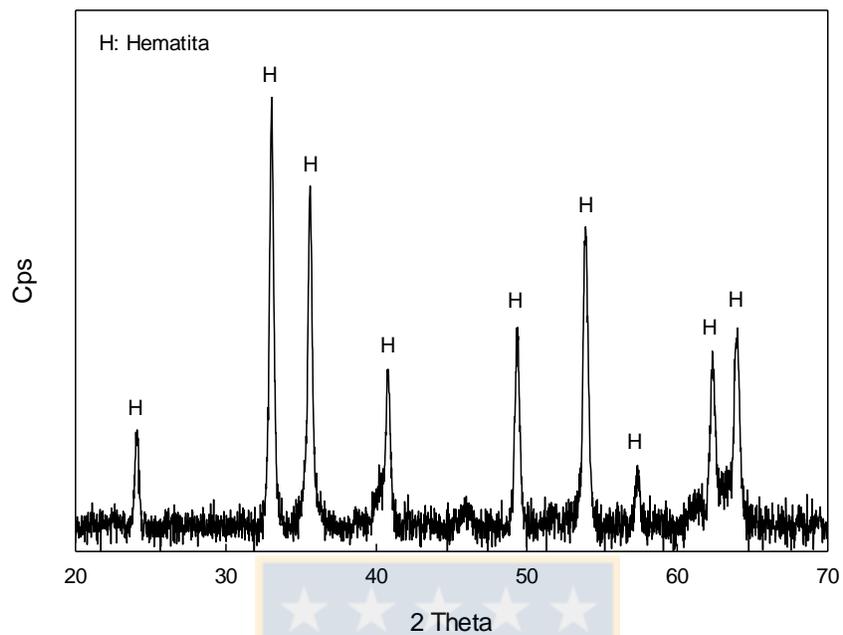


Figura anexo 1. 1. Patrón difractométrico de la hematita precipitada a 180°C, sin adición de H₂SO₄.

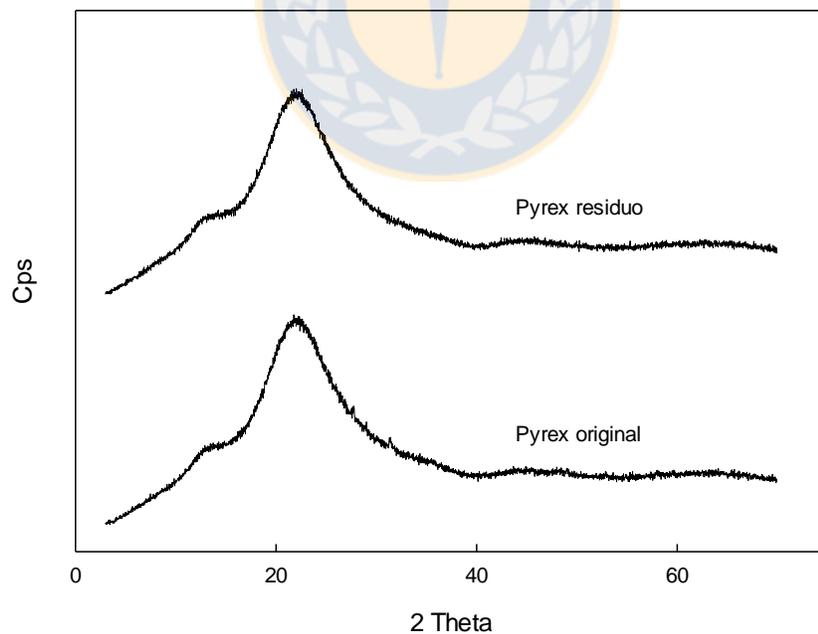


Figura anexo 1. 2. Patrones difractométricos del vidrio Pyrex® en la muestra original y su residuo producido a 140°C.

