

UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN

Facultad de Ingeniería

Departamento de Ingeniería

Metalúrgica

Profesor Patrocinante:

Roberto Parra

Ingeniero(s) Supervisor(es):

Gonzalo Reyes

Maximiliano Roa

**“ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DEL AS, MO Y S EN LA OXIDACIÓN DE
CONCENTRADOS DE COBRE”**

CARLOS ENRIQUE ZAPATA LÓPEZ

Informe de memoria de título

para optar al título de

Ingeniero Civil Metalúrgico

Septiembre, 2025

Resumen

Esta investigación aborda el comportamiento del azufre (S), arsénico (As) y molibdeno (Mo) durante la tostación oxidante a muerte de concentrados de cobre. Se utilizó como montaje experimental un reactor de lecho estático y las variables estudiadas fueron la mineralogía del concentrado, el efecto de la temperatura y el tiempo de experimentación. Se llevaron a cabo dos campañas experimentales complementadas con análisis termodinámicos mediante el software FactSage 8.3, utilizando bases de datos específicas para evaluar la estabilidad de los elementos mayoritarios del concentrado (Cu, S, Fe) y los elementos de interés (As y Mo). Asimismo, se analizaron diagramas de estabilidad química y diagramas de Ellingham, incluyendo las principales reacciones de oxidación asociadas al proceso de tostación, en condiciones altamente oxidantes.

En la Campaña 1, se evaluaron tres concentrados de diferente mineralogía, concentrado 1 alto en arsénico, concentrado 2 rico en molibdeno y concentrado 3 con valores intermedios, a dos temperaturas de trabajo (780 y 820 °C) y un solo tiempo de experimentación (1.5hr). Tal como se había anticipado a partir de los cálculos de balance de masa, dependiendo de las especies mineralógicas contenidas en el concentrado, se genera una mayor o menor pérdida de masa, donde esta mineralogía afecta significativamente en esta respuesta. Esto se observa más claramente en el concentrado 3, cuyas especies mayoritarias son calcopirita y pirita, que juntas aportan más del 40 % en la pérdida de peso total. Este concentrado alcanzó una pérdida de masa del 21.3 % acercándose al valor teórico (error relativo de 3,80 %). Para los tres tipos de concentrados se evidenció que la mayor pérdida de peso se alcanza a la mayor temperatura de trabajo.

Con relación a los resultados de remoción de azufre y la volatilización de los elementos como el As y Mo se puede decir que:

- La remoción de azufre aumenta con la temperatura, para los concentrados 1 y 3 siendo 12 % y 30 % el aumento respectivamente. Aunque ambos concentrados poseen una mineralogía diferente, su composición predominante se distribuye a calcopirita, pirita y bornita. El concentrado 2 que, siendo mayoritariamente calcopirita (82.3 %), posee un comportamiento opuesto disminuyendo la remoción con la temperatura en un 10 %.
- La volatilización de arsénico se ve afectada negativamente con la temperatura, disminuyendo a medida que esta aumenta para los concentrados 1 y 3, siendo más evidente para este último cuya disminución es cerca del 35 %. Al igual que para la remoción de azufre, el concentrado

2 presenta un comportamiento diferente aumentando la volatilización de este metal con la temperatura, pero no de manera significativa.

- El molibdeno no evidenció una volatilización significativa, donde su remoción ronda los valores de 5 % a 13 % por experimentación, indicando una posible fijación de este elemento en la calcina.

En la Campaña 2, se analizó el efecto de 4 tiempos de experimentación diferentes (1.5, 3, 5 y 9 h.) a 820 °C. Esta campaña utilizó el concentrado 1 el cual tenía el mayor contenido de As. Los resultados arrojaron que, la mayor pérdida de masa y volatilización de S y As ocurre tras 1.5 horas, estabilizándose posteriormente. El azufre fue removido de forma gradual a lo largo de todo el intervalo de tiempo, alcanzando una concentración mínima en la calcina de 0.6 %, mientras que el arsénico se volatilizó casi por completo a las 1.5 h, con una remoción del 94.5 %, destacando su elevada reactividad inicial. En cuanto al molibdeno, se detectó un incremento aparente en su concentración, atribuible a la pérdida de masa de otras especies y a posibles errores analíticos, reflejados también en un incremento anómalo en la masa final de la muestra.

El análisis termodinámico confirmó que, en los sistemas Cu-Fe-As-O-S y Cu-Fe-Mo-O-S, predominan compuestos sólidos, explicando la fijación de As y Mo. No obstante, al evaluar sistemas cuaternarios (Cu-As-O-S y Fe-As-O-S), se identificó que, en ausencia de Fe, el As puede formar especies volátiles ($As_4O_6(g)$) en condiciones específicas, lo que coincide con los datos experimentales. Para el Mo, todos los sistemas mostraron exclusivamente fases sólidas ($CaMoO_4$), concordando con su baja remoción.

Finalmente, un análisis SEM-EDS realizado sobre una muestra de la campaña 2, permitió identificar la presencia de molibdatos de calcio y plomo. Este resultado confirmó que el molibdeno, independientemente del alto contenido de Cu y Fe (~30 % p/p cada uno), presenta una mayor afinidad por formar compuestos estables con elementos traza como Ca y Pb, en concordancia con los análisis termodinámicos y la literatura reportada.

Abstract

This study investigates the behavior of sulfur (S), arsenic (As), and molybdenum (Mo) during the dead roasting of copper concentrates under oxidizing conditions. The experimental work was carried out in a static bed reactor, considering as key variables the mineralogy of the concentrate, temperature, and reaction time. Two experimental campaigns were conducted and complemented by thermodynamic simulations using FactSage 8.3, with specific databases selected to evaluate the stability of the major concentrate elements (Cu, S, Fe) as well as the target elements (As and Mo). Furthermore, chemical stability and Ellingham diagrams were analyzed to elucidate the main oxidation reactions governing the roasting process under strongly oxidizing conditions.

