



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

Mecanismo y cinética de oxidación de enargita (Cu_3AsS_4) y stibina (Sb_2S_3) a altas temperaturas.



ALVARO GONZALO ARACENA CAIPA
CONCEPCIÓN-CHILE
2013

Profesor Guía: Rafael Padilla Durán
Dpto. de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería
Universidad de Concepción

Autor:

Alvaro Aracena Caipa

Profesor Guía:

Dr. Rafael Padilla D.,

Director Programa:

Dr. Roberto Parra F.,

Estados que ha sido revisado por los señores:

Dr. Rafael Padilla D., Profesor Guía.
Departamento Ingeniería Metalúrgica
Facultad de Ingeniería
Universidad de Concepción



Dr. Leandro Voisín A.
Departamento de Ingeniería de Minas
Facultad de Cs. Físicas y Matemáticas
Universidad de Chile

Dr. Christian Goñi A.
Departamento Ingeniería Metalúrgica
Facultad de Ingeniería
Universidad de Concepción

y ha sido



Dedicado a la memoria de mi padre,

Julio Aracena Castillo

AGRADECIMIENTOS

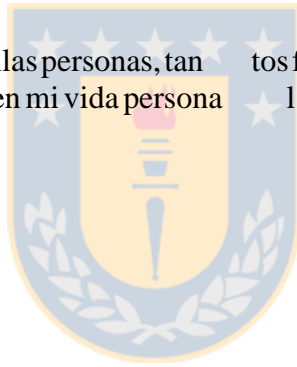
Agradezco al proyecto FONDECYT N° 1080296 por haber financiado el trabajo experimental del presente estudio.

A Don Rafael Padilla D. que con sus valiosos conocimientos me guió en el transcurso de la investigación. Además, con su gran paciencia y generosidad me ayudó a concretar de mejor manera el término del tesis doctoral.

A los Drs. Christian Goñi y Leandro Voisín por sus valiosas recomendaciones sobre la investigación.

A mis padres, hermanas y tíos quienes confiaron y han sido grandes pilares en mi vida.

Finalmente agradezco a todas aquellas personas, tanto familiares, compañeros y amigos que de alguna manera han contribuido en mi vida personal para poder dar buen término en mis estudios de postgrado.



INDICE GENERAL

I.INTRODUCCIÓN	1
1.1 Objetivo General.....	2
1.2 Objetivos Específicos	3
2.ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS Y TERMODINÁMICOS	4
3.TRABAJO EXPERIMENTAL	11
3.1 Enargita.....	11
3.2 Estibina.....	12
3.3 Equipo Experimental.....	13
3.4 Procedimiento Experimental	14
4.RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	18
4.2. Comportamiento de Enargita en Ambiente Oxidante.....	19
4.2.1 Efecto de la temperatura en la oxidación de Enargita.....	19
4.2.2 Efecto de la concentración de oxígeno sobre la oxidación de Cu_3AsS_4	20
4.2.3 Identificación de productos de reacción de la oxidación de Enargita.....	21
4.2.4 Etapas de oxidación de la Enargita	26
4.2.5 Cinética de oxidación de la Enargita.....	27
4.3. Comportamiento de Estibina en ambiente oxidante.....	32
4.3.1 Efecto de la temperatura en la oxidación de Sb_2S_3 en el rango 300-500°C.....	32
4.3.2 Efecto de la concentración de oxígeno en el rango 300-500°C.....	32
4.3.3 Efecto del tamaño de partícula	33
4.3.4 Identificación de productos de reacción	34
4.3.5 Cinética de oxidación de la Estibina	35
4.3.6 Oxidación de la Estibina sobre 700°C.....	40
4.3.7 Efecto de la concentración de O_2 para temperaturas por debajo de 1000°C	46
4.3.8 Efecto de la concentración de O_2 para temperaturas por encima de 1000°C.....	46
5.CONCLUSIONES.....	50
6.REFERENCIAS	52
ANEXOS	56
Anexo N°1: Memoria de Cálculo	57

A.1.1 Fracción pérdida de peso	57
A.1.1 Fracción convertida de energía.....	58
Anexo N°2	59
A.2.1 Fracción pérdida de peso de energía a diferentes temperaturas con 0.01 atm de O_2	59
A.2.2 Fracción pérdida de peso de energía a diferentes temperaturas con 0.10 atm de O_2	60
A.2.3 Fracción pérdida de peso de energía a diferentes temperaturas con 0.21 atm de O_2	61
A.2.4 Fracción pérdida de peso de estibina a diferentes presiones de O_2 con temperaturas entre 425-500°C	62



INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de predominancia para el sistema Cu-As-S a 500°C (líneas sólidas) y 700°C (líneas segmentadas) ^[13]	7
Figura 2. Diagrama de estabilidad para el sistema Sb-S-O a una temperatura de 700 y 900°C ^[22]	9
Figura 3. Diagrama de estabilidad del sistema Sb-S-O en función de la temperatura para una P _{S₂} de 10.13 Pa ^[22]	10
Figura 4. Difractograma de la muestra de enargita usado en los experimentos.....	11
Figura 5. Espectro de rayos X de la muestra de estibina sintética	12
Figura 6. Difractograma de la muestra de estibina mineral de tamaño -106+75 μm.....	13
Figura 7. Esquema de equipo termogravimétrico	15
Figura 8. (A) Perfil térmico del horno y (B) esquema de equipo termogravimétrico donde se muestra la posición del crisol en el interior del horno.....	16
Figura 9. Gravimetría de CaCO ₃ a 800°C	17
Figura 10. Efecto de la velocidad del flujo de gas sobre la pérdida de peso de muestras de (A) enargita y (B) estibina.....	18
Figura 11. Oxidación de enargita en una atmósfera de 0.05 atm de oxígeno en función del tiempo a (A) 375-625°C y (B) 700-1100°C	20
Figura 12. Efecto de la concentración de oxígeno en la fase gas sobre la oxidación de la enargita	21
Figura 13. Difractogramas de las muestras parcialmente reaccionadas de enargita a diferentes tiempos para una T=600°C y P _{O₂} =0.21 atm	22
Figura 14. Comparación del comportamiento de la enargita en atmósfera de puro nitrógeno y atmósfera nitrógeno-oxígeno (0.05 atm O ₂)	24
Figura 15. Difractogramas de muestras parcialmente reaccionadas de enargita tomadas a diferentes tiempos de reacción para una T=625°C y P _{O₂} =0.05 atm	25
Figura 16. Difractograma de muestra parcialmente reaccionada a una concentración de oxígeno de 0.21 atm y temperatura de 800°C.....	26
Figura 17. Fracción convertida (X) de la enargita para una concentración de 0.05 atm de oxígeno	29

Figura18. Cinética de descomposición de la enargita para una temperatura de 500°C	30
Figura19. Dependencia de la constante aparente de velocidad con respecto a la concentración de oxígeno a una temperatura de 500°C	30
Figura20. Gráfico de Arrhenius para la descomposición de la enargita	31
Figura21. Efecto de la temperatura sobre la velocidad de oxidación de la estibina	32
Figura22. Efecto de la concentración de oxígeno sobre la oxidación de estibina	33
Figura23. Efecto del tamaño de partícula sobre la oxidación de Sb_2S_3	33
Figura24. Difractograma de la muestra de estibina obtenida a los 18 minutos de reacción.....	34
Figura25. Cinética de oxidación de la estibina para diferentes temperaturas para (A) Fracción convertida X y (B) Modelo cinético	36
Figura26. Cinética de oxidación de la estibina para diferentes concentraciones de oxígeno. (A) Gráfico fracción convertida, X (B) Modelo aplicado.....	37
Figura27. Dependencia de la constante aparente k_{app} con respecto a la concentración de oxígeno	38
Figura28. Cinética de oxidación de la estibina para varios tamaños de partícula a condiciones de $T=450^\circ C$ y $P_{O_2}=0.21 atm$	38
Figura29. Dependencia de la constante de velocidad aparente sobre la inversa del tamaño de partícula inicial en la oxidación de la estibina.....	39
Figura30. Gráfico de Arrhenius para la oxidación de la estibina.....	39
Figura31. Comportamiento de la estibina en ambiente oxidante para temperaturas sobre los 700°C	40
Figura32. Difractogramas de muestras parcialmente reaccionadas de estibina a diferentes tiempos de reacción para una $T=800^\circ C$ y $P_{O_2}=0.21 atm$	41
Figura33. (A) Cinética de oxidación de valentinita a diferentes temperaturas (B) Difractograma correspondiente a una temperatura de 800°C	43
Figura34. Difractogramas correspondientes a las etapas de oxidación de estibina a 1100°C y 0.21 atm de O_2	45
Figura35. Oxidación de estibina a diferentes concentraciones de oxígeno a 800°C.....	46
Figura36. Oxidación de estibina a diferentes concentraciones de oxígeno a 1100°C.....	47
Figura37. Difractogramas obtenidos a una concentración de 0.01 atm de oxígeno.....	48

Figura38. Difractogramas correspondientes a una concentración de 0.10 atm de oxígeno y 1100°C	49
FiguraA-1.Oxidación de enargita en una atmosfera de 0.01 atm de oxígeno en función del tiempoa- (A)375-625°Cy (B)700-1100°C.....	59
FiguraA-2.Oxidación de enargita en una atmosfera de 0.10 atm de oxígeno en función del tiempoa- (A)375-625°Cy (B)700-1100°C.....	60
FiguraA-3.Oxidación de enargita en una atmosfera de 0.21 atm de oxígeno en función del tiempoa- (A)375-625°Cy (B)700-1100°C.....	61
FiguraA-4.Oxidación de estibinita a diferentes temperaturas en función del tiempoa – (A)0.01 atm, (B)0.05atmy (C)0.21atm de oxígeno.....	62



INDICE DE TABLAS

Tabla I. Análisis mineralógicos de concentrados de cobre-CODELCO	1
Tabla II. Análisis químico de las muestras de estibina	12
Tabla III. Constantes de velocidad para la primera etapa de la oxidación de enargita	29
Tabla IV. Constantes de velocidad para la oxidación de estibina	36
Tabla A-1: Ejemplos de resultados de pérdida de peso de enargita en función del tiempo	57
Tabla A-2: Resultados de fracción de pérdida de peso de enargita, mg	57
Tabla A-3: Resultados de fracción convertida de enargita	58



RESUMEN

El arsénico y antimonio son dos metaloides que comúnmente se encuentran en los concentrados de cobre chilenos en concentraciones pequeñas, aunque en el caso de arsénico su concentración puede variar hasta valores mayores a 4% en peso. Estos elementos ocasionan variados problemas relacionados principalmente con contaminación ambiental, puesto que sus compuestos suelen ser altamente volátiles durante el tratamiento pirometalúrgico de concentrados sulfurado complejos de cobre ricos en impurezas. El comportamiento de estos minerales que contienen estas impurezas incluso a temperaturas de tostación sigue siendo incierto.

Considerando lo anterior, se decidió definir como objetivo principal de la presente tesis, el determinar el mecanismo y la cinética de oxidación de enargita (Cu_3AsS_4) y stibina (Sb_2S_3) en función de la temperatura, T , y la presión parcial de oxígeno, P_{O_2} . El trabajo experimental de esta tesis se desarrolló en el marco del proyecto FONDECYT N° 1080296. La mayor parte de los experimentos se realizaron en un equipo termogravimétrico a distintas temperaturas ($350\sim 1200^\circ\text{C}$) y presiones parciales de oxígeno (0.01 a 0.21 atm.). La gravimetría en conjunto con la difracción de rayos X, XRD, de muestras parcial o totalmente tratadas, permitieron determinar las reacciones involucradas en el proceso de oxidación tanto de la enargita como de la stibina.

Los resultados obtenidos concernientes a la enargita en todo el rango de temperaturas estudiado ($375\sim 1100^\circ\text{C}$) mostraron que en presencia de oxígeno, se descompone primeramente en antita ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$) con la consecutiva formación de calcosina (Cu_2S) y volatilización del arsénico como As_4O_6 . Después de estas reacciones consecutivas, la calcosina se oxida a cuprita (Cu_2O) para finalmente sobre-oxidarse a tenorita (CuO). La cinética de oxidación de la enargita resultó ajustable a un control de orden cero: $X = k_{\text{app}} t$. La energía de activación calculada fue de 35.6 kJ/mol, característica de una cinética de reacción controlada por reacción química.

Por otra parte, los resultados obtenidos concernientes a la oxidación de estibina mostraron la completa reacción para producir senarmonita (Sb_2O_3) en fase sólida en un rango de temperaturas de 300-500°C. La cinética de oxidación de la estibina fue ajustable a un modelo de primer orden $1-(1-X)^{1/3} = k_{\text{app}}t$. Se determinó que la velocidad de oxidación de la estibina es de orden 0.6 con respecto a la P_{O_2} e inversamente proporcional al tamaño de partícula. La energía de activación calculada fue de 93.6 kJ/mol. La gravimetría en el rango de temperatura (700-1000°C) en conjunto con los análisis de XRD sugiere que la reacción de oxidación de la estibina involucra la formación secuencial de Sb_2O_3 con su parcial volatilización dejando un remanente de SbO_2 . Por último, sobre 1000°C, se determinó que la estibina se oxida para formar Sb_2O_3 , el que luego se descompone formando antimonio metálico.



I.INTRODUCCIÓN

En la situación actual de la minería chilena del cobre, una de las vías principales de concentración del cobre es desde menas sulfuradas a través del proceso de flotación, en donde se obtiene como producto concentrados de cobre que contienen principalmente calcopirita (CuFeS_2), calcosina (Cu_2S), covelina (CuS), pirita (FeS_2) y en algunos casos fracciones importantes de enargita (Cu_3AsS_4). Los concentrados contienen también en pequeñas concentraciones sulfuros de molibdeno, antimonio, bismuto y otras impurezas menores. La Tabla I muestra composiciones mineralógicas típicas de concentrados de cobre de las divisiones Andina, Chuquicamata, El Salvador y El Teniente, pertenecientes a la empresa CODELCO ^[1].

Tabla I. Análisis mineralógico de concentrados de cobre - CODELCO

Especie	Compuesto	MINA (Promedios, % en Peso)			
		Andina	Chuquicamata	Salvador	Teniente
Calcopirita	CuFeS_2	77.14	14.9	6.04	54.79
Calcosita	Cu_2S	1.91	---	23.54	0.82
Digenita	Cu_9S_5	---	24.4	---	10.38
Covelina	CuS	1.77	7.9	0.79	2.36
Bornita	Cu_5FeS_4	0.42	1.8	1.33	2.62
Enargita	Cu_3AsS_4	0.42	3.3	---	0.21
Molibdenita	MoS_2	0.72	0.20	0.40	0.20
Pirita	FeS_2	10.21	39.3	64.70	15.59
Pirrotita	FeS	---	---	---	0.30
Esfalerita	ZnS	0.19	1.9	---	0.18
Galena	PbS	0.04	---	---	0.03
Ganga	Otros	5.04	5.9	---	11.24

El tratamiento posterior tradicional de estos concentrados es por la vía pirometalúrgica. Entre los procesos pirometalúrgicos, la tostación utilizada para transformar minerales sulfurados a óxidos, sulfatos, oxisulfatos u otros compuestos susceptibles de un tratamiento alternativo hidrometalúrgico. En el caso de los concentrados de cobre, la tostación es comúnmente utilizada para la eliminación de arsénico, antimonio, y otros elementos nocivos volátiles a

través de una fase gaseosa. Puesto que la presencia de dichas impurezas en los concentrados resulta incompatible con las tecnologías de fusión y conversión, aquellas impurezas generan productos intermedios de mala calidad, principalmente debido a que muchos compuestos de arsénico y antimonio tienen una alta presión de vapor a temperaturas de tostación y fusión. Sin embargo, en la práctica niveles apreciables de arsénico se encuentran en la calcina como compuestos no estequiométricos ^[2], en donde trae consigo el alto riesgo de contaminación ambiental y contaminación del producto final del cobre. Beauchemin et al ^[3] estableció que durante el proceso de electrorefinación de ánodos de cobre, el Bi y Sb que componen el ánodo, se disuelven libremente permaneciendo en el electrolito, mientras que una fracción del Bi y Sb precipitan como óxidos de As-Sb, óxido de As-Sb-Bi y $SbAsO_4$ en los barro anódicos. Estos elementos obtenidos desde la electrorefinación afectan adversamente las propiedades mecánicas y eléctricas del cobre producido ^[4]. Para disminuir la concentración de As y Sb desde los electrolitos producidos en electrorefinación, se ha utilizado carbón activado para remover las especies tóxicas con la consecutiva utilización de electrolito de cobre ^[4]. Por lo demás, el arsénico elemental (As) y óxidos de arsénico (As_xO_y) son derivados a la fase gaseosa, sin embargo, el arsénico es mucho más volátil como un óxido que como un elemento, e investigadores han concluido que el arsénico en la fase gas sólo podría estar presente como óxido ^[6-7]. Para disminuir la concentración de As_2O_3 en la fase gaseosa, Jadhav et al. ^[8] utilizó cal (CaO) a modo de capturar As_2O_3 a temperaturas entre 300-1000°C, obteniendo como producto final el $Ca_3As_2O_8$ (<600°C) y $Ca_2As_2O_7$ (700-900°C).

Por lo anterior, resulta necesaria la comprensión del comportamiento de la enargita, Cu_3AsS_4 , y de la estibina, Sb_2S_3 , contenida en los concentrados de cobre durante los procesos a alta temperatura de tostación y fusión bajo atmósferas oxidantes.

1.1 Objetivo General

El objetivo principal de este trabajo de Tesis fue estudiar el comportamiento físico-químico del arsénico como enargita y antimonio como estibina a altas temperaturas en atmósferas oxidantes.

1.2 Objetivos Específicos

- Estudio de la oxidación de enargita a distintas condiciones de las principales variables: temperatura y concentración de oxígeno en la fase gas
- Determinación de los parámetros cinéticos de la oxidación de la enargita.
- Estudio de la oxidación de estibina a diferentes temperaturas, concentraciones de oxígeno en la fase gas y tamaños de partículas.
- Determinación de parámetros cinéticos para la oxidación de estibina.



2. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS Y TERMODINÁMICOS

La revisión de trabajos previos sobre enargita mostró que hay pocos trabajos publicados, especialmente en lo que se refiere a información cinética de reacciones de enargita a alta temperatura. Entre las investigaciones relevantes en esta área se encuentra el trabajo de Kusic and Nadkarni ^[9], quienes obtuvieron algunos datos en procesos de tostación de concentrados de enargita en atmósfera de nitrógeno y dióxido de carbono. Estos investigadores se enfocaron principalmente en la producción de sulfuro de arsénico como producto final y discutieron algunos datos obtenidos en hornos rotatorios y de arcos eléctricos sin formular mecanismos concluyentes. En cambio, Smith y Paredes ^[10] reportaron algunos datos sobre la descomposición de la enargita y volatilización del arsénico como sulfuro en una atmósfera neutra proponiendo la siguiente reacción química que muestra la formación de dos sulfuros de cobre, calcosina y covelina:



Por otro lado, Yoshimura ^[11] postuló una reacción diferente de descomposición de enargita dada por la Reacción (2), la cual indica que la covelina no se produce debido a que este sulfuro es inestable termodinámicamente a las condiciones de tostación.



La descomposición de enargita en atmósferas de nitrógeno y aire también fue estudiada por Secco et al. ^[12]. Los experimentos se llevaron a cabo en un equipo DTA y en un horno de tubo horizontal. Los resultados mostraron un comportamiento similar (con el trabajo de Yoshimura ^[11]) de la enargita en ambas atmósferas (nitrógeno y aire) y concluyeron que la descomposición de Cu_3AsS_4 en una atmósfera con nitrógeno estaba representada también por la Reacción (2).

Padilla et al. ^[13] mostraron que en un ambiente neutro, trabajando en un rango de temperaturas de 575-700°C, la enargita se descompone térmicamente a tenantita ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$), con la

consecutiva volatilización de azufre gaseoso (S_2). Seguidamente estos autores propusieron que la tenantita se descomponía térmicamente a calcosina con volatilización del arsénico en la forma de $As_4S_4(g)$. Este trabajo permitió dilucidar que el arsénico volatilizaba desde la tenantita. En otra publicación, Padilla et al. ^[14] informaron resultados de estudios cinéticos de volatilización del arsénico mediante termogravimetría en una atmósfera neutra y ligeramente oxidante. Se observó que la volatilización del arsénico es mucho más rápida en una atmósfera levemente oxidante en comparación a una atmósfera neutra. En base a resultados de análisis por difracción de rayos-X de los productos condensados concluyeron que en un ambiente neutro, el arsénico puede ser condensado como sulfuro de arsénico (As_4S_4 , AsS y As_2S_3), mientras que en una atmósfera con 1% en volumen de oxígeno, el producto condensado era una mezcla de óxido y sulfuro de arsénico (As_2O_3 y AsS).

Mihajlovic et al. ^[15] realizaron una tostación oxidante en un rango de temperatura de 400 a 800°C con un mineral de cobre-arsénico, el que contenía una significativa concentración de enargita. Se concluyó que a 800°C se obtenía la máxima desulfuración después de 30 min de trabajo experimental, mientras que desde los 750°C, el 81% del arsénico se volatilizaba en el mismo tiempo. Yaozhong and Smith ^[16] reportaron datos limitados sobre la volatilización del arsénico en la tostación de concentrado de oro que contenía arsénico en la forma de arsenopirita ($FeAsS$). La tostación se realizó en un horno de tubo, el cual simulaba un horno rotatorio, utilizando gas producido en un generador de gas de carbón. Se concluyó que la remoción del arsénico fue sobre 95% en el rango de temperaturas entre 650 a 700°C, utilizando gas de carbón con 15-16% CO_2 , y entre 30 a 40 min. de reacción.

Por otra parte, se conoce que el antimonio a altas temperaturas se distribuye en varias fases en procesos pirometalúrgicos, y dependiendo de las condiciones operacionales, una importante fracción de antimonio volatiliza; así, la eliminación del Sb en la fase gas es vista como una técnica de eliminación de este elemento ^[17]. Aunque los métodos pirometalúrgicos dominan la producción de antimonio desde sulfuros, principalmente desde la estibina (Sb_2S_3), poco se ha informado sobre la velocidad de oxidación/volatilización de este mineral a temperaturas de tostación. Vartiainen et al. ^[18] desarrolló un análisis termodinámico sobre las presiones de vapor del antimonio y arsénico en concentrados de cobre a las condiciones de un horno de fusión

flash. También estudiaron el comportamiento del antimonio en un horno vertical del laboratorio de flujo laminar utilizando dos tipos de concentrados de cobre que contenían 4.25 y 13.8% de Sb para un tiempo de residencia de 0.3 segundos. Se concluyó que la remoción de antimonio era función de la concentración de oxígeno y la temperatura de precalentamiento del gas de reacción. Las condiciones más favorables para la remoción de antimonio fueron una temperatura de precalentamiento superior a 1100°C y una atmósfera con 2% O₂.

Zivkovic et al. ^[19] estudió la oxidación (con aire) de estibina sintética mediante experimentos no-isotérmicos en el rango de temperatura de 200-800°C, encontrando que la Sb₂S₃ se oxida a Sb₂O₃. Obtuvieron dos valores de energía de activación mediante dos métodos de cálculos diferentes: 80 kJ/mol mediante el método por Kissinger y 90 kJ/mol por el método de Ozawa.

Hua et al. ^[20] estudió la volatilización del Sb₂S₃ en una atmósfera de vapor en el rango de temperaturas de 650 a 850°C, y propusieron un mecanismo complejo de reacción en la fase gas para la vaporización del Sb₂S₃, concluyendo que la estibina podría ser oxidada a Sb₂O₃ y Sb metálico por vapor de agua a temperaturas elevadas cuando el Sb₂O₃ y Sb eran removidos constantemente desde la fase gas por condensación.

En lo referente a la volatilización del antimonio en una atmósfera constituida solamente con nitrógeno, Komorova et al. ^[21] estudiaron la vaporización del Sb₂S₃ sintético y sulfosales sintéticas ((CuAg)₁₂Sb₄S₁₃, AgSbS₃ y CuPbSbS₃ entre otros) con el método de transportación en el rango de temperaturas de 600 a 824°C. Para la vaporización del Sb₂S₃ concluyeron que el condensado era trisulfuro de antimonio y que la vaporización del antimonio desde las sulfosales ocurría a través de un mecanismo en que el antimonio metálico se volatilizaba con la subsecuente formación de trisulfuro de antimonio en la fase gas durante la etapa de condensación.

Recientemente, Padilla et al. ^[22-23] determinaron que el antimonio puede volatilizar como Sb₂O₃ a bajas concentraciones de oxígeno entre un rango de temperatura aproximado de 900-950°C, pero a presiones altas de oxígeno, la volatilización del antimonio es limitada debido a la formación del SbO₂.

Distintos trabajos termodinámicos fueron desarrollados para mostrar que la enargita se descomponía térmicamente a calcosina con la consecutiva volatilización del arsénico (As_2S_3) y azufre (S_2)^[11-12,24], indicando que la descomposición de la enargita era espontánea sobre los 600°C. En cambio, Padilla et al.^[13] realizaron estudios termodinámicos del sistema Cu-As-S a 500°C y 700°C utilizando datos termodinámicos actualizados de enargita, tenantita y otros compuestos de As y Cu, obteniendo el diagrama de predominancia del sistema correspondiente que se muestra en la Fig. 1.

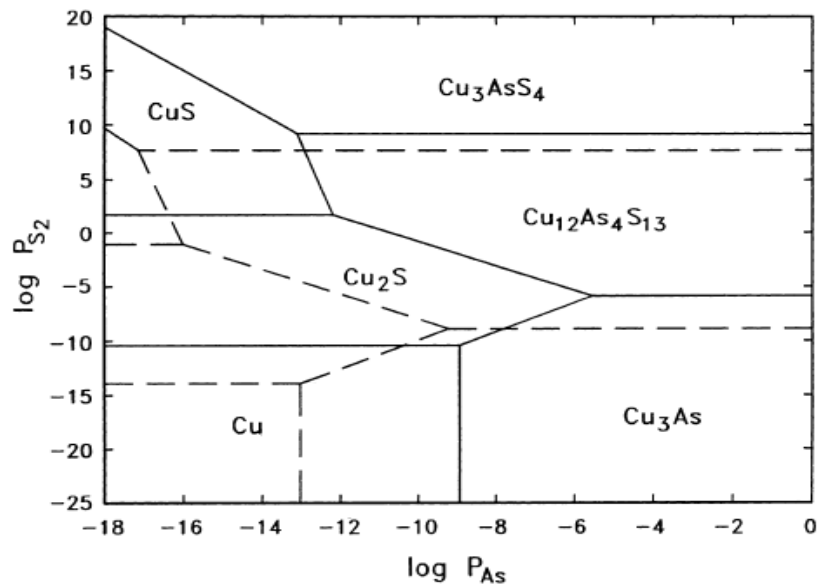
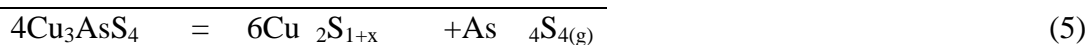
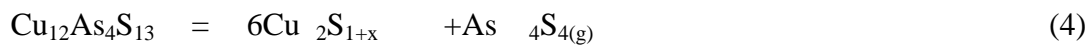
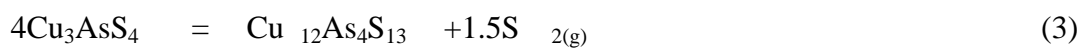


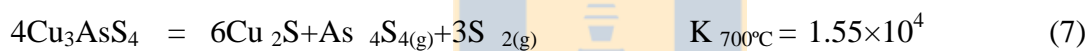
Figura 1. Diagrama de predominancia para el sistema Cu-As-S a 500°C (líneas sólidas) y 700°C (líneas segmentadas)^[13]

De esta Figura se desprenden los cambios que ocurren en el proceso de descomposición térmica de la enargita. En el amplio rango de P_{S_2} y P_{As} considerado, se encuentran estables termodinámicamente las especies de Cu_3AsS_4 , $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$, Cu_2S , CuS , Cu_3As y Cu . Se puede observar que la formación de la calcosina desde la enargita procede a través de la formación de la tenantita. Las etapas consecutivas y reacción global propuesta^[13] de descomposición de la enargita son las siguientes:



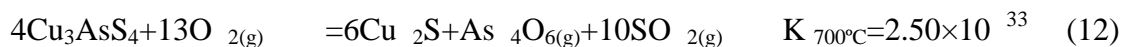
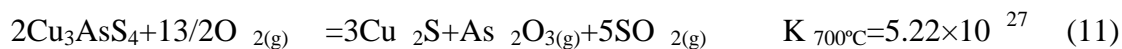
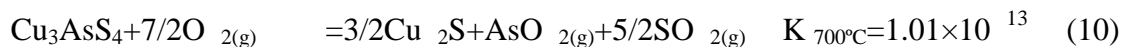
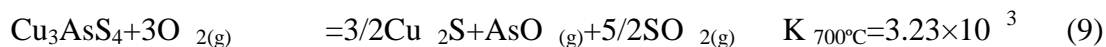
Por otro lado, Winkel et al. ^[17] realizaron una simulación termodinámica para 0.5 mol de Cu_3AsS_4 y 1.0 mol de CuFeS_2 , y encontraron que sobre los 800K (527°C), las especies predominantes serían el $\text{As}_4\text{S}_{4(g)}$ y S_2 , S_3 y $\text{S}_{4(g)}$. Por otro lado, los productos sulfurados de cobre están dados como una fórmula general $\text{Cu}_2\text{S}_{1+x}$, el cual incluye Cu_2S , $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ y $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ en los residuos sólidos.

Siendo que el objetivo de esta tesis corresponde a determinar la oxidación de la enargita, se realizaron estudios termodinámicos de los sistemas Cu-As-S y Cu-As-O. Los datos termodinámicos de ΔG° fueron obtenidos desde los trabajos de Padilla et al. ^[13], Barin ^[25], A. Roine ^[26] and P.C. Chaubal ^[27]. Padilla et al. ^[13] plantean las tres reacciones siguientes, que representan las especies arsenicales As_2S_3 , As_4S_4 y As_4 , manteniendo como especie condensada la calcosina, con el propósito de determinar las especies probables que volatilizarían en ambiente neutro. Estas reacciones se muestran a continuación:



En base a los valores de las constantes de equilibrio calculados a 700°C, el valor de K de la Reacción (7) que es el más alto, indicaría que el arsénico volatilizaría como $\text{As}_4\text{S}_{4(g)}$ desde la enargita.

En un ambiente oxidante, las especies asociadas pueden ser AsO , AsO_2 , As_2O_3 , As_4O_6 y SO_2 . A continuación se listan las reacciones que podrían ocurrir con sus respectivos valores de constantes de equilibrio, K, a 700°C:



Como se observa en los valores de K , la Reacción (1) es la más preponderante de ocurrir, por lo tanto, en un sistema con oxígeno, el arsénico se utilizaría como As_4O_6 .

Con relación al trabajo desarrollado con estibina, Padilla et al. [22] realizó un completo estudio termodinámico sobre el sistema Sb-S-O, obteniendo el diagrama que se muestra en la Figura 2.

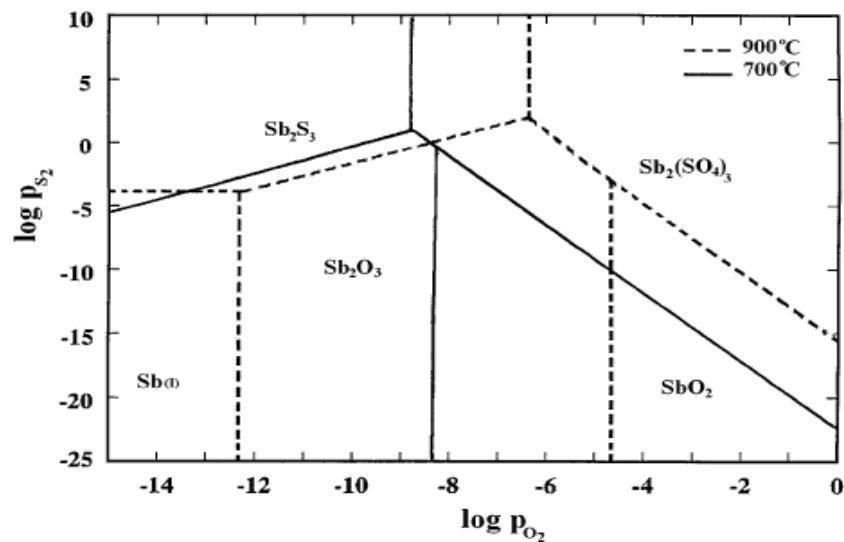
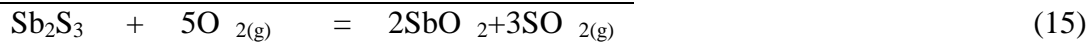


Figura 2. Diagrama de estabilidad para el sistema Sb-S-O a una temperatura de 700 y 900°C [22]

Se debe hacer notar que el compuesto Sb_2O_3 presenta diferente estructura cristalina dependiendo de la temperatura, así bajo 570°C tiene una estructura cúbica (senarmonita) mientras que sobre 570°C, la estructura cambia a ortorrómbica (valentinita [28]).

Desde la Figura 2 se observa que al incrementar la presión parcial de oxígeno, y manteniendo una presión parcial de S_2 baja, la estibina (Sb_2S_3) se oxidaría a Sb_2O_3 , tal como se representa en la Reacción 13. Además, el Sb_2O_3 en un ambiente oxidante se sobre-oxidaría a cervantita (Sb_2O_2) en una presión parcial baja de sulfuro (Reacción 14). Por lo tanto, la reacción global de oxidación de estibina hasta llegar a cervantita estaría representada por la Reacción 15.



El efecto de la temperatura sobre la formación de especies oxidadas de antimonio desde la oxidación de Sb_2S_3 estudiado por Padilla [22] se muestra en la Fig. 3. De acuerdo al diagrama, la Sb_2S_3 se oxida a valentinita (Reacción 13) desde 430 hasta 900°C, mientras que sobre los 900°C, la Sb_2S_3 no se oxidaría, sino que se descompondría térmicamente para formar antimonio metálico, para luego éste metal oxidarse a valentinita.

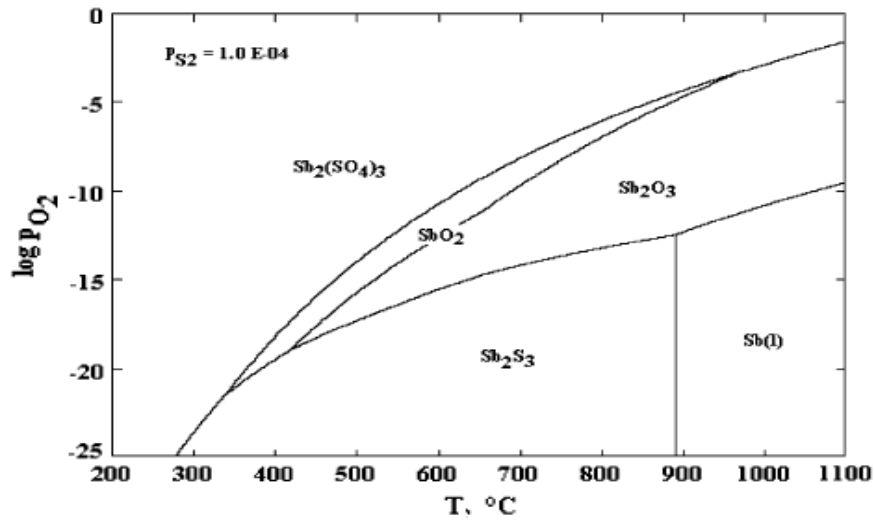


Figura 3. Diagrama de estabilidad del sistema Sb-S-O en función de la temperatura para una P_{S_2} de 10.13 Pa [22]

3. TRABAJO EXPERIMENTAL

El estudio experimental de oxidación de enargita y estibina se efectuó en un aparato termogravimétrico utilizando minerales naturales y sintéticos. A continuación se describen los detalles:

3.1 Enargita

En el trabajo experimental se usaron muestras de enargita de la Minera El Indio (Barrick Corporation, Chile). Los cristales puros de enargita fueron seleccionados, molidos y tamizados por tamaño. El tamaño de partícula promedio utilizado fue de $64 \mu\text{m}$, correspondiente a una fracción en tamaño de $-75 +53 \mu\text{m}$ ($-200 +270\#$ Tyler). El análisis químico de la muestra obtenido por espectroscopía de absorción atómica mostró que contenía 18.6% As, 46.9% Cu y 33.3% S. Basado en este análisis y suponiendo que el arsénico se encuentra solamente como Cu_3AsS_4 , el contenido de enargita en la muestra era de 98.7%. El resultado del análisis de difracción de rayos X de la muestra de enargita se observa en la Fig. 4. Los resultados muestran solamente líneas de difracción de enargita como se esperaba. Los componentes de gangano aparecen en el difractograma probablemente por la baja concentración que tenían en la muestra ($<1.3\%$).

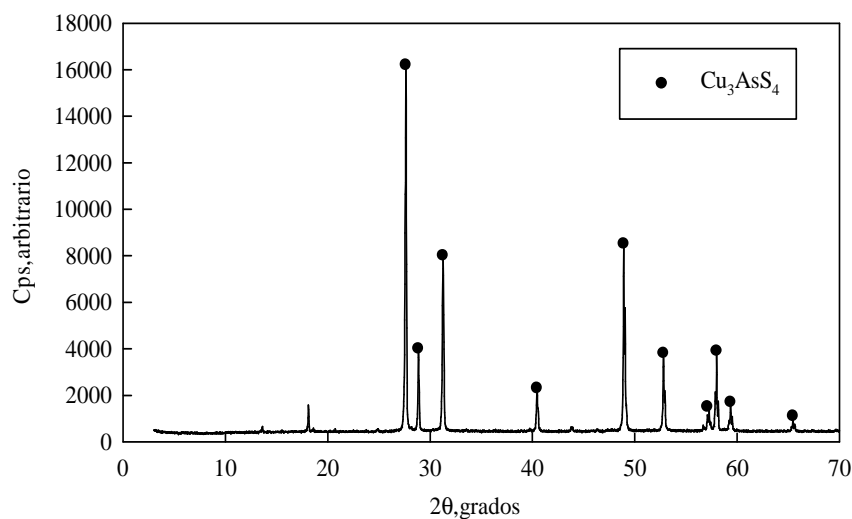


Figura 4. Difractograma de la muestra de enargita usado en los experimentos

3.2 Estibina

Se utilizaron muestras de Sb_2S_3 sintética y cristales naturales de estibina minera. La estibina sintética fue obtenida de Aldrich Co. y consistía de un polvo fino que tuvo una pureza del 95.43%. El resultado del análisis de difracción de rayos X de una muestra de estibina sintética se observa en la Figura 5, en el cual se pueden identificar líneas de difracción correspondiente solo a Sb_2S_3 .

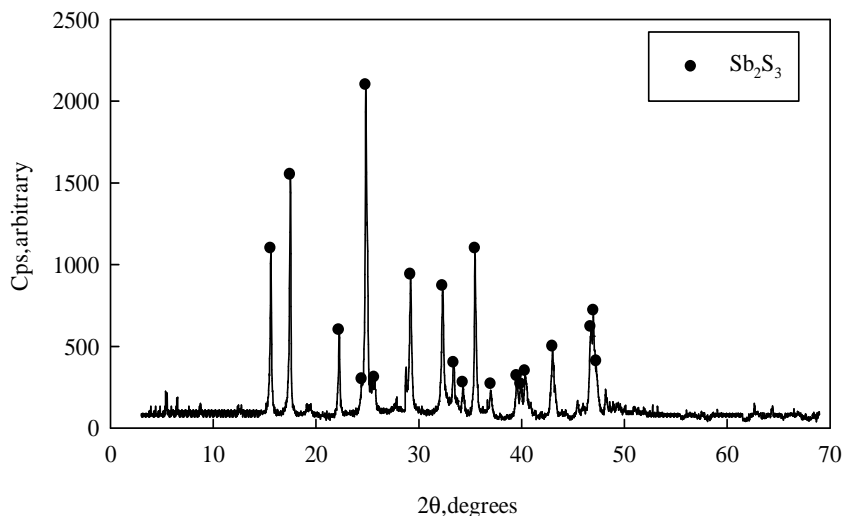


Figura 5. Espectro de rayos X de la muestra de estibina sintética

La estibina natural que se utilizó en los experimentos se preparó de trozos de cristales de estibina mineral. Estos cristales fueron triturados, molidos y tamizados en cuatro fracciones de tamaños, 106/75 μm , 75/53 μm y 53/38 μm y un bajo tamaño de -38 μm , donde el tamaño de partícula promedio de cada fracción fueron de 90.5, 64.0 y 45.5 μm , respectivamente. La Tabla II muestra el análisis químico de dos fracciones de tamaños de la muestra de estibina, y también se agregala pureza del mineral Sb_2S_3 basado en el % de Sb.

Tabla II. Análisis químico de las muestras de estibina

Fracción de tamaño, μm	% en peso			
	Sb	S	Pb	Sb_2S_3
106/75	67.48	27.23	0.024	94.08
-38	69.73	28.23	0.024	97.22

El análisis de difracción de rayos X de la muestra se muestra en la Fig. 6. En la figura se observan e identificaron otros minerales debido a la baja conc

de estibina de fracción de tamaño 106/75 μm o líneas de difracción de estibina. No se entración de ellas.

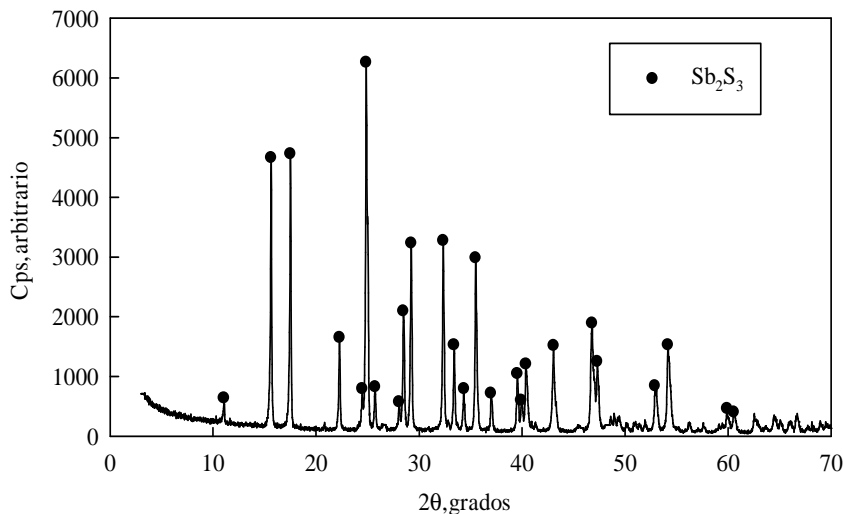


Figura 6. Difractograma de la muestra de estibina mineral de mono tamaño-106+75 μm

Adicionalmente, en algunos experimentos se utilizó proporcionada por Aldrich Co. Este reactivo era un Sb_2O_3 .

también valentinita (Sb_2O_3), la cual fue polvo fino de una pureza del 99.90% de

3.3 Equipo Experimental

Los experimentos se llevaron a cabo en un aparato para el estudio, el cual consistió básicamente de un tubo verticalmente y dispuesta dentro de un horno eléctrico tenía un tapón de goma por donde se ingresaba el gas de gases era principalmente de nitrógeno y oxígeno flujo de gases se utilizó un flujómetro de rango 0 a 5 L/min. La termocupla usada en este experimento era de tipo K. La termocupla llegaba justo a 1 cm de porcelana, el cual contenía la muestra en el interior. Se utilizó un crisol de 11 mm de diámetro interno y 14 mm de altura mediante una cadena de cuarzo, construida especialmente

para este trabajo. Esta cadena se armó gravimétrico convencional construido con un tubo de cuarzo de reacción montada horizontalmente. El extremo inferior del tubo de cuarzo se conectó a la reacción y una termocupla. La mezcla de gases era de nitrógeno y oxígeno puro de Indura S.A. Para el control de flujo se utilizó un flujómetro de rango 0 a 5 L/min. La termocupla usada en este experimento era de tipo K. La termocupla llegaba justo a 1 cm de porcelana, el cual contenía la muestra en el interior. Se utilizó un crisol de 11 mm de diámetro interno y 14 mm de altura mediante una cadena de cuarzo, construida especialmente

colgaba desde una balanza electrónica de precisión 0.00001 g. Esta balanza estaba dispuesta sobre el horno. Tanto la pérdida de peso como la temperatura al interior del tubo de reacción fueron registradas separadamente. El esquema experimental del arreglo termogravimétrico se muestra en la Fig. 7.

3.4 Procedimiento Experimental

Se utilizaron en la mayoría de los experimentos muestras de 50 mg. Los experimentos se iniciaban calentando el tubo de reacción a la temperatura deseada y posteriormente se ingresaba el gas de reacción. Cuando la temperatura se estabilizaba, el crisol con la muestra era suspendida desde la balanza por una cadena de cuarzo en el tubo de reacción. La pérdida de peso instantánea de la muestra y la temperatura se registraron en función del tiempo cada 3 segundos.

Para identificar los productos de reacción parcial o total, se realizaron experimentos los cuales eran interrumpidos al momento de alcanzar el tiempo de reacción predeterminado. Luego, la muestra parcial o totalmente reaccionada se extraía del horno hacia una recámara de enfriamiento (dispuesta sobre el tubo de reacción), cortando el flujo de gas de reacción e ingresando un flujo de nitrógeno (99.9% pureza), tanto en la recámara como en el interior del tubo de reacción, a una tasa de 10 L/min enfriando la muestra lo más rápido posible para detener la reacción o descomposición. Los productos sólidos fueron analizados por difracción de rayos X. Estas pruebas fueron repetidas varias veces hasta obtener la cantidad de muestra necesaria para el análisis por difracción de rayos X.

Para definir la región de trabajo de temperatura constante donde se ubicaba la muestra en los experimentos, se determinó el perfil térmico del horno considerando tres diferentes temperaturas: 400, 600 y 800°C. La Fig. 8-A muestra los resultados del perfil térmico como también el diagrama del horno identificando la ubicación en donde se encontraba el crisol dentro del horno (Fig. 8-B).

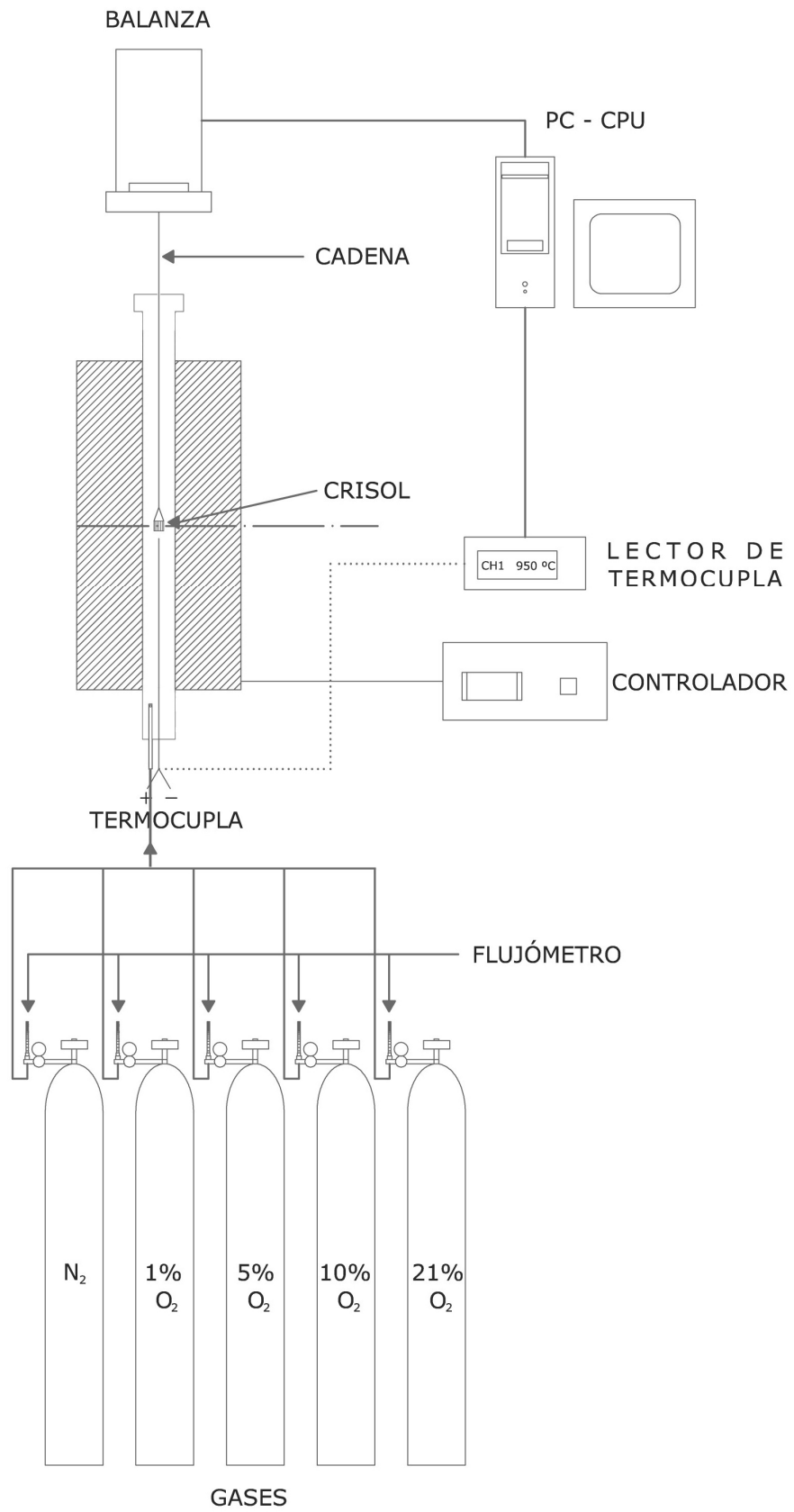


Figura7.Esquemadelequipotermogravimétrico

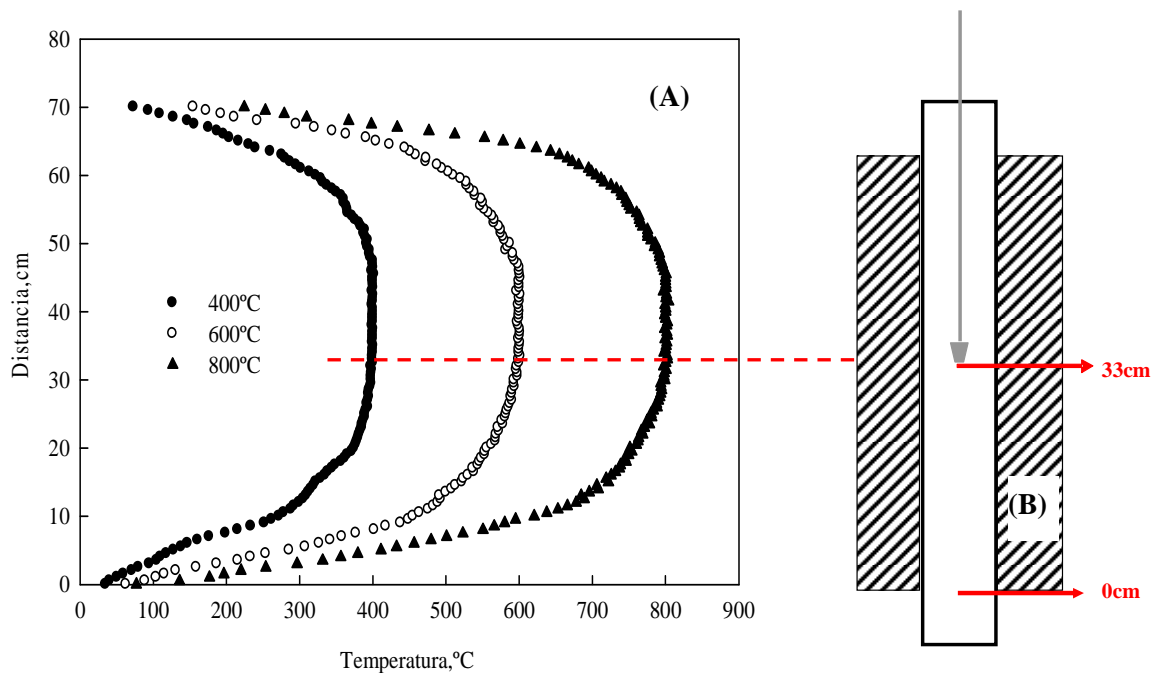


Figura 8. (A) Perfil térmico del horno y (B) esquema del equipo termogravimétrico donde se muestra la posición del crisol en el interior del horno

Se puede apreciar en la Fig. 8-A que bajo las tres temperaturas de trabajo el perfil térmico a lo largo del interior del horno es similar, determinando así la posición única y adecuada para ubicar el crisol durante los experimentos.

Se realizaron además experimentos de prueba concernientes a la descomposición térmica de CaCO_3 , carbonato de calcio (Merck Chemicals), con una pureza del 99% para corroborar el equipo experimental. Se sabe que este compuesto se descompone térmicamente a óxido de calcio y dióxido de carbono, según la Reacción (16).



De acuerdo al anterior, el experimento de corroboración se realizó con 50.9 mg de carbonato de calcio, a una temperatura de 800°C y con un flujo de aire de 1 L/min. La Fig. 9 muestra los resultados de la gravimetría correspondiente.

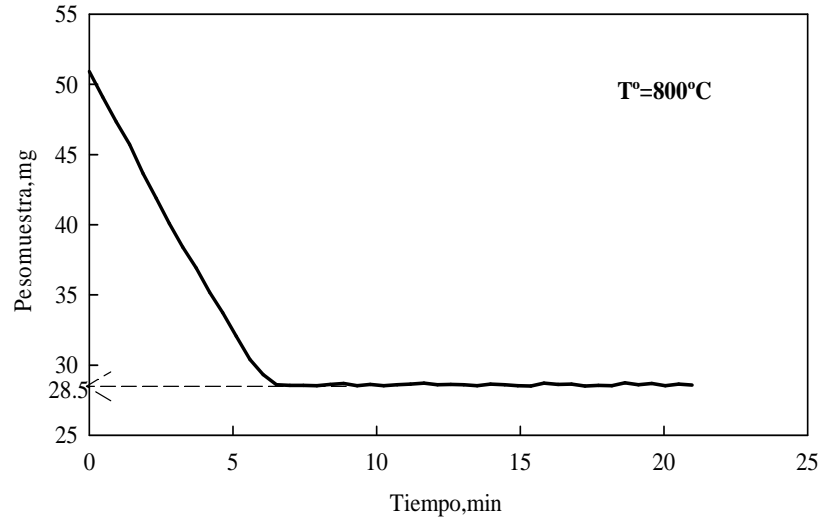


Figura9.GravimetríadeCaCO₃a800°C

De acuerdo a los resultados de la gravimetría, la muestra de CaCO₃ alcanza un valor aproximado de 28.0±0.6 mg, dato obtenido desde un tiempo de 7 a 20 minutos (desviación estándar=0.06). El cálculo teórico que representa la formación de CaO desde la descomposición del CaCO₃ (peso inicial=50.9 mg) es de 28.5 mg. Lo anterior confirma el funcionamiento correcto del aparato experimental.

4.RESULTADOSYDISCUSIÓN

4.1. Experimentospreliminares

Se efectuaron experimentos preliminares para definir el flujo de gas adecuado a utilizar en los experimentos de oxidación de enargita y también de la estibina, con el propósito de encontrar un rango de flujo de gas de reacción que no tenga una influencia importante en la velocidad de oxidación de Cu_3AsS_4 y Sb_2S_3 . Las tasas de flujos de gas de reacción usadas fueron 0.6 a 1.5 L/min. En la Fig. 10 se pueden observar los resultados obtenidos con un gas con 0.05 atm de O_2 a 550°C (para enargita) y 450°C (para estibina). La muestra utilizada de enargita y estibina fue de 50mg.

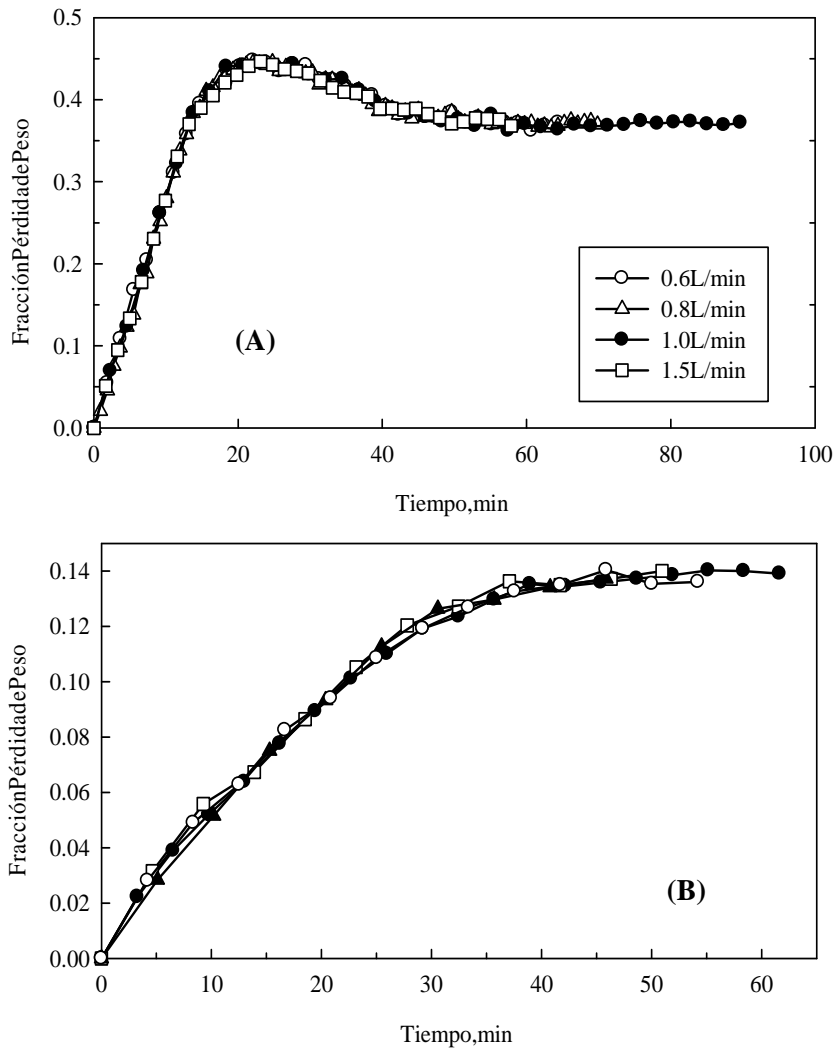


Figura 10. Efecto de la velocidad del flujo de gas sobre la pérdida de peso de muestras de (A) enargita y (B) estibina

Se observa en estas figuras que el flujo de gas de en la oxidación de ninguno de los sulfuros de enargita experimentos se usaron otros flujos para algún prop

reacción no tiene una influencia importante en la oxidación de enargita y estibina. Sin embargo, en algunos casos no en particular.

4.2. Comportamiento de Enargita en Ambiente Oxidante

4.2.1 Efecto de la temperatura en la oxidación de enargita

Se estudió el efecto de la temperatura en la oxidación de la enargita en atmósferas oxígeno-nitrógeno en el rango de temperatura de 375 a 1100 °C. La Fig. 11-A muestra la fracción de pérdida de peso de enargita en el rango de 375 a 625 °C. En este rango de temperatura la oxidación de la enargita ocurre en el estado sólido ya que la enargita y la tenantita ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$) tienen puntos de fusión de 687 y 657 °C, respectivamente. Por otro lado, la Fig. 11-B muestra las curvas de temperatura sobre el punto de fusión de enargita y a esa temperatura, la oxidación ocurre en la fase líquida. Todos los experimentos de oxidación de enargita fueron isotérmicos a una presión parcial de oxígeno de 0.05 atm.

Se puede observar en las figuras que el efecto del aumento de la temperatura es preponderante sobre la fracción de pérdida de peso de la muestra. Además se observan distintos cambios de pendientes en las curvas de pérdida de peso en todo el rango de temperatura estudiadas. La primera pendiente ocurre desde el comienzo hasta alcanzar el valor de 0.394, punto donde ocurre el segundo cambio de pendiente. La segunda pendiente se extiende hasta alcanzar el máximo valor de 0.455 (ver figura 11-A). Así, para una temperatura de 500 °C, el máximo valor de pérdida de peso fue obtenido a los 30 minutos mientras que a 625 °C el máximo valor registrado fue a los 15 minutos, es decir, aumentan el tiempo registrado para alcanzar el máximo valor de fracción de pérdida de peso de decrece a la mitad. La tercera etapa se identifica por un ganancia de peso de 0.36 (Figura 11-A) y 0.40 (Figura 11-B). Por lo tanto, como existen cambios de pendientes, estos cambios sugieren que existen diferentes etapas de reacción. Además, se observa que las curvas de la Fig. 11-A tienen menor pendiente en comparación con las curvas observadas en la Fig. 11-B, indicando que la velocidad de oxidación de la enargita es mucho más rápida en el estado líquido que en el estado sólido.

Se puede observar en las figuras que el efecto del aumento de la temperatura es preponderante sobre la fracción de pérdida de peso de la muestra. Además se observan distintos cambios de pendientes en las curvas de pérdida de peso en todo el rango de temperatura estudiadas. La primera pendiente ocurre desde el comienzo hasta alcanzar el valor de 0.394, punto donde ocurre el segundo cambio de pendiente. La segunda pendiente se extiende hasta alcanzar el máximo valor de 0.455 (ver figura 11-A). Así, para una temperatura de 500 °C, el máximo valor de pérdida de peso fue obtenido a los 30 minutos mientras que a 625 °C el máximo valor registrado fue a los 15 minutos, es decir, aumentan el tiempo registrado para alcanzar el máximo valor de fracción de pérdida de peso de decrece a la mitad. La tercera etapa se identifica por un ganancia de peso de 0.36 (Figura 11-A) y 0.40 (Figura 11-B). Por lo tanto, como existen cambios de pendientes, estos cambios sugieren que existen diferentes etapas de reacción. Además, se observa que las curvas de la Fig. 11-A tienen menor pendiente en comparación con las curvas observadas en la Fig. 11-B, indicando que la velocidad de oxidación de la enargita es mucho más rápida en el estado líquido que en el estado sólido.

Se puede observar en las figuras que el efecto del aumento de la temperatura es preponderante sobre la fracción de pérdida de peso de la muestra. Además se observan distintos cambios de pendientes en las curvas de pérdida de peso en todo el rango de temperatura estudiadas. La primera pendiente ocurre desde el comienzo hasta alcanzar el valor de 0.394, punto donde ocurre el segundo cambio de pendiente. La segunda pendiente se extiende hasta alcanzar el máximo valor de 0.455 (ver figura 11-A). Así, para una temperatura de 500 °C, el máximo valor de pérdida de peso fue obtenido a los 30 minutos mientras que a 625 °C el máximo valor registrado fue a los 15 minutos, es decir, aumentan el tiempo registrado para alcanzar el máximo valor de fracción de pérdida de peso de decrece a la mitad. La tercera etapa se identifica por un ganancia de peso de 0.36 (Figura 11-A) y 0.40 (Figura 11-B). Por lo tanto, como existen cambios de pendientes, estos cambios sugieren que existen diferentes etapas de reacción. Además, se observa que las curvas de la Fig. 11-A tienen menor pendiente en comparación con las curvas observadas en la Fig. 11-B, indicando que la velocidad de oxidación de la enargita es mucho más rápida en el estado líquido que en el estado sólido.

