

**UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN**

Facultad de Ingeniería  
Departamento de Ingeniería  
Metalúrgica

**Profesor Patrocinante:**

Fernando Parada Luna  
Andrés Reghezza Insunza

**ESTUDIO EXPERIMENTAL DE ALTERNATIVAS PARA  
LA OXIDACION DE AS (III) A AS (V) EN SOLUCIONES  
DE LIXIVIACION DE RESIDUOS DE PLANTAS DE  
ACIDO**

**Ariel Lozano Rivera**

Informe de Memoria de Título  
para optar al Título de

Ingeniero Civil Metalúrgico

Abril, 2018



## Agradecimientos

El desarrollo de esta investigación, el trabajo realizado y el tiempo destinado a que esto tuviera el mejor resultado posible está dedicado a muchas personas que ayudaron en el trayecto directa o indirectamente.

En primer lugar, agradezco a la persona que ha sido mi principal apoyo durante toda mi vida y que me ha acompañado en todos mis desafíos de manera incondicional, espero algún día poder llegar a tener tu fortaleza. Eres mi ejemplo a seguir y los valores que me inculcaste fueron fundamentales para lograr afrontar mis desafíos.

Le agradezco a mi padre por siempre tener tiempo para una conversación y un buen consejo, a mis hermanos Martín, Rocío, Diego y Gaspar, no se imaginan cuánto he aprendido siendo su hermano mayor y espero algún día verlos finalizando un proceso como éste. También al resto de mi familia, abuelos/as, tíos/as, primos/as y a Antonia, mi sobrina favorita, sin su apoyo no hubiera sido igual; de manera especial a mi abuela Nieves que tuvo que pasar más de un dolor de cabeza conmigo y siempre tuvo tiempo para regalarme y hacer mi vida universitaria más fácil, este logro es en gran parte gracias a ti. Le agradezco a mi abuelo por enseñarme el valor del esfuerzo y por siempre haber tenido tiempo para enseñarme, sé que te hubiera gustado estar acá en este momento.

Agradezco a los profesores que tuve durante mi proceso universitario, quienes siempre mostraron interés en enseñar y en el desarrollo de nuestro Departamento, en especial al profesor Fernando Parada, quien siempre tuvo disposición y tiempo para cada problemática que tuve en este proyecto y durante la carrera.

Al terminar un proceso tan bonito como la universidad, se vienen a la mente millones de momentos a los cuales me encantaría volver, sin duda la mayor parte de esos momentos fueron junto a mis amigos y compañeros que conocí antes o durante la universidad, sin ustedes no lo hubiese disfrutado tanto y agradezco de corazón haber vivido momentos juntos, Víctor, Felipe, Pedro, Ariel, Roko, Pajin, Hernan, Dano, Nano, Javier, Julián, Román, Monse, Michi, Feña, Vale, Nacha, Mati, Benja, etc. En especial a mi mejor amigo de la vida, mi hermano Martín.

Agradezco al gran equipo de CIVIL DE MINAS por darme la oportunidad de dirigirlos, enseñarme a soñar y que el proceso es más lindo cuando un grupo de amigos entrega todo por lograrlo, con ustedes viví momentos emocionantes que me los llevo en el corazón y si tuviera que ir a la guerra ya tengo mi formación lista: Alvo, Edu, Byron, Emilio, Huepil; Sanma, Carlitos; Omar; Pablito H., Pablo G. y Jano. Son lo más grande y espero que sus desafíos los enfrenten con la misma pasión que viví en ese camarín.

Lo mejor de cada buena historia viene al final y ésta no es la excepción. Le agradezco a mi polola, Stefi, por el tremendo apoyo incondicional durante esta etapa en todos mis desafíos tanto académicos como externos y darme la confianza para sentirme capaz de lograrlos, por la ayuda que me diste en cada problema que me tocó enfrentar y por levantarme en cada momento difícil. Agradezco tener a una tan linda persona acompañándome en estos momentos y espero tenerte en los que se vengan por delante.



## Resumen

El procesamiento de minerales de cobre con contenidos de arsénico, tales como la enargita y la tenantita, tienen como principal problemática el método de tratamiento de residuos debido a la consideración del arsénico como un residuo contaminante y tóxico. El proceso de estabilización de arsénico está regulado por decreto por organismos del gobierno y determina la deposición de éste como un sólido estable. Actualmente, el proceso más utilizado para la estabilización de arsénico es la precipitación con calcio como arsenito y arseniato de calcio, sin embargo estudios han determinado que el comportamiento de este compuesto cambia en condiciones de mayor humedad, tiende a solubilizarse y con ello expone al arsénico en una solución acuosa. Por este motivo, el interés de diseñar un proceso alternativo se ha convertido en un desafío importante a afrontar.

Los procesos de estabilización de arsénico que mejores resultados presentan son el proceso de precipitación de escorodita y el proceso ferrihidrita. Estos procesos contemplan una etapa de oxidación del arsénico de su estado III a V. Para tomar la decisión de tratar los residuos arsenicales y bajo qué condiciones, radica en la viabilidad medioambiental, técnica y económica; es importante considerar que el proceso ferrihidrita y el proceso escorodita son procesos que tienen un gasto económico considerable. El desafío está en diseñar un proceso alternativo que pueda presentar un gasto económico menor y con resultados satisfactorios.

En este estudio, se evaluó el diseño de un proceso alternativo para la oxidación de arsénico presente en una solución de lixiviación de arsenito y arseniato de calcio, comparando distintos agentes oxidantes, evaluando su eficiencia y analizando las variables involucradas en cada proceso con el fin de determinar las mejores condiciones para propiciar la oxidación. Los agentes oxidantes analizados fueron peróxido de hidrógeno, una mezcla de dióxido de azufre y oxígeno, ozono, hipoclorito de sodio y oxígeno en presencia de carbón activado. Además, se realizó un análisis termodinámico de cada proceso para determinar las condiciones de pH y potencial de equilibrio necesario para producir la oxidación, y si estas condiciones se presentaban en la práctica.

Con el trabajo experimental se determinaron las condiciones óptimas para cada proceso realizado. En el proceso de lixiviación con ácido sulfúrico, las condiciones óptimas son temperatura a 60°C y 75 gpL de concentración de ácido. Para las pruebas de oxidación

con peróxido de hidrógeno se obtuvieron las condiciones óptimas a mayor concentración de peróxido y temperatura 60°C. Para la oxidación con  $\text{SO}_2/\text{O}_2$  no se obtuvo resultados satisfactorios, llegando solo a un 9,20% de oxidación. En el método de oxidación con hipoclorito de sodio las condiciones de mayor eficiencia se obtuvieron a temperatura 20°C y con mayor dosificación de hipoclorito alcanzando eficiencias mayores a 90%; el pH no fue una variable que afectara de forma determinante en los rangos trabajados. Para la oxidación con el método de  $\text{O}_2$  en presencia de carbón activado se obtuvo mayores eficiencias de oxidación a temperatura 80°C y mayor concentración de carbón activado, siendo estas dos variables las más importantes en el proceso; la reutilización de carbón activado no afectó el desempeño de la oxidación en una 2da etapa. Finalmente para el método de oxidación con ozono los mayores porcentajes de oxidación se alcanzaron con temperatura 60°C y mayor tiempo de ozonización, llegando a 85,86% de oxidación.

Los métodos que se recomiendan para su análisis, son el proceso de oxidación con hipoclorito de sodio y el proceso con carbón activado. El primero por su viabilidad económica considerando el valor comercial del hipoclorito de sodio y que la temperatura óptima es a 20°C; y el segundo método para analizar si con una mayor reutilización de carbón activado se obtienen los mismos resultados, además si es posible un menor gasto energético disminuyendo la temperatura óptima.

**NOMENCLATURA**

T	Temperatura
t	Tiempo
V	Volumen
[ ]	Concentración
n	Moles
PM	Peso molecular
s	Segundos
E	Potencial eléctrico
mV	Mili volts
°C	Grados Celsius
°ΔG	Energía libre de Gibbs
F	Constante de Faraday
R	Constante de los gases ideales



## INDICE GENERAL

1.	Introducción .....	1
1.1	Objetivos .....	2
1.1.1	Objetivo general .....	2
1.1.2	Objetivos secundarios .....	2
2	Antecedentes Generales .....	3
2.1	Arsénico .....	3
2.2	Minerales de Cu-As .....	4
2.3	Tratamiento pirometalúrgico de concentrados Cu-As .....	5
2.4	Arsénico en procesos pirometalúrgicos. ....	5
2.4.1	Tostación.....	5
2.4.2	Fusión.....	7
2.5	Normas de emisión y regulación medioambiental.....	7
2.6	Métodos de estabilización de arsénico .....	8
2.6.1	Etapas de oxidación .....	9
2.6.1.1	Conceptos Generales .....	9
2.6.1.2	Análisis oxidación de arsénico .....	10
2.6.1.3	Análisis agentes oxidantes.....	14
2.6.2	Precipitación.....	19
3	Metodología Experimental .....	21
3.1	Reactivos y equipamiento experimental.....	21
3.2	Montaje y procedimiento experimental.....	22
3.2.1	Lixiviación.....	22
3.2.2	Oxidación .....	24
4	Resultados y análisis .....	34
4.1	Lixiviación.....	34
4.2	Peróxido de hidrógeno.....	34
4.3	Mezcla SO <sub>2</sub> con O <sub>2</sub> .....	37
4.3.1	Hipoclorito de sodio .....	39
4.3.2	Oxígeno en presencia de carbón activado.....	45
4.3.3	Ozono.....	48
4.4	Análisis comparativo de los agentes oxidantes.....	52
5	Conclusiones .....	55
6	Bibliografía.....	57

## INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1: Potencial químico estándar de especies arsenicales <sup>7</sup> .....	12
Tabla 3.1: Composición del precipitado del botadero Montecristo.....	21
Tabla 3.2: Parámetros de operación pruebas de lixiviación. ....	23
Tabla 3.3: Parámetros de operación para las pruebas de oxidación de arsénico con peróxido de hidrógeno. ....	25
Tabla 3.4: Parámetros de operación para las pruebas de oxidación de arsénico con O <sub>2</sub> /SO <sub>2</sub> .....	27
Tabla 3.5: Parámetros de oxidación para pruebas de oxidación de arsénico con hipoclorito de sodio.....	28
Tabla 3.6: Parámetros de oxidación para pruebas de oxidación de arsénico con O <sub>2</sub> en presencia de carbón activado. ....	30
Tabla 3.7: Parámetros de operación para las pruebas de oxidación de arsénico con ozono.....	33
Tabla 4.1: Potencial de reposo y pH obtenidos en las pruebas de oxidación con peróxido de hidrógeno.....	35
Tabla 4.2: Resultados pruebas de oxidación con peróxido de hidrógeno.....	35
Tabla 4.3: Potenciales de equilibrio y pH en prueba 1 de oxidación con la mezcla SO <sub>2</sub> con O <sub>2</sub> a 25°C. ....	37
Tabla 4.4: Potenciales de equilibrio y pH en prueba 2 de oxidación con la mezcla SO <sub>2</sub> con O <sub>2</sub> a 50°C. ....	37
Tabla 4.5: Potenciales de equilibrio y pH en prueba 3 de oxidación con la mezcla SO <sub>2</sub> con O <sub>2</sub> a 50°C. ....	38
Tabla 4.6: Potenciales de equilibrio y pH en prueba 4 de oxidación con la mezcla SO <sub>2</sub> con O <sub>2</sub> . ....	38
Tabla 4.7: Resultados obtenidos para oxidación con la mezcla de SO <sub>2</sub> con O <sub>2</sub> . ....	39
Tabla 4.8: Potenciales de equilibrio y pH obtenidos en las pruebas de oxidación realizadas con hipoclorito de sodio. ....	40
Tabla 4.9: Resultados de la oxidación de arsénico con hipoclorito de sodio. ....	42
Tabla 4.10: Potencial de equilibrio y pH obtenidos en las pruebas de oxidación con oxígeno en presencia de carbón activado.....	46
Tabla 4.11: Resultados de la oxidación de As en pruebas de oxidación con oxígeno en presencia de carbón activado. ....	47
Tabla 4.12: Potencial de equilibrio y pH obtenido en las pruebas de oxidación de arsénico con O <sub>3</sub> .....	49
Tabla 4.13: Resultados obtenidos en la oxidación de arsénico con O <sub>3</sub> . ....	51
Tabla 4.14: Parámetros de oxidación para las pruebas más eficientes de cada método..	54

**INDICE DE FIGURAS**

Figura 2.1 Producción mundial trióxido de arsénico.....	3
Figura 2.2. Diagrama Eh-pH para As-H <sub>2</sub> O a 25°C.....	11
Figura 2.3 Efecto del pH en el radio de solubilidad del ozono en soluciones acuosas .....	18
Figura 3.1. Sistema de oxidación con O <sub>2</sub> -SO <sub>2</sub> .....	26
Figura 3.2. Oxidación con oxígeno en presencia de carbón activado.....	29
Figura 3.3. Oxidación con ozono como agente oxidante .....	32
Figura 4.1. Efecto de la concentración de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en la oxidación de arsénico a 60°C.....	36
Figura 4.2. Efecto de la temperatura en el porcentaje de oxidación para pruebas a un pH inicial 1.....	43
Figura 4.3. Efecto de la temperatura en el porcentaje de oxidación para pruebas a un pH inicial 6.....	43
Figura 4.4. Efecto del pH en el porcentaje de oxidación para pruebas a una temperatura inicial de 20°C.....	44
Figura 4.5. Efecto del pH en el porcentaje de oxidación para pruebas a una temperatura inicial de 60°C.....	44



## 1. Introducción

El arsénico es un elemento que genera residuos peligrosos derivados de procesos de extracción de cobre, principalmente de los procesos pirometalúrgicos asociados al tratamiento de enargita que además está comúnmente asociado a la tenantita.

El manejo de residuos arsenicales está regulado por normas de emisión de residuos tóxicos de organismos gubernamentales, y determina la deposición de estos residuos como residuo peligroso o como sólidos estables según sean sus características. Esta determinante se ha convertido en una problemática desafiante para procesar minerales de cobre asociados a arsénico. Actualmente, en Chile las alternativas utilizadas para residuos arsenicales de baja concentración en elementos de valor comercial se centran en la deposición de éste como arsenito y arseniato de calcio.

Existen varios procesos de estabilización de arsénico en precipitados con una solubilidad muy baja, como alternativa a la precipitación de éste como arsenito y arseniato de calcio, obteniendo buenos resultados principalmente para precipitados de arsénico asociados a hierro. Los procesos ferrihidrita y de precipitación de escorodita han sido en los que mejor resultados se han obtenido.

En los estudios de los procesos mencionados se ha llegado a la conclusión de que el arsénico adquiere una estabilidad mayor al encontrarse en estado +5. Por este motivo, los procesos mencionados contemplan una etapa de oxidación del arsénico a tratar para lograr una mayor estabilidad en los precipitados que se quieren formar. El método más utilizado para la oxidación de arsénico es con peróxido de hidrógeno como agente oxidante con el cual se obtienen buenos resultados.

La limitante para el tratamiento de residuos arsenicales sin valor comercial es el costo del proceso para el tratamiento de minerales de los que no se obtendrán mayores ganancias. El mayor desafío para el tratamiento de estos residuos es el análisis de las variables en cada etapa del proceso con el fin de poder crear una variante a los establecidos que permitan obtener una eficiencia suficiente a un menor costo.

En la presente memoria, se analiza experimentalmente el proceso de oxidación de arsénico evaluando la eficiencia de diferentes agentes oxidantes como alternativa al

peróxido de hidrógeno, tales como, hipoclorito de sodio, una mezcla de dióxido de azufre y oxígeno, ozono y oxígeno en presencia de carbón activado.

## 1.1 Objetivos

### 1.1.1 Objetivo general

- Evaluar experimentalmente la eficiencia de oxidación de arsénico en soluciones generadas de la disolución de precipitados de arsenito y arseniato de calcio utilizando diferentes agentes oxidantes como peróxido de hidrógeno, hipoclorito de sodio, mezcla de dióxido de azufre con aire, ozono y carbón activado.

### 1.1.2 Objetivos secundarios

- Analizar el proceso de oxidación con los agentes oxidantes mencionados con el fin de determinar las variables más importantes en el proceso de oxidación para cada agente.
- Determinar el consumo necesario de cada agente oxidante para obtener un porcentaje de oxidación satisfactorio.
- Determinar los rangos de potencial y pH en los que se debe encontrar una solución de arsénico para favorecer su oxidación.

## 2 Antecedentes Generales

### 2.1 Arsénico

El arsénico es el elemento químico ubicado en el número 33 de la tabla periódica y su símbolo es As, pertenece al grupo VA y al cuarto periodo por lo que es parte del grupo de los metaloides. Ocupa el lugar 52 en los elementos más abundantes en la corteza terrestre y se presenta en ésta principalmente como sulfuro y asociado a metales como el cobre, en un porcentaje muy bajo en su estado elemental.