In Campaign 1, three concentrates of distinct mineralogy were examined: concentrate 1, with high As content; concentrate 2, enriched in Mo; and concentrate 3, with intermediate compositions. Experiments were performed at two temperatures (780 and 820 °C) for a single reaction time (1.5 h). As predicted from mass balance calculations, mass loss was strongly dependent on mineralogical composition, with mineralogy exerting a decisive influence on the outcome. This effect was particularly evident in concentrate 3, whose dominant phases, chalcopyrite and pyrite, accounted for over 40 % of the total weight loss. This concentrate exhibited a mass loss of 21.3 %, in close agreement with the theoretical value (relative error of 3.80 %). Across all concentrates, the highest temperature consistently produced the greatest mass loss.

With respect to sulfur removal and the volatilization of As and Mo, the following trends were observed:

- Sulfur removal increased with temperature for concentrates 1 and 3, with gains of 12 % and 30 %, respectively. Despite mineralogical differences, both concentrates were dominated by chalcopyrite, pyrite, and bornite. In contrast, concentrate 2, composed primarily of chalcopyrite (82.3 %), displayed the opposite trend, with sulfur removal decreasing by 10 % as temperature increased.
- Arsenic volatilization decreased with increasing temperature for concentrates 1 and 3, with the effect especially pronounced in concentrate 3, where a reduction of approximately 35 % was recorded. Conversely, concentrate 2 exhibited a different response, showing a slight but non-significant increase in As volatilization at higher temperatures.

- Molybdenum volatilization was not significant, with removal ranging from 5 % to 13 %, indicating a strong tendency for this element to remain fixed in the calcine.

In Campaign 2, the effect of reaction time (1.5, 3, 5, and 9 h) was evaluated at 820 °C using concentrate 1, the sample with the highest As content. Results revealed that maximum mass loss and volatilization of S and As occurred after 1.5 h, stabilizing thereafter. Sulfur removal proceeded gradually throughout the entire time range, reaching a minimum residual concentration of 0.6 % in the calcine. In contrast, arsenic volatilized almost completely within 1.5 h, achieving a removal of 94.5 % and highlighting its pronounced initial reactivity. For Mo, an apparent increase in concentration was detected, attributed to mass loss of other species and possible analytical uncertainties, further evidenced by an anomalous increase in the final sample mass.

Thermodynamic modeling confirmed that solid phases dominate in the Cu-Fe-As-O-S and Cu-Fe-Mo-O-S systems, explaining the fixation of As and Mo. Nevertheless, analysis of the quaternary systems (Cu-As-O-S and Fe-As-O-S) indicated that, in the absence of Fe, As may form volatile species ($\text{As}_4\text{O}_6(\text{g})$) under specific conditions, in agreement with the experimental findings. In the case of Mo, all systems were dominated by stable solid phases (CaMoO_4), consistent with its limited volatilization.

Finally, SEM-EDS analysis of a sample from Campaign 2 confirmed the presence of calcium and lead molybdates. This observation demonstrates that Mo, regardless of the high Cu and Fe contents (~30 wt % each), exhibits a greater affinity for forming stable compounds with trace elements such as Ca and Pb. This behavior is consistent with thermodynamic predictions and aligns with previously reported literature.

ÍNDICE

1	<i>Introducción</i>	1
1.1	Objetivo	3
2	<i>Estado del arte</i>	4
2.1	Oxidación de Enargita	4
2.2	Oxidación de Molibdenita	6
2.3	Tostación oxidante de concentrados de cobre	8
3	<i>Análisis Termodinámico</i>	11
3.1	Termodinámica de la tostación oxidante de concentrados de cobre	11
3.2	Sistema termodinámico Cu-Fe-As-S-O	14
3.3	Sistema Termodinámico Cu-Fe-Mo-S-O	18
4	<i>Desarrollo experimental</i>	23
4.1	Diseño experimental	23
4.2	Caracterización de los concentrados 1, 2 y 3	25
5	<i>Montaje y equipamiento</i>	27
6	<i>Resultados y Discusiones</i>	29
6.1	Campaña 1: Respuesta a la volatilización en función del concentrado y temperatura	29
6.2	Campaña 2: Respuesta a la volatilización en función del tiempo de experimentación	32
7	<i>Estudio de molibeno en calcina: Aplicación SEM-EDS</i>	38
7.1	Resultados	39
7.2	Discusión de resultados	44
8	<i>Conclusiones y recomendaciones</i>	47
9	<i>Referencias</i>	49
10	<i>Anexos</i>	51
11	<i>Hoja Resumen Memoria de Título</i>	54