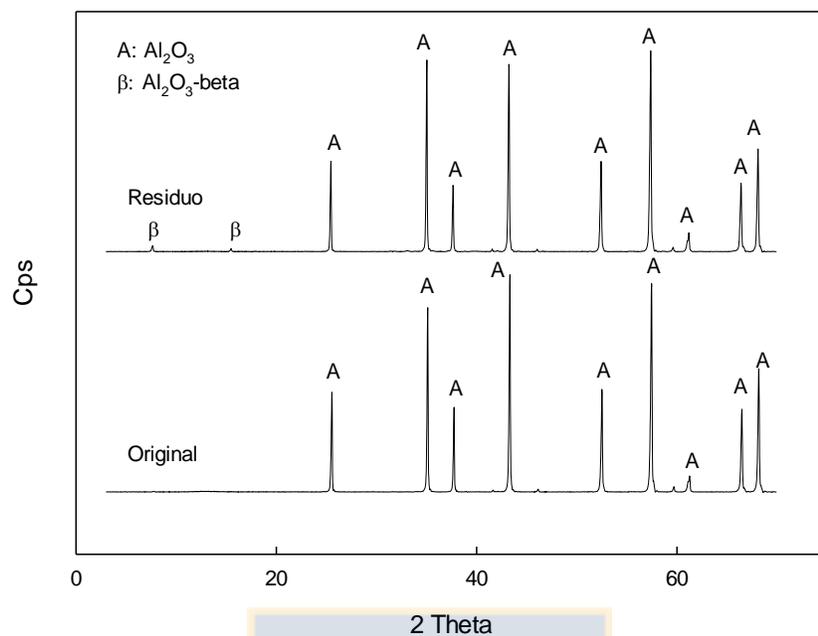


Figura anexo 1. 3. Patrones difractométricos de la alúmina en la muestra original y su residuo producido a 140°C.



Anexo 2. Análisis granulométricos mediante difracción laser.

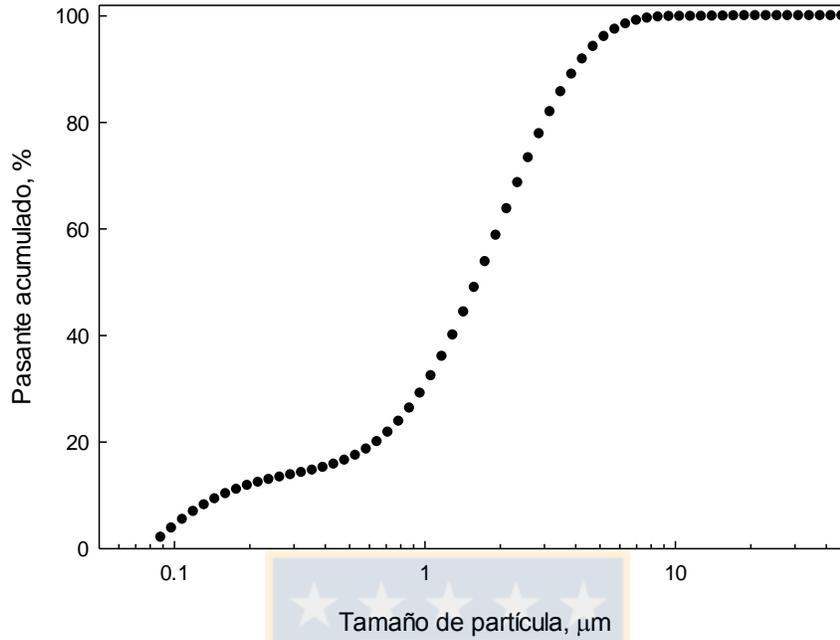


Figura anexo 2. 1. Análisis granulométrico de la hematita precipitada a 180°C, sin adición de H₂SO₄.

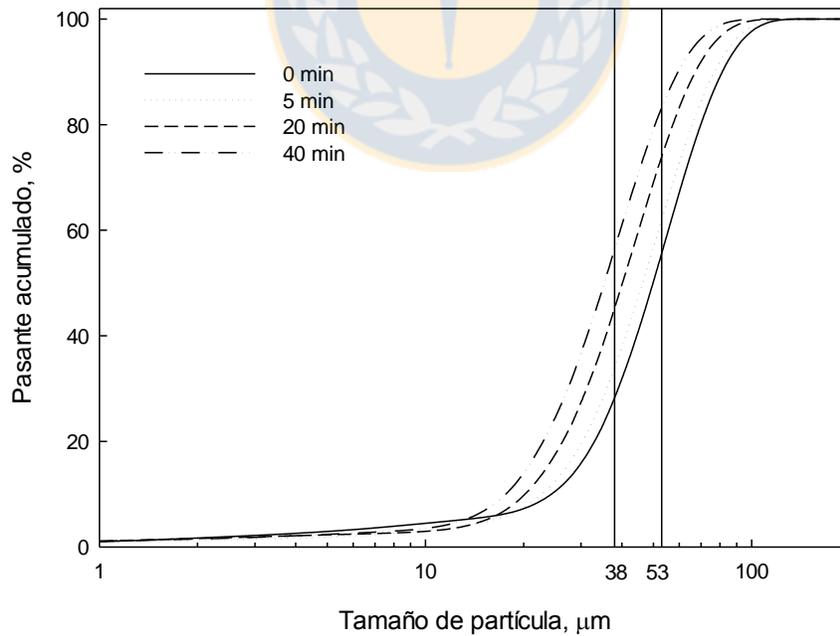


Figura anexo 2. 2. Análisis granulométrico mediante difracción laser de los concentrados de Engarita 2 original y lixiviada durante 5, 20 y 40 min a 180°C.

Anexo 3. Análisis químico de soluciones en las pruebas experimentales.