Las emisiones de arsénico provienen principalmente de fuentes no naturales, siendo el mayor porcentaje las liberadas por la actividad minera. En el año 2013, la extracción de arsénico proveniente de la minería del cobre alcanzó las 82.000 toneladas a nivel mundial, en Chile, se proyecta una extracción anual de 30.000 a 40.000 toneladas en la zona norte por actividades ligadas a la extracción de cobre<sup>1</sup>.

La producción de arsénico para uso comercial está mayoritariamente enfocada en la obtención de éste como trióxido. El mayor productor mundial es China con 25.000 toneladas métricas anuales, seguido por Marruecos, Namibia, Rusia y Bélgica. La producción mundial anual bordea las 36.000 toneladas métricas y cuya distribución porcentual se muestra en la Figura 2.1. (U.S. Geological Survey Minerals, (Grupo Internacional de Estudios del Cobre, ICSG por sus siglas en inglés).USGS 2015).

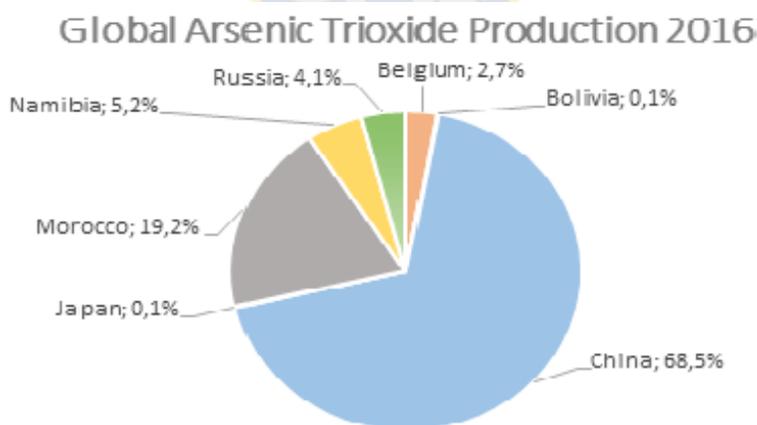


Figura 2.1 Producción mundial trióxido de arsénico<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Fuente: Grupo Internacional de Estudios del Cobre, ICSG por sus siglas en inglés.

<sup>2</sup> Fuente: U.S. Geological Survey Minerals, USGS 2016.

El arsénico es un material tóxico y esta propiedad ha sido utilizada para diseñar preservantes de madera, pesticidas, insecticidas y herbicidas, aunque cada vez con menor frecuencia debido a la regulación en la producción de compuestos a base de este elemento. Actualmente, gran parte de producción de arsénico es usada para la fabricación de aleaciones de cobre y plomo incorporadas en baterías o semiconductores<sup>3</sup>.

El nivel de toxicidad del arsénico está asociado a su estado de oxidación. En la naturaleza, el arsénico se presenta en estado -3 y +3, en un menor grado se presenta en estado +5. El estado en el que el arsénico se presenta de manera más tóxica es el estado +3, por lo que es probable encontrarlo de una forma en la que sea riesgoso para la salud el contacto con compuestos en los que esté asociado.

Actualmente en la minería chilena, la legislación cataloga como fuente emisora de arsénico a cualquier industria que realice un tratamiento térmico a minerales o compuestos metalúrgicos de cobre y oro, cuyo contenido de arsénico en la alimentación sea superior a 0,005% en peso en base mensual. Las fuentes emisoras tienen por obligación fijar el 95% del arsénico que entra al proceso y las plantas de ácido de éstas, deben emitir una concentración de arsénico máxima de 1 [mg/Nm<sup>3</sup>]<sup>4</sup>.

El proceso diseñado por las fuentes emisoras de arsénico para controlar las emisiones, se basan en la precipitación de éste como compuestos de calcio o hierro. Este proceso consiste en la fijación del As en medio acuoso, seguido de la oxidación a estado +5 y posteriormente la precipitación.

## 2.2 Minerales de Cu-As

El arsénico ha tomado fundamental importancia en los procesos de extracción de cobre, esto debido a que muchos de los yacimientos de cobre vienen asociados a arsénico, ya sea en el mismo mineral o presente en otros compuestos. Los principales minerales de cobre con arsénico son la enargita (Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>) y la tenantita (Cu<sub>12</sub>As<sub>4</sub>S<sub>13</sub>), ambos presentes en yacimientos de cobre chilenos como los de las divisiones Chuquicamata, Ministro Hales y el Teniente.

---

<sup>3</sup> Fuente: <https://elementos.org.es/arsenico>

<sup>4</sup> Decreto 28, Dictado por el Ministerio de Medio Ambiente, art. 2, 3 y 4.

La enargita tiene su etimología derivada del latín “enarges” que significa distinta, es un sulfuro de cobre y arsénico. Contiene un 48,3% de cobre y un 19,1% de arsénico. La importancia comercial de la enargita se debe al alto contenido de cobre presente en su composición, si bien es un mineral raro, en Chile se encuentra en grandes concentraciones en los yacimientos de Ministro Hales y Chuquicamata. Se encuentra en depósitos asociados a la pirita, blenda, bornita, galena, tetraedrita; principalmente en depósitos hidrotermales de cobre y arsénico, pobres en hierro.

La tenantita es otro mineral de sulfuro de cobre con arsénico, su contenido de cobre es del 51,6% y el de arsénico es 20,3%. La presencia de este mineral en yacimientos de cobre no es tan rara como la enargita, en Chile, está presente en los depósitos de Chuquicamata, El teniente y Andina. Se encuentra en depósitos asociados a enargita, pirita, calcosina, galena y tetraedrita.

### **2.3 Tratamiento pirometalúrgico de concentrados Cu-As**

El proceso de tratamiento de minerales sulfurados, comúnmente se realiza a través de una etapa de reducción de tamaño (chancado, molienda), de concentración (flotación) y luego una etapa de fusión-conversión, finalmente se lleva a cabo una etapa de electro refinación.

La presencia de arsénico en minerales sulfurados es común, por lo que existe una alta probabilidad de que el concentrado de cobre producido en este tratamiento contenga concentraciones considerables de este contaminante. La presencia de arsénico en el producto final de cobre modificará sus cualidades, además la regulación medioambiental penaliza la presencia de estos en la etapa de fusión-conversión. Es por esto, que para minerales de cobre asociados a cantidades importantes de arsénico se debe diseñar un proceso que contemple la eliminación de estas impurezas previo a la etapa de fusión.

### **2.4 Arsénico en procesos pirometalúrgicos.**

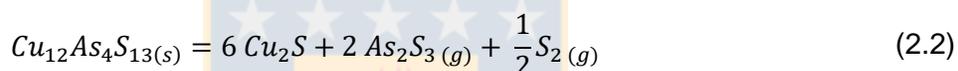
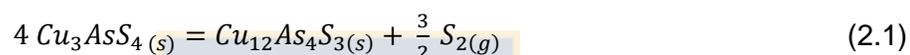
#### **2.4.1 Tostación**

Para la eliminación de arsénico contenido en los concentrados el proceso convencional es la tostación. Los concentrados compuestos por cobre, arsénico y azufre son tostados en hornos de lecho fluidizado, como es el caso de División Ministro Hales de Codelco o de solera múltiple como fue en la Cia. Minera El Indio. El horno opera a 600-700°C en un

ambiente reductor formándose sulfuros de arsénico gaseoso, y posteriormente pasan a una cámara de gas. En la cámara de gas, a medida que la presión de oxígeno aumente se formarán óxidos de arsénico y dióxido de azufre. En esta etapa, es más deseable la formación de óxidos de arsénico (III) debido a que los óxidos de arsénico (V) tienen una temperatura de volatilización más alta.

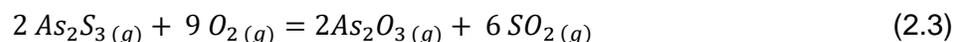
Con este proceso, se logra obtener un concentrado con un contenido muy bajo de arsénico (<0.1%) y puede ser comercializado. La naturaleza de las reacciones que ocurren es compleja y pueden ocurrir en muchas etapas dependiendo de las condiciones del sistema como la temperatura y el tipo del ambiente gaseoso utilizado.

En las ecuaciones 2.1 y 2.2 se detallan las reacciones que ocurren en el proceso de tostación de concentrado de enargita según Padilla, Fan y Wilkomirsky (2001).



Este tratamiento continúa con la formación del trióxido de arsénico en estado gaseoso mediante la combustión del  $\text{As}_2\text{S}_3$  con aire a  $700^\circ\text{C}$ . Posterior a la formación de  $\text{As}_2\text{O}_3$ , se produce la condensación de éste por enfriamiento a  $120^\circ\text{C}$ , el cual se captura por filtros en campanas que absorben los sólidos empujados por las corrientes de aire inyectadas en los convertidores.

La reacción de formación del trióxido de arsénico está definida por la ecuación 2.3 (Pradyot Patnaik, 2003):



El trióxido de As condensado se distribuye entre los polvos de fundición recolectados en el precipitador electrostático y solubilizado en medio acuoso en la etapa de lavado de gases previo a ser enviado a la planta de ácido. En ambos casos el arsénico debe disponerse en forma segura y la tendencia actual es que sea como un compuesto estable no peligroso.

### **2.4.2 Fusión.**

La enargita es conocida por volatilizar a altas temperaturas según Padilla et al. (2001). El objetivo del proceso de fusión es separar el cobre presente en el concentrado y las calcinas de las impurezas provenientes del proceso de tostación formando una fase metálica de sulfuros de Cu y Fe, una escoria oxidada y una fase gaseosa. Esto se logra con un proceso de fusión en presencia de flujos alrededor de los 1250°C.

El arsénico será removido a medida que se formen óxidos volátiles de éste, los que se forman a altas temperaturas y presión de oxígeno y que posteriormente condensa pasando a los polvos de fundición y el efluente líquido de la etapa de lavado de gases. Debido a las limitaciones del proceso de fusión para volatilizar el As, el contenido de este elemento en el concentrado es limitado y en general se han establecido límites de 0.3% de As en la mayoría de las fundiciones y en algunas con mayor tolerancia llegan hasta alrededor del 1% como es el caso de Chuquicamata, sin embargo, para concentrados con contenidos de As mayores a 1% se debe tener un tratamiento previo o alternativo a la fundición.

### **2.5 Normas de emisión y regulación medioambiental**

De acuerdo con lo señalado en el decreto 28 del Ministerio del Medio ambiente en diciembre del año 2013, para fundiciones y fuentes emisoras de arsénico se establece la norma que limita las emisiones de arsénico, dióxido de azufre y material particulado según:

1. Para fuentes existentes correspondientes a fundiciones (Altonorte, Caletones, Chagres, Chuquicamata, Hernan Videla Lira, Potrerillos y Ventanas), la captación de arsénico debe ser del 95% en peso respecto de su alimentación.
2. Para emisiones en chimenea, en las plantas de ácido se deben emitir una concentración inferior o igual a 600ppm en volumen de SO<sub>2</sub> y 1 mg/Nm<sup>3</sup> de As. Los secadores y los hornos de limpieza de escoria deben emitir una concentración inferior o igual a 50 mg/Nm<sup>3</sup> de MP y 1mg/Nm<sup>3</sup> de As.
3. Para otras fuentes existentes correspondientes a otras industrias emisoras se deben emitir una concentración inferior o igual a 400ppm en volumen de SO<sub>2</sub> en volumen. El resto de las limitaciones se mantienen respecto de las fuentes emisoras correspondientes a fundiciones.

Los plazos para el cumplimiento del decreto mencionado se regulan según lo siguiente:

1. 5 años a partir de la fecha de publicación si la fuente emisora no cuenta con una planta de ácido de doble contacto.
2. 3 años a partir de la fecha de publicación si la fuente emisora cuenta con al menos una planta de ácido de doble contacto.

Respecto de la disposición final de los residuos con arsénico, la norma solo indica que deben ser clasificados en “peligrosos” o “no peligrosos” de acuerdo a la respuesta de estos residuos al test TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) y de acuerdo a ello serán las exigencias para la disposición. En Chile solamente la empresa Ecometales está generando un residuo basado en la fijación del As como escorodita que puede clasificarse como no peligroso, mientras que el resto de las plantas que generan residuos arsenicales, lo hacen como residuos peligrosos. Sin embargo, existe una presión por cambiar hacia la obtención de residuos no peligrosos.

Es por lo señalado que se hace muy importante revisar los procesos de captación y abatimiento de arsénico existentes, y evaluar el diseño de nuevos procesos de estabilización de éste.

## **2.6 Métodos de estabilización de arsénico**

El arsénico removido en los procesos de tostación y fusión, se debe tratar según las normas de emisión establecidas por el Ministerio del Medioambiente expuestas anteriormente.

Actualmente existen varios procesos para la estabilización de arsénico desde efluentes de las plantas de ácido tales como su precipitación con cal, formando un precipitado de arsenito y arseniato de calcio, procesos de precipitación con hierro, aluminio, titanio, entre otros (G.M. Ritcey, 2005). Los precipitados provenientes de estos procesos tienen una concentración de cobre menor por lo que su tratamiento para la recuperación de cobre no es llamativo, por este motivo, es depositado en botaderos que limiten su exposición al ambiente.

La principal problemática del proceso de estabilización de arsénico con cal radica en la alta solubilidad de éste, según G.M. Ritcey (2005). La facilidad con la que este precipitado

pasa a estado acuoso es altamente peligroso por innumerables razones, principalmente, por el carácter tóxico y de residuo peligroso del arsénico en estado acuoso como mencionan Nazari, Radzinski y Ghahreman (2016).

Es por lo anteriormente expuesto que se han realizado estudios asociados al diseño de nuevos procesos de precipitación de arsénico en compuestos con mayor estabilidad para una deposición más segura de residuos de arsénico.

En los estudios realizados se ha logrado determinar que la estabilidad del arsénico depende de su estado de oxidación y los elementos a los cuales está asociado. Principalmente, se han determinado dos procesos en los cuales el compuesto de arsénico es más estable, el proceso de coprecipitación de arseniato usando iones férricos (proceso ferrihidrita) y el proceso de precipitación como escorodita (arseniato férrico). Ambos procesos se basan en dos etapas: Oxidación de As (III) a As (V) y la precipitación en un compuesto por adición de hierro.

## 2.6.1 Etapa de oxidación

### 2.6.1.1 Conceptos Generales

La oxidación o reducción de un elemento está determinada por la termodinámica y la cinética de la reacción. En primer lugar, cuando analizamos la termodinámica de una reacción de óxido-reducción, estamos analizando la espontaneidad que tiene ésta de ocurrir o la energía que será necesaria inducir para que la reacción ocurra. La espontaneidad de la reacción está determinada por la Energía libre de Gibbs de acuerdo a la siguiente ecuación (Marcel Pourbaix, 1974):

$$\Delta G^{\circ} = - n * F * E \quad (2.4)$$

En la ecuación 2.4, la Energía libre de Gibbs ( $\Delta G^{\circ}$ ) está determinada por el número de electrones (n) involucrados en la reacción a analizar, la constante de Faraday (F) y el potencial de equilibrio de la reacción electroquímica (E). Como la constante de Faraday y el número de electrones son constantes, el potencial es el que determina la espontaneidad de la reacción, principalmente si es positivo o negativo. A su vez, el

potencial de equilibrio está determinado por la Ecuación de Nerst como sigue (Marcel Pourbaix, 1974):

$$E_0 = E^\circ - \frac{nF}{RT} \ln K \quad (2.5)$$

En la ecuación 2.5, se establece la relación entre el potencial de equilibrio de la reacción y el potencial estándar de la reacción a 25°C ( $E^\circ$ ), el número de electrones ( $n$ ), la constante de Faraday ( $F$ ), la constante de los gases ideales ( $R$ ), la temperatura ( $T$ ) y la constante de equilibrio ( $K$ ). La constante de equilibrio es la relación entre la actividad de los productos y reactantes de la reacción, por lo que la tendencia de la reacción determinará el valor de  $K$  y, por ende, el valor del potencial de equilibrio de la reacción. Como se mencionó anteriormente, el valor del potencial de equilibrio determina el valor de la energía libre de Gibbs. Esto hace mucho sentido, puesto que la tendencia de la reacción de desplazarse hacia los reactantes o hacia los productos implica el valor de la energía libre de Gibbs, es decir, implica la espontaneidad de la reacción.

En un sistema heterogéneo, conociendo las variables involucradas y los elementos presentes, utilizando las ecuaciones mencionadas es posible determinar los compuestos que tienen mayor tendencia a formarse del punto de vista termodinámico. Las principales variables que inciden en esta tendencia son el pH y el potencial de equilibrio ( $E$ ), en los diagramas de E-pH se representa esta relación para los distintos elementos presentes en cada sistema.