Índice de figuras

Figura 1. Distribución de equilibrio de las especies gaseosas de arsénico en función del potencial de oxígeno a 700°C [13].	5
Figura 2. Remoción de arsénico desde concentrado de enargita durante tostación en lecho fijo en atmósfera neutra [14].	6
Figura 3. Fotomicrografías SEM de partículas de molibdenita de +35/-53 µm. (a) partícula sin reaccionar (x800), (b) partícula parcialmente reaccionada en aire a 1173 K (x600) [26].	7
Figura 4. Diagrama de Ellingham con las reacciones principales de tostación (Elaboración propia con base de datos FactSage 8.3).	13
Figura 5. Diagrama de estabilidad de fases Cu-As-O-S a 820 °C (Elaboración propia con base de datos FactSage 8.3).	15
Figura 6. Diagrama de estabilidad de fases Fe-As-O-S a 820 °C (Elaboración propia con base de datos FactSage 8.3).	17
Figura 7. Diagrama de estabilidad de fases Cu-Fe-As-O-S a 820 °C (Elaboración propia con base de datos FactSage 8.3).	18
Figura 8. Diagrama de estabilidad de fases Cu-Mo-O-S a 820 °C (Elaboración propia con base de datos FactSage 8.3).	20
Figura 9. Diagrama de estabilidad de fases Fe-Mo-O-S a 820 °C (Elaboración propia con base de datos FactSage 8.3).	20
Figura 10. Diagrama de estabilidad de fases Cu-Fe-Mo-O-S a 820 °C (Elaboración propia con base de datos FactSage 8.3).	21
Figura 11. Diagrama de Ellingham de la formación de fases en sistema Cu-Fe-S-O-Mo (Elaboración propia con base de datos FactSage).	22
Figura 12. Distribución mineralógica de los concentrados 1, 2 y 3. (QEMSCAN).	26
Figura 13. Horno Horizontal Lindberg Tube 1500 HD 54233.	27
Figura 14. Bombona de aire (A) y Nitrógeno (B).	28
Figura 15. Esquema montaje experimental.	28
Figura 16. Pérdidas de masa teóricas en los diferentes concentrados, 780°C y 820 °C. (Campaña I).	30

Figura 17. Concentración de elementos de interés en las calcinas, en función de los concentrados a 780 y 820 °C. (Campaña I).	31
Figura 18. Pérdidas de masa en calcina, en función del tiempo de experimentación a 820°C. (Campaña 2).	33
Figura 19. Concentración de Azufre, Arsénico y Molibdeno en función del tiempo de experimentación en la calcina a 820°C. (Campaña II).	34
Figura 20. Masa volatilizada de Azufre y Arsénico, en función del tiempo de experimentación en la calcina a 820°C. (Campaña II).	35
Figura 21. Masa volatilizada y concentración de Molibdeno en función del tiempo de experimentación a 820°C. (Campaña II).	36
Figura 22. Error relativo entre la concentración de molibdeno fija y la informada en el análisis a 820 °C. (Campaña II).	37
Figura 23. Briquetas analizadas con técnica SEM de calcina oxidada proveniente de concentrado 1 a diferentes tiempos de experimentación, A) 1.5, y B) 9 horas.	39
Figura 24. Zona 1 alta en Mo (A) vista microscópica, (B) vista macroscópica.	40
Figura 25. Zona 2 alta en Mo (A) vista microscópica, (B) vista macroscópica.	41
Figura 26. Zona 3 alta en Mo (A) vista microscópica, (B) vista macroscópica.	42
Figura 27. Zona 4 alta en Mo (A) vista microscópica, (B) vista macroscópica.	43
Figura 28. Diagrama de Ellingham de la formación de molibdatos (Elaboración propia con base de datos FactSage).	45
Figura 29. Imágenes estratificadas, zona 1 (SEM-EDS).	51
Figura 30. Imágenes estratificadas, zona 2 (SEM-EDS).	52
Figura 31. Imágenes estratificadas, zona 3 (SEM-EDS).	52
Figura 32. Imágenes estratificadas, zona 4 (SEM-EDS).	53

Índice de tabla

Tabla 1. Diseño experimental campaña 1.....	24
Tabla 2. Parámetros operacionales campaña 1.....	24
Tabla 3. Diseño experimental campaña 2.....	24
Tabla 4. Parámetros operacionales campaña 2.....	25
Tabla 5. Concentración de los elementos de interés en los concentrados.	25
Tabla 6. Pérdidas de masa teórica, real y error relativo porcentual en los diferentes concentrados. .	29
Tabla 7. Datos de los espectros 15, 21 y 22 en zona 1.	41
Tabla 8. Datos de los espectros 1, 4 y 5 en zona 2.	42
Tabla 9. Datos del espectro 1 en zona 3.	43
Tabla 10. Datos del espectro 22 y 23 de zona 4.	44
Tabla 11. Caracterización de calcina oxidada en campaña I.	51
Tabla 12. Caracterización de calcina oxidada en campaña II.....	51

Nomenclatura

% Cu	Porcentaje en peso de cobre	Adimensional
% Fe	Porcentaje en peso de fierro	Adimensional
% S	Porcentaje en peso de azufre	Adimensional
% As	Porcentaje en peso de arsénico	Adimensional
% Mo	Porcentaje en peso de molibdeno	Adimensional
% p/p	Porcentaje peso a peso	Adimensional
Log ₁₀	Logaritmo base 10	Adimensional
H	Entalpía	J
T	Temperatura	K
S	Entropía	J · K ⁻¹
G	Energía libre de Gibbs	J
P()	Presión	Atm
Atm	Atmósferas	Atm
L/min	Litros por minuto	m ³ · min ⁻¹
t _r	Tiempo de experimentación	s
mm	Milímetros	m
n	Numero de moles	Mol
T _c	Termocupla control	Adimensional
T _i	Termocupla indicadora	Adimensional
TG	Flujómetro másico	Adimensional
FG	Rotámetro	Adimensional
SEM	Microscopía electrónica de barrido	Adimensional
EDS	Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X	Adimensional
(s)	Sustancia sólida	Adimensional
(l)	Sustancia líquida	Adimensional
(g)	Sustancia gaseosa	Adimensional

1 Introducción

En la naturaleza, el cobre se encuentra formando compuestos oxidados, especialmente en las capas de la corteza terrestre más cercanas a la atmósfera y formando compuestos sulfurados, en zonas profundas y alejadas del contacto con el oxígeno. La recuperación de cobre desde compuestos oxidados se realiza principalmente mediante procesos hidrometalúrgicos que permiten solubilizar el cobre para luego electro depositarlo y producir cátodos de cobre grado A. En cambio, los sulfuros de cobre son tratados mediante procesos de conminución y concentración para generar un concentrado de cobre que, debido a su capacidad de autogenerar una cantidad significativa de energía por la oxidación del azufre y hierro, son tratados a través de procesos pirometalúrgicos, permitiendo recuperar el cobre como “cobre anódico”, producto con estándares de calidad química, física y mecánicas específicas. En el mercado global de concentrado de cobre, Chile lidera la producción con una participación del 27 %, donde la proyección es que el concentrado exportado chileno aumente a un 70 % hacia el año 2030.