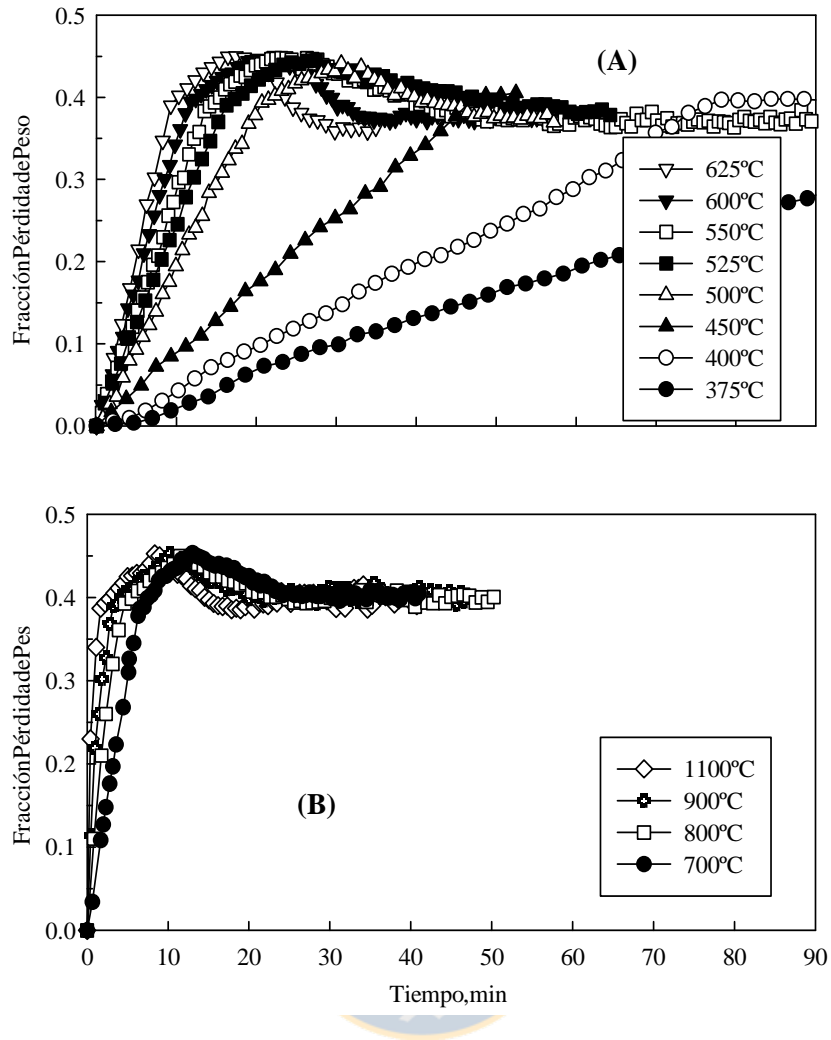


Figura 11. Oxidación de enargita en una atmósfera de 0.05 atm de oxígeno en función del tiempo a – (A) $375\text{--}625^\circ\text{C}$ y (B) $700\text{--}1100^\circ\text{C}$

4.2.2 Efecto de la concentración de oxígeno sobre la

La Figura 12 muestra las curvas de fracción de pérdida de peso para diferentes concentraciones de oxígeno ($0.01, 0.05, 0.10$ y 0.21 atm) a una temperatura de 500°C . Se puede observar en esta figura que al incrementar la concentración de oxígeno, aumenta significativamente la velocidad de oxidación de enargita. Así, para una concentración de 0.01 atm de oxígeno, la máxima fracción de pérdida de peso alcanzada (0.394) en la primera región fue a los 45 minutos, mientras que a 0.21 atm , la misma fracción se alcan-

oxidación de Cu_3AsS_4

La Figura 12 muestra las curvas de fracción de pérdida de peso para diferentes concentraciones de oxígeno ($0.01, 0.05, 0.10$ y 0.21 atm) a una temperatura de 500°C . Se puede observar en esta figura que al incrementar la concentración de oxígeno, aumenta significativamente la velocidad de oxidación de enargita. Así, para una concentración de 0.01 atm de oxígeno, la máxima fracción de pérdida de peso alcanzada (0.394) en la primera región fue a los 45 minutos, mientras que a 0.21 atm , la misma fracción se alcan-

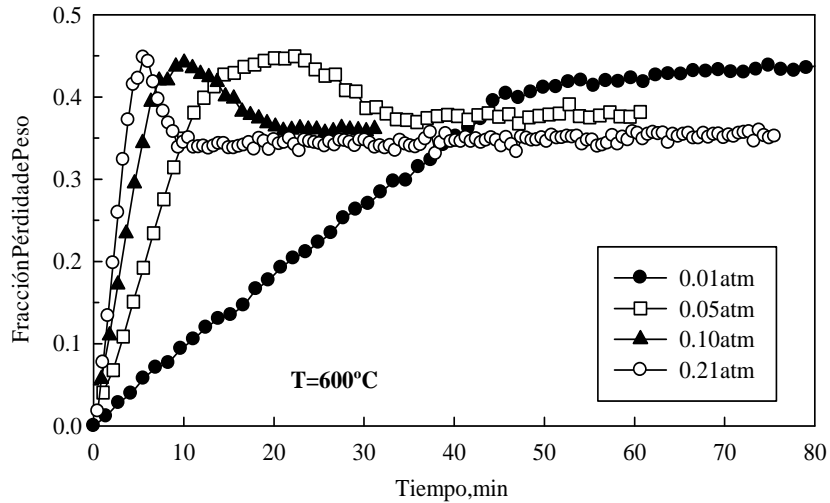


Figura 12. Efecto de la concentración de oxígeno en la fase gas sobre la oxidación de la enargita

Padilla et al. ^[14] también observaron que a medida que se incrementaba la concentración de oxígeno en la fase gas, aumentaba la velocidad de oxidación de la enargita.

4.2.3 Identificación de productos de reacción de la oxidación de la enargita

Para la identificación de los compuestos formados en la oxidación de la enargita en condiciones de una presión parcial de oxígeno de 0.21 atm de O_2 a una temperatura de 600°C se efectuaron pruebas para obtener muestras parcialmente reaccionadas a tiempos de reacción de 0.8, 1.5 y 3.5 minutos los cuales representando diferentes fracciones de pérdida de peso 0.05, 0.12 y 0.35, respectivamente. La Fig. 13 presenta los resultados de análisis por difracción de rayos X de las muestras parcialmente reaccionadas.

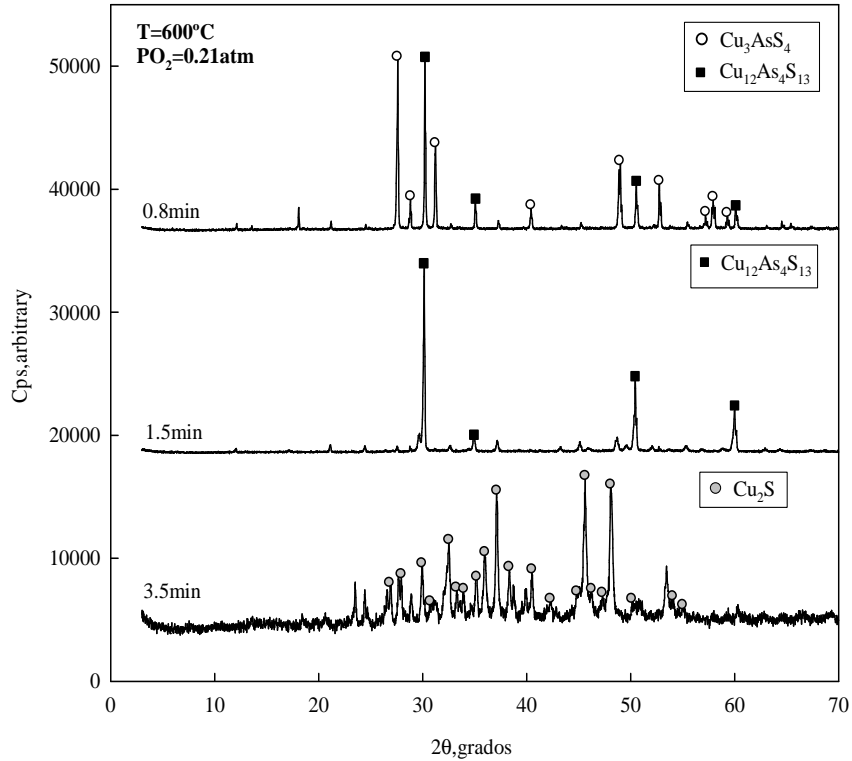


Figura 13. Difractogramas de las muestras parcialmente reaccionadas de enargita a diferentes tiempos para una $T=600^{\circ}\text{C}$ y $P_{\text{O}_2}=0.21\text{ atm}$

Se puede observar en la figura que en los primeros 0.8 minutos se identificaron los compuestos de enargita y tenantita. Este resultado indica que en una atmósfera con alta concentración de oxígeno, la enargita se descompone térmicamente a tenantita como ocurre en el caso de ambiente neutro informado en la literatura [13]. Teóricamente, la enargita se descompondría totalmente a tenantita con una fracción de pérdida de peso de 0.061. Por ello, para un tiempo de reacción de 1.5 minutos (el cual corresponde a una fracción de pérdida de peso de 0.12), como se esperaba se identificaron solamente las especies sulfuradas tenantita y calcosita en la muestra, corroborando la completa descomposición térmica de la enargita a tenantita. La ausencia de otros compuestos arsenicales condensados (excluyendo la tenantita) indica que el arsénico es eliminado por medio de la formación de compuestos volátiles. Al transcurrir el tiempo de reacción a 3.5 minutos, el difractograma correspondiente muestra líneas de difracción de solamente calcosita. Este resultado sugiere etapas sucesionales de descomposición y oxidación de la enargita en ambiente oxidante. Es decir, primero se descompone la enargita a tenantita, y

posteriormente ocurre la oxidación de la tenantita al compuesto sulfurado de cobre (Cu_2S), conjuntamente con la volatilización del arsénico oxidado.

Estas descomposiciónes secuenciales de enargita no se ven claramente en el rango de temperatura de 375 a 625°C (Fig. 11-A) ya que no hay un cambio claro de pendiente de las curvas de conversión, debido probablemente a que la diferencia entre las velocidades de ambas reacciones de descomposición es pequeña. Además, a altas temperaturas, el cambio de pendiente tampoco es claro (ver Fig. 11-B).

Por lo anterior, se realizaron experimentos en atmósfera de puro nitrógeno para comparar con los resultados obtenidos en este estudio en una atmósfera oxidante. Los resultados se muestran en la Fig. 14, donde se comparan las curvas de pérdida de peso de enargita a una temperatura de 500 y 600°C y 0.05 atm de P_{O_2} . Se puede observar en esta figura que en atmósfera oxidante en ambas temperaturas, la pérdida de peso de la muestra ocurre a mayor velocidad que en una atmósfera sin oxígeno. Así, para una temperatura de 500°C, el máximo valor de fracción de pérdida de peso se obtuvo a los 30 minutos, mientras que en un ambiente con nitrógeno, no se alcanzó el máximo valor dentro del tiempo experimental. Por lo tanto, la velocidad de reacción es independiente de la atmósfera oxidante. Por otro lado, y como se esperaba, a 600°C en atmósfera de nitrógeno se muestra un cambio de pendiente de la curva para un valor de fracción de pérdida de peso alrededor de 0.08 indicando la rápida descomposición de la enargita a tenantita seguida por la lenta descomposición de la tenantita a calcosita, mecanismo propuesto por Padilla et al. ^[13]; mientras que a 500°C, la velocidad de descomposición de la enargita es muy lenta, como se observa en la figura, y la transformación de la enargita a tenantita fue incompleta al final del experimento a estas bajas temperaturas y tiempos de reacción. Además, en atmósfera oxidante, la pérdida de peso ocurre a una constante velocidad a lo largo de la primera etapa de oxidación sin un cambio en la pendiente.

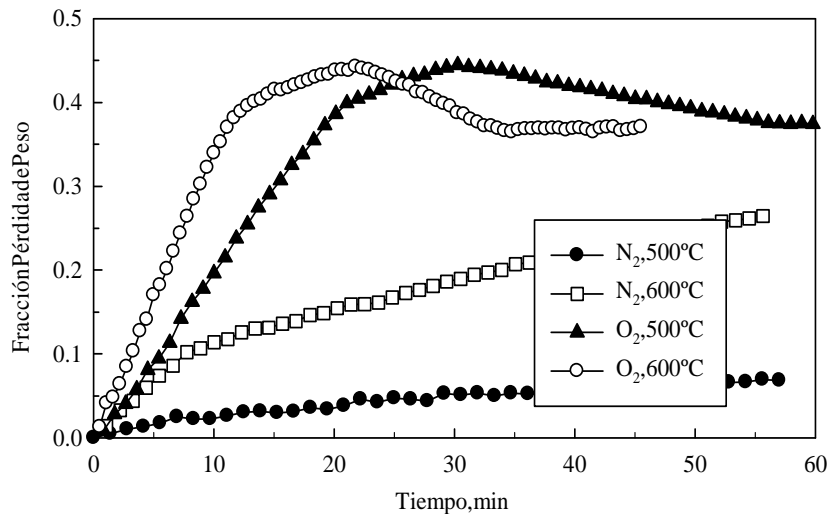


Figura 14. Comparación del comportamiento de la enargita en atmósfera de puronitrógeno y atmósfera nitrógeno-oxígeno (0.05 atm O₂)

Por otro lado, con respecto a la pérdida de peso correspondiente a la oxidación de la calcosina, el valor de fracción de pérdida de peso teórico es de 0.394 y se relacionaría a la formación de cuprita (Cu₂O).

Para verificar la formación de Cu₂O se efectuaron pruebas para analizar por DRX muestras obtenidas en la región correspondiente a la temperatura de 625°C (ver Fig. 11-A), se obtuvieron muestras sólidas parcialmente reaccionadas a tiempos de 17 minutos y 30 minutos. Los difractogramas correspondientes a estas muestras se observan en la Fig. 15.

Se puede observar en este difractograma que a un tiempo de 17 minutos se identificaron líneas de difracción correspondientes a óxidos de cobre, cuprita y tenorita (CuO). En estas condiciones no se identificó tenantita. Por lo tanto, el Cu₂O es producto de la oxidación que sufre el Cu₂S, y esta oxidación de la calcosina ocurre posterior a la descomposición de la tenantita. Este resultado justificaría el comportamiento del máximo valor alcanzado por las curvas de fracción de pérdida de peso (Fig. 11-A y B) y en efecto, las curvas llegan al valor teórico de 0.455 (formación completa de Cu₂O desde Cu₃AsS₄), evidenciando la completa oxidación de la enargita.

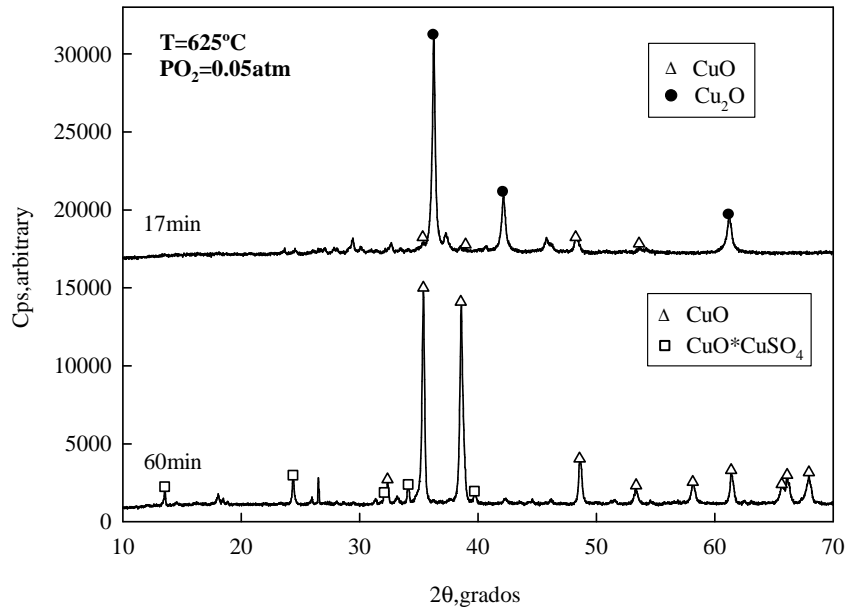


Figura 15. Difractogramas de muestras parcialmente reaccionadas de enargita tomadas a diferentes tiempos de reacción para una $T = 625^{\circ}\text{C}$ y $P_{\text{O}_2} = 0.05\text{atm}$

Por otro lado, el difractograma obtenido a un tiempo de 60 minutos (región donde la muestra ya no pierde peso, es decir, el peso se mantiene estable) muestra el compuesto CuO formado de la oxidación de Cu_2O . Esta formación concuerda con la pendiente observada en las curvas de la Fig. 11-A, ya que al llegar a un máximo de 0.455, disminuyen hasta un valor aproximado de 0.360, ganando peso principalmente por la oxidación de la Cu_2O a CuO . Sin embargo, teóricamente la obtención del Cu_2O desde la enargita viene dada por un valor en fracción en peso de 0.394, pero las curvas de la Fig. 11-A sobrepasan este valor, vislumbrando que existe una ganancia de peso mayor debido a la formación de otro compuesto. Efectivamente, y según el difractograma obtenido a los 60 minutos, se muestra que aparte de la tenorita producida, también existe un sulfato básico de cobre, $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$, el cual sería el responsable de la ganancia de peso en la curva de la Fig. 11-A. La formación de sulfatos de cobre es más favorable termodinámicamente a temperaturas bajas que en altas. Para corroborar este comportamiento, se tomó una muestra parcialmente reaccionada a una temperatura de 800°C y para un tiempo de reacción de 15 minutos. Como el comportamiento de las curvas de pérdida de peso son similares para diferentes concentraciones de oxígeno (ver Fig. 12), el experimento

fue realizado a una concentración de oxígeno de 0.21 atm. El difractograma de la muestra se observa en la Fig. 16.

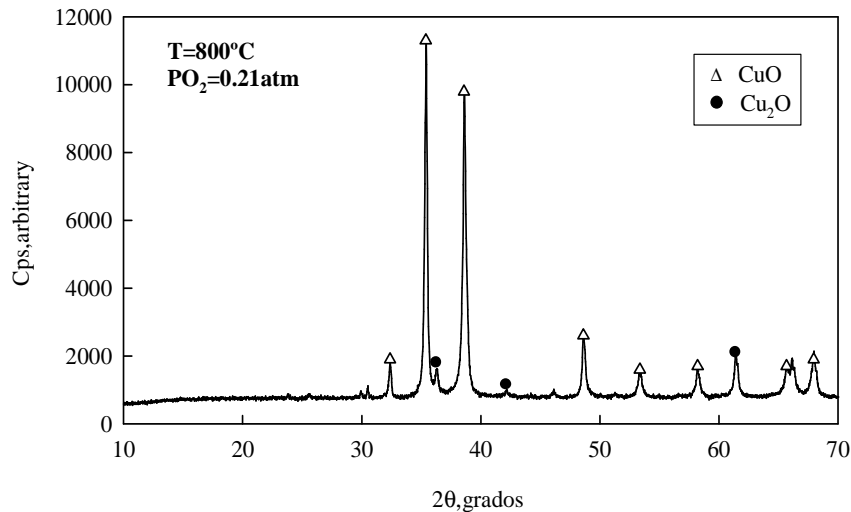


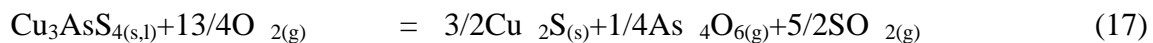
Figura 16. Difractograma de muestra parcialmente reaccionada a una concentración de oxígeno de 0.21 atm y temperatura de 800°C

En el difractograma de la Fig. 16 se puede observar que existen líneas principales de difracción de CuO y líneas pequeñas de Cu₂O. No se observa presencia de sulfato básico de cobre.

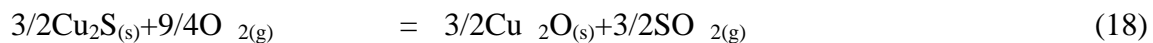
4.2.4 Etapas de oxidación de la enargita

En base a los resultados antes mencionados, las siguientes reacciones secuenciales de oxidación de la enargita en las regiones discutidas se pueden formular para las temperaturas de estudio:

Primera región



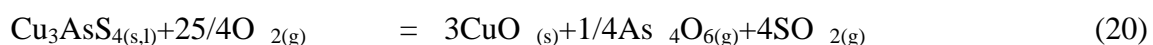
Segunda región



Tercera región



Reacción global



La reacción (17) propone que la oxidación de la enargita es una secuencia de reacciones (enargita → tenantita → calcosina) que explicaría la eliminación del arsénico desde la enargita por la oxidación/volatilización produciendo calcosina como el único producto sólido [29-32].

De acuerdo a la Fig. 14, la eliminación del arsénico desde la enargita mediante la tostación oxidante, de acuerdo a la reacción (17), es significativamente más rápida en comparación a la eliminación en atmósfera de nitrógeno en el rango de 400 a 600°C. De los resultados discutidos en relación a las Fig. 11 y 12, es claro que la temperatura y la presión parcial de oxígeno en la fase gas son igualmente importantes para la eliminación de arsénico desde la enargita, ya que ambos afectan drásticamente la velocidad de oxidación. Además, para la eliminación del arsénico en atmósfera oxidante, la tostación de concentrados de enargita se puede llevar a cabo a temperaturas por debajo de 450°C en una atmósfera con presión parcial de oxígeno de alrededor o menos que 0.05 atm. Bajo estas condiciones, la eliminación del arsénico desde la enargita es rápida. Por otro lado, en una atmósfera de nitrógeno, la eliminación del arsénico es muy lenta a estas bajas temperaturas (<450°C).

4.2.5 Cinética de oxidación de la enargita

El estudio cinético se efectuó en el rango de temperatura 375-625°C, rango donde la enargita se encuentra en el estado sólido. Según lo observado en la Fig. 11-A, la fracción de pérdida de peso de la enargita es prácticamente lineal con respecto al tiempo a todas las temperaturas en el rango estipulado, por lo tanto, la reacción de oxidación en esta primera región ocurre a una velocidad constante. Por consiguiente, la cinética puede ser analizada por la siguiente expresión [29]:

$$\frac{dX}{dt} = -\frac{1}{W} \frac{dW}{dt} = k_{app} \quad (21)$$

o

$$X = k_{app} t \quad (22)$$

En estas ecuaciones, X es la fracción convertida, l es la pérdida de peso de la muestra a tiempo t y ΔW_{\max} es la pérdida de peso correspondiente a la descomposición teórica de la muestra de acuerdo a la reacción (17). k_{app} es la constante cinética aparente para la reacción (17). Por lo tanto, los datos experimentales de fracción de pérdida de peso fueron convertidos a datos de fracción convertida. La constante cinética aparente es una función de la presión parcial de oxígeno^[33], y está expresada por la siguiente ecuación:

$$k_{app} = k' P_{O_2}^m \quad (23)$$

donde k' es la constante de velocidad intrínseca y m es el orden de reacción con respecto a la presión parcial de oxígeno.

La dependencia de la temperatura con respecto a la constante de velocidad intrínseca es comúnmente expresada por la ecuación de Arrhenius:

$$k' = k_0 e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (24)$$

Al utilizar las ecuaciones (23) y (24), y reemplazándolas en la ecuación (22) se obtiene la expresión general siguiente:

$$X = k_0 (P_{O_2})^m e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} t \quad (25)$$

donde k_0 es el factor pre-exponencial, E_a es la energía de activación, R es la constante de los gases y T es la temperatura absoluta.

Los datos experimentales correspondientes a la fracción convertida (X) para cada temperatura se graficaron en función del tiempo. La Fig. 17 muestra las rectas obtenidas para una concentración de oxígeno de 0.05 atm. Se puede observar que las rectas ajustan muy bien a los

datos experimentales ya que los coeficientes de correlación están todos por sobre el valor de 0.995. Estos resultados indicarían que la ecuación cinética dada por la ecuación (22) describe muy bien la velocidad de descomposición de la enargita en un ambiente oxidante.

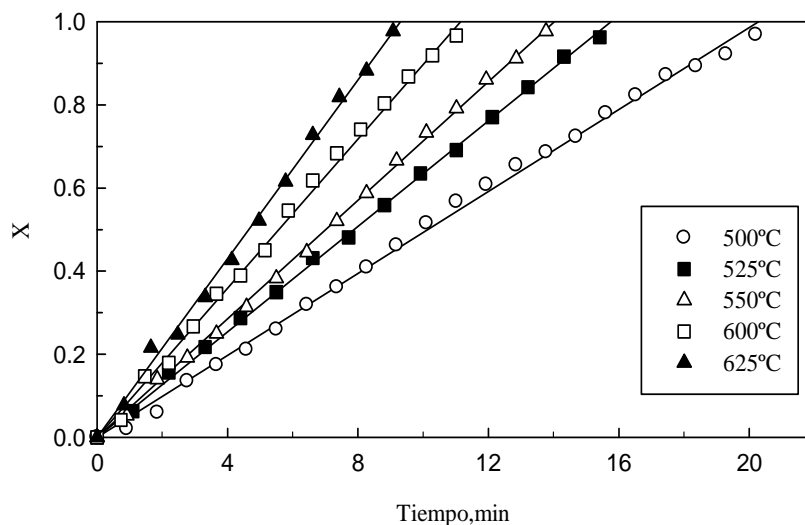


Figura 17. Fracción convertida (X) de la enargita para una concentración de 0.05 atm de oxígeno

La Tabla III resume los valores de las constantes de velocidad para el resto de temperaturas (mostradas en la Fig. 11-A).

Tabla III. Constantes de velocidad para la primera etapa de la oxidación de enargita

T, °C	1000/T, 1/K	k_{app}	$-\ln k_{app}$
375	1.543	1.67×10^{-4}	8.697
400	1.486	2.59×10^{-4}	8.259
450	1.383	4.61×10^{-4}	7.681
500	1.294	8.00×10^{-4}	7.130
550	1.215	1.15×10^{-3}	6.768
600	1.145	1.42×10^{-3}	6.557

Por otro lado, el orden de reacción m de la ecuación (25) y (23) fue calculado de las pendientes mostradas en la Fig. 18. Luego, los cuatro valores de las pendientes (k_{app}) fueron utilizados para dibujar el gráfico de la dependencia de k_{app} con P_{O_2} , como se muestra en la Fig. 19. El resultado fue una relación lineal con un R^2 igual a 0.998 y una pendiente igual a 1. Este orden de reacción m sugiere que la cinética de descomposición de la enargita es de primer orden con respecto a la concentración de oxígeno.

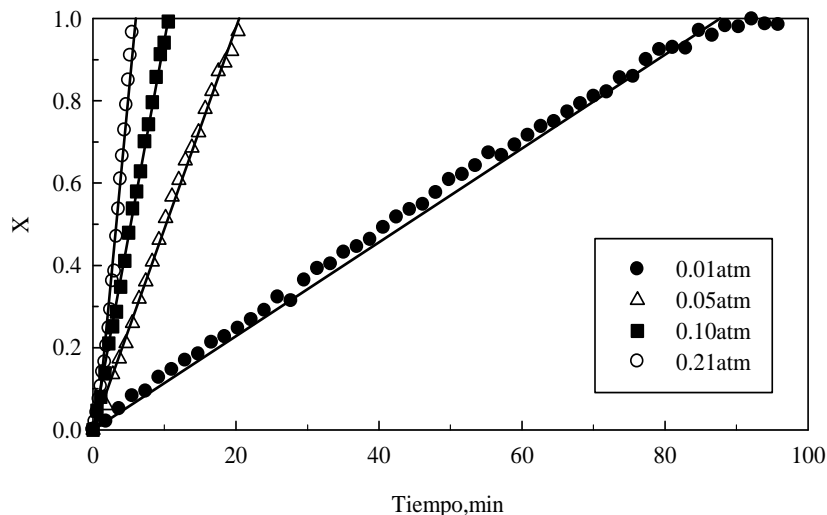


Figura 18. Cinética de descomposición de la enargita a para una temperatura de 500°C

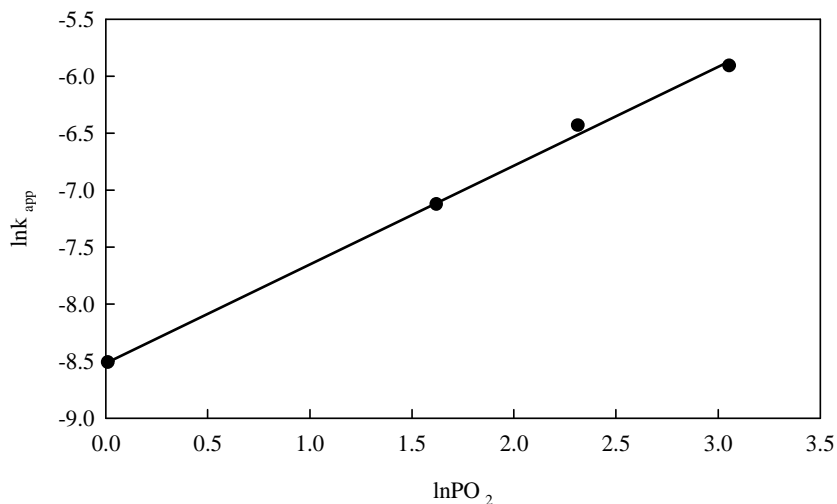


Figura 19. Dependencia de la constante aparente de velocidad con respecto a la concentración de oxígeno a una temperatura de 500°C

Las constantes de velocidad intrínseca k' fueron calculadas y posteriormente utilizadas para dibujar el gráfico de Arrhenius que se muestra en la Fig. 20. Se puede observar en esta figura que existe un excelente ajuste lineal ($R^2=0.989$). La energía de activación calculada fue de 35.6 kJ/mol para el rango de temperatura entre $500-625^\circ\text{C}$, el cual es un típico valor que representa el control por reacción química.

Así, la cinética de oxidación de la enargita en un ambiente de oxígeno puede ser representado por la siguiente expresión:

$$X = (41.6 \times 10^{-3}) P_{\text{O}_2} \left[\exp\left(-\frac{35.6}{RT}\right) \right]$$

donde $R=8.3144$ kJ mol $^{-1}$ K $^{-1}$, $T=\text{K}$, $P_{\text{O}_2}=\text{kPa}$, $t=\text{segundos}$ y la constante 41.6×10^{-3} está dada en $\text{kPa}^{-1} \text{seg}^{-1}$. Esta constante fue calculada mediante la obtención del factor pre-exponencial (k_0) proveniente de la intersección entre el eje del $10^3/T, \text{K}^{-1}$ a ordenada y la recta de la Fig. 20.

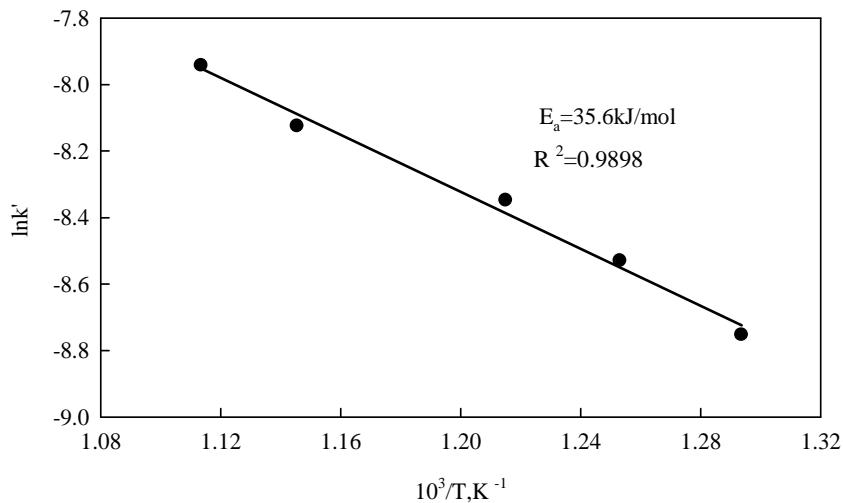


Figura 20. Gráfico de Arrhenius para la descomposición de la enargita

4.3. Comportamiento de estibina en ambiente oxidante

El estudio de la oxidación de estibina se efectuó en el rango de temperaturas bajas (300 a 500°C) y altas (700 a 1200°C).

4.3.1 Efecto de la temperatura en la oxidación de Sb_2S_3 en el rango 300-500°C

Los resultados del efecto de temperatura en el rango de 300 a 500°C se muestran en la Fig. 21. En esta figura, se observa la fracción de pérdida de peso usando estibina con un tamaño de partícula promedio de 90.5 μm y una concentración de oxígeno de 0.21 atm. Se muestra que la fracción de pérdida de peso se incrementa hasta un máximo valor de 0.141, indicando que la cinética de oxidación de estibina. Así, la máxima pérdida de peso ocurre a los 64 minutos a un efecto de la temperatura es preponderante sobre la cinética de oxidación de estibina. Así, la máxima pérdida de peso ocurre a los 18 minutos a 500°C y a los 64 minutos a 300°C. Este tipo de dependencia de la temperatura es típicamente encontrada en los sistemas donde ocurre una oxidación y donde el control es por reacción química en la superficie. También se puede observar en la Fig. 21 que a temperaturas cercanas a 300°C, la velocidad de oxidación de la estibina no es significativa.

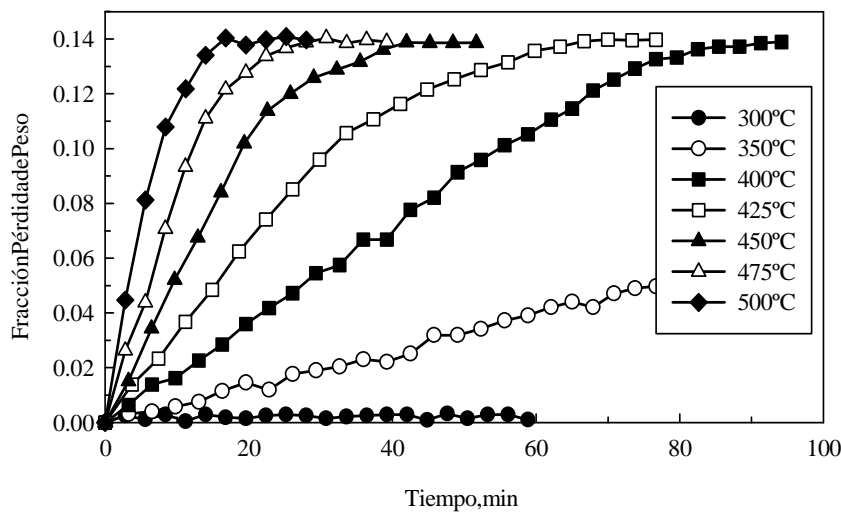


Figura 21. Efecto de la temperatura sobre la velocidad de oxidación de la estibina

4.3.2 Efecto de la concentración de oxígeno en el rango 300-500°C

La Fig. 22 muestra las curvas de fracción de pérdida de peso para diferentes concentraciones de oxígeno (0.01, 0.05, 0.10 y 0.21 atm) a una temperatura de 450°C y un tamaño de partícula promedio de 90.5 μm . Se puede observar que la concentración de oxígeno influye

notablemente en la velocidad de oxidación de la estibina ya que para una concentración de 0.01 y 0.21 atm de oxígeno, la máxima fracción de pérdida de peso se obtiene a los 240 minutos y 43 minutos, respectivamente.

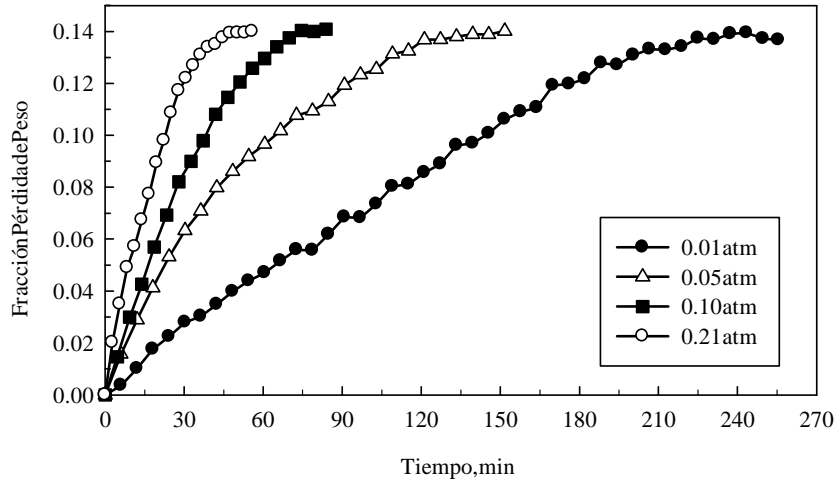


Figura 22. Efecto de la concentración de oxígeno sobre la oxidación de estibina

4.3.3 Efecto del tamaño de partícula

Se estudió el efecto del tamaño de partícula sobre la velocidad de oxidación de estibina mineral. Los experimentos se llevaron a cabo utilizando tres tamaños de partículas promedio de 90.5, 64 y 45.5 μm a una temperatura de 450°C y 0.21 atm de oxígeno. La Fig. 23 muestra el efecto de los tres tamaños de partículas sobre la cinética de oxidación de la estibina.

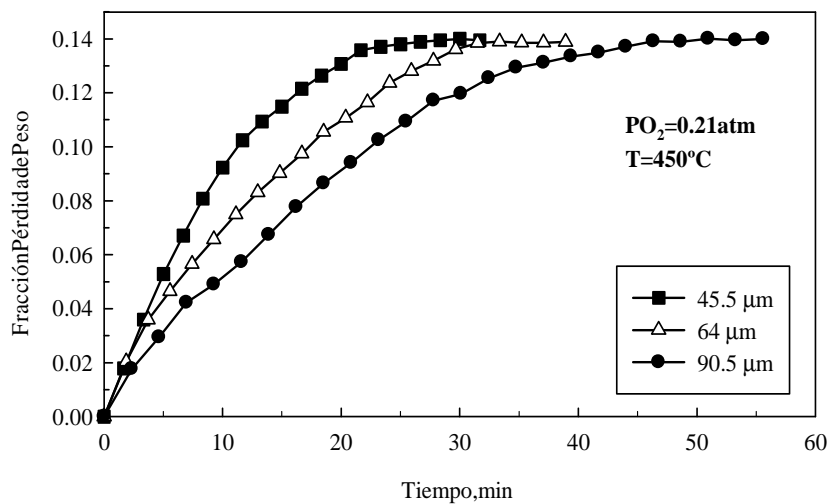


Figura 23. Efecto del tamaño de partícula sobre la oxidación de Sb_2S_3

Se puede observar que para un tamaño promedio de 90 .5 μm , la pérdida de peso para una reacción completa se consigue a los 44 minutos, mientras que con el menor tamaño (45.5 μm), se consigue a los 26 minutos. El incremento en la velocidad de oxidación de estibina se debe al aumento del área interfacial de la partícula.

4.3.4 Identificación de productos de reacción

Se ha observado en todas las curvas de fracción de datos experimentales que llegan hasta un máximo valor de pérdida de peso (Fig. 21, 22 y 23) que los datos experimentales llegan hasta un máximo valor de 0.141. La fracción teórica de pérdida de peso de estibina para oxidarse completamente a Sb_2O_3 tiene un valor de 0.141 (basado en reacción 13). Para corroborar la formación de Sb_2O_3 , se obtuvo una muestra parcialmente reaccionada a un tiempo de 18 minutos en las mismas condiciones experimentales de 0.21 atm de O_2 y 450°C . La Fig. 24 muestra el resultado del análisis de rayos-X donde se observan líneas de difracción de estibina con líneas de Sb_2O_3 . Estos resultados confirman la formación de trióxido de antimonio según la Reacción 13.

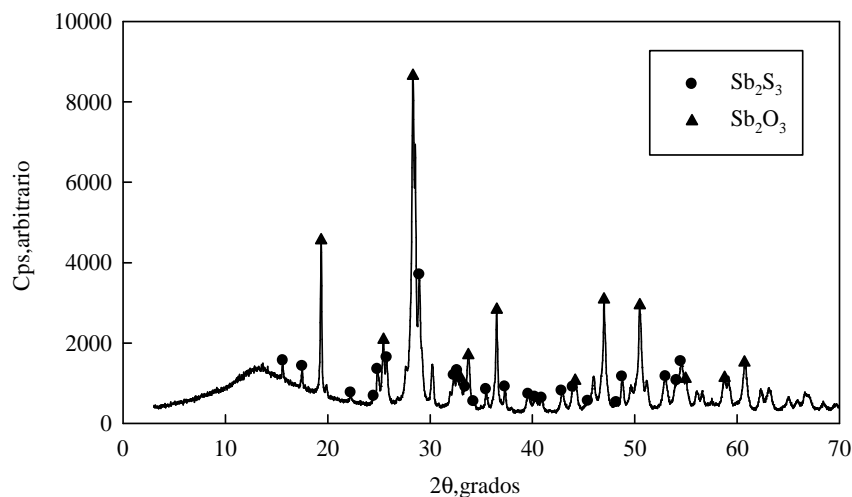


Figura 24. Difractograma de la muestra de estibina obtenida a 18 minutos de reacción

Padilla et al. [22] también realizaron un estudio no-isotérmico de la volatilización de estibina en una atmósfera con aire. Encontraron que la oxidación de estibina a valentinita se produce hasta los 469°C , corroborado por picos exotérmicos que se producen a la temperatura indicada.

4.3.5 Cinética de oxidación de la estibina

El análisis cinético de la oxidación de estibina se realizó en el rango de temperaturas 350-500°C. En este rango de temperatura, la oxidación de la estibina ocurre en el estado sólido. La dependencia significativa de la temperatura sobre la oxidación de la estibina (ver Figura 21) sugiere que el control es por reacción química. Asumiendo este control, la ecuación de velocidad para la reducción de partículas esféricas de estibina con radio inicial r_0 para una ecuación cinética de primer orden está representada por la siguiente expresión:

$$1 - (1 - X)^{1/3} = k_{app} t \quad (26)$$

donde X es la fracción convertida del sólido reactante, k_{app} es la constante cinética aparente para la Reacción (13) y t es el tiempo. La constante cinética aparente es una función de la presión parcial de oxígeno y es inversamente proporcional al radio inicial de la partícula, y está expresada por la siguiente ecuación [33]:

$$k_{app} = \frac{k' P_{O_2}^m}{r_0} \quad (27)$$

donde k' es la constante de velocidad intrínseca y m es el orden de reacción con respecto a la presión parcial de oxígeno.

Los datos de fracción de pérdida de peso de la oxidación de estibina en el rango de temperatura de 350-500°C mostrados en la Fig. 21 fueron transformados a datos de fracción convertida. La Fig. 25-A muestra la fracción convertida (X) de Sb_2S_3 para producir Sb_2O_3 en función del tiempo para un rango de temperaturas entre 350 y 500°C y con un tamaño promedio de partícula de 90.5 μm , y la Fig. 25-B muestra un gráfico de $1 - (1 - X)^{1/3}$ en función del tiempo para los datos experimentales de conversión. Se puede observar que las rectas ajustan bien los datos experimentales ya que sus coeficientes de correlación están sobre un valor de 0.98, indicando la aplicabilidad de la ecuación (26).

La Tabla IV muestra los valores de las constantes de velocidad para el rango de temperaturas entre 350 a 500°C.

Tabla IV. Constantes de velocidad para la oxidación de estibina

T, °C	1000/T, K ⁻¹	k _{app} × 10 ⁵
350	1.605	2.5
400	1.486	9.0
425	1.433	16.0
450	1.383	26.0
475	1.337	45.0
500	1.294	76.0

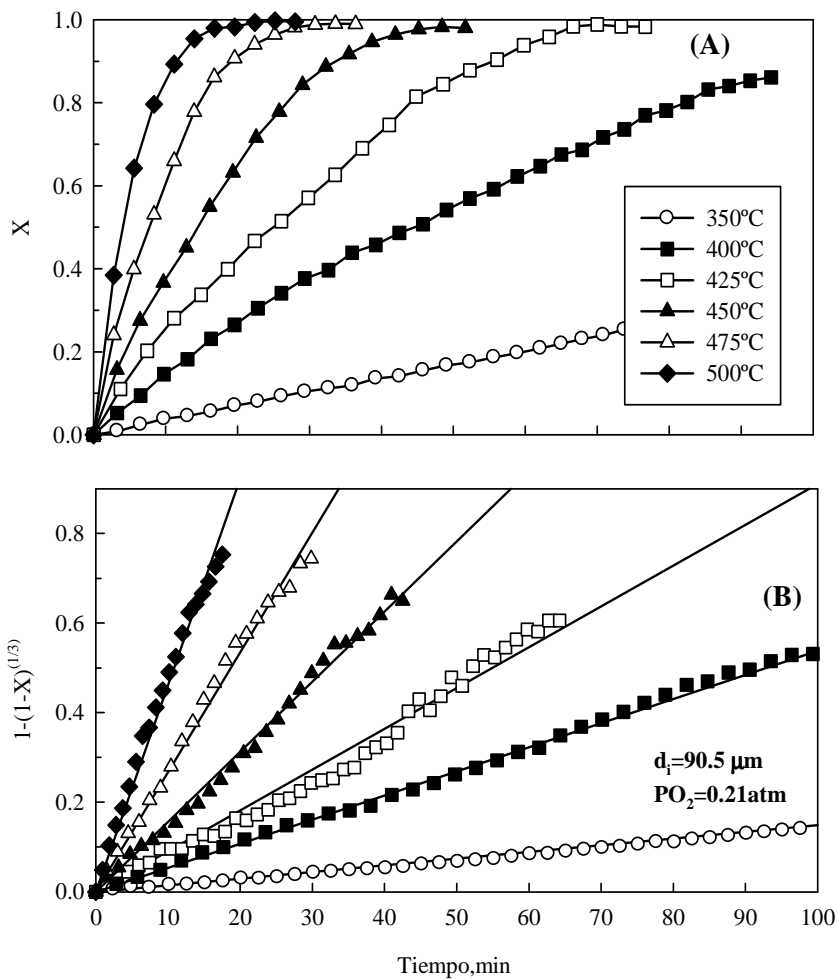


Figura 25. Cinética de oxidación de la estibina para diferentes temperaturas para (A) Fracción convertida X y (B) Modelo cinético

El orden de reacción m de la ecuación (27) fue calculado usando los datos mostrados en las Fig. 26-A y 26-B. Se hacen notar que en la Fig. 26-B las rectas obtenidas tienen una correlación sobre 0.98 (excepto la curva obtenida a 0.01 atm de O_2 , $R^2=0.96$), el cual es una indicación de buena ajuste lineal con respecto a la concentración de oxígeno.

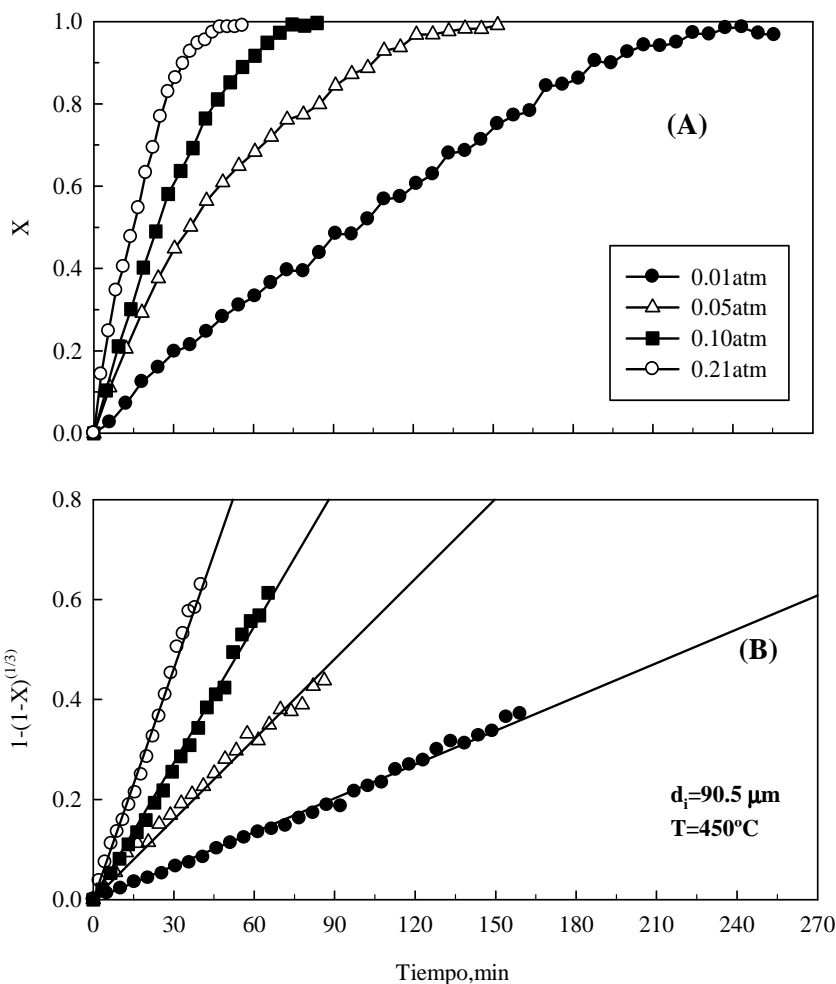


Figura 26. Cinética de oxidación de la estibina por a diferentes concentraciones de oxígeno. (A) Gráfico fracción convertida, X (B) Modelo aplicado

De las rectas de la Fig. 26-B se obtuvieron los valores de las pendientes (k_{app}) los cuales se usaron para graficar la Fig. 27. Se puede observar en esta figura un ajuste lineal con un coeficiente de correlación de 0.98 y una pendiente igual a $\frac{3}{5}$.

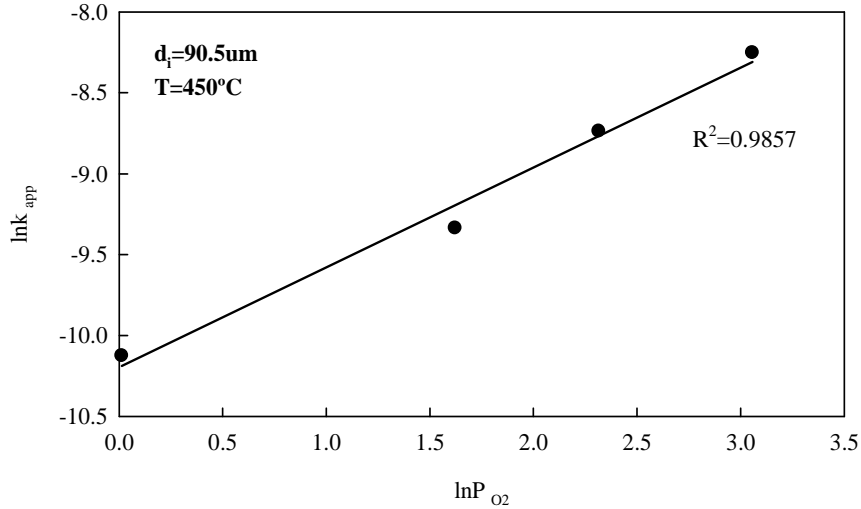


Figura 27. Dependencia de la constante aparente k_{app} con respecto a la concentración de oxígeno

Por otra parte, para una cinética controlada por reacción química, k_{app} variaría en forma inversa con respecto al radio inicial de la partícula tal como lo indica la expresión (27). Para verificar esta dependencia, se tomaron los datos de la Fig. 23, para construir la Fig. 28 y luego la Fig. 29. Se observa en esta figura una buena dependencia lineal de los datos ($R^2=0.98$), el cual corrobora el modelo cinético utilizado.

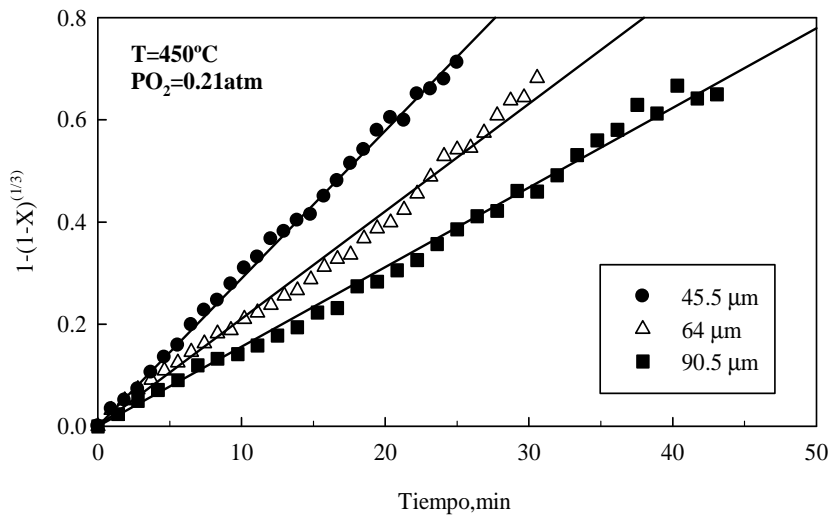


Figura 28. Cinética de oxidación de la estibina para varios tamaños de partícula a condiciones de $T=450^\circ C$ y $P_{O_2}=0.21 atm$

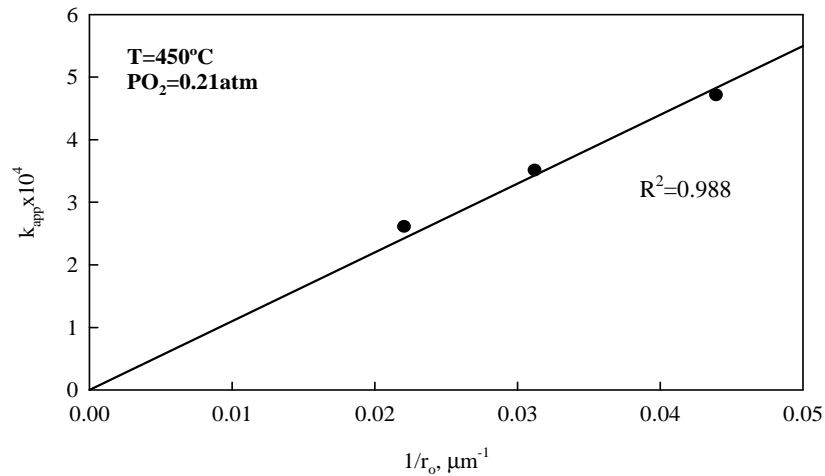


Figura 29. Dependencia de la constante de velocidad aparente sobre la inversa del tamaño de partícula inicial en la oxidación de la estibina

Luego se calcularon las constantes de velocidad intrínsecas para posteriormente utilizarlas en la construcción del gráfico de Arrhenius que se muestra en la Fig. 30. En esta figura se obtuvo el valor del coeficiente de correlación el cual fue de 0.997 e indicaría un excelente ajuste de las constantes cinéticas con respecto a la temperatura. El valor de la energía de activación fue de 90.4 kJ/mol, el cual es el típico valor encontrado en un proceso bajo control por reacción química.

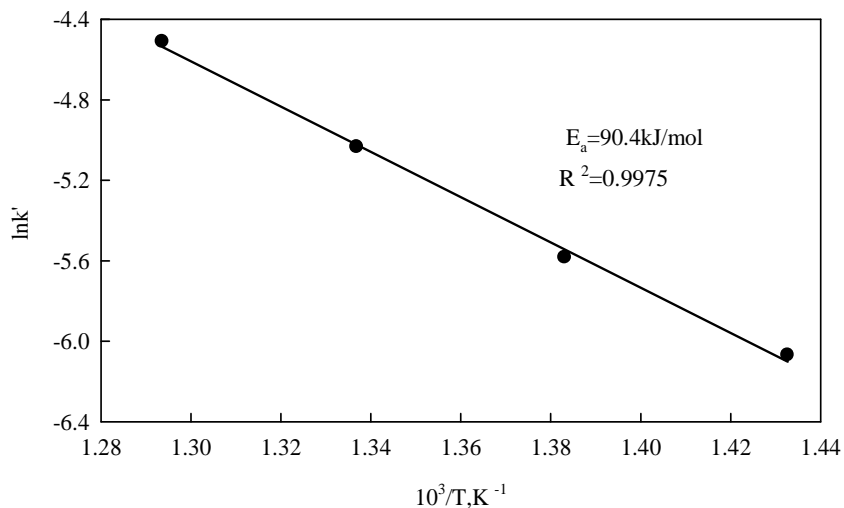


Figura 30. Gráfico de Arrhenius para la oxidación de la estibina

Por lo tanto, la expresión que representa la cinética de oxidación de la estibina está dada como sigue:

$$1 - (1 - X)^{1/3} = \left\{ 1.34 \times 10^4 \right\} \text{EXP} \left(\frac{-90.4}{RT} \right) \left[\frac{P_{O_2}^{3/5}}{r_0} \right] t$$

donde $R=8.3144 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $T=\text{K}$, $P_{O_2}=\text{kPa}$, $r_0=\mu\text{m}$, $t=\text{segundos}$ y la constante 1.34×10^4 está dada en $\text{kPa}^{-1} \text{ seg}^{-1} \mu\text{m}$.

4.3.6 Oxidación de la estibina sobre 700°C

Se estudió la velocidad de oxidación de la estibina en un rango de temperatura entre 700-1200°C a una concentración de oxígeno de 0.21 atm usando reactivo estibina pro-análisis (sintética). La Fig. 31 muestra la fracción de pérdida de peso de la muestra en función del tiempo para las diferentes temperaturas. Se puede observar que las curvas obtenidas en el rango de 700 a 1000°C tienen un comportamiento similar entre ellas a medida que se incrementa el tiempo hasta llegar a un valor de fracción de pérdida de peso constante. Por otro lado, las curvas obtenidas a temperaturas sobre 1000°C presentan pendientes antes de llegar al valor constante de fracción en peso, evidenciando diferencias en los mecanismos de oxidación entre temperaturas altas y bajas. Por lo anterior, se estudiará en forma separada estos dos rangos de temperatura.

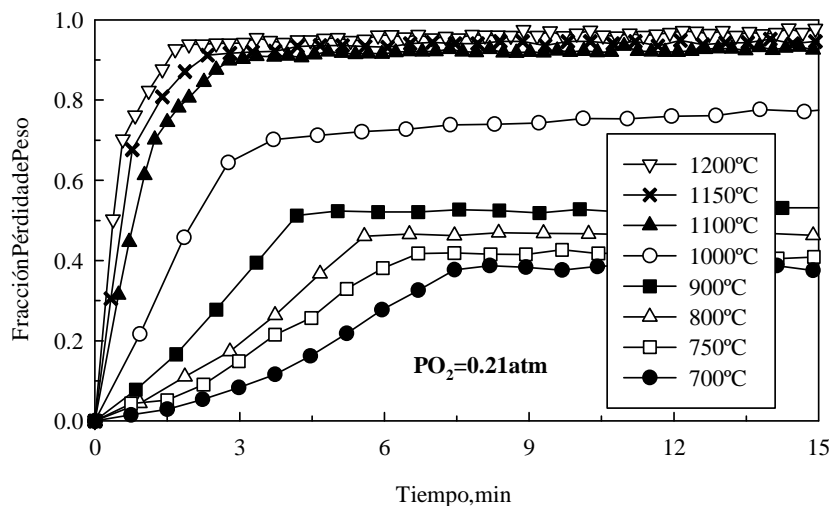


Figura 31. Comportamiento de la estibina en ambiente oxidante para temperaturas sobre los 700°C

Según la Fig. 31, las curvas de pérdida de peso obtenidas a 700, 750, 800 y 900°C llegan hasta un valor constante de fracción en peso de 0.38, 0.42, 0.46 y 0.52, respectivamente. Con el objetivo de conocer el mecanismo de oxidación de la estibina, se analizaron muestras parcialmente reaccionadas (a 800°C) a tiempos de 1, 2, 4.5 y 10 minutos. Los difractogramas de estas muestras se muestran en la Fig. 32.

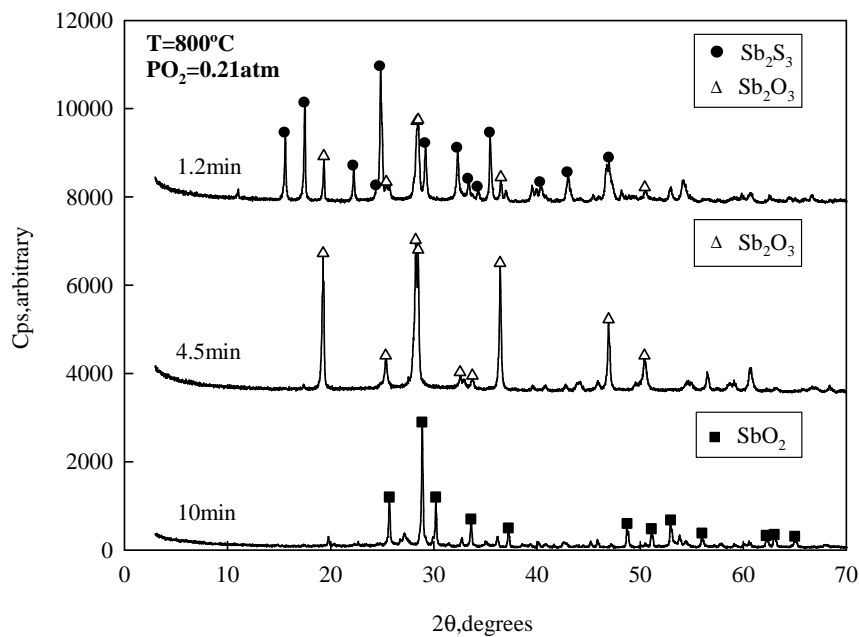
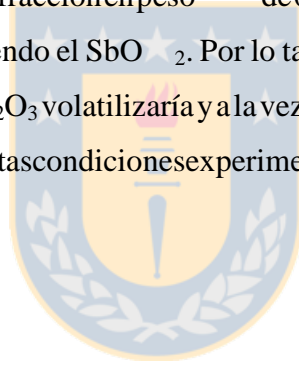


Figura 32. Difractogramas de muestras parcialmente reaccionadas de estibina a diferentes tiempos de reacción para una $T=800^{\circ}\text{C}$ y $P_{\text{O}_2}=0.21\text{atm}$

Para un tiempo de 1.2 minutos se evidencian líneas de difracción de estibina, como también de valentinita demostrando el proceso de oxidación. Para el difractograma obtenido a los 4.5 minutos se identifica la estibina, sino solamente valentinita (Sb₂O₃). Por último, a los 10 minutos, solo existen líneas de difracción de cervantita (SbO₂). En base a la Reacción 13, el mecanismo de oxidación de la estibina viene dado por la formación de valentinita con la consecutiva oxidación y formación de cervantita (Reacción 14). La oxidación global de la estibina para formar cervantita da un valor de fracción en peso de 0.094. Por ello, esta oxidación es corroborada mediante los difractogramas anteriores (Fig. 32). Sin embargo, las fracciones en peso no concuerdan con el valor teórico estipulado (0.091) ya que son mayores y se incrementan con la temperatura. Este comportamiento de la estibina en ambiente oxidante

fue descrito anteriormente por Padilla, Ramirez y Ruiz^[22], quienes explicaron que se podría deber a dos posibles factores: que la velocidad de volatilización de la valentinita producida sea más rápida que la velocidad de oxidación, o que el compuesto formado (SbO_2) forme una capa impermeable a la volatilización del Sb_2O_3 . Para dilucidar este comportamiento, se realizaron experimentos con valentinita a una concentración de oxígeno de 0.21 atm y entre un rango de temperaturas de 700-900°C. La Fig. 33 muestra las curvas de pérdida de peso de valentinita en función del tiempo como también el difractograma obtenido a una temperatura de 800°C y correspondiente a un tiempo de 12 minutos.