Tabla anexo 3. 1. Datos experimentales de la disolución de Cu, para el efecto de la temperatura en la lixiviación de concentrados de Enargita 1 (pruebas preliminares).

Detalle	Efecto de la temperatura			
T, °C	160	180	200	220
P O ₂ , kPa	690			
H ₂ SO ₄ , M	0.2			
Cu ₃ AsS ₄ , gr	2.0			
∅, μm	46			
rpm	800			

Detalle	Disolución de Cu, %				Modelo cinético			
	Efecto de la temperatura				Efecto de la temperatura			
Tiempo, min	160°C	180°C	200°C	220°C	160°C	180°C	200°C	220°C
0	0.0	0.0	0.0	0.0	-	-	-	-
15	0.9	4.4	10.0	33.4	0.0031	0.0148	0.0346	0.1266
30	1.8	8.3	20.7	62.7	0.0060	0.0284	0.0744	0.2803
45	3.1	14.2	32.8	85.3	0.0103	0.0499	0.1239	0.4718
60	3.9	18.3	45.2	95.9	0.0132	0.0652	0.1819	0.6543
90	6.5	27.7	64.0	100.0	0.0220	0.1025	0.2887	-
120	8.8	36.3	80.3	-	0.0301	0.1397	0.4177	-
150	11.1	46.6	90.8	-	0.0384	0.1885	0.5492	-
180	13.2	55.5	100.0	-	0.0460	0.2368	-	-

Tabla anexo 3. 2. Datos experimentales de la disolución de Cu, para el efecto de la concentración de pirita y FeSO₄ en la lixiviación de concentrados de Enargita 1 (pruebas preliminares).

Detalle	Efecto de la adición de FeS ₂				Efecto de la adición de FeSO ₄			
T, °C	180				180			
P O ₂ , kPa	690				690			
H ₂ SO ₄ , M	0.2				0.2			
Cu ₃ AsS ₄ , gr	1.8	1.6	1.4	1.0	1.8	1.6	1.4	1.0
FeS ₂ , gr	0.2	0.4	0.6	1.0	-			
FeSO ₄ , M	-				0.0016	0.0032	0.0048	0.0082
∅, μm	46				46			
rpm	800				800			

Disolución de Cu, %								
Detalle	Efecto de la adición de FeS ₂				Efecto de la adición de FeSO ₄			
Tiempo, min	0.2 gr	0.4 gr	0.6 grs	1.0 grs	0.0016 M	0.0032 M	0.0048 M	0.0082 M
0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
5	5.6	7.9	14.3	23.1	13.0	21.3	27.2	42.6
10	10.9	18.3	27.8	45.9	24.5	39.3	49.4	66.4
15	18.7	31.4	46.1	73.7	34.7	51.8	63.2	80.6
20	29.1	45.7	63.7	94.8	43.6	62.2	74.0	88.8
30	48.4	72.0	92.3	-	60.1	75.9	85.3	-
40	62.1	91.4	-	-	73.4	85.7	-	-
50	76.3	-	-	-	81.8	-	-	-
60	83.8	-	-	-	88.5	-	-	-

Tabla anexo 3. 3. Datos experimentales de la disolución de Cu, As y Fe para el efecto de la presencia de FeSO_4 en la lixiviación de concentrados de Tenantita-tetrahedrita (pruebas preliminares).

Detalle	Lixiviación de $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ - $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ sin FeSO_4	Lixiviación de $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ - $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ con FeSO_4
T, °C	180	180
P O ₂ , kPa	690	690
H ₂ SO ₄ , M	0.2	0.2
Tn-Tt, gr	1.0	1.0
FeSO ₄ , M	-	0.009
∅, μm	46	46
rpm	800	800

Disolución de Cu, As y Fe %					
Detalle	Lixiviación de $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ - $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ sin FeSO_4			Lixiviación de $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ - $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ con FeSO_4	
Tiempo, min	Cu, %	As, %	Sb, %	Cu, %	Sb, %
0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2.5	2.2	2.5	1.3	13.5	10.0
5	3.1	2.9	1.9	24.5	18.7
10	4.8	4.6	3.0	45.4	28.2
20	8.1	7.8	5.1	74.8	27.0
40	15.7	15.8	10.3	96.4	13.7
60	25.8	24.8	16.3	99.2	8.4

Tabla anexo 3. 4. Datos experimentales del efecto de la temperatura y la presencia de CuSO_4 en la oxidación de Fe^{2+} .