Las fundiciones y refinерías de cobre son las encargadas de refinar los concentrados con leyes de cobre entre 25-28 %, para producir cátodos electro-refinados y sus ingresos son percibidos bajo los conceptos de cargo por tratamiento. Según el informe del mercado de las fundiciones de la comisión chilena del cobre (COCHILCO) [1], el mercado es dominado por China que posee cerca del 40 % de la capacidad de fundición hoy instalada en el mundo con un costo directo de 59 [USD/ton concentrado]. Chile en particular, ha experimentado una disminución constante en su participación en el mercado, pasando de un 13 % en los años 90 a solo un 7 % en el 2020, con costos directos que superan los 200 [USD/ton concentrado], excediendo el promedio global de 114 [USD/ton concentrado] quedando sobre el tercer cuartil de costos, traduciéndose en fundiciones con operaciones poco eficientes.

Además de la problemática que experimentan las fundiciones chilenas en el mercado, el agotamiento del mineral de alta ley ha hecho que los depósitos de cobre sean cada vez más complejos, lo que está directamente relacionado con el aumento del contenido de arsénico en los concentrados. El elemento más penalizado de los concentrados de cobre nacionales es precisamente el arsénico, siendo una de las impurezas que más abundan hoy y de las más restrictivas en términos de acceder a distintos mercados. China es el mayor importador de concentrados, aunque, salvo en casos excepcionales, limita la entrada de aquellos con más de un 0,5 % de contenido de arsénico. Los descuentos comienzan

con penalidades crecientes a partir de contenidos que van desde 0.2 % generalmente. Otros elementos como antimonio, bismuto, plomo, cloro, entre otros, reciben penalidades según ciertos límites, aunque su ocurrencia es menor y su impacto de manera agregada es acotada para los concentrados de origen chileno [2].

El informe realizado por COCHILCO [1] es categórico concluyendo que, es imperativo “analizar la necesidad de hacer modificaciones respecto al modelo de gestión utilizado actualmente, como también considerar el incluir tecnologías de punta que permitan no solo ajustarse a la normativa actual, sino que también se acerquen al límite superior de cero emisiones contaminantes”.

Para enfrentar las problemáticas planteadas, académicos del Departamento de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad de Concepción, se encuentran desarrollando una tecnología innovadora para procesar minerales de cobre sin generar emisiones ni residuos, que podría reemplazar el proceso convencional de fundición. El proceso que, incluye etapas de oxidación-reducción con aire e hidrógeno verde, respectivamente, y concentración magnética, produciendo cobre metálico, magnetita y sílice con valor comercial. El desarrollo, que cuenta con el respaldo de ANID a través del proyecto FONDEF ID20110190 y próximamente con un proyecto CORFO en fase de inicio, (que dará continuidad a la investigación iniciada con FONDEF) busca mejorar la competitividad de la industria del cobre chilena frente a otros países.

Como parte de este desarrollo tecnológico, esta memoria de título propone desarrollar el estudio del comportamiento del azufre (S), arsénico (As) y molibdeno (Mo) presentes en los concentrados de cobre cuando son expuestos a una condición de oxidación a muerte. El objetivo principal consiste en analizar la volatilización de estos elementos en función de la temperatura, el tiempo de experimentación y el suministro de aire, evaluando simultáneamente, el rendimiento en la conversión de azufre como $\text{SO}_{2(g)}$, arsénico como $\text{As}_2\text{O}_{3(g)}$ y molibdeno como $\text{MoO}_{3(g)}$. El diseño experimental construido se utilizará para identificar los parámetros y condiciones óptimas que favorezcan la eliminación de S, As y Mo, en términos de la volatilización y la eficiencia de las reacciones involucradas.

Cabe precisar que, si bien existe detallada información técnica y científica sobre la tostación a muerte de concentrados sulfurados, la caracterización del comportamiento de concentrados específicos resulta siempre de valor para identificar y cuantificar aspectos relevantes, evaluando su desviación del comportamiento previamente reportado.

1.1 Objetivo

1.1.1 Objetivo principal

Evaluar el comportamiento en simultáneo del arsénico, molibdeno y azufre contenidos en concentrados de cobre bajo condiciones de oxidación a muerte.

1.1.2 Objetivos específicos

- Realizar un estudio del arte de los aspectos fundamentales en la oxidación de sulfuros de arsénico y molibdeno.
- Analizar termodinámicamente el comportamiento del As y Mo en condiciones de tostación oxidante de concentrados de cobre.
- Evaluar a partir de datos experimentales y cálculos termodinámicos la eficacia de la volatilización en simultáneo del azufre, arsénico y molibdeno para diferentes concentrados de cobre.
- Desarrollar un balance de materia con el objetivo de evaluar la eficacia de volatilización, así como cuantificar las pérdidas de masa asociadas a la eliminación de especies volátiles.

2 Estado del arte

2.1 Oxidacion de Enargita

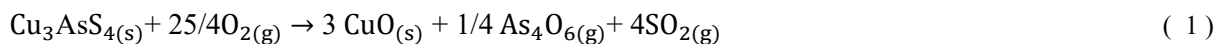
El tratamiento de concentrados de cobre que contienen As ha sido objeto de varias investigaciones [3-9]. Sin embargo, a pesar de esta especial atención, el comportamiento del arsénico y las condiciones óptimas para la remoción de este metal requieren un análisis específico, pues dependen en gran medida de muchas especies complejas involucradas, tales como rejalgar $\text{As}_4\text{S}_4(\text{s})$, oropimente $\text{As}_2\text{S}_3(\text{s})$, arsenopirita $\text{FeAsS}(\text{s})$, enargita $\text{Cu}_3\text{AsS}_4(\text{s})$, tenantita $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_3(\text{s})$, etc, y sus asociaciones relacionadas con el procesamiento.