Basándose en la curva obtenida a 800°C, se observa que llega a un valor de fracción de pérdida de peso máxima de 0.32. La Fig. 33-B muestra que en aquel valor el compuesto presente es la cervantita. En base a la Reacción 14, la valentinita al oxidarse y producir el SbO_2 , tiene una ganancia de masa equivalente a una fracción en peso de 0.055, pero en esta prueba ocurrió lo contrario (volatilización) produciendo el SbO_2 . Por lo tanto, con estos resultados se puede indicar que probablemente el Sb_2O_3 volatilizaría y a la vez se oxidaría hasta que se forma la capa de SbO_2 el cual no es volátil a estas condiciones experimentales.



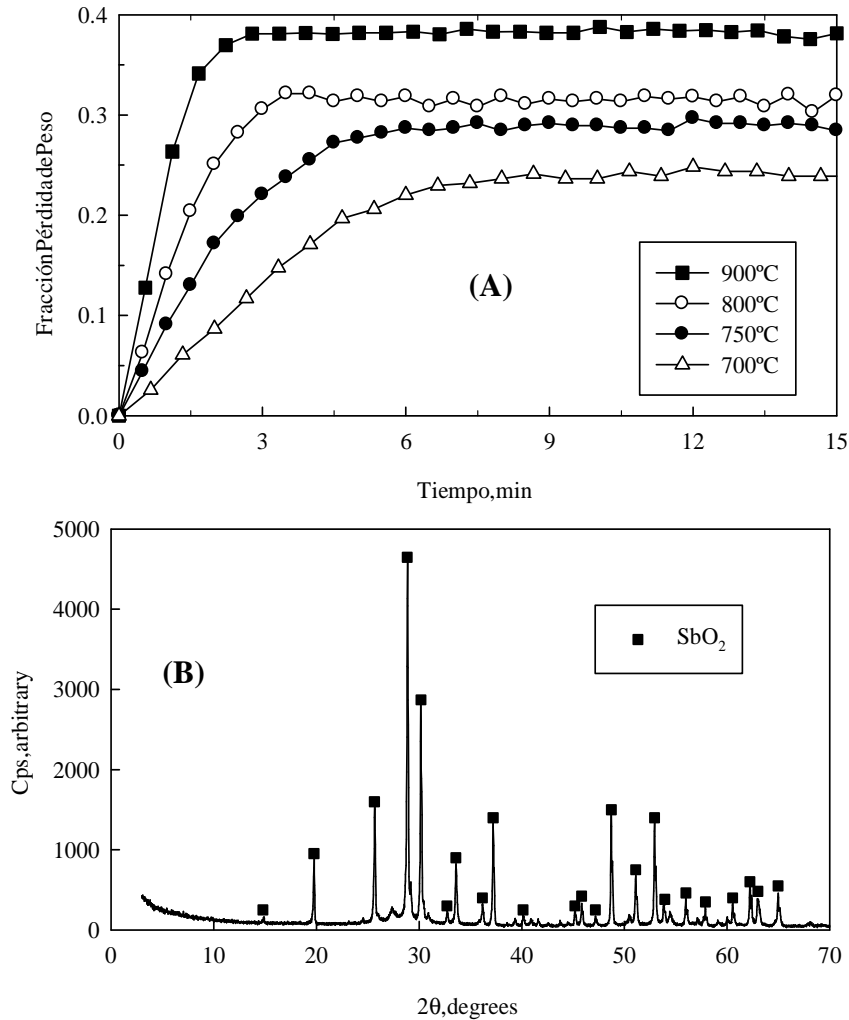


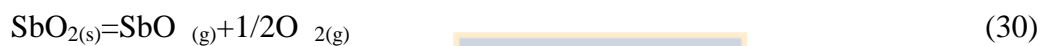
Figura 33. (A) Cinética de oxidación de valentinita a diferentes temperaturas (B) Difractograma correspondiente a una temperatura de 800°C

Por otro lado, los compuestos gaseosos de antimonio que podrían volatilizar son el $\text{SbO}_{(g)}$ y $\text{Sb}_4\text{O}_{6(g)}$ (basado en datos termodinámicos de la literatura [25-26, 34]). En base a lo anterior, las ecuaciones (28) y (29) representan el cambio de fase y descomposición de la valentinita. Además, se agregan las constantes de equilibrio de cada reacción para una temperatura de 800°C.



Con respecto a los valores de las constantes de equilibrio, el que corresponde a la Reacción 28 es mucho mayor en comparación al valor obtenido en la Reacción 29, indicando que el Sb_2O_3 volatilizaría como Sb_4O_6 .

Por otro lado, comparando las curvas de pérdida de peso de oxidación de la estibina obtenidas a 700, 750 y 900°C (Fig. 31) y las obtenidas con la valentinita (Fig. 33-A), la cantidad volatilizada de Sb_2O_3 (como Sb_4O_6 según trabajo termodinámico anterior) se incrementa con la temperatura. Así, a 700°C se volatiliza una fracción en peso de 0.24 y a 900°C, un 0.38. Este incremento se debería posiblemente a la descomposición térmica que sufre el SbO_2 ^[22], el cual viene representado por la Reacción 30. Al volatilizar el SbO_2 , mayor cantidad de valentinita se oxidaría con el propósito de mantener el equilibrio químico.



Con respecto a las curvas obtenidas a temperaturas sobre los 1000°C (ver Fig. 31), éstas llegan a un valor de fracción en peso de 0.92, sobrepasando este valor a medida que se incrementa la temperatura, y así evidenciando la casi completa volatilización del antimonio, caso contrario a las curvas observadas entre 700-900°C. También se observa un cambio de pendiente bien definido a una velocidad más lenta al cual se produce entre los 0.7 y 1.5 minutos después del inicio de la oxidación en comparación a las pendientes observadas a temperaturas bajas (<1000°C). Con el fin de dilucidar la formación de algún compuesto intermedio, se analizaron muestras parcialmente reaccionadas por la técnica de DRX correspondiente a la curva obtenida a 1100°C (ver Fig. 31). La Fig. 34 muestra tres difractogramas los cuales representan los tiempos de reacción de 0.5, 1 y 1.7 minutos.

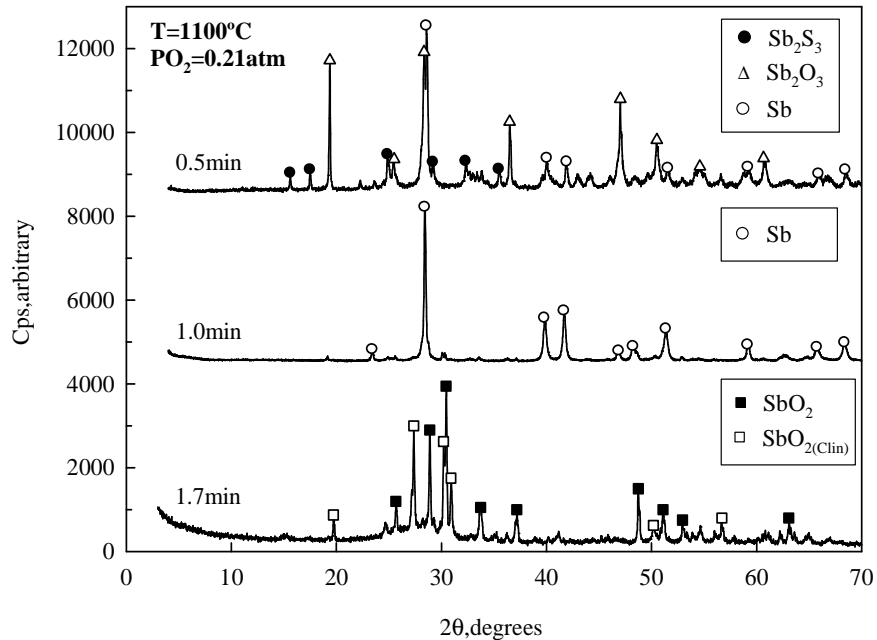


Figura 34. Difractogramas correspondientes a las etapas de oxidación de estibina a 1100°C y 0.21 atm de O_2

El difractograma obtenido a los 0.5 minutos muestra líneas de difracción fuertes de Sb_2O_3 y Sb , y con menor intensidad, Sb_2S_3 . Mientras que a 1.0 minutos, se observan líneas de difracción de antimonio. Luego, a los 1.7 minutos, en el difractograma se identifican los compuestos volátiles cervantita y clinocervantita. Estos resultados indican que a temperaturas sobre 1000°C , la estibina se oxidaría para producir valentinita, en conjunto con la descomposición de ésta para producir antimonio metálico, y luego el antimonio se oxidaría para formar SbO_2 y clinocervantita. En base a lo anterior, se podría deducir que la velocidad de oxidación del antimonio fue más lenta que la velocidad de descomposición de la valentinita.

El cálculo teórico de fracción de pérdida de peso que representa la oxidación de la estibina para obtener antimonio metálico tiene un valor de 0.72, y como se observan en las curvas de la Fig. 31 (para $T > 1000^{\circ}\text{C}$), el cambio de pendiente en donde ocurriría la completa formación de antimonio, es justamente en aquel valor teórico.

4.3.7 Efecto de la concentración de O_2 para temperaturas por debajo de $1000^\circ C$

La Fig. 35 muestra las curvas de pérdida de peso de estibina en función de la concentración de oxígeno para una temperatura de $800^\circ C$. Se observa un efecto preponderante de la concentración de oxígeno sobre la velocidad de oxidación de Sb_2S_3 y fracción volatilizada ya que la fracción en peso constante característica de estas curvas, para una concentración de 0.01 atm se alcanza a los 28 minutos con un valor de fracción en peso de 0.88, mientras que a 0.21 atm de oxígeno, se llega a la fracción en peso constante a los 5 minutos con un valor en fracción de 0.42.

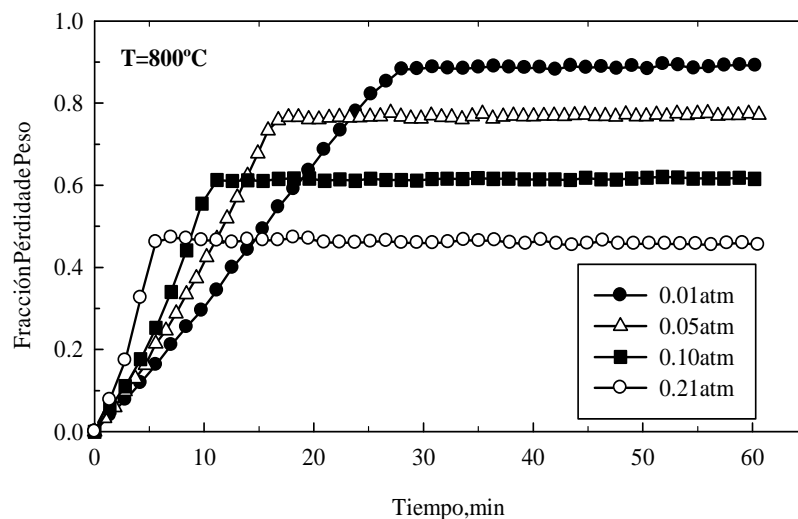


Figura 35. Oxidación de estibina a diferentes concentraciones de oxígeno a $800^\circ C$

El incremento en la velocidad de volatilización de la valentinita en conjunto con la disminución de la fracción volatilizada se debe al aumento de la oxidación de valentinita a medida que se incrementa la concentración de oxígeno, llevando a producir una mayor cantidad de SbO_2 , disminuyendo la cantidad volatilizada de valentinita.

4.3.8 Efecto de concentración O_2 para temperaturas por encima de $1000^\circ C$

La Fig. 36 muestra las curvas de fracción de pérdida de peso de estibina para las diferentes concentraciones de oxígeno a una temperatura de $1100^\circ C$. En esta figura se identifican dos pendientes las cuales se cruzan en un valor de fracción de pérdida de peso de aproximadamente 0.72. Además, para todas las concentraciones de oxígeno, a medida que se incrementa la

concentración de oxígeno en la atmósfera, las pendientes se hacen más elevadas. Por otro lado, al disminuir la concentración de oxígeno, la fracción de pérdida de peso aumenta. Así, para una presión de oxígeno de 0.01 atm, la fracción de pérdida de peso fue cercana a 0.99, mientras que para 0.21 atm, el valor de fracción de pérdida de peso fue de 0.91.

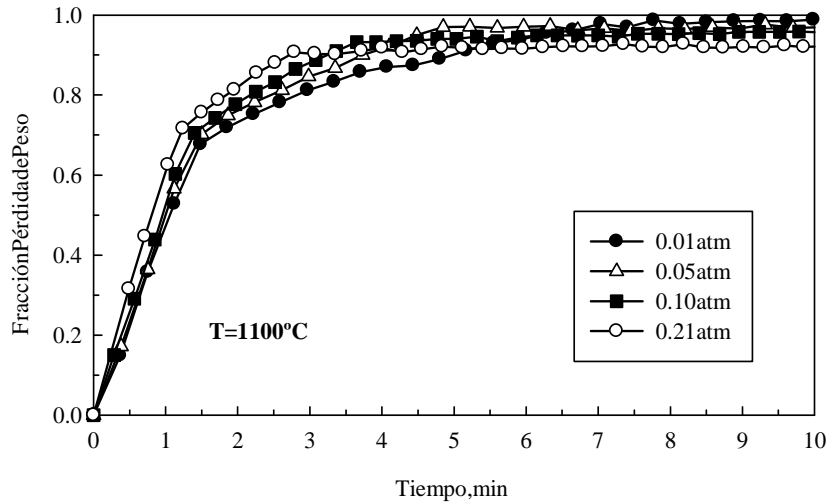


Figura 36. Oxidación de estibina a diferentes concentraciones de oxígeno a 1100°C

Para dilucidar el comportamiento de la oxidación de Sb_2S_3 a temperaturas sobre 1100°C, se obtuvieron muestras parcialmente reaccionadas a una concentración de 0.01 atm O_2 y a tiempos de 0.7, 1.3 y 2.8 minutos. La Fig. 37 muestra los difractogramas a diferentes tiempos para la mínima concentración de oxígeno (0.01 atm).

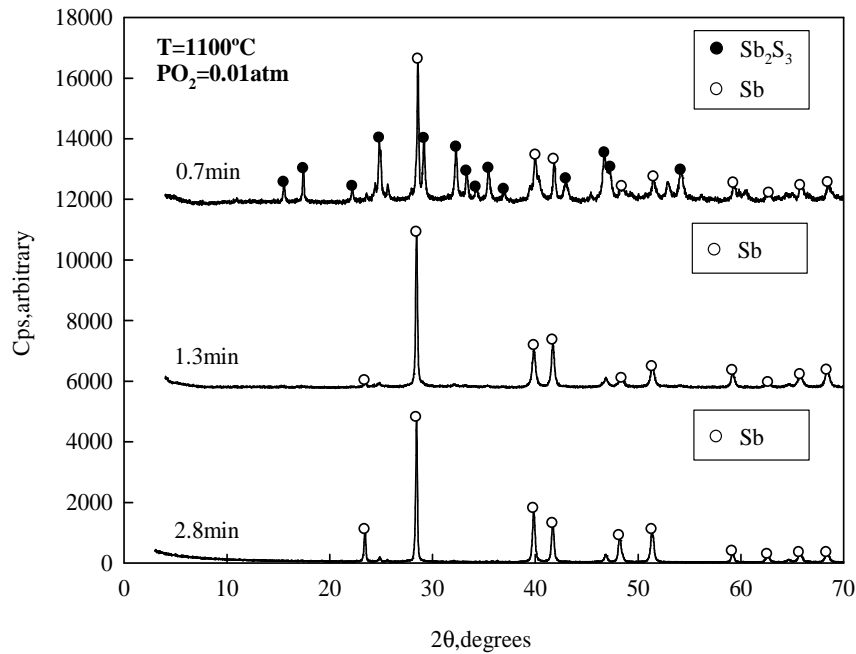


Figura 37. Difractogramas obtenidas a una concentración de 0.01 atm de oxígeno

En los primeros minutos (0.7 minutos), se identificaron la estibina y antimonio, sin presencia de algún compuesto oxidado. A tiempos de 1.3 y 2.8 minutos solo se observan líneas de difracción de antimonio, sin la presencia de estibina. Estos resultados indicarían que a una concentración baja de oxígeno (0.01 atm), la estibina no alcanzaría a oxidarse y se descompondría térmicamente para producir antimonio metálico y luego éste se volatilizaría. Este mecanismo se repite para una concentración de 0.05 atm de oxígeno.

Con relación a la concentración de 0.10 atm de oxígeno, el mecanismo de descomposición difiere con lo obtenido a 0.01 y 0.05 atm de O_2 . Esto se puede observar en la Fig. 38 la cual presenta el difractograma correspondiente a una muestra parcialmente reaccionada a 1.1 minutos y una presión de oxígeno de 0.10 atm, se observan líneas de difracción de antimonio, corroborando la descomposición térmica de la estibina, pero a los 2.2 minutos se puede observar en el difractograma líneas de difracción de antimonio, como también de valentinita. Por lo tanto, el antimonio se oxidaría a Sb_2O_3 , como también ocurriría la volatilización del Sb.

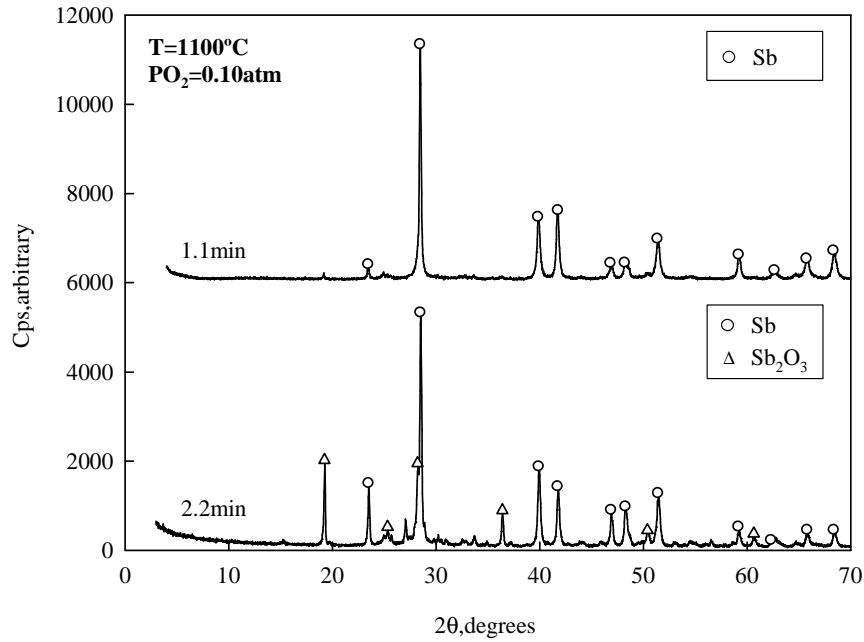


Figura 38. Difractogramas correspondientes a una concentración de 0.10 atm de oxígeno y 1100°C

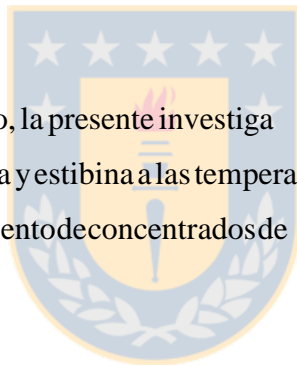
En resumen, para una temperatura elevada (1100°C) se reproducen distintos órdenes secuenciales de reacciones de oxidación de estibina los cuales están en función de la concentración de oxígeno en la atmósfera. Para presiones parciales de oxígeno de 0.01 y 0.05 atm: $Sb_2S_3 \rightarrow Sb_{(g)}$. Para 0.10 atm de oxígeno: $Sb_2S_3 \rightarrow Sb \rightarrow Sb_2O_3, Sb_{(g)}$ y para 0.21 atm de O_2 : $Sb_2S_3 \rightarrow Sb_2O_3 \rightarrow Sb \rightarrow SbO_2$ [23,35]

5. CONCLUSIONES

Del presente trabajo de Tesis, se pueden concluir los siguientes puntos:

- Mediante el análisis de las curvas de pérdida de peso de la enargita y estibina como también en el análisis de muestras representativas por DRX, se determinó el mecanismo de oxidación y/o volatilización de enargita y estibina.
- En el caso de la oxidación de enargita, para un rango de temperaturas entre 375 y 1100°C, en ambiente variable oxidante, la enargita primeramente se descompone térmicamente a tenanita con la consecutiva oxidación a calcosina y volatilización del arsénico. El producto intermedio no volátil calcosina se oxida posteriormente para producir cuprita seguida de tenorita a temperaturas elevadas, mientras que a temperaturas bajas se produce el óxido básico de cobre.
- La temperatura tiene un efecto preponderante en la oxidación de la enargita y el modelo cinético usado para representar dicha oxidación fue $X = k_1 t$, con el cual la energía de activación calculada fue de 35.6 kJ/mol.
- La velocidad de oxidación de la enargita es también fuertemente influenciada por la concentración de oxígeno. El orden de reacción con respecto a la presión parcial de oxígeno para la oxidación de la enargita fue de 0.9.
- De los resultados de la oxidación de estibina se puede concluir que para un rango de temperaturas entre 300 y 500°C, la estibina se oxida completamente para producir Sb_2O_3 . En este rango la temperatura tiene también un efecto grande en la oxidación de estibina y usando el modelo cinético de primer orden dada por $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{ap} t$ se calculó una energía de activación intrínseca de 93.6 kJ/mol.

- La presión parcial de oxígeno influye notablemente en la velocidad de oxidación de la estibina. Los resultados mostraron que el orden de reacción con respecto a la presión parcial de oxígeno tuvo un valor de 0.6; adicionalmente, la cinética de oxidación de estibina depende inversamente del tamaño de la partícula.
- La oxidación de la estibinita a temperaturas más altas (700 y 1000°C), ocurre formando valentinita. A estas altas temperaturas, la valentinita se volatiliza y/o se oxida para formar SbO_2 . La formación de SbO_2 conduce a la formación de una capa impermeable que impide la posterior volatilización de antimonio (Sb_2O_3).
- Finalmente a temperaturas mayores a 1000°C, la estibina se oxida a valentinita, luego ésta se descompone para formar antimonio metálico y consecutiva oxidación de éste para formar SbO_2 .
- En general, por lo concluido, la presente investigación aporta información básica del comportamiento de enargita y estibina a las temperaturas de procesos convencionales pirometalúrgicos de tratamiento de concentrados de cobre con contenidos de arsénico y antimonio.



6.REFERENCIAS

1. C.G. Ossandón, C.R. Fréaut, L.B. Gustafson, D.D. Lindsay and M. Zentilli, Geology of the Chuquibambilla Mine: A progress report, Economic Geology 96(2001), pp.249-270
2. S. Nakazawa, A. Yazawa and F.R.A. Jorgensen, Simulation of the removal of arsenic during the roasting of copper concentrate, Metallurgical and Materials Transactions B 30B (1999), pp.393-401
3. S. Beauchemin, T.T. Chen and J.E. Dutrizac, Behaviour of antimony and bismuth in copper electrorefining circuits, Canadian Metallurgical Quarterly 47(2008), pp.9-26
4. H.S. Sohn, Y. Fulunaka, T. Oishi, Z. Asaki and H. Y. Sohn, Kinetics of As, Sb, Bi and Pb volatilization from industrial copper matte during Ar + O₂ bubbling, Metallurgical and Materials Transactions B 35B(2004), pp.651-661
5. P. Navarro and F.J. Alguacil, Adsorption of antimony and arsenic from a copper electrorefining solution onto activated carbon, Hydrometallurgy 66(2002), pp.101-105
6. E.B. Dismukes, Trace element control in electrostatic precipitators and fabric filter, Fuel Process. Technol. 39(1994), pp.403-416
7. R.M. Winter, R.R. Mallepalli, K.P. Hellebrand and S. W. Szydlo, Determination of As, Cd, Cr and Pb species formed in a combustion environment, Combust. Sci. Technol. 101 (1994), pp.65-58
8. R.A. Jadhav and L.S. Fan, Capture of gas-phase arsenic oxides by lime: Kinetic and mechanistic studies, Environ. Sci. Technol. 35(2001), pp-794-799
9. C.L. Kusic and R.M. Nadkarni, Arsenic Metallurgy: Fundamentals and applications, R.G.Reddy et al., eds., TMS, Warrendale, PA, (1988), pp.37-349

10. E.H. Smith and E. Paredes, Arsenic Metallurgy: Fundamentals and applications, R.G. Reddy et al., eds., TMS, Warrendale, PA, (1988), pp. 145-160
11. Z. Yoshimura: Bull. Inst. Min. Metall. JPN, 1962, vol. 75, pp. 447-53
12. A.C. Secco, G. Riveros and A. Lupaschi: Thermal decomposition of enargite and phase relations in the system Cu-As-S, Copper 95, C. Diaz, C. Landolt and A. Lurashi, Eds, 1988, vol. 4, pp. 225-235
13. R. Padilla, Y. Fan and I. Wilkomirsky, Decomposition of enargite in nitrogen atmosphere, Canadian Metallurgical Quarterly (2001), pp. 335-342
14. R. Padilla, Y. Fan, M. Sánchez and I. Wilkomirsky, Arsenic volatilization from enargite concentrate, In EPD Congress 1997, Eds. B. Mishra, P.A. Warrendale, The minerals, metals and Materials Society, pp. 73-83, February (1997), USA
15. I. Mihajlovic, N. Strbac, Z. Zivkovic, R. Kovacevic and M. Stehernik, A potential method for arsenic removal from copper concentrates, Minerals Engineering 20 (2007), pp. 26-33
16. L. Yaozhong and R.W. Smith, Arsenic removal from high arsenic bearing gold sulphide concentrate, Mineral Processing of Extractive Metallurgy 113 (2004), pp. C189-191
17. L. Winkel, J. Wochele, C. Ludwig, I. Alxneit and M. Sturzenegger, Decomposition of copper concentrates at high-temperatures: An efficient method to remove volatile impurities, Minerals Engineering 21 (2008), pp. 731-742
18. A. Vartiainen, P. Taskinen and A. Jokilaakso, in H.H. Kellog International Symposium, Quantitative description of metal extraction processes, N.J. Themelis and P.F. Doby, eds, TMS, Warrendale, PA (1991), pp. 45-63

19. Z. Zivkovic, N. Strbac, D. Zivkovic, D. Grujic and B. Boyanov, Kinetics and mechanism of Sb_2S_3 oxidation process, *Thermochimica Acta* 383(2002), pp.137-143
20. Y. Hua, T. Yang and F. Zhu, Volatilization kinetics of Sb_2S_3 in stream atmosphere, *J. Mater. Sci* 19(2003), pp.619-622
21. L. Komorová, A. Holmstrom and I. Imris, Vaporization of antimony from synthetic sulphosalts, *Scand.J.Metall.* 14(1985), pp.103-112
22. R. Padilla, G. Ramirez and M.C. Ruiz, High-temperature volatilization mechanism of stibnite in nitrogen-oxygen atmospheres, *Metallurgical and Materials Transactions B* 41B (2010), pp.1284-1292
23. R. Padilla, G. Ramirez, A. Aracena and M.C. Ruiz, Volatilization of antimonite in nitrogen-oxygen atmospheres, *International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing, Meeting: 2010 TMS Annual Meeting & Exhibition*, Eds: Drelizh, J., Hwang, J. Y., Jiang, T. and Downey, J., February 16 (2010), USA
24. C.L. Kusick and R.M. Nadkarni: *Arsenic metallurgy: Fundamentals and applications*, R.G.Reddy et al., Eds., TMS, Warrendale, PA, 1988, pp.37-349
25. I. Barin, *Thermochemical data of pure substances*, Third edition, VCH Publishers, Inc., New York, USA (1995), pp.77-1427
26. A. Roine, *HSC Chemistry 5.1*, Outokumpu Research, Pori, Florida, 2002
27. P.C. Chaubal and H.Y. Sohn, Intrinsic kinetics of the oxidation of chalcopyrite particles under isothermal and nonisothermal conditions, *Metallurgical Transactions B* 17B (1986), pp. 51-60

28. J. Opitz-Coutureau, A. Fielicke, B. Kaiser and K. Rademann, Antimony and bismuth oxide cluster ions, *Physical Chemistry Chemical Physics* (2001), pp. 3034-3041
29. R. Padilla, A. Aracena and M.C. Ruiz, Reaction mechanism and kinetics of enargite oxidation at roasting temperatures, *Metallurgical and Materials Transactions B* 43B (2012), pp. 1119-1126
30. R. Padilla, A. Aracena and M.C. Ruiz, Decomposition/Volatilization of enargite in nitrogen-oxygen atmosphere, International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing, Meeting: 2010 TMS Annual Meeting & Exhibition, Eds: Drelizh, J., Hwang, J. Y., Jiang, T. and Downey, J., February 16 (2010), USA
31. R. Padilla, A. Aracena and M.C. Ruiz, Oxidation-volatilization of enargite and stibnite at roasting/smelting temperatures, *Copper 2010*, Eds: Kropke, M. and Zuchowski, J., June 9 (2010), Germany
32. R. Padilla, A. Aracena and M.C. Ruiz, High temperature oxidation of enargite in nitrogen-oxygen atmospheres, 9th International Conference on Clean Technologies for the Mining Industry, Eds: Reyes, P. and Sánchez, M., April 10-12 (2011), Chile
33. J. Szekely, J.W. Evans and H.Y. Sohn, *Gas-Solid Reactions*, First edition, Academic Press, New York, USA (1976), pp. 1-101
34. L. Pankratz, *Thermodynamic properties of elements and oxide*, US Bureau of Mines, Bulletin No. 672, 1982
35. A. Aracena, M.C. Ruiz y R. Padilla, Oxidación de estibinita en atmósfera oxígeno-nitrógeno entre 300 y 1100°C, CONAMET/SAM 2012, Eds: Estay, S., Aguilar, C., Ibáñez, J.P. y Álvarez, C., Octubre 22-26 (2012), Chile

ANEXOS



Anexo N°1: Memoria de Cálculo

A.1.1 Fracción pérdida de peso

Para calcular la fracción de pérdida de peso se realiza el siguiente procedimiento:
Se utilizan los datos de peso inicial y en función del tiempo (en estas casode enargita)

Tabla A-1: Ejemplos de resultados de pérdida de peso de enargita en función del tiempo

Tiempo, seg	Peso Enargita, mg
0	46.2924
300	41.7835
600	37.2052
900	32.4232
12000	28.4606

La fracción de pérdida de peso se calcula mediante la expresión A.1

$$\Delta W = \frac{\Delta W_t}{W_o} = \frac{W_o - W_t}{W_o} \quad (A.1)$$

Donde. ΔW = Fracción de pérdida de peso, mg

W_o = Peso inicial de enargita, mg

W_t = Peso de enargita en el tiempo "t", mg

Ingresando los valores de la Tabla A-1 en la expresión A.1 se obtiene lo siguiente:

Tabla A-2: Resultados fracción pérdida de peso de enargita, mg

Tiempo, seg	ΔW , mg
0	0
300	0.0924
600	0.1963
900	0.2996
12000	0.3852

A.1.1 Fracción convertida de enargita

Para calcular la fracción convertida se realiza el siguiente procedimiento:

La fracción convertida de enargita se calcula mediante la reacción (15) y la siguiente ecuación:

$$X = \frac{\Delta W}{\Delta W_{MÁX}} \quad (A.2)$$

$$\Delta W_{MÁX} = W_o \cdot \left(\frac{3/2 PM_{Cu_2S}}{PM_{Cu_3AsS_4}} \right) \quad (A.3)$$

PM_{Cu_2S} = Peso molecular del Cu_2S

$PM_{Cu_3AsS_4}$ = Peso molecular del Cu_3AsS_4

Utilizando los datos de la tabla A-2 en la expresión (A.3) y (A.2), se obtienen los valores de fracción convertida de enargita

Tabla A-3: Resultados fracción convertida de enargita

Tiempo, seg	ΔW , mg
0	0
300	0.2480
600	0.4999
900	0.7629
12000	0.9809

Anexo N°2

A continuación se muestran algunos datos experimentales que complementaron el estudio de volatilización de As y Sb

A.2.1 Fracción pérdida de peso de enargita a diferentes temperaturas con 0.01 atm de O_2

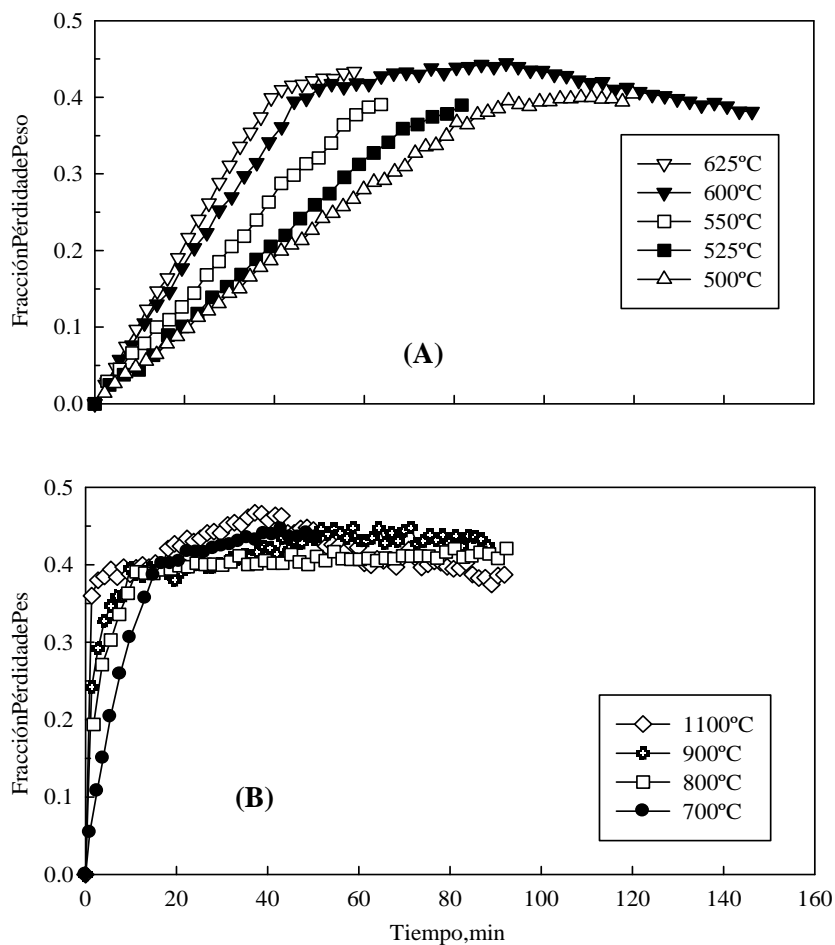


Figura A-1. Oxidación de enargita en una atmósfera de 0.01 atm de oxígeno en función del tiempo a – (A) 375-625°C y (B) 700-1100°C

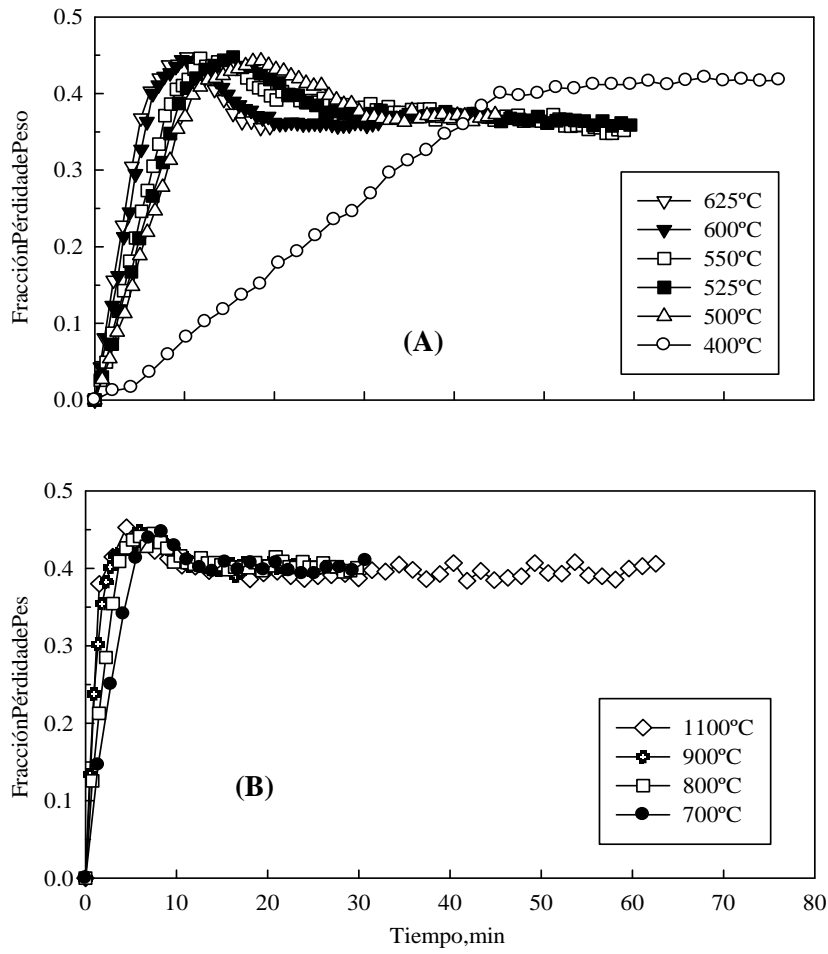


Figura A-2. Oxidación de enargita en una atmósfera de 0.10 atm de oxígeno en función del tiempo a – (A) 375-625°C y (B) 700-1100°C

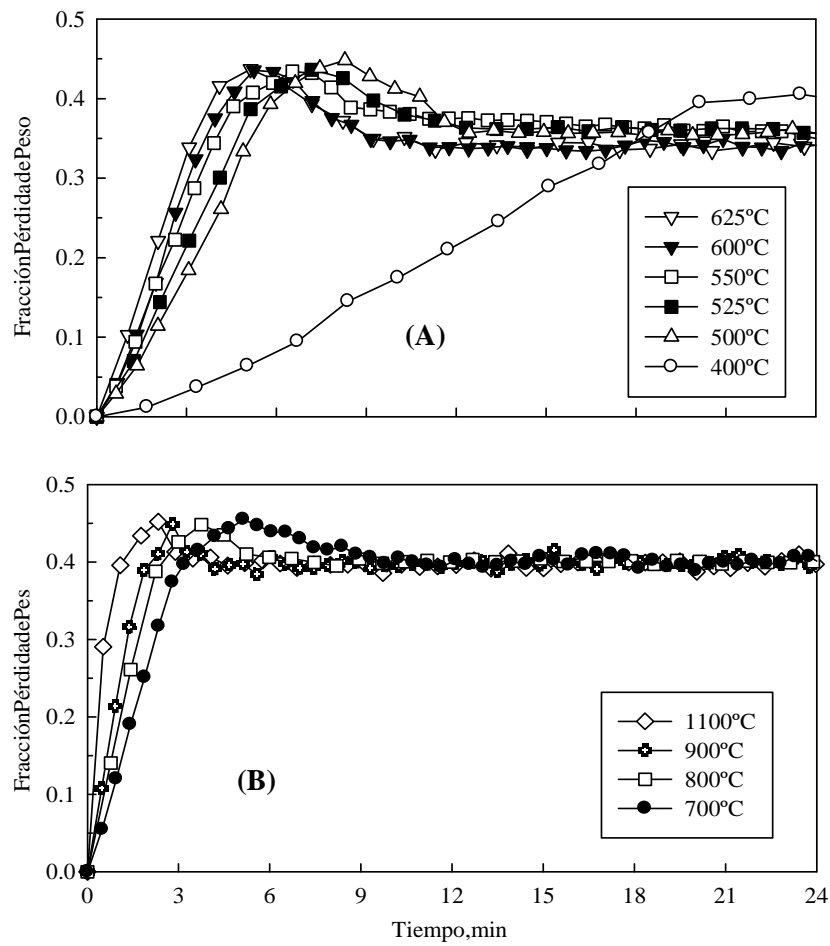


Figura A-3. Oxidación de enargita en una atmósfera de 0.21 atm de oxígeno en función del tiempo a – (A) 375-625°C y (B) 700-1100°C

A.2.4 Fracción pérdida de peso de estibinita a diferentes presiones de O_2 y temperaturas entre 425-500°C

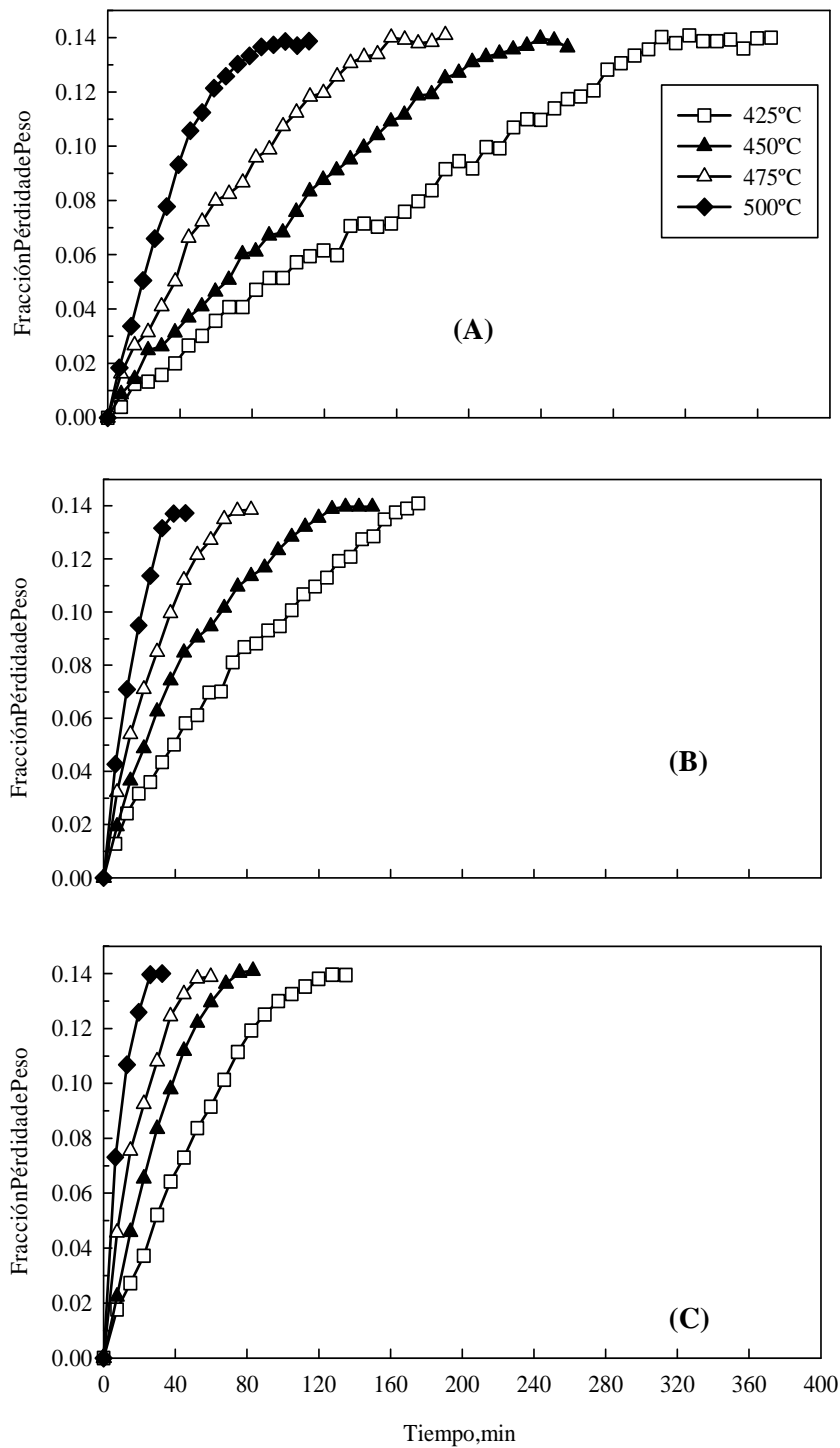


Figura A-4. Oxidación de estibinita a diferentes temperaturas en función del tiempo a- (A) 0.01 atm, (B) 0.05 atm y (C) 0.21 atm de oxígeno



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

Mecanismo y cinética de oxidación de enargita (Cu_3AsS_4) y stibina (Sb_2S_3) a altas temperaturas.



ALVARO GONZALO ARACENA CAIPA
CONCEPCIÓN-CHILE
2013

Profesor Guía: Rafael Padilla Durán
Dpto. de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería
Universidad de Concepción

Autor:

Alvaro Aracena Caipa

Profesor Guía:

Dr. Rafael Padilla D.,

Director Programa:

Dr. Roberto Parra F.,

Estados que ha sido revisado por los señores:

Dr. Rafael Padilla D., Profesor Guía.
Departamento Ingeniería Metalúrgica
Facultad de Ingeniería
Universidad de Concepción



Dr. Leandro Voisín A.
Departamento de Ingeniería de Minas
Facultad de Cs. Físicas y Matemáticas
Universidad de Chile

Dr. Christian Goñi A.
Departamento Ingeniería Metalúrgica
Facultad de Ingeniería
Universidad de Concepción

y ha sido



Dedicado a la memoria de mi padre,

Julio Aracena Castillo

AGRADECIMIENTOS

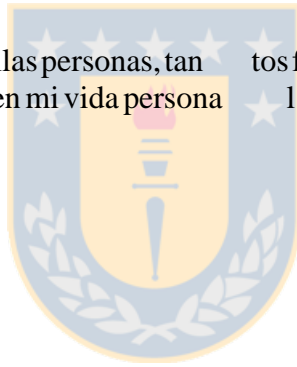
Agradezco al proyecto FONDECYT N° 1080296 por haber financiado el trabajo experimental del presente estudio.

A Don Rafael Padilla D. que con sus valiosos conocimientos me guió en el transcurso de la investigación. Además, con su gran paciencia y generosidad me ayudó a concretar de mejor manera el término del tesis doctoral.

A los Drs. Christian Goñi y Leandro Voisín por sus valiosas recomendaciones sobre la investigación.

A mis padres, hermanas y tíos quienes confiaron y han sido grandes pilares en mi vida.

Finalmente agradezco a todas aquellas personas, tanto familiares, compañeros y amigos que de alguna manera han contribuido en mi vida personal para poder dar buen término en mis estudios de postgrado.



INDICE GENERAL

I.INTRODUCCIÓN	1
1.1 Objetivo General.....	2
1.2 Objetivos Específicos	3
2.ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS Y TERMODINÁMICOS	4
3.TRABAJO EXPERIMENTAL	11
3.1 Enargita.....	11
3.2 Estibina.....	12
3.3 Equipo Experimental.....	13
3.4 Procedimiento Experimental	14
4.RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	18
4.2. Comportamiento de Enargita en Ambiente Oxidante.....	19
4.2.1 Efecto de la temperatura en la oxidación de Enargita.....	19
4.2.2 Efecto de la concentración de oxígeno sobre la oxidación de Cu_3AsS_4	20
4.2.3 Identificación de productos de reacción de la oxidación de Enargita.....	21
4.2.4 Etapas de oxidación de la Enargita	26
4.2.5 Cinética de oxidación de la Enargita.....	27
4.3. Comportamiento de Estibina en ambiente oxidante.....	32
4.3.1 Efecto de la temperatura en la oxidación de Sb_2S_3 en el rango 300-500°C.....	32
4.3.2 Efecto de la concentración de oxígeno en el rango 300-500°C.....	32
4.3.3 Efecto del tamaño de partícula	33
4.3.4 Identificación de productos de reacción	34
4.3.5 Cinética de oxidación de la Estibina	35
4.3.6 Oxidación de la Estibina sobre 700°C.....	40
4.3.7 Efecto de la concentración de O_2 para temperaturas por debajo de 1000°C	46
4.3.8 Efecto de la concentración de O_2 para temperaturas por encima de 1000°C.....	46
5.CONCLUSIONES.....	50
6.REFERENCIAS	52
ANEXOS	56
Anexo N°1: Memoria de Cálculo	57

A.1.1 Fracción pérdida de peso	57
A.1.1 Fracción convertida de energía.....	58
Anexo N°2	59
A.2.1 Fracción pérdida de peso de energía a diferentes temperaturas con 0.01 atm de O_2	59
A.2.2 Fracción pérdida de peso de energía a diferentes temperaturas con 0.10 atm de O_2	60
A.2.3 Fracción pérdida de peso de energía a diferentes temperaturas con 0.21 atm de O_2	61
A.2.4 Fracción pérdida de peso de estibina a diferentes presiones de O_2 a temperaturas entre 425-500°C	62



INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de predominancia para el sistema Cu-As-S a 500°C (líneas sólidas) y 700°C (líneas segmentadas) ^[13]	7
Figura 2. Diagrama de estabilidad para el sistema Sb-S-O a una temperatura de 700 y 900°C ^[22]	9
Figura 3. Diagrama de estabilidad del sistema Sb-S-O en función de la temperatura para una P _{S₂} de 10.13 Pa ^[22]	10
Figura 4. Difractograma de la muestra de enargita usado en los experimentos.....	11
Figura 5. Espectro de rayos X de la muestra de estibina sintética	12
Figura 6. Difractograma de la muestra de estibina mineral de tamaño -106+75 μm.....	13
Figura 7. Esquema de equipo termogravimétrico	15
Figura 8. (A) Perfil térmico del horno y (B) esquema de equipo termogravimétrico donde se muestra la posición del crisol en el interior del horno.....	16
Figura 9. Gravimetría de CaCO ₃ a 800°C	17
Figura 10. Efecto de la velocidad del flujo de gas sobre la pérdida de peso de muestras de (A) enargita y (B) estibina.....	18
Figura 11. Oxidación de enargita en una atmósfera de 0.05 atm de oxígeno en función del tiempo a (A) 375-625°C y (B) 700-1100°C	20
Figura 12. Efecto de la concentración de oxígeno en la fase gas sobre la oxidación de la enargita	21
Figura 13. Difractogramas de las muestras parcialmente reaccionadas de enargita a diferentes tiempos para una T=600°C y P _{O₂} =0.21 atm	22
Figura 14. Comparación del comportamiento de la enargita en atmósfera de puro nitrógeno y atmósfera nitrógeno-oxígeno (0.05 atm O ₂)	24
Figura 15. Difractogramas de muestras parcialmente reaccionadas de enargita tomadas a diferentes tiempos de reacción para una T=625°C y P _{O₂} =0.05 atm	25
Figura 16. Difractograma de muestra parcialmente reaccionada a una concentración de oxígeno de 0.21 atm y temperatura de 800°C.....	26
Figura 17. Fracción convertida (X) de la enargita para una concentración de 0.05 atm de oxígeno	29

Figura18. Cinética de descomposición de la enargita para una temperatura de 500°C	30
Figura19. Dependencia de la constante aparente de velocidad con respecto a la concentración de oxígeno a una temperatura de 500°C	30
Figura20. Gráfico de Arrhenius para la descomposición de la enargita	31
Figura21. Efecto de la temperatura sobre la velocidad de oxidación de la estibina	32
Figura22. Efecto de la concentración de oxígeno sobre la oxidación de estibina	33
Figura23. Efecto del tamaño de partículas sobre la oxidación de Sb_2S_3	33
Figura24. Difractograma de la muestra de estibina obtenida a los 18 minutos de reacción.....	34
Figura25. Cinética de oxidación de la estibina para diferentes temperaturas para (A) Fracción convertida X y (B) Modelo cinético	36
Figura26. Cinética de oxidación de la estibina para diferentes concentraciones de oxígeno. (A) Gráfico fracción convertida, X (B) Modelo aplicado.....	37
Figura27. Dependencia de la constante aparente k_{app} con respecto a la concentración de oxígeno	38
Figura28. Cinética de oxidación de la estibina para varios tamaños de partícula a condiciones de $T=450^{\circ}C$ y $P_{O_2}=0.21 atm$	38
Figura29. Dependencia de la constante de velocidad aparente sobre la inversa del tamaño de partícula inicial en la oxidación de la estibina.....	39
Figura30. Gráfico de Arrhenius para la oxidación de la estibina.....	39
Figura31. Comportamiento de la estibina en ambiente oxidante para temperaturas sobre los 700°C	40
Figura32. Difractogramas de muestras parcialmente reaccionadas de estibina a diferentes tiempos de reacción para una $T=800^{\circ}C$ y $P_{O_2}=0.21 atm$	41
Figura33. (A) Cinética de oxidación de valentinita a diferentes temperaturas (B) Difractograma correspondiente a una temperatura de 800°C	43
Figura34. Difractogramas correspondientes a las etapas de oxidación de estibina a 1100°C y 0.21 atm de O_2	45
Figura35. Oxidación de estibina a diferentes concentraciones de oxígeno a 800°C.....	46
Figura36. Oxidación de estibina a diferentes concentraciones de oxígeno a 1100°C.....	47
Figura37. Difractogramas obtenidos a una concentración de 0.01 atm de oxígeno.....	48

Figura38. Difractogramas correspondientes a una concentración de 0.10 atm de oxígeno y 1100°C	49
FiguraA-1.Oxidación de enargita en una atmosfera de 0.01 atm de oxígeno en función del tiempoa- (A)375-625°Cy (B)700-1100°C.....	59
FiguraA-2.Oxidación de enargita en una atmosfera de 0.10 atm de oxígeno en función del tiempoa- (A)375-625°Cy (B)700-1100°C.....	60
FiguraA-3.Oxidación de enargita en una atmosfera de 0.21 atm de oxígeno en función del tiempoa- (A)375-625°Cy (B)700-1100°C.....	61
FiguraA-4.Oxidación de estibinita a diferentes temperaturas en función del tiempoa – (A)0.01 atm, (B)0.05atmy (C)0.21atm de oxígeno.....	62



INDICE DE TABLAS

Tabla I. Análisis mineralógicos de concentrados de cobre-CODELCO	1
Tabla II. Análisis químico de las muestras de estibina	12
Tabla III. Constantes de velocidad para la primera etapa de la oxidación de enargita	29
Tabla IV. Constantes de velocidad para la oxidación de estibina	36
Tabla A-1: Ejemplos de resultados de pérdida de peso de enargita en función del tiempo	57
Tabla A-2: Resultados de fracción de pérdida de peso de enargita, mg	57
Tabla A-3: Resultados de fracción convertida de enargita	58



RESUMEN

El arsénico y antimonio son dos metaloides que comúnmente se encuentran en los concentrados de cobre chilenos en concentraciones pequeñas, aunque en el caso de arsénico su concentración puede variar hasta valores mayores a 4% en peso. Estos elementos ocasionan variados problemas relacionados principalmente con contaminación ambiental, puesto que sus compuestos suelen ser altamente volátiles durante el tratamiento pirometalúrgico de concentrados sulfurado complejos de cobre ricos en impurezas. El comportamiento de estos minerales que contienen estas impurezas incluso a temperaturas de tostación sigue siendo incierto.

Considerando lo anterior, se decidió definir como objetivo principal de la presente tesis, el determinar el mecanismo y la cinética de oxidación de enargita (Cu_3AsS_4) y stibina (Sb_2S_3) en función de la temperatura, T , y la presión parcial de oxígeno, P_{O_2} . El trabajo experimental de esta tesis se desarrolló en el marco del proyecto FONDECYT N°1080296. La mayor parte de los experimentos se realizaron en un equipo termogravimétrico a distintas temperaturas ($350\sim 1200^\circ\text{C}$) y presiones parciales de oxígeno (0.01 a 0.21 atm.). La gravimetría en conjunto con la difracción de rayos X, XRD, de muestras parcialmente o totalmente tratadas, permitieron determinar las reacciones involucradas en el proceso de oxidación tanto de la enargita como de la stibina.

Los resultados obtenidos concernientes a la enargita en todo el rango de temperaturas estudiado ($375\text{--}1100^\circ\text{C}$) mostraron que en presencia de oxígeno, se descompone primeramente en antita ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$) con la consecutiva formación de calcosina (Cu_2S) y volatilización del arsénico como As_4O_6 . Después de estas reacciones consecutivas, la calcosina se oxida a cuprita (Cu_2O) para finalmente sobre-oxidarse a tenorita (CuO). La cinética de oxidación de la enargita resultó ajustable a un control de orden cero: $X = k_{\text{app}} t$. La energía de activación calculada fue de 35.6 kJ/mol, característica de una cinética de reacción controlada por reacción química.

Por otra parte, los resultados obtenidos concernientes a la oxidación de estibina mostraron la completa reacción para producir senarmonita (Sb_2O_3) en fase sólida en un rango de temperaturas de 300-500°C. La cinética de oxidación de la estibina fue ajustable a un modelo de primer orden $1-(1-X)^{1/3} = k_{\text{app}}t$. Se determinó que la velocidad de oxidación de la estibina es de orden 0.6 con respecto a la P_{O_2} e inversamente proporcional al tamaño de partícula. La energía de activación calculada fue de 93.6 kJ/mol. La gravimetría en el rango de temperatura (700-1000°C) en conjunto con los análisis de XRD sugiere que la reacción de oxidación de la estibina involucra la formación secuencial de Sb_2O_3 con su parcial volatilización dejando un remanente de SbO_2 . Por último, sobre 1000°C, se determinó que la estibina se oxida para formar Sb_2O_3 , el que luego se descompone formando antimonio metálico.



I.INTRODUCCIÓN

En la situación actual de la minería chilena del cobre, una de las vías principales de concentración del cobre es desde menas sulfuradas a través del proceso de flotación, en donde se obtiene como producto concentrados de cobre que contienen principalmente calcopirita (CuFeS_2), calcosina (Cu_2S), covelina (CuS), pirita (FeS_2) y en algunos casos fracciones importantes de enargita (Cu_3AsS_4). Los concentrados contienen también en pequeñas concentraciones sulfuros de molibdeno, antimonio, bismuto y otras impurezas menores. La Tabla I muestra composiciones mineralógicas típicas de concentrados de cobre de las divisiones Andina, Chuquicamata, El Salvador y El Teniente, pertenecientes a la empresa CODELCO ^[1].

Tabla I. Análisis mineralógico de concentrados de cobre - CODELCO

Especie	Compuesto	MINA (Promedios, % en Peso)			
		Andina	Chuquicamata	Salvador	Teniente
Calcopirita	CuFeS_2	77.14	14.9	6.04	54.79
Calcosita	Cu_2S	1.91	---	23.54	0.82
Digenita	Cu_9S_5	---	24.4	---	10.38
Covelina	CuS	1.77	7.9	0.79	2.36
Bornita	Cu_5FeS_4	0.42	1.8	1.33	2.62
Enargita	Cu_3AsS_4	0.42	3.3	---	0.21
Molibdenita	MoS_2	0.72	0.20	0.40	0.20
Pirita	FeS_2	10.21	39.3	64.70	15.59
Pirrotita	FeS	---	---	---	0.30
Esfalerita	ZnS	0.19	1.9	---	0.18
Galena	PbS	0.04	---	---	0.03
Ganga	Otros	5.04	5.9	---	11.24

El tratamiento posterior tradicional de estos concentrados es por la vía pirometalúrgica. Entre los procesos pirometalúrgicos, la tostación utilizada para transformar minerales sulfurados a óxidos, sulfatos, oxisulfatos u otros compuestos susceptibles de un tratamiento alternativo hidrometalúrgico. En el caso de los concentrados de cobre, la tostación es comúnmente utilizada para la eliminación de arsénico, antimonio, y otros elementos nocivos volátiles a

través de una fase gaseosa. Puesto que la presencia de dichas impurezas en los concentrados resulta incompatible con las tecnologías de fusión y conversión, aquellas impurezas generan productos intermedios de mala calidad, principalmente debido a que muchos compuestos de arsénico y antimonio tienen una alta presión de vapor a temperaturas de tostación y fusión. Sin embargo, en la práctica niveles apreciables de arsénico se encuentran en la calcina como compuestos no estequiométricos ^[2], en donde trae consigo el alto riesgo de contaminación ambiental y contaminación del producto final del cobre. Beauchemin et al ^[3] estableció que durante el proceso de electrorefinación de ánodos de cobre, el Bi y Sb que componen el ánodo, se disuelven libremente permaneciendo en el electrolito, mientras que una fracción del Bi y Sb precipitan como óxidos de As-Sb, óxido de As-Sb-Bi y $SbAsO_4$ en los Barros anódicos. Estos elementos obtenidos desde la electrorefinación afectan adversamente las propiedades mecánicas y eléctricas del cobre producido ^[4]. Para disminuir la concentración de As y Sb desde los electrolitos producidos en electrorefinación, se ha utilizado carbón activado para remover las especies tóxicas con la consecutiva utilización de electrolito de cobre ^[4]. Por lo demás, el arsénico elemental (As) y óxidos de arsénico (As_xO_y) son derivados a la fase gaseosa, sin embargo, el arsénico es mucho más volátil como un óxido que como un elemento, e investigadores han concluido que el arsénico en la fase gas sólo podría estar presente como óxido ^[6-7]. Para disminuir la concentración de As_2O_3 en la fase gaseosa, Jadhav et al. ^[8] utilizó cal (CaO) a modo de capturar As_2O_3 a temperaturas entre 300-1000°C, obteniendo como producto final el $Ca_3As_2O_8$ (<600°C) y $Ca_2As_2O_7$ (700-900°C).

Por lo anterior, resulta necesaria la comprensión del comportamiento de la enargita, Cu_3AsS_4 , y de la estibina, Sb_2S_3 , contenida en los concentrados de cobre durante los procesos a alta temperatura de tostación y fusión bajo atmósferas oxidantes.

1.1 Objetivo General

El objetivo principal de este trabajo de Tesis fue estudiar el comportamiento físico-químico del arsénico como enargita y antimonio como estibina a altas temperaturas en atmósferas oxidantes.

1.2 Objetivos Específicos

- Estudio de la oxidación de enargita a distintas condiciones de las principales variables: temperatura y concentración de oxígeno en la fase gas
- Determinación de los parámetros cinéticos de la oxidación de la enargita.
- Estudio de la oxidación de estibina a diferentes temperaturas, concentraciones de oxígeno en la fase gas y tamaños de partículas.
- Determinación de parámetros cinéticos para la oxidación de estibina.



2. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS Y TERMODINÁMICOS

La revisión de trabajos previos sobre enargita mostró que hay pocos trabajos publicados, especialmente en lo que se refiere a información cinética de reacciones de enargita a alta temperatura. Entre las investigaciones relevantes en esta área se encuentra el trabajo de Kusic and Nadkarni ^[9], quienes obtuvieron algunos datos en procesos de tostación de concentrados de enargita en atmósfera de nitrógeno y dióxido de carbono. Estos investigadores se enfocaron principalmente en la producción de sulfuro de arsénico como producto final y discutieron algunos datos obtenidos en hornos rotatorios y de arcos eléctricos sin formular mecanismos concluyentes. En cambio, Smith y Paredes ^[10] reportaron algunos datos sobre la descomposición de la enargita y volatilización del arsénico como sulfuro en una atmósfera neutra proponiendo la siguiente reacción química que muestra la formación de dos sulfuros de cobre, calcosina y covelina:



Por otro lado, Yoshimura ^[11] postuló una reacción diferente de descomposición de enargita dada por la Reacción (2), la cual indica que la covelina no se produce debido a que este sulfuro es inestable termodinámicamente a las condiciones de tostación.



La descomposición de enargita en atmósferas de nitrógeno y aire también fue estudiada por Secco et al. ^[12]. Los experimentos se llevaron a cabo en un equipo DTA y en un horno de tubo horizontal. Los resultados mostraron un comportamiento similar (con el trabajo de Yoshimura ^[11]) de la enargita en ambas atmósferas (nitrógeno y aire) y concluyeron que la descomposición de Cu_3AsS_4 en una atmósfera con nitrógeno estaba representada también por la Reacción (2).

Padilla et al. ^[13] mostraron que en un ambiente neutro, trabajando en un rango de temperaturas de 575-700°C, la enargita se descompone térmicamente a tenantita ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$), con la

consecutiva volatilización de azufre gaseoso (S_2). Seguidamente estos autores propusieron que la tenantita se descomponía térmicamente a calcosina con volatilización del arsénico en la forma de $\text{As}_4\text{S}_4(\text{g})$. Este trabajo permitió dilucidar que el arsénico volatilizaba desde la tenantita. En otra publicación, Padilla et al. ^[14] informaron resultados de estudios cinéticos de volatilización del arsénico mediante termogravimetría en una atmósfera neutra y ligeramente oxidante. Se observó que la volatilización del arsénico es mucho más rápida en una atmósfera levemente oxidante en comparación a una atmósfera neutra. En base a resultados de análisis por difracción de rayos-X de los productos condensados concluyeron que en un ambiente neutro, el arsénico puede ser condensado como sulfuro de arsénico (As_4S_4 , AsS y As_2S_3), mientras que en una atmósfera con 1% en volumen de oxígeno, el producto condensado era una mezcla de óxido y sulfuro de arsénico (As_2O_3 y AsS).

Mihajlovic et al. ^[15] realizaron una tostación oxidante en un rango de temperatura de 400 a 800°C con un mineral de cobre-arsénico, el que contenía una significativa concentración de enargita. Se concluyó que a 800°C se obtenía la máxima desulfuración después de 30 min de trabajo experimental, mientras que desde los 750°C, el 81% del arsénico se volatilizaba en el mismo tiempo. Yaozhong and Smith ^[16] reportaron datos limitados sobre la volatilización del arsénico en la tostación de concentrado de oro que contenía arsénico en la forma de arsenopirita (FeAsS). La tostación se realizó en un horno de tubo, el cual simulaba un horno rotatorio, utilizando gas producido en un generador de gas de carbón. Se concluyó que la remoción del arsénico fue sobre 95% en el rango de temperaturas entre 650 a 700°C, utilizando gas de carbón con 15-16% CO_2 , y entre 30 a 40 min. de reacción.

Por otra parte, se conoce que el antimonio a altas temperaturas se distribuye en varias fases en procesos pirometalúrgicos, y dependiendo de las condiciones operacionales, una importante fracción de antimonio volatiliza; así, la eliminación del Sb en la fase gas es vista como una técnica de eliminación de este elemento ^[17]. Aunque los métodos pirometalúrgicos dominan la producción de antimonio desde sulfuros, principalmente desde la estibina (Sb_2S_3), poco se ha informado sobre la velocidad de oxidación/volatilización de este mineral a temperaturas de tostación. Vartiainen et al. ^[18] desarrolló un análisis termodinámico sobre las presiones de vapor del antimonio y arsénico en concentrados de cobre a las condiciones de un horno de fusión

flash. También estudiaron el comportamiento del antimonio en un horno vertical del laboratorio de flujo laminar utilizando dos tipos de concentrados de cobre que contenían 4.25 y 13.8% de Sb para un tiempo de residencia de 0.3 segundos. Se concluyó que la remoción de antimonio era función de la concentración de oxígeno y la temperatura de precalentamiento del gas de reacción. Las condiciones más favorables para la remoción de antimonio fueron una temperatura de precalentamiento superior a 1100°C y una atmósfera con 2% O₂.

Zivkovic et al. ^[19] estudió la oxidación (con aire) de estibina sintética mediante experimentos no-isotérmicos en el rango de temperatura de 200-800°C, encontrando que la Sb₂S₃ se oxida a Sb₂O₃. Obtuvieron dos valores de energía de activación mediante dos métodos de cálculos diferentes: 80 kJ/mol mediante el método por Kissinger y 90 kJ/mol por el método de Ozawa.

Hua et al. ^[20] estudió la volatilización del Sb₂S₃ en una atmósfera de vapor en el rango de temperaturas de 650 a 850°C, y propusieron un mecanismo complejo de reacción en la fase gas para la vaporización del Sb₂S₃, concluyendo que la estibina podría ser oxidada a Sb₂O₃ y Sb metálico por vapor de agua a temperaturas elevadas cuando el Sb₂O₃ y Sb eran removidos constantemente desde la fase gas por condensación.

En lo referente a la volatilización del antimonio en una atmósfera constituida solamente con nitrógeno, Komorova et al. ^[21] estudiaron la vaporización del Sb₂S₃ sintético y sulfosales sintéticas ((CuAg)₁₂Sb₄S₁₃, AgSbS₃ y CuPbSbS₃ entre otros) con el método de transportación en el rango de temperaturas de 600 a 824°C. Para la vaporización del Sb₂S₃ concluyeron que el condensado era trisulfuro de antimonio y que la vaporización del antimonio desde las sulfosales ocurría a través de un mecanismo en que el antimonio metálico se volatilizaba con la subsecuente formación de trisulfuro de antimonio en la fase gas durante la etapa de condensación.

Recientemente, Padilla et al. ^[22-23] determinaron que el antimonio puede volatilizar como Sb₂O₃ a bajas concentraciones de oxígeno entre un rango de temperatura aproximado de 900-950°C, pero a presiones altas de oxígeno, la volatilización del antimonio es limitada debido a la formación del SbO₂.

Distintos trabajos termodinámicos fueron desarrollados para mostrar que la enargita se descomponía térmicamente a calcosina con la consecutiva volatilización del arsénico (As_2S_3) y azufre (S_2)^[11-12,24], indicando que la descomposición de la enargita era espontánea sobre los 600°C. En cambio, Padilla et al.^[13] realizaron estudios termodinámicos del sistema Cu-As-S a 500°C y 700°C utilizando datos termodinámicos actualizados de enargita, tenantita y otros compuestos de As y Cu, obteniendo el diagrama de predominancia del sistema correspondiente que se muestra en la Fig. 1.

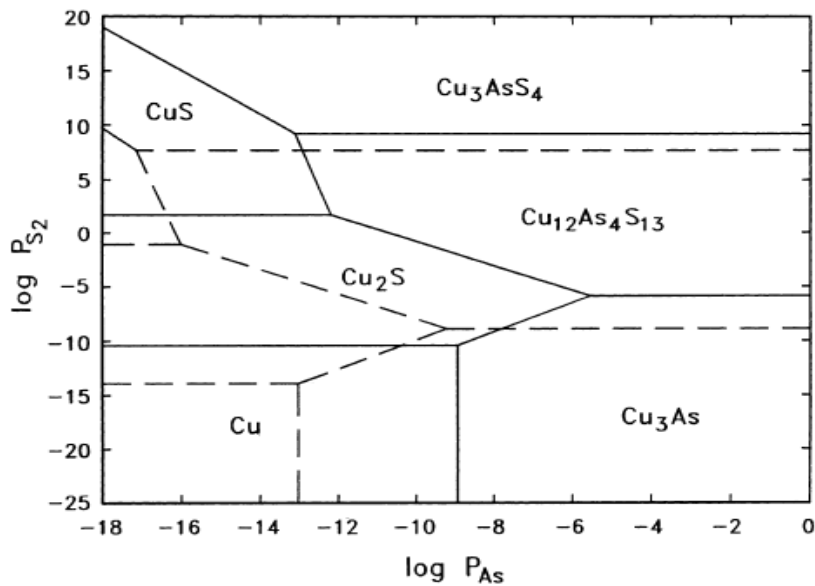
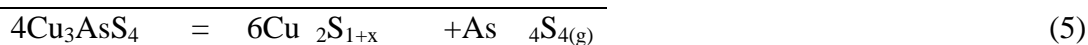
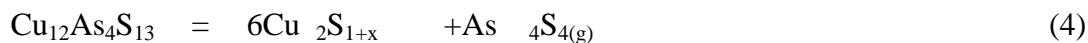
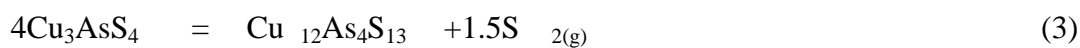


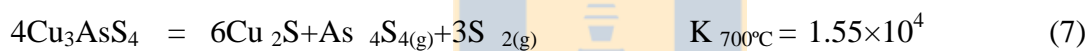
Figura 1. Diagrama de predominancia para el sistema Cu-As-S a 500°C (líneas sólidas) y 700°C (líneas segmentadas)^[13]

De esta Figura se desprenden los cambios que ocurren en el proceso de descomposición térmica de la enargita. En el amplio rango de P_{S_2} y P_{As} considerado, se encuentran estables termodinámicamente las especies de Cu_3AsS_4 , $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$, Cu_2S , CuS , Cu_3As y Cu . Se puede observar que la formación de la calcosina desde la enargita procede a través de la formación de la tenantita. Las etapas consecutivas y reacción global propuesta^[13] de descomposición de la enargita son las siguientes:



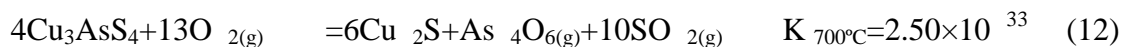
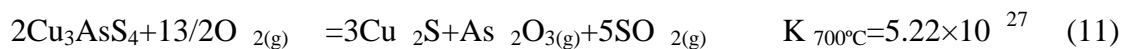
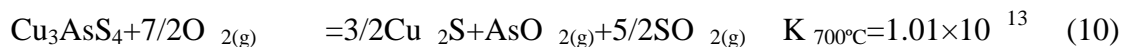
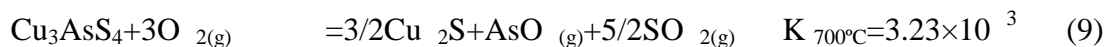
Por otro lado, Winkel et al. ^[17] realizaron una simulación termodinámica para 0.5 mol de Cu_3AsS_4 y 1.0 mol de CuFeS_2 , y encontraron que sobre los 800K (527°C), las especies predominantes serían el $\text{As}_4\text{S}_{4(g)}$ y S_2 , S_3 y $\text{S}_{4(g)}$. Por otro lado, los productos sulfurados de cobre están dados como una fórmula general $\text{Cu}_2\text{S}_{1+x}$, el cual incluye Cu_2S , $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ y $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ en los residuos sólidos.

Siendo que el objetivo de esta tesis corresponde a determinar la oxidación de la enargita, se realizaron estudios termodinámicos de los sistemas Cu-As-S y Cu-As-O. Los datos termodinámicos de ΔG° fueron obtenidos desde los trabajos de Padilla et al. ^[13], Barin ^[25], A. Roine ^[26] and P.C. Chaubal ^[27]. Padilla et al. ^[13] plantean las tres reacciones siguientes, que representan las especies arsenicales As_2S_3 , As_4S_4 y As_4 , manteniendo como especie condensada la calcosina, con el propósito de determinar las especies probables que volatilizarían en ambiente neutro. Estas reacciones se muestran a continuación:



En base a los valores de las constantes de equilibrio calculados a 700°C, el valor de K de la Reacción (7) que es el más alto, indicaría que el arsénico volatilizaría como $\text{As}_4\text{S}_{4(g)}$ desde la enargita.

En un ambiente oxidante, las especies asociadas pueden ser AsO , AsO_2 , As_2O_3 , As_4O_6 y SO_2 . A continuación se listan las reacciones que podrían ocurrir con sus respectivos valores de constantes de equilibrio, K, a 700°C:



Como se observa en los valores de K , la Reacción (1) es la más preponderante de ocurrir, por lo tanto, en un sistema con oxígeno, el arsénico va a utilizarse como As_2O_3 .

Con relación al trabajo desarrollado con estibina, Padilla et al. [22] realizó un completo estudio termodinámico sobre el sistema Sb-S-O, obteniendo el diagrama que se muestra en la Figura 2.

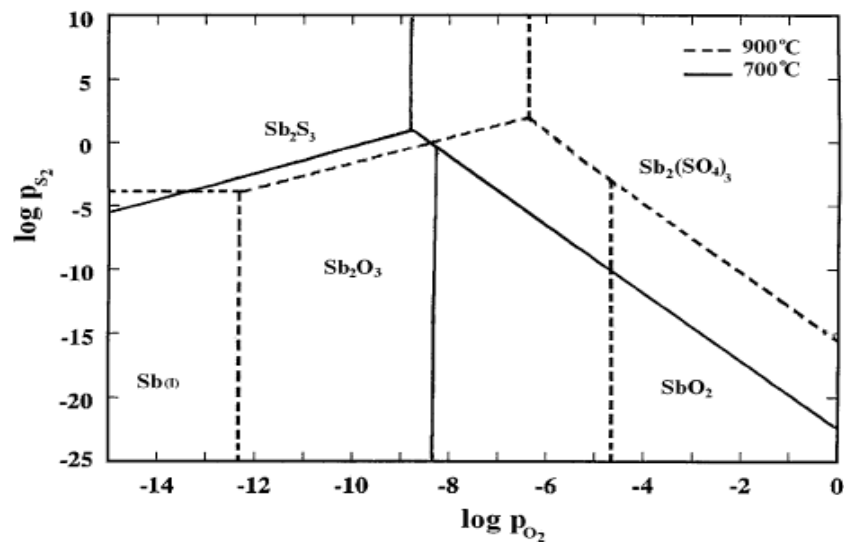
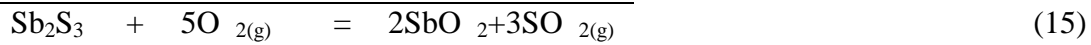


Figura 2. Diagrama de estabilidad para el sistema Sb-S-O a una temperatura de 700 y 900°C [22]

Se debe hacer notar que el compuesto Sb_2O_3 presenta diferente estructura cristalina dependiendo de la temperatura, así bajo 570°C tiene una estructura cúbica (senarmonita) mientras que sobre 570°C, la estructura cambia a ortorrómbica (valentinita [28]).

Desde la Figura 2 se observa que al incrementar la presión parcial de oxígeno, y manteniendo una presión parcial de S_2 baja, la estibina (Sb_2S_3) se oxidaría a Sb_2O_3 , tal como se representa en la Reacción 13. Además, el Sb_2O_3 en un ambiente oxidante se sobre-oxidaría a cervantita (Sb_2O_2) en una presión parcial baja de sulfuro (Reacción 14). Por lo tanto, la reacción global de oxidación de estibina hasta llegar a cervantita estaría representada por la Reacción 15.



El efecto de la temperatura sobre la formación de especies oxidadas de antimonio desde la oxidación de Sb_2S_3 estudiado por Padilla [22] se muestra en la Fig. 3. De acuerdo al diagrama, la Sb_2S_3 se oxida a valentinita (Reacción 13) desde 430 hasta 900°C, mientras que sobre los 900°C, la Sb_2S_3 no se oxidaría, sino que se descompondría térmicamente para formar antimonio metálico, para luego éste metal oxidarse a valentinita.

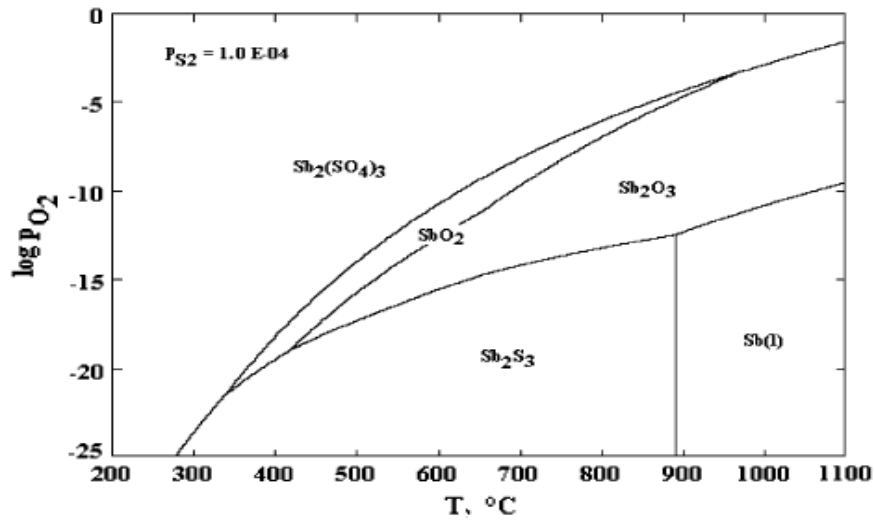


Figura 3. Diagrama de estabilidad del sistema Sb-S-O en función de la temperatura para una P_{S_2} de 10.13 Pa [22]

3. TRABAJO EXPERIMENTAL

El estudio experimental de oxidación de enargita y estibina se efectuó en un aparato termogravimétrico utilizando minerales naturales y sintéticos. A continuación se describen los detalles:

3.1 Enargita

En el trabajo experimental se usaron muestras de enargita de la Minera El Indio (Barrick Corporation, Chile). Los cristales puros de enargita fueron seleccionados, molidos y tamizados por tamaño. El tamaño de partícula promedio utilizado fue de $64 \mu\text{m}$, correspondiente a una fracción en tamaño de $-75 +53 \mu\text{m}$ ($-200 +270\#$ Tyler). El análisis químico de la muestra obtenido por espectroscopía de absorción atómica mostró que contenía 18.6% As, 46.9% Cu y 33.3% S. Basado en este análisis y suponiendo que el arsénico se encuentra solamente como Cu_3AsS_4 , el contenido de enargita en la muestra era de 98.7%. El resultado del análisis de difracción de rayos X de la muestra de enargita se observa en la Fig. 4. Los resultados muestran solamente líneas de difracción de enargita como se esperaba. Los componentes de gangano aparecen en el difractograma probablemente por la baja concentración que tenían en la muestra ($<1.3\%$).

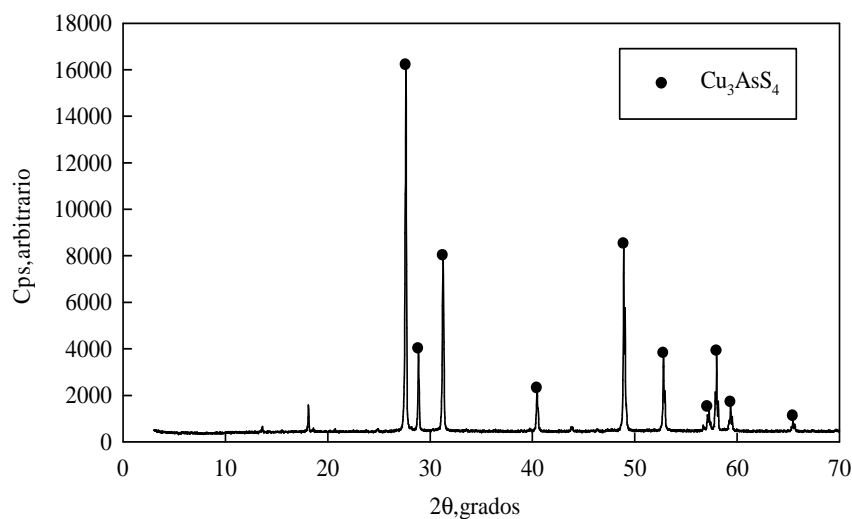


Figura 4. Difractograma de la muestra de enargita usado en los experimentos

3.2 Estibina

Se utilizaron muestras de Sb_2S_3 sintética y cristales naturales de estibina mineral. La estibina sintética fue obtenida de Aldrich Co. y consistía de un polvo fino que tuvo una pureza del 95.43%. El resultado del análisis de difracción de rayos X de una muestra de estibina sintética se observa en la Figura 5, en el cual se pueden identificar líneas de difracción correspondiente solo a Sb_2S_3 .

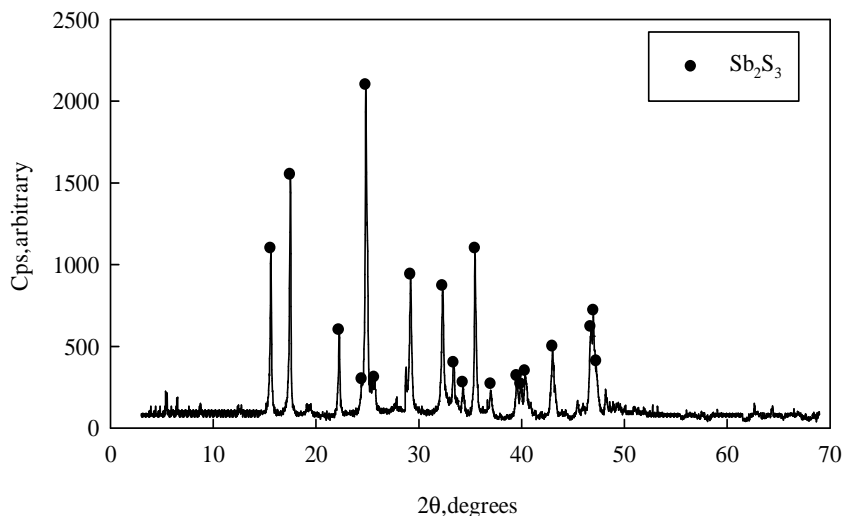


Figura 5. Espectro de rayos X de la muestra de estibina sintética

La estibina natural que se utilizó en los experimentos se preparó de trozos de cristales de estibina mineral. Estos cristales fueron triturados, molidos y tamizados en cuatro fracciones de tamaños, 106/75 μm , 75/53 μm y 53/38 μm y un bajo tamaño de -38 μm , donde el tamaño de partícula promedio de cada fracción fueron de 90.5, 64.0 y 45.5 μm , respectivamente. La Tabla II muestra el análisis químico de dos fracciones de tamaños de la muestra de estibina, y también se agregala pureza del mineral Sb_2S_3 basado en el % de Sb.

Tabla II. Análisis químico de las muestras de estibina

Fracción de tamaño, μm	% en peso			
	Sb	S	Pb	Sb_2S_3
106/75	67.48	27.23	0.024	94.08
-38	69.73	28.23	0.024	97.22

El análisis de difracción de rayos X de la muestra se muestra en la Fig. 6. En la figura se observan e identificaron otros minerales debido a la baja conc

de estibina de fracción de tamaño 106/75 μm o líneas de difracción de estibina. No se entración de ellas.

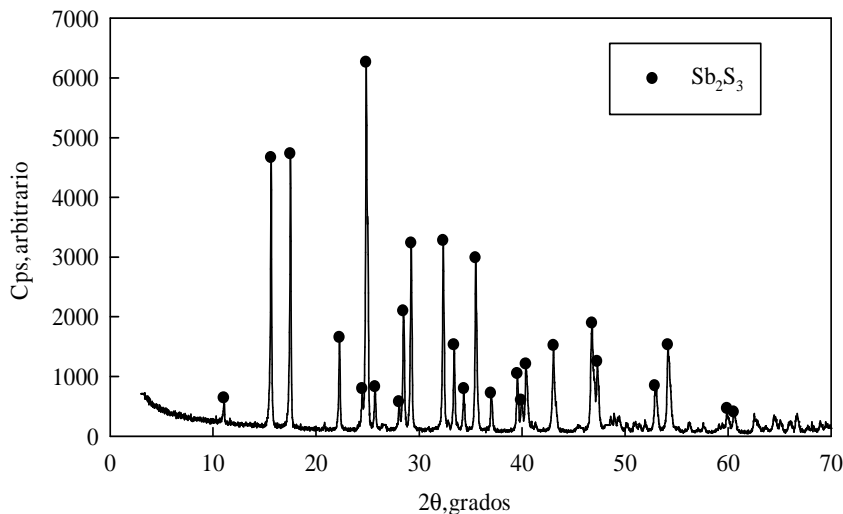


Figura 6. Difractograma de la muestra de estibina mineral de mono tamaño-106+75 μm

Adicionalmente, en algunos experimentos se utilizó proporcionada por Aldrich Co. Este reactivo era un Sb_2O_3 .

también valentinita (Sb_2O_3), la cual fue polvo fino de una pureza del 99.90% de

3.3 Equipo Experimental

Los experimentos se llevaron a cabo en un aparato para el estudio, el cual consistió básicamente de un tubo verticalmente y dispuesta dentro de un horno eléctrico tenía un tapón de goma por donde se ingresaba el gas de gases era principalmente de nitrógeno y oxígeno flujo de gases se utilizó un flujómetro de rango 0 a 10 L/min. La termocupla llegó a justos 1 cm de porcelana, el cual contenía la muestra en el interior. Se utilizó un crisol de 11 mm de diámetro interno y 14 mm de altura mediante una cadena de cuarzo, construida especialmente

para este trabajo. Este aparato consistió en un tubo de cuarzo de reacción montado verticalmente. El extremo inferior del tubo de cuarzo contenía la muestra y una termocupla. La mezcla de gases era principalmente de nitrógeno y oxígeno a un flujo de 5 L/min. La termocupla usada en este experimento estaba a una distancia de 1 cm del crisol. El crisol se mantenía en suspensión mediante una cadena de cuarzo, construida especialmente

colgaba desde una balanza electrónica de precisión 0.00001 g. Esta balanza estaba dispuesta sobre el horno. Tanto la pérdida de peso como la temperatura al interior del tubo de reacción fueron registradas separadamente. El esquema experimental del arreglo termogravimétrico se muestra en la Fig. 7.

3.4 Procedimiento Experimental

Se utilizaron en la mayoría de los experimentos muestras de 50 mg. Los experimentos se iniciaban calentando el tubo de reacción a la temperatura deseada y posteriormente se ingresaba el gas de reacción. Cuando la temperatura se estabilizaba, el crisol con la muestra era suspendida desde la balanza por una cadena de cuarzo en el tubo de reacción. La pérdida de peso instantánea de la muestra y la temperatura se registraron en función del tiempo cada 3 segundos.

Para identificar los productos de reacción parcial o total, se realizaron experimentos los cuales eran interrumpidos al momento de alcanzar el tiempo de reacción predeterminado. Luego, la muestra parcial o totalmente reaccionada se extraía del horno hacia una recámara de enfriamiento (dispuesta sobre el tubo de reacción), cortando el flujo de gas de reacción e ingresando un flujo de nitrógeno (99.9% pureza), tanto en la recámara como en el interior del tubo de reacción, a una tasa de 10 L/min enfriando la muestra lo más rápido posible para detener la reacción o descomposición. Los productos sólidos fueron analizados por difracción de rayos X. Estas pruebas fueron repetidas varias veces hasta obtener la cantidad de muestra necesaria para el análisis por difracción de rayos X.

Para definir la región de trabajo de temperatura constante donde se ubicaba la muestra en los experimentos, se determinó el perfil térmico del horno considerando tres diferentes temperaturas: 400, 600 y 800°C. La Fig. 8-A muestra los resultados del perfil térmico como también el diagrama del horno identificando la ubicación en donde se encontraba el crisol dentro del horno (Fig. 8-B).

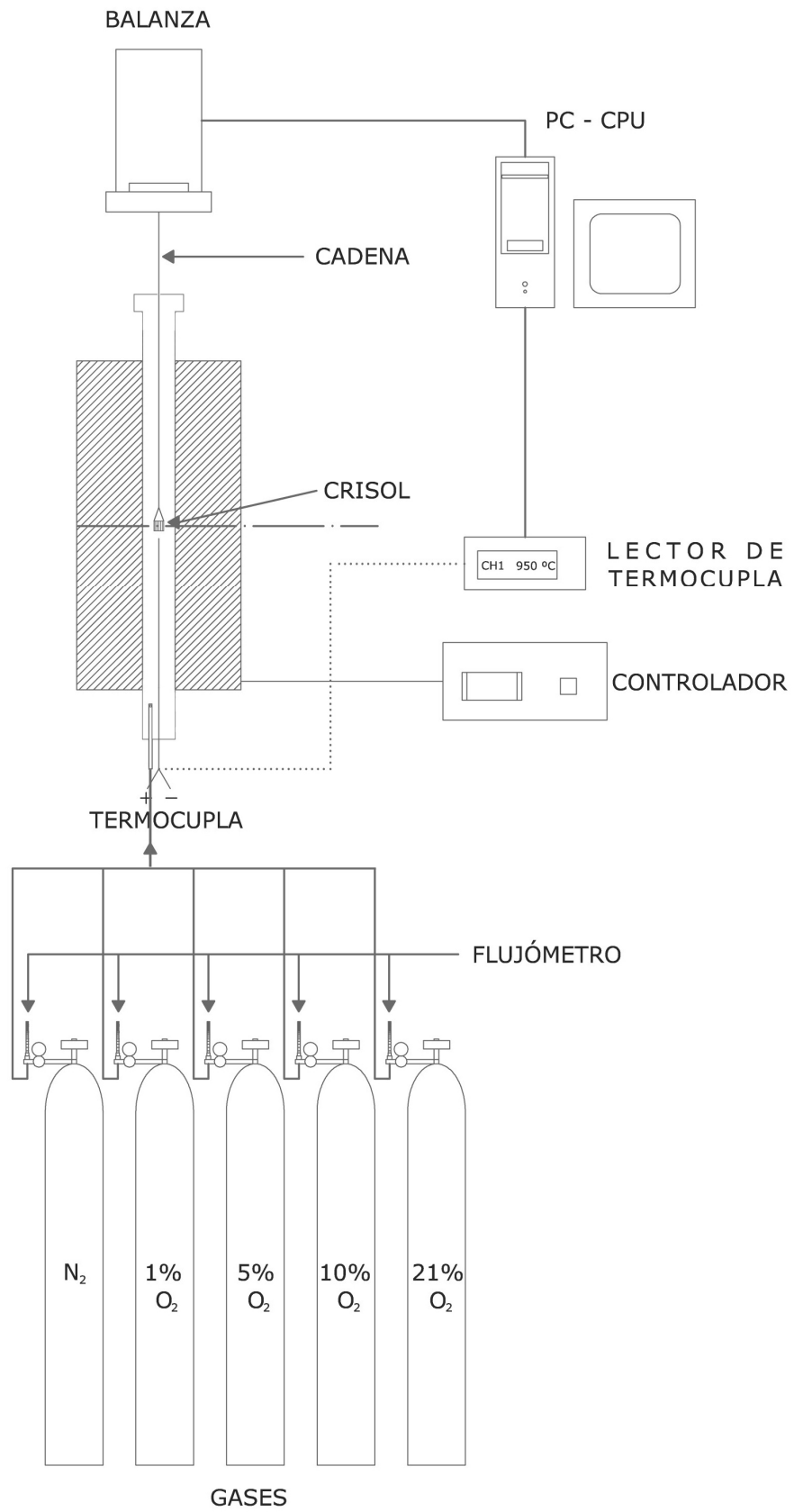


Figura7.Esquemadelequipotermogravimétrico

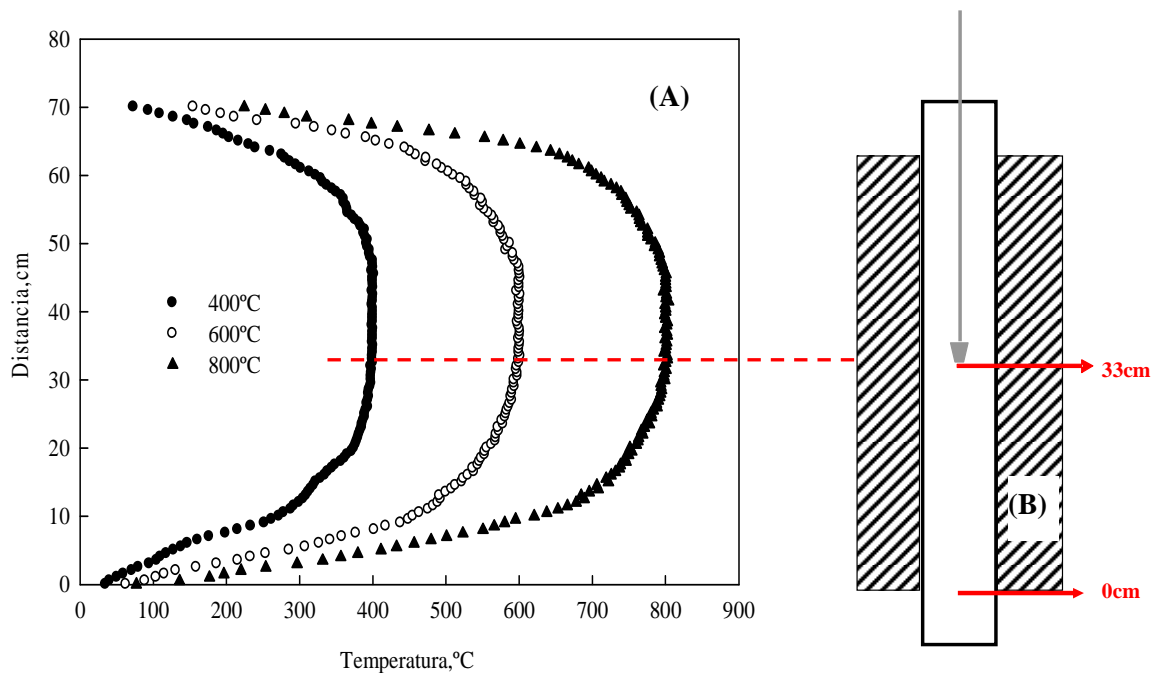


Figura 8. (A) Perfil térmico del horno y (B) esquema del equipo termogravimétrico donde se muestra la posición del crisol en el interior del horno

Se puede apreciar en la Fig. 8-A que bajo las tres temperaturas de trabajo el perfil térmico a lo largo del interior del horno es similar, determinando así la posición única y adecuada para ubicar el crisol durante los experimentos.

Se realizaron además experimentos de prueba concernientes a la descomposición térmica de CaCO_3 , carbonato de calcio (Merck Chemicals), con una pureza del 99% para corroborar el equipo experimental. Se sabe que este compuesto se descompone térmicamente a óxido de calcio y dióxido de carbono, según la Reacción (16).



De acuerdo al anterior, el experimento de corroboración se realizó con 50.9 mg de carbonato de calcio, a una temperatura de 800°C y con un flujo de aire de 1 L/min. La Fig. 9 muestra los resultados de la gravimetría correspondiente.

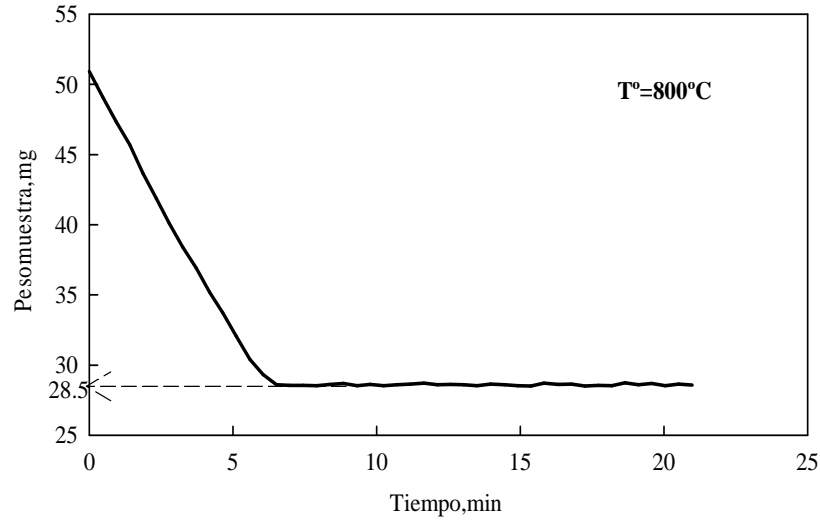


Figura9.GravimetríadeCaCO₃a800°C

De acuerdo a los resultados de la gravimetría, la muestra de CaCO₃ alcanza un valor aproximado de 28.0±0.6 mg, dato obtenido desde un tiempo de 7 a 20 minutos (desviación estándar=0.06). El cálculo teórico que representa la formación de CaO desde la descomposición del CaCO₃ (peso inicial=50.9 mg) es de 28.5 mg. Lo anterior confirma el funcionamiento correcto del aparato experimental.

4.RESULTADOSYDISCUSIÓN

4.1. Experimentospreliminares

Se efectuaron experimentos preliminares para definir el flujo de gas adecuado a utilizar en los experimentos de oxidación de enargita y también de la estibina, con el propósito de encontrar un rango de flujo de gas de reacción que no tenga una influencia importante en la velocidad de oxidación de Cu_3AsS_4 y Sb_2S_3 . Las tasas de flujos de gas de reacción usadas fueron 0.6 a 1.5 L/min. En la Fig. 10 se pueden observar los resultados obtenidos con un gas con 0.05 atm de O_2 a 550°C (para enargita) y 450°C (para estibina). La masa utilizada de enargita y estibina fue de 50mg.

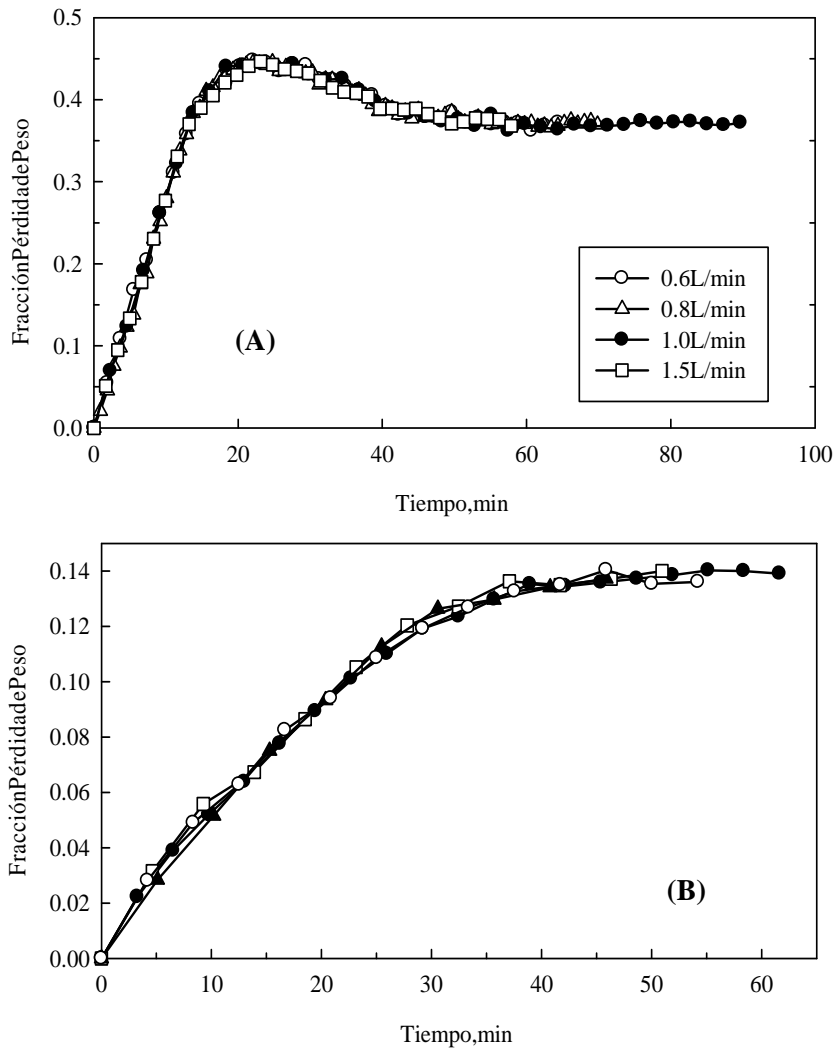


Figura 10. Efecto de la velocidad del flujo de gas sobre la pérdida de peso de muestras de (A) enargita y (B) estibina

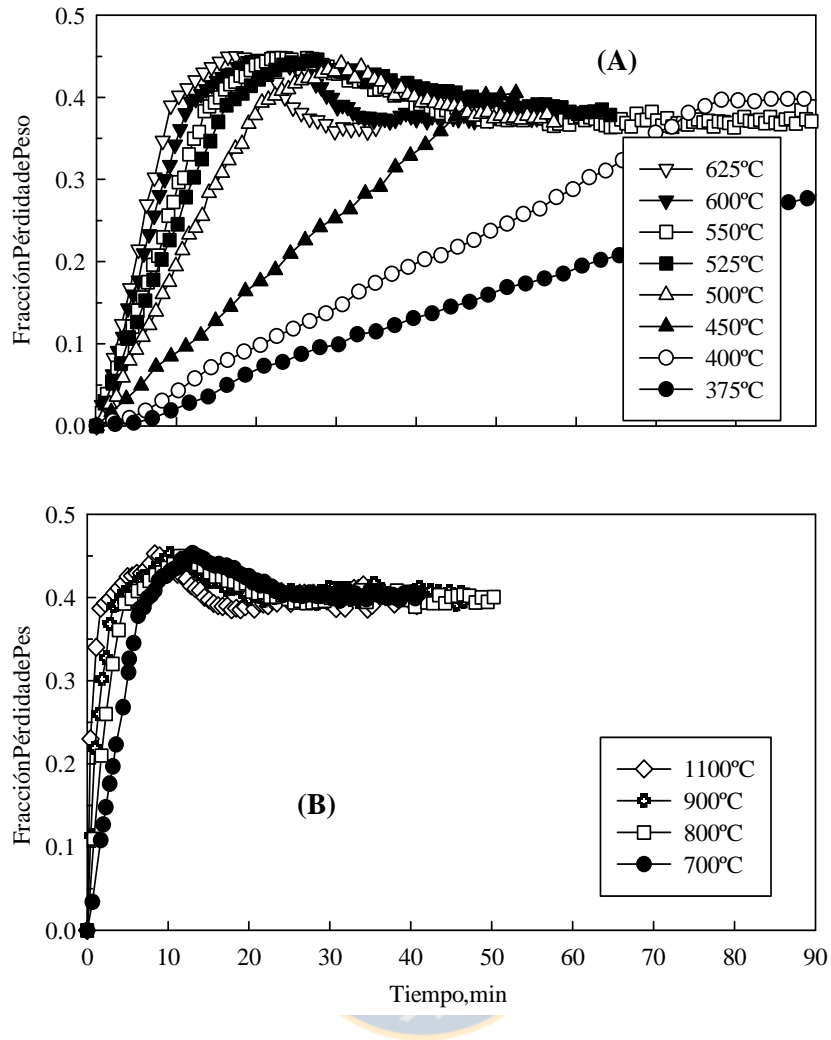


Figura 11. Oxidación de enargita en una atmósfera de 0.05 atm de oxígeno en función del tiempo a – (A) $375\text{--}625^\circ\text{C}$ y (B) $700\text{--}1100^\circ\text{C}$

4.2.2 Efecto de la concentración de oxígeno sobre la

La Figura 12 muestra las curvas de fracción de pérdida de peso para diferentes concentraciones de oxígeno ($0.01, 0.05, 0.10$ y 0.21 atm) a una temperatura de 500°C . Se puede observar en esta figura que al incrementar la concentración de oxígeno, aumenta significativamente la velocidad de oxidación de enargita. Así, para una concentración de 0.01 atm de oxígeno, la máxima fracción de pérdida de peso alcanzada (0.394) en la primera región fue a los 45 minutos, mientras que a 0.21 atm , la misma fracción se alcan-

oxidación de Cu_3AsS_4

La Figura 12 muestra las curvas de fracción de pérdida de peso para diferentes concentraciones de oxígeno ($0.01, 0.05, 0.10$ y 0.21 atm) a una temperatura de 500°C . Se puede observar en esta figura que al incrementar la concentración de oxígeno, aumenta significativamente la velocidad de oxidación de enargita. Así, para una concentración de 0.01 atm de oxígeno, la máxima fracción de pérdida de peso alcanzada (0.394) en la primera región fue a los 45 minutos, mientras que a 0.21 atm , la misma fracción se alcan-

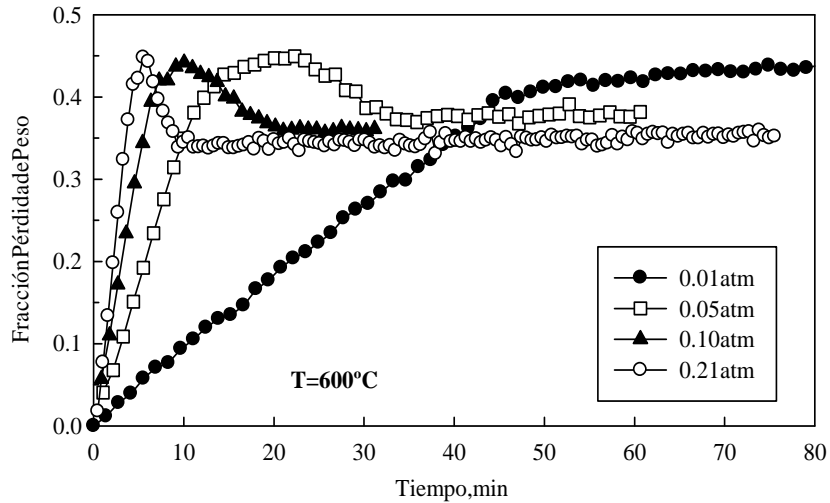


Figura 12. Efecto de la concentración de oxígeno en la fase gas sobre la oxidación de la enargita

Padilla et al. ^[14] también observaron que a medida que se incrementaba la concentración de oxígeno en la fase gas, aumentaba la velocidad de oxidación de la enargita.

4.2.3 Identificación de productos de reacción de la oxidación de la enargita

Para la identificación de los compuestos formados en la oxidación de la enargita en condiciones de una presión parcial de oxígeno de 0.21 atm de O_2 a una temperatura de 600°C se efectuaron pruebas para obtener muestras parcialmente reaccionadas a tiempos de reacción de 0.8, 1.5 y 3.5 minutos los cuales representando diferentes fracciones de pérdida de peso 0.05, 0.12 y 0.35, respectivamente. La Fig. 13 presenta los resultados de análisis por difracción de rayos X de las muestras parcialmente reaccionadas.

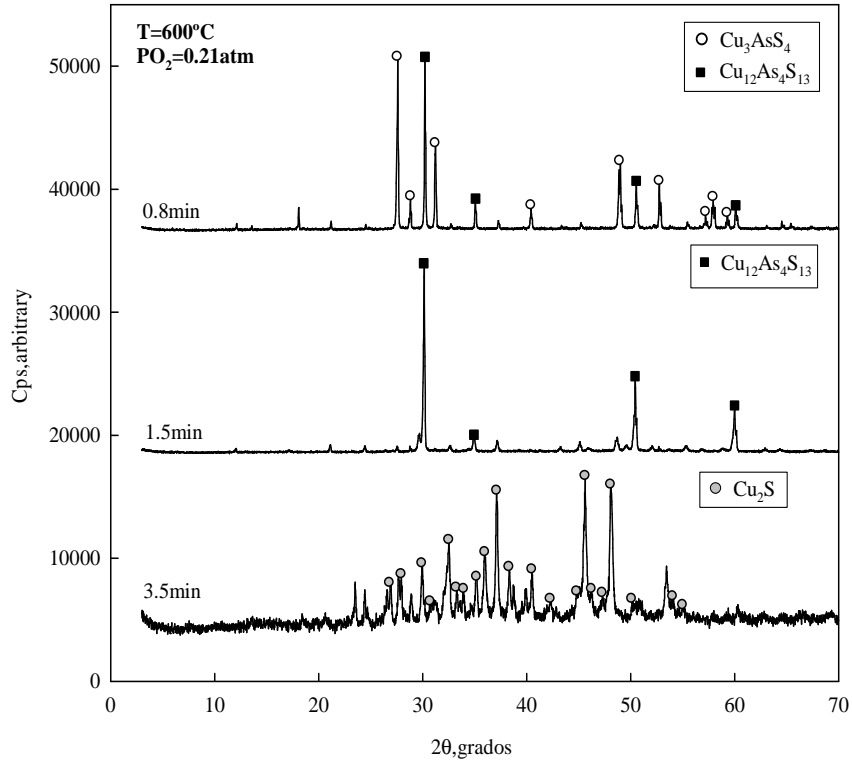


Figura 13. Difractogramas de las muestras parcialmente reaccionadas de enargita a diferentes tiempos para una $T=600^{\circ}\text{C}$ y $P_{\text{O}_2}=0.21\text{ atm}$

Se puede observar en la figura que en los primeros 0.8 minutos se identificaron los compuestos de enargita y tenantita. Este resultado indica que en una atmósfera con alta concentración de oxígeno, la enargita se descompone térmicamente a tenantita como ocurre en el caso de ambiente neutro informado en la literatura [13]. Teóricamente, la enargita se descompondría totalmente a tenantita con una fracción de pérdida de peso de 0.061. Por ello, para un tiempo de reacción de 1.5 minutos (el cual corresponde a una fracción de pérdida de peso de 0.12), como se esperaba se identificaron solamente las especies sulfuradas tenantita y calcosita en la muestra, corroborando la completa descomposición térmica de la enargita a tenantita. La ausencia de otros compuestos arsenicales condensados (excluyendo la tenantita) indica que el arsénico es eliminado por medio de la formación de compuestos volátiles. Al transcurrir el tiempo de reacción a 3.5 minutos, el difractograma correspondiente muestra líneas de difracción de solamente calcosita. Este resultado sugiere etapas secuenciales de descomposición y oxidación de la enargita en ambiente oxidante. Es decir, primero se descompone la enargita a tenantita, y

posteriormente ocurre la oxidación de la tenantita al compuesto sulfurado de cobre (Cu_2S), conjuntamente con la volatilización del arsénico oxidado.

Estas descomposiciónes secuenciales de enargita no se ven claramente en el rango de temperatura de 375 a 625°C (Fig. 11-A) ya que no hay un cambio claro de pendiente de las curvas de conversión, debido probablemente a que la diferencia entre las velocidades de ambas reacciones de descomposición es pequeña. Además, a altas temperaturas, el cambio de pendiente tampoco es claro (ver Fig. 11-B).

Por lo anterior, se realizaron experimentos en atmósfera de puro nitrógeno para comparar con los resultados obtenidos en este estudio en una atmósfera oxidante. Los resultados se muestran en la Fig. 14, donde se comparan las curvas de pérdida de peso de enargita a una temperatura de 500 y 600°C y 0.05 atm de P_{O_2} . Se puede observar en esta figura que en atmósfera oxidante en ambas temperaturas, la pérdida de peso de la muestra ocurre a mayor velocidad que en una atmósfera sin oxígeno. Así, para una temperatura de 500°C, el máximo valor de fracción de pérdida de peso se obtuvo a los 30 minutos, mientras que en un ambiente con nitrógeno, no se alcanzó el máximo valor dentro del tiempo experimental. Por lo tanto, la velocidad de reacción es independiente de la atmósfera oxidante. Por otro lado, y como se esperaba, a 600°C en atmósfera de nitrógeno se muestra un cambio de pendiente de la curva para un valor de fracción de pérdida de peso alrededor de 0.08 indicando la rápida descomposición de la enargita a tenantita seguida por la lenta descomposición de la tenantita a calcosita, mecanismo propuesto por Padilla et al. ^[13]; mientras que a 500°C, la velocidad de descomposición de la enargita es muy lenta, como se observa en la figura 14, y la transformación de la enargita a tenantita fue incompleta al final del experimento a estas bajas temperaturas y tiempos de reacción. Además, en atmósfera oxidante, la pérdida de peso ocurre a una constante velocidad a lo largo de la primera etapa de oxidación sin un cambio en la pendiente.

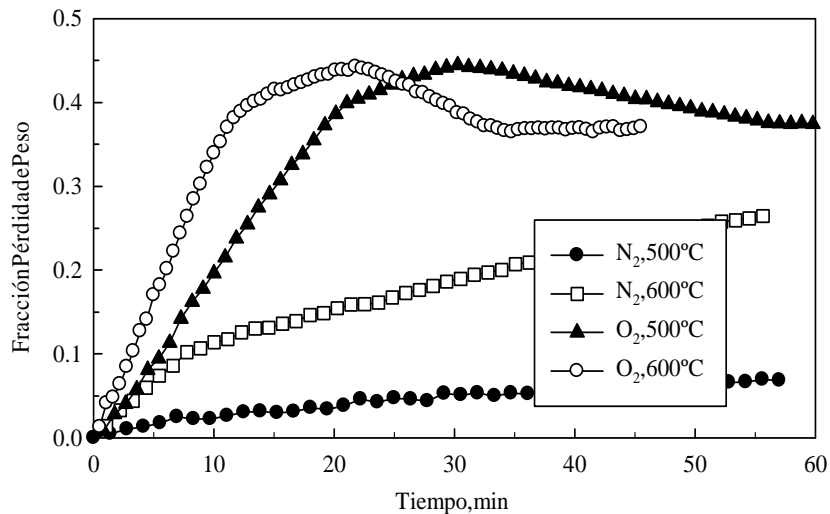


Figura 14. Comparación del comportamiento de la enargita en atmósfera de puronitrógeno y atmósfera nitrógeno-oxígeno (0.05 atm O₂)

Por otro lado, con respecto a la pérdida de peso correspondiente a la oxidación de la calcosina, el valor de fracción de pérdida de peso teórico es de 0.394 y se relacionaría a la formación de cuprita (Cu₂O).

Para verificar la formación de Cu₂O se efectuaron pruebas para analizar por DRX muestras obtenidas en la región correspondiente a la temperatura de 625°C (ver Fig. 11-A), se obtuvieron muestras sólidas parcialmente reaccionadas a tiempos de 17 minutos y 30 minutos. Los difractogramas correspondientes a estas muestras se observan en la Fig. 15.

Se puede observar en este difractograma que a un tiempo de 17 minutos se identificaron líneas de difracción correspondientes a óxidos de cobre, cuprita y tenorita (CuO). En estas condiciones no se identificó tenantita. Por lo tanto, el Cu₂O es producto de la oxidación que sufre el Cu₂S, y esta oxidación de la calcosina ocurre posterior a la descomposición de la tenantita. Este resultado justificaría el comportamiento del máximo valor alcanzado por las curvas de fracción de pérdida de peso (Fig. 11-A y B) y en efecto, las curvas llegan al valor teórico de 0.455 (formación completa de Cu₂O desde Cu₃AsS₄), evidenciando la completa oxidación de la enargita.

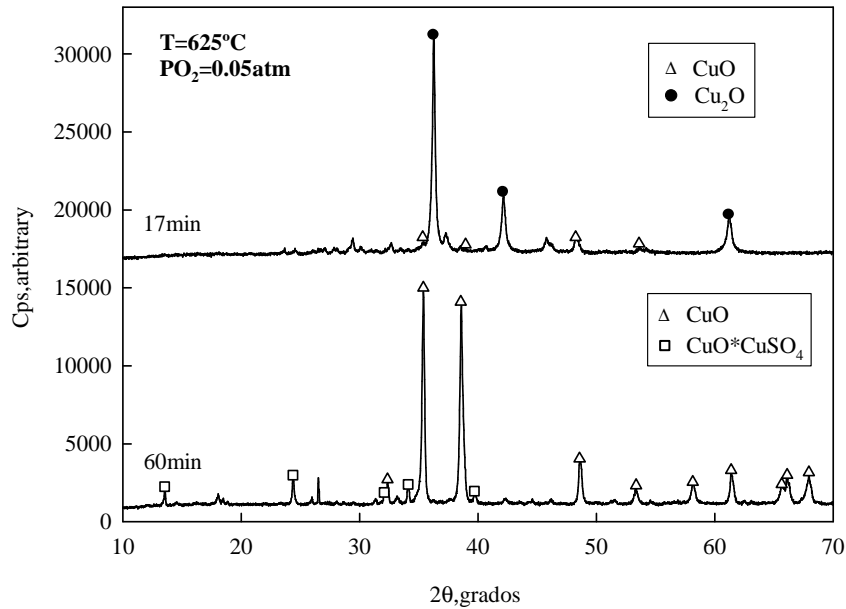


Figura 15. Difractogramas de muestras parcialmente reaccionadas de enargita tomadas a diferentes tiempos de reacción para una $T = 625^\circ\text{C}$ y $P_{\text{O}_2} = 0.05 \text{ atm}$

Por otro lado, el difractograma obtenido a un tiempo de 60 minutos (región donde la muestra ya no pierde peso, es decir, el peso se mantiene estable) muestra el compuesto CuO formado de la oxidación de Cu_2O . Esta formación concuerda con la pendiente observada en las curvas de la Fig. 11-A, ya que al llegar a un máximo de 0.455, disminuyen hasta un valor aproximado de 0.360, ganando peso principalmente por la oxidación de la Cu_2O a CuO . Sin embargo, teóricamente la obtención del Cu_2O desde la enargita viene dada por un valor en fracción en peso de 0.394, pero las curvas de la Fig. 11-A sobrepasan este valor, vislumbrando que existe una ganancia de peso mayor debido a la formación de otro compuesto. Efectivamente, y según el difractograma obtenido a los 60 minutos, se muestra que aparte de la tenorita producida, también existe un sulfato básico de cobre, $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$, el cual sería el responsable de la ganancia de peso en la curva de la Fig. 11-A. La formación de sulfatos de cobre es más favorable termodinámicamente a temperaturas bajas que en altas. Para corroborar este comportamiento, se tomó una muestra parcialmente reaccionada a una temperatura de 800°C y para un tiempo de reacción de 15 minutos. Como el comportamiento de las curvas de pérdida de peso son similares para diferentes concentraciones de oxígeno (ver Fig. 12), el experimento

fue realizado a una concentración de oxígeno de 0.21 atm. El difractograma de la muestra se observa en la Fig. 16.

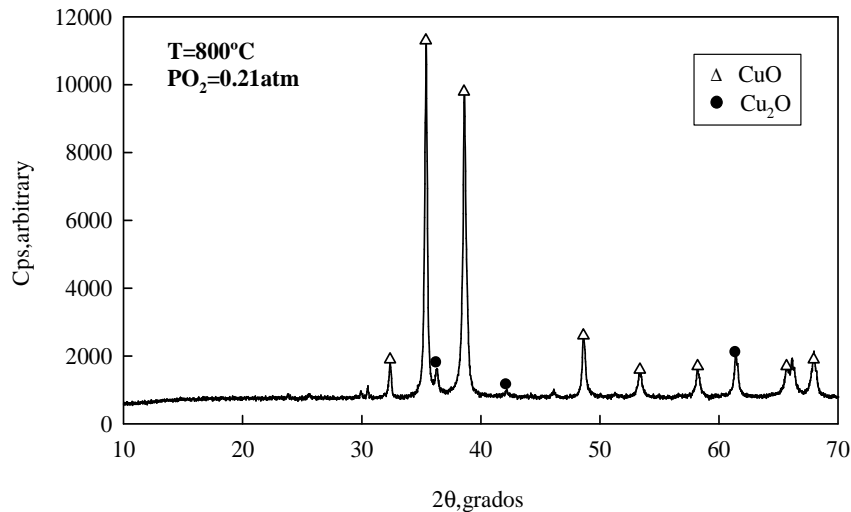


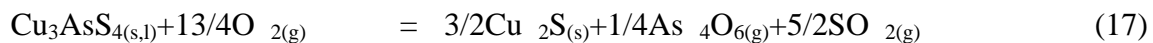
Figura 16. Difractograma de muestra parcialmente reaccionada a una concentración de oxígeno de 0.21 atm y temperatura de 800°C

En el difractograma de la Fig. 16 se puede observar que existen líneas principales de difracción de CuO y líneas pequeñas de Cu₂O. No se observa presencia de sulfato básico de cobre.

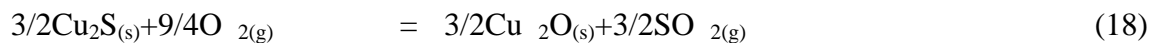
4.2.4 Etapas de oxidación de la enargita

En base a los resultados antes mencionados, las siguientes reacciones secuenciales de oxidación de la enargita en las regiones discutidas se pueden formular para las temperaturas de estudio:

Primera región



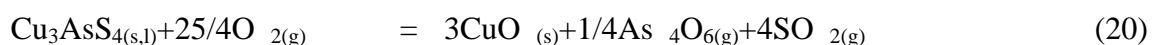
Segunda región



Tercera región



Reacción global



La reacción (17) propone que la oxidación de la enargita es una secuencia de reacciones (enargita → tenantita → calcosina) que explicaría la eliminación del arsénico desde la enargita por la oxidación/volatilización produciendo calcosina como el único producto sólido [29-32].

De acuerdo a la Fig. 14, la eliminación del arsénico desde la enargita mediante la tostación oxidante, de acuerdo a la reacción (17), es significativamente más rápida en comparación a la eliminación en atmósfera de nitrógeno en el rango de 400 a 600°C. De los resultados discutidos en relación a las Fig. 11 y 12, es claro que la temperatura y la presión parcial de oxígeno en la fase gas son igualmente importantes para la eliminación de arsénico desde la enargita, ya que ambos afectan drásticamente la velocidad de oxidación. Además, para la eliminación del arsénico en atmósfera oxidante, la tostación de concentrados de enargita se puede llevar a cabo a temperaturas por debajo de 450°C en una atmósfera con presión parcial de oxígeno de alrededor o menos que 0.05 atm. Bajo estas condiciones, la eliminación del arsénico desde la enargita es rápida. Por otro lado, en una atmósfera de nitrógeno, la eliminación del arsénico es muy lenta a estas bajas temperaturas (<450°C).

4.2.5 Cinética de oxidación de la enargita

El estudio cinético se efectuó en el rango de temperatura 375-625°C, rango donde la enargita se encuentra en el estado sólido. Según lo observado en la Fig. 11-A, la fracción de pérdida de peso de la enargita es prácticamente lineal con respecto al tiempo a todas las temperaturas en el rango estipulado, por lo tanto, la reacción de oxidación en esta primera región ocurre a una velocidad constante. Por consiguiente, la cinética puede ser analizada por la siguiente expresión [29]:

$$\frac{dX}{dt} = -\frac{1}{W} \frac{dW}{dt} = k_{app} \quad (21)$$

o

$$X = k_{app} t \quad (22)$$

En estas ecuaciones, X es la fracción convertida, l es la pérdida de peso de la muestra a tiempo t y ΔW_{\max} es la pérdida de peso correspondiente a la descomposición teórica de la muestra de acuerdo a la reacción (17). k_{app} es la constante cinética aparente para la reacción (17). Por lo tanto, los datos experimentales de fracción de pérdida de peso fueron convertidos a datos de fracción convertida. La constante cinética aparente es una función de la presión parcial de oxígeno^[33], y está expresada por la siguiente ecuación:

$$k_{app} = k' P_{O_2}^m \quad (23)$$

donde k' es la constante de velocidad intrínseca y m es el orden de reacción con respecto a la presión parcial de oxígeno.