Detalle	Efecto de la temperatura sin Cu						Efecto de la temperatura con Cu					
T, °C	120	140	160	180	200	220	120	140	160	180	200	220
P O ₂ , kPa	690						690					
CuSO ₄ , M	-						0.008					
FeSO ₄ , M	0.009						0.009					
H ₂ SO ₄ , M	0.6						0.6					
rpm	800						800					

Concentración de Fe II, M												
Detalle	Efecto de la temperatura sin Cu						Efecto de la temperatura con Cu					
Tiempo, min	120 °C	140 °C	160°C	180°C	200°C	220°C	120 °C	140 °C	160°C	180°C	200°C	220°C
0	0.0090	0.0090	0.0090	0.0090	0.0090	0.0090	0.0090	0.0090	0.0090	0.0090	0.0090	0.0090
2.5	0.0089	0.0089	0.0088	0.0084	0.0077	0.0064	0.0055	0.0043	0.0031	0.0027	0.0018	0.0016
5	0.0089	0.0088	0.0084	0.0078	0.0067	0.0049	0.0043	0.0033	0.0025	0.0020	0.0016	0.0013
10	0.0088	0.0086	0.0079	0.0068	0.0054	0.0035	0.0032	0.0024	0.0018	0.0014	0.0011	0.0009
20	0.0086	0.0082	0.0071	0.0056	0.0038	0.0018	0.0022	0.0016	0.0013	0.0009	0.0008	0.0007
40	0.0084	0.0076	0.0058	0.0038	0.0020	0.0009	0.0016	0.0011	0.0009	0.0007	0.0005	0.0005
60	0.0081	0.0072	0.0048	0.0028	0.0013	0.0006	0.0012	0.0009	0.0007	0.0005	0.0004	0.0004

Oxidación de Fe II, %												
Detalle	Efecto de la temperatura sin Cu						Efecto de la temperatura con Cu					
Tiempo, min	120 °C	140 °C	160°C	180°C	200°C	220°C	120 °C	140 °C	160°C	180°C	200°C	220°C
2.5	0.7	1.4	2.8	6.3	14.6	28.5	38.9	52.8	65.3	70.1	-	-
5	1.4	2.8	6.9	13.2	25.7	45.1	52.1	63.2	72.2	77.8	82.6	85.4
10	2.8	4.9	12.5	24.3	40.3	61.1	64.6	72.9	80.6	84.7	87.5	89.6
20	4.2	9.0	20.8	38.2	57.6	79.9	75.7	81.9	86.1	89.6	91.0	92.6
40	6.9	15.3	36.1	57.6	77.8	89.9	82.6	87.5	90.3	92.6	94.0	95.0
60	9.7	20.1	47.2	69.4	85.4	93.1	86.5	90.3	92.4	94.2	95.3	96.1

Tabla anexo 3. 5. Datos experimentales del efecto de la PO_2 y la concentración de $CuSO_4$ y H_2SO_4 en la oxidación de Fe^{2+} .

Detalle	Efecto de la presión de O_2				Efecto de la $[Cu]$				Efecto de la $[H_2SO_4]$			
$T, ^\circ C$	180				180				180			
$P O_2, kPa$	345	690	1034	1379	690				690			
$CuSO_4, M$	0.008				0	0.004	0.008	0.016	0.008			
$FeSO_4, M$	0.009				0.009				0.009			
H_2SO_4, M	0.6				0.6				0.15	0.3	0.6	1.2
rpm	800				800				800			

Concentración de $Fe II, M$												
Detalle	Efecto de la presión de O_2				Efecto de la $[Cu]$				Efecto de la $[H_2SO_4]$			
Tiempo, min	345 kPa	690 kPa	1034 kPa	1379 kPa	0.0 M	0.004 M	0.008 M	0.016 M	0.15 M	0.3 M	0.6 M	1.2 M
0	0.0090	0.0090	0.0090	0.0090	0.0090	0.0090	0.0090	0.0090	0.0090	0.0090	0.0090	0.0090
2.5	0.0038	0.0027	0.0021	0.0019	0.0085	0.0025	0.0027	0.0024	0.003	0.0029	0.0027	0.0021
5	0.0026	0.002	0.0015	0.0014	0.0079	0.0021	0.002	0.002	0.0021	0.0021	0.002	0.0016
10	0.0019	0.0014	0.0011	0.0009	0.0069	0.0014	0.0014	0.0013	0.0016	0.0015	0.0014	0.0012
20	0.0014	0.0009	0.0008	0.0007	0.0056	0.001	0.0009	0.0009	0.0011	0.0011	0.0009	0.0008
40	0.0009	0.0007	0.0005	0.0005	0.0039	0.0007	0.0007	0.0006	0.0008	0.0008	0.0007	0.0006
60	0.0008	0.0005	0.0004	0.0004	0.0028	0.0006	0.0005	0.0005	0.0007	0.0006	0.0005	0.0005