La enargita es una de las principales fuentes de arsénico que se puede encontrar en los concentrados de cobre. Es común encontrarla en muchos tipos de depósitos cupríferos y depósitos epitermales de alta sulfurización [10].

Un concentrado de cobre con altos niveles de arsénico puede no ser apto para ser tratado mediante la vía convencional pirometalúrgica de fusión-conversión por su alto riesgo de contaminación ambiental o por la posibilidad de generar cobre refinado con un alto contenido de este metal. Incluso en la venta de concentrados tiene un impacto negativo, siendo éste penalizado según el contenido de arsénico que posee.

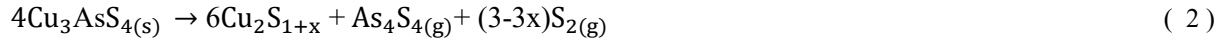
La tostación neutra de concentrados es el proceso más utilizado para eliminar el arsénico, convirtiéndose en una etapa previa de tratamiento a la fusión-conversión. Entender los mecanismos involucrados en la oxidación de minerales sulfurados de arsénico, así como sus descomposiciones, resulta fundamental para comprender su comportamiento en los concentrados de cobre cuando estos son tostados con aire.

Aracena et al. [11], estudiaron el efecto de las principales variables que influyen en la volatilización de arsénico desde la enargita, específicamente, la temperatura en un rango de 500 a 1100 °C, y la concentración de oxígeno, entre 5 % y 21 % $\text{O}_{2(\text{g})}$, donde finalmente los resultados sugieren que la reacción global de transformación de la enargita corresponde a:



Donde la temperatura y la presión parcial de oxígeno tienen un efecto significativo en la velocidad de transformación.

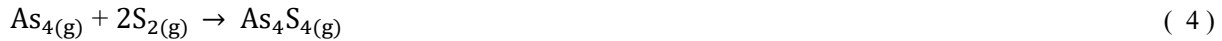
También se determinó que, en ambiente neutro, entre los 575-700 °C, la enargita se descompone en tenantita, la cual pasa a $\text{Cu}_2\text{S}_{(s)}$ no estequiométrico, con volatilización de arsénico como $\text{As}_4\text{S}_4(g)$ según la siguiente reacción global:



Ahora, Xiaowei Tang y Yuehui He [12] postularon la siguiente reacción de descomposición:



Adham y Harris [13], concuerdan con Aracena et al. en la reacción 2, agregando que el azufre lábil disponible puede reaccionar con diversas especies de arsénico, tal como se presenta en las siguientes reacciones:



Además, bajo condiciones de desarsenificación por tostación, el estudio determina la distribución de equilibrio de las especies gaseosas del sistema As-O-S en función del potencial de oxígeno a 700 °C. La Figura 1 muestra que, a presiones parciales de oxígeno sobre 10^{-15} atm, el trióxido de arsénico $\text{As}_2\text{O}_3(g)$ será la especie predominante.

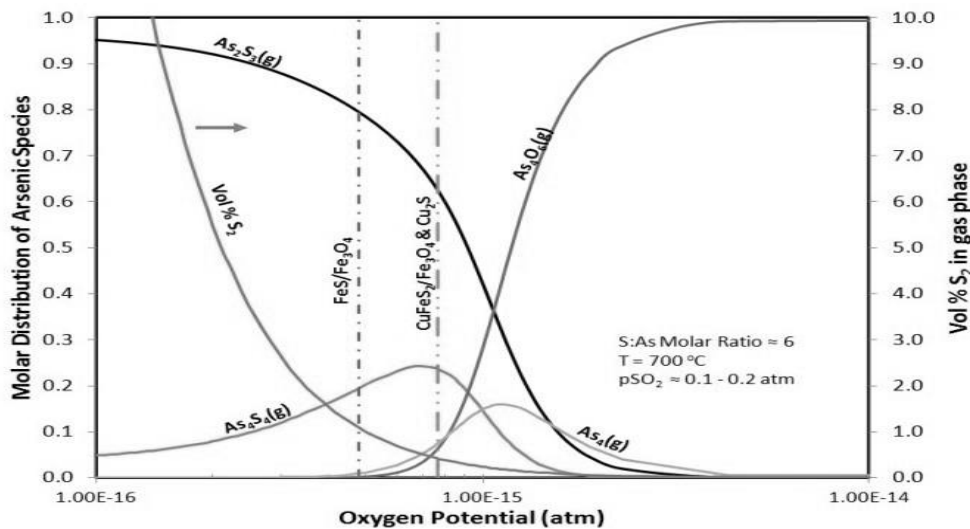


Figura 1. Distribución de equilibrio de las especies gaseosas de arsénico en función del potencial de oxígeno a 700°C [13].

M. Sadegh Safarzadeh y Jan D. Miller [14] establecieron que, la descomposición de la enargita en ausencia de oxígeno requiere temperaturas superiores a 550 °C, lo cual queda representado en la Figura 2, donde se muestra la tasa de volatilización de arsénico a distintas temperaturas en pruebas de tostación realizadas en laboratorio. Se observa que, a estas condiciones se requieren temperaturas superiores a 650 °C para lograr una remoción efectiva de arsénico. Además, se evidencia una rápida volatilización debido a la descomposición de enargita a 650 °C alcanzando el máximo de remoción luego de 60 minutos, mientras que a 700 °C se logra en menos de 20 minutos.