### 2.6.1.2 Análisis oxidación de arsénico

El comportamiento del arsénico, los compuestos que se forman y el estado en el que se encuentra en solución acuosa está influenciado por el pH y el potencial de equilibrio. Esto está determinado por los elementos presentes en el sistema, su actividad y la temperatura.

En la figura 2.2 se representa el diagrama Eh-pH, en el cual se pueden identificar los compuestos que forma el arsénico en un sistema As-H<sub>2</sub>O respecto de las condiciones de la solución.

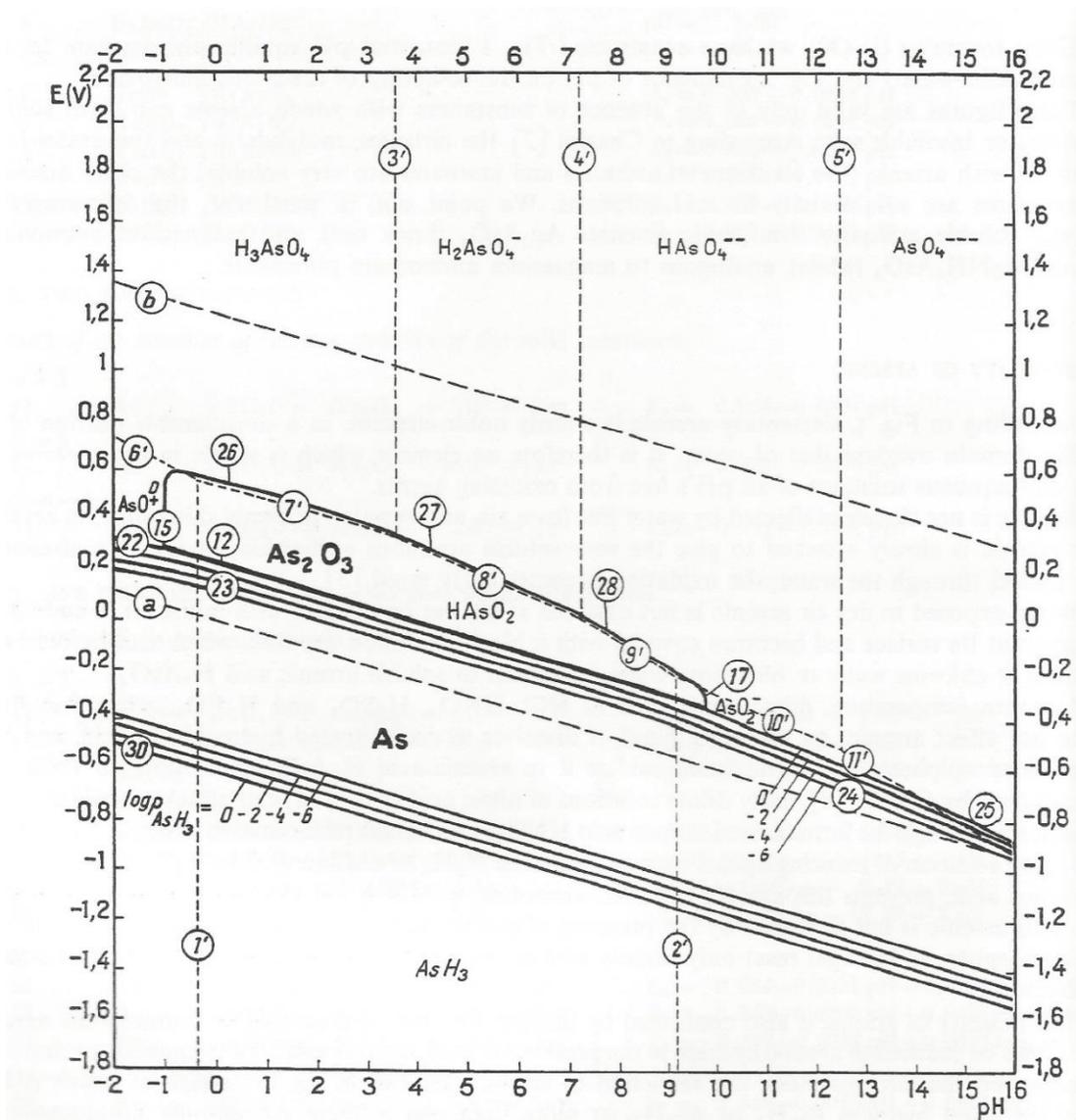


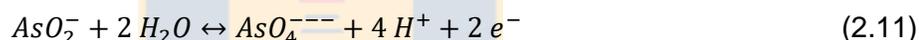
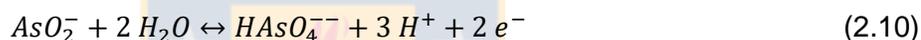
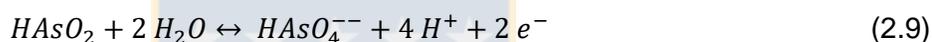
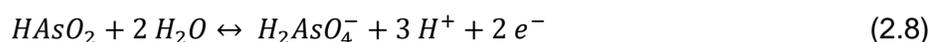
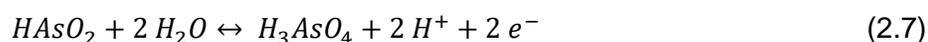
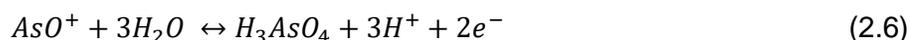
Figura 2.2. Diagrama Eh-pH para As-H<sub>2</sub>O a 25°C<sup>5</sup>.

De acuerdo a la figura 2.2, se pueden establecer reacciones en las cuales el arsénico pasa de estado III a estado V y además cuáles son las condiciones favorables para que estas reacciones ocurran.

<sup>5</sup> Pourbaix, M. (1974), Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions (2nd English Edition). National Association of Corrosion Engineers, pag. 520.

Previo al proceso de oxidación de arsénico desde un mineral de arsenito o arseniato de calcio, se lleva a cabo la lixiviación de éste con el fin de tener todas las especies de arsénico presentes en estado acuoso. Al tener las especies disueltas se puede determinar qué especies predominan en el sistema, además se pueden determinar las condiciones en las que estas especies pasen a estado V.

Se identifican cuatro especies en estado acuoso que pueden formarse con arsénico en estado V, estas son:  $H_3AsO_4$ ,  $H_2AsO_4^-$ ,  $HAsO_4^{2-}$ , y  $AsO_4^{3-}$ . Su formación está determinada por las siguientes reacciones<sup>6</sup>:



Los potenciales químicos estándar de los compuestos mencionados se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 2.1: Potencial químico estándar de especies arsenicales<sup>7</sup>.

Especie	$\mu^\circ$ [cal]
$AsO^+$	-39.100
$HAsO_2$	-96.250
$AsO_2^-$	-83.700
$H_3AsO_4$	-183.800
$H_2AsO_4^-$	-178.900
$HAsO_4^{2-}$	-169.000
$AsO_4^{3-}$	-152.000

<sup>6 7</sup> Pourbaix, M. (1974), Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions (2nd English Edition). National Association of Corrosion Engineers, pag. 517-518.

Con las reacciones mencionadas y los datos de la tabla n° 2, podemos establecer la Ecuación de Nerst que representa a cada reacción. Como sigue (Marcel Pourbaix, 1974):

Para  $AsO^+/H_3AsO_4$ ,

$$E_0 = 0,550 + 0,0887 pH + 0,0295 \log \frac{(H_3AsO_4)}{(AsO^+)} \quad (2.12)$$

Para  $HAsO_2/H_3AsO_4$ ,

$$E_0 = 0,560 + 0,0591 pH + 0,0295 \log \frac{(H_3AsO_4)}{(HAsO_2)} \quad (2.13)$$

Para  $HAsO_2/H_2AsO_4^-$ ,

$$E_0 = 0,666 + 0,0887 pH + 0,0295 \log \frac{(H_2AsO_4^-)}{(HAsO_2)} \quad (2.14)$$

Para  $HAsO_2/HAsO_4^{--}$ ,

$$E_0 = 0,881 + 0,1182 pH + 0,0295 \log \frac{(HAsO_4^{--})}{(HAsO_2)} \quad (2.15)$$

Para  $AsO_2^-/HAsO_4^{--}$ ,

$$E_0 = 0,609 + 0,0887 pH + 0,0295 \log \frac{(HAsO_4^{--})}{(AsO_2^-)} \quad (2.16)$$

Para  $AsO_2^-/AsO_4^{---}$ ,

$$E_0 = 0,977 + 0,1182 pH + 0,0295 \log \frac{(AsO_4^{---})}{(AsO_2^-)} \quad (2.17)$$

Los equilibrios mencionados se presentan en las condiciones operacionales establecidas en el diagrama de Eh-pH, analizando podemos ver que la presencia de un equilibrio u otro está determinado por el pH del sistema. Para todos los equilibrios, la reacción tendrá una tendencia a desplazarse hacia la especie en estado +5 a medida que aumente el  $E_0$ .

Para el tratamiento de residuos arsenicales provenientes de tratamientos pirometalúrgicos de minerales de Cu-As, luego de realizar la lixiviación, las condiciones son de alta acidez. Por lo anterior, el equilibrio que se presenta es el de la reacción que se presenta en la ecuación 2.12.

Para el equilibrio representado por la ecuación 2.12, el potencial de equilibrio debe ser aproximadamente mayor a 0,6 V/ENH según el diagrama de Eh-pH para que la reacción tienda a desplazarse hacia el compuesto en estado +5.

De esta manera, el análisis termodinámico además de permitirnos identificar las especies que tienden a formarse, también nos permite determinar parámetros operacionales para la formación de ciertos compuestos que sean favorables. En este caso, la tarea es oxidar el arsénico a estado +5 aumentando el potencial de equilibrio. Para aumentar el potencial de equilibrio es necesario que se produzca una reacción dentro del sistema que aumente el potencial estándar  $E_0$ , estas reacciones son producidas por agentes oxidantes.

En la actualidad existe un proceso de oxidación de arsénico que realiza la empresa Ecometales Ltd. en el que la reacción de oxidación se produce con peróxido de hidrógeno. Este proceso es el más utilizado para oxidación de arsénico y sus limitaciones radican en el costo del peróxido de hidrógeno. Además existen estudios para oxidación con oxígeno en presencia de carbón activado, hipoclorito de sodio, una mezcla de dióxido de azufre y aire y ozono. El análisis del uso de estos agentes oxidantes en el proceso de oxidación de arsénico para su posible utilización se proyecta como un desafío que podría hacer factible el procesamiento de mayor cantidad de residuos arsenicales que hoy en día no se tratan.

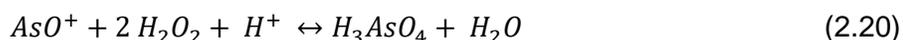
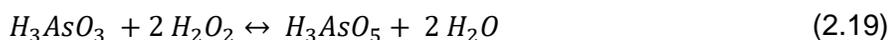
### 2.6.1.3 Análisis agentes oxidantes

- Peróxido de hidrógeno

En la actualidad, el agente oxidante más utilizado en el proceso de oxidación de arsénico es el peróxido de hidrógeno. El peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ), también conocido como agua oxigenada, es un compuesto altamente reactivo conformado por hidrógeno y

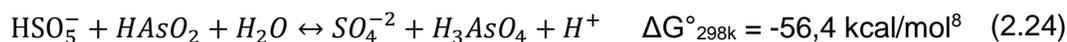
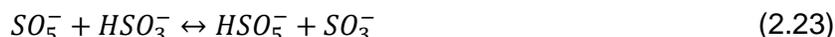
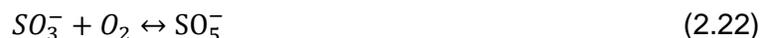
oxígeno. Se comercializa como un reactivo incoloro con una concentración de 33% a 37% de peróxido puro. Sus usos principales son como reactivo agente oxidante y propulsor<sup>7</sup>.

El proceso de oxidación de arsénico con peróxido de hidrógeno puede ocurrir mediante las siguientes reacciones en medio ácido (C. W. Jones, 1999):



- $SO_2/O_2$

El método de oxidación de arsénico con una mezcla gaseosa de dióxido de azufre y aire, consiste en realizar una mezcla de gases en las proporciones volumétricas determinadas según la concentración de arsénico presente en la solución. Luego, se inyecta el gas a un caudal determinado según la cantidad de arsénico presente en la solución a temperaturas superiores a 50°C. Si bien, el dióxido de azufre es un agente reductor, esto no afecta de manera determinante en el proceso mientras las proporciones de ambos gases sea la indicada. La oxidación es producida por un proceso en cadena de reacciones entre los gases presentes que ocurre en varias etapas, los estudios de este método analizan la oxidación de  $Fe^{+2}$  a  $Fe^{+3}$  y se basan en la producción del ion  $HSO_5^-$ , el cual es el agente oxidante. Las reacciones que producen la reacción del arsénico se detallan a continuación, las ecuaciones 2.21, 2.22 y 2.23 según Sato y Lawson (1984).



<sup>7</sup> Fuente: [www.rsc.org](http://www.rsc.org) (The royal society chemistry)

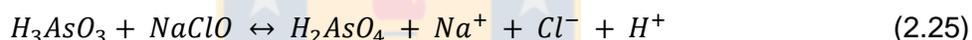
<sup>8</sup> HSC Chemistry, Outotec.

Las reacciones 2.21, 2.22 y 2.23 producen el ion  $\text{HSO}_5^-$  que finalmente produce la oxidación de arsénico presente en la solución acuosa según la reacción 2.24.

- Hipoclorito de sodio

El hipoclorito de sodio ( $\text{NaClO}$ ) es un compuesto altamente reactivo formado por cloro, sodio y oxígeno. Su uso más común es como desinfectante de cañerías por su alto poder oxidante para la remoción de bacterias. Se comercializa como un reactivo de color amarillo con una concentración entre 5% a 15%.

La oxidación de arsénico con hipoclorito de sodio consiste en la adición de éste en estado acuoso en la solución de arsénico y la reacción que representa el proceso de oxidación de arsénico con hipoclorito de sodio es la siguiente (S. Sorlini y F. Gialdini, 2010):



- Oxígeno en presencia de carbón activado

El método de oxidación de arsénico con oxígeno en presencia de carbón activado consiste en la adición de oxígeno en estado gaseoso a una solución de arsénico con carbón activado. El carbón activado es un catalizador de la reacción que produce peróxido de hidrógeno en la solución, el cuál es el agente oxidante en este método. Según Choi, Ghahremaninezhad y Ahern (2014), la reacción que representa el proceso explicado se detalla a continuación:



La reacción representada por la ecuación 2.26 ocurre en la superficie del carbón activado, esta reacción catalizada por el carbón activado produce peróxido de hidrógeno. Como mencionamos anteriormente en esta sección, el peróxido de hidrógeno es un compuesto altamente reactivo y agente oxidante. El proceso de oxidación con este método es

producido por el peróxido de hidrógeno formado por el oxígeno y el agua presentes en el sistema en la superficie del carbón activado. Las ecuaciones 2.18, 2.19 y 2.20 son las reacciones de oxidación que se pueden producir con peróxido de hidrógeno.

- Ozono

El ozono ( $O_3$ ) es un gas incoloro de hedor acre, cuya forma molecular es  $O_3$ , es una forma de oxígeno que se encuentra de manera natural en la estratósfera. Dentro de sus usos, el principal es como desinfectante de agua y agente oxidante.

El método de oxidación de arsénico con ozono consiste en la adición de ozono gaseoso a una solución de arsénico. El ozono se disuelve parcialmente en la solución y produce una reacción química que provoca la oxidación del arsénico. La reacción entre el ozono y el arsénico presentes en la solución varía respecto de las condiciones de operación; principalmente con el pH, la temperatura, el potencial de equilibrio del sistema, los elementos presentes y el grado de disolución del ozono.

El grado de disolución de ozono en una solución acuosa está determinado por las condiciones del sistema. Este compuesto es poco soluble en soluciones acuosas, su disolución tiene mejores resultados en solventes orgánicos. Comúnmente, la solubilidad del ozono está caracterizada por el coeficiente de Henry o el radio de solubilidad ( $R_t$ ). Con fines prácticos, el radio de solubilidad a una temperatura determinada se representa por la siguiente ecuación (Egorova et al., 2015):

$$R_t = \frac{C_l}{C_g} \quad (2.27)$$

Donde,  $C_l$  y  $C_g$  son las concentraciones de ozono en fase líquida y gaseosa respectivamente.

Como se mencionó anteriormente, el efecto del pH toma trascendencia en el radio de solubilidad del ozono, por lo que el valor del pH de una solución va a determinar la disolución del ozono. En la figura 2.3, se resume el efecto del pH en el radio de solubilidad del ozono en soluciones acuosas.