Oxidación de $Fe II, \%$												
Detalle	Efecto de la presión de O_2				Efecto de la $[Cu]$				Efecto de la $[H_2SO_4]$			
Tiempo, min	345 kPa	690 kPa	1034 kPa	1379 kPa	0.0 M	0.004 M	0.008 M	0.016 M	0.15 M	0.3 M	0.6 M	1.2 M
2.5	57.6	70.1	76.4	78.5	5.6	72.2	70.1	73.6	66.7	68.1	70.1	76.4
5	71.5	77.8	83.3	84.7	12.5	77.1	77.8	77.8	76.4	76.4	77.8	81.9
10	79.2	84.7	88.2	89.9	23.6	84.7	84.7	85.4	82.6	83.3	84.7	86.8
20	84.7	89.6	91.7	92.8	37.5	88.9	89.6	89.6	87.5	88.2	89.6	90.7
40	89.6	92.6	94.2	95.0	56.9	92.4	92.6	93.1	91.0	91.7	92.6	93.5
60	91.7	94.2	95.3	96.0	69.4	93.9	94.2	94.4	92.6	93.3	94.2	94.7

Tabla anexo 3. 6. Datos experimentales del efecto de la velocidad de agitación y el uso de materiales inertes (Pyrex y alúmina) en la oxidación de Fe^{2+} .

Detalle	Efecto de la agitación				Efecto de material inerte
T, °C	180				140
P O ₂ , kPa	690				690
CuSO ₄ , M	0.008				0.008
FeSO ₄ , M	0.009				0.009
H ₂ SO ₄ , M	0.6				0.6
rpm	200	400	600	800	800

Concentración de Fe II, M								
Detalle	Efecto de la agitación				Efecto de material inerte			
Tiempo, min	200 rpm	400 rpm	600 rpm	800 rpm	140°C	Pyrex 1	Pyrex 2	Alúmina
0	0.0090	0.0090	0.0090	0.0090	0.0090	0.0090	0.0090	0.0090
2.5	0.0032	0.0029	0.0028	0.0026	-	-	-	-
5	0.0024	0.0021	0.0020	0.0020	0.0036	0.0036	0.0036	0.0036
10	0.0015	0.0014	0.0013	0.0014	0.0026	0.0026	0.0026	0.0026
20	0.0010	0.0010	0.0009	0.0009	0.0018	0.0018	0.0018	0.0018
40	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013
60	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006	0.0011	0.0011	0.0011	0.0011

Oxidación de Fe II, %								
Detalle	Efecto de la agitación				Efecto de material inerte			
Tiempo, min	200 rpm	400 rpm	600 rpm	800 rpm	140°C	Pyrex 1	Pyrex 2	Alúmina
2.5	64.6	67.4	69.4	70.8	-	-	-	-
5	73.6	77.1	77.8	77.8	59.7	59.7	59.7	59.7
10	83.3	84.7	85.4	84.7	70.8	70.8	70.8	70.8
20	88.9	88.9	89.6	89.6	79.9	79.9	79.9	79.9
40	92.4	92.4	92.4	92.4	85.4	85.4	85.4	85.4
60	93.8	93.8	93.8	93.8	87.5	87.5	87.5	87.5

Tabla anexo 3. 7. Datos experimentales de la disolución de As, para el efecto del tamaño de partícula y la presencia de FeSO_4 y CuSO_4 en la lixiviación de concentrado Enargita 2 a 180°C .

Detalle	Efecto del tamaño de partícula				Efecto del FeSO_4 y CuSO_4			
T, °C	180				180			
P O_2 , kPa	690				690			
H_2SO_4 , M	0.6				0.6			
Cu_3AsS_4 , gr	1.0				1.0			
FeSO_4 , M	0.009				-	-	0.009	0.009
CuSO_4 , M	-				-	0.008	-	0.008
ϕ , μm	46	64	91	128	46			
rpm	800				800			

Disolución de As, %								
Detalle	Efecto del tamaño de partícula				Efecto del FeSO_4 y CuSO_4			
Tiempo, min	46 μm	64 μm	91 μm	128 μm	Sin FeSO_4 Sin CuSO_4	Sin FeSO_4 Con CuSO_4	Con FeSO_4 Sin CuSO_4	Con FeSO_4 Con CuSO_4
0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2.5	22.9	17.6	11.3	8.9	0.8	1.1	12.1	15.3
5	39.2	31.2	19.9	14.7	1.6	2.1	22.9	28.9
10	61.3	51.3	34.4	26.5	3.6	4.1	45.8	50.6
20	87.6	76.0	54.7	45.0	7.3	8.0	79.7	79.7
40	100.0	96.4	86.0	74.6	16.4	16.7	98.6	98.5
60	100.0	100.0	96.4	91.3	25.2	27.5	100.0	100.0

Modelo cinético				
Detalle	Efecto del tamaño de partícula			
Tiempo, min	46 μm	64 μm	91 μm	128 μm
0	-	-	-	-
2.5	0.0831	0.0624	0.0392	0.0308
5	0.1528	0.1171	0.0713	0.0517
10	0.2710	0.2131	0.1312	0.0975
20	0.5016	0.3788	0.2322	0.1805
40	-	0.6691	0.4804	0.3667
60	-	-	-	0.5574

Tabla anexo 3. 8. Datos experimentales de la disolución de As, para el efecto de la temperatura en la lixiviación de concentrado Enargita 2.