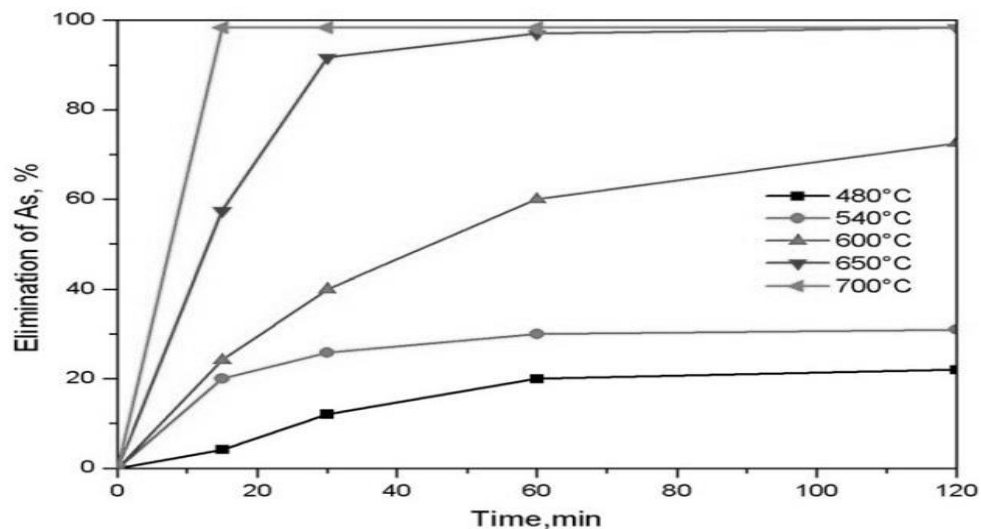


Figura 2. Remoción de arsénico desde concentrado de enargita durante tostación en lecho fijo en atmósfera neutra [14].

2.2 Oxidación de Molibdenita

El molibdeno, metal estratégico, se utiliza ampliamente en la industria siderúrgica, petroquímica e ingeniería aeroespacial. En la naturaleza, la molibdenita $\text{MoS}_{2(s)}$ es el mineral de molibdeno más abundante, con un 85 % aproximadamente, por lo que la metalurgia extractiva del molibdeno se basa en gran medida en buscar técnicas de procesamiento para este mineral [15]. La extracción de molibdeno desde concentrados de cobre es posible mediante procesos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos. Los procesos hidrometalúrgicos tienen una gran ventaja por su gran capacidad de adaptación y bajo impacto ambiental, pero debido a sus altos costos de operación y el requerimiento de equipos específicos no han sido aplicados industrialmente [16, 17].

Tradicionalmente, se utilizan procesos pirometalúrgicos para tratar la $\text{MoS}_{2(s)}$. Es a través de esta ruta que, la $\text{MoS}_{2(s)}$ se oxida a trióxido de molibdeno, $\text{MoO}_{3(g)}$, que luego puede ser refinado para separarlo de otras impurezas contaminantes utilizando procesos hidrometalúrgicos. La tostación en lecho móvil

utilizando un horno rotatorio o un horno de soleras múltiples, se ha convertido en el método principal para la recuperación de molibdeno debido a su fácil operación.

Debido a lo anterior, diversos estudios [18-25] se han centrado en analizar la cinética, la sinterización y los mecanismos involucrados en la oxidación de molibdenita.

Wilkomirsky et al. [26] abarcaron la cinética y el mecanismo de transformación de las partículas de molibdenita, la oxidación y la volatilización del trióxido de molibdeno formado, en un reactor de gas estancado y uno de flujo laminar a temperaturas entre 873-1323 K y un contenido de oxígeno en el gas de oxidación de 21, 25, 50 y 100 %.

Las Figuras 3(a) y 3(b) presentan partículas de molibdenita sin reaccionar y parcialmente oxidadas, respectivamente. Se aprecia que, a medida que avanza la oxidación, la superficie originalmente lisa de las partículas adquiere una textura más irregular. Sin embargo, la morfología en forma de plaqueta, característica de la estructura cristalina hexagonal de la molibdenita, se mantiene prácticamente inalterada durante el proceso.

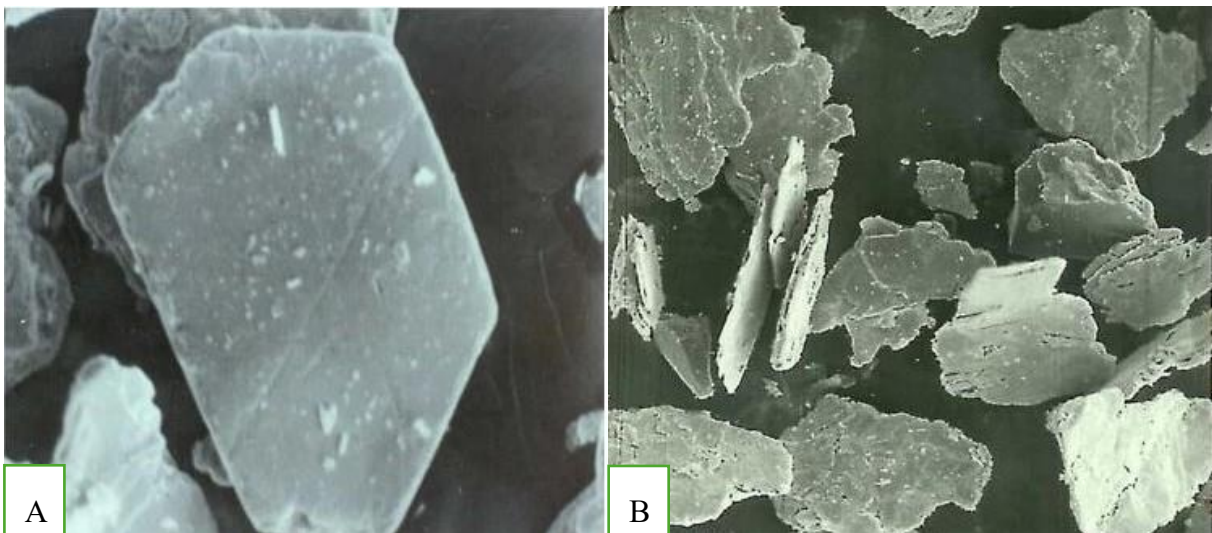


Figura 3. Fotomicrografías SEM de partículas de molibdenita de +35/-53 μm . (a) partícula sin reaccionar (x800), (b) partícula parcialmente reaccionada en aire a 1173 K ($\times 600$) [26].