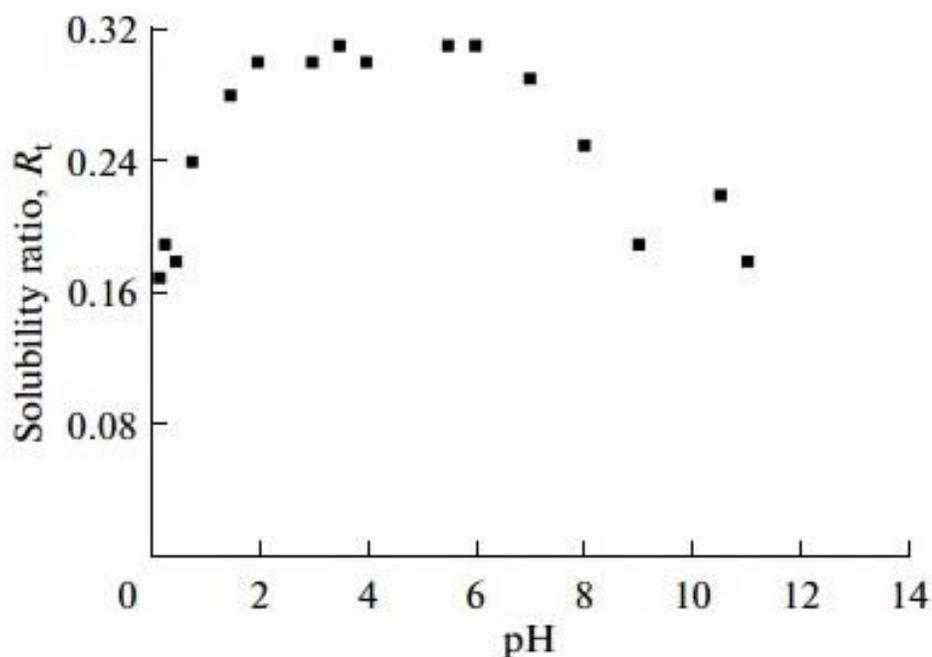
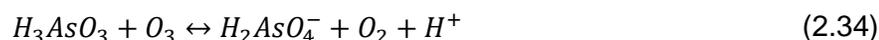
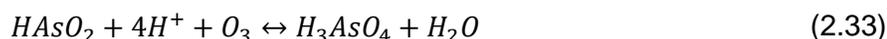


Figura 2.3 Efecto del pH en el radio de solubilidad del ozono en soluciones acuosas.

El ozono es más soluble en soluciones acuosas que tienen un pH menor a 7 y mayor a 2. La solubilidad del ozono disminuye a pH mayor a 7 debido a la acción de los iones  $\text{OH}^-$ ; en soluciones alcalinas el decrecimiento de la solubilidad está asociada por la descomposición del ozono. Este proceso se representa en las siguientes ecuaciones según Egorova, G. et al. (2015):



La reacción que representa el proceso de oxidación de arsénico con ozono en una solución acuosa a pH ácido se muestra a continuación (Khuntia, Majumder y Ghosh, 2014):



Donde la reacción de la ecuación 2.32 ocurre a pH inferior a 0,34, la reacción de la ecuación 2.33 ocurre a pH entre -0,34 y 6,5, y la reacción de la ecuación 2.34 a pH=6,5.

### 2.6.2 Precipitación

Posterior al proceso de oxidación detallado en la sección anterior, el proceso final para la estabilización del arsénico es su precipitación como un compuesto insoluble. Los procesos de precipitación de arsénico más utilizados actualmente son: Precipitación como arsenito y arseniato de calcio, coprecipitación de arseniato utilizando iones férricos (proceso ferrihidrita), precipitación de escorodita (arseniato férrico).

El proceso de precipitación como arsenito y arseniato de calcio es el proceso más económico de los mencionados, por esta razón es utilizado para residuos arsenicales que tienen bajo contenido de compuestos de valor comercial. Consiste en la precipitación del arsénico en un sólido de baja solubilidad en ambientes de porcentajes bajos de humedad. Actualmente, este proceso está cuestionado debido a la alta solubilidad que presenta el compuesto sólido en ambientes húmedos (G.M. Ritcey, 2005).

El proceso ferrihidrita consiste en la coprecipitación de arsénico y otros metales en solución por adición de ion férrico. El ion férrico produce una reacción con arsénico para rangos neutros de pH (4 a 7), además la existencia de otros metales tales como zinc, plomo, cadmio, entre otros; genera un desplazamiento en el rango de pH hasta 9 en el cual se debe operar para precipitar el arsénico, lo que genera una recuperación de los metales secundarios (Robins et al 1988, Riveros, Dutrizac y Spencer, 2001). La coprecipitación trabaja mejor con  $As^{+5}$  (Nishimura, 2000). Este proceso, por superar la

prueba de TCLP (Procedimiento de Lixiviación Característico de Toxicidad) de la EPA y la capacidad del residuo de mantenerse estable por largos periodos de tiempo, es actualmente uno de los procesos conocido como una de las mejores opciones para la estabilización de arsénico.

El proceso de precipitación de escorodita se realiza generalmente en autoclaves a temperaturas entre 150°C a 230°C y altas presiones, aunque también existe el proceso empleado por Ecometales que es a presión atmosférica y temperatura entre 85 y 90°C. Se trata una solución rica en arsénico con sulfato férrico formando un precipitado de arseniato férrico cristalino. Algunos de los compuestos obtenidos por esta vía, han demostrado ser muy parecidos a los que se pueden encontrar en la naturaleza, presentando muy buenas propiedades físicas que corroboran su capacidad de separación sólido-líquido (Riveros et al., 2001, Fang et al., 1994). En este sentido, este proceso presenta resultados que superan en calidad de residuo al proceso de ferrihidrita.



### 3 Metodología Experimental

#### 3.1 Reactivos y equipamiento experimental

Para la obtención de la disolución rica en arsénico se utilizó un precipitado de arsenito de calcio desde el botadero Montecristo, de la división Chuquicamata, CODELCO.

La granulometría del concentrado de arsenito de calcio es 100%-100 mallas. La composición tanto del concentrado como de la solución se determinó por análisis químico de As, Sb, Bi, Cu y Fe.

Tabla 3.1: Composición del precipitado del botadero Montecristo.

	As (%)	Sb (ppm)	Bi (ppm)	Cu (%)	Fe (%)
Precipitado BM	22,3	581	159	0,5	0,6

Para la etapa de lixiviación se utilizó ácido sulfúrico para disminuir el pH de la solución, y así permitir la disolución del arsénico y antimonio.

Para la etapa de oxidación se utilizaron los siguientes reactivos:

- Peróxido de hidrógeno.
- Solución rica en arsénico proveniente de la etapa de lixiviación.
- SO<sub>2</sub>.
- Hipoclorito de sodio.
- O<sub>2</sub>.
- Carbón activado.
- Ozono.

Además, para la regulación del pH en la oxidación se utilizó hidróxido de sodio (NaOH) y ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

El equipamiento utilizado estuvo compuesto por los siguientes instrumentos:

- Plancha calefactora con agitación magnética IKA C-MAG.
- Matraz de 500mL con salida de gases.
- Motor con agitador.
- Sistema de filtración al vacío.
- Medidor de pH y potencial de equilibrio.
- HANNA Instruments Edge pH/ORP.
- Ozocav Ozone Generator.
- Columna de vidrio.
- Tubo de vidrio con aireación.

### 3.2 Montaje y procedimiento experimental

El procedimiento experimental se realizó en dos etapas. En la primera etapa se llevó a cabo la lixiviación del mineral de arsenito de calcio con el propósito de disolver la mayor cantidad de arsénico y el antimonio posible de éste. En la segunda etapa se llevó a cabo la oxidación de la solución rica en arsénico proveniente de la etapa anterior, mediante la adición de diferentes agentes oxidantes con la finalidad de modificar las condiciones de potencial para provocar la oxidación del arsénico presente de  $As^{+3}$  a  $As^{+5}$ .

#### 3.2.1 Lixiviación

Las pruebas de lixiviación se llevaron a cabo adicionando 25 [g] de mineral y 250 mL de solución lixivante. La concentración de ácido, la temperatura y el tiempo se modificaron en cada prueba y la razón L/S se mantuvo en todas las pruebas que se realizaron. En la tabla 3.2 se presentan los datos de las pruebas de lixiviación que se realizaron:

Tabla 3.2: Parámetros de operación pruebas de lixiviación.

Prueba	Temperatura [°C]	Tiempo [min]	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] [gpL]
1	25	15	25
2	25	30	25
3	25	60	25
4	25	120	25
5	25	15	50
6	25	30	50
7	25	60	50
8	25	120	50
9	25	15	100
10	25	30	100
11	25	60	100
12	25	120	100
13	60	15	25
14	60	15	50
15	60	30	50
16	60	60	50
17	60	120	50
18	60	60	75
19	60	120	75
20	60	15	100
21	60	30	100
22	60	60	100
23	60	120	100

En cada prueba de lixiviación, se finalizó con la filtración al vacío de la solución para retener las partículas sólidas presentes y posteriormente se secaron para enviarlas a análisis químico con el fin de determinar la cantidad de arsénico que no se lixivió.

Posteriormente, se envió a análisis químico las muestras de las pruebas realizadas, y con los resultados obtenidos se diseñó el proceso óptimo para la obtención de la mayor cantidad de arsénico, y en segundo plano de antimonio, en el PLS generado. Estas pruebas se realizaron en conjunto con otros memoristas que trabajaron en temas afines.

### 3.2.2 Oxidación

La etapa de oxidación se realizó a diferentes condiciones dependiendo del agente oxidante con el que se trabajó. En todas las pruebas se utilizó la solución proveniente de la etapa de lixiviación. Los agentes oxidantes utilizados fueron: Peróxido de hidrógeno,  $\text{SO}_2/\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2$  en presencia de carbón activado, hipoclorito de sodio y ozono.

- Peróxido de hidrógeno

Para la oxidación con peróxido de hidrógeno, se contactaron 100mL de PLS con volúmenes diferentes de peróxido de hidrógeno en un sistema con agitación a distintas temperaturas, en todas las pruebas se contactó el peróxido con la solución durante 1 hora. Para las pruebas realizadas con temperatura 60°C y 80°C se llevó el PLS a la temperatura deseada en la plancha calefactora, luego se adicionó el volumen de peróxido necesario para cada prueba. Se midió el potencial inicial y final de la solución.

En la oxidación con peróxido de hidrógeno, se realizó el set de pruebas que se representa en la siguiente tabla:

Tabla 3.3: Parámetros de operación para las pruebas de oxidación de arsénico con peróxido de hidrógeno.

Prueba	pH	Temperatura [°C]	Volumen H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	% v/v H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
1	1	20	3	30
2	1	60	3	30
3	1	60	6	30
4	1	60	10	30
5	1	60	15	30
6	1	60	25	30
7	1	60	2,5	30

Finalmente, se envió a análisis químico para determinar la concentración de arsénico As<sup>+5</sup>. En la prueba 7, se contactó 100mL de solución proveniente de las plantas EPAS. Cabe señalar que el peróxido de hidrógeno utilizado tenía una concentración del 30% v/v.

- Mezcla de O<sub>2</sub> con SO<sub>2</sub>

La prueba se realizó en el sistema con agitación que se muestra en la figura 3.1.

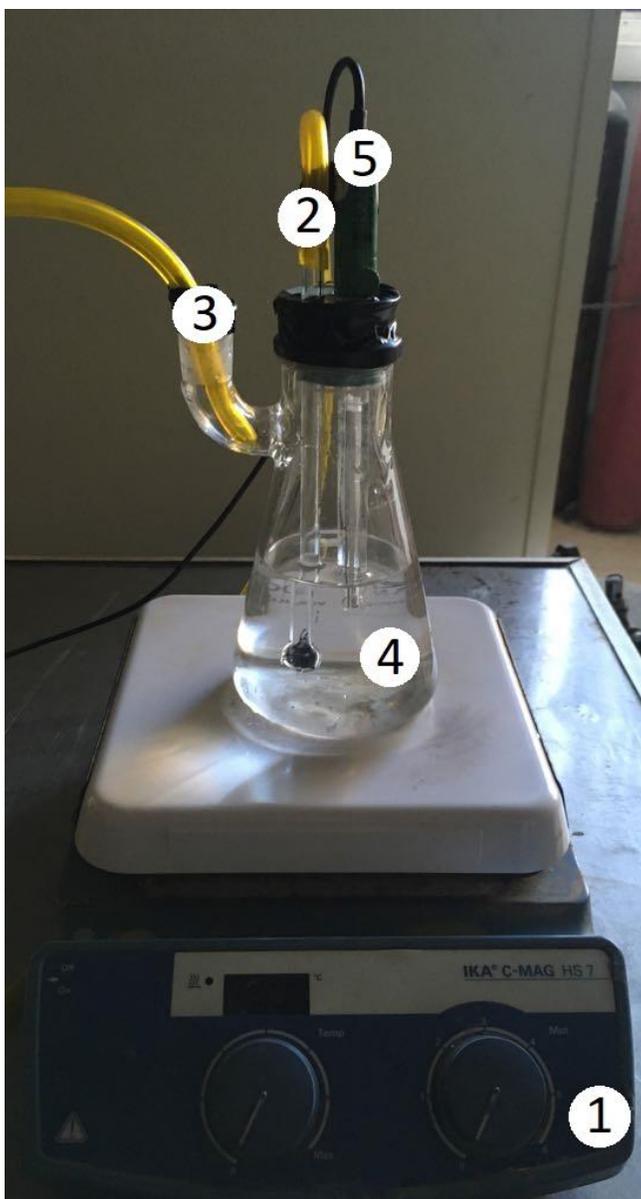


Figura 3.1. Sistema de oxidación con  $O_2$ - $SO_2$ : (1) Plancha calefactora, para aumentar la temperatura en el sistema. (2) Entrada de gases, los gases que se introdujeron en el sistema provienen de las bombonas de oxígeno y dióxido de azufre. (3) Salida de gases, los gases salientes del sistema se condujeron a una campana. (4) Matraz con solución rica en arsénico. (5) Sonda para medir potencial de equilibrio en el sistema.

Para el diseño del proceso de oxidación con la mezcla de  $SO_2$  y  $O_2$  se utilizaron 250mL de PLS, el flujo necesario para realizar la oxidación se determinó considerando la relación estequiométrica necesaria para tener 6 veces el estequiométrico necesario en el caso de

las pruebas de 12 horas, y 12 veces el estequiométrico necesario para las pruebas de 24 horas; además se determinó la temperatura óptima para el proceso. Debido a que la solubilidad del gas en la solución es baja, se estimaron flujos de gas mayores para asegurar que la concentración de éste en la solución fuera suficiente.

Para las pruebas a temperatura, se precalentó la solución a 50°C, luego se abrió la llave de paso de los gases para regularlos en los flujos necesarios. Se midió el potencial inicial y final en la solución.

Los datos de las pruebas de oxidación realizadas por este medio se representan en la siguiente tabla:

Tabla 3.4: Parámetros de operación para las pruebas de oxidación de arsénico con O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>.

Prueba	pH	Temperatura [°C]	%O <sub>2</sub>	%SO <sub>2</sub>	Flujo [cc/min]	Tiempo [horas]
1	1	20	90	10	250	1
2	1	20	95	5	250	12
3	1	50	95	5	250	12
4	1	50	95	5	250	24

Posteriormente, se envió a análisis químico para determinar la cantidad de arsénico que se oxidó.

- Hipoclorito de sodio

En la oxidación con hipoclorito de sodio se contactaron 150mL de solución proveniente de lixiviación con distintos volúmenes de hipoclorito en un sistema con agitación variando la temperatura y el pH según la prueba.

Para las pruebas con temperatura mayor, la solución fue precalentada en la plancha calefactora en un sistema cerrado con agitación para homogeneizar. Las pruebas en las

que se necesitó un pH=6, éste se ajustó mediante la adición de una solución de NaOH en el mismo sistema señalado anteriormente. Cabe destacar que el hipoclorito de sodio utilizado se encontraba a una concentración del 10% v/v de pureza.

Los datos de las pruebas que se realizaron con este método se especifican en la siguiente tabla:

Tabla 3.5: Parámetros de oxidación para pruebas de oxidación de arsénico con hipoclorito de sodio.

Prueba	pH	Temperatura [°C]	Volumen NaClO [mL]	% v/v NaClO
1	1	20	10	10
2	1	20	20	10
3	1	20	40	10
4	1	50	10	10
5	1	50	20	10
6	1	50	40	10
7	6	20	10	10
8	6	20	20	10
9	6	20	40	10
10	6	50	10	10
11	6	50	20	10
12	6	50	40	10

Finalmente, se enviaron las muestras a análisis químico para determinar la concentración de  $As^{+5}$  presentes en las soluciones y así determinar el poder oxidante del hipoclorito de sodio.