Detalle	Efecto de la temperatura				Efecto de la temperatura (duplicado)			
T, °C	140	160	180	200	140	160	180	200
P O ₂ , kPa	690				690			
H ₂ SO ₄ , M	0.6				0.6			
Cu ₃ AsS ₄ , gr	1.0				1.0			
FeSO ₄ , M	0.009				0.009			
∅, μm	46				46			
rpm	800				800			

Disolución de As, %								
Detalle	Efecto de la temperatura				Efecto de la temperatura (duplicado)			
Tiempo, min	140°C	160°C	180°C	200°C	140°C	160°C	180°C	200°C
0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2.5	1.6	7.1	22.9	49.3	2.6	8.7	22.9	41.4
5	2.2	11.9	39.2	80.8	4.0	12.2	39.5	70.9
10	4.8	17.7	61.3	94.4	6.5	20.9	61.7	89.0
20	7.3	28.3	87.6	97.9	10.2	31.7	84.6	98.3
40	12.9	48.5	100.0	100.0	15.2	51.3	97.7	100.0
60	18.5	68.2	100.0	100.0	20.5	70.4	100.0	100.0

Modelo cinético				
Detalle	Efecto de la temperatura			
Tiempo, min	140°C	160°C	180°C	200°C
0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2.5	0.0055	0.0243	0.0799	0.2027
5	0.0073	0.0415	0.1464	0.4235
10	0.0162	0.0627	0.2574	0.6167
20	0.0250	0.1050	0.4620	-
40	0.0449	0.1985	-	-
60	0.0659	0.3173	-	-

Tabla anexo 3. 9. Datos experimentales de la disolución de As, para el efecto de la concentración de FeSO_4 y la PO_2 en la lixiviación de concentrado Enargita 2 a 180°C .

Detalle	Efecto de la $[\text{FeSO}_4]$				Efecto de la P O_2			
T, °C	180				180			
P O_2 , kPa	690				207	345	690	1379
H_2SO_4 , M	0.6				0.6			
Cu_3AsS_4 , gr	1.0				1.0			
FeSO_4 , M	0.009	0.0045	0.0018	0.0009	0.009			
\varnothing , μm	46				46			
rpm	800				800			

Disolución de As, %								
Detalle	Efecto de la $[\text{FeSO}_4]$				Efecto de la P O_2			
Tiempo, min	0.009 M	0.0045 M	0.0018 M	0.0009 M	207 kPa	345 kPa	690 kPa	1379 kPa
0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2.5	22.9	15.7	7.6	5.6	13.7	17.7	22.9	25.8
5	39.2	27.7	14.5	9.9	25.1	30.0	39.2	45.1
10	61.3	47.6	26.5	19.6	46.6	51.9	61.3	68.1
20	87.6	74.2	48.3	38.2	71.7	79.3	87.6	91.6
40	100.0	94.9	80.4	71.6	94.2	96.9	100.0	100.0
60	100.0	100.0	95.7	89.5	99.9	100.0	100.0	100.0

Modelo cinético								
Detalle	Efecto de la $[\text{FeSO}_4]$				Efecto de la P O_2			
Tiempo, min	0.009 M	0.0045 M	0.009 M	0.0045 M	207 kPa	345 kPa	690 kPa	1379 kPa
0	-	-	-	-	-	-	-	-
2.5	0.0831	0.0552	0.0260	0.0189	0.0478	0.0628	0.0831	0.0949
5	0.1528	0.1026	0.0508	0.0341	0.0918	0.1120	0.1528	0.1811
10	0.2710	0.1940	0.0974	0.0701	0.1885	0.2167	0.2710	0.3167
20	0.5016	0.3630	0.1976	0.1482	0.3433	0.4088	0.5016	0.5623
40	-	0.6297	0.4190	0.3427	0.6140	0.6858	-	-
60	-	1.0000	0.6499	0.5289	0.9161	-	-	-

Tabla anexo 3. 10. Datos experimentales de la disolución de As, para el efecto de la concentración de H₂SO₄ en la lixiviación de concentrado Enargita 2 a 180°C.