La dependencia de la temperatura con respecto a la constante de velocidad intrínseca es comúnmente expresada por la ecuación de Arrhenius:

$$k' = k_0 e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (24)$$

Al utilizar las ecuaciones (23) y (24), y reemplazándolas en la ecuación (22) se obtiene la expresión general siguiente:

$$X = k_0 (P_{O_2})^m e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} t \quad (25)$$

donde k_0 es el factor pre-exponencial, E_a es la energía de activación, R es la constante de los gases y T es la temperatura absoluta.

Los datos experimentales correspondientes a la fracción convertida (X) para cada temperatura se graficaron en función del tiempo. La Fig. 17 muestra las rectas obtenidas para una concentración de oxígeno de 0.05 atm. Se puede observar que las rectas ajustan muy bien a los

datos experimentales ya que los coeficientes de correlación están todos por sobre el valor de 0.995. Estos resultados indicarían que la ecuación cinética dada por la ecuación (22) describe muy bien la velocidad de descomposición de la enargita en un ambiente oxidante.

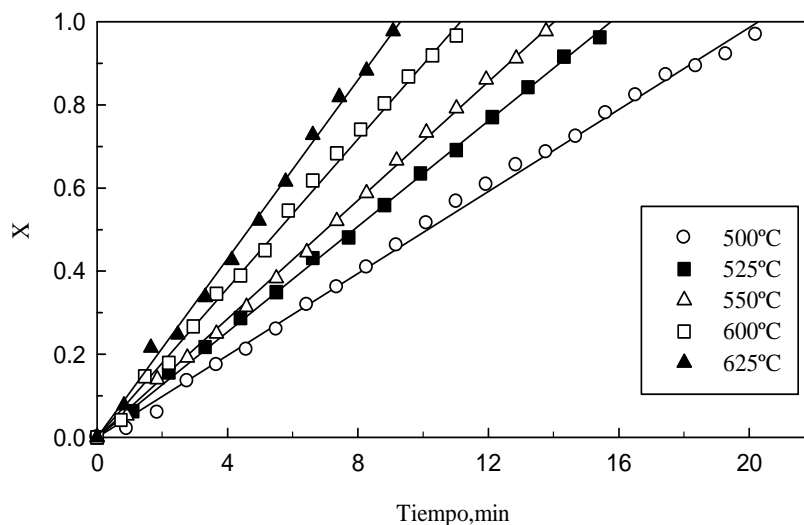


Figura 17. Fracción convertida (X) de la enargita para una concentración de 0.05 atm de oxígeno

La Tabla III resume los valores de las constantes de velocidad para el resto de temperaturas (mostradas en la Fig. 11-A).

Tabla III. Constantes de velocidad para la primera etapa de la oxidación de enargita

T, °C	1000/T, 1/K	k_{app}	$-\ln k_{app}$
375	1.543	1.67×10^{-4}	8.697
400	1.486	2.59×10^{-4}	8.259
450	1.383	4.61×10^{-4}	7.681
500	1.294	8.00×10^{-4}	7.130
550	1.215	1.15×10^{-3}	6.768
600	1.145	1.42×10^{-3}	6.557

Por otro lado, el orden de reacción m de la ecuación (25) y (23) fue calculado de las pendientes mostradas en la Fig. 18. Luego, los cuatro valores de las pendientes (k_{app}) fueron utilizados para dibujar el gráfico de la dependencia de k_{app} con P_{O_2} , como se muestra en la Fig. 19. El resultado fue una relación lineal con un R^2 igual a 0.998 y una pendiente igual a 1. Este orden de reacción m sugiere que la cinética de descomposición de la enargita es de primer orden con respecto a la concentración de oxígeno.

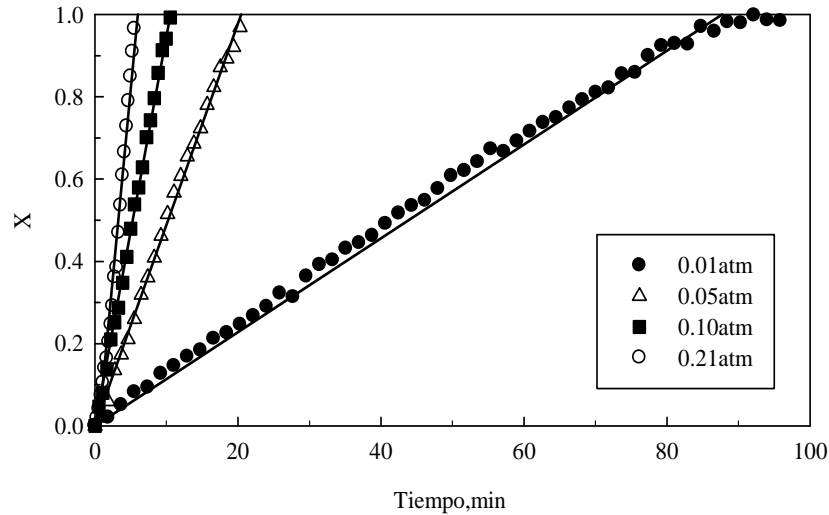


Figura 18. Cinética de descomposición de la enargita a para una temperatura de 500°C

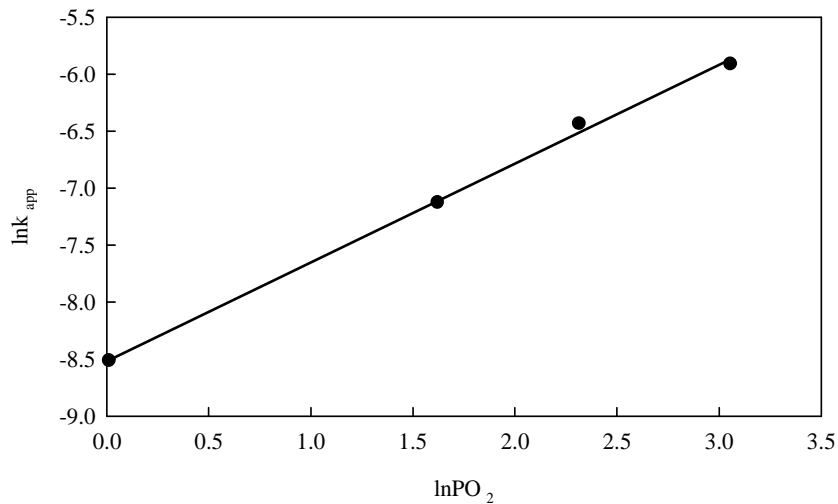


Figura 19. Dependencia de la constante aparente de velocidad con respecto a la concentración de oxígeno a una temperatura de 500°C

Las constantes de velocidad intrínseca k' fueron calculadas y posteriormente utilizadas para dibujar el gráfico de Arrhenius que se muestra en la Fig. 20. Se puede observar en esta figura que existe un excelente ajuste lineal ($R^2=0.989$). La energía de activación calculada fue de 35.6 kJ/mol para el rango de temperatura entre $500-625^\circ\text{C}$, el cual es un típico valor que representa el control por reacción química.

Así, la cinética de oxidación de la enargita en un ambiente de oxígeno puede ser representado por la siguiente expresión:

$$X = (41.6 \times 10^{-3}) P_{\text{O}_2} \left[\exp\left(-\frac{35.6}{RT}\right) \right]$$

donde $R=8.3144$ kJ mol⁻¹ K⁻¹, $T=\text{K}$, $P_{\text{O}_2}=\text{kPa}$, $t=\text{segundos}$ y la constante 41.6×10^{-3} está dada en $\text{kPa}^{-1} \text{seg}^{-1}$. Esta constante fue calculada mediante la obtención del factor pre-exponencial (k_0) proveniente de la intersección entre el eje del $10^3/T, \text{K}^{-1}$ a ordenada y la recta de la Fig. 20.

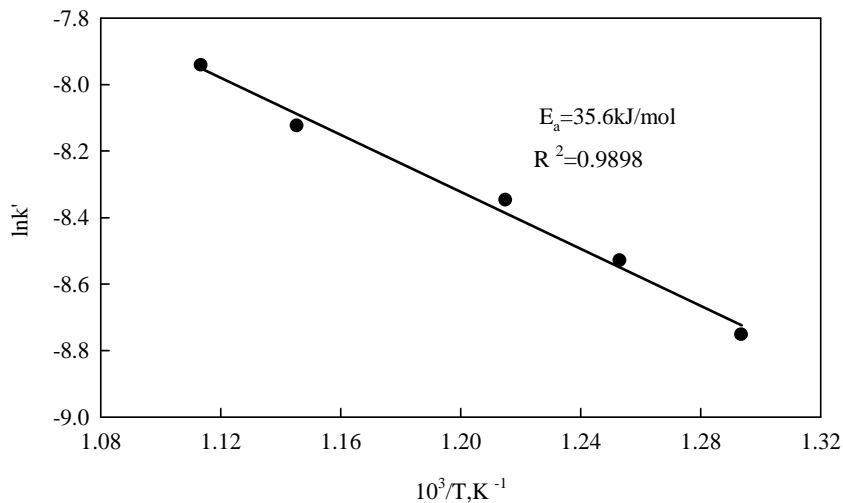


Figura 20. Gráfico de Arrhenius para la descomposición de la enargita

4.3. Comportamiento de estibina en ambiente oxidante

El estudio de la oxidación de estibina se efectuó en el rango de temperaturas bajas (300 a 500°C) y altas (700 a 1200°C).

4.3.1 Efecto de la temperatura en la oxidación de Sb_2S_3 en el rango 300-500°C

Los resultados del efecto de temperatura en el rango de 300 a 500°C se muestran en la Fig. 21. En esta figura, se observa la fracción de pérdida de peso usando estibina con un tamaño de partícula promedio de 90.5 μm y una concentración de oxígeno de 0.21 atm. Se muestra que la fracción de pérdida de peso se incrementa hasta un máximo valor de 0.141, indicando que la cinética de oxidación de estibina. Así, la máxima pérdida de peso ocurre a los 64 minutos a un efecto de la temperatura es preponderante sobre la cinética de oxidación de estibina. Así, la máxima pérdida de peso ocurre a los 18 minutos a 500°C y a los 64 minutos a 300°C. Este tipo de dependencia de la temperatura es típicamente encontrada en los sistemas donde ocurre una oxidación y donde el control es por reacción química en la superficie. También se puede observar en la Fig. 21 que a temperaturas cercanas a 300°C, la velocidad de oxidación de la estibina no es significativa.

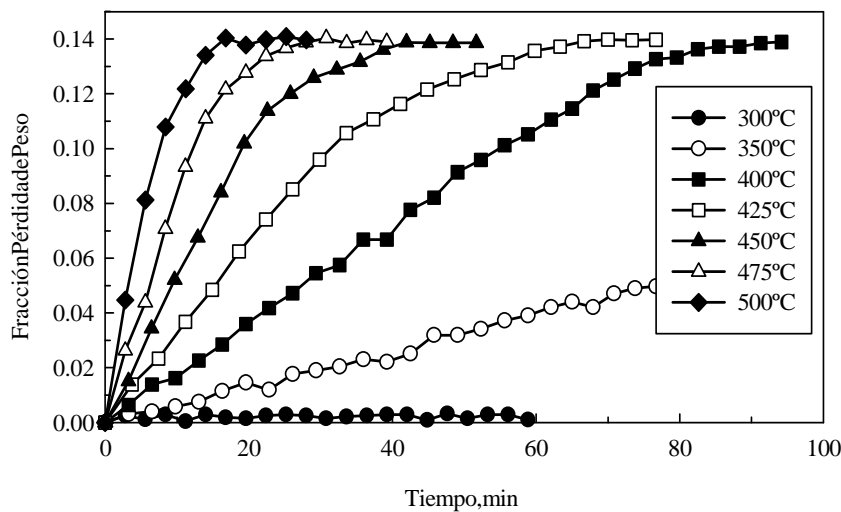


Figura 21. Efecto de la temperatura sobre la velocidad de oxidación de la estibina

4.3.2 Efecto de la concentración de oxígeno en el rango 300-500°C

La Fig. 22 muestra las curvas de fracción de pérdida de peso para diferentes concentraciones de oxígeno (0.01, 0.05, 0.10 y 0.21 atm) a una temperatura de 450°C y un tamaño de partícula promedio de 90.5 μm . Se puede observar que la concentración de oxígeno influye

notablemente en la velocidad de oxidación de la estibina ya que para una concentración de 0.01 y 0.21 atm de oxígeno, la máxima fracción de pérdida de peso se obtiene a los 240 minutos y 43 minutos, respectivamente.

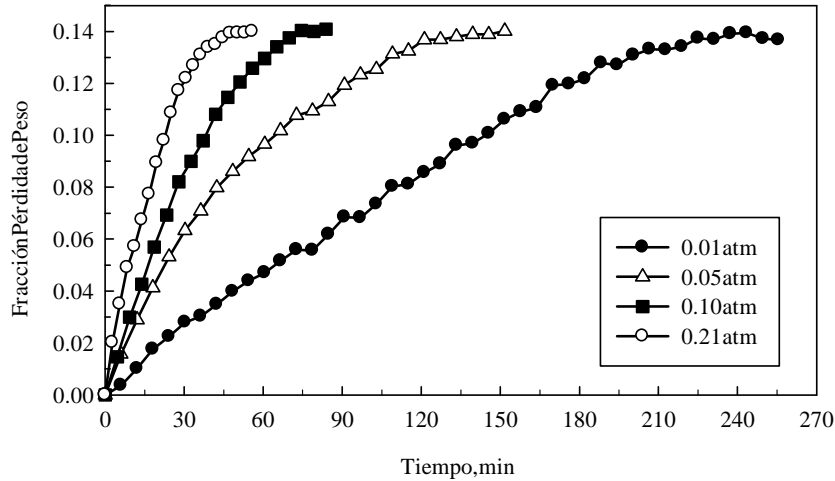


Figura 22. Efecto de la concentración de oxígeno sobre la oxidación de estibina

4.3.3 Efecto del tamaño de partícula

Se estudió el efecto del tamaño de partícula sobre la velocidad de oxidación de estibina mineral. Los experimentos se llevaron a cabo utilizando tres tamaños de partículas promedio de 90.5, 64 y 45.5 μm a una temperatura de 450°C y 0.21 atm de oxígeno. La Fig. 23 muestra el efecto de los tres tamaños de partículas sobre la cinética de oxidación de la estibina.

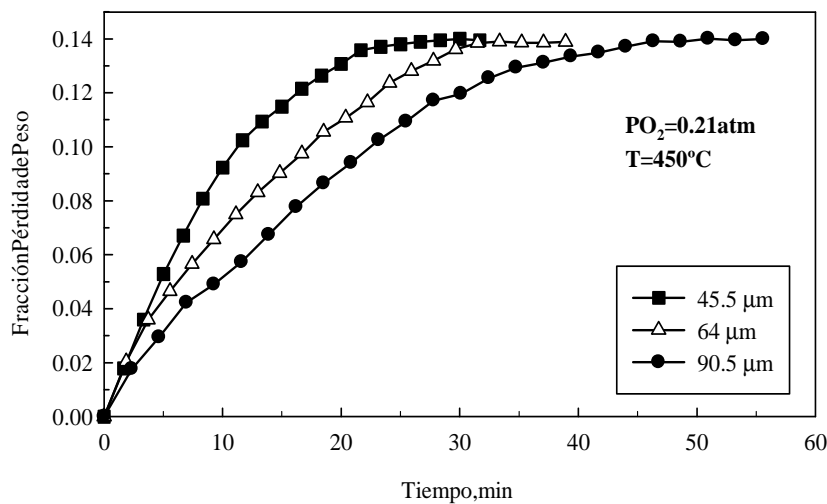


Figura 23. Efecto del tamaño de partícula sobre la oxidación de Sb_2S_3

Se puede observar que para un tamaño promedio de $90 \pm 5 \mu\text{m}$, la pérdida de peso para una reacción completa se consigue a los 44 minutos, mientras que con el menor tamaño ($45.5 \mu\text{m}$), se consigue a los 26 minutos. El incremento en la velocidad de oxidación de estibina se debe al aumento del área interfacial de la partícula.

4.3.4 Identificación de productos de reacción

Se ha observado en todas las curvas de fracción de datos experimentales que llegan hasta un máximo valor de pérdida de peso de estibina para oxidarse completamente a Sb_2O_3 (Fig. 21, 22 y 23) que los datos experimentales llegan hasta un máximo valor de 0.141 . La fracción teórica de pérdida de peso de Sb_2O_3 tiene un valor de 0.141 (basado en reacción 13). Para corroborar la formación de Sb_2O_3 , se obtuvo una muestra parcialmente reaccionada a un tiempo de 18 minutos en las mismas condiciones experimentales de 0.21 atm de O_2 y 450°C . La Fig. 24 muestra el resultado del análisis de rayos-X donde se observan líneas de difracción de estibina con líneas de Sb_2O_3 . Estos resultados confirman la formación de trióxido de antimonio según la Reacción 13.

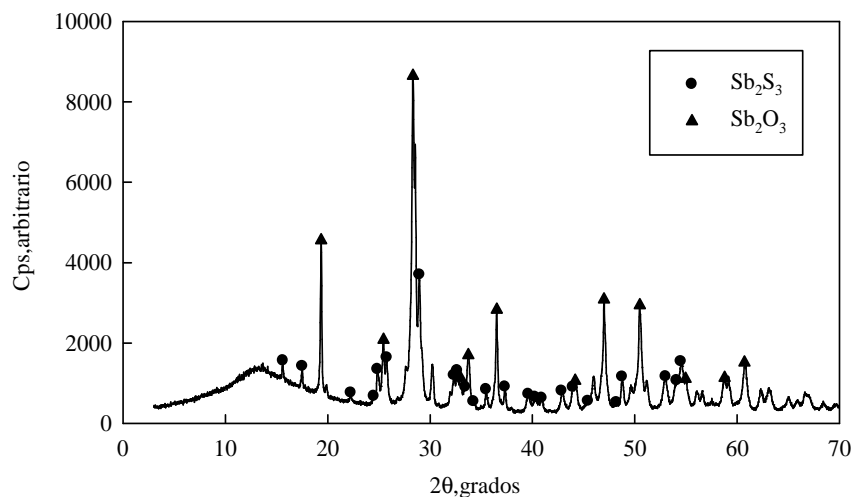


Figura 24. Difractograma de la muestra de estibina obtenida a 18 minutos de reacción

Padilla et al. [22] también realizaron un estudio no-isotérmico de la volatilización de estibina en una atmósfera con aire. Encontraron que la oxidación de estibina a valentinita se produce hasta los 469°C , corroborado por picos exotérmicos que se producen a la temperatura indicada.

4.3.5 Cinética de oxidación de la estibina

El análisis cinético de la oxidación de estibina se realizó en el rango de temperaturas 350-500°C. En este rango de temperatura, la oxidación de la estibina ocurre en el estado sólido. La dependencia significativa de la temperatura sobre la oxidación de la estibina (ver Figura 21) sugiere que el control es por reacción química. Asumiendo este control, la ecuación de velocidad para la reducción de partículas esféricas de estibina con radio inicial r_0 para una ecuación cinética de primer orden está representada por la siguiente expresión:

$$1 - (1 - X)^{1/3} = k_{app} t \quad (26)$$

donde X es la fracción convertida del sólido reactante, k_{app} es la constante cinética aparente para la Reacción (13) y t es el tiempo. La constante cinética aparente es una función de la presión parcial de oxígeno y es inversamente proporcional al radio inicial de la partícula, y está expresada por la siguiente ecuación [33]:

$$k_{app} = \frac{k' P_{O_2}^m}{r_0} \quad (27)$$

donde k' es la constante de velocidad intrínseca y m es el orden de reacción con respecto a la presión parcial de oxígeno.

Los datos de fracción de pérdida de peso de la oxidación de estibina en el rango de temperatura de 350-500°C mostrados en la Fig. 21 fueron transformados a datos de fracción convertida. La Fig. 25-A muestra la fracción convertida (X) de Sb_2S_3 para producir Sb_2O_3 en función del tiempo para un rango de temperaturas entre 350 y 500°C y con un tamaño promedio de partícula de 90.5 μm , y la Fig. 25-B muestra un gráfico de $1 - (1 - X)^{1/3}$ en función del tiempo para los datos experimentales de conversión. Se puede observar que las rectas ajustan bien los datos experimentales ya que sus coeficientes de correlación están sobre un valor de 0.98, indicando la aplicabilidad de la ecuación (26).

La Tabla IV muestra los valores de las constantes de velocidad para el rango de temperaturas entre 350 a 500°C.

Tabla IV. Constantes de velocidad para la oxidación de estibina

T, °C	1000/T, K ⁻¹	k _{app} × 10 ⁵
350	1.605	2.5
400	1.486	9.0
425	1.433	16.0
450	1.383	26.0
475	1.337	45.0
500	1.294	76.0

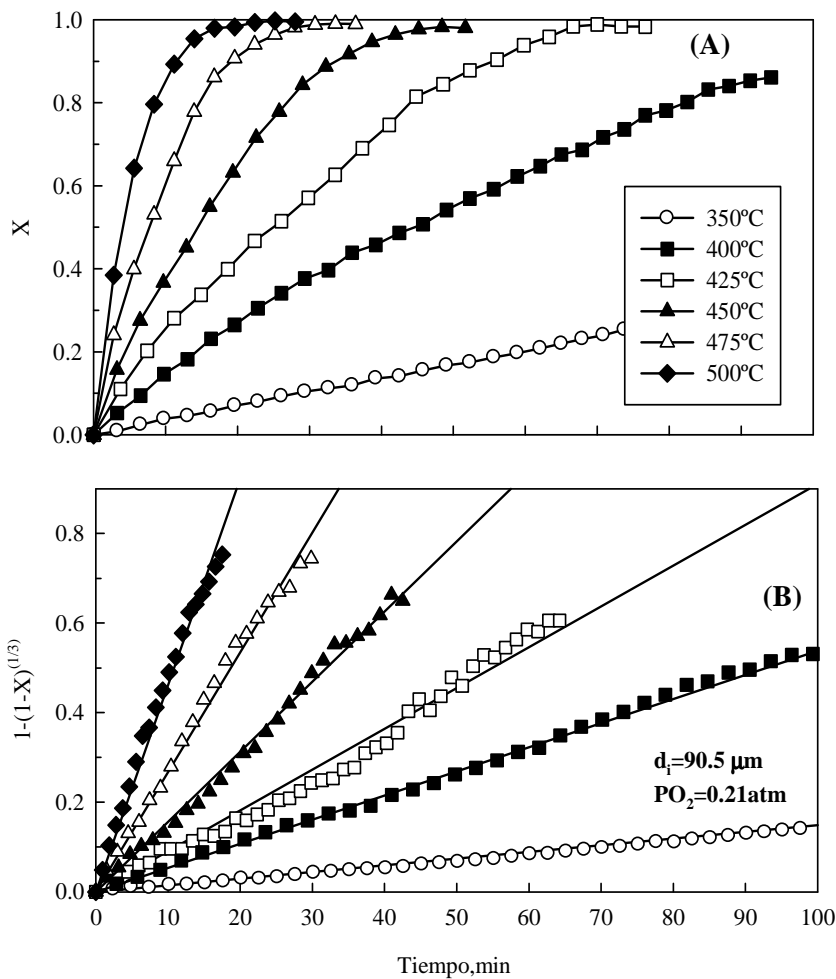


Figura 25. Cinética de oxidación de la estibina para diferentes temperaturas para (A) Fracción convertida X (B) Modelo cinético

El orden de reacción m de la ecuación (27) fue calculado usando los datos mostrados en las Fig. 26-A y 26-B. Se hacen notar que en la Fig. 26-B las rectas obtenidas tienen una correlación sobre 0.98 (excepto la curva obtenida a 0.01 atm de O_2 , $R^2=0.96$), el cual es una indicación de buena ajuste lineal con respecto a la concentración de oxígeno.

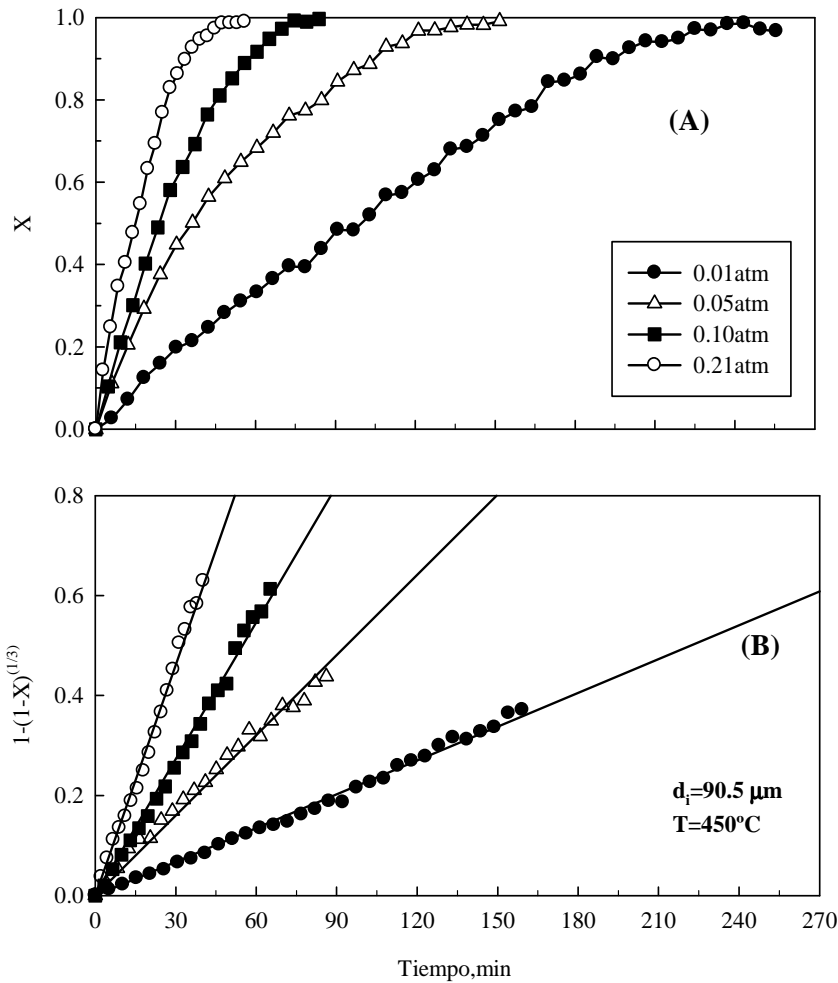


Figura 26. Cinética de oxidación de la estibina por O_2 a diferentes concentraciones de oxígeno. (A) Gráfico fracción convertida, X (B) Modelo aplicado

De las rectas de la Fig. 26-B se obtuvieron los valores de las pendientes (k_{app}) los cuales se usaron para graficar la Fig. 27. Se puede observar en esta figura un ajuste lineal con un coeficiente de correlación de 0.98 y una pendiente igual a $\frac{3}{5}$.

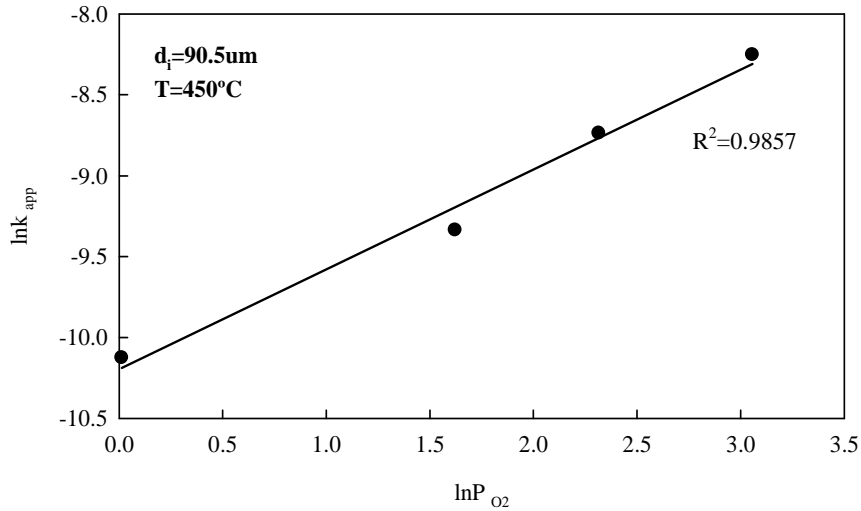


Figura 27. Dependencia de la constante aparente k_{app} con respecto a la concentración de oxígeno

Por otra parte, para una cinética controlada por reacción química, k_{app} variaría en forma inversa con respecto al radio inicial de la partícula tal como lo indica la expresión (27). Para verificar esta dependencia, se tomaron los datos de la Fig. 23, para construir la Fig. 28 y luego la Fig. 29. Se observa en esta figura una buena dependencia lineal de los datos ($R^2=0.98$), el cual corrobora el modelo cinético utilizado.

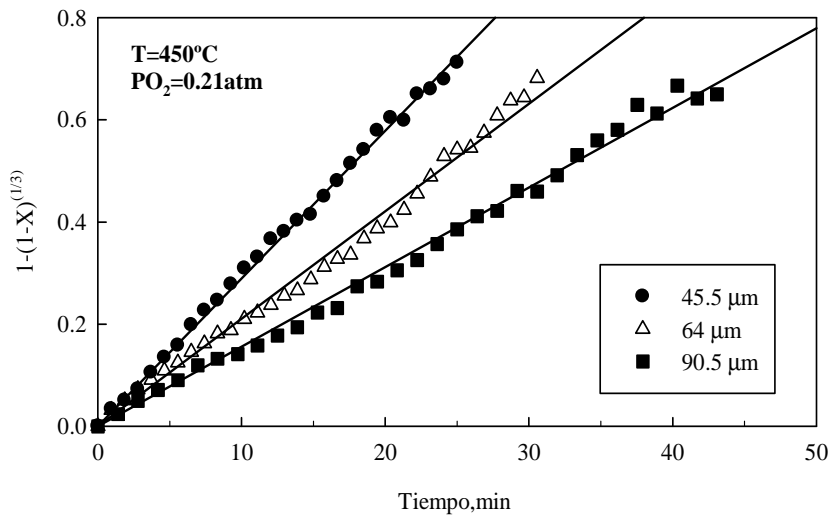


Figura 28. Cinética de oxidación de la estibina para varios tamaños de partícula a condiciones de $T=450^\circ C$ y $P_{O_2}=0.21 atm$

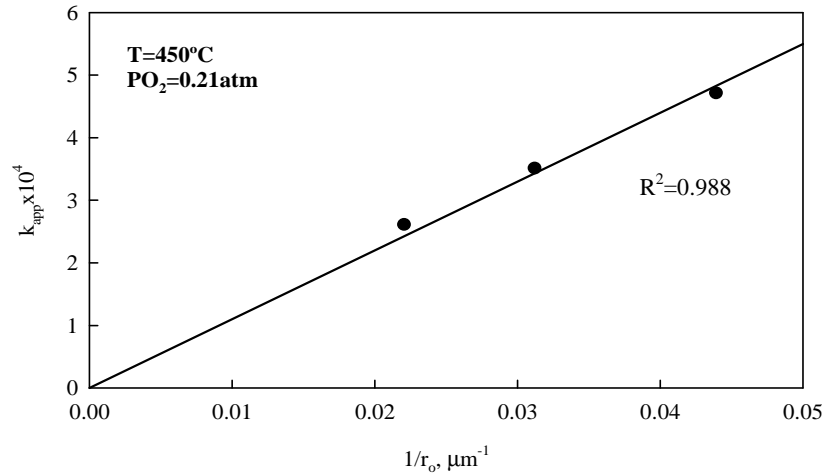


Figura 29. Dependencia de la constante de velocidad aparente sobre la inversa del tamaño de partícula inicial en la oxidación de la estibina

Luego se calcularon las constantes de velocidad intrínsecas para posteriormente utilizarlas en la construcción del gráfico de Arrhenius que se muestra en la Fig. 30. En esta figura se obtuvo el valor del coeficiente de correlación el cual fue de 0.997 e indicaría un excelente ajuste de las constantes cinéticas con respecto a la temperatura. El valor de la energía de activación fue de 90.4 kJ/mol, el cual es el típico valor encontrado en un proceso bajo control por reacción química.

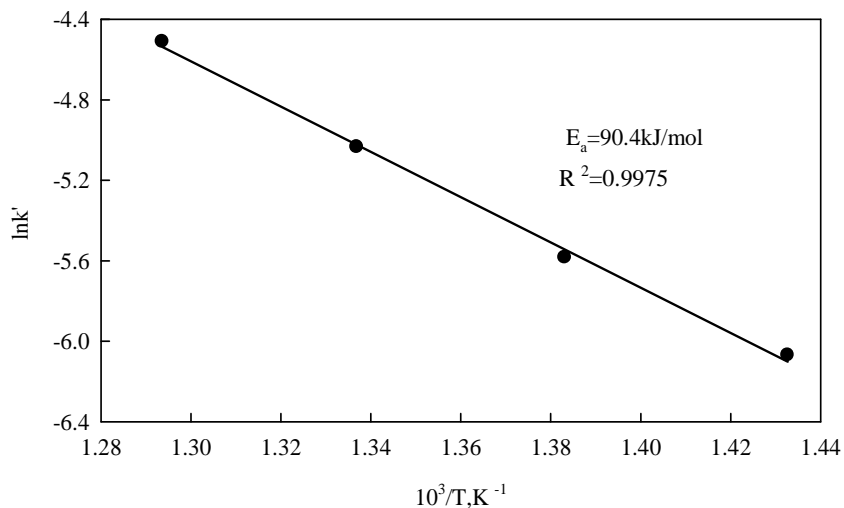


Figura 30. Gráfico de Arrhenius para la oxidación de la estibina

Por lo tanto, la expresión que representa la cinética de oxidación de la estibina está dada como sigue:

$$1 - (1 - X)^{1/3} = \left\{ 1.34 \times 10^4 \right\} \text{EXP} \left(\frac{-90.4}{RT} \right) \left[\frac{P_{O_2}^{3/5}}{r_0} \right] t$$

donde $R=8.3144 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $T=\text{K}$, $P_{O_2}=\text{kPa}$, $r_0=\mu\text{m}$, $t=\text{segundos}$ y la constante 1.34×10^4 está dada en $\text{kPa}^{-1} \text{ seg}^{-1} \mu\text{m}$.

4.3.6 Oxidación de la estibina sobre 700°C

Se estudió la velocidad de oxidación de la estibina en un rango de temperatura entre 700-1200°C a una concentración de oxígeno de 0.21 atm usando reactivo estibina pro-análisis (sintética). La Fig. 31 muestra la fracción de pérdida de peso de la muestra en función del tiempo para las diferentes temperaturas. Se puede observar que las curvas obtenidas en el rango de 700 a 1000°C tienen un comportamiento similar entre ellas a medida que se incrementa el tiempo hasta llegar a un valor de fracción de pérdida de peso constante. Por otro lado, las curvas obtenidas a temperaturas sobre 1000°C presentan pendientes antes de llegar al valor constante de fracción en peso, evidenciando diferencias en los mecanismos de oxidación entre temperaturas altas y bajas. Por lo anterior, se estudiará en forma separada a estos dos rangos de temperatura.

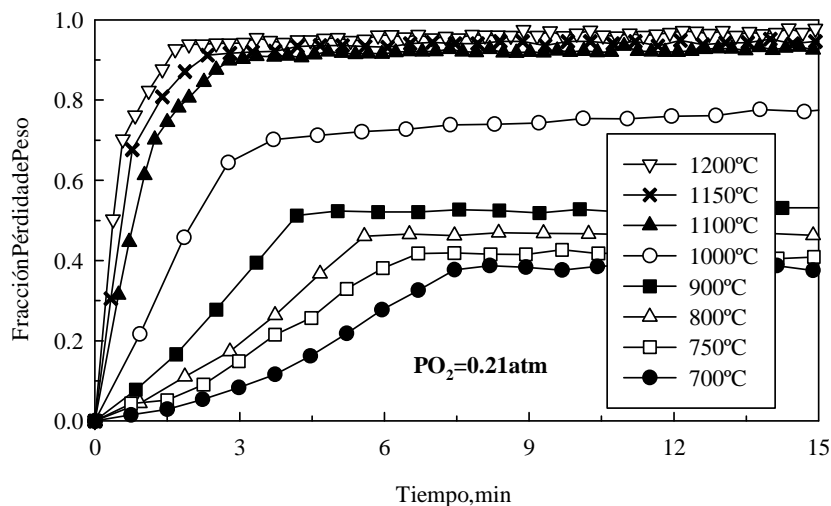


Figura 31. Comportamiento de la estibina en ambiente oxidante para temperaturas sobre los 700°C

Según la Fig. 31, las curvas de pérdida de peso obtenidas a 700, 750, 800 y 900°C llegan hasta un valor constante de fracción en peso de 0.38, 0.42, 0.46 y 0.52, respectivamente. Con el objetivo de conocer el mecanismo de oxidación de la estibina, se analizaron muestras parcialmente reaccionadas (a 800°C) a tiempos de 1, 2, 4.5 y 10 minutos. Los difractogramas de estas muestras se muestran en la Fig. 32.

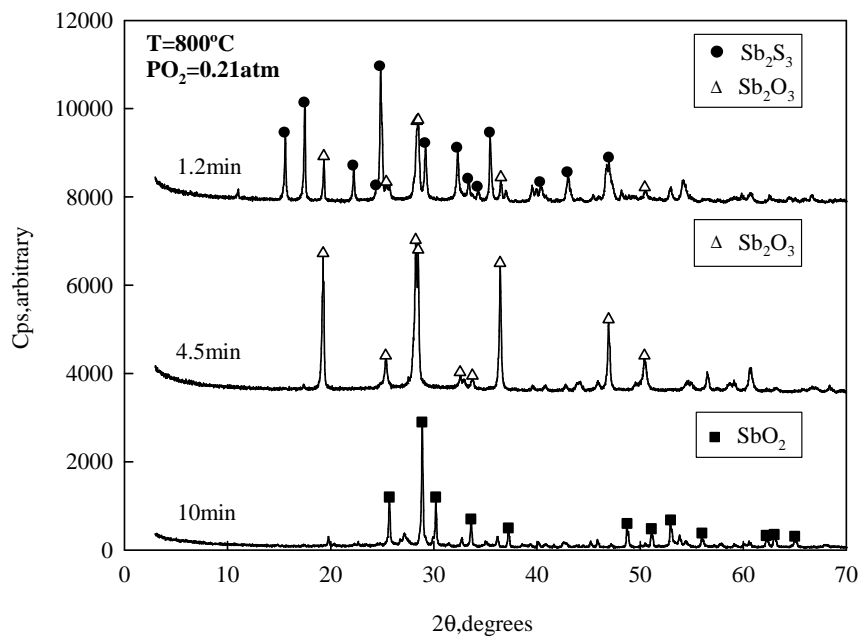


Figura 32. Difractogramas de muestras parcialmente reaccionadas de estibina a diferentes tiempos de reacción para una $T=800^{\circ}\text{C}$ y $P_{\text{O}_2}=0.21\text{atm}$

Para un tiempo de 1.2 minutos se evidencian líneas de difracción de estibina, como también de valentinita demostrando el proceso de oxidación. Para el difractograma obtenido a los 4.5 minutos se identifica la estibina, sino solamente valentinita (Sb₂O₃). Por último, a los 10 minutos, solo existen líneas de difracción de cervantita (SbO₂). En base a la Reacción 13, el mecanismo de oxidación de la estibina viene dado por la formación de valentinita con la consecutiva oxidación y formación de cervantita (Reacción 14). La oxidación global de la estibina para formar cervantita da un valor de fracción en peso de 0.094. Por ello, esta oxidación es corroborada mediante los difractogramas anteriores (Fig. 32). Sin embargo, las fracciones en peso no concuerdan con el valor teórico estipulado (0.091) ya que son mayores y se incrementan con la temperatura. Este comportamiento de la estibina en ambiente oxidante

fue descrito anteriormente por Padilla, Ramirez y Ruiz^[22], quienes explicaron que se podría deber a dos posibles factores: que la velocidad de volatilización de la valentinita producida sea más rápida que la velocidad de oxidación, o que el compuesto formado (SbO_2) forme una capa impermeable a la volatilización del Sb_2O_3 . Para dilucidar este comportamiento, se realizaron experimentos con valentinita a una concentración de oxígeno de 0.21 atm y entre un rango de temperaturas de 700-900°C. La Fig. 33 muestra las curvas de pérdida de peso de valentinita en función del tiempo como también el difractograma obtenido a una temperatura de 800°C y correspondiente a un tiempo de 12 minutos.

Basándose en la curva obtenida a 800°C, se observa que llega a un valor de fracción de pérdida de peso máxima de 0.32. La Fig. 33-B muestra que en aquel valor el compuesto presente es la cervantita. En base a la Reacción 14, la valentinita al oxidarse y producir el SbO_2 , tiene una ganancia de masa equivalente a una fracción en peso de 0.055, pero en esta prueba ocurrió lo contrario (volatilización) produciendo el SbO_2 . Por lo tanto, con estos resultados se puede indicar que probablemente el Sb_2O_3 volatilizaría y a la vez se oxidaría hasta que se forma la capa de SbO_2 el cual no es volátil a estas condiciones experimentales.

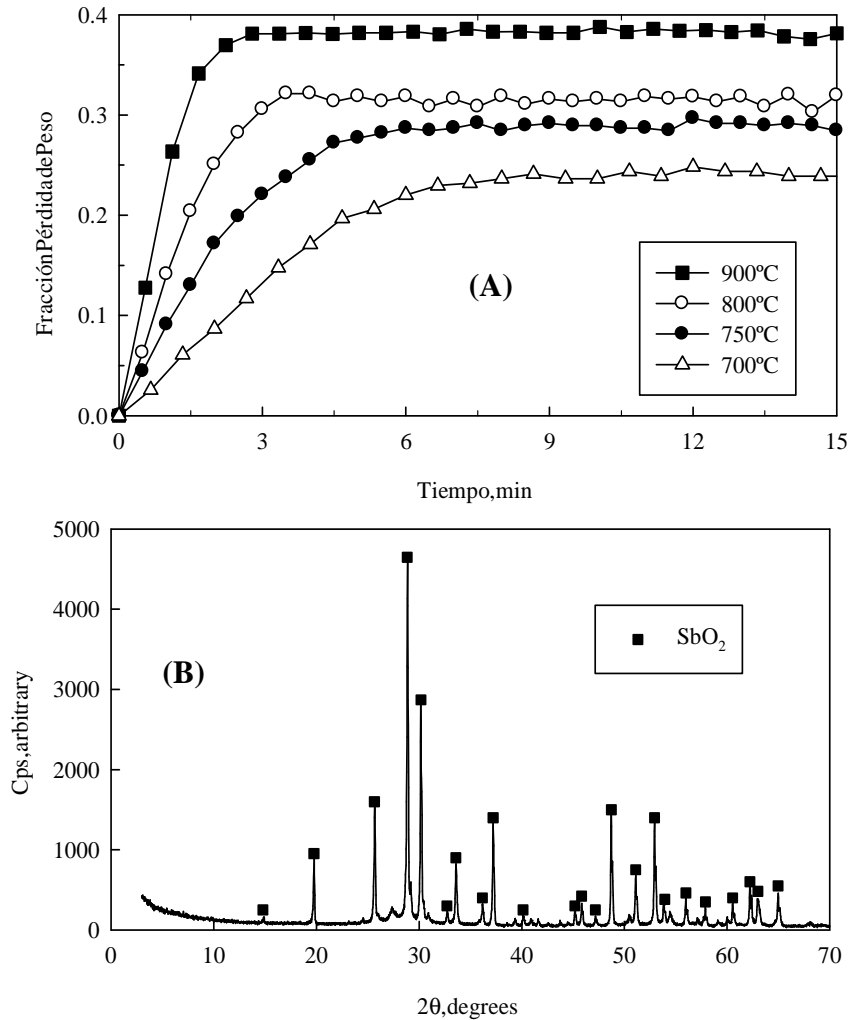


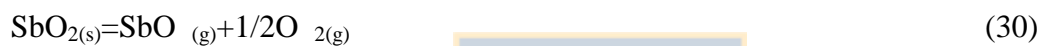
Figura 33. (A) Cinética de oxidación de valentinita a diferentes temperaturas (B) Difractograma correspondiente a una temperatura de 800°C

Por otro lado, los compuestos gaseosos de antimonio que podrían volatilizar son el $\text{SbO}_{(g)}$ y $\text{Sb}_4\text{O}_{6(g)}$ (basado en datos termodinámicos de la literatura [25-26, 34]). En base a lo anterior, las ecuaciones (28) y (29) representan el cambio de fase y descomposición de la valentinita. Además, se agregan las constantes de equilibrio de cada reacción para una temperatura de 800°C.



Con respecto a los valores de las constantes de equilibrio, el que corresponde a la Reacción 28 es mucho mayor en comparación al valor obtenido en la Reacción 29, indicando que el Sb_2O_3 volatilizaría como Sb_4O_6 .

Por otro lado, comparando las curvas de pérdida de peso de oxidación de la estibina obtenidas a 700, 750 y 900°C (Fig. 31) y las obtenidas con la valentinita (Fig. 33-A), la cantidad volatilizada de Sb_2O_3 (como Sb_4O_6 según trabajo termodinámico anterior) se incrementa con la temperatura. Así, a 700°C se volatiliza una fracción en peso de 0.24 y a 900°C, un 0.38. Este incremento se debería posiblemente a la descomposición térmica que sufre el SbO_2 ^[22], el cual viene representado por la Reacción 30. Al volatilizar el SbO_2 , mayor cantidad de valentinita se oxidaría con el propósito de mantener el equilibrio químico.



Con respecto a las curvas obtenidas a temperaturas sobre los 1000°C (ver Fig. 31), éstas llegan a un valor de fracción en peso de 0.92, sobrepasando este valor a medida que se incrementa la temperatura, y así evidenciando la casi completa volatilización del antimonio, caso contrario a las curvas observadas entre 700-900°C. También se observa un cambio de pendiente bien definido a una velocidad más lenta al cual se produce entre los 0.7 y 1.5 minutos después del inicio de la oxidación en comparación a las pendientes observadas a temperaturas bajas (<1000°C). Con el fin de dilucidar la formación de algún compuesto intermedio, se analizaron muestras parcialmente reaccionadas por la técnica de DRX correspondiente a la curva obtenida a 1100°C (ver Fig. 31). La Fig. 34 muestra tres difractogramas los cuales representan los tiempos de reacción de 0.5, 1 y 1.7 minutos.

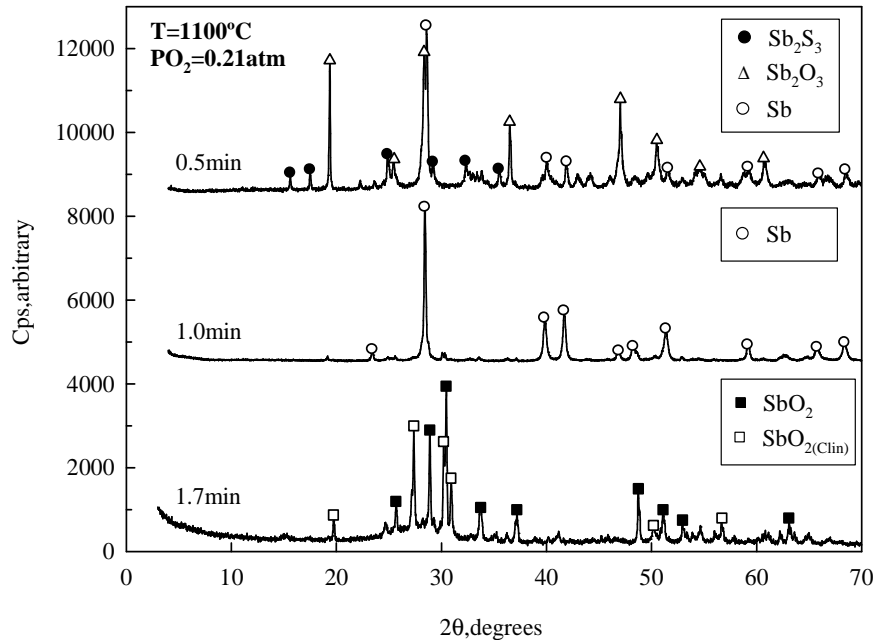


Figura 34. Difractogramas correspondientes a las etapas de oxidación de estibina a 1100°C y 0.21 atm de O_2

El difractograma obtenido a los 0.5 minutos muestra líneas de difracción fuertes de Sb_2O_3 y Sb , y con menor intensidad, Sb_2S_3 . Mientras que a 1.0 minutos, se observan líneas de difracción de antimonio. Luego, a los 1.7 minutos, en el difractograma se identifican los compuestos volátiles cervantita y clinocervantita. Estos resultados indican que a temperaturas sobre 1000°C, la estibina se oxidaría para producir valentinita, en conjunto con la descomposición de ésta para producir antimonio metálico, y luego el antimonio se oxidaría para formar SbO_2 y clinocervantita. En base a lo anterior, se podría deducir que la velocidad de oxidación del antimonio fue más lenta que la velocidad de descomposición de la valentinita.

El cálculo teórico de fracción de pérdida de peso que representa la oxidación de la estibina para obtener antimonio metálico tiene un valor de 0.72, y como se observan en las curvas de la Fig. 31 (para $T > 1000^\circ C$), el cambio de pendiente en donde ocurriría la completa formación de antimonio, es justamente en aquel valor teórico.

4.3.7 Efecto de la concentración de O_2 para temperaturas por debajo de $1000^\circ C$

La Fig. 35 muestra las curvas de pérdida de peso de estibina en función de la concentración de oxígeno para una temperatura de $800^\circ C$. Se observa un efecto preponderante de la concentración de oxígeno sobre la velocidad de oxidación de Sb_2S_3 y fracción volatilizada ya que la fracción en peso constante característica de estas curvas, para una concentración de 0.01 atm se alcanza a los 28 minutos con un valor de fracción en peso de 0.88, mientras que a 0.21 atm de oxígeno, se llega a la fracción en peso constante a los 5 minutos con un valor en fracción de 0.42.

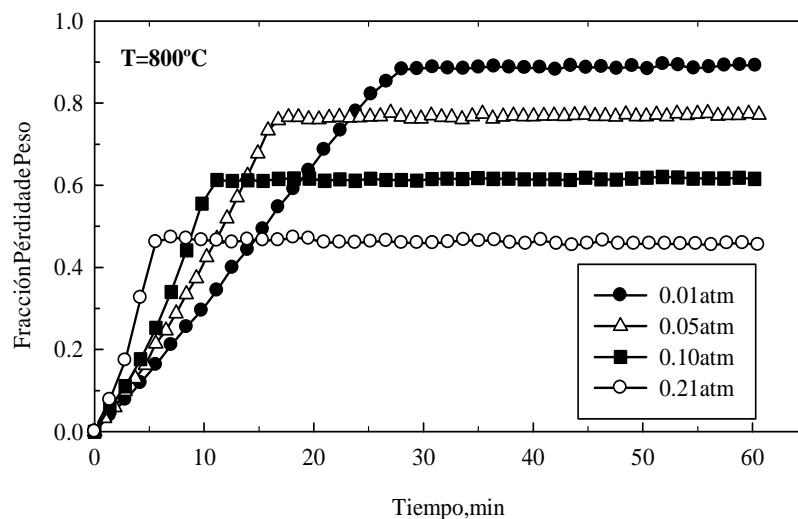


Figura 35. Oxidación de estibina a diferentes concentraciones de oxígeno a $800^\circ C$

El incremento en la velocidad de volatilización de la valentinita en conjunto con la disminución de la fracción volatilizada se debe al aumento de la oxidación de valentinita a medida que se incrementa la concentración de oxígeno, llevando a producir una mayor cantidad de SbO_2 , disminuyendo la cantidad volatilizada de valentinita.

4.3.8 Efecto de concentración O_2 para temperaturas por encima de $1000^\circ C$

La Fig. 36 muestra las curvas de fracción de pérdida de peso de estibina para las diferentes concentraciones de oxígeno a una temperatura de $1100^\circ C$. En esta figura se identifican dos pendientes las cuales se cruzan en un valor de fracción de pérdida de peso de aproximadamente 0.72. Además, para todas las concentraciones de oxígeno, a medida que se incrementa la

concentración de oxígeno en la atmósfera, las pérdidas de peso aumentan. Por otro lado, al disminuir la concentración de oxígeno, la fracción de pérdida de peso disminuye. Así, para una presión de oxígeno de 0.01 atm, la fracción de pérdida de peso fue de 0.91, mientras que para 0.21 atm, el valor de fracción de pérdida de peso fue de 0.99.

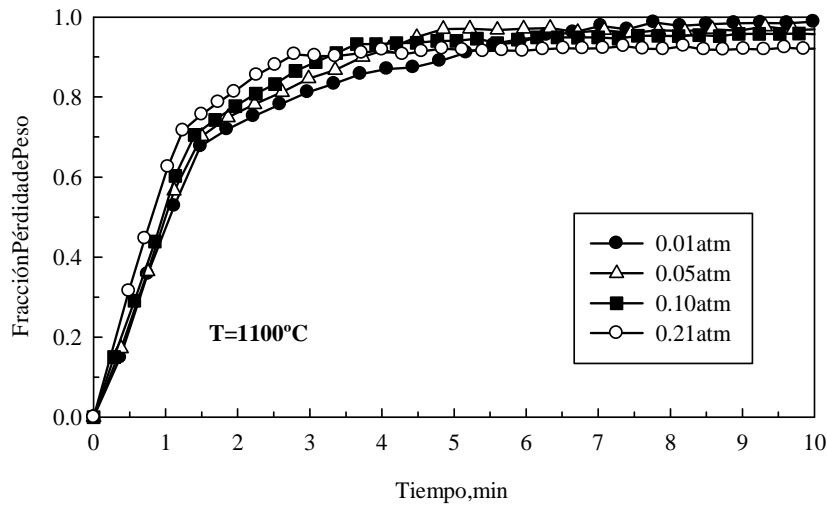


Figura 36. Oxidación de estibina a diferentes concentraciones de oxígeno a 1100°C

Para dilucidar el comportamiento de la oxidación de Sb_2S_3 a temperaturas sobre 1100°C, se obtuvieron muestras parcialmente reaccionadas a una concentración de 0.01 atm O_2 y a tiempos de 0.7, 1.3 y 2.8 minutos. La Fig. 37 muestra los difractogramas a diferentes tiempos para la mínima concentración de oxígeno (0.01 atm).

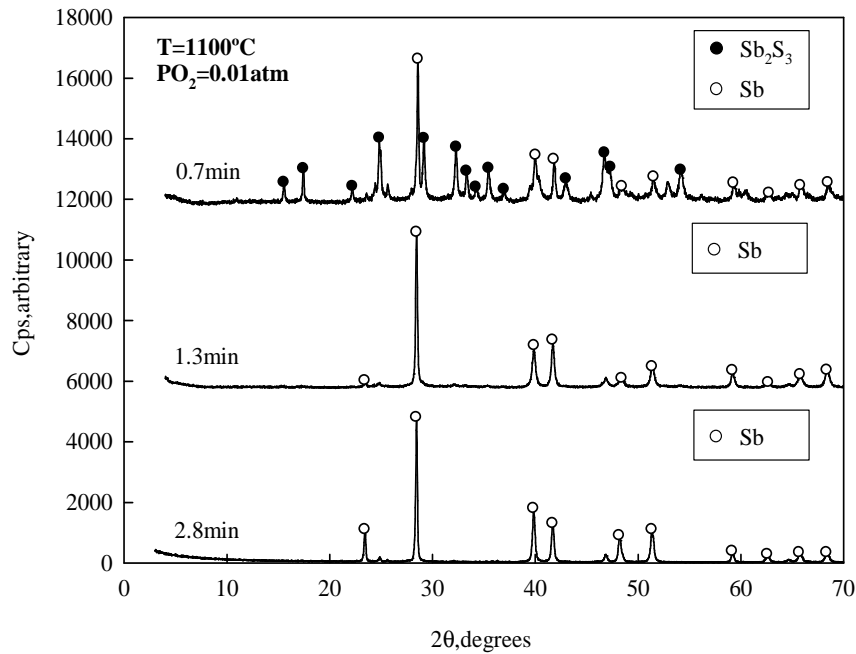


Figura 37. Difractogramas obtenidas a una concentración de 0.01 atm de oxígeno

En los primeros minutos (0.7 minutos), se identificaron la estibina y antimonio, sin presencia de algún compuesto oxidado. A tiempos de 1.3 y 2.8 minutos solo se observan líneas de difracción de antimonio, sin la presencia de estibina. Estos resultados indicarían que a una concentración baja de oxígeno (0.01 atm), la estibina no alcanzaría a oxidarse y se descompondría térmicamente para producir antimonio metálico y luego éste se volatilizaría. Este mecanismo se repite para una concentración de 0.05 atm de oxígeno.

Con relación a la concentración de 0.10 atm de oxígeno, el mecanismo de descomposición difiere con lo obtenido a 0.01 y 0.05 atm de O_2 . Esto se puede observar en la Fig. 38 la cual presenta el difractograma correspondiente a una muestra parcialmente reaccionada a 1.1 minutos y una presión de oxígeno de 0.10 atm, se observan líneas de difracción de antimonio, corroborando la descomposición térmica de la estibina, pero a los 2.2 minutos se puede observar en el difractograma líneas de difracción de antimonio, como también de valentinita. Por lo tanto, el antimonio se oxidaría a Sb_2O_3 , como también ocurriría la volatilización del Sb.

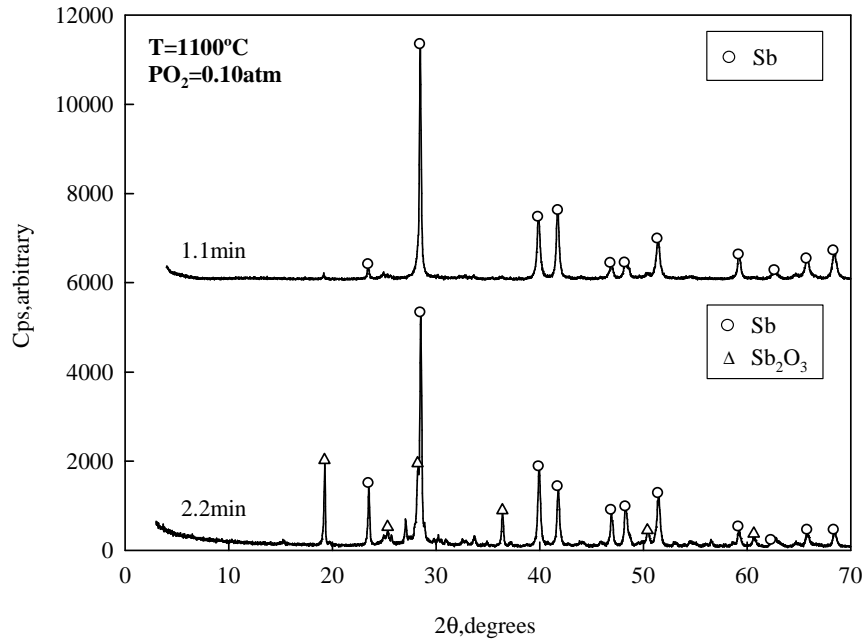


Figura 38. Difractogramas correspondientes a una concentración de 0.10 atm de oxígeno y 1100°C

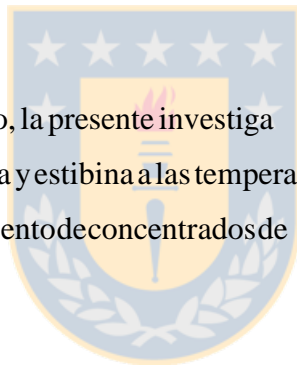
En resumen, para una temperatura elevada (1100°C) se reproducen distintos órdenes secuenciales de reacciones de oxidación de estibina los cuales están en función de la concentración de oxígeno en la atmósfera. Para presiones parciales de oxígeno de 0.01 y 0.05 atm: $Sb_2S_3 \rightarrow Sb_{(g)}$. Para 0.10 atm de oxígeno: $Sb_2S_3 \rightarrow Sb \rightarrow Sb_2O_3, Sb_{(g)}$ y para 0.21 atm de O_2 : $Sb_2S_3 \rightarrow Sb_2O_3 \rightarrow Sb \rightarrow SbO_2$ [23,35]

5. CONCLUSIONES

Del presente trabajo de Tesis, se pueden concluir los siguientes puntos:

- Mediante el análisis de las curvas de pérdida de peso de la enargita y estibina como también en el análisis de muestras representativas por DRX, se determinó el mecanismo de oxidación y/o volatilización de enargita y estibina.
- En el caso de la oxidación de enargita, para un rango de temperaturas entre 375 y 1100°C, en ambiente variable oxidante, la enargita primeramente se descompone térmicamente a tenanita con la consecutiva oxidación a calcosina y volatilización del arsénico. El producto intermedio no volátil calcosina se oxida posteriormente para producir cuprita seguida de tenorita a temperaturas elevadas, mientras que a temperaturas bajas se produce el óxido básico de cobre.
- La temperatura tiene un efecto preponderante en la oxidación de la enargita y el modelo cinético usado para representar dicha oxidación fue $X = k_1 t$, con el cual la energía de activación calculada fue de 35.6 kJ/mol.
- La velocidad de oxidación de la enargita es también fuertemente influenciada por la concentración de oxígeno. El orden de reacción con respecto a la presión parcial de oxígeno para la oxidación de la enargita fue de 0.9.
- De los resultados de la oxidación de estibina se puede concluir que para un rango de temperaturas entre 300 y 500°C, la estibina se oxida completamente para producir Sb_2O_3 . En este rango la temperatura tiene también un efecto grande en la oxidación de estibina y usando el modelo cinético de primer orden dada por $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{ap} t$ se calculó una energía de activación intrínseca de 93.6 kJ/mol.

- La presión parcial de oxígeno influye notablemente en la velocidad de oxidación de la estibina. Los resultados mostraron que el orden de reacción con respecto a la presión parcial de oxígeno tuvo un valor de 0.6; adicionalmente, la cinética de oxidación de estibina depende inversamente del tamaño de la partícula.
- La oxidación de la estibinita a temperaturas más altas (700 y 1000°C), ocurre formando valentinita. A estas altas temperaturas, la valentinita se volatiliza y/o se oxida para formar SbO_2 . La formación de SbO_2 conduce a la formación de una capa impermeable que impide la posterior volatilización de antimonio (Sb_2O_3).
- Finalmente a temperaturas mayores a 1000°C, la estibina se oxida a valentinita, luego ésta se descompone para formar antimonio metálico y consecutiva oxidación de éste para formar SbO_2 .
- En general, por lo concluido, la presente investigación aporta información básica del comportamiento de enargita y estibina a las temperaturas de procesos convencionales pirometalúrgicos de tratamiento de concentrados de cobre con contenidos de arsénico y antimonio.