- Oxígeno en presencia de carbón activado

Las pruebas se realizaron en el sistema con agitación que se presenta en la figura 3.2.

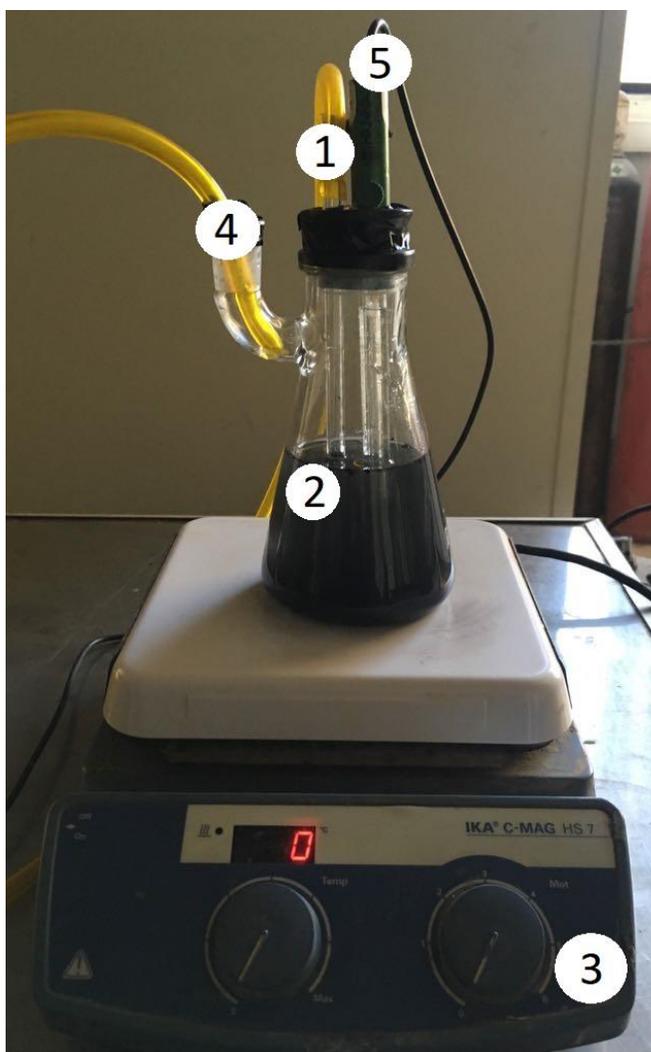


Figura 3.2. Oxidación con oxígeno en presencia de carbón activado. (1) Entrada de oxígeno. (2) Matraz con carbón activado y agitador magnético. (3) Plancha calefactora. (4) Salida de Gases. (5) Sonda para medir el potencial de equilibrio en la solución.

Las pruebas se realizaron contactando la solución proveniente de la etapa de lixiviación con oxígeno y carbón activado, este último con el fin de catalizar la reacción de oxidación.

El set de pruebas se basó en 8 pruebas, variando la concentración de carbón activado, y se tomaron muestras a tiempos de 12 horas y 24 horas para determinar la velocidad con la que se oxidó; además se realizó una prueba de 24 horas reutilizando el carbón activado con PLS fresco para ver el poder del carbón activado como catalizador luego de haber sido utilizado.

Para armar el sistema, en primer lugar se diluyeron 125mL de PLS con 125mL de agua destilada, se ajustó a pH=1 con ácido sulfúrico y se midió el potencial inicial de la solución. Luego, se agregó el carbón activado y se agitó mediante un agitador magnético. Posteriormente se abrió la llave de paso del oxígeno y se reguló hasta alcanzar el flujo deseado. Se midió el potencial inicial de la solución.

Los detalles de los datos a los que se trabajó en cada prueba se encuentran en la siguiente tabla:

Tabla 3.6: Parámetros de oxidación para pruebas de oxidación de arsénico con O<sub>2</sub> en presencia de carbón activado.

Prueba	pH	Temperatura [°C]	g/L de carbón activado	Flujo O <sub>2</sub> [cc/min]	Tiempo [horas]
1	1	20	200	125	24
2	1	20	200	125	48
3	1	20	200	125	12
4	1	20	200	125	24
5	1	20	300	125	12
6	1	20	300	125	24
7	1	20	400	125	12
8	1	20	400	125	24
9	1	80	200	125	24

Posterior a cada prueba, se filtró la solución obtenida de la prueba de oxidación en un filtro al vacío, con el fin de retener el carbón activado y dejar solo la fase líquida. En cada filtración se agregó agua para lavar el carbón y se midió el potencial de las soluciones obtenidas y se enviaron a análisis químico.

- **Ozono**

Para las pruebas de oxidación con ozono como agente oxidante, se utilizó el equipo Ozocav ozone generator, para producir ozono a partir de oxígeno que se alimentaba al equipo. Se calculó el ozono necesario estequiométricamente para oxidar el arsénico presente en la solución de lixiviación. Debido a la capacidad del generador de ozono y para acercarse a concentraciones utilizadas por otros autores, se diseñó un plan de pruebas en el que se consideró la dilución de la solución de lixiviación con agua destilada para disminuir la concentración de arsénico de la solución al 50% de la inicial. El tiempo de reacción fue de 8 horas en las cuales se tomaron muestras a las 2, 4 y 6 horas para evaluar la cinética de la oxidación. Además, se realizaron 5 pruebas más con una concentración de arsénico del 33,3% respecto del inicial. Finalmente, se contactaron 450 mL de solución diluida, con ozono.

En el montaje del equipo se conectó la bombona de oxígeno con el flujómetro y éste con la entrada de oxígeno del equipo generador de ozono. Luego, se conectó la salida de gases del equipo en la entrada del sistema con agitación donde se introdujo la solución de lixiviación previamente diluida con agua destilada, con pH ajustado a 1 y se midió el potencial inicial. Se precalentó a 50 [°C] en las pruebas con temperatura y se ajustó el flujo de oxígeno que se introdujo en la máquina generadora de ozono a 200 [cc/min]. Posterior a esto, se prendió el equipo para que se produjera el ozono e ingresara al sistema.

En la salida del sistema de reacción, se instaló una columna de carbón activado con el fin de destruir el ozono remanente

Las pruebas se realizaron en un sistema con agitación como se muestra en la figura 3.3.

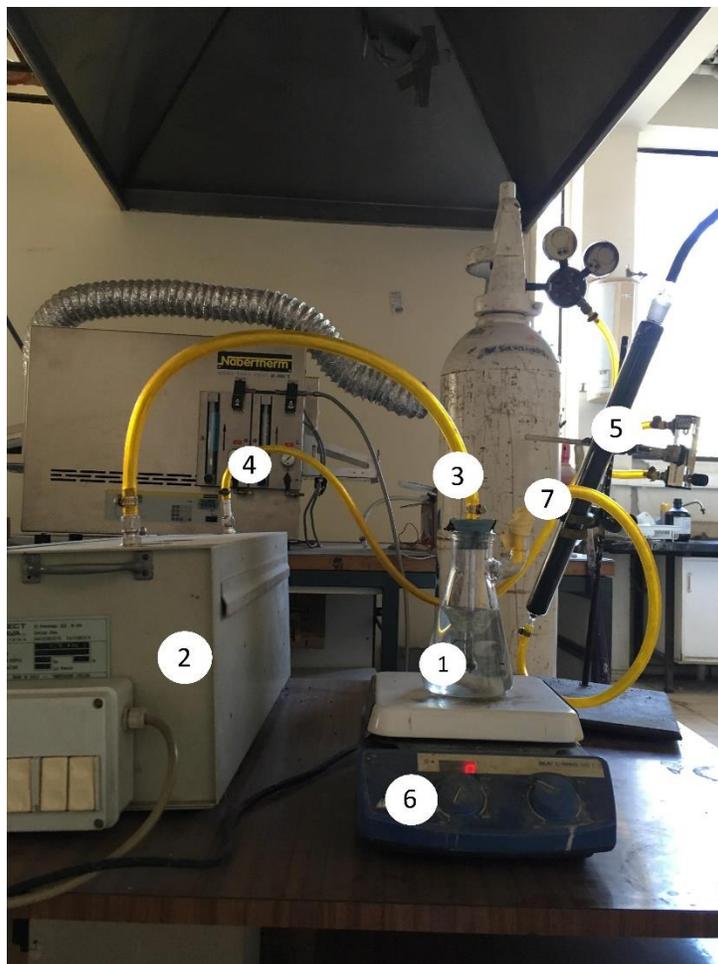


Figura 3.3. Oxidación con ozono como agente oxidante. (1) Sistema con agitación. (2) Ozocav Ozone Generator. (3) Entrada de ozono. (4) Entrada de oxígeno. (5) Columna de carbón activado. (6) Plancha calefactora. (7) Salida de gases del sistema. (8) Salida de gases de la columna.

El plan de pruebas que se diseñó para oxidación con ozono se presenta en la tabla 3.7:

Tabla 3.7: Parámetros de operación para las pruebas de oxidación de arsénico con ozono.

Prueba	pH	Temperatura [°C]	Tiempo [min]	Flujo O <sub>3</sub> [cc/min]	As inicial [g/L] (100% como As <sup>+3</sup> )
1	1	20	120	15,57	11,84
2	1	20	240	15,57	12,00
3	1	20	360	15,57	12,32
4	1	20	480	15,57	12,40
5	1	50	120	15,57	10,86
6	1	50	240	15,57	11,43
7	1	50	360	15,57	11,07
8	1	50	480	15,57	10,89
9	1	20	480	15,57	6,92
10	1	50	120	15,57	6,78
11	1	50	240	15,57	2,71
12	1	50	360	15,57	6,91
13	1	50	480	15,57	7,64

Finalmente, se filtró la solución obtenida en un filtro a presión y se midió el potencial de la solución resultante. Se enviaron a análisis químico las soluciones obtenidas para determinar el poder oxidante del ozono para el arsénico.

## 4 Resultados y análisis

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en el desarrollo experimental de esta investigación que se centran en el grado de oxidación de As (III) a As (V).

### 4.1 Lixiviación.

Si bien, en la investigación realizada se tenía como objetivo estudiar las formas de oxidación de arsénico y la eficiencia de oxidación que se presenta al aplicar cada una, en el desarrollo de ésta se obtuvieron resultados de disolución de arsénico y antimonio en la etapa de lixiviación del precipitado de arsenito de calcio. Estas pruebas se realizaron en conjunto con otros memoristas que trabajaron en temas de métodos de precipitación de As en forma estable. Con los resultados obtenidos se logró determinar los parámetros óptimos de lixiviación para la recuperación en primer lugar del arsénico y en segundo plano del antimonio presentes en el mineral; estos parámetros de lixiviación fueron 60°C y 75 g/L de ácido sulfúrico por 60 minutos, además de una razón sólido-líquido de 10<sup>9</sup>.

### 4.2 Peróxido de hidrógeno

Para las pruebas de oxidación con peróxido de hidrógeno se tuvo como objetivo analizar el volumen necesario de peróxido para la oxidación del arsénico presente en la solución de lixiviación.

Para el análisis de lo que ocurre dentro del sistema se realizaron mediciones de potencial y pH al inicio y término de las pruebas cuyos resultados se muestran en la Tabla 4.1.

---

<sup>9</sup> Análisis en Memoria de Título de Loreto Vera y Nataly Zerené, actualmente en proceso.

Tabla 4.1: Potencial de reposo y pH obtenidos en las pruebas de oxidación con peróxido de hidrógeno.

Prueba	pH	$E_0$ [mV]	pH	$E_r$ [mV]
1	1	636,2	1,21	787,5
2	1	636,2	1,27	675,6
3	1	636,2	1,60	605,4
4	1	636,2	1,33	787,4
5	1	636,2	1,81	772,9
6	1	636,2	2,02	929,3
7	1	636,2	1,89	844,6

Como se muestra en la figura 2.2, la tendencia a la oxidación de arsénico en condiciones de  $pH < 3,60$  se produce según la ecuación 2.18 y 2.20.

Las variables que se analizan en esta etapa son el volumen de peróxido de hidrógeno y la temperatura de la solución durante la reacción. Los resultados de oxidación de As se presentan en la Tabla 4.2 y Figura 4.1.

Tabla 4.2: Resultados pruebas de oxidación con peróxido de hidrógeno.

Prueba	t [min]	T [°C]	Dosificación de $H_2O_2$ [cm <sup>3</sup> /L]	Concentración inicial [g/L]			Concentración final [g/L]			% Oxidación
				As <sup>+3</sup>	As <sup>+5</sup>	As Total	As <sup>+3</sup>	As <sup>+5</sup>	As Total	
1	60	20	9	34	0	34	24	10	34	29,41
2	60	60	9	36	0	36	10	26	36	72,22
3	60	60	18	36	0	36	1,5	34,5	36	95,83
4	60	60	30	35	0	35	1,5	33,5	35	95,71
5	60	60	45	36	0	36	1,5	34,5	36	95,83
6	60	60	75	36	0	36	1,5	34,5	36	95,83
7	60	60	7,5	-	-	-	0,1	1,5	1,6	93,75

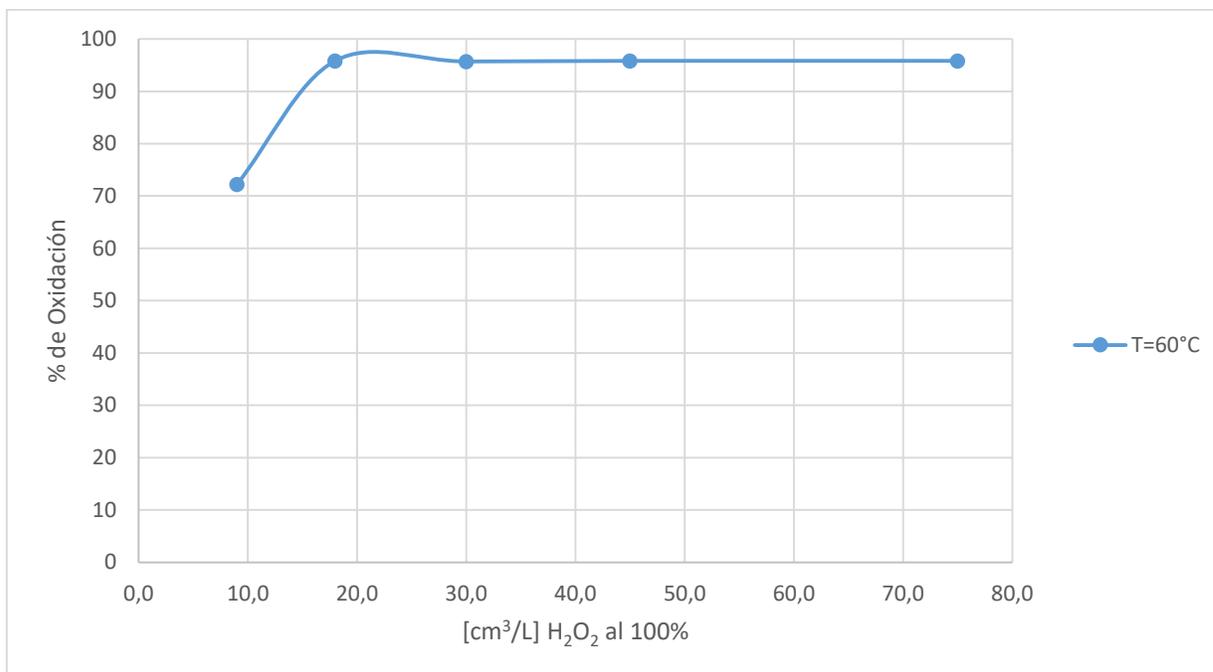


Figura 4.1. Efecto de la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la oxidación de arsénico a 60°C.

Analizando la influencia de la temperatura si se comparan el resultado de la prueba 1 a 20°C con la prueba 2 a 60°C, la eficiencia de oxidación aumenta desde 29 a 72%. Al aumentar la dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> desde 30 [cm<sup>3</sup>/L] a 60 [cm<sup>3</sup>/L] la eficiencia de oxidación aumenta desde 72 a 95%, mientras que para dosis superiores no se observa un efecto significativo. De todas formas, para las pruebas realizadas a 60°C se obtienen porcentajes de oxidación superiores al 95%.

Las ecuaciones 2.18, 2.19 y 2.20 mencionadas anteriormente, nos determinan el estequiométrico necesario de peróxido para que oxidar el 100% de As<sup>+3</sup> presentes en la solución. Este estequiométrico se alcanza en cercanías de 30 [cm<sup>3</sup>/L] de peróxido para solución de arsénico con una concentración de 35 gpL. Analizando los resultados obtenidos, se puede apreciar que con 60 [cm<sup>3</sup>/L] de volumen de peróxido se alcanza un porcentaje de oxidación superior al 95%, y no en el estequiométrico calculado. Lo anterior ocurre debido a que dentro de la solución además de arsénico, también hay presente otras especies que puedan estar oxidándose.