Se analizó el grado de oxidación de la molibdenita a trióxido de molibdeno en función del contenido de sílice, molibdeno y azufre en partículas parcialmente reaccionadas. Los resultados indicaron que la mejor correlación entre la conversión calculada y la teórica se obtenía en función del contenido de azufre. Además, se observó que el comportamiento de ignición y combustión de las partículas de molibdenita difiere significativamente del de otros sulfuros metálicos, como pirita, calcopirita, calcosita y galena. La galena tiende a fragmentarse y explotar, generando pequeñas partículas

individuales rodeadas por una nube brillante difusa, mientras que la pirita, calcopirita y calcosita forman una cenósfera fundida. La molibdenita, en cambio, presenta un comportamiento distinto, sin manifestar estos fenómenos de desintegración explosiva.

Hu Sun et al. [27] realizaron experimentos de tostación con reactivos puros para estudiar el comportamiento de autosinterización de la molibdenita durante la oxidación, mediante cálculos termodinámicos, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido con EDS y análisis in situ a alta temperatura. Los resultados mostraron que la $\text{MoS}_{2(s)}$ superficial se oxida directamente a $\text{MoO}_{3(s)}$ en contacto con $\text{O}_{2(g)}$ al inicio del proceso, generando un fuerte efecto exotérmico que produce $\text{MoO}_{3(l)}$ líquido. Este puede migrar hacia grietas internas, unirse a partículas sólidas y reaccionar con $\text{MoS}_{2(s)}$ para formar $\text{MoO}_{2(s)}$ y $\text{Mo}_4\text{O}_{4(s)}$, los cuales reducen el punto de fusión de la capa rica en $\text{MoO}_{3(s)}$ en aproximadamente 25–30 °C. Se concluyó que, una temperatura de 600 °C es suficiente para iniciar la sinterización en la superficie del pellet expuesta al flujo de aire, mientras que temperaturas más elevadas incrementan el área sinterizada.

En resumen, estas investigaciones han propuesto que la oxidación de la molibdenita sigue la cinética de núcleo recesivo o sin reaccionar controlada por la difusión del gas o la reacción química. El mecanismo de reacción que proponen estas investigaciones es el siguiente:



La ecuación global que describe la oxidación de molibdenita se presenta en la reacción 8:



2.3 Tostación oxidante de concentrados de cobre

El proceso de tostación de concentrados de cobre se puede definir como el cambio en la composición química del concentrado por reacción a altas temperaturas, pero sin llegar a la fusión ni ser aglomerado o sinterizado, logrando una separación sólido-gas por volatilización, transformando los sulfuros de cobre en compuestos que pueden ser tratados en procesos posteriores.

Este proceso se lleva a cabo mediante reacciones heterogéneas sólido-gas transformando los sulfuros de Fe, Cu, As, etc., en sus óxidos, tales como: $\text{As}_2\text{O}_{3(s)}$, $\text{CuO}_{(s)}$, $\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$, etc. [28]. La temperatura del

proceso oscila entre 500 y 1000 °C, procurando operar a temperaturas menores a la de fusión de la carga alimentada. El producto que se obtiene es denominado "calcina" que, dependiendo de las características del proceso, contiene bajos niveles de arsénico y azufre.

Como se mencionó anteriormente, la oxidación de los concentrados de cobre se realiza utilizando aire para producir una capa más o menos densa en la partícula de concentrado y a medida que la oxidación avanza, se genera el continuo cambio entre la fase sólida y gaseosa. Este mecanismo de difusión es a través de los poros de la partícula de concentrado, donde la capa de óxido desarrolla un espesor que impide al gas ingresar al interior de la partícula a medida que avanza la reacción, por lo cual, el mecanismo que controla este tipo de reacciones corresponde al de núcleo recesivo o sin reaccionar.

La eficiencia del proceso de tostación, tanto en la remoción de impurezas como en la conversión de sulfuros, depende de variables claves como: el tamaño de partícula, el potencial de oxígeno en la fase gaseosa (que regula el potencial de azufre y la generación de $\text{SO}_{2(g)}$), la temperatura, el tiempo de experimentación y las características mineralógicas del concentrado utilizado. Estas condiciones determinan la cinética de las reacciones y la selectividad del proceso. Además, según el reactivo gaseoso empleado (aire, oxígeno enriquecido u otros) y los parámetros operacionales seleccionados, la tostación puede categorizarse en distintos tipos [29].

La tostación oxidante implica una reacción redox entre la fase gaseosa y la fase sólida, lo que desencadena una reacción química. A temperaturas superiores a ~500 °C, se generan óxidos metálicos y dióxido de azufre como productos principales.

Este tipo de tostación es, por lo general, la primera etapa del tratamiento pirometalúrgico de muchos metales, pudiendo ser seguido de otros procesos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos donde el grado de oxidación estará determinado por la temperatura de operación, el nivel de oxígeno presente en el sistema y el tiempo de experimentación. El producto es una calcina oxidada que generalmente se compone de tenorita y hematita, debido a las condiciones altamente oxidantes y a la elevada temperatura operacional. En las ecuaciones 9 y 10 se exponen reacciones típicas de oxidación a muerte en concentrados de cobre.