6.REFERENCIAS

1. C.G. Ossandón, C.R. Fréaut, L.B. Gustafson, D.D. Lindsay and M. Zentilli, Geology of the Chuquibambilla Mine: A progress report, Economic Geology 96(2001), pp.249-270
2. S. Nakazawa, A. Yazawa and F.R.A. Jorgensen, Simulation of the removal of arsenic during the roasting of copper concentrate, Metallurgical and Materials Transactions B 30B (1999), pp.393-401
3. S. Beauchemin, T.T. Chen and J.E. Dutrizac, Behaviour of antimony and bismuth in copper electrorefining circuits, Canadian Metallurgical Quarterly 47(2008), pp.9-26
4. H.S. Sohn, Y. Fulunaka, T. Oishi, Z. Asaki and H. Y. Sohn, Kinetics of As, Sb, Bi and Pb volatilization from industrial copper matte during Ar + O₂ bubbling, Metallurgical and Materials Transactions B 35B(2004), pp.651-661
5. P. Navarro and F.J. Alguacil, Adsorption of antimony and arsenic from a copper electrorefining solution onto activated carbon, Hydrometallurgy 66(2002), pp.101-105
6. E.B. Dismukes, Trace element control in electrostatic precipitators and fabric filter, Fuel Process. Technol. 39(1994), pp.403-416
7. R.M. Winter, R.R. Mallepalli, K.P. Hellebrand and S. W. Szydlowski, Determination of As, Cd, Cr and Pb species formed in a combustion environment, Combust. Sci. Technol. 101 (1994), pp.65-58
8. R.A. Jadhav and L.S. Fan, Capture of gas-phase arsenic oxides by lime: Kinetic and mechanistic studies, Environ. Sci. Technol. 35(2001), pp-794-799
9. C.L. Kusic and R.M. Nadkarni, Arsenic Metallurgy: Fundamentals and applications, R.G.Reddy et al., eds., TMS, Warrendale, PA, (1988), pp.37-349

10. E.H. Smith and E. Paredes, Arsenic Metallurgy: Fundamentals and applications, R.G. Reddy et al., eds., TMS, Warrendale, PA, (1988), pp. 145-160
11. Z. Yoshimura: Bull. Inst. Min. Metall. JPN, 1962, vol. 75, pp. 447-53
12. A.C. Secco, G. Riveros and A. Lupaschi: Thermal decomposition of enargite and phase relations in the system Cu-As-S, Copper 95, C. Diaz, C. Landolt and A. Lurashi, Eds, 1988, vol. 4, pp. 225-235
13. R. Padilla, Y. Fan and I. Wilkomirsky, Decomposition of enargite in nitrogen atmosphere, Canadian Metallurgical Quarterly (2001), pp. 335-342
14. R. Padilla, Y. Fan, M. Sánchez and I. Wilkomirsky, Arsenic volatilization from enargite concentrate, In EPD Congress 1997, Eds. B. Mishra, P.A. Warrendale, The minerals, metals and Materials Society, pp. 73-83, February (1997), USA
15. I. Mihajlovic, N. Strbac, Z. Zivkovic, R. Kovacevic and M. Stehernik, A potential method for arsenic removal from copper concentrates, Minerals Engineering 20 (2007), pp. 26-33
16. L. Yaozhong and R.W. Smith, Arsenic removal from high arsenic bearing gold sulphide concentrate, Mineral Processing of Extractive Metallurgy 113 (2004), pp. C189-191
17. L. Winkel, J. Wochele, C. Ludwig, I. Alxneit and M. Sturzenegger, Decomposition of copper concentrates at high-temperatures: An efficient method to remove volatile impurities, Minerals Engineering 21 (2008), pp. 731-742
18. A. Vartiainen, P. Taskinen and A. Jokilaakso, in H.H. Kellog International Symposium, Quantitative description of metal extraction processes, N.J. Themelis and P.F. Duby, eds, TMS, Warrendale, PA (1991), pp. 45-63

19. Z. Zivkovic, N. Strbac, D. Zivkovic, D. Grujic and B. Boyanov, Kinetics and mechanism of Sb_2S_3 oxidation process, *Thermochimica Acta* 383(2002), pp.137-143
20. Y. Hua, T. Yang and F. Zhu, Volatilization kinetics of Sb_2S_3 in stream atmosphere, *J. Mater. Sci* 19(2003), pp.619-622
21. L. Komorová, A. Holmstrom and I. Imris, Vaporization of antimony from synthetic sulphosalts, *Scand.J.Metall.* 14(1985), pp.103-112
22. R. Padilla, G. Ramirez and M.C. Ruiz, High-temperature volatilization mechanism of stibnite in nitrogen-oxygen atmospheres, *Metallurgical and Materials Transactions B* 41B (2010), pp.1284-1292
23. R. Padilla, G. Ramirez, A. Aracena and M.C. Ruiz, Volatilization of antimonite in nitrogen-oxygen atmospheres, *International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing, Meeting: 2010 TMS Annual Meeting & Exhibition*, Eds: Drelizh, J., Hwang, J. Y., Jiang, T. and Downey, J., February 16 (2010), USA
24. C.L. Kusick and R.M. Nadkarni: *Arsenic metallurgy: Fundamentals and applications*, R.G.Reddy et al., Eds., TMS, Warrendale, PA, 1988, pp.37-349
25. I. Barin, *Thermochemical data of pure substances*, Third edition, VCH Publishers, Inc., New York, USA (1995), pp.77-1427
26. A. Roine, *HSC Chemistry 5.1*, Outokumpu Research, Pori, Florida, 2002
27. P.C. Chaubal and H. Y. Sohn, Intrinsic kinetics of the oxidation of chalcopyrite particles under isothermal and nonisothermal conditions, *Metallurgical Transactions B* 17B (1986), pp. 51-60

28. J. Opitz-Coutureau, A. Fielicke, B. Kaiser and K. Rademann, Antimony and bismuth oxide cluster ions, *Physical Chemistry Chemical Physics* (2001), pp. 3034-3041
29. R. Padilla, A. Aracena and M.C. Ruiz, Reaction mechanism and kinetics of enargite oxidation at roasting temperatures, *Metallurgical and Materials Transactions B* 43B (2012), pp. 1119-1126
30. R. Padilla, A. Aracena and M.C. Ruiz, Decomposition/Volatilization of enargite in nitrogen-oxygen atmosphere, International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing, Meeting: 2010 TMS Annual Meeting & Exhibition, Eds: Drelizh, J., Hwang, J. Y., Jiang, T. and Downey, J., February 16 (2010), USA
31. R. Padilla, A. Aracena and M.C. Ruiz, Oxidation-volatilization of enargite and stibnite at roasting/smelting temperatures, *Copper 2010*, Eds: Kropke, M. and Zuchowski, J., June 9 (2010), Germany
32. R. Padilla, A. Aracena and M.C. Ruiz, High temperature oxidation of enargite in nitrogen-oxygen atmospheres, 9th International Conference on Clean Technologies for the Mining Industry, Eds: Reyes, P. and Sánchez, M., April 10-12 (2011), Chile
33. J. Szekely, J.W. Evans and H.Y. Sohn, *Gas-Solid Reactions*, First edition, Academic Press, New York, USA (1976), pp. 1-101
34. L. Pankratz, *Thermodynamic properties of elements and oxide*, US Bureau of Mines, Bulletin No. 672, 1982
35. A. Aracena, M.C. Ruiz y R. Padilla, Oxidación de estibinita en atmósfera oxígeno-nitrógeno entre 300 y 1100°C, CONAMET/SAM 2012, Eds: Estay, S., Aguilar, C., Ibáñez, J.P. y Álvarez, C., Octubre 22-26 (2012), Chile

ANEXOS



Anexo N°1: Memoria de Cálculo

A.1.1 Fracción pérdida de peso

Para calcular la fracción de pérdida de peso se realiza el siguiente procedimiento:
Se utilizan los datos de peso inicial y en función del tiempo (en estas casode enargita)

Tabla A-1: Ejemplos de resultados de pérdida de peso de enargita en función del tiempo

Tiempo, seg	Peso Enargita, mg
0	46.2924
300	41.7835
600	37.2052
900	32.4232
12000	28.4606

La fracción de pérdida de peso se calcula mediante la expresión A.1

$$\Delta W = \frac{\Delta W_t}{W_o} = \frac{W_o - W_t}{W_o} \quad (A.1)$$

Donde. ΔW = Fracción de pérdida de peso, mg

W_o = Peso inicial de enargita, mg

W_t = Peso de enargita en el tiempo "t", mg

Ingresando los valores de la Tabla A-1 en la expresión A.1 se obtiene lo siguiente:

Tabla A-2: Resultados fracción pérdida de peso de enargita, mg

Tiempo, seg	ΔW , mg
0	0
300	0.0924
600	0.1963
900	0.2996
12000	0.3852

A.1.1 Fracción convertida de enargita

Para calcular la fracción convertida se realiza el siguiente procedimiento:

La fracción convertida de enargita se calcula mediante la reacción (15) y la siguiente ecuación:

$$X = \frac{\Delta W}{\Delta W_{MÁX}} \quad (A.2)$$

$$\Delta W_{MÁX} = W_o \cdot \left(\frac{3/2 PM_{Cu_2S}}{PM_{Cu_3AsS_4}} \right) \quad (A.3)$$

PM_{Cu_2S} = Peso molecular del Cu_2S

$PM_{Cu_3AsS_4}$ = Peso molecular del Cu_3AsS_4

Utilizando los datos de la tabla A-2 en la expresión (A.3) y (A.2), se obtienen los valores de fracción convertida de enargita

Tabla A-3: Resultados fracción convertida de enargita

Tiempo, seg	ΔW , mg
0	0
300	0.2480
600	0.4999
900	0.7629
12000	0.9809

Anexo N°2

A continuación se muestran algunos datos experimentales que complementaron el estudio de volatilización de As y Sb

A.2.1 Fracción pérdida de peso de enargita a diferentes temperaturas con 0.01 atm de O_2

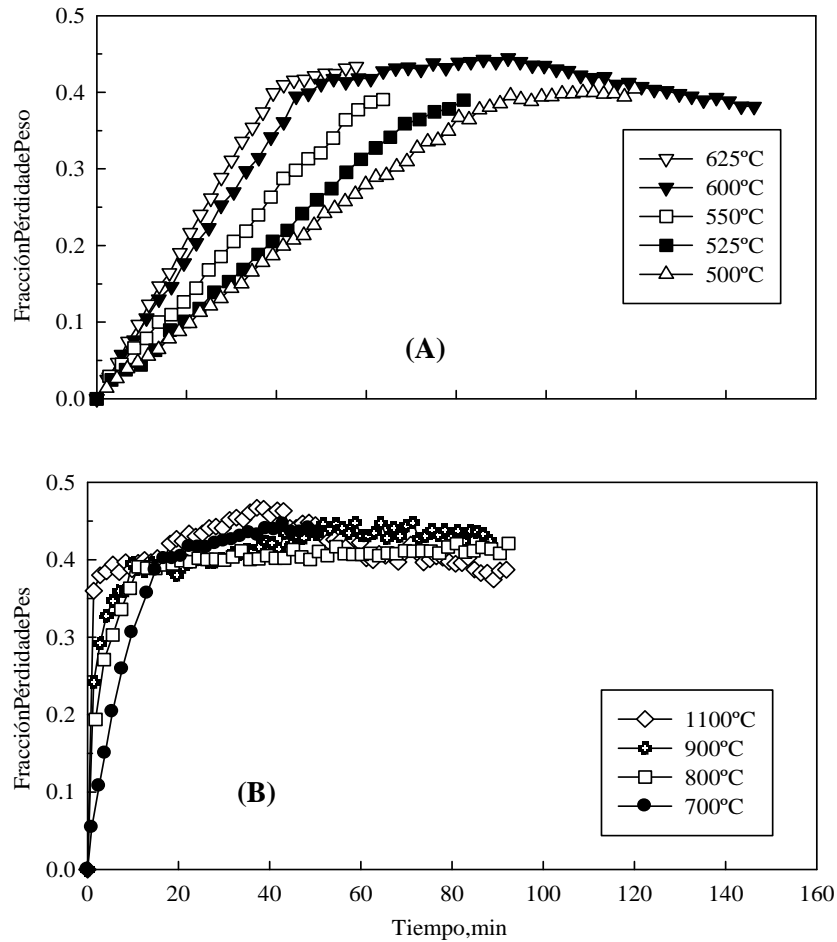


Figura A-1. Oxidación de enargita en una atmósfera de 0.01 atm de oxígeno en función del tiempo a – (A) 375-625°C y (B) 700-1100°C

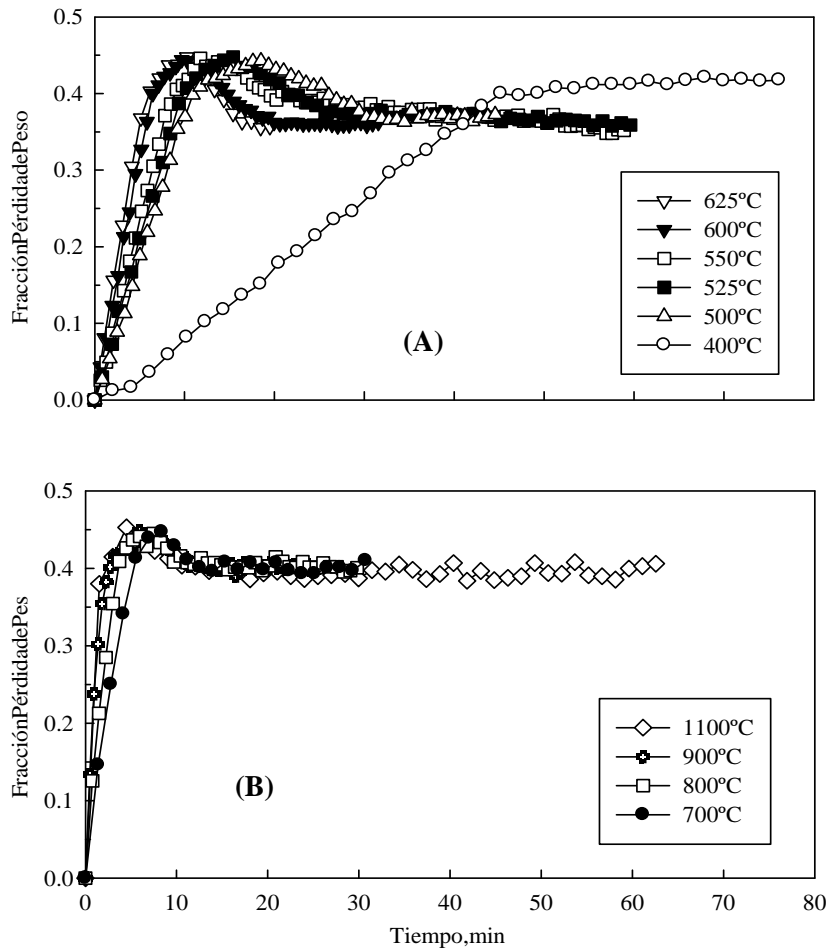


Figura A-2. Oxidación de enargita en una atmósfera de 0.10 atm de oxígeno en función del tiempo a – (A) 375-625°C y (B) 700-1100°C

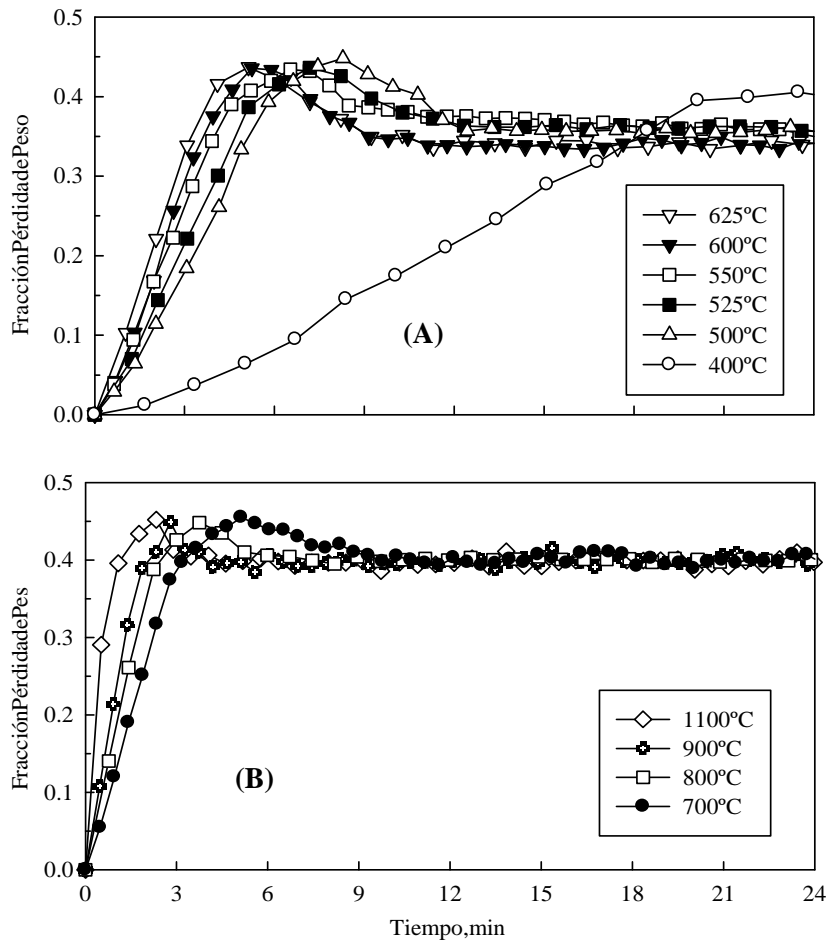


Figura A-3. Oxidación de enargita en una atmósfera de 0.21 atm de oxígeno en función del tiempo a – (A) 375-625°C y (B) 700-1100°C

A.2.4 Fracción pérdida de peso de estibinita a diferentes presiones de O_2 y temperaturas entre 425-500°C

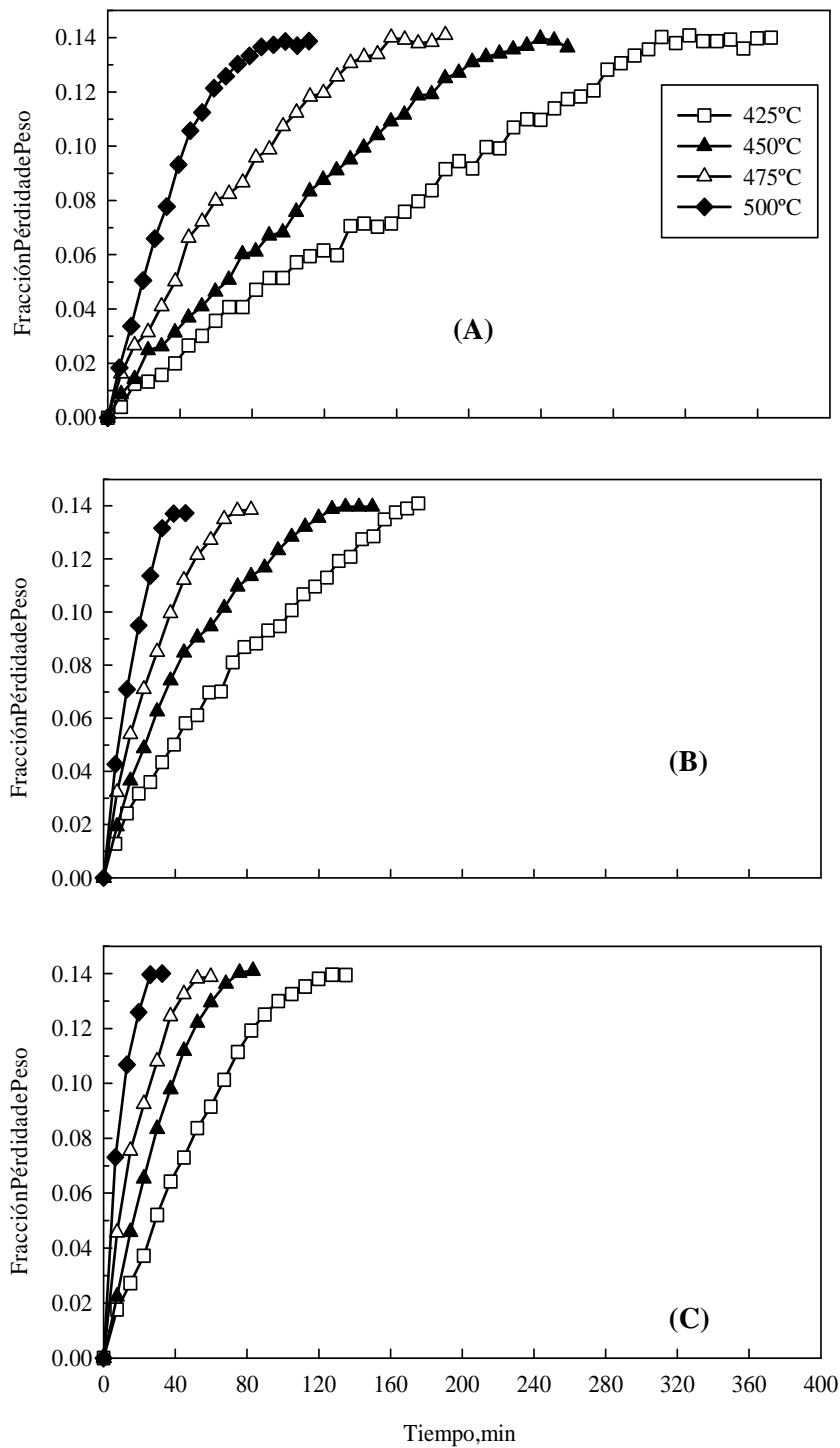


Figura A-4. Oxidación de estibinita a diferentes temperaturas en función del tiempo a- (A) 0.01 atm, (B) 0.05 atm y (C) 0.21 atm de oxígeno



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

Mecanismo y cinética de oxidación de enargita (Cu_3AsS_4) y stibina (Sb_2S_3) a altas temperaturas.



ALVARO GONZALO ARACENA CAIPA
CONCEPCIÓN-CHILE
2013

Profesor Guía: Rafael Padilla Durán
Dpto. de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería
Universidad de Concepción

Autor:

Alvaro Aracena Caipa

Profesor Guía:

Dr. Rafael Padilla D.,

Director Programa:

Dr. Roberto Parra F.,

Estados que ha sido revisado por los señores:

Dr. Rafael Padilla D., Profesor Guía.
Departamento Ingeniería Metalúrgica
Facultad de Ingeniería
Universidad de Concepción



Dr. Leandro Voisín A.
Departamento de Ingeniería de Minas
Facultad de Cs. Físicas y Matemáticas
Universidad de Chile

Dr. Christian Goñi A.
Departamento Ingeniería Metalúrgica
Facultad de Ingeniería
Universidad de Concepción

y ha sido



Dedicado a la memoria de mi padre,

Julio Aracena Castillo

AGRADECIMIENTOS

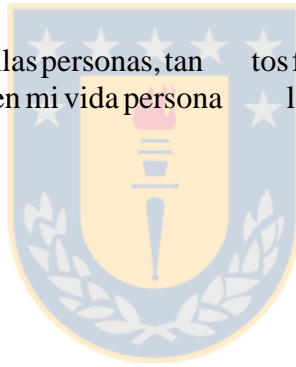
Agradezco al proyecto FONDECYT N° 1080296 por haber financiado el trabajo experimental del presente estudio.

A Don Rafael Padilla D. que con sus valiosos conocimientos me guió en el transcurso de la investigación. Además, con su gran paciencia y generosidad me ayudó a concretar de mejor manera el término del tesis doctoral.

A los Drs. Christian Goñi y Leandro Voisín por sus valiosas recomendaciones sobre la investigación.

A mis padres, hermanas y tíos quienes confiaron y han sido grandes pilares en mi vida.

Finalmente agradezco a todas aquellas personas, tanto familiares, compañeros y amigos que de alguna manera han contribuido en mi vida personal para poder dar buen término en mis estudios de postgrado.



INDICE GENERAL

I.INTRODUCCIÓN	1
1.1 Objetivo General.....	2
1.2 Objetivos Específicos	3
2.ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS Y TERMODINÁMICOS	4
3.TRABAJO EXPERIMENTAL	11
3.1 Enargita.....	11
3.2 Estibina.....	12
3.3 Equipo Experimental.....	13
3.4 Procedimiento Experimental	14
4.RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	18
4.2. Comportamiento de Enargita en Ambiente Oxidante.....	19
4.2.1 Efecto de la temperatura en la oxidación de Enargita.....	19
4.2.2 Efecto de la concentración de oxígeno sobre la oxidación de Cu_3AsS_4	20
4.2.3 Identificación de productos de reacción de la oxidación de Enargita.....	21
4.2.4 Etapas de oxidación de la Enargita	26
4.2.5 Cinética de oxidación de la Enargita.....	27
4.3. Comportamiento de Estibina en ambiente oxidante.....	32
4.3.1 Efecto de la temperatura en la oxidación de Sb_2S_3 en el rango 300-500°C.....	32
4.3.2 Efecto de la concentración de oxígeno en el rango 300-500°C.....	32
4.3.3 Efecto del tamaño de partícula	33
4.3.4 Identificación de productos de reacción	34
4.3.5 Cinética de oxidación de la Estibina	35
4.3.6 Oxidación de la Estibina sobre 700°C.....	40
4.3.7 Efecto de la concentración de O_2 para temperaturas por debajo de 1000°C	46
4.3.8 Efecto de la concentración de O_2 para temperaturas por encima de 1000°C.....	46
5.CONCLUSIONES.....	50
6.REFERENCIAS	52
ANEXOS	56
Anexo N°1: Memoria de Cálculo	57

A.1.1 Fracción pérdida de peso	57
A.1.1 Fracción convertida de energía.....	58
Anexo N°2	59
A.2.1 Fracción pérdida de peso de energía a diferentes temperaturas con 0.01 atm de O_2	59
A.2.2 Fracción pérdida de peso de energía a diferentes temperaturas con 0.10 atm de O_2	60
A.2.3 Fracción pérdida de peso de energía a diferentes temperaturas con 0.21 atm de O_2	61
A.2.4 Fracción pérdida de peso de estibina a diferentes presiones de O_2 a temperaturas entre 425-500°C	62



INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de predominancia para el sistema Cu-As-S a 500°C (líneas sólidas) y 700°C (líneas segmentadas) ^[13]	7
Figura 2. Diagrama de estabilidad para el sistema Sb-S-O a una temperatura de 700 y 900°C ^[22]	9
Figura 3. Diagrama de estabilidad del sistema Sb-S-O en función de la temperatura para una P _{S₂} de 10.13 Pa ^[22]	10
Figura 4. Difractograma de la muestra de enargita usado en los experimentos.....	11
Figura 5. Espectro de rayos X de la muestra de estibina sintética	12
Figura 6. Difractograma de la muestra de estibina mineral de tamaño -106+75 μm.....	13
Figura 7. Esquema de equipo termogravimétrico	15
Figura 8. (A) Perfil térmico del horno y (B) esquema de equipo termogravimétrico donde se muestra la posición del crisol en el interior del horno.....	16
Figura 9. Gravimetría de CaCO ₃ a 800°C	17
Figura 10. Efecto de la velocidad del flujo de gas sobre la pérdida de peso de muestras de (A) enargita y (B) estibina.....	18
Figura 11. Oxidación de enargita en una atmósfera de 0.05 atm de oxígeno en función del tiempo a (A) 375-625°C y (B) 700-1100°C	20
Figura 12. Efecto de la concentración de oxígeno en la fase gas sobre la oxidación de la enargita	21
Figura 13. Difractogramas de las muestras parcialmente reaccionadas de enargita a diferentes tiempos para una T=600°C y P _{O₂} =0.21 atm	22
Figura 14. Comparación del comportamiento de la enargita en atmósfera de puro nitrógeno y atmósfera nitrógeno-oxígeno (0.05 atm O ₂)	24
Figura 15. Difractogramas de muestras parcialmente reaccionadas de enargita tomadas a diferentes tiempos de reacción para una T=625°C y P _{O₂} =0.05 atm	25
Figura 16. Difractograma de muestra parcialmente reaccionada a una concentración de oxígeno de 0.21 atm y temperatura de 800°C.....	26
Figura 17. Fracción convertida (X) de la enargita para una concentración de 0.05 atm de oxígeno	29

Figura18. Cinética de descomposición de la enargita para una temperatura de 500°C	30
Figura19. Dependencia de la constante aparente de velocidad con respecto a la concentración de oxígeno a una temperatura de 500°C	30
Figura20. Gráfico de Arrhenius para la descomposición de la enargita	31
Figura21. Efecto de la temperatura sobre la velocidad de oxidación de la estibina	32
Figura22. Efecto de la concentración de oxígeno sobre la oxidación de estibina	33
Figura23. Efecto del tamaño de partículas sobre la oxidación de Sb_2S_3	33
Figura24. Difractograma de la muestra de estibina obtenida a los 18 minutos de reacción.....	34
Figura25. Cinética de oxidación de la estibina para diferentes temperaturas para (A) Fracción convertida X y (B) Modelo cinético	36
Figura26. Cinética de oxidación de la estibina para diferentes concentraciones de oxígeno. (A) Gráfico fracción convertida, X (B) Modelo aplicado.....	37
Figura27. Dependencia de la constante aparente k_{app} con respecto a la concentración de oxígeno	38
Figura28. Cinética de oxidación de la estibina para varios tamaños de partícula a condiciones de $T=450^\circ C$ y $P_{O_2}=0.21 atm$	38
Figura29. Dependencia de la constante de velocidad aparente sobre la inversa del tamaño de partícula inicial en la oxidación de la estibina.....	39
Figura30. Gráfico de Arrhenius para la oxidación de la estibina.....	39
Figura31. Comportamiento de la estibina en ambiente oxidante para temperaturas sobre los 700°C	40
Figura32. Difractogramas de muestras parcialmente reaccionadas de estibina a diferentes tiempos de reacción para una $T=800^\circ C$ y $P_{O_2}=0.21 atm$	41
Figura33. (A) Cinética de oxidación de valentinita a diferentes temperaturas (B) Difractograma correspondiente a una temperatura de 800°C	43
Figura34. Difractogramas correspondientes a las etapas de oxidación de estibina a 1100°C y 0.21 atm de O_2	45
Figura35. Oxidación de estibina a diferentes concentraciones de oxígeno a 800°C.....	46
Figura36. Oxidación de estibina a diferentes concentraciones de oxígeno a 1100°C.....	47
Figura37. Difractogramas obtenidos a una concentración de 0.01 atm de oxígeno.....	48

Figura38. Difractogramas correspondientes a una concentración de 0.10 atm de oxígeno y 1100°C	49
FiguraA-1.Oxidación de enargita en una atmosfera de 0.01 atm de oxígeno en función del tiempoa- (A)375-625°Cy (B)700-1100°C.....	59
FiguraA-2.Oxidación de enargita en una atmosfera de 0.10 atm de oxígeno en función del tiempoa- (A)375-625°Cy (B)700-1100°C.....	60
FiguraA-3.Oxidación de enargita en una atmosfera de 0.21 atm de oxígeno en función del tiempoa- (A)375-625°Cy (B)700-1100°C.....	61
FiguraA-4.Oxidación de estibinita a diferentes temperaturas en función del tiempoa – (A)0.01 atm, (B)0.05atmy (C)0.21atm de oxígeno.....	62



INDICE DE TABLAS

Tabla I. Análisis mineralógicos de concentrados de cobre-CODELCO	1
Tabla II. Análisis químico de las muestras de estibina	12
Tabla III. Constantes de velocidad para la primera etapa de la oxidación de enargita	29
Tabla IV. Constantes de velocidad para la oxidación de estibina	36
Tabla A-1: Ejemplos de resultados de pérdida de peso de enargita en función del tiempo	57
Tabla A-2: Resultados de fracción de pérdida de peso de enargita, mg	57
Tabla A-3: Resultados de fracción convertida de enargita	58



RESUMEN

El arsénico y antimonio son dos metaloides que comúnmente se encuentran en los concentrados de cobre chilenos en concentraciones pequeñas, aunque en el caso de arsénico su concentración puede variar hasta valores mayores a 4% en peso. Estos elementos ocasionan variados problemas relacionados principalmente con contaminación ambiental, puesto que sus compuestos suelen ser altamente volátiles durante el tratamiento pirometalúrgico de concentrados sulfurado complejos de cobre ricos en impurezas. El comportamiento de estos minerales que contienen estas impurezas incluso a temperaturas de tostación sigue siendo incierto.

Considerando lo anterior, se decidió definir como objetivo principal de la presente tesis, el determinar el mecanismo y la cinética de oxidación de enargita (Cu_3AsS_4) y stibina (Sb_2S_3) en función de la temperatura, T , y la presión parcial de oxígeno, P_{O_2} . El trabajo experimental de esta tesis se desarrolló en el marco del proyecto FONDECYT N° 1080296. La mayor parte de los experimentos se realizaron en un equipo termogravimétrico a distintas temperaturas ($350\sim 1200^\circ\text{C}$) y presiones parciales de oxígeno (0.01 a 0.21 atm.). La gravimetría en conjunto con la difracción de rayos X, XRD, de muestras parcial o totalmente tratadas, permitieron determinar las reacciones involucradas en el proceso de oxidación tanto de la enargita como de la stibina.

Los resultados obtenidos concernientes a la enargita en todo el rango de temperaturas estudiado ($375\text{--}1100^\circ\text{C}$) mostraron que en presencia de oxígeno, se descompone primeramente en antita ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$) con la consecutiva formación de calcosina (Cu_2S) y volatilización del arsénico como As_4O_6 . Después de estas reacciones consecutivas, la calcosina se oxida a cuprita (Cu_2O) para finalmente sobre-oxidarse a tenorita (CuO). La cinética de oxidación de la enargita resultó ajustable a un control de orden cero: $X = k_{\text{app}} t$. La energía de activación calculada fue de 35.6 kJ/mol, característica de una cinética de reacción controlada por reacción química.

Por otra parte, los resultados obtenidos concernientes a la oxidación de estibina mostraron la completa reacción para producir senarmonita (Sb_2O_3) en fase sólida en un rango de temperaturas de 300-500°C. La cinética de oxidación de la estibina fue ajustable a un modelo de primer orden $1-(1-X)^{1/3} = k_{\text{app}}t$. Se determinó que la velocidad de oxidación de la estibina es de orden 0.6 con respecto a la P_{O_2} e inversamente proporcional al tamaño de partícula. La energía de activación calculada fue de 93.6 kJ/mol. La gravimetría en el rango de temperatura (700-1000°C) en conjunto con los análisis de XRD sugiere que la reacción de oxidación de la estibina involucra la formación secuencial de Sb_2O_3 con su parcial volatilización dejando un remanente de SbO_2 . Por último, sobre 1000°C, se determinó que la estibina se oxida para formar Sb_2O_3 , el que luego se descompone formando antimonio metálico.



I.INTRODUCCIÓN

En la situación actual de la minería chilena del cobre, una de las vías principales de concentración del cobre es desde menas sulfuradas a través del proceso de flotación, en donde se obtiene como producto concentrados de cobre que contienen principalmente calcopirita (CuFeS_2), calcosina (Cu_2S), covelina (CuS), pirita (FeS_2) y en algunos casos fracciones importantes de enargita (Cu_3AsS_4). Los concentrados contienen también en pequeñas concentraciones sulfuros de molibdeno, antimonio, bismuto y otras impurezas menores. La Tabla I muestra composiciones mineralógicas típicas de concentrados de cobre de las divisiones Andina, Chuquicamata, El Salvador y El Teniente, pertenecientes a la empresa CODELCO [1].

Tabla I. Análisis mineralógico de concentrados de cobre - CODELCO

Especie	Compuesto	MINA (Promedios, % en Peso)			
		Andina	Chuquicamata	Salvador	Teniente
Calcopirita	CuFeS_2	77.14	14.9	6.04	54.79
Calcosita	Cu_2S	1.91	---	23.54	0.82
Digenita	Cu_9S_5	---	24.4	---	10.38
Covelina	CuS	1.77	7.9	0.79	2.36
Bornita	Cu_5FeS_4	0.42	1.8	1.33	2.62
Enargita	Cu_3AsS_4	0.42	3.3	---	0.21
Molibdenita	MoS_2	0.72	0.20	0.40	0.20
Pirita	FeS_2	10.21	39.3	64.70	15.59
Pirrotita	FeS	---	---	---	0.30
Esfalerita	ZnS	0.19	1.9	---	0.18
Galena	PbS	0.04	---	---	0.03
Ganga	Otros	5.04	5.9	---	11.24

El tratamiento posterior tradicional de estos concentrados es por la vía pirometalúrgica. Entre los procesos pirometalúrgicos, la tostación utilizada para transformar minerales sulfurados a óxidos, sulfatos, oxisulfatos u otros compuestos susceptibles de un tratamiento alternativo hidrometalúrgico. En el caso de los concentrados de cobre, la tostación es comúnmente utilizada para la eliminación de arsénico, antimonio, y otros elementos nocivos volátiles a

través de una fase gaseosa. Puesto que la presencia de dichas impurezas en los concentrados resulta incompatible con las tecnologías de fusión y conversión, aquellas impurezas generan productos intermedios de mala calidad, principalmente debido a que muchos compuestos de arsénico y antimonio tienen una alta presión de vapor a temperaturas de tostación y fusión. Sin embargo, en la práctica niveles apreciables de arsénico se encuentran en la calcina como compuestos no estequiométricos ^[2], en donde trae consigo el alto riesgo de contaminación ambiental y contaminación del producto final del cobre. Beauchemin et al ^[3] estableció que durante el proceso de electrorefinación de ánodos de cobre, el Bi y Sb que componen el ánodo, se disuelven libremente permaneciendo en el electrolito, mientras que una fracción del Bi y Sb precipitan como óxidos de As-Sb, óxido de As-Sb-Bi y $SbAsO_4$ en los Barros anódicos. Estos elementos obtenidos desde la electrorefinación afectan adversamente las propiedades mecánicas y eléctricas del cobre producido ^[4]. Para disminuir la concentración de As y Sb desde los electrolitos producidos en electrorefinación, se ha utilizado carbón activado para remover las especies tóxicas con la consecutiva utilización de electrolito de cobre ^[4]. Por lo demás, el arsénico elemental (As) y óxidos de arsénico (As_xO_y) son derivados a la fase gaseosa, sin embargo, el arsénico es mucho más volátil que un óxido que como un elemento, e investigadores han concluido que el arsénico en la fase gas sólo podría estar presente como óxido ^[6-7]. Para disminuir la concentración de As_2O_3 en la fase gaseosa, Jadhav et al. ^[8] utilizó cal (CaO) a modo de capturar As_2O_3 a temperaturas entre 300-1000°C, obteniendo como producto final el $Ca_3As_2O_8$ (<600°C) y $Ca_2As_2O_7$ (700-900°C).

Por lo anterior, resulta necesaria la comprensión del comportamiento de la enargita, Cu_3AsS_4 , y de la estibina, Sb_2S_3 , contenida en los concentrados de cobre durante los procesos a alta temperatura de tostación y fusión bajo atmósferas oxidantes.

1.1 Objetivo General

El objetivo principal de este trabajo de Tesis fue estudiar el comportamiento físico-químico del arsénico como enargita y antimonio como estibina a altas temperaturas en atmósferas oxidantes.

1.2 Objetivos Específicos

- Estudio de la oxidación de enargita a distintas condiciones de las principales variables: temperatura y concentración de oxígeno en la fase gas
- Determinación de los parámetros cinéticos de la oxidación de la enargita.
- Estudio de la oxidación de estibina a diferentes temperaturas, concentraciones de oxígeno en la fase gas y tamaños de partículas.
- Determinación de parámetros cinéticos para la oxidación de estibina.



2. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS Y TERMODINÁMICOS

La revisión de trabajos previos sobre enargita mostró que hay pocos trabajos publicados, especialmente en lo que se refiere a información cinética de reacciones de enargita a alta temperatura. Entre las investigaciones relevantes en esta área se encuentra el trabajo de Kusic and Nadkarni ^[9], quienes obtuvieron algunos datos en procesos de tostación de concentrados de enargita en atmósfera de nitrógeno y dióxido de carbono. Estos investigadores se enfocaron principalmente en la producción de sulfuro de arsénico como producto final y discutieron algunos datos obtenidos en hornos rotatorios y de arcos eléctricos sin formular mecanismos concluyentes. En cambio, Smith y Paredes ^[10] reportaron algunos datos sobre la descomposición de la enargita y volatilización del arsénico como sulfuro en una atmósfera neutra proponiendo la siguiente reacción química que muestra la formación de dos sulfuros de cobre, calcosina y covelina:



Por otro lado, Yoshimura ^[11] postuló una reacción diferente de descomposición de enargita dada por la Reacción (2), la cual indica que la covelina no se produce debido a que este sulfuro es inestable termodinámicamente a las condiciones de tostación.



La descomposición de enargita en atmósferas de nitrógeno y aire también fue estudiada por Secco et al. ^[12]. Los experimentos se llevaron a cabo en un equipo DTA y en un horno de tubo horizontal. Los resultados mostraron un comportamiento similar (con el trabajo de Yoshimura ^[11]) de la enargita en ambas atmósferas (nitrógeno y aire) y concluyeron que la descomposición de Cu_3AsS_4 en una atmósfera con nitrógeno estaba representada también por la Reacción (2).

Padilla et al. ^[13] mostraron que en un ambiente neutro, trabajando en un rango de temperaturas de 575-700°C, la enargita se descompone térmicamente a tenantita ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$), con la

consecutiva volatilización de azufre gaseoso (S_2). Seguidamente estos autores propusieron que la tenantita se descomponía térmicamente a calcosina con volatilización del arsénico en la forma de $As_4S_4(g)$. Este trabajo permitió dilucidar que el arsénico volatilizaba desde la tenantita. En otra publicación, Padilla et al. ^[14] informaron resultados de estudios cinéticos de volatilización del arsénico mediante termogravimetría en una atmósfera neutra y ligeramente oxidante. Se observó que la volatilización del arsénico es mucho más rápida en una atmósfera levemente oxidante en comparación a una atmósfera neutra. En base a resultados de análisis por difracción de rayos-X de los productos condensados concluyeron que en un ambiente neutro, el arsénico puede ser condensado como sulfuro de arsénico (As_4S_4 , AsS y As_2S_3), mientras que en una atmósfera con 1% en volumen de oxígeno, el producto condensado era una mezcla de óxido y sulfuro de arsénico (As_2O_3 y AsS).

Mihajlovic et al. ^[15] realizaron una tostación oxidante en un rango de temperatura de 400 a 800°C con un mineral de cobre-arsénico, el que contenía una significativa concentración de enargita. Se concluyó que a 800°C se obtenía la máxima desulfuración después de 30 min de trabajo experimental, mientras que desde los 750°C, el 81% del arsénico se volatilizaba con el mismo tiempo. Yaozhong and Smith ^[16] reportaron datos limitados sobre la volatilización del arsénico en la tostación de concentrado de oro que contenía arsénico en la forma de arsenopirita ($FeAsS$). La tostación se realizó en un horno de tubo, el cual simulaba un horno rotatorio, utilizando gas producido en un generador de gas de carbón. Se concluyó que la remoción del arsénico fue sobre 95% en el rango de temperaturas entre 650 a 700°C, utilizando gas de carbón con 15-16% CO_2 , y entre 30 a 40 min. de reacción.

Por otra parte, se conoce que el antimonio a altas temperaturas se distribuye en varias fases en procesos pirometalúrgicos, y dependiendo de las condiciones operacionales, una importante fracción de antimonio volatiliza; así, la eliminación del Sb en la fase gas es vista como una técnica de eliminación de este elemento ^[17]. Aunque los métodos pirometalúrgicos dominan la producción de antimonio desde sulfuros, principalmente desde la estibina (Sb_2S_3), poco se ha informado sobre la velocidad de oxidación/volatilización de este mineral a temperaturas de tostación. Vartiainen et al. ^[18] desarrolló un análisis termodinámico sobre las presiones de vapor del antimonio y arsénico en concentrados de cobre a las condiciones de un horno de fusión

flash. También estudiaron el comportamiento del antimonio en un horno vertical del laboratorio de flujo laminar utilizando dos tipos de concentrados de cobre que contenían 4.25 y 13.8% de Sb para un tiempo de residencia de 0.3 segundos. Se concluyó que la remoción de antimonio era función de la concentración de oxígeno y la temperatura de precalentamiento del gas de reacción. Las condiciones más favorables para la remoción de antimonio fueron una temperatura de precalentamiento superior a 1100°C y una atmósfera con 2% O₂.

Zivkovic et al. ^[19] estudió la oxidación (con aire) de estibina sintética mediante experimentos no-isotérmicos en el rango de temperatura de 200-800°C, encontrando que la Sb₂S₃ se oxida a Sb₂O₃. Obtuvieron dos valores de energía de activación mediante dos métodos de cálculos diferentes: 80 kJ/mol mediante el método por Kissinger y 90 kJ/mol por el método de Ozawa.

Hua et al. ^[20] estudió la volatilización del Sb₂S₃ en una atmósfera de vapor en el rango de temperaturas de 650 a 850°C, y propusieron un mecanismo complejo de reacción en la fase gas para la vaporización del Sb₂S₃, concluyendo que la estibina podría ser oxidada a Sb₂O₃ y Sb metálico por vapor de agua a temperaturas elevadas cuando el Sb₂O₃ y Sb eran removidos constantemente desde la fase gas por condensación.

En lo referente a la volatilización del antimonio en una atmósfera constituida solamente con nitrógeno, Komorova et al. ^[21] estudiaron la vaporización del Sb₂S₃ sintético y sulfosales sintéticas ((CuAg)₁₂Sb₄S₁₃, AgSbS₃ y CuPbSbS₃ entre otros) con el método de transportación en el rango de temperaturas de 600 a 824°C. Para la vaporización del Sb₂S₃ concluyeron que el condensado era trisulfuro de antimonio y que la vaporización del antimonio desde las sulfosales ocurría a través de un mecanismo en que el antimonio metálico se volatilizaba con la subsecuente formación de trisulfuro de antimonio en la fase gas durante la etapa de condensación.

Recientemente, Padilla et al. ^[22-23] determinaron que el antimonio puede volatilizar como Sb₂O₃ a bajas concentraciones de oxígeno entre un rango de temperatura aproximado de 900-950°C, pero a presiones altas de oxígeno, la volatilización del antimonio es limitada debido a la formación del SbO₂.

Distintos trabajos termodinámicos fueron desarrollados para mostrar que la enargita se descompone térmicamente a calcosina con la consecutiva volatilización del arsénico (As_2S_3) y azufre (S_2)^[11-12,24], indicando que la descomposición de la enargita es espontánea sobre los 600°C. En cambio, Padilla et al.^[13] realizaron estudios termodinámicos del sistema Cu-As-S a 500°C y 700°C utilizando datos termodinámicos actualizados de enargita, tenantita y otros compuestos de As y Cu, obteniendo el diagrama de predominancia del sistema correspondiente que se muestra en la Fig. 1.

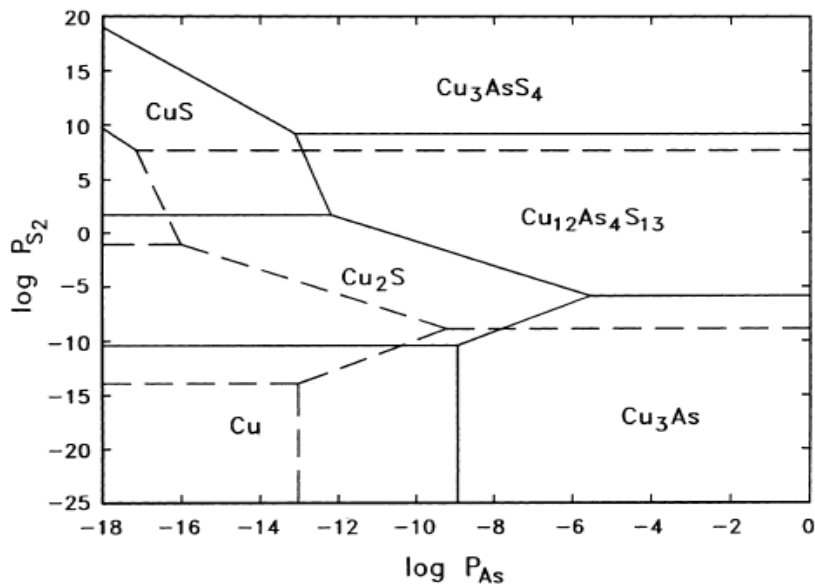
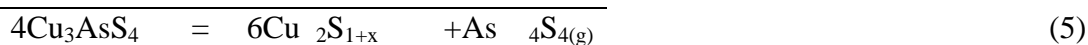
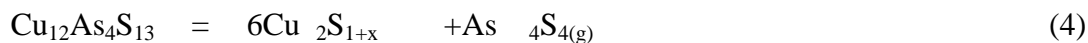
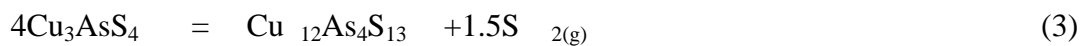


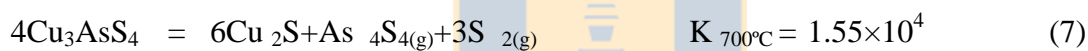
Figura 1. Diagrama de predominancia para el sistema Cu-As-S a 500°C (líneas sólidas) y 700°C (líneas segmentadas)^[13]

De esta Figura se desprenden los cambios que ocurren en el proceso de descomposición térmica de la enargita. En el amplio rango de P_{S_2} y P_{As} considerado, se encuentran estables termodinámicamente las especies de Cu_3AsS_4 , $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$, Cu_2S , CuS , Cu_3As y Cu . Se puede observar que la formación de la calcosina desde la enargita procede a través de la formación de la tenantita. Las etapas consecutivas y reacción global propuesta^[13] de descomposición de la enargita son las siguientes:



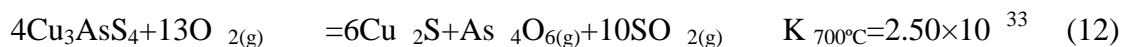
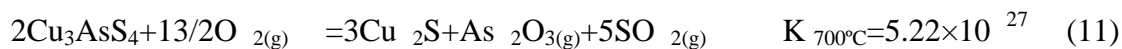
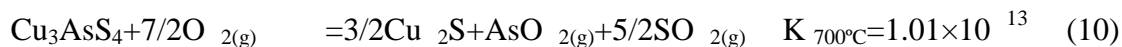
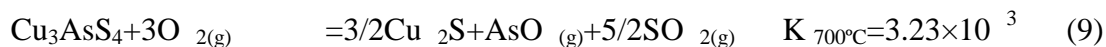
Por otro lado, Winkel et al. ^[17] realizaron una simulación termodinámica para 0.5 mol de Cu_3AsS_4 y 1.0 mol de CuFeS_2 , y encontraron que sobre los 800K (527°C), las especies predominantes serían el $\text{As}_4\text{S}_{4(g)}$ y S_2 , S_3 y $\text{S}_{4(g)}$. Por otro lado, los productos sulfurados de cobre están dados como una fórmula general $\text{Cu}_2\text{S}_{1+x}$, el cual incluye Cu_2S , $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ y $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ en los residuos sólidos.

Siendo que el objetivo de esta tesis corresponde a determinar la oxidación de la enargita, se realizaron estudios termodinámicos de los sistemas Cu-As-S y Cu-As-O. Los datos termodinámicos de ΔG° fueron obtenidos desde los trabajos de Padilla et al. ^[13], Barin ^[25], A. Roine ^[26] and P.C. Chaubal ^[27]. Padilla et al. ^[13] plantean las tres reacciones siguientes, que representan las especies arsenicales As_2S_3 , As_4S_4 y As_4 , manteniendo como especie condensada la calcosina, con el propósito de determinar las especies probables que volatilizarían en ambiente neutro. Estas reacciones se muestran a continuación:



En base a los valores de las constantes de equilibrio calculados a 700°C, el valor de K de la Reacción (7) que es el más alto, indicaría que el arsénico volatilizaría como $\text{As}_4\text{S}_{4(g)}$ desde la enargita.

En un ambiente oxidante, las especies asociadas pueden ser AsO , AsO_2 , As_2O_3 , As_4O_6 y SO_2 . A continuación se listan las reacciones que podrían ocurrir con sus respectivos valores de constantes de equilibrio, K, a 700°C:



Como se observa en los valores de K , la Reacción (1) es la más preponderante de ocurrir, por lo tanto, en un sistema con oxígeno, el arsénico va a utilizarse como As_2O_3 .

Con relación al trabajo desarrollado con estibina, Padilla et al. [22] realizó un completo estudio termodinámico sobre el sistema Sb-S-O, obteniendo el diagrama que se muestra en la Figura 2.

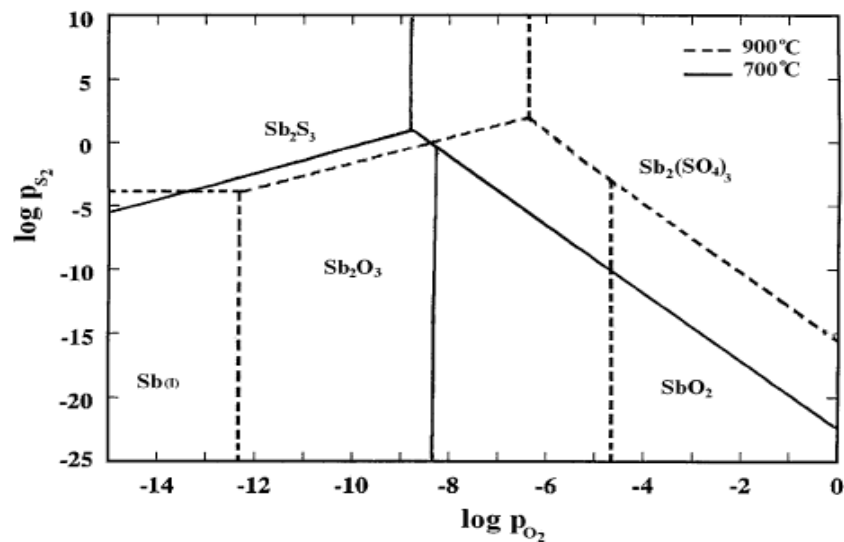
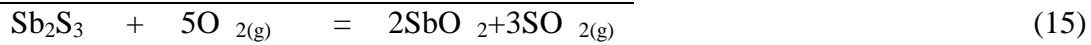


Figura 2. Diagrama de estabilidad para el sistema Sb-S-O a una temperatura de 700 y 900°C [22]

Se debe hacer notar que el compuesto Sb_2O_3 presenta diferente estructura cristalina dependiendo de la temperatura, así bajo 570°C tiene una estructura cúbica (senarmonita) mientras que sobre 570°C, la estructura cambia a ortorrómbica (valentinita [28]).

Desde la Figura 2 se observa que al incrementar la presión parcial de oxígeno, y manteniendo una presión parcial de S_2 baja, la estibina (Sb_2S_3) se oxidaría a Sb_2O_3 , tal como se representa en la Reacción 13. Además, el Sb_2O_3 en un ambiente oxidante se sobre-oxidaría a cervantita (Sb_2O_2) en una presión parcial baja de sulfuro (Reacción 14). Por lo tanto, la reacción global de oxidación de estibina hasta llegar a cervantita estaría representada por la Reacción 15.



El efecto de la temperatura sobre la formación de especies oxidadas de antimonio desde la oxidación de Sb_2S_3 estudiado por Padilla [22] se muestra en la Fig. 3. De acuerdo al diagrama, la Sb_2S_3 se oxida a valentinita (Reacción 13) desde 430 hasta 900°C, mientras que sobre los 900°C, la Sb_2S_3 no se oxidaría, sino que se descompondría térmicamente para formar antimonio metálico, para luego éste metal oxidarse a valentinita.

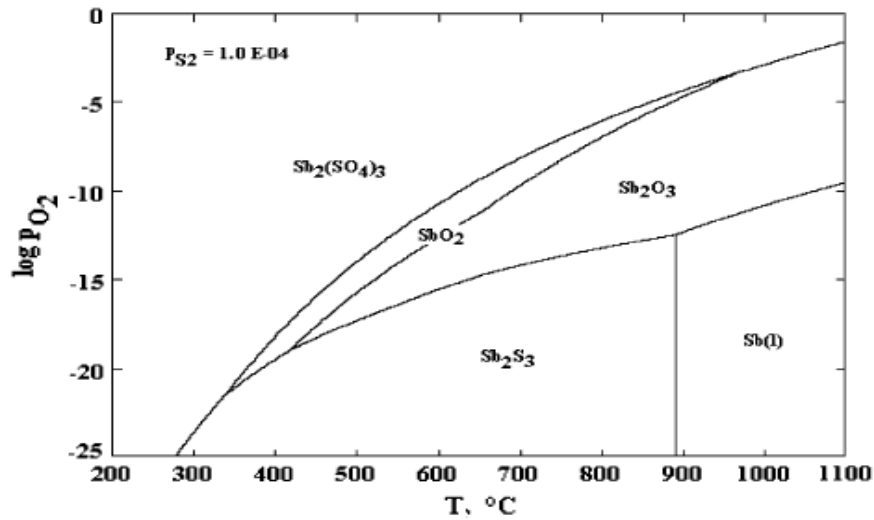


Figura 3. Diagrama de estabilidad del sistema Sb-S-O en función de la temperatura para una P_{S_2} de 10.13 Pa [22]

3. TRABAJO EXPERIMENTAL

El estudio experimental de oxidación de enargita y estibina se efectuó en un aparato termogravimétrico utilizando minerales naturales y sintéticos. A continuación se describen los detalles:

3.1 Enargita

En el trabajo experimental se usaron muestras de enargita de la Minera El Indio (Barrick Corporation, Chile). Los cristales puros de enargita fueron seleccionados, molidos y tamizados por tamaño. El tamaño de partícula promedio utilizado fue de $64 \mu\text{m}$, correspondiente a una fracción en tamaño de $-75 +53 \mu\text{m}$ ($-200 +270\#$ Tyler). El análisis químico de la muestra obtenido por espectroscopía de absorción atómica mostró que contenía 18.6% As, 46.9% Cu y 33.3% S. Basado en este análisis y suponiendo que el arsénico se encuentra solamente como Cu_3AsS_4 , el contenido de enargita en la muestra era de 98.7%. El resultado del análisis de difracción de rayos X de la muestra de enargita se observa en la Fig. 4. Los resultados muestran solamente líneas de difracción de enargita como se esperaba. Los componentes de gangano aparecen en el difractograma probablemente por la baja concentración que tenían en la muestra ($<1.3\%$).

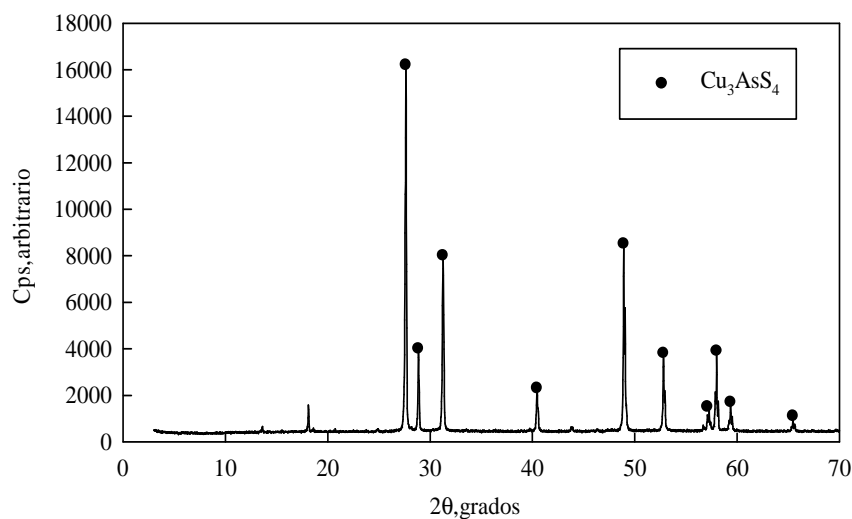


Figura 4. Difractograma de la muestra de enargita usado en los experimentos

3.2 Estibina

Se utilizaron muestras de Sb_2S_3 sintética y cristales naturales de estibina minera. La estibina sintética fue obtenida de Aldrich Co. y consistía de un polvo fino que tuvo una pureza del 95.43%. El resultado del análisis de difracción de rayos X de una muestra de estibina sintética se observa en la Figura 5, en el cual se pueden identificar líneas de difracción correspondiente solo a Sb_2S_3 .

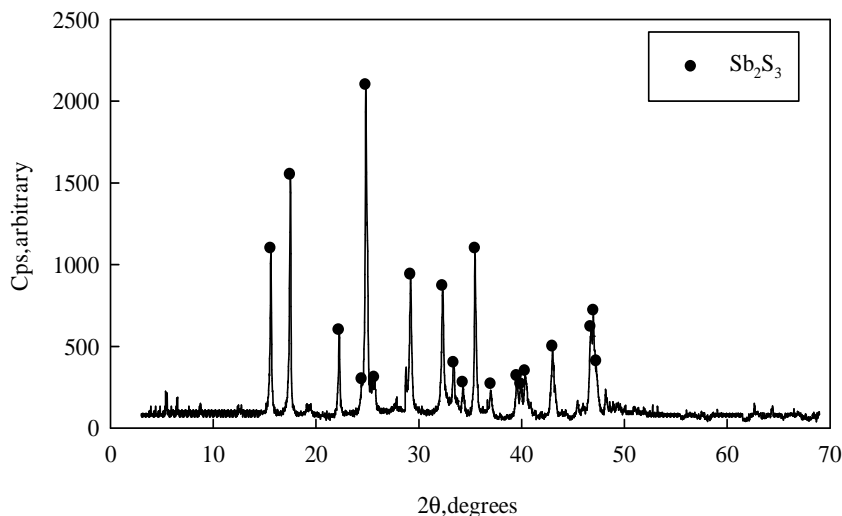


Figura 5. Espectro de rayos X de la muestra de estibina sintética

La estibina natural que se utilizó en los experimentos se preparó de trozos de cristales de estibina mineral. Estos cristales fueron triturados, molidos y tamizados en cuatro fracciones de tamaños, 106/75 μm , 75/53 μm y 53/38 μm y un bajo tamaño de -38 μm , donde el tamaño de partícula promedio de cada fracción fueron de 90.5, 64.0 y 45.5 μm , respectivamente. La Tabla II muestra el análisis químico de dos fracciones de tamaños de la muestra de estibina, y también se agregala pureza del mineral Sb_2S_3 basado en el % de Sb.

Tabla II. Análisis químico de las muestras de estibina

Fracción de tamaño, μm	% en peso			
	Sb	S	Pb	Sb_2S_3
106/75	67.48	27.23	0.024	94.08
-38	69.73	28.23	0.024	97.22

colgaba desde una balanza electrónica de precisión 0.00001 g. Esta balanza estaba dispuesta sobre el horno. Tanto la pérdida de peso como la temperatura al interior del tubo de reacción fueron registradas separadamente. El esquema experimental del arreglo termogravimétrico se muestra en la Fig. 7.