### 4.3 Mezcla SO<sub>2</sub> con O<sub>2</sub>

Para las pruebas de oxidación con SO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> el objetivo principal era identificar si el poder oxidante del ion producido por las reacciones de oxígeno con dióxido de azufre sería suficiente para producir la oxidación de arsénico (revisar ecuaciones 2.21, 2.22, 2.23 y 2.24). Las variables que afectaban en la eficiencia de la oxidación son la temperatura, la concentración de arsénico en la solución, los flujos de entrada de los gases (dióxido de azufre y oxígeno) y su grado de disolución.

Se menciona en las Tablas 4.3, 4.4, 4.5 y 4.6 las pruebas realizadas para este agente oxidante. En primer lugar, se realizó un análisis termodinámico considerando los potenciales a los que se llegaba en cada prueba y los pH al finalizar cada una de éstas. Se presentan en las siguientes tablas los potenciales y pH obtenidos en cada prueba realizada.

Tabla 4.3: Potenciales de equilibrio y pH en prueba 1 de oxidación con la mezcla SO<sub>2</sub> con O<sub>2</sub> a 25°C.

Prueba	E <sub>0</sub> [mV]	E <sub>1</sub> [mV]	E <sub>2</sub> [mV]	E <sub>f</sub> [mV]	pH inicial	pH final
1	627,9	603,7	585,2	552,9	1	0,95

Con E<sub>0</sub> = 0 minutos, E<sub>1</sub> = 15 minutos, E<sub>2</sub> = 30 minutos y E<sub>f</sub> = 60 minutos.  
Flujo de gas: 250 cc/min (90% O<sub>2</sub> – 10% SO<sub>2</sub>).

Tabla 4.4: Potenciales de equilibrio y pH en prueba 2 de oxidación con la mezcla SO<sub>2</sub> con O<sub>2</sub> a 50°C.

Prueba	E <sub>0</sub> [mV]	E <sub>1</sub> [mV]	E <sub>2</sub> [mV]	E <sub>f</sub> [mV]	pH inicial	pH final
2	627,7	463,4	484,0	528,2	1	0,93

Con E<sub>0</sub> = 0 horas, E<sub>1</sub> = 3 horas, E<sub>2</sub> = 6 horas y E<sub>f</sub> = 12 horas.  
Flujo de gas: 250 cc/min (95% O<sub>2</sub> – 5% SO<sub>2</sub>).

Tabla 4.5: Potenciales de equilibrio y pH en prueba 3 de oxidación con la mezcla SO<sub>2</sub> con O<sub>2</sub> a 50°C.

Prueba	E <sub>0</sub> [mV]	E <sub>1</sub> [mV]	E <sub>2</sub> [mV]	E <sub>f</sub> [mV]	pH inicial	pH final
3	659,3	503,5	527,5	560,2	1	1,15

Con E<sub>0</sub> = 0 horas, E<sub>1</sub> = 3 horas, E<sub>2</sub> = 6 horas y E<sub>f</sub> = 12 horas.  
Flujo de gas: 250 cc/min (95% O<sub>2</sub> – 5% SO<sub>2</sub>).

Tabla 4.6: Potenciales de equilibrio y pH en prueba 4 de oxidación con la mezcla SO<sub>2</sub> con O<sub>2</sub>.

Prueba	E <sub>0</sub> [mV]	E <sub>1</sub> [mV]	E <sub>2</sub> [mV]	E <sub>f</sub> [mV]	pH inicial	pH final
4	657,2	530,1	570,4	565,2	1	1,08

Con E<sub>0</sub> = 0 horas, E<sub>1</sub> = 6 horas, E<sub>2</sub> = 12 horas y E<sub>f</sub> = 24 horas.  
Flujo de gas: 250 cc/min (95% O<sub>2</sub> – 5% SO<sub>2</sub>)

En las tablas 4.3, 4.4, 4.5, 4.6 que presentan los potenciales de reposo a distintos tiempos de las pruebas 1, 2, 3 y 4 se puede apreciar que la tendencia inicial del potencial es disminuir, en el caso de la prueba 1 hasta 552,9 [mV/ENH], para la prueba 2 hasta 463,4 [mV/ENH], para la prueba 3 hasta 503,5 [mV/ENH] y para la prueba 4 hasta 530,1 [mV/ENH]. En la prueba 1, se pudo analizar rápidamente que los flujos de los gases no era el adecuado, por lo que se modificó esta variable en las pruebas posteriores. En la prueba 2 y 3 realizadas con el mismo flujo de gases y en un contacto de 12 horas, se pudo ver que la tendencia del potencial de disminuir termina en un punto y vuelve a aumentar. En la prueba 4 el contacto de los gases con la solución se aumentó a 24 horas, en esta prueba se pudo ver la respuesta del potencial después de las 12 horas, el cual aumentaba y disminuía constantemente en potenciales de equilibrio cercanos a 570 [mV].

La única prueba realizada en la que se envió a análisis químico la muestra resultante para determinar la concentración de  $As^{+3}$  y  $As^{+5}$  presentes es la prueba 4. En la siguiente tabla se presenta el resultado obtenido.

Tabla 4.7: Resultados obtenidos para oxidación con la mezcla de  $SO_2$  con  $O_2$ .

Prueba	pH	t [horas]	T [°C]	%O <sub>2</sub>	%SO <sub>2</sub>	Concentración [g/L]			% Oxidación
						As <sup>+3</sup>	As <sup>+5</sup>	As <sub>Total</sub>	
4	1	24	50	95	5	23,79	2,41	26,2	9,2

De la totalidad de arsénico presente correspondiente a una concentración de 26,20 gpL, la oxidación de arsénico se produce solo en un 9,20% del arsénico total. Se determinó que la eficiencia de oxidación lograda con este agente oxidante en las condiciones mencionadas no es favorable aun después de 24 horas de reacción.

El bajo porcentaje de oxidación se puede deber a varias razones, en primer lugar es importante considerar el grado de disolución de los gases involucrados. Las reacciones representadas por las ecuaciones 2.21, 2.22, 2.23 y 2.24 mencionadas en los antecedentes teóricos son las reacciones que producen la oxidación del arsénico presente en la solución, si bien las pruebas se realizaron calculando exceso respecto del estequiométrico considerando que probablemente un bajo porcentaje del gas que ingresa se disolverá en la solución, éste no es suficiente para lograr una mayor oxidación del arsénico. Además, esta reacción ocurre parcialmente debido a que las condiciones de potencial y pH en las que se encuentra el sistema no son favorables para que se produzca.

#### 4.3.1 Hipoclorito de sodio

Estas pruebas tienen como objetivo estudiar la oxidación de arsénico y los parámetros de operación necesarios para lograr el objetivo. Las variables que se consideraron para el estudio práctico fueron la concentración de NaClO necesaria, el pH y la temperatura a los cuales se produce la reacción.

Analizando termodinámicamente el proceso, tenemos en la siguiente tabla los resultados obtenidos de los potenciales de equilibrio y el pH de cada una de las 12 pruebas realizadas.

Tabla 4.8: Potenciales de equilibrio y pH obtenidos en las pruebas de oxidación realizadas con hipoclorito de sodio.

Prueba	pH	pH final	T [°C]	Dosis de NaClO [cm <sup>3</sup> /L]	E <sub>0</sub>	E <sub>f</sub>
1	1	0,72	20	6,67	632	626,1
2	1	0,73	20	13,33	632	622,9
3	1	0,78	20	26,67	630	1332,7
4	1	0,72	50	6,67	674	677,1
5	1	0,72	50	13,33	669	688,7
6	1	0,69	50	26,67	674	1355,3
7	6	2,40	20	6,67	365	524,5
8	6	2,01	20	13,33	362	564,9
9	6	2,10	20	26,67	361	1343,6
10	6	2,34	50	6,67	153	457,1
11	6	2,09	50	13,33	239	523,1
12	6	2,03	50	26,67	271	1363,1

Los resultados muestran una clara diferencia de potencial de equilibrio entre unas pruebas y otras. Las pruebas 3, 6, 9 y 12 superan por mucho el potencial necesario para que exista una tendencia a la formación de As<sup>+5</sup>, esto debido a que son las pruebas en las que se utilizó mayor cantidad de NaClO. Otro resultado interesante de analizar es el bajo potencial inicial que se tiene en las pruebas correspondientes a las realizadas a pH=6 (pruebas 7 a 12).

Analizando el efecto del pH en el potencial, no se puede apreciar una gran diferencia para las pruebas con mayor concentración de hipoclorito de sodio, si analizamos las pruebas con menor concentración podemos identificar diferencias un poco más grandes, como

entre la prueba 1 que alcanza un potencial de reposo de 626,1 [mV/ENH] y la prueba 7 que llega a un potencial de reposo de 524,5 [mV/ENH]. Esto también se puede evidenciar si comparamos la prueba 2 con un potencial de reposo de 622,9 [mV/ENH] y la prueba 8 con un potencial de 564,9 [mV/ENH]. Análogamente, en las pruebas 4, potencial de reposo 677,1 [mV/ENH] y la prueba 10, potencial de reposo 457,1 [mV/ENH], y las pruebas 5, potencial de reposo 688,7 [mV/ENH], y 11, potencial de reposo 523,1 [mV/ENH], sucede lo mismo mencionado.

Por lo expuesto anteriormente, se deberían tener mejores resultados en las condiciones de las pruebas 3, 6, 9 y 12 puesto que el factor determinante en el aumento del potencial es la concentración del hipoclorito.

A continuación, en la tabla 4.9 se presentan los resultados obtenidos de la oxidación de arsénico con hipoclorito de sodio. Además, de la Figura 4.2 a la 4.6 se resume el efecto del pH y el efecto de la temperatura con las comparaciones mencionadas en este análisis.



Tabla 4.9: Resultados de la oxidación de arsénico con hipoclorito de sodio.

Prueba	pH	T [°C]	t [min]	Dosis de NaClO [cm <sup>3</sup> /L]	Concentración [g/L]			% de oxidación
					As <sup>+3</sup>	As <sup>+5</sup>	As <sub>Total</sub>	
1	1	20	60	6,67	16,48	6,54	23,02	28,41
2	1	20	60	13,33	11,98	10,44	22,42	46,57
3	1	20	60	26,67	0,83	19,81	20,64	95,98
4	1	50	60	6,67	15,73	8,37	22,38	34,73
5	1	50	60	13,33	10,11	13,05	21,58	56,35
6	1	50	60	26,67	<0,02	22,18	21,04	>99,98
7	6	20	60	6,67	3	19,38	24,1	31,52
8	6	20	60	13,33	10,3	11,28	23,16	52,27
9	6	20	60	26,67	1,31	19,73	22,18	93,77
10	6	50	60	6,67	15,17	8,03	23,2	34,61
11	6	50	60	13,33	10,11	12,13	22,24	54,54
12	6	50	60	26,67	1,16	19,82	20,98	94,47

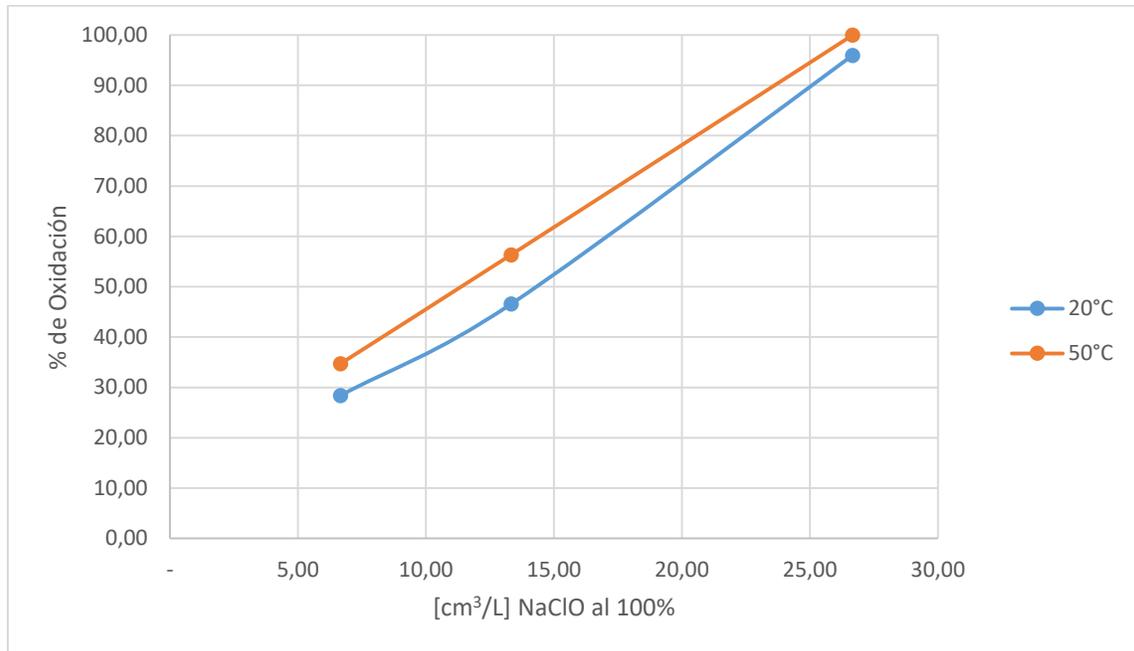


Figura 4.2. Efecto de la temperatura en el porcentaje de oxidación para pruebas a un pH inicial 1.

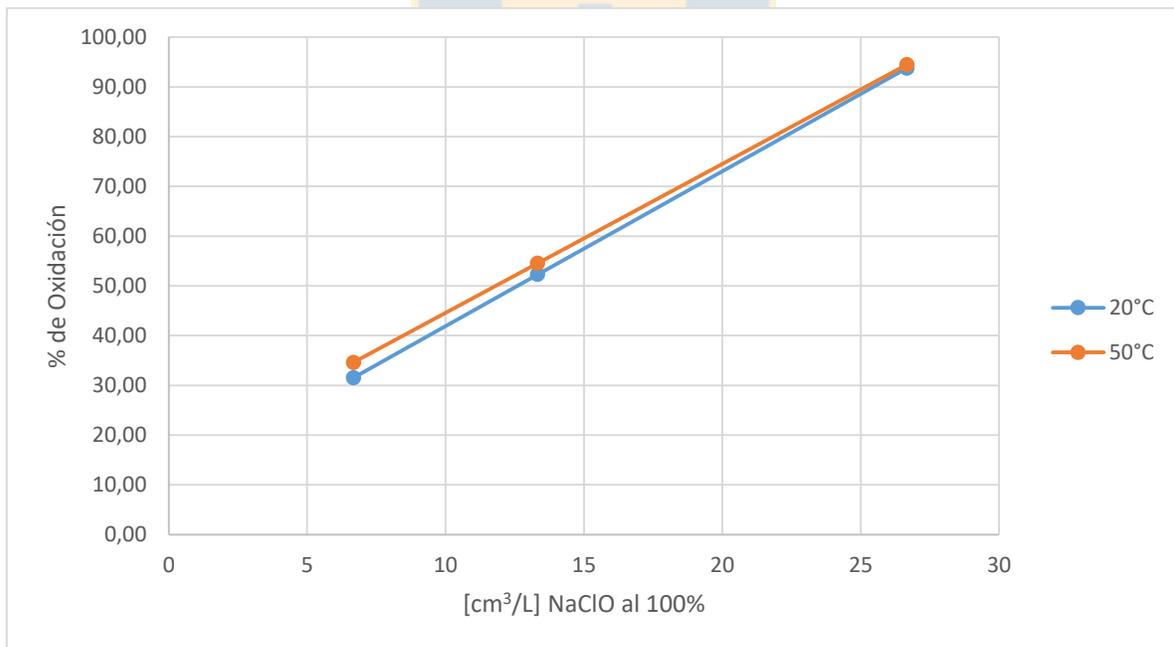


Figura 4.3. Efecto de la temperatura en el porcentaje de oxidación para pruebas a un pH inicial 6.