Detalle	Efecto de la [H ₂ SO ₄]			
T, °C	180			
P O ₂ , kPa	690			
H ₂ SO ₄ , M	0.3	0.6	0.9	1.2
Cu ₃ AsS ₄ , gr	1.0			
FeSO ₄ , M	0.009			
∅, μm	46			
rpm	800			

		Disolución de As, %			
Detalle	Efecto de la [H ₂ SO ₄]				
Tiempo, min	0.3 M	0.6 M	0.9 M	1.2 M	
0	0.0	0.0	0.0	0.0	
2.5	24.7	22.1	22.9	17.5	
5	36.5	37.8	33.6	27.8	
10	58.2	59.1	51.1	48.6	
20	87.1	84.4	85.3	83.5	
40	97.4	98.8	98.2	95.8	
60	100.0	100.0	100.0	100.0	

Tabla anexo 3. 11. Datos experimentales de la disolución de As y Fe, para el efecto de la temperatura y la adición de FeSO_4 y FeS_2 en la lixiviación de concentrado Enargita 2.

Detalle	Efecto de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ y T				Efecto de FeS_2 y T			
	140	160	180	200	140	160	180	200
T, °C	140	160	180	200	140	160	180	200
P O ₂ , kPa	690				690			
H ₂ SO ₄ , M	0.6				0.2			
Cu ₃ AsS ₄ , gr	1.0				1.0			
FeS ₂ , gr	-				1.13			
Fe ₂ (SO ₄) ₃ , M	0.009				-			
∅, μm	46				46			
rpm	800				800			

Detalle	Disolución de As, %				Disolución de Fe, %				Disolución de As, %			
	Efecto de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ y T				Efecto de FeS_2 y T				Efecto de FeS_2 y T			
	140°C	160°C	180°C	200°C	140°C	160°C	180°C	200°C	140°C	160°C	180°C	200°C
Tiempo, min	140°C	160°C	180°C	200°C	140°C	160°C	180°C	200°C	140°C	160°C	180°C	200°C
0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2.5	2.6	6.5	18.2	39.9	3.4	6.8	10.8	17.9	1.8	3.1	5.8	9.7
5	3.8	9.4	29.8	65.0	5.6	11.4	22.5	35.6	1.6	4.4	10.3	21.9
10	4.6	14.4	50.4	87.5	8.8	19.8	40.2	67.3	2.7	9.3	28.4	53.4
20	6.2	27.8	75.3	100.0	14.5	35.6	66.1	96.1	5.9	23.7	70.5	95.5
40	9.8	46.9	95.1	100.0	29.1	67.3	97.6	100.0	14.4	54.8	100.0	100.0
60	13.1	64.4	100.0	100.0	43.6	90.5	99.0	100.0	21.0	84.3	100.0	100.0

Detalle	Modelo cinético				Modelo cinético			
	Efecto de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ y T				Efecto de FeS_2 y T			
	140°C	160°C	180°C	200°C	140°C	160°C	180°C	200°C
Tiempo, min	140°C	160°C	180°C	200°C	140°C	160°C	180°C	200°C
2.5	-	-	-	-	-	-	-	-
5	0.0088	0.0223	0.0648	0.1560	0.0115	0.0232	0.0372	0.0637
10	0.0128	0.0325	0.1111	0.2954	0.0190	0.0396	0.0816	0.1363
20	0.0155	0.0506	0.2086	0.4999	0.0301	0.0708	0.1573	0.3113
40	0.0209	0.1027	0.3725	-	0.0510	0.1365	0.3028	0.6617
60	0.0339	0.1900	-	-	0.1083	0.3112	0.7104	-

Tabla anexo 3. 12. Datos experimentales del efecto de la temperatura y la adición de FeSO_4 y $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ en la oxidación de Fe^{2+} , durante la lixiviación de concentrado Energita 2.

Detalle	Efecto de FeSO_4 y T				Efecto de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ y T			
	140	160	180	200	140	160	180	200
T, °C	140	160	180	200	140	160	180	200
P O ₂ , kPa	690				690			
H ₂ SO ₄ , M	0.6				0.2			
Cu ₃ AsS ₄ , gr	1.0				1.0			
FeSO ₄ , M	0.009				-			
Fe ₂ (SO ₄) ₃ , M	-				0.009			
∅, μm	46				46			
rpm	800				800			

Detalle	Concentración de Fe^{3+} , M							
	Efecto de FeSO_4 y T				Efecto de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ y T			
Tiempo, min	140°C	160°C	180°C	200°C	140°C	160°C	180°C	200°C
0	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	9.000E-03	9.000E-03	9.000E-03	9.000E-03
5	2.375E-03	2.875E-03	3.125E-03	4.000E-03	7.750E-03	6.375E-03	4.125E-03	4.500E-03
10	4.000E-03	4.250E-03	4.625E-03	6.000E-03	7.500E-03	5.875E-03	4.375E-03	6.125E-03
20	5.125E-03	5.500E-03	6.000E-03	7.375E-03	7.125E-03	5.375E-03	7.000E-03	7.500E-03
40	5.563E-03	6.125E-03	7.125E-03	8.125E-03	6.750E-03	5.625E-03	7.625E-03	8.125E-03
60	5.875E-03	6.375E-03	7.500E-03	8.250E-03	6.625E-03	5.875E-03	7.875E-03	8.313E-03

Tabla anexo 3. 13. Datos experimentales del efecto de la temperatura y la adición de FeS₂ en la oxidación de Fe²⁺, durante la lixiviación de concentrado Enargita 2.