3.4 Procedimiento Experimental

Se utilizaron en la mayoría de los experimentos muestras de 50 mg. Los experimentos se iniciaban calentando el tubo de reacción a la temperatura deseada y posteriormente se ingresaba el gas de reacción. Cuando la temperatura se estabilizaba, el crisol con la muestra era suspendida desde la balanza por una cadena de cuarzo en el tubo de reacción. La pérdida de peso instantánea de la muestra y la temperatura se registraron en función del tiempo cada 3 segundos.

Para identificar los productos de reacción parcial o total, se realizaron experimentos los cuales eran interrumpidos al momento de alcanzar el tiempo de reacción predeterminado. Luego, la muestra parcial o totalmente reaccionada se extraía del horno hacia una recámara de enfriamiento (dispuesta sobre el tubo de reacción), cortando el flujo de gas de reacción e ingresando un flujo de nitrógeno (99.9% pureza), tanto en la recámara como en el interior del tubo de reacción, a una tasa de 10 L/min enfriando la muestra lo más rápido posible para detener la reacción o descomposición. Los productos sólidos fueron analizados por difracción de rayos X. Estas pruebas fueron repetidas varias veces hasta obtener la cantidad de muestra necesaria para el análisis por difracción de rayos X.

Para definir la región de trabajo de temperatura constante donde se ubicaba la muestra en los experimentos, se determinó el perfil térmico del horno considerando tres diferentes temperaturas: 400, 600 y 800°C. La Fig. 8-A muestra los resultados del perfil térmico como también el diagrama del horno identificando la ubicación en donde se encontraba el crisol dentro del horno (Fig. 8-B).

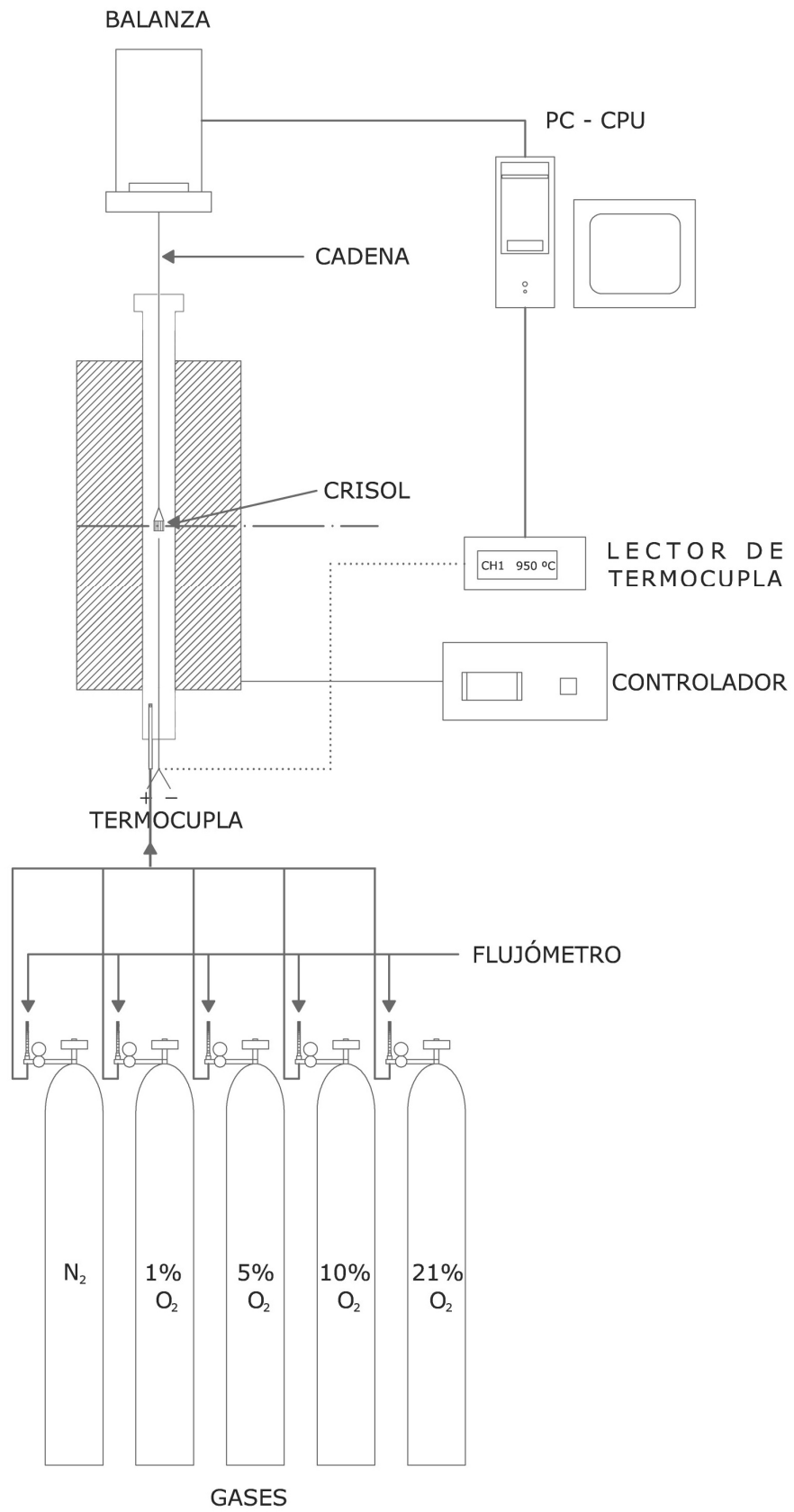


Figura7.Esquemadelequipotermogravimétrico

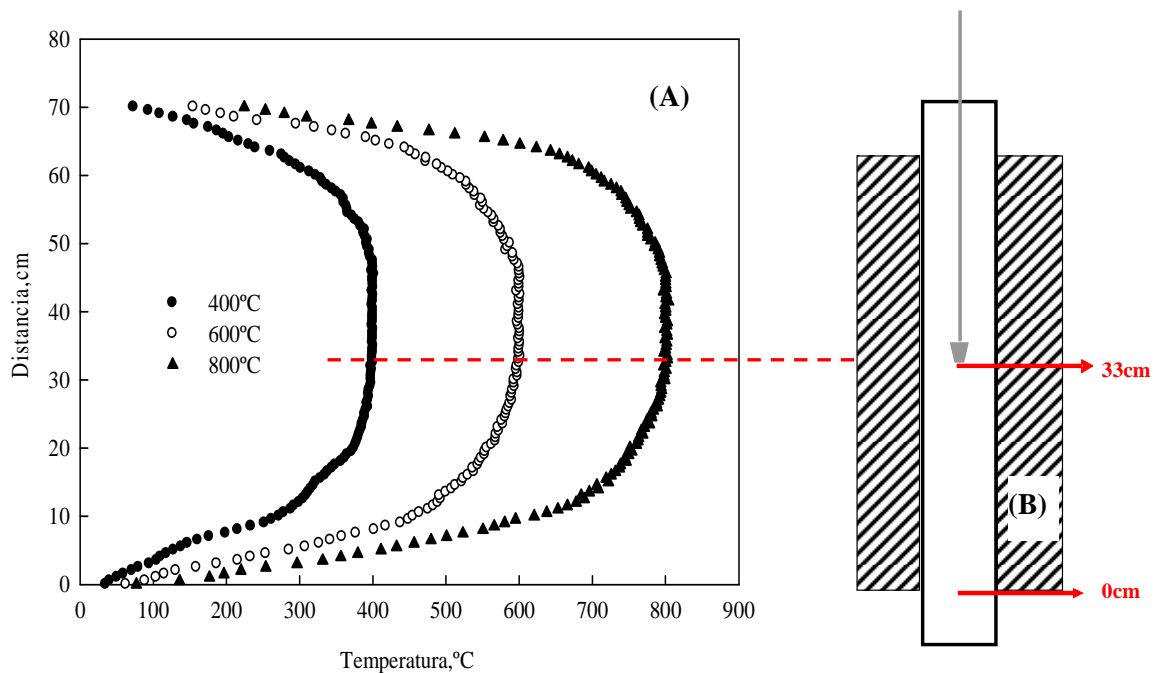


Figura 8. (A) Perfil térmico del horno y (B) esquema del equipo termogravimétrico donde se muestra la posición del crisol en el interior del horno

Se puede apreciar en la Fig. 8-A que bajo las tres temperaturas de trabajo el perfil térmico a lo largo del interior del horno es similar, determinando así la posición única y adecuada para ubicar el crisol durante los experimentos.

Se realizaron además experimentos de prueba concernientes a la descomposición térmica de CaCO_3 , carbonato de calcio (Merck Chemicals), con una pureza del 99% para corroborar el equipo experimental. Se sabe que este compuesto se descompone térmicamente a óxido de calcio y dióxido de carbono, según la Reacción (16).



De acuerdo al anterior, el experimento de corroboración se realizó con 50.9 mg de carbonato de calcio, a una temperatura de 800°C y con un flujo de aire de 1 L/min. La Fig. 9 muestra los resultados de la gravimetría correspondiente.

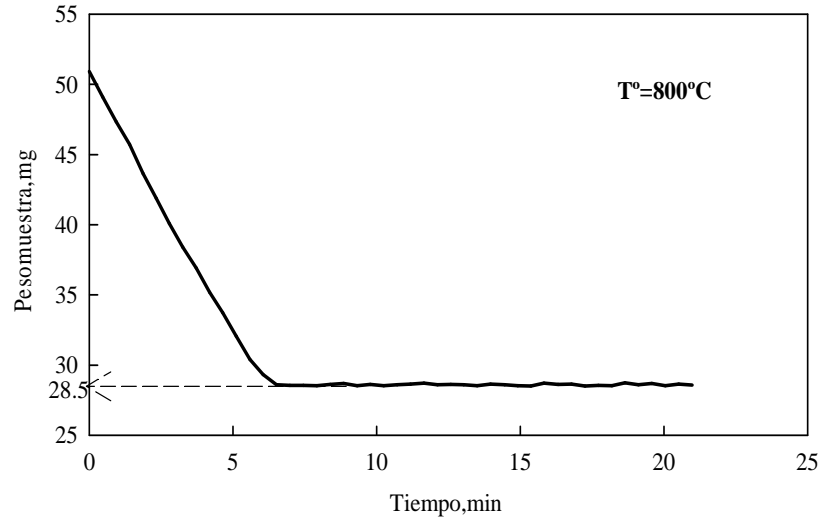


Figura9.GravimetríadeCaCO₃a800°C

De acuerdo a los resultados de la gravimetría, la muestra de CaCO₃ alcanza un valor aproximado de 28.0±0.6 mg, dato obtenido desde un tiempo de 7 a 20 minutos (desviación estándar=0.06). El cálculo teórico que representa la formación de CaO desde la descomposición del CaCO₃ (peso inicial=50.9 mg) es de 28.5 mg. Lo anterior confirma el funcionamiento correcto del aparato experimental.

4.RESULTADOSYDISCUSIÓN

4.1. Experimentospreliminares

Se efectuaron experimentos preliminares para definir el flujo de gas adecuado a utilizar en los experimentos de oxidación de enargita y también de la estibina, con el propósito de encontrar un rango de flujo de gas de reacción que no tenga una influencia importante en la velocidad de oxidación de Cu_3AsS_4 y Sb_2S_3 . Las tasas de flujos de gas de reacción usadas fueron 0.6 a 1.5 L/min. En la Fig. 10 se pueden observar los resultados obtenidos con un gas con 0.05 atm de O_2 a 550°C (para enargita) y 450°C (para estibina). La masa utilizada de enargita y estibina fue de 50mg.

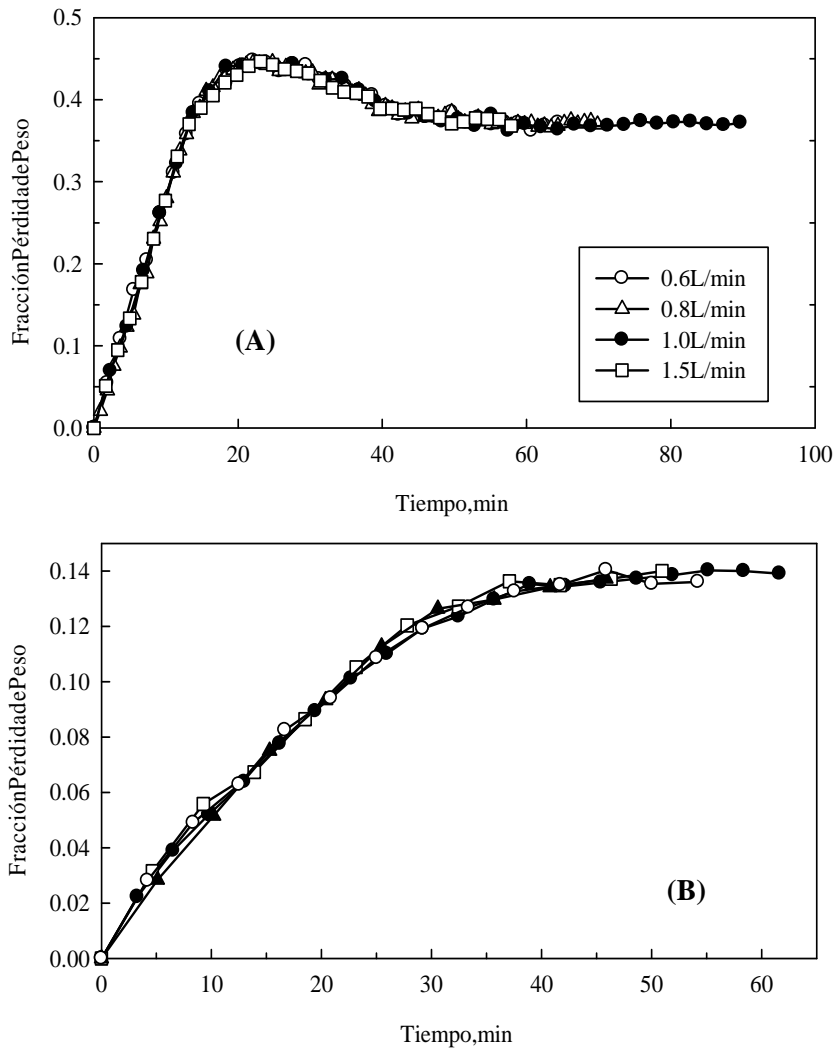


Figura 10. Efecto de la velocidad del flujo de gas sobre la pérdida de peso de muestras de (A) enargita y (B) estibina

Se observa en estas figuras que el flujo de gas de en la oxidación de ninguno de los sulfuros de enargita experimentos se usaron otros flujos para algún prop

reacción no tiene una influencia importante en la oxidación de enargita y estibina. Sin embargo, en algunos casos no en particular.

4.2. Comportamiento de Enargita en Ambiente Oxidante

4.2.1 Efecto de la temperatura en la oxidación de enargita

Se estudió el efecto de la temperatura en la oxidación de la enargita en atmósferas oxígeno-nitrógeno en el rango de temperatura de 375 a 1100 °C. La Fig. 11-A muestra la fracción de pérdida de peso de enargita en el rango de 375 a 625 °C. En este rango de temperatura la oxidación de la enargita ocurre en el estado sólido ya que la enargita y la tenantita ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$) tienen puntos de fusión de 687 y 657 °C, respectivamente. Por otro lado, la Fig. 11-B muestra las curvas de temperatura sobre el punto de fusión de enargita y a esa temperatura, la oxidación ocurre en la fase líquida. Todos los experimentos de oxidación de enargita fueron isotérmicos a una presión parcial de oxígeno de 0.05 atm.

Se puede observar en las figuras que el efecto del aumento de la temperatura es preponderante sobre la fracción de pérdida de peso de la muestra. Además se observan distintos cambios de pendientes en las curvas de pérdida de peso en todo el rango de temperatura estudiadas. La primera pendiente ocurre desde el comienzo hasta alcanzar el valor de 0.394, punto donde ocurre el segundo cambio de pendiente. La segunda pendiente se extiende hasta alcanzar el máximo valor de 0.455 (ver figura 11-A). Así, para una temperatura de 500 °C, el máximo valor de pérdida de peso fue obtenido a los 30 minutos mientras que a 625 °C el máximo valor registrado fue a los 15 minutos, es decir, aumentan el tiempo registrado para alcanzar el máximo valor de fracción de pérdida de peso de decrece a la mitad. La tercera etapa se identifica por un ganancia de peso de 0.40 (Figura 11-B). Por lo tanto, como existen cambios de pendientes, estos cambios sugieren que existen diferentes etapas de reacción. Además, se observa que las curvas de la Fig. 11-A tienen menor pendiente en comparación a las curvas observadas en la Fig. 11-B, indicando que la velocidad de oxidación de la enargita es mucho más rápida en el estado líquido que en el estado sólido.

Se puede observar en las figuras que el efecto del aumento de la temperatura es preponderante sobre la fracción de pérdida de peso de la muestra. Además se observan distintos cambios de pendientes en las curvas de pérdida de peso en todo el rango de temperatura estudiadas. La primera pendiente ocurre desde el comienzo hasta alcanzar el valor de 0.394, punto donde ocurre el segundo cambio de pendiente. La segunda pendiente se extiende hasta alcanzar el máximo valor de 0.455 (ver figura 11-A). Así, para una temperatura de 500 °C, el máximo valor de pérdida de peso fue obtenido a los 30 minutos mientras que a 625 °C el máximo valor registrado fue a los 15 minutos, es decir, aumentan el tiempo registrado para alcanzar el máximo valor de fracción de pérdida de peso de decrece a la mitad. La tercera etapa se identifica por un ganancia de peso de 0.40 (Figura 11-B). Por lo tanto, como existen cambios de pendientes, estos cambios sugieren que existen diferentes etapas de reacción. Además, se observa que las curvas de la Fig. 11-A tienen menor pendiente en comparación a las curvas observadas en la Fig. 11-B, indicando que la velocidad de oxidación de la enargita es mucho más rápida en el estado líquido que en el estado sólido.

Se puede observar en las figuras que el efecto del aumento de la temperatura es preponderante sobre la fracción de pérdida de peso de la muestra. Además se observan distintos cambios de pendientes en las curvas de pérdida de peso en todo el rango de temperatura estudiadas. La primera pendiente ocurre desde el comienzo hasta alcanzar el valor de 0.394, punto donde ocurre el segundo cambio de pendiente. La segunda pendiente se extiende hasta alcanzar el máximo valor de 0.455 (ver figura 11-A). Así, para una temperatura de 500 °C, el máximo valor de pérdida de peso fue obtenido a los 30 minutos mientras que a 625 °C el máximo valor registrado fue a los 15 minutos, es decir, aumentan el tiempo registrado para alcanzar el máximo valor de fracción de pérdida de peso de decrece a la mitad. La tercera etapa se identifica por un ganancia de peso de 0.40 (Figura 11-B). Por lo tanto, como existen cambios de pendientes, estos cambios sugieren que existen diferentes etapas de reacción. Además, se observa que las curvas de la Fig. 11-A tienen menor pendiente en comparación a las curvas observadas en la Fig. 11-B, indicando que la velocidad de oxidación de la enargita es mucho más rápida en el estado líquido que en el estado sólido.

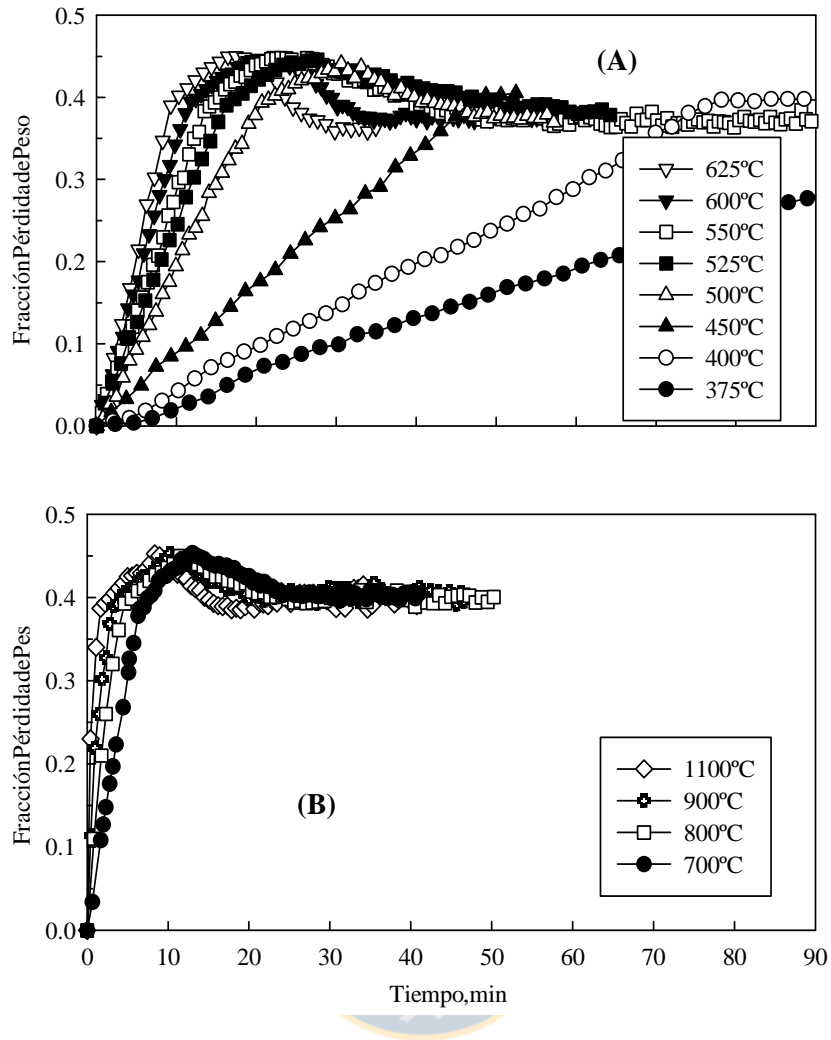


Figura 11. Oxidación de enargita en una atmósfera de 0.05 atm de oxígeno en función del tiempo a – (A) $375\text{--}625^\circ\text{C}$ y (B) $700\text{--}1100^\circ\text{C}$

4.2.2 Efecto de la concentración de oxígeno sobre la

La Figura 12 muestra las curvas de fracción de pérdida de peso para diferentes concentraciones de oxígeno ($0.01, 0.05, 0.10$ y 0.21 atm) a una temperatura de 500°C . Se puede observar en esta figura que al incrementar la concentración de oxígeno, aumenta significativamente la velocidad de oxidación de enargita. Así, para una concentración de 0.01 atm de oxígeno, la máxima fracción de pérdida de peso alcanzada (0.394) en la primera región fue a los 45 minutos, mientras que a 0.21 atm , la misma fracción se alcanza

oxidación de Cu_3AsS_4

alrededor de los 5.8 minutos. La velocidad de oxidación de enargita aumenta significativamente con la concentración de oxígeno. Para una concentración de 0.01 atm de oxígeno, la máxima fracción de pérdida de peso alcanzada (0.394) en la primera región fue a los 45 minutos, mientras que a 0.21 atm , la misma fracción se alcanza

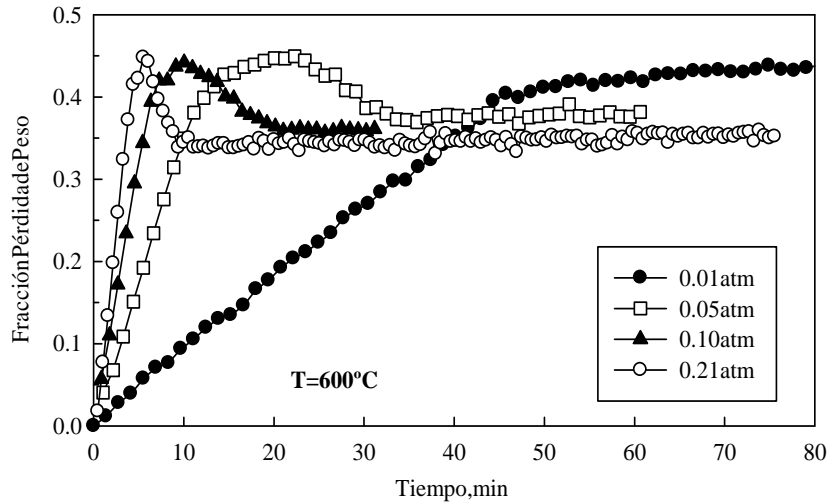


Figura 12. Efecto de la concentración de oxígeno en la fase gas sobre la oxidación de la enargita

Padilla et al. ^[14] también observaron que a medida que se incrementaba la concentración de oxígeno en la fase gas, aumentaba la velocidad de oxidación de la enargita.

4.2.3 Identificación de productos de reacción de la oxidación de la enargita

Para la identificación de los compuestos formados en la oxidación de la enargita en condiciones de una presión parcial de oxígeno de 0.21 atm de O_2 a una temperatura de 600°C se efectuaron pruebas para obtener muestras parcialmente reaccionadas a tiempos de reacción de 0.8, 1.5 y 3.5 minutos los cuales representando diferentes fracciones de pérdida de peso 0.05, 0.12 y 0.35, respectivamente. La Fig. 13 presenta los resultados de análisis por difracción de rayos X de las muestras parcialmente reaccionadas.

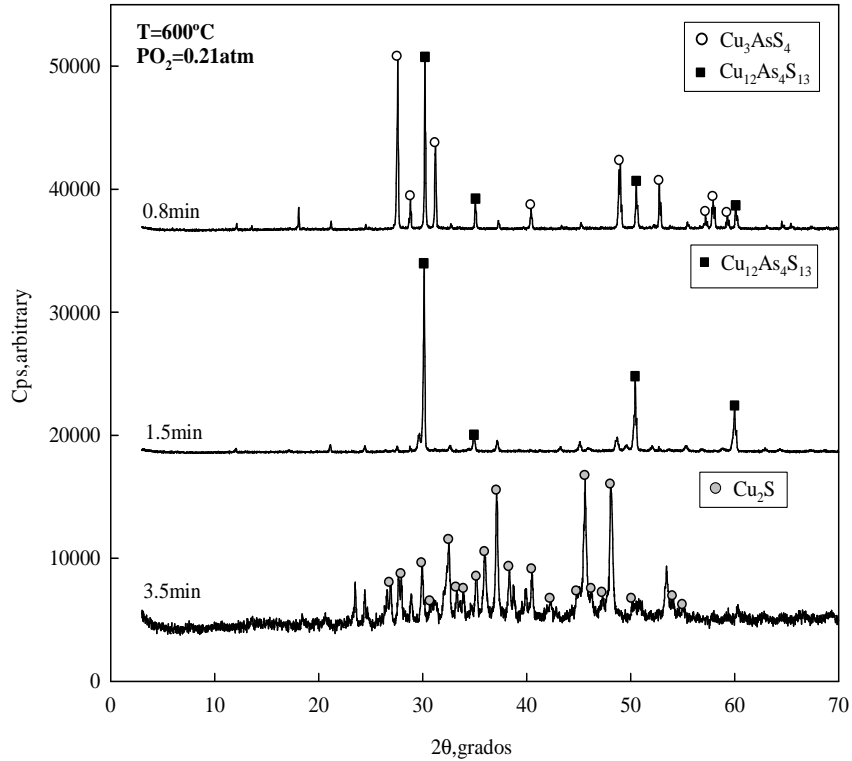


Figura 13. Difractogramas de las muestras parcialmente reaccionadas de enargita a diferentes tiempos para una $T=600^{\circ}\text{C}$ y $P_{\text{O}_2}=0.21\text{ atm}$

Se puede observar en la figura que en los primeros 0.8 minutos se identificaron los compuestos de enargita y tenantita. Este resultado indica que en una atmósfera con alta concentración de oxígeno, la enargita se descompone térmicamente a tenantita como ocurre en el caso de ambiente neutro informado en la literatura [13]. Teóricamente, la enargita se descompondría totalmente a tenantita con una fracción de pérdida de peso de 0.061. Por ello, para un tiempo de reacción de 1.5 minutos (el cual corresponde a una fracción de pérdida de peso de 0.12), como se esperaba se identificaron solamente las especies sulfuradas tenantita y calcosita en la muestra, corroborando la completa descomposición térmica de la enargita a tenantita. La ausencia de otros compuestos arsenicales condensados (excluyendo la tenantita) indica que el arsénico es eliminado por medio de la formación de compuestos volátiles. Al transcurrir el tiempo de reacción a 3.5 minutos, el difractograma correspondiente muestra líneas de difracción de solamente calcosita. Este resultado sugiere etapas sucesionales de descomposición y oxidación de la enargita en ambiente oxidante. Es decir, primero se descompone la enargita a tenantita, y

posteriormente ocurre la oxidación de la tenantita al compuesto sulfurado de cobre (Cu_2S), conjuntamente con la volatilización del arsénico oxidado.

Estas descomposiciónes secuenciales de enargita no se ven claramente en el rango de temperatura de 375 a 625°C (Fig. 11-A) ya que no hay un cambio claro de pendiente de las curvas de conversión, debido probablemente a que la diferencia entre las velocidades de ambas reacciones de descomposición es pequeña. Además, a altas temperaturas, el cambio de pendiente tampoco es claro (ver Fig. 11-B).

Por lo anterior, se realizaron experimentos en atmósfera de puro nitrógeno para comparar con los resultados obtenidos en este estudio en una atmósfera oxidante. Los resultados se muestran en la Fig. 14, donde se comparan las curvas de pérdida de peso de enargita a una temperatura de 500 y 600°C y 0.05 atm de P_{O_2} . Se puede observar en esta figura que en atmósfera oxidante en ambas temperaturas, la pérdida de peso de la muestra ocurre a mayor velocidad que en una atmósfera sin oxígeno. Así, para una temperatura de 500°C, el máximo valor de fracción de pérdida de peso se obtuvo a los 30 minutos, mientras que en un ambiente con nitrógeno, no se alcanzó el máximo valor dentro del tiempo experimental. Por lo tanto, la velocidad de reacción es independiente de la atmósfera oxidante. Por otro lado, y como se esperaba, a 600°C en atmósfera de nitrógeno se muestra un cambio de pendiente de la curva para un valor de fracción de pérdida de peso alrededor de 0.08 indicando la rápida descomposición de la enargita a tenantita seguida por la lenta descomposición de la tenantita a calcosita, mecanismo propuesto por Padilla et al. ^[13]; mientras que a 500°C, la velocidad de descomposición de la enargita es muy lenta, como se observa en la figura, y la transformación de la enargita a tenantita fue incompleta al final del experimento a estas bajas temperaturas y tiempos de reacción. Además, en atmósfera oxidante, la pérdida de peso ocurre a una constante velocidad a lo largo de la primera etapa de oxidación sin un cambio en la pendiente.

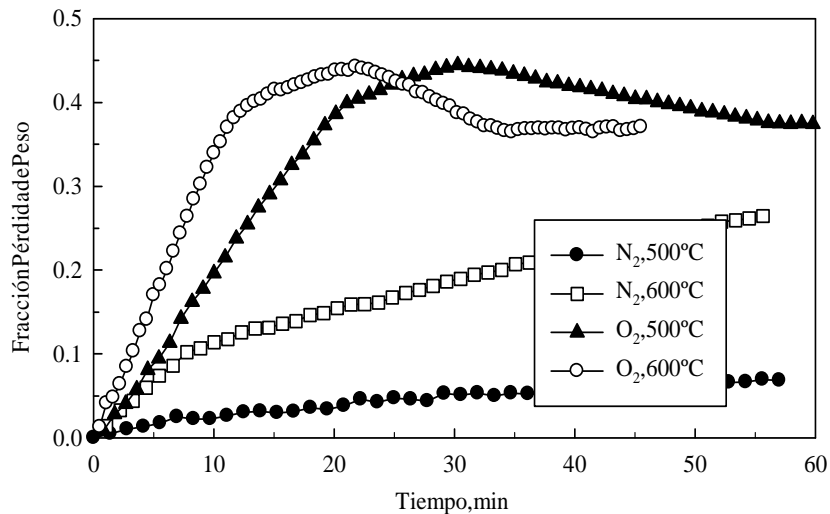


Figura 14. Comparación del comportamiento de la enargita en atmósfera de puronitrógeno y atmósfera nitrógeno-oxígeno (0.05 atm O₂)

Por otro lado, con respecto a la pérdida de peso correspondiente a la oxidación de la calcosina, el valor de fracción de pérdida de peso teórico es de 0.394 y se relacionaría a la formación de cuprita (Cu₂O).

Para verificar la formación de Cu₂O se efectuaron pruebas para analizar por DRX muestras obtenidas en la región correspondiente a la temperatura de 625°C (ver Fig. 11-A), se obtuvieron muestras sólidas parcialmente reaccionadas a tiempos de 17 minutos y 30 minutos. Los difractogramas correspondientes a estas muestras se observan en la Fig. 15.

Se puede observar en este difractograma que a un tiempo de 17 minutos se identificaron líneas de difracción correspondientes a óxidos de cobre, cuprita y tenorita (CuO). En estas condiciones no se identificó tenantita. Por lo tanto, el Cu₂O es producto de la oxidación que sufre el Cu₂S, y esta oxidación de la calcosina ocurre posterior a la descomposición de la tenantita. Este resultado justificaría el comportamiento del máximo valor alcanzado por las curvas de fracción de pérdida de peso (Fig. 11-A y B) y en efecto, las curvas llegan al valor teórico de 0.455 (formación completa de Cu₂O desde Cu₃AsS₄), evidenciando la completa oxidación de la enargita.

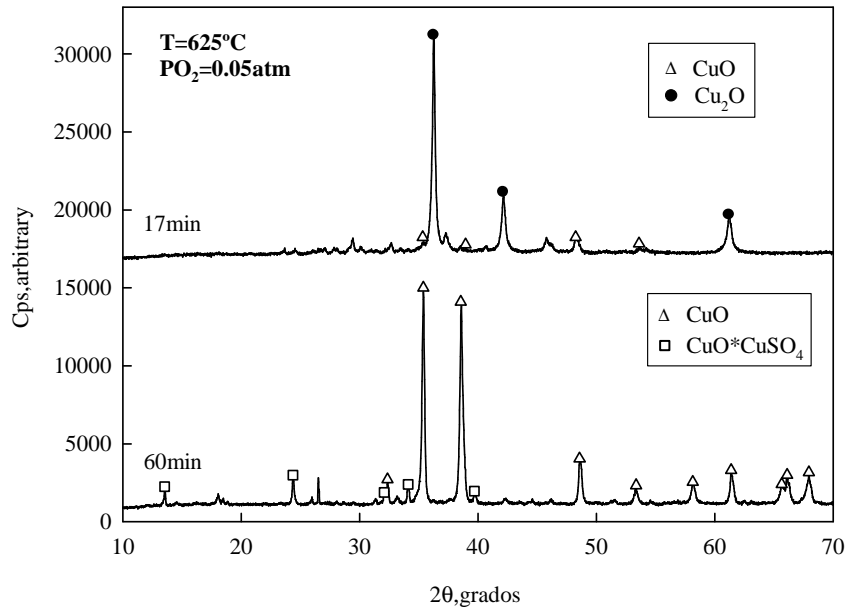


Figura 15. Difractogramas de muestras parcialmente reaccionadas de enargita tomadas a diferentes tiempos de reacción para una $T = 625^\circ\text{C}$ y $P_{\text{O}_2} = 0.05\text{atm}$

Por otro lado, el difractograma obtenido a un tiempo de 60 minutos (región donde la muestra ya no pierde peso, es decir, el peso se mantiene estable) muestra el compuesto CuO formado de la oxidación de Cu₂O. Esta formación concuerda con la pendiente observada en las curvas de la Fig. 11-A, ya que al llegar a un máximo de 0.455, disminuyen hasta un valor aproximado de 0.360, ganando peso principalmente por la oxidación de la Cu₂O a CuO. Sin embargo, teóricamente la obtención del Cu₂O desde la enargita viene dada por un valor en fracción en peso de 0.394, pero las curvas de la Fig. 11-A sobrepasan este valor, vislumbrando que existe una ganancia de peso mayor debido a la formación de otro compuesto. Efectivamente, y según el difractograma obtenido a los 60 minutos, se muestra que aparte de la tenorita producida, también existe un sulfato básico de cobre, CuO·CuSO₄, el cual sería el responsable de la ganancia de peso en la curva de la Fig. 11-A. La formación de sulfatos de cobre es más favorable termodinámicamente a temperaturas bajas que en altas. Para corroborar este comportamiento, se tomó una muestra parcialmente reaccionada a una temperatura de 800°C y para un tiempo de reacción de 15 minutos. Como el comportamiento de las curvas de pérdida de peso son similares para diferentes concentraciones de oxígeno (ver Fig. 12), el experimento

fue realizado a una concentración de oxígeno de 0.21 atm. El difractograma de la muestra se observa en la Fig. 16.

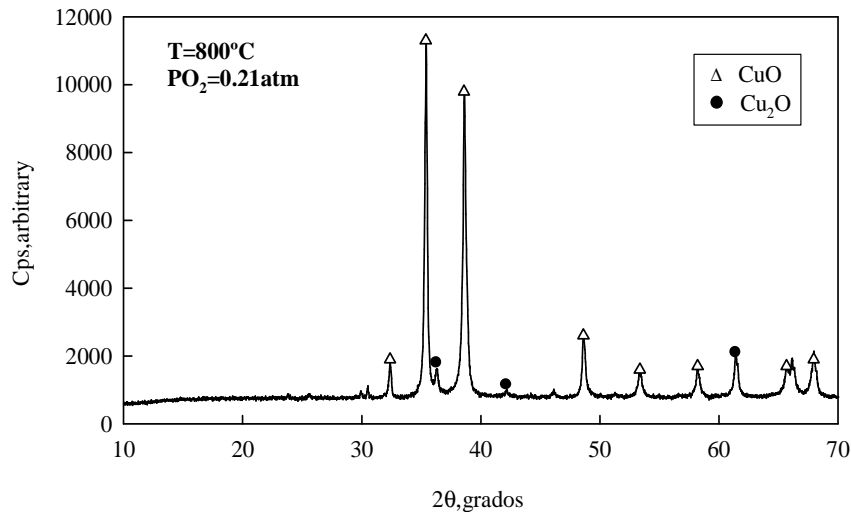


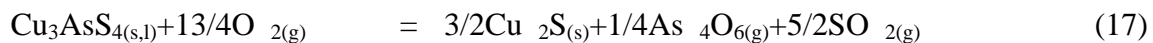
Figura 16. Difractograma de muestra parcialmente reaccionada a una concentración de oxígeno de 0.21 atm y temperatura de 800°C

En el difractograma de la Fig. 16 se puede observar que existen líneas principales de difracción de CuO y líneas pequeñas de Cu₂O. No se observa presencia de sulfato básico de cobre.

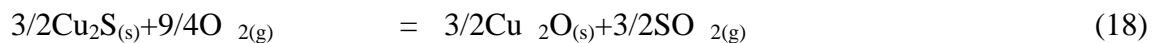
4.2.4 Etapas de oxidación de la enargita

En base a los resultados antes mencionados, las siguientes reacciones secuenciales de oxidación de la enargita en las regiones discutidas se pueden formular para las temperaturas de estudio:

Primera región



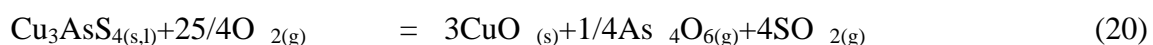
Segunda región



Tercera región



Reacción global



La reacción (17) propone que la oxidación de la enargita es una secuencia de reacciones (enargita → tenantita → calcosina) que explicaría la eliminación del arsénico desde la enargita por la oxidación/volatilización produciendo calcosina como el único producto sólido [29-32].

De acuerdo a la Fig. 14, la eliminación del arsénico desde la enargita mediante la tostación oxidante, de acuerdo a la reacción (17), es significativamente más rápida en comparación a la eliminación en atmósfera de nitrógeno en el rango de 400 a 600°C. De los resultados discutidos en relación a las Fig. 11 y 12, es claro que la temperatura y la presión parcial de oxígeno en la fase gas son igualmente importante para la eliminación de arsénico desde la enargita, ya que ambos afectan drásticamente la velocidad de oxidación. Además, para la eliminación del arsénico en atmósfera oxidante, la tostación de concentrados de enargita se puede llevar a cabo a temperaturas por debajo de 450°C en una atmósfera con presión parcial de oxígeno de alrededor o menos que 0.05 atm. Bajo estas condiciones, la eliminación del arsénico desde la enargita es rápida. Por otro lado, en una atmósfera de nitrógeno, la eliminación del arsénico es muy lenta a estas bajas temperaturas (<450°C).

4.2.5 Cinética de oxidación de la enargita

El estudio cinético se efectuó en el rango de temperatura 375-625°C, rango donde la enargita se encuentra en el estado sólido. Según lo observado en la Fig. 11-A, la fracción de pérdida de peso de la enargita es prácticamente lineal con respecto al tiempo a todas las temperaturas en el rango estipulado, por lo tanto, la reacción de oxidación en esta primera región ocurre a una velocidad constante. Por consiguiente, la cinética puede ser analizada por la siguiente expresión [29]:

$$\frac{dX}{dt} = -\frac{1}{W} \frac{dW}{dt} = k_{app} \quad (21)$$

o

$$X = k_{app} t \quad (22)$$

En estas ecuaciones, X es la fracción convertida, l es la pérdida de peso de la muestra a tiempo t y ΔW_{\max} es la pérdida de peso correspondiente a la descomposición teórica de la muestra de acuerdo a la reacción (17). k_{app} es la constante cinética aparente para la reacción (17). Por lo tanto, los datos experimentales de fracción de pérdida de peso fueron convertidos a datos de fracción convertida. La constante cinética aparente es una función de la presión parcial de oxígeno^[33], y está expresada por la siguiente ecuación:

$$k_{app} = k' P_{O_2}^m \quad (23)$$

donde k' es la constante de velocidad intrínseca y m es el orden de reacción con respecto a la presión parcial de oxígeno.

La dependencia de la temperatura con respecto a la constante de velocidad intrínseca es comúnmente expresada por la ecuación de Arrhenius:

$$k' = k_0 e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (24)$$

Al utilizar las ecuaciones (23) y (24), y reemplazándolas en la ecuación (22) se obtiene la expresión general siguiente:

$$X = k_0 (P_{O_2})^m e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} t \quad (25)$$

donde k_0 es el factor pre-exponencial, E_a es la energía de activación, R es la constante de los gases y T es la temperatura absoluta.

Los datos experimentales correspondientes a la fracción convertida (X) para cada temperatura se graficaron en función del tiempo. La Fig. 17 muestra las rectas obtenidas para una concentración de oxígeno de 0.05 atm. Se puede observar que las rectas ajustan muy bien a los

datos experimentales ya que los coeficientes de correlación están todos por sobre el valor de 0.995. Estos resultados indicarían que la ecuación cinética dada por la ecuación (22) describe muy bien la velocidad de descomposición de la enargita en un ambiente oxidante.

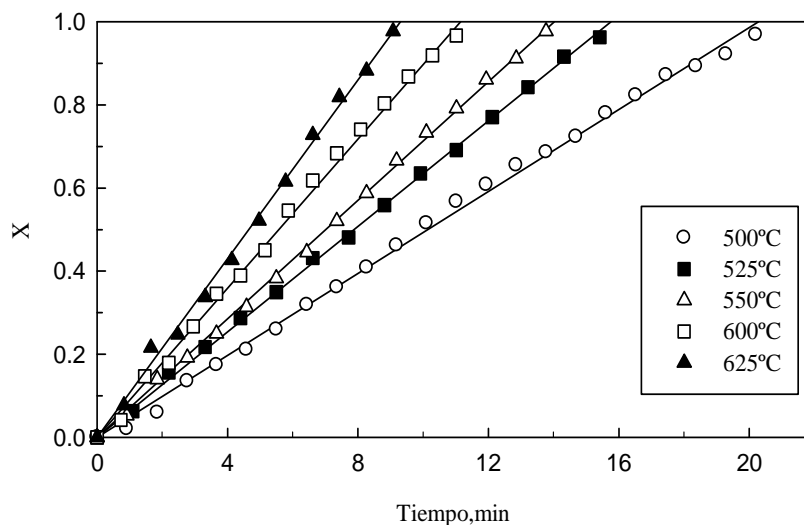


Figura 17. Fracción convertida (X) de la enargita para una concentración de 0.05 atm de oxígeno

La Tabla III resume los valores de las constantes de velocidad para el resto de temperaturas (mostradas en la Fig. 11-A).

Tabla III. Constantes de velocidad para la primera etapa de la oxidación de enargita

T, °C	1000/T, 1/K	k_{app}	$-\ln k_{app}$
375	1.543	1.67×10^{-4}	8.697
400	1.486	2.59×10^{-4}	8.259
450	1.383	4.61×10^{-4}	7.681
500	1.294	8.00×10^{-4}	7.130
550	1.215	1.15×10^{-3}	6.768
600	1.145	1.42×10^{-3}	6.557

Por otro lado, el orden de reacción m de la ecuación (25) y (23) fue calculado de las pendientes mostradas en la Fig. 18. Luego, los cuatro valores de las pendientes (k_{app}) fueron utilizados para dibujar el gráfico de la dependencia de k_{app} con P_{O_2} , como se muestra en la Fig. 19. El resultado fue una relación lineal con un R^2 igual a 0.998 y una pendiente igual a 1. Este orden de reacción m sugiere que la cinética de descomposición de la enargita es de primer orden con respecto a la concentración de oxígeno.

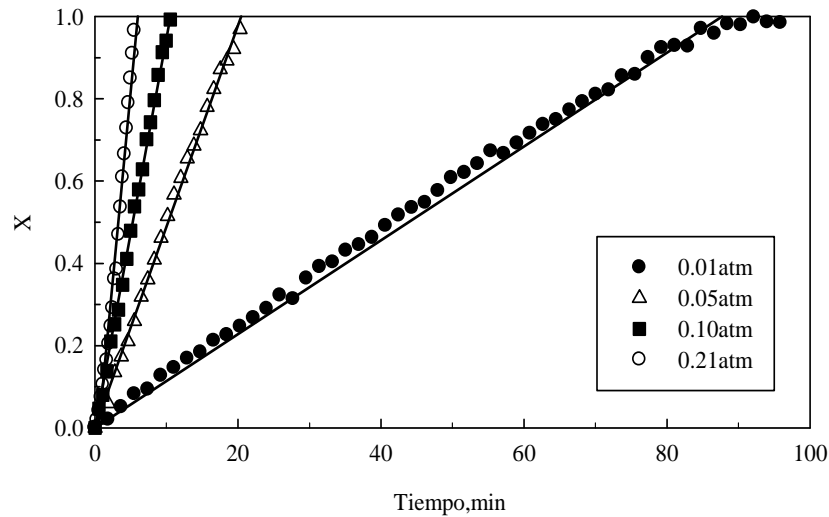


Figura 18. Cinética de descomposición de la enargita a para una temperatura de 500°C

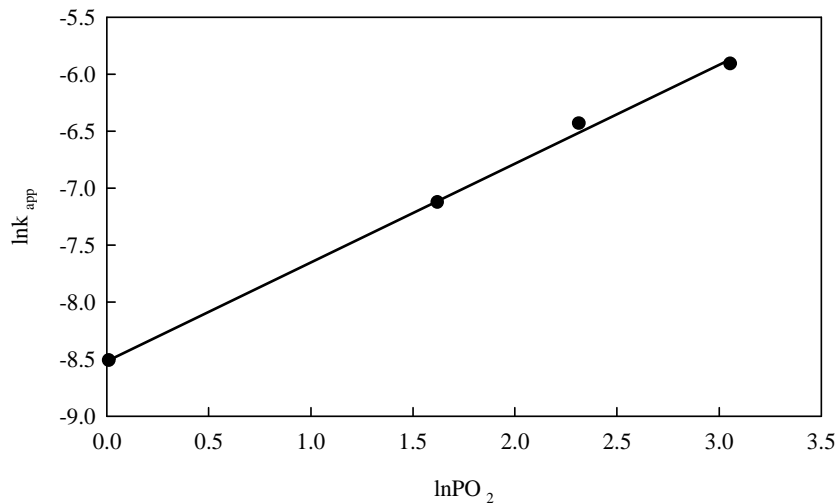


Figura 19. Dependencia de la constante aparente de velocidad con respecto a la concentración de oxígeno a una temperatura de 500°C

Las constantes de velocidad intrínseca k' fueron calculadas y posteriormente utilizadas para dibujar el gráfico de Arrhenius que se muestra en la Fig. 20. Se puede observar en esta figura que existe un excelente ajuste lineal ($R^2=0.989$). La energía de activación calculada fue de 35.6 kJ/mol para el rango de temperatura entre $500-625^\circ\text{C}$, el cual es un típico valor que representa el control por reacción química.

Así, la cinética de oxidación de la enargita en un ambiente de oxígeno puede ser representado por la siguiente expresión:

$$X = (41.6 \times 10^{-3}) P_{\text{O}_2} \left[\exp\left(-\frac{35.6}{RT}\right) \right]$$

donde $R=8.3144$ kJ mol⁻¹ K⁻¹, $T=\text{K}$, $P_{\text{O}_2}=\text{kPa}$, $t=\text{segundos}$ y la constante 41.6×10^{-3} está dada en $\text{kPa}^{-1} \text{seg}^{-1}$. Esta constante fue calculada mediante la obtención del factor pre-exponencial (k_0) proveniente de la intersección entre el eje del $10^3/T, \text{K}^{-1}$ a ordenada y la recta de la Fig. 20.

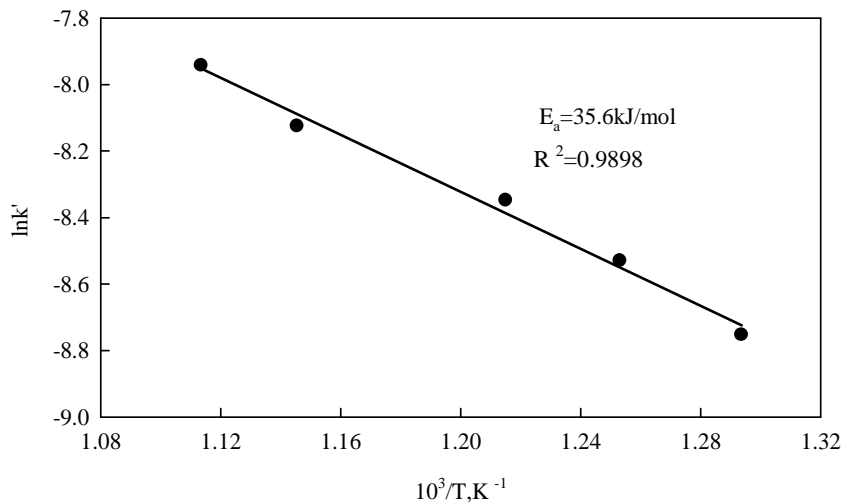


Figura 20. Gráfico de Arrhenius para la descomposición de la enargita

4.3. Comportamiento de estibina en ambiente oxidante

El estudio de la oxidación de estibina se efectuó en el rango de temperaturas bajas (300 a 500°C) y altas (700 a 1200°C).

4.3.1 Efecto de la temperatura en la oxidación de Sb_2S_3 en el rango 300-500°C

Los resultados del efecto de temperatura en el rango de 300 a 500°C se muestran en la Fig. 21. En esta figura, se observa la fracción de pérdida de peso usando estibina con un tamaño de partícula promedio de 90.5 μm y una concentración de oxígeno de 0.21 atm. Se muestra que la fracción de pérdida de peso se incrementa hasta un máximo valor de 0.141, indicando que la cinética de oxidación de estibina. Así, la máxima pérdida de peso ocurre a los 64 minutos a un efecto de la temperatura es preponderante sobre la cinética de oxidación de estibina. Así, la máxima pérdida de peso ocurre a los 18 minutos a 500°C y a los 64 minutos a 300°C. Este tipo de dependencia de la temperatura es típicamente encontrada en los sistemas donde ocurre una oxidación y donde el control es por reacción química en la superficie. También se puede observar en la Fig. 21 que a temperaturas cercanas a 300°C, la velocidad de oxidación de la estibina no es significativa.

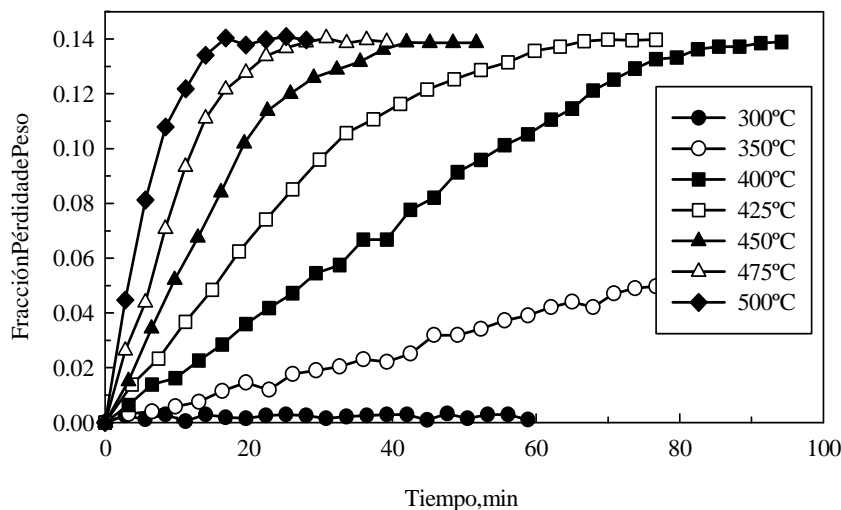


Figura 21. Efecto de la temperatura sobre la velocidad de oxidación de la estibina

4.3.2 Efecto de la concentración de oxígeno en el rango 300-500°C

La Fig. 22 muestra las curvas de fracción de pérdida de peso para diferentes concentraciones de oxígeno (0.01, 0.05, 0.10 y 0.21 atm) a una temperatura de 450°C y un tamaño de partícula promedio de 90.5 μm . Se puede observar que la concentración de oxígeno influye

notablemente en la velocidad de oxidación de la estibina ya que para una concentración de 0.01 y 0.21 atm de oxígeno, la máxima fracción de pérdida de peso se obtiene a los 240 minutos y 43 minutos, respectivamente.

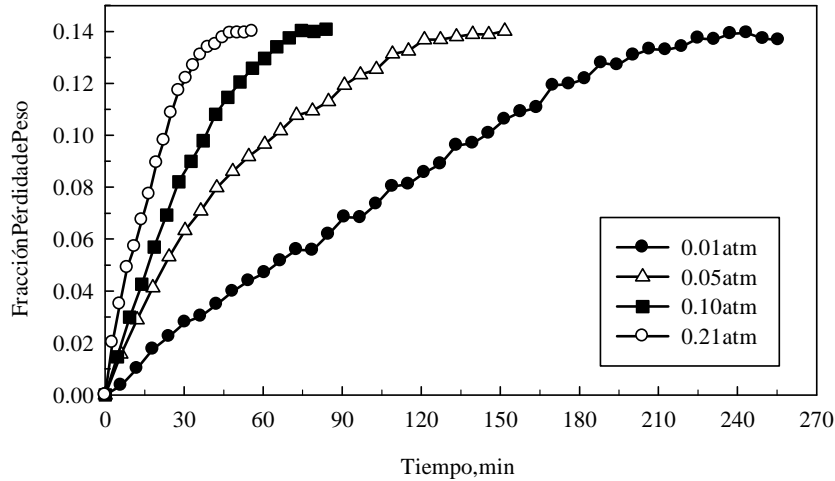


Figura 22. Efecto de la concentración de oxígeno sobre la oxidación de estibina

4.3.3 Efecto del tamaño de partícula

Se estudió el efecto del tamaño de partícula sobre la velocidad de oxidación de estibina mineral. Los experimentos se llevaron a cabo utilizando tres tamaños de partículas promedio de 90.5, 64 y 45.5 μm a una temperatura de 450°C y 0.21 atm de oxígeno. La Fig. 23 muestra el efecto de los tres tamaños de partículas sobre la cinética de oxidación de la estibina.

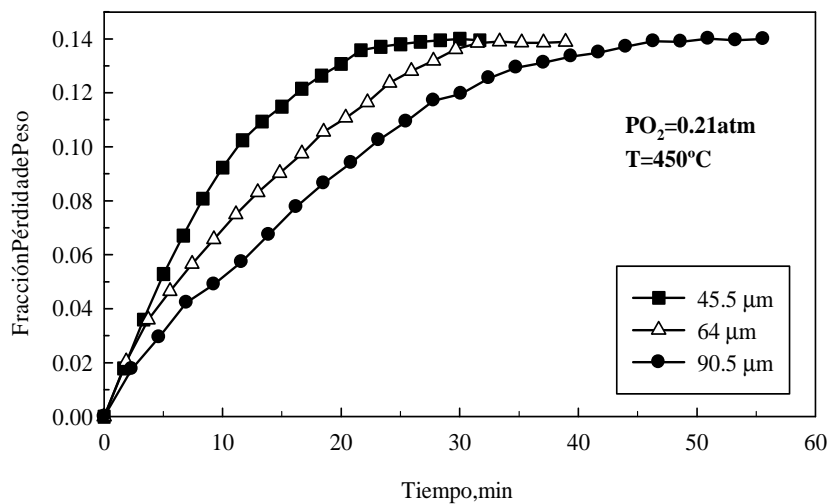


Figura 23. Efecto del tamaño de partículas sobre la oxidación de Sb_2S_3

Se puede observar que para un tamaño promedio de $90 \text{ } \mu\text{m}$, la pérdida de peso para una reacción completa se consigue a los 44 minutos, mientras que con el menor tamaño ($45.5 \text{ } \mu\text{m}$), se consigue a los 26 minutos. El incremento en la velocidad de oxidación de estibina se debe al aumento del área interfacial de la partícula.

4.3.4 Identificación de productos de reacción

Se ha observado en todas las curvas de fracción de datos experimentales que llegan hasta un máximo valor de pérdida de peso (Fig. 21, 22 y 23) que los datos experimentales llegan hasta un máximo valor de 0.141 . La fracción teórica de pérdida de peso de estibina para oxidarse completamente a Sb_2O_3 tiene un valor de 0.141 (basado en reacción 13). Para corroborar la formación de Sb_2O_3 , se obtuvo una muestra parcialmente reaccionada a un tiempo de 18 minutos en las mismas condiciones experimentales de 0.21 atm de O_2 y 450°C . La Fig. 24 muestra el resultado del análisis de rayos-X donde se observan líneas de difracción de estibina con líneas de Sb_2O_3 . Estos resultados confirman la formación de trióxido de antimonio según la Reacción 13.

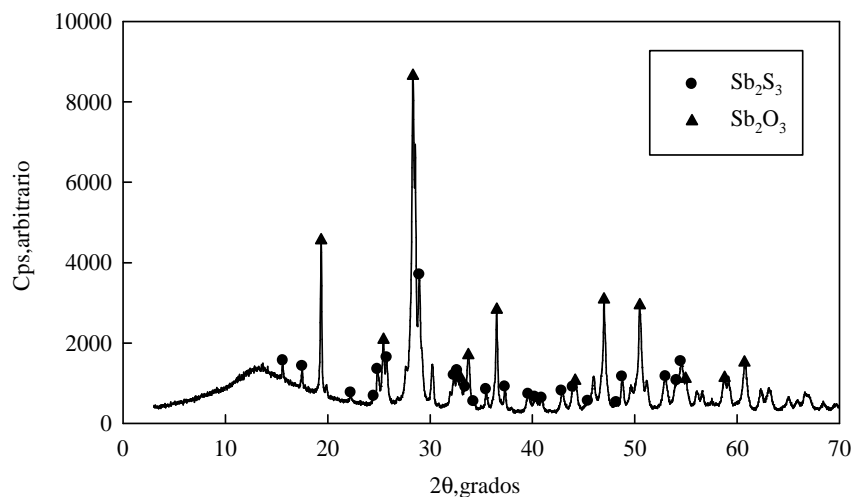


Figura 24. Difractograma de la muestra de estibina obtenida a 18 minutos de reacción

Padilla et al. ^[22] también realizaron un estudio no-isotérmico de la volatilización de estibina en una atmósfera con aire. Encontraron que la oxidación de estibina a valentinita se produce hasta los 469°C , corroborado por picos exotérmicos que se producen a la temperatura indicada.

4.3.5 Cinética de oxidación de la estibina

El análisis cinético de la oxidación de estibina se realizó en el rango de temperaturas 350-500°C. En este rango de temperatura, la oxidación de la estibina ocurre en el estado sólido. La dependencia significativa de la temperatura sobre la oxidación de la estibina (ver Figura 21) sugiere que el control es por reacción química. Asumiendo este control, la ecuación de velocidad para la reducción de partículas esféricas de estibina con radio inicial r_0 para una ecuación cinética de primer orden está representada por la siguiente expresión:

$$1 - (1 - X)^{1/3} = k_{app} t \quad (26)$$

donde X es la fracción convertida del sólido reactante, k_{app} es la constante cinética aparente para la Reacción (13) y t es el tiempo. La constante cinética aparente es una función de la presión parcial de oxígeno y es inversamente proporcional al radio inicial de la partícula, y está expresada por la siguiente ecuación [33]:

$$k_{app} = \frac{k' P_{O_2}^m}{r_0} \quad (27)$$

donde k' es la constante de velocidad intrínseca y m es el orden de reacción con respecto a la presión parcial de oxígeno.

Los datos de fracción de pérdida de peso de la oxidación de estibina en el rango de temperatura de 350-500°C mostrados en la Fig. 21 fueron transformados a datos de fracción convertida. La Fig. 25-A muestra la fracción convertida (X) de Sb_2S_3 para producir Sb_2O_3 en función del tiempo para un rango de temperaturas entre 350 y 500°C y con un tamaño promedio de partícula de 90.5 μm , y la Fig. 25-B muestra un gráfico de $1 - (1 - X)^{1/3}$ en función del tiempo para los datos experimentales de conversión. Se puede observar que las rectas ajustan bien los datos experimentales ya que sus coeficientes de correlación están sobre un valor de 0.98, indicando la aplicabilidad de la ecuación (26).

La Tabla IV muestra los valores de las constantes de velocidad para el rango de temperaturas entre 350 a 500°C.