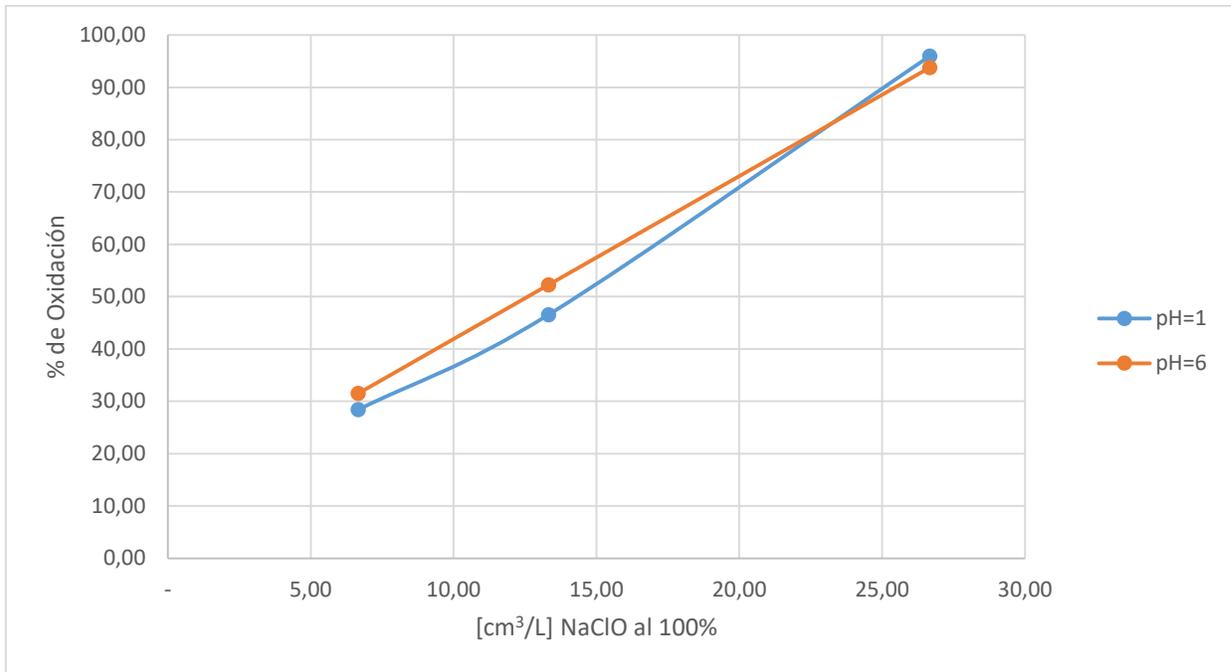


Figura 4.4. Efecto del pH en el porcentaje de oxidación para pruebas a una temperatura inicial de 20°C.

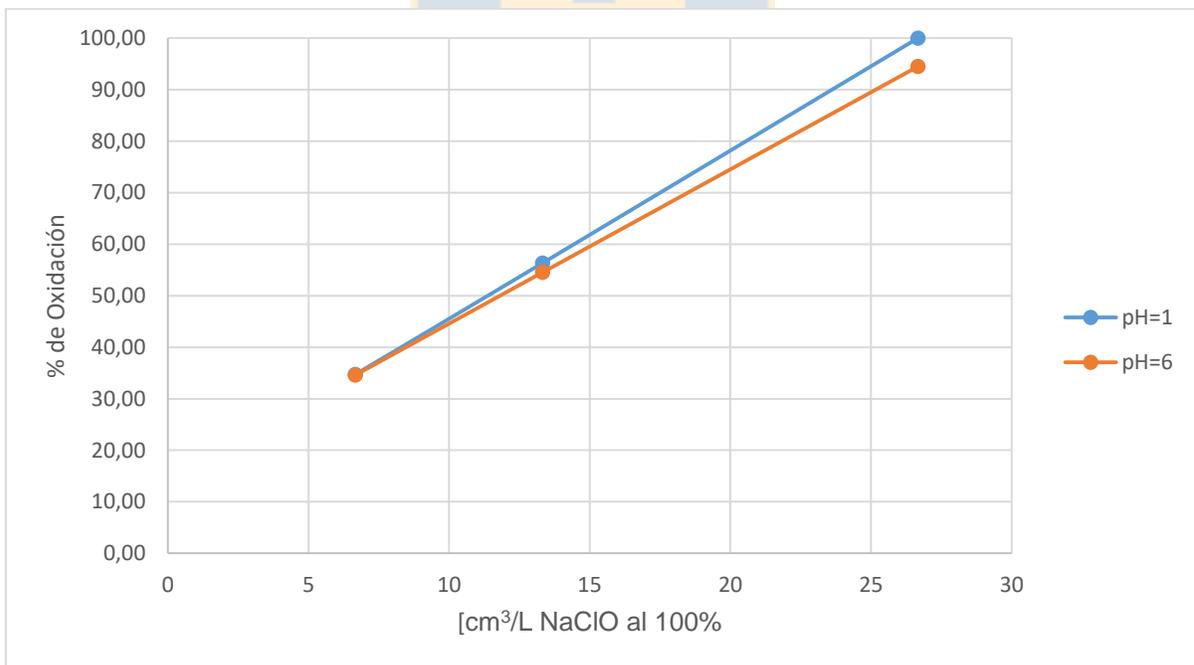


Figura 4.5. Efecto del pH en el porcentaje de oxidación para pruebas a una temperatura inicial de 60°C.

Como se suponía en el análisis termodinámico, las pruebas con un mayor porcentaje de oxidación fueron las pruebas 3, 6, 9 y 12 correspondiente a las pruebas con mayor dosis de NaClO. Estos resultados demuestran que esta es la variable más relevante del sistema al aumentar la eficiencia desde niveles del 30% con una dosis de 6,67 [cm<sup>3</sup>/L] a niveles por sobre el 90% con una dosis de 26,67 [cm<sup>3</sup>/L]. En particular, la prueba 6 alcanza el 99,9% de oxidación.

Para analizar el efecto del pH, se comparan los resultados obtenidos a pH 1 y a pH 6 como se observa en la Tabla 4.9. En general se observan resultados parecidos por lo que el efecto de esta variable en el rango evaluado, es poco relevante.

Analizando el efecto de la temperatura, de la Tabla 4.9 se ve que tanto a pH 1 como a pH 6 la eficiencia de oxidación aumenta levemente al aumentar la temperatura de 20 a 50°C. Si bien los porcentajes de oxidación no aumentan considerablemente, es claro que la temperatura es un factor que tiene una tendencia clara a aumentar la eficiencia del proceso.

#### **4.3.2 Oxígeno en presencia de carbón activado**

El estudio del proceso de oxidación con oxígeno en presencia de carbón activado tiene como objetivo evaluar el poder oxidante del oxígeno potenciado por la presencia del carbón activado en la solución. El oxígeno al contactarse con el carbón activado en una solución acuosa produce la reacción 2.26 mencionada en los antecedentes teóricos. Para este proceso la oxidación del arsénico se produce según las reacciones 2.18, 2.19 y 2.20.

Se analizan las condiciones del sistema para evaluar si éstas son favorables para la oxidación del arsénico presente en la solución. De acuerdo al pH inicial al que se trabajó (pH=1), el potencial de equilibrio mínimo necesario para que la tendencia a la oxidación del arsénico sea favorable es alrededor de 600,0 [mV]. Se presentan en la siguiente tabla los potenciales de equilibrio y los pH para todas las pruebas realizadas. Los parámetros de operación de cada prueba están mencionados en la tabla 3.6 en la sección que detalla el procedimiento realizado.

Tabla 4.10: Potencial de equilibrio y pH obtenidos en las pruebas de oxidación con oxígeno en presencia de carbón activado.

Prueba	pH	T [°C]	t [horas]	As <sub>Inicial</sub> (100% As <sup>+3</sup> )	pH final	E <sub>0</sub> (mV/ENH)	E <sub>1</sub>	E <sub>f</sub>
1	1	20	24	28,86	1,51	627,5	563,3	607,9
2	1	20	48	25,04	1,27	627,5	590,7	635,6
3	1	20	12	26,52	2,02	629,6	557,7	580,3
4	1	20	24	27,66	1,52	580,3	-	603,2
5	1	20	12	29,44	2,03	624,2	497,1	611,2
6	1	20	24	28,16	2,05	611,2	-	615,9
7	1	20	12	26,94	1,83	622,5	537,2	609,5
8	1	20	24	28,38	1,77	609,5	-	638,2
9	1	80	24	26,36	1,62	707,6	551,2	667,2

En las pruebas de oxidación realizadas con este método, se pudo evidenciar una disminución del potencial una vez agregado el carbón activado a la solución; E<sub>1</sub> representa el valor menor de potencial al que se llega. Este fenómeno empieza a ocurrir de inmediato al hacer contacto el carbón con la solución, posterior a esto, el potencial aumenta de manera constante hasta llegar al potencial de equilibrio final E<sub>f</sub>. Para las pruebas 4, 6 y 8 no se registró el E<sub>1</sub> puesto que son la continuación de las pruebas 3, 5 y 7 respectivamente; y como se explicó anteriormente la disminución del potencial se produce al hacer contacto el carbón activado con la solución.

Los resultados obtenidos de los potenciales de equilibrio nos dicen que en todas las pruebas existen condiciones favorables para la formación de arsénico (V), aunque los potenciales no son tan altos como para evidenciar una tendencia clara. La prueba que mayor potencial arrojó es la prueba 9 que corresponde a la prueba que se realizó a mayor temperatura; según esto, debería ser la prueba en la que se logre el mayor porcentaje de oxidación. Comparando las pruebas realizadas a temperatura ambiente, la prueba que mayor potencial alcanzó fue la prueba 8 correspondiente a la que se trabajó en presencia de mayor cantidad de carbón activado.

Con lo mencionado anteriormente, se puede ver que a mayor cantidad de carbón activado presente los resultados respecto del potencial parecen ser más favorables, por lo que sería una variable que afecta en el proceso. Si se analiza el efecto de la temperatura, se puede apreciar que éste es más determinante en este aspecto.

En la siguiente tabla se presentan los resultados de la oxidación de arsénico en las pruebas realizadas con este método.

Tabla 4.11: Resultados de la oxidación de As en pruebas de oxidación con oxígeno en presencia de carbón activado.

Prueba	pH	T [°C]	t [horas]	Concentración [g/L]			% de oxidación	
				Carbón activado	As <sup>+3</sup>	As <sup>+5</sup>		As <sub>Total</sub>
1	1	20	24	200	15,54	13,32	28,86	46,15
2	1	20	48	200	12,76	12,28	25,04	49,04
3	1	20	12	200	17,1	9,42	26,52	35,52
4	1	20	24	200	17,1	10,56	27,66	38,18
5	1	20	12	300	17,36	12,08	29,44	41,03
6	1	20	24	300	14,72	13,44	28,16	47,73
7	1	20	12	400	14,88	12,06	26,94	44,77
8	1	20	24	400	10,14	18,24	28,38	64,27
9	1	80	24	200	2,56	23,8	26,36	90,29

La prueba en la que se alcanzó mayor porcentaje de oxidación fue la prueba 9, que a priori era la prueba que mejores resultados tendría. Los resultados de esta prueba superan considerablemente los resultados obtenidos en las otras pruebas, lo que nos dice que el efecto de la temperatura es determinante en el proceso de oxidación con este método.

Se analiza el efecto de la cantidad de carbón activado presente en la solución, para este análisis se comparan las pruebas 3-4, 5-6 y 7-8, estos pares de pruebas corresponden a la misma prueba en tiempos de 12 horas y 24 horas. Se evidencia claramente una tendencia a aumentar el porcentaje de oxidación con el aumento del carbón activado en la solución, esto nos indica que el aumento del porcentaje de oxidación está relacionado con el aumento del carbón activado en la solución.

De la misma forma, se analiza el efecto de la reutilización del carbón activado entre una prueba de 24 horas y otra del mismo tiempo. La prueba 2 se realizó con el carbón activado usado en la prueba 1, se puede apreciar que el porcentaje de oxidación de la prueba 2 es similar e incluso mayor al de la prueba 1; esto indica que el carbón utilizado en el proceso es posible reutilizarlo y con resultados similares a los obtenidos en la primera etapa.

### 4.3.3 Ozono

Las pruebas de oxidación realizadas con ozono tienen como objetivo analizar el poder oxidante del ozono para oxidar arsénico. Además, se tiene como objetivo evaluar las distintas variables que afectan el proceso y su efecto en el porcentaje de oxidación de  $\text{As}^{+3}$  a  $\text{As}^{+5}$  que se produce en cada prueba.

Para el análisis de las variables y de los resultados que se obtienen al oxidar arsénico con ozono, se toman en cuenta los resultados obtenidos en las variables que determinan el ambiente de la solución luego de agregado el agente oxidante, esto con el fin de poder comprobar si las condiciones del sistema son favorables para que exista una tendencia a la formación de  $\text{As}^{+5}$  al agregarle ozono por un tiempo determinado. Para este análisis se consideran principalmente el potencial de equilibrio y el pH obtenido al final de cada prueba.

Otro aspecto a analizar es el efecto de las variables involucradas en el proceso en el porcentaje de oxidación de arsénico, este análisis nos entrega información más concreta de cómo influye cada variable y si realmente son determinantes para obtener mejores resultados. Las variables involucradas en el proceso de oxidación con este método son el tiempo, que junto con el flujo de ozono determinan la cantidad de ozono que habrá en la solución, la concentración de arsénico en la solución a oxidar; y la temperatura a la que se

realiza el proceso, en este caso para pruebas a 25°C y 60°C. Cabe destacar, que se tiene como incertidumbre del proceso la cantidad de ozono generado por el equipo Ozocav Ozone Generator, puesto que la producción de ozono varía entre 2 a 4 [g/h]; para efectos de análisis, se consideró la menor cantidad de ozono generado posible.

Los resultados obtenidos para el potencial y pH de cada prueba se detallan en la tabla que se presenta a continuación.

Tabla 4.12: Potencial de equilibrio y pH obtenido en las pruebas de oxidación de arsénico con O<sub>3</sub>.

Prueba	pH	T [°C]	t [horas]	As <sub>inicial</sub> [g/L] (100% As <sup>+3</sup> )	pH final	E <sub>0</sub>	E <sub>f</sub>
1	1	25	2	11,84	0,75	629,7	647,9
2	1	25	4	12	0,8	629,7	646,6
3	1	25	6	12,32	0,7	629,7	649
4	1	25	8	12,4	0,7	629,7	650,2
5	1	60	2	10,86	0,85	665,2	646,9
6	1	60	4	11,43	0,9	663,1	643,3
7	1	60	6	11,07	0,85	665	646,8
8	1	60	8	10,89	0,85	664,4	643,7
9	1	25	8	6,92	0,77	627,5	665,5
10	1	60	2	6,78	0,85	660,2	698,8
11	1	60	4	2,71	0,9	662,4	685,9
12	1	60	6	6,91	0,84	661,3	711,4
13	1	60	8	7,64	0,8	663,7	684,4

Las reacciones 2.33 y 2.34 mencionadas en los antecedentes teóricos son las reacciones que detallan el proceso de oxidación de arsénico con este método en los rangos de pH en los que se encuentra el sistema (pH<1). De acuerdo a esto, la tendencia a la formación de As<sup>+5</sup> es favorable para un potencial de equilibrio superior a 600 [mV]. En este sentido, la solución en momentos previos al ingreso del O<sub>3</sub> ya tiene condiciones favorables para la oxidación, a pesar de esto la formación de As<sup>+5</sup> no se produce. Para producir la oxidación se inyecta ozono a un flujo de 2,0 [g/h] a un tiempo variable entre 2 a 8 horas.

Analizando el efecto del tiempo en el potencial, comparamos las pruebas de la 1 a 4, 5 a 8 y 10 a 13, puesto que son pruebas con las mismas variables de operación en las que cambia el tiempo. En esta comparación, podemos ver que en los dos primeros grupos nombrados no hay un cambio ni una tendencia clara del efecto del tiempo en el potencial, se mantiene prácticamente constante en las cuatro pruebas de cada grupo. Al comparar los grupos entre sí, las pruebas de la 9 a la 13 alcanzaron un potencial mayor que en los otros casos y la diferencia con los otros grupos de prueba es que la concentración inicial de As fue menor.

Para evaluar el efecto de la temperatura en el potencial comparamos las pruebas 1 y 5, 2 y 6, 3 y 7, y el par de pruebas 4 y 8. En cada uno de los pares de pruebas mencionados, las variables de operación son las mismas y solo cambia la temperatura entre 25°C y 50°C. La variación del potencial en cada uno de estos pares de pruebas no es claro ni tampoco el aumento de la temperatura marca una diferencia. De todas formas, en todas las pruebas se supera el potencial necesario para que exista una tendencia a la oxidación de As.

Finalmente, analizando el efecto de la concentración de arsénico en la solución se comparan las pruebas 4 y 9, 5 y 10, 6 y 11, 7 y 12 y el par de pruebas 8 y 13. En este sentido, se puede apreciar que las pruebas efectuadas a una concentración de arsénico menor, tienen un valor de potencial mayor por lo que el ambiente es más propicio para la formación de  $\text{As}^{+5}$ .

Al ingresar el ozono a la solución es posible notar que la disolución de éste en la solución era parcial, esto puede ser determinante en la oxidación de arsénico, puesto que, al no ingresar todo el ozono inyectado en la solución puede que su eficiencia no sea la esperada. Es por esto, que el grado de disolución del  $\text{O}_3$  es muy importante para los resultados. En la siguiente tabla se presentan los resultados de los porcentajes de oxidación de  $\text{As}^{+3}$  a  $\text{As}^{+5}$  para cada prueba realizada con este método.