Detalle	Efecto de FeS ₂ y T			
T, °C	140	160	180	200
P O ₂ , kPa	690			
H ₂ SO ₄ , M	0.6			
Cu ₃ AsS ₄ , gr	1.0			
FeS ₂ , gr	1.13			
∅, μm	46			
rpm	800			

Detalle	Concentración de Fe ³⁺ y Fe total, M							
	Fe ³⁺ , M				Fe total, M			
Tiempo, min	140°C	160°C	180°C	200°C	140°C	160°C	180°C	200°C
0	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
5	0.000E+00	1.153E-05	6.068E-05	4.059E-04	4.970E-04	1.012E-03	1.998E-03	3.156E-03
10	0.000E+00	4.565E-06	2.492E-04	1.598E-03	7.778E-04	1.755E-03	3.562E-03	5.973E-03
20	3.901E-05	1.582E-04	9.894E-04	6.027E-03	1.289E-03	3.158E-03	5.864E-03	8.527E-03
40	2.067E-04	1.347E-03	6.655E-03	8.000E-03	2.582E-03	5.972E-03	8.655E-03	9.000E-03
60	6.131E-04	3.404E-03	7.646E-03	8.250E-03	3.863E-03	8.029E-03	8.771E-03	9.000E-03

Tabla anexo 3. 14. Datos experimentales de la disolución de Cu, para el efecto de la temperatura y la adición de semillas de escorodita, durante las pruebas de lixiviación /precipitación.

Detalle	Efecto de la semillas y T				Efecto del FeSO ₄		
	140	160	180	200	180		
T, °C	140	160	180	200	180		
P O ₂ , kPa	690				690		
H ₂ SO ₄ , M	0.2				0.2		
FeSO ₄ , M	0.009				0.009	0.018	0.036
Cu ₃ AsS ₄ , gr	1.0				1.0		
Semillas, gr	15				15		
∅, μm	46				46		
rpm	800				800		

Detalle	Disolución de Cu, %						
	Efecto de la semillas y T				Efecto del FeSO ₄		
Tiempo, min	140°C	160°C	180°C	200°C	0.009 M	0.018 M	0.036 M
0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
5	3.5	7.4	23.8	52.6	23.8	23.8	24.5
10	4.6	11.6	40.9	84.2	40.9	43.5	43.4
20	6.5	17.2	62.4	98.3	62.4	66.3	66.1
40	9.0	29.2	85.5	99.5	85.5	90.3	91.3
60	11.9	41.9	97.0	100.0	97.0	97.8	97.7

Detalle	Modelo cinético			
	Efecto de la semillas y T			
Tiempo, min	140°C	160°C	180°C	200°C
0	-	-	-	-
5	0.0120	0.0255	0.0867	0.2205
10	0.0154	0.0404	0.1608	0.4600
20	0.0223	0.0611	0.2780	0.7445
40	0.0311	0.1085	0.4750	-
60	0.0413	0.1654	0.6876	-

Tabla anexo 3. 15. Datos experimentales de la concentración de As, para el efecto de la temperatura y la concentración de FeSO₄, durante las pruebas de lixiviación /precipitación.

Temperatura, °C	Concentración de As, M		
	Enargita	Escorodita	Total
140	1.99E-04	2.14E-03	2.34E-03
160	4.17E-04	1.20E-03	1.62E-03
180	1.33E-03	1.22E-03	2.56E-03
200	2.95E-03	7.67E-04	3.72E-03

Temperatura, °C	Concentración de As, M			
	Enargita		Total	
	5 min	60 min	5 min	60 min
140	1.99E-04	6.66E-04	2.34E-03	1.17E-03
160	4.17E-04	2.35E-03	1.62E-03	1.78E-03
180	1.33E-03	5.43E-03	2.56E-03	1.98E-03
200	2.95E-03	5.60E-03	3.72E-03	2.14E-03

[FeSO ₄], M	Concentración de As, M		
	Enargita	Escorodita	Total
0.009	1.33E-03	1.22E-03	2.56E-03
0.018	1.33E-03	4.72E-04	1.81E-03
0.036	1.37E-03	0.00E+00	1.37E-03

[FeSO ₄], M	Concentración de As, M			
	Enargita		Total	
	5 min	60 min	5 min	60 min
0.009	1.33E-03	5.43E-03	2.56E-03	1.98E-03
0.018	1.33E-03	5.48E-03	1.81E-03	1.07E-03
0.036	1.37E-03	5.48E-03	1.35E-03	9.88E-04