Tabla IV. Constantes de velocidad para la oxidación de estibina

T, °C	1000/T, K ⁻¹	k _{app} × 10 ⁵
350	1.605	2.5
400	1.486	9.0
425	1.433	16.0
450	1.383	26.0
475	1.337	45.0
500	1.294	76.0

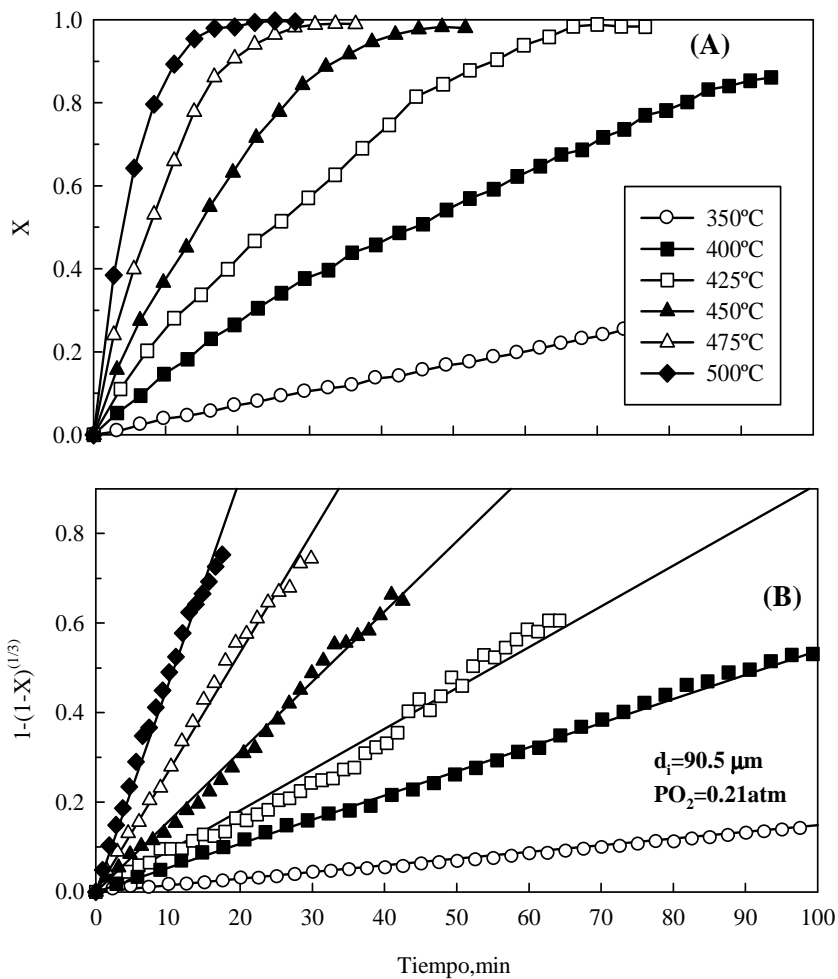


Figura 25. Cinética de oxidación de la estibina para diferentes temperaturas para (A) Fracción convertida X y (B) Modelo cinético

El orden de reacción m de la ecuación (27) fue calculado usando los datos mostrados en las Fig. 26-A y 26-B. Se hacen notar que en la Fig. 26-B las rectas obtenidas tienen una correlación sobre 0.98 (excepto la curva obtenida a 0.01 atm de O_2 , $R^2=0.96$), el cual es una indicación de buena ajuste lineal con respecto a la concentración de oxígeno.

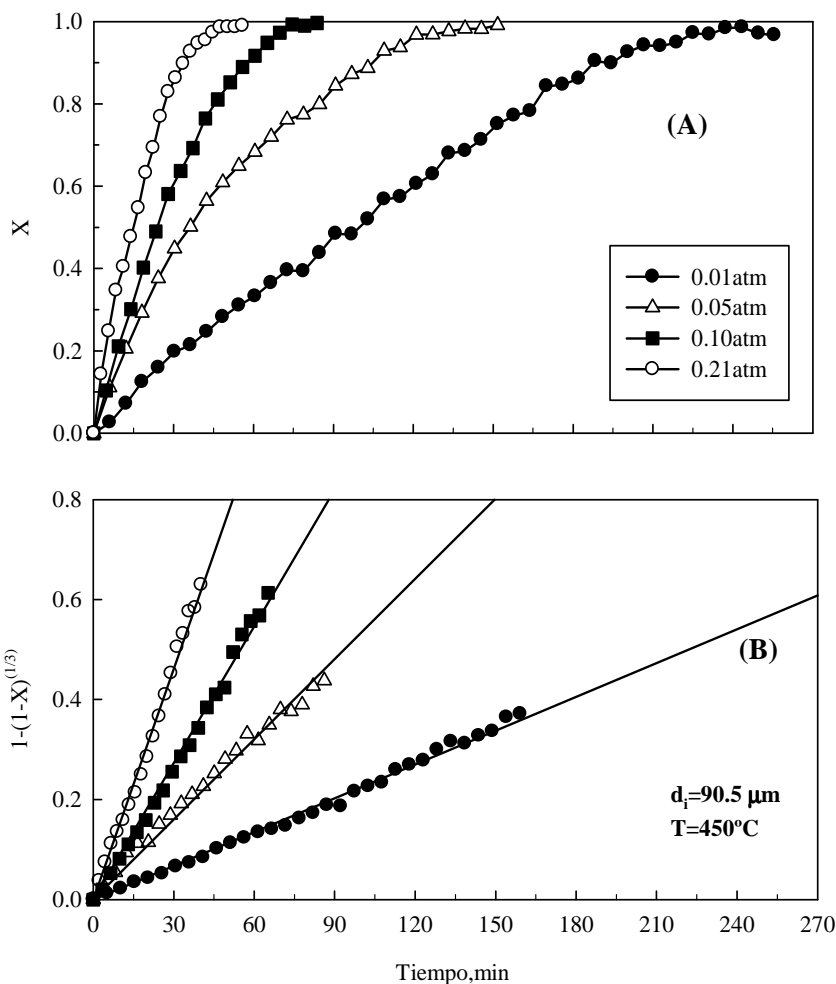


Figura 26. Cinética de oxidación de la estibina por a diferentes concentraciones de oxígeno. (A) Gráfico fracción convertida, X (B) Modelo aplicado

De las rectas de la Fig. 26-B se obtuvieron los valores de las pendientes (k_{app}) los cuales se usaron para graficar la Fig. 27. Se puede observar en esta figura un ajuste lineal con un coeficiente de correlación de 0.98 y una pendiente igual a $\frac{3}{5}$.

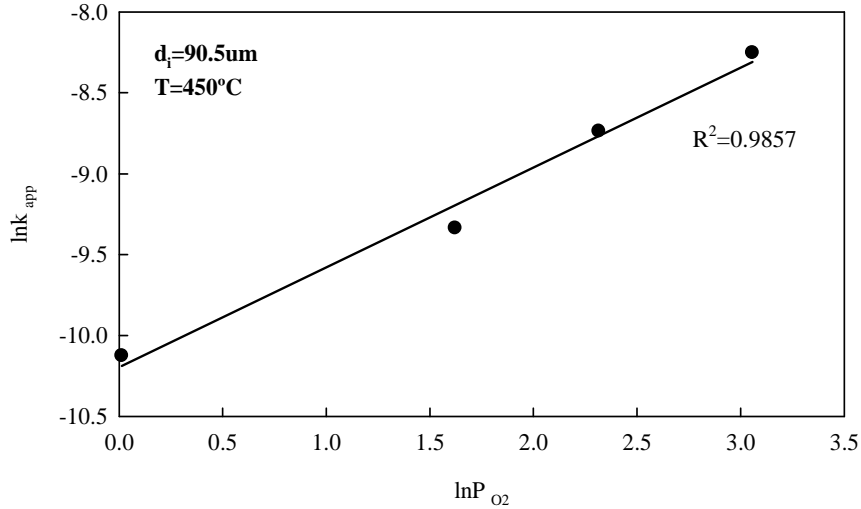


Figura 27. Dependencia de la constante aparente k_{app} con respecto a la concentración de oxígeno

Por otra parte, para una cinética controlada por reacción química, k_{app} variaría en forma inversa con respecto al radio inicial de la partícula tal como lo indica la expresión (27). Para verificar esta dependencia, se tomaron los datos de la Fig. 23, para construir la Fig. 28 y luego la Fig. 29. Se observa en esta figura una buena dependencia lineal de los datos ($R^2=0.98$), el cual corrobora el modelo cinético utilizado.

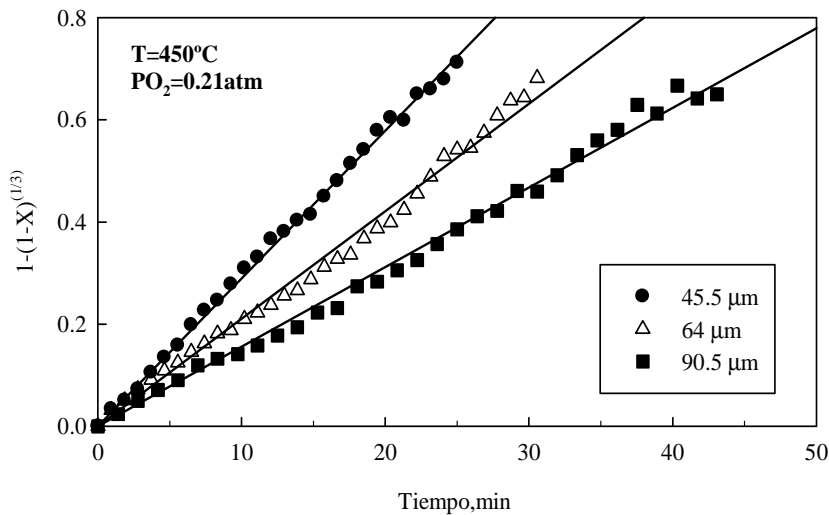


Figura 28. Cinética de oxidación de la estibina para varios tamaños de partícula a condiciones de $T=450^\circ C$ y $P_{O_2}=0.21 atm$

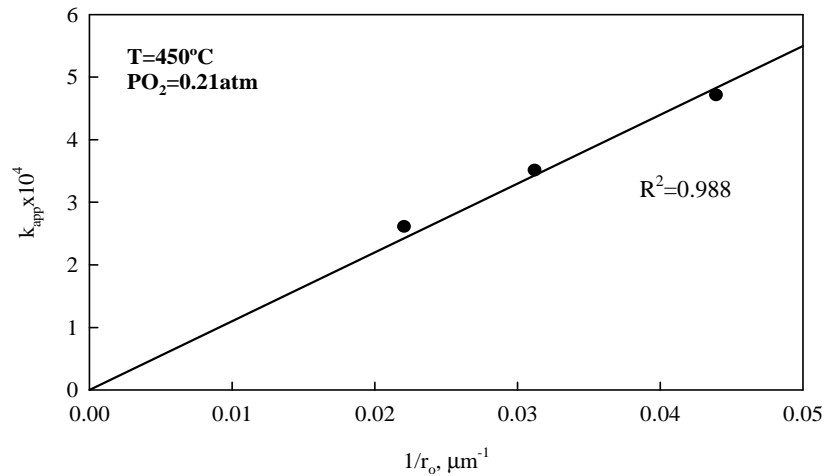


Figura 29. Dependencia de la constante de velocidad aparente sobre la inversa del tamaño de partícula inicial en la oxidación de la estibina

Luego se calcularon las constantes de velocidad intrínsecas para posteriormente utilizarlas en la construcción del gráfico de Arrhenius que se muestra en la Fig. 30. En esta figura se obtuvo el valor del coeficiente de correlación el cual fue de 0.997 e indicaría un excelente ajuste de las constantes cinéticas con respecto a la temperatura. El valor de la energía de activación fue de 90.4 kJ/mol, el cual es el típico valor encontrado en un proceso bajo control por reacción química.

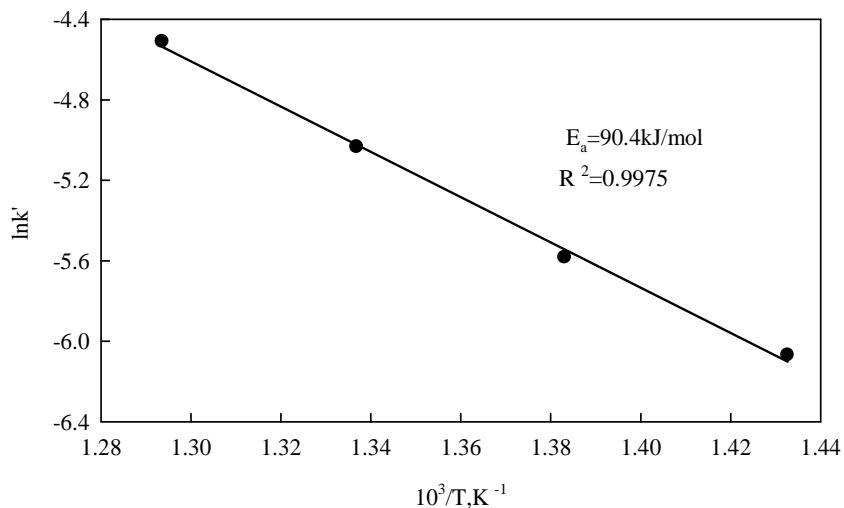


Figura 30. Gráfico de Arrhenius para la oxidación de la estibina

Por lo tanto, la expresión que representa la cinética de oxidación de la estibina está dada como sigue:

$$1 - (1 - X)^{1/3} = \left\{ 1.34 \times 10^4 \right\} \text{EXP} \left(\frac{-90.4}{RT} \right) \left[\frac{P_{O_2}^{3/5}}{r_0} \right] t$$

donde $R=8.3144 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $T=\text{K}$, $P_{O_2}=\text{kPa}$, $r_0=\mu\text{m}$, $t=\text{segundos}$ y la constante 1.34×10^4 está dada en $\text{kPa}^{-1} \text{ seg}^{-1} \mu\text{m}$.

4.3.6 Oxidación de la estibina sobre 700°C

Se estudió la velocidad de oxidación de la estibina en un rango de temperatura entre $700\text{--}1200^\circ\text{C}$ a una concentración de oxígeno de 0.21 atm usando reactivo estibina pro-análisis (sintética). La Fig. 31 muestra la fracción de pérdida de peso de la muestra en función del tiempo para las diferentes temperaturas. Se puede observar que las curvas obtenidas en el rango de 700 a 1000°C tienen un comportamiento similar entre ellas a medida que se incrementa el tiempo hasta llegar a un valor de fracción de pérdida de peso constante. Por otro lado, las curvas obtenidas a temperaturas sobre 1000°C presentan pendientes antes de llegar al valor constante de fracción en peso, evidenciando diferencias en los mecanismos de oxidación entre temperaturas altas y bajas. Por lo anterior, se estudiará en forma separada a estos dos rangos de temperatura.

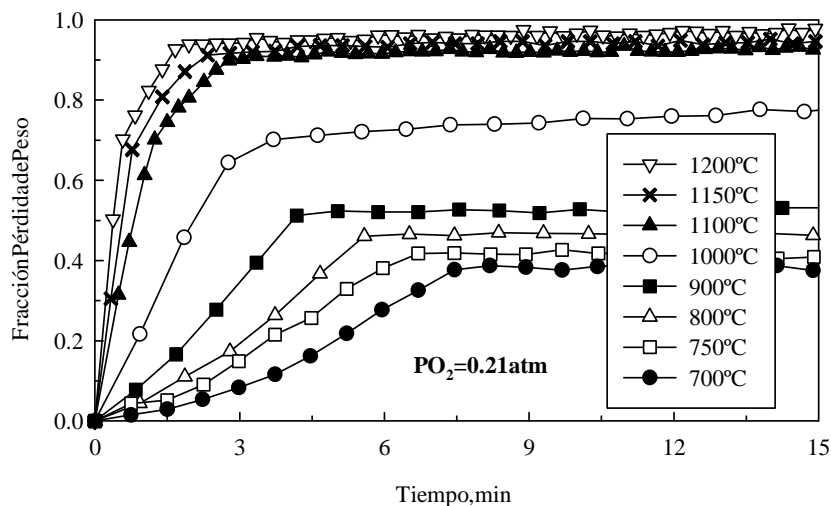


Figura 31. Comportamiento de la estibina en ambiente oxidante para temperaturas sobre los 700°C

Según la Fig. 31, las curvas de pérdida de peso obtenidas a 700, 750, 800 y 900°C llegan hasta un valor constante de fracción en peso de 0.38, 0.42, 0.46 y 0.52, respectivamente. Con el objetivo de conocer el mecanismo de oxidación de la estibina, se analizaron muestras parcialmente reaccionadas (a 800°C) a tiempos de 1, 2, 4.5 y 10 minutos. Los difractogramas de estas muestras se muestran en la Fig. 32.

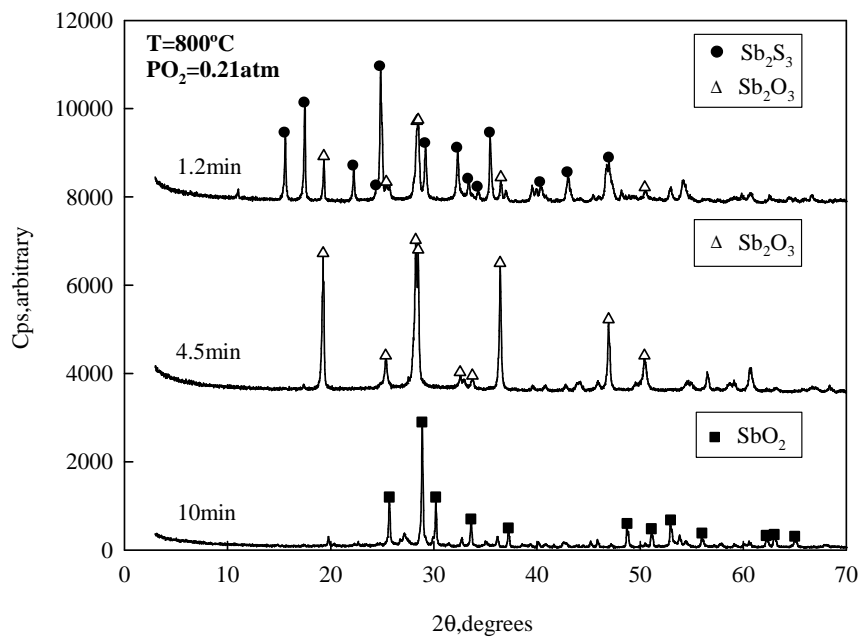


Figura 32. Difractogramas de muestras parcialmente reaccionadas de estibina a diferentes tiempos de reacción para una T=800°C y P_{O₂}=0.21 atm

Para un tiempo de 1.2 minutos se evidencian líneas de difracción de estibina, como también de valentinita demostrando el proceso de oxidación. Para el difractograma obtenido a los 4.5 minutos se identifica la estibina, sino solamente valentinita (Sb₂O₃). Por último, a los 10 minutos, solo existen líneas de difracción de cervantita (SbO₂). En base a la Reacción 13, el mecanismo de oxidación de la estibina viene dado por la formación de valentinita con la consecutiva oxidación y formación de cervantita (Reacción 14). La oxidación global de la estibina para formar cervantita da un valor de fracción en peso de 0.094. Por ello, esta oxidación es corroborada mediante los difractogramas anteriores (Fig. 32). Sin embargo, las fracciones en peso no concuerdan con el valor teórico estipulado (0.091) ya que son mayores y se incrementan con la temperatura. Este comportamiento de la estibina en ambiente oxidante

fue descrito anteriormente por Padilla, Ramirez y Ruiz^[22], quienes explicaron que se podría deber a dos posibles factores: que la velocidad de volatilización de la valentinita producida sea más rápida que la velocidad de oxidación, o que el compuesto formado (SbO_2) forme una capa impermeable a la volatilización del Sb_2O_3 . Para dilucidar este comportamiento, se realizaron experimentos con valentinita a una concentración de oxígeno de 0.21 atm y entre un rango de temperaturas de 700-900°C. La Fig. 33 muestra las curvas de pérdida de peso de valentinita en función del tiempo como también el difractograma obtenido a una temperatura de 800°C y correspondiente a un tiempo de 12 minutos.

Basándose en la curva obtenida a 800°C, se observa que llega a un valor de fracción de pérdida de peso máxima de 0.32. La Fig. 33-B muestra que en aquel valor el compuesto presente es la cervantita. En base a la Reacción 14, la valentinita al oxidarse y producir el SbO_2 , tiene una ganancia de masa equivalente a una fracción en peso de 0.055, pero en esta prueba ocurrió lo contrario (volatilización) produciendo el SbO_2 . Por lo tanto, con estos resultados se puede indicar que probablemente el Sb_2O_3 volatilizaría y a la vez se oxidaría hasta que se forma la capa de SbO_2 el cual no es volátil a estas condiciones experimentales.

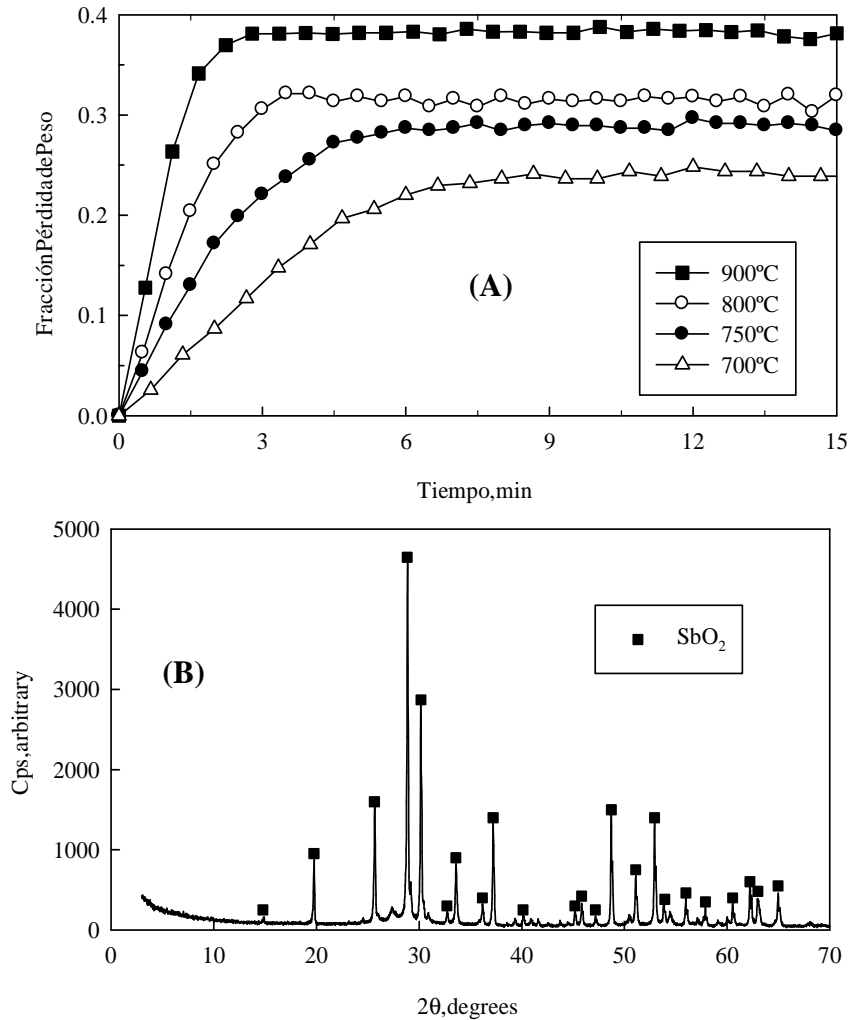


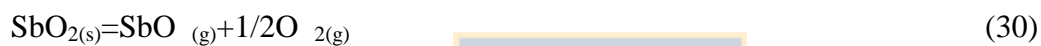
Figura 33. (A) Cinética de oxidación de valentinita a diferentes temperaturas (B) Difractograma correspondiente a una temperatura de 800°C

Por otro lado, los compuestos gaseosos de antimonio que podrían volatilizar son el $\text{SbO}_{(g)}$ y $\text{Sb}_4\text{O}_{6(g)}$ (basado en datos termodinámicos de la literatura [25-26, 34]). En base a lo anterior, las ecuaciones (28) y (29) representan el cambio de fase y descomposición de la valentinita. Además, se agregan las constantes de equilibrio de cada reacción para una temperatura de 800°C.



Con respecto a los valores de las constantes de equilibrio, el que corresponde a la Reacción 28 es mucho mayor en comparación al valor obtenido en la Reacción 29, indicando que el Sb_2O_3 volatilizaría como Sb_4O_6 .

Por otro lado, comparando las curvas de pérdida de peso de oxidación de la estibina obtenidas a 700, 750 y 900°C (Fig. 31) y las obtenidas con la valentinita (Fig. 33-A), la cantidad volatilizada de Sb_2O_3 (como Sb_4O_6 según trabajo termodinámico anterior) se incrementa con la temperatura. Así, a 700°C se volatiliza una fracción en peso de 0.24 y a 900°C, un 0.38. Este incremento se debería posiblemente a la descomposición térmica que sufre el SbO_2 ^[22], el cual viene representado por la Reacción 30. Al volatilizar el SbO_2 , mayor cantidad de valentinita se oxidaría con el propósito de mantener el equilibrio químico.



Con respecto a las curvas obtenidas a temperaturas sobre los 1000°C (ver Fig. 31), éstas llegan a un valor de fracción en peso de 0.92, sobrepasando este valor a medida que se incrementa la temperatura, y así evidenciando la casi completa volatilización del antimonio, caso contrario a las curvas observadas entre 700-900°C. También se observa un cambio de pendiente bien definido a una velocidad más lenta al cual se produce entre los 0.7 y 1.5 minutos después del inicio de la oxidación en comparación a las pendientes observadas a temperaturas bajas (<1000°C). Con el fin de dilucidar la formación de algún compuesto intermedio, se analizaron muestras parcialmente reaccionadas por la técnica de DRX correspondiente a la curva obtenida a 1100°C (ver Fig. 31). La Fig. 34 muestra tres difractogramas los cuales representan los tiempos de reacción de 0.5, 1 y 1.7 minutos.

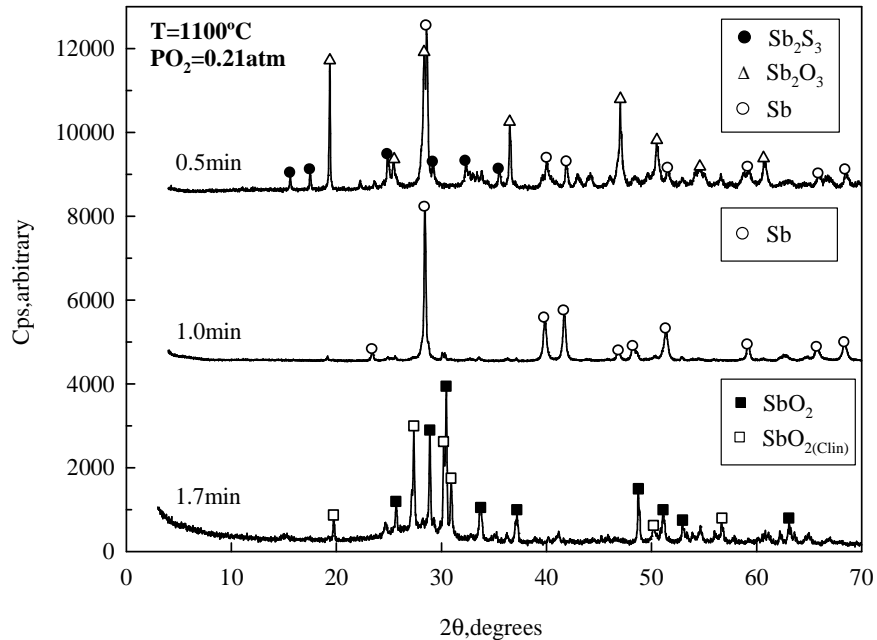


Figura 34. Difractogramas correspondientes a las etapas de oxidación de estibina a 1100°C y 0.21 atm de O_2

El difractograma obtenido a los 0.5 minutos muestra líneas de difracción fuertes de Sb_2O_3 y Sb , y con menor intensidad, Sb_2S_3 . Mientras que a 1.0 minutos, se observan líneas de difracción de antimonio. Luego, a los 1.7 minutos, en el difractograma se identifican los compuestos volátiles cervantita y clinocervantita. Estos resultados indican que a temperaturas sobre 1000°C , la estibina se oxidaría para producir valentinita, en conjunto con la descomposición de ésta para producir antimonio metálico, y luego el antimonio se oxidaría para formar SbO_2 y clinocervantita. En base a lo anterior, se podría deducir que la velocidad de oxidación del antimonio fue más lenta que la velocidad de descomposición de la valentinita.

El cálculo teórico de fracción de pérdida de peso que representa la oxidación de la estibina para obtener antimonio metálico tiene un valor de 0.72, y como se observan en las curvas de la Fig. 31 (para $T > 1000^{\circ}\text{C}$), el cambio de pendiente en donde ocurriría la completa formación de antimonio, es justamente en aquel valor teórico.

4.3.7 Efecto de la concentración de O_2 para temperaturas por debajo de $1000^\circ C$

La Fig. 35 muestra las curvas de pérdida de peso de estibina en función de la concentración de oxígeno para una temperatura de $800^\circ C$. Se observa un efecto preponderante de la concentración de oxígeno sobre la velocidad de oxidación de Sb_2S_3 y fracción volatilizada ya que la fracción en peso constante característica de estas curvas, para una concentración de 0.01 atm se alcanza a los 28 minutos con un valor de fracción en peso de 0.88, mientras que a 0.21 atm de oxígeno, se llega a la fracción en peso constante a los 5 minutos con un valor en fracción de 0.42.

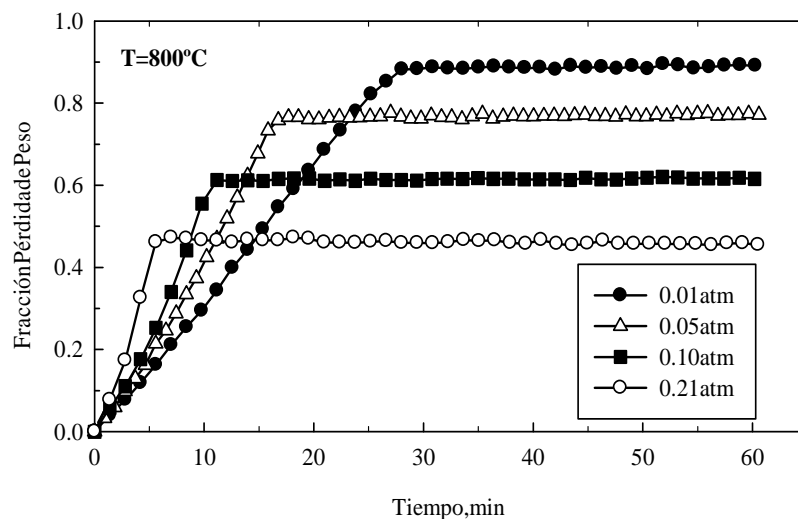


Figura 35. Oxidación de estibina a diferentes concentraciones de oxígeno a $800^\circ C$

El incremento en la velocidad de volatilización de la valentinita en conjunto con la disminución de la fracción volatilizada se debe al aumento de la oxidación de valentinita a medida que se incrementa la concentración de oxígeno, llevando a producir una mayor cantidad de SbO_2 , disminuyendo la cantidad volatilizada de valentinita.

4.3.8 Efecto de concentración O_2 para temperaturas por encima de $1000^\circ C$

La Fig. 36 muestra las curvas de fracción de pérdida de peso de estibina para las diferentes concentraciones de oxígeno a una temperatura de $1100^\circ C$. En esta figura se identifican dos pendientes las cuales se cruzan en un valor de fracción de pérdida de peso de aproximadamente 0.72. Además, para todas las concentraciones de oxígeno, a medida que se incrementa la

concentración de oxígeno en la atmósfera, las pérdidas de peso aumentan. Por otro lado, al disminuir la concentración de oxígeno, la fracción de pérdida de peso disminuye. Así, para una presión de oxígeno de 0.01 atm, la fracción de pérdida de peso fue de 0.91, mientras que para 0.21 atm, el valor de fracción de pérdida de peso fue de 0.99.

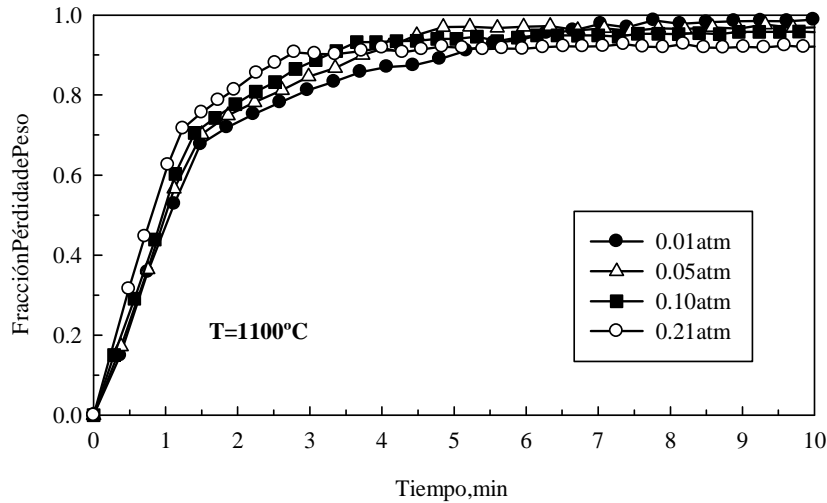


Figura 36. Oxidación de estibina a diferentes concentraciones de oxígeno a 1100°C

Para dilucidar el comportamiento de la oxidación de Sb_2S_3 a temperaturas sobre 1100°C, se obtuvieron muestras parcialmente reaccionadas a una concentración de 0.01 atm O_2 y a tiempos de 0.7, 1.3 y 2.8 minutos. La Fig. 37 muestra los difractogramas a diferentes tiempos para la mínima concentración de oxígeno (0.01 atm).

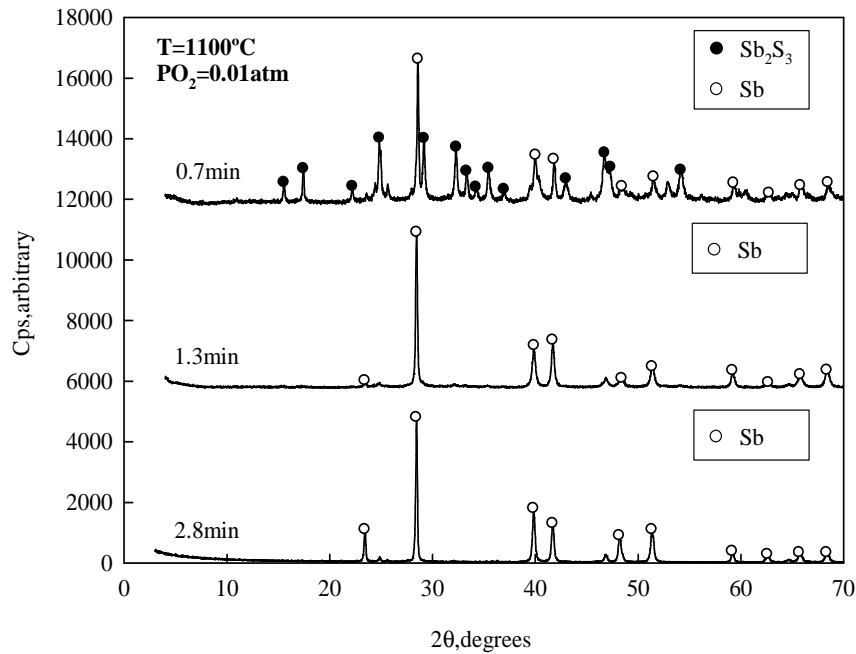


Figura 37. Difractogramas obtenidas a una concentración de 0.01 atm de oxígeno

En los primeros minutos (0.7 minutos), se identificaron la estibina y antimonio, sin presencia de algún compuesto oxidado. A tiempos de 1.3 y 2.8 minutos solo se observan líneas de difracción de antimonio, sin la presencia de estibina. Estos resultados indicarían que a una concentración baja de oxígeno (0.01 atm), la estibina no alcanzaría a oxidarse y se descompondría térmicamente para producir antimonio metálico y luego éste se volatilizaría. Este mecanismo se repite para una concentración de 0.05 atm de oxígeno.

Con relación a la concentración de 0.10 atm de oxígeno, el mecanismo de descomposición difiere con lo obtenido a 0.01 y 0.05 atm de O_2 . Esto se puede observar en la Fig. 38 la cual presenta el difractograma correspondiente a una muestra parcialmente reaccionada a 1.1 minutos y una presión de oxígeno de 0.10 atm, se observan líneas de difracción de antimonio, corroborando la descomposición térmica de la estibina, pero a los 2.2 minutos se puede observar en el difractograma líneas de difracción de antimonio, como también de valentinita. Por lo tanto, el antimonio se oxidaría a Sb_2O_3 , como también ocurriría la volatilización del Sb.

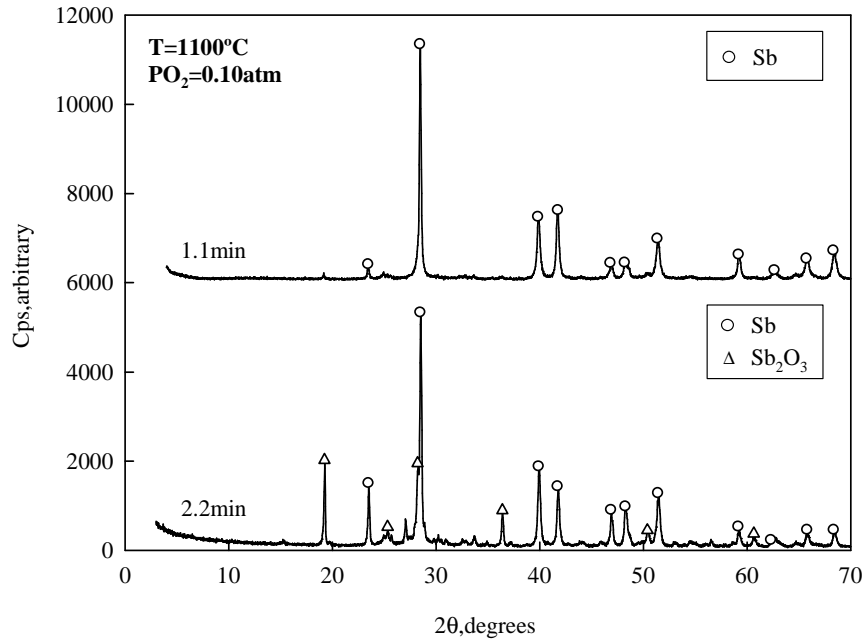


Figura 38. Difractogramas correspondientes a una concentración de 0.10 atm de oxígeno y 1100°C

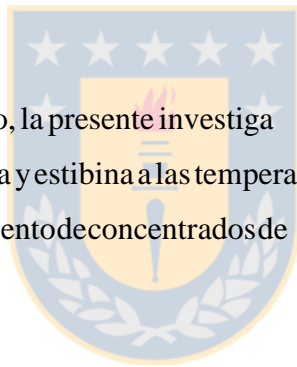
En resumen, para una temperatura elevada (1100°C) se reproducen distintos órdenes secuenciales de reacciones de oxidación de estibina los cuales están en función de la concentración de oxígeno en la atmósfera. Para presiones parciales de oxígeno de 0.01 y 0.05 atm: $Sb_2S_3 \rightarrow Sb_{(g)}$. Para 0.10 atm de oxígeno: $Sb_2S_3 \rightarrow Sb \rightarrow Sb_2O_3, Sb_{(g)}$ y para 0.21 atm de O_2 : $Sb_2S_3 \rightarrow Sb_2O_3 \rightarrow Sb \rightarrow SbO_2$ [23,35]

5. CONCLUSIONES

Del presente trabajo de Tesis, se pueden concluir los siguientes puntos:

- Mediante el análisis de las curvas de pérdida de peso de la enargita y estibina como también en el análisis de muestras representativas por DRX, se determinó el mecanismo de oxidación y/o volatilización de enargita y estibina.
- En el caso de la oxidación de enargita, para un rango de temperaturas entre 375 y 1100°C, en ambiente variable oxidante, la enargita primeramente se descompone térmicamente a tenanita con la consecutiva oxidación a calcosina y volatilización del arsénico. El producto intermedio no volátil calcosina se oxida posteriormente para producir cuprita seguida de tenorita a temperaturas elevadas, mientras que a temperaturas bajas se produce el óxido básico de cobre.
- La temperatura tiene un efecto preponderante en la oxidación de la enargita y el modelo cinético usado para representar dicha oxidación fue $X = k_1 t$, con el cual la energía de activación calculada fue de 35.6 kJ/mol.
- La velocidad de oxidación de la enargita es también fuertemente influenciada por la concentración de oxígeno. El orden de reacción con respecto a la presión parcial de oxígeno para la oxidación de la enargita fue de 0.9.
- De los resultados de la oxidación de estibina se puede concluir que para un rango de temperaturas entre 300 y 500°C, la estibina se oxida completamente para producir Sb_2O_3 . En este rango la temperatura tiene también un efecto grande en la oxidación de estibina y usando el modelo cinético de primer orden dada por $1 - (1 - X)^{1/3} = k_{ap} t$ se calculó una energía de activación intrínseca de 93.6 kJ/mol.

- La presión parcial de oxígeno influye notablemente en la velocidad de oxidación de la estibina. Los resultados mostraron que el orden de reacción con respecto a la presión parcial de oxígeno tuvo un valor de 0.6; adicionalmente, la cinética de oxidación de estibina depende inversamente del tamaño de la partícula.
- La oxidación de la estibinita a temperaturas más altas (700 y 1000°C), ocurre formando valentinita. A estas altas temperaturas, la valentinita se volatiliza y/o se oxida para formar SbO_2 . La formación de SbO_2 conduce a la formación de una capa impermeable que impide la posterior volatilización de antimonio (Sb_2O_3).
- Finalmente a temperaturas mayores a 1000°C, la estibina se oxida a valentinita, luego ésta se descompone para formar antimonio metálico y consecutiva oxidación de éste para formar SbO_2 .
- En general, por lo concluido, la presente investigación aporta información básica del comportamiento de enargita y estibina a las temperaturas de procesos convencionales pirometalúrgicos de tratamiento de concentrados de cobre con contenidos de arsénico y antimonio.



6.REFERENCIAS

1. C.G. Ossandón, C.R. Fréaut, L.B. Gustafson, D.D. Lindsay and M. Zentilli, Geology of the Chuquibambilla Mine: A progress report, Economic Geology 96(2001), pp.249-270
2. S. Nakazawa, A. Yazawa and F.R.A. Jorgensen, Simulation of the removal of arsenic during the roasting of copper concentrate, Metallurgical and Materials Transactions B 30B (1999), pp.393-401
3. S. Beauchemin, T.T. Chen and J.E. Dutrizac, Behaviour of antimony and bismuth in copper electrorefining circuits, Canadian Metallurgical Quarterly 47(2008), pp.9-26
4. H.S. Sohn, Y. Fulunaka, T. Oishi, Z. Asaki and H. Y. Sohn, Kinetics of As, Sb, Bi and Pb volatilization from industrial copper matte during Ar + O₂ bubbling, Metallurgical and Materials Transactions B 35B(2004), pp.651-661
5. P. Navarro and F.J. Alguacil, Adsorption of antimony and arsenic from a copper electrorefining solution onto activated carbon, Hydrometallurgy 66(2002), pp.101-105
6. E.B. Dismukes, Trace element control in electrostatic precipitators and fabric filter, Fuel Process. Technol. 39(1994), pp.403-416
7. R.M. Winter, R.R. Mallepalli, K.P. Hellebrand and S. W. Szydlo, Determination of As, Cd, Cr and Pb species formed in a combustion environment, Combust. Sci. Technol. 101 (1994), pp.65-58
8. R.A. Jadhav and L.S. Fan, Capture of gas-phase arsenic oxides by lime: Kinetic and mechanistic studies, Environ. Sci. Technol. 35(2001), pp-794-799
9. C.L. Kusic and R.M. Nadkarni, Arsenic Metallurgy: Fundamentals and applications, R.G.Reddy et al., eds., TMS, Warrendale, PA, (1988), pp.37-349

10. E.H. Smith and E. Paredes, Arsenic Metallurgy: Fundamentals and applications, R.G. Reddy et al., eds., TMS, Warrendale, PA, (1988), pp. 145-160
11. Z. Yoshimura: Bull. Inst. Min. Metall. JPN, 1962, vol. 75, pp. 447-53
12. A.C. Secco, G. Riveros and A. Lupaschi: Thermal decomposition of enargite and phase relations in the system Cu-As-S, Copper 95, C. Diaz, C. Landolt and A. Lurashi, Eds, 1988, vol. 4, pp. 225-235
13. R. Padilla, Y. Fan and I. Wilkomirsky, Decomposition of enargite in nitrogen atmosphere, Canadian Metallurgical Quarterly (2001), pp. 335-342
14. R. Padilla, Y. Fan, M. Sánchez and I. Wilkomirsky, Arsenic volatilization from enargite concentrate, In EPD Congress 1997, Eds. B. Mishra, P.A. Warrendale, The minerals, metals and Materials Society, pp. 73-83, February (1997), USA
15. I. Mihajlovic, N. Strbac, Z. Zivkovic, R. Kovacevic and M. Stehernik, A potential method for arsenic removal from copper concentrates, Minerals Engineering 20 (2007), pp. 26-33
16. L. Yaozhong and R.W. Smith, Arsenic removal from high arsenic bearing gold sulphide concentrate, Mineral Processing of Extractive Metallurgy 113 (2004), pp. C189-191
17. L. Winkel, J. Wochele, C. Ludwig, I. Alxneit and M. Sturzenegger, Decomposition of copper concentrates at high-temperatures: An efficient method to remove volatile impurities, Minerals Engineering 21 (2008), pp. 731-742
18. A. Vartiainen, P. Taskinen and A. Jokilaakso, in H.H. Kellog International Symposium, Quantitative description of metal extraction processes, N.J. Themelis and P.F. Duby, eds, TMS, Warrendale, PA (1991), pp. 45-63

19. Z. Zivkovic, N. Strbac, D. Zivkovic, D. Grujicic and B. Boyanov, Kinetics and mechanism of Sb_2S_3 oxidation process, *Thermochimica Acta* 383(2002), pp.137-143
20. Y. Hua, T. Yang and F. Zhu, Volatilization kinetics of Sb_2S_3 in stream atmosphere, *J. Mater. Sci* 19(2003), pp.619-622
21. L. Komorová, A. Holmstrom and I. Imris, Vaporization of antimony from synthetic sulphosalts, *Scand.J.Metall.* 14(1985), pp.103-112
22. R. Padilla, G. Ramirez and M.C. Ruiz, High-temperature volatilization mechanism of stibnite in nitrogen-oxygen atmospheres, *Metallurgical and Materials Transactions B* 41B (2010), pp.1284-1292
23. R. Padilla, G. Ramirez, A. Aracena and M.C. Ruiz, Volatilization of antimonite in nitrogen-oxygen atmospheres, *International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing, Meeting: 2010 TMS Annual Meeting & Exhibition*, Eds: Drelizh, J., Hwang, J. Y., Jiang, T. and Downey, J., February 16 (2010), USA
24. C.L. Kusick and R.M. Nadkarni: *Arsenic metallurgy: Fundamentals and applications*, R.G.Reddy et al., Eds., TMS, Warrendale, PA, 1988, pp.37-349
25. I. Barin, *Thermochemical data of pure substances*, Third edition, VCH Publishers, Inc., New York, USA (1995), pp.77-1427
26. A. Roine, *HSC Chemistry 5.1*, Outokumpu Research, Pori, Florida, 2002
27. P.C. Chaubal and H.Y. Sohn, Intrinsic kinetics of the oxidation of chalcopyrite particles under isothermal and nonisothermal conditions, *Metallurgical Transactions B* 17B (1986), pp. 51-60

28. J. Opitz-Coutureau, A. Fielicke, B. Kaiser and K. Rademann, Antimony and bismuth oxide cluster ions, *Physical Chemistry Chemical Physics* (2001), pp. 3034-3041
29. R. Padilla, A. Aracena and M.C. Ruiz, Reaction mechanism and kinetics of enargite oxidation at roasting temperatures, *Metallurgical and Materials Transactions B* 43B (2012), pp. 1119-1126
30. R. Padilla, A. Aracena and M.C. Ruiz, Decomposition/Volatilization of enargite in nitrogen-oxygen atmosphere, International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing, Meeting: 2010 TMS Annual Meeting & Exhibition, Eds: Drelizh, J., Hwang, J. Y., Jiang, T. and Downey, J., February 16 (2010), USA
31. R. Padilla, A. Aracena and M.C. Ruiz, Oxidation-volatilization of enargite and stibnite at roasting/smelting temperatures, *Copper 2010*, Eds: Kropke, M. and Zuchowski, J., June 9 (2010), Germany
32. R. Padilla, A. Aracena and M.C. Ruiz, High temperature oxidation of enargite in nitrogen-oxygen atmospheres, 9th International Conference on Clean Technologies for the Mining Industry, Eds: Reyes, P. and Sánchez, M., April 10-12 (2011), Chile
33. J. Szekely, J.W. Evans and H.Y. Sohn, *Gas-Solid Reactions*, First edition, Academic Press, New York, USA (1976), pp. 1-101
34. L. Pankratz, *Thermodynamic properties of elements and oxide*, US Bureau of Mines, Bulletin No. 672, 1982
35. A. Aracena, M.C. Ruiz y R. Padilla, Oxidación de estibinita en atmósfera oxígeno-nitrógeno entre 300 y 1100°C, CONAMET/SAM 2012, Eds: Estay, S., Aguilar, C., Ibáñez, J.P. y Álvarez, C., Octubre 22-26 (2012), Chile

ANEXOS



Anexo N°1: Memoria de Cálculo

A.1.1 Fracción pérdida de peso

Para calcular la fracción de pérdida de peso se realiza el siguiente procedimiento:
Se utilizan los datos de peso inicial y en función del tiempo (en estas casode enargita)

Tabla A-1: Ejemplos de resultados de pérdida de peso de enargita en función del tiempo

Tiempo, seg	Peso Enargita, mg
0	46.2924
300	41.7835
600	37.2052
900	32.4232
12000	28.4606

La fracción de pérdida de peso se calcula mediante la expresión A.1

$$\Delta W = \frac{\Delta W_t}{W_o} = \frac{W_o - W_t}{W_o} \quad (A.1)$$

Donde. ΔW = Fracción de pérdida de peso, mg

W_o = Peso inicial de enargita, mg

W_t = Peso de enargita en el tiempo "t", mg

Ingresando los valores de la Tabla A-1 en la expresión A.1 se obtiene lo siguiente:

Tabla A-2: Resultados fracción pérdida de peso de enargita, mg

Tiempo, seg	ΔW , mg
0	0
300	0.0924
600	0.1963
900	0.2996
12000	0.3852

A.1.1 Fracción convertida de enargita

Para calcular la fracción convertida se realiza el siguiente procedimiento:

La fracción convertida de enargita se calcula mediante la reacción (15) y la siguiente ecuación:

$$X = \frac{\Delta W}{\Delta W_{MÁX}} \quad (A.2)$$

$$\Delta W_{MÁX} = W_o \cdot \left(\frac{3/2 PM_{Cu_2S}}{PM_{Cu_3AsS_4}} \right) \quad (A.3)$$

PM_{Cu_2S} = Peso molecular del Cu_2S

$PM_{Cu_3AsS_4}$ = Peso molecular del Cu_3AsS_4

Utilizando los datos de la tabla A-2 en la expresión (A.3) y (A.2), se obtienen los valores de fracción convertida de enargita

Tabla A-3: Resultados fracción convertida de enargita

Tiempo, seg	ΔW , mg
0	0
300	0.2480
600	0.4999
900	0.7629
12000	0.9809

Anexo N°2

A continuación se muestran algunos datos experimentales que complementaron el estudio de volatilización de As y Sb

A.2.1 Fracción pérdida de peso de enargita a diferentes temperaturas con 0.01 atm de O_2

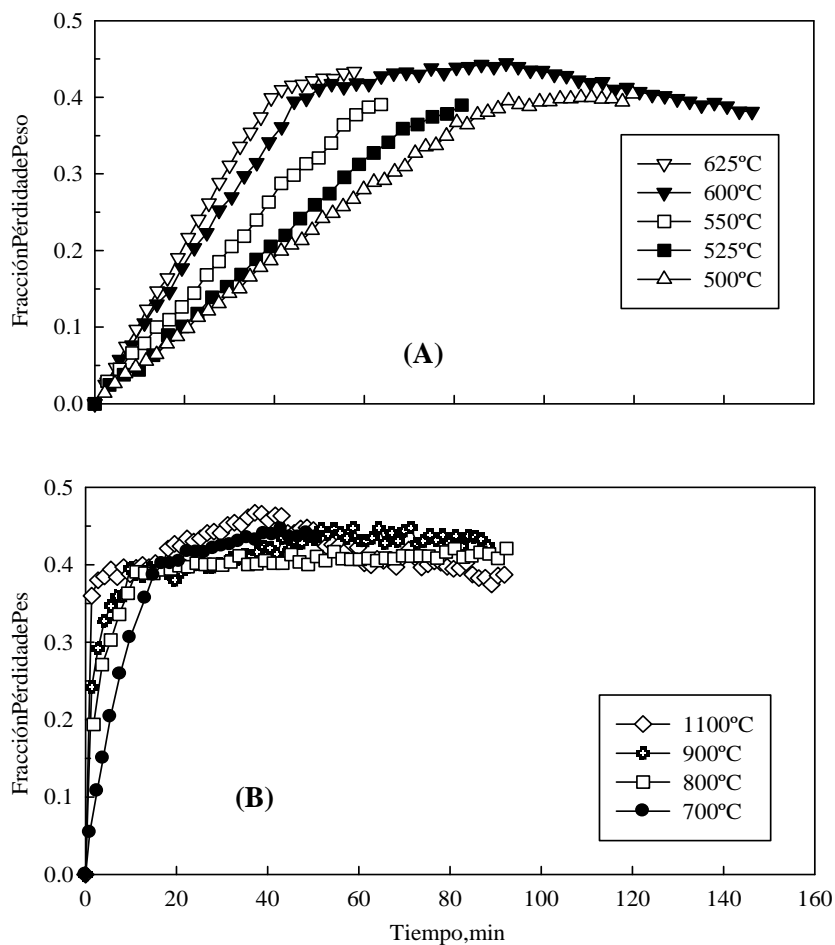


Figura A-1. Oxidación de enargita en una atmósfera de 0.01 atm de oxígeno en función del tiempo a – (A) 375-625°C y (B) 700-1100°C

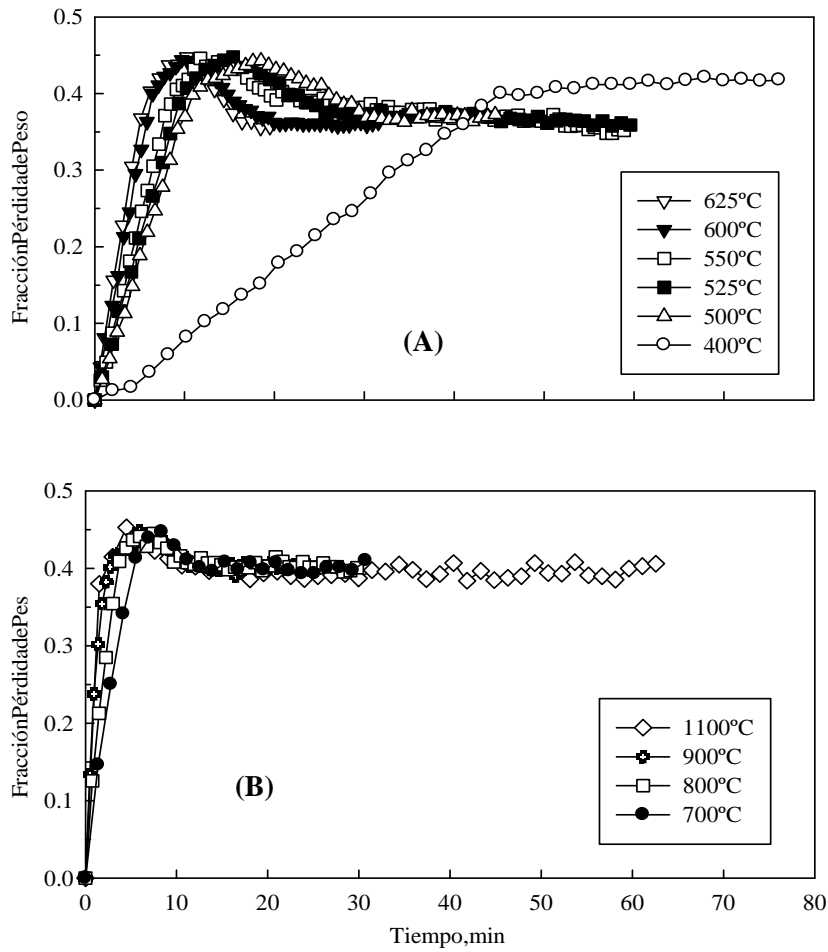


Figura A-2. Oxidación de enargita en una atmósfera de 0.10 atm de oxígeno en función del tiempo a – (A) 375-625°C y (B) 700-1100°C

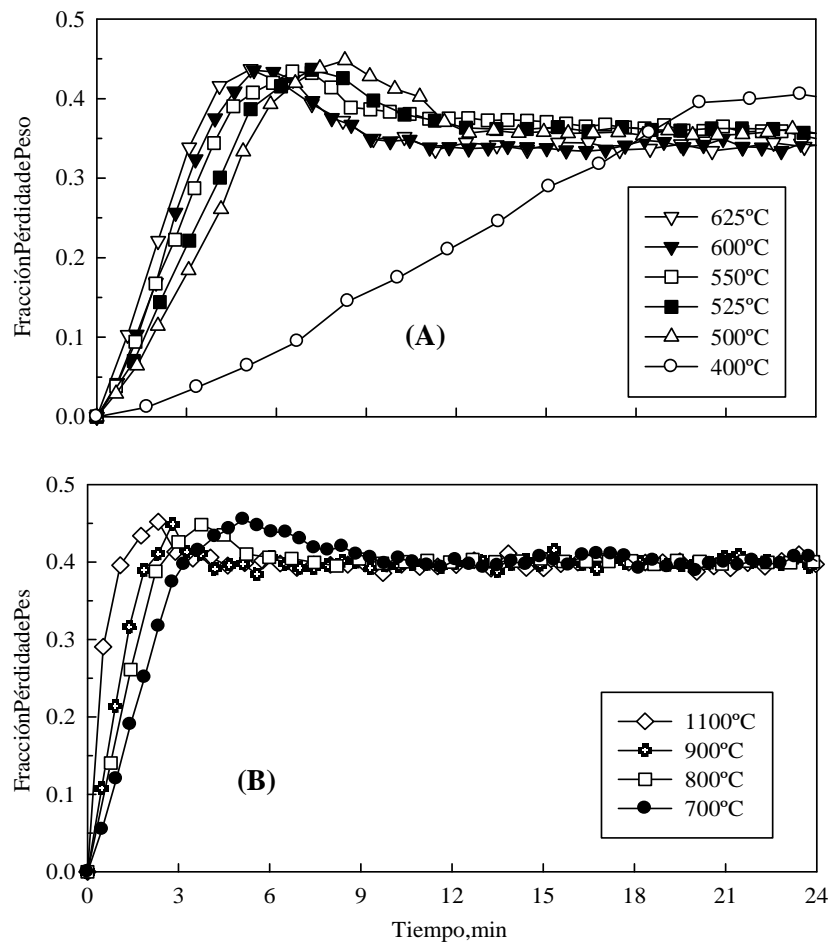


Figura A-3. Oxidación de enargita en una atmósfera de 0.21 atm de oxígeno en función del tiempo a – (A) 375-625°C y (B) 700-1100°C

A.2.4 Fracción pérdida de peso de estibinita a diferentes presiones de O_2 y temperaturas entre 425-500°C

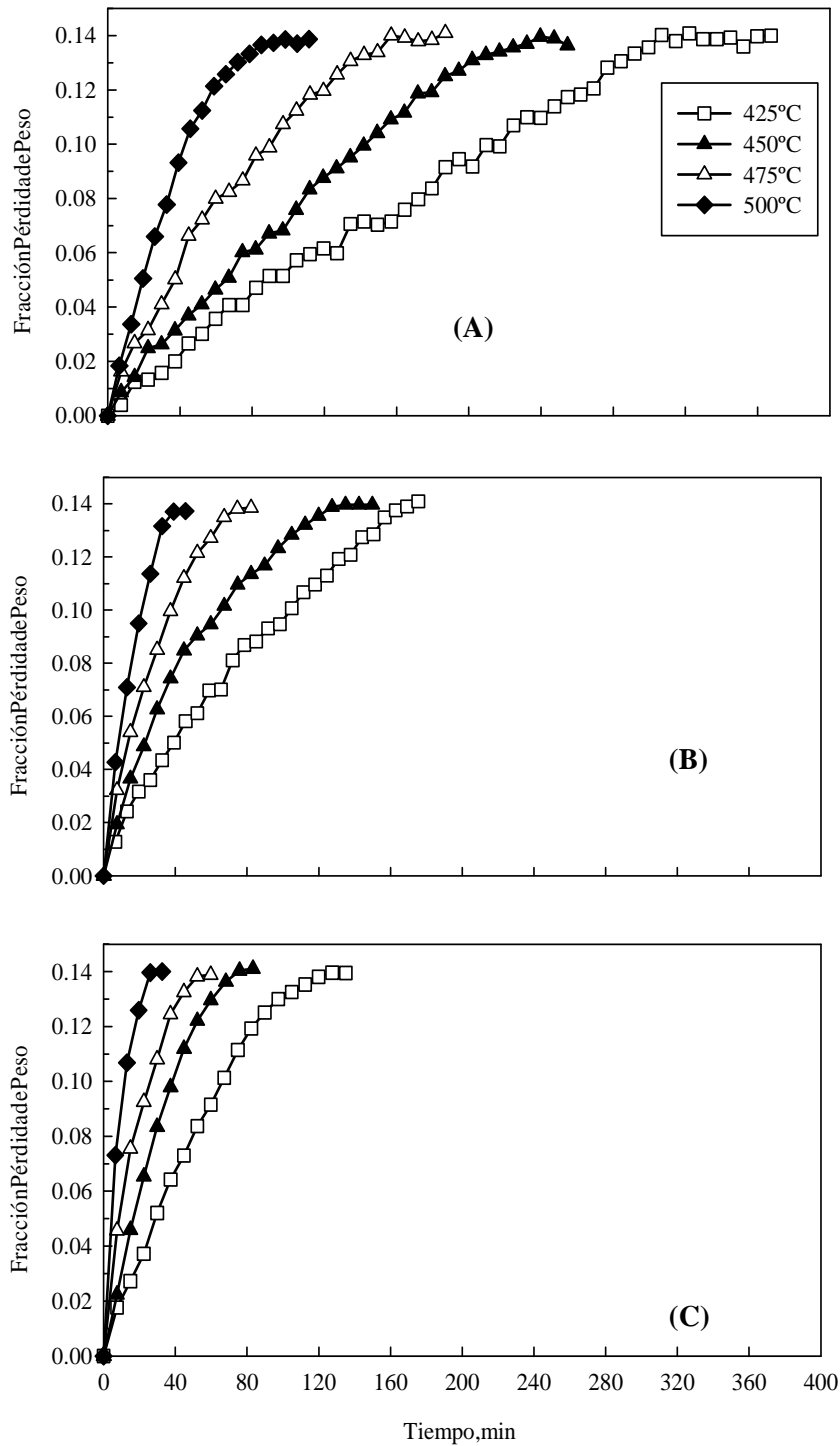


Figura A-4. Oxidación de estibinita a diferentes temperaturas en función del tiempo a (A) 0.01 atm, (B) 0.05 atm y (C) 0.21 atm de oxígeno