Tabla 4.13: Resultados obtenidos en la oxidación de arsénico con O<sub>3</sub>.

Prueba	pH	T [°C]	t [horas]	Concentración [g/L]			% de oxidación
				As <sup>+3</sup>	As <sup>+5</sup>	As <sub>Total</sub>	
1	1	25	2	10,34	1,50	11,84	12,67
2	1	25	4	10,26	1,74	12,00	14,50
3	1	25	6	10,19	2,13	12,32	17,29
4	1	25	8	10,11	2,29	12,40	18,47
5	1	60	2	8,77	2,09	10,86	19,24
6	1	60	4	8,47	2,96	11,43	25,90
7	1	60	6	8,05	3,02	11,07	27,28
8	1	60	8	6,89	4,00	10,89	36,73
9	1	25	8	4,87	2,05	6,92	29,62
10	1	60	2	4,46	2,32	6,78	34,22
11	1	60	4	1,54	1,17	2,71	43,17
12	1	60	6	4,76	2,15	6,91	31,11
13	1	60	8	1,08	6,56	7,64	85,86

La prueba que alcanzó el mayor porcentaje de oxidación fue la prueba 13 que corresponde a la prueba con temperatura 60°C, tiempo 8 horas y menor concentración de arsénico. La prueba que menor porcentaje de oxidación alcanzó fue la prueba 1 que corresponde a la prueba con temperatura 20°C, tiempo 2 horas y mayor concentración de arsénico.

Analizando el efecto de la temperatura, podemos apreciar que a mayor temperatura se obtienen mejores resultados, las pruebas 5, 6, 7 y 8 tiene mejores resultados para la oxidación de arsénico que las pruebas 1, 2, 3 y 4 respectivamente.

Para un mayor tiempo de operación se tiene mayor cantidad de ozono en la solución, por lo que en los resultados se esperaba tener una mayor oxidación en estos casos. Los resultados se condicen con el análisis previo, a mayor tiempo se obtuvo mejores

resultados. A excepción de la prueba 12, la tendencia en esta variable es clara y tiende a mejorar la oxidación con el tiempo, llegando a los 85,86% para 8 horas en la prueba 13.

Evaluando el efecto de la concentración de arsénico en la solución, los resultados obtenidos dicen que el porcentaje de oxidación de arsénico es mayor en las soluciones en las que la concentración es menor. Las pruebas 10, 11, 12 y 13 tienen los mismos parámetros de operación que las pruebas 5, 6, 7 y 8, cambiando solo la concentración de arsénico presente en la solución, si comparamos estas pruebas se puede ver que cada prueba tiene un mayor porcentaje de oxidación que la prueba que corresponde a sus parámetros con mayor concentración (5-10, 6-11, 7-12 y 8-13). Esto era de esperarse pues se utiliza la misma cantidad de ozono en todas las pruebas.

Los resultados en general no están optimizados, sin embargo, muestran la factibilidad del empleo de ozono y se obtiene información para hacer una evaluación preliminar de esta alternativa para oxidar el arsénico.

#### **4.4 Análisis comparativo de los agentes oxidantes**

En esta sección se realizará un análisis comparativo de todos los agentes oxidantes analizando las variables involucradas en el proceso y la eficiencia de cada proceso. Puesto que las variables que controlan cada proceso son diferentes, se analizarán aquellas variables que involucren un gasto económico y de tiempo con el fin de facilitar la comparación entre las alternativas.

Para los resultados obtenidos en las pruebas de oxidación de peróxido de hidrógeno se evidencia que la temperatura es una variable determinante en el proceso en el rango de 20°C a 60°C evaluado. Además, se puede evidenciar que el gasto de peróxido de hidrógeno alcanza resultados similares para una dosificación de 18 [cm<sup>3</sup>/L], 30 [cm<sup>3</sup>/L], 45 [cm<sup>3</sup>/L] y 75 [cm<sup>3</sup>/L], en un rango de concentración inicial de As<sup>+3</sup> de 34 a 36 [g/L] en la solución; por lo que la prueba en la que se obtiene una mayor eficiencia es en la prueba a 60°C y con un gasto de 18 [cm<sup>3</sup>/L] de peróxido de hidrógeno.

Como se mencionó anteriormente, los resultados obtenidos con el método SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> no fueron satisfactorios. Por esto no se considera este proceso para el análisis.

En los resultados obtenidos para las pruebas de oxidación con hipoclorito de sodio se pudo evidenciar que la concentración de hipoclorito es la principal variable, obteniéndose un aumento desde 45% a 95% de oxidación de arsénico cuando la dosis se aumenta desde 13,33 [cm<sup>3</sup>/L] hasta 26,67 [cm<sup>3</sup>/L] para NaClO al 100% de pureza. Si bien, la temperatura afecta en la oxidación, la diferencia entre el porcentaje de arsénico oxidado a temperatura 20°C y a 50°C es de solo 5% (95,98% a 99,98%). Además, es posible evidenciar que el efecto del pH no es significativo, por lo que en rangos de pH 1-6 no habrá una diferencia significativa. De esta forma, se considera la prueba con mayor eficiencia la prueba realizada a pH=1 debido a que el PLS tiene un pH cercano a este, temperatura 20°C y a la concentración mayor utilizada.

Para las pruebas de oxidación realizadas con oxígeno en presencia de carbón activado es posible evidenciar que la temperatura es una variable determinante, es posible que la reacción entre el oxígeno y el agua en la superficie del carbón (ecuación 2.26) que produce peróxido de hidrógeno se produzca de manera más eficiente a una temperatura mayor. La prueba realizada a mayor temperatura (T=80°C) es la prueba en la que se utilizó menor cantidad de carbón y alcanzó un porcentaje de oxidación de arsénico del 90,29%, además se pudo comprobar que con la reutilización del carbón activado en una 2da etapa no se obtienen resultados más bajos por lo que se podría incluir en el proceso una reutilización de éste.

En los resultados obtenidos para las pruebas de oxidación de arsénico con ozono se pudo comprobar la factibilidad de oxidar el arsénico con este agente. Los resultados muestran que la concentración de arsénico presente en la solución fue un factor determinante en la eficiencia de oxidación bajo las condiciones ensayadas, obteniéndose mayor eficiencia a menor concentración. Este resultado era esperable pues se utilizó las mismas condiciones de generación de ozono para todas las pruebas y solo el tiempo de ozonación hacía la diferencia. Para una concentración de As<sup>+3</sup> de 7.64 g/L. se logró un 85,86% de oxidación a 60°C y 8 horas.

La siguiente tabla resume las pruebas en las que se obtuvieron mejores resultados para cada método de oxidación:

Tabla 4.14: Parámetros de oxidación para las pruebas más eficientes de cada método.

Variable	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	NaClO	Carbón activado	Ozono
Tiempo [horas]	1	1	24	8
Temperatura [°C]	60	20	80	60
pH	1	1	1	1
Volumen PLS [mL]	100	150	250	450
[As <sub>Total</sub> ] en PLS [g/L] (100% As <sup>+3</sup> )	36,0	20,64	26,36	7,64
Oxidante [cm <sup>3</sup> /L]	18,0	26,67	-	-
Oxidante [g/L]	-	-	200	35,56
As <sup>+3</sup> [g/L]	1,5	0,83	2,56	1,08
As <sup>+5</sup> [g/L]	34,50	19,81	23,80	6,56
% de oxidación	95,83	95,98	90,29	85,86

## 5 Conclusiones

Con los resultados obtenidos en la investigación se logró analizar experimentalmente los distintos agentes oxidantes y comparar la eficiencia que tiene cada uno para oxidación de arsénico desde  $\text{As}^{+3}$  a  $\text{As}^{+5}$ .

En casi la totalidad de las pruebas y en todos los métodos evaluados se alcanzaron las condiciones termodinámicas para que se produzca la oxidación. El aumento del potencial para algunas pruebas sobre otras en un mismo método, permitió determinar preliminarmente qué condiciones eran favorables. En general, en pruebas que se obtuvo mayor potencial se logró alcanzar mayores porcentajes de oxidación de arsénico para un mismo pH.

Con el método del peróxido de hidrógeno la variable más determinante es la temperatura, obteniéndose un aumento en la eficiencia de oxidación de arsénico desde 29,41% a 20°C a un 72,22% a 60°C con una dosis de 9,0 [cm<sup>3</sup>/L] de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con 36 g/L de  $\text{As}^{+3}$  y con las otras variables constantes.

El aumento de la dosificación de peróxido de hidrógeno hasta 18,0 [cm<sup>3</sup>/L] (al 100% equivalente de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) permite llegar a una eficiencia de oxidación de arsénico del 95,83% desde una solución con 35 g/L de  $\text{As}^{+3}$ . Con dosificaciones mayores se obtienen resultados similares para el porcentaje de oxidación.

Con el método SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> no se evidenciaron buenos resultados, alcanzando solo un 9,20% de oxidación de arsénico.

Con el método del hipoclorito de sodio se pudo determinar que la variable más importante fue la concentración de hipoclorito de sodio, obteniéndose un aumento en la eficiencia de oxidación de arsénico desde 56,35% a una dosificación de 13,33 [cm<sup>3</sup>/L] de NaClO al 100% a 50°C y pH 1, hasta una eficiencia de oxidación de arsénico del 99,98% a una concentración de 26,67 [cm<sup>3</sup>/L] de NaClO al 100% a 50°C y pH 1.

El aumento de la temperatura produce un efecto positivo en la eficiencia de oxidación, pero los resultados no distan en más de 4,0% de oxidación entre las pruebas a 20°C y 60°C.

El efecto del pH en estas pruebas no es determinante para el rango de pH entre 1 a 6.

En el método del carbón activado, toma relevancia la presencia del carbón debido a que en la superficie del carbón se produce la reacción que produce peróxido de hidrógeno. Esto se puede evidenciar con el efecto de la dosis de carbón, con una dosis de 200 [g/L] de carbón activado se obtuvo un porcentaje de oxidación de 35,18%, con una dosis de 300 [g/L] el porcentaje de oxidación aumentó a 47,73% y con una dosis de 400 [g/L] el porcentaje aumentó a 64,27%.

La temperatura, en la oxidación con carbón activado, tiene un efecto muy importante en la eficiencia de oxidación, por ejemplo con una dosis de 200 [g/L] a 20°C se obtuvo una eficiencia del 35,18% mientras que a 80°C la eficiencia fue de 90.29%.

Se pudo comprobar que al reutilizar el carbón activado se mantiene la eficiencia de oxidación del arsénico.

Para el método del ozono, se pudo comprobar la factibilidad de oxidar en forma eficiente el arsénico. La variable más relevante es la temperatura, para las pruebas de oxidación con temperatura 25°C se obtuvo un porcentaje de oxidación máximo de 18,47% y para las pruebas a 60°C se obtuvo 36,73% de oxidación para una misma concentración de arsénico en la solución.

Si bien no se realizó una optimización de las variables para cada uno de los métodos evaluados, el consumo necesario determinado para cada agente oxidante y las mejores condiciones de oxidación, éstas fueron:

- Para el peróxido de hidrógeno con una solución con 36 g/L  $As^{+3}$  se requiere de una concentración de  $H_2O_2$  de 18 [cm<sup>3</sup>/L] a 60°C, pH=1 y un tiempo de 60 minutos.
- Para el hipoclorito de sodio se requiere una concentración de NaClO de 26,67 [cm<sup>3</sup>/L] a 20°C, pH=1 y un tiempo de 60 minutos.
- Para el  $O_2$  en presencia de carbón activado se requiere de una concentración de carbón activado de 200 [g/L] a 80°C, pH 1 y 24 h de oxigenación.
- Por último, para el ozono se comprobó que es factible la oxidación eficiente del arsénico con un efecto positivo al aumentar la temperatura, obteniéndose un 85.86% de oxidación de una solución con 7.64 g/L de  $As^{+3}$  a 60°C. Requiere un flujo de 15,57 cc/min durante 8 horas para una solución con una concentración de arsénico cercana a 7,0 g/L a 60°C y pH=1.

## 6 Bibliografía

- Choi, Y., Ghahremaninezhad, A. & Ahern, N. (2014). *Process for activated carbón-assisted oxidation of arsenic species in process solutions and waste waters*. The Robert M. Buchan Department of Mining, Queen's University, Kingston, Ontario.
- Egorova, G., Voblikova, N., Sabitova, L., Tkachenko, I., Tkachenko, S. & Lunin, V. (2015). Ozone Solubility in water. *Moscow University Chemistry Bulletin* 70, No. 5, 207-210.
- Jones, C. (1999). *Applications of hydrogen peroxide and derivatives*. Royal Society of Chemistry.
- Khuntia, S., Majumder, S., Ghosh, P. (2014). Oxidation of As (III) to As (V) using ozone microbubbles. *Chemosphere* 97, 120-124.
- Ministerio del Medio Ambiente (2013). Decreto n°28: Establece norma de emisión para fundiciones de cobre y fuentes emisoras de arsénico. Biblioteca del Congreso Nacional de Chile.
- Nazari, A., Radzinski, R. & Ghareman, A. (2016). Review of arsenic metallurgy: Treatment of arsenical minerals and the immobilization of arsenic. *Hydrometallurgy* 174, 258-281.
- Padilla, R., Fan, Y. & Wilkomirsky, I., (2001). Decomposition of enargite in nitrogen atmosphere. *Canadian Metallurgical Quarterly* 40, No. 3, 335-342.
- Patnaik, P. (2003). *Handbook of Inorganic Chemicals*. New York: McGraw-Hill.
- Ritcey, G. (2005). Tailings management in gold plants. *Hydrometallurgy*, 78, 3-20.
- Riveros, P., Dutrizac, J. & Spencer, P. (2001). Arsenic disposal practices in metallurgical industry. *Canadian Metallurgical Quarterly* 40, No. 4, 395-420.
- Robins, R., Huang, J., Nishimura, T. Khoe, G. (1988). The adsorption of arsenate ion by ferric hydroxide. *Arsenic Metallurgy*. TMS, Warrendale, 99-112.
- Sato, T. & Lawson, F. (1984). The oxidation of iron (II) sulfate with sulfur dioxide and oxygen mixtures. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 57, No 8. 2082-2086.

- Sorlini, S. & Gialdini, F. (2010). Conventional oxidation treatments for the removal of arsenic with chlorine dioxide, hypochlorite, potassium permanganate and monochloramine. *Water Research* 44, 5653-5659.
- Sotelo, J., Beltrán, F., Benítez, F. & Beltrán-Heredia, J. (1989). Henry's Law constant for the ozone-water system. *Water Research* 23, No. 10, 1239-1246.
- Tongamp, W., Takasaki, Y. & Shibayama, A. (2010). Precipitation of arsenic as  $\text{Na}_3\text{AsS}_4$  from  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ -NaHS-NaOH leach solutions. *Hydrometallurgy* 105, 42-46.
- Valenzuela, A. (2000). *Arsenic Management in the metallurgical industry*. Département de mines et métallurgie, Faculté de Sciences et Génie, Université Laval.





UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN – FACULTAD DE INGENIERÍA

Departamento de Ingeniería Metalúrgica

Hoja Resumen Memoria de Título

**Título: Estudio experimental de alternativas para la oxidación de As (III) a As (V) en soluciones de lixiviación de residuos de plantas de ácido**

**Nombre Memorista: Ariel Ignacio Lozano Rivera**

Modalidad	Investigación	Profesor(es) Patrocinante(s)
Concepto		
Calificación		
Fecha	03 de abril del 2018	Prof. Fernando Parada L. Prof. Andrés Reghezza I.
Prof. Eugenia Araneda H.		Ingeniero supervisor
		Institución: Universidad de Concepción

**Comisión**

Prof. Froilán Vergara G.

Prof. Antonio Pagliero N.

**Resumen**

Debido al desarrollo en la regulación ambiental para las emisiones de residuos arsenicales, el desarrollo de nuevas alternativas para los procesos de estabilización se ha convertido en un desafío a afrontar.

En este estudio, se evaluó un proceso alternativo para la oxidación de arsénico presente en una solución de lixiviación de arsenito y arseniato de calcio, comparando distintos agentes oxidantes, evaluando su eficiencia y analizando las variables involucradas.

Los resultados obtenidos permitieron determinar los parámetros óptimos para cada método utilizado. Para el método con peróxido de hidrógeno la mayor eficiencia se logró a 60°C y 18 cm<sup>3</sup>/L, para el método con hipoclorito de sodio se logró a 20°C y 26,67 cm<sup>3</sup>/L, para el método con oxígeno y carbón activado se logró a 80°C y 200 g/L de carbón, y para el método con ozono se logró a 60°C y 35,56 g/L de ozono.