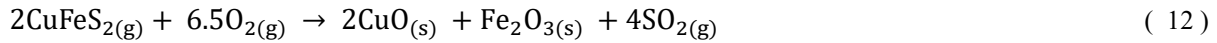
No obstante, con una temperatura superior a 750 °C es posible que ocurra la reacción de difusión al estado sólido entre las nuevas partículas de tenorita y hematita, generando una ferrita cúprica (reacción 11) que es altamente insoluble y termodinámicamente estable, perjudicando la recuperación de cobre. Dependiendo del grado de oxidación deseado, en este tipo de proceso se distingue entre la tostación parcial y la tostación a muerte.



3 Análisis Termodinámico

3.1 Termodinámica de la tostación oxidante de concentrados de cobre

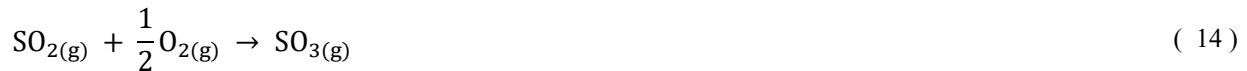
Las reacciones claves que ocurren durante la tostación oxidante de un concentrado de cobre corresponden principalmente a la oxidación de sulfuros primarios, transformándose en óxidos, representada por las reacciones 12 y 13:



Para los sulfuros metálicos, el equilibrio de las reacciones descritas anteriormente se desplaza hacia la derecha y la reacción es irreversible en el rango de temperaturas entre 500 °C y 1000 °C, siendo altamente exotérmicas.

Los gases de tostación son altamente oxidantes. Si la tostación se realiza con oxígeno puro (estequiométrico o no), la fase gaseosa estará compuesta principalmente por $\text{SO}_{2(g)}$ y $\text{O}_{2(g)}$, aunque puede contener pequeñas cantidades de $\text{SO}_{3(g)}$. En cambio, si la tostación se lleva a cabo con aire (estequiométrico o no), la fase gaseosa resultante será una mezcla de $\text{SO}_{2(g)}$, $\text{O}_{2(g)}$ y $\text{N}_{2(g)}$, con posibles pequeñas concentraciones de $\text{SO}_{3(g)}$. Además, si la carga sólida o el gas inyectado contiene cierta cantidad de humedad o si la carga sólida presenta impurezas volátiles como orgánicos y óxidos de metales ligeros (As, H, Mo, Zn, etc.), la fase gaseosa resultante contendrá $\text{SO}_{2(g)}$, $\text{O}_{2(g)}$, $\text{As}_2\text{O}_{3(g)}$, $\text{As}_2\text{O}_{5(s)}$, $\text{As}_2\text{S}_{2(s)}$, $\text{MoO}_{3(g)}$, $\text{ZnO}_{(g)}$, $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$, $\text{H}_2(g)$, y $\text{Cl}_{2(g)}$, entre otros.

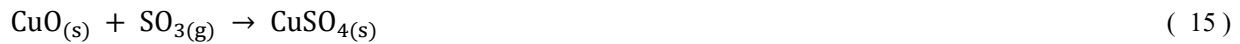
En la fase gaseosa puede ocurrir la siguiente reacción:



A temperaturas superiores a 700 °C, el equilibrio de la reacción (14) se desplaza hacia la izquierda, siendo estable el $\text{SO}_{2(g)}$, aunque seguirán presentes cantidades mínimas de $\text{SO}_{3(g)}$. La velocidad de reacción es rápida a temperaturas superiores a 700 °C, especialmente en presencia de ciertos óxidos metálicos que actúan como catalizadores de la reacción, lo que hace que los gases del proceso de tostación generen condiciones muy cercanas al equilibrio entre $\text{SO}_{2(g)}$ y $\text{SO}_{3(g)}$.

El gas inerte ($N_{2(g)}$) actúa como diluyente de la fase gaseosa debido a que la reacción involucra una variación en la cantidad de moles de gas, el sistema es considerado sensible a la presión. Una alta presión total o una baja presencia de un gas inerte a presión constante tiene el efecto de cambiar el equilibrio de la reacción (14) hacia la derecha, aumentando la cantidad de $SO_{3(g)}$.

Entre la fase sólida y la fase gaseosa ocurren las reacciones 15 y 16:



Los sulfatos metálicos son componentes comunes en las calcinas del proceso de tostación. El equilibrio entre las calcinas y el gas de tostación puede representarse de varias maneras, como se describió anteriormente. La sulfatación es una reacción secundaria en la tostación oxidante y generalmente ocurre en la zona de enfriamiento de las calcinas [29].

Para poder evaluar la espontaneidad de las reacciones más relevantes en la tostación oxidante de concentrados, de manera que solo dependa de lo que ocurre dentro del sistema y sin interferencias del entorno, se utiliza la energía libre de Gibbs. Esta se define de la siguiente manera:

$$G = H - TS \quad (17)$$

donde:

- **G**: Energía libre de Gibbs (Joule).
- **H**: Entalpía (Joule).
- **T**: Temperatura. (Kelvin)
- **S**: Entropía ($\frac{\text{Joule}}{\text{Kelvin}}$).

Cualquier cambio que ocurra a presión y temperatura constantes, estará acompañado de una variación en la energía libre de Gibbs, expresada mediante la ecuación:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (18)$$

De esta forma, es posible predecir el comportamiento de las reacciones de interés cuando una sustancia se forma a partir de sus elementos a una temperatura específica.

Este concepto queda ilustrado en la Figura 4, donde se analiza la viabilidad termodinámica de las reacciones involucradas en la tostación de concentrados de cobre en un rango de temperatura entre 500 a 1000 °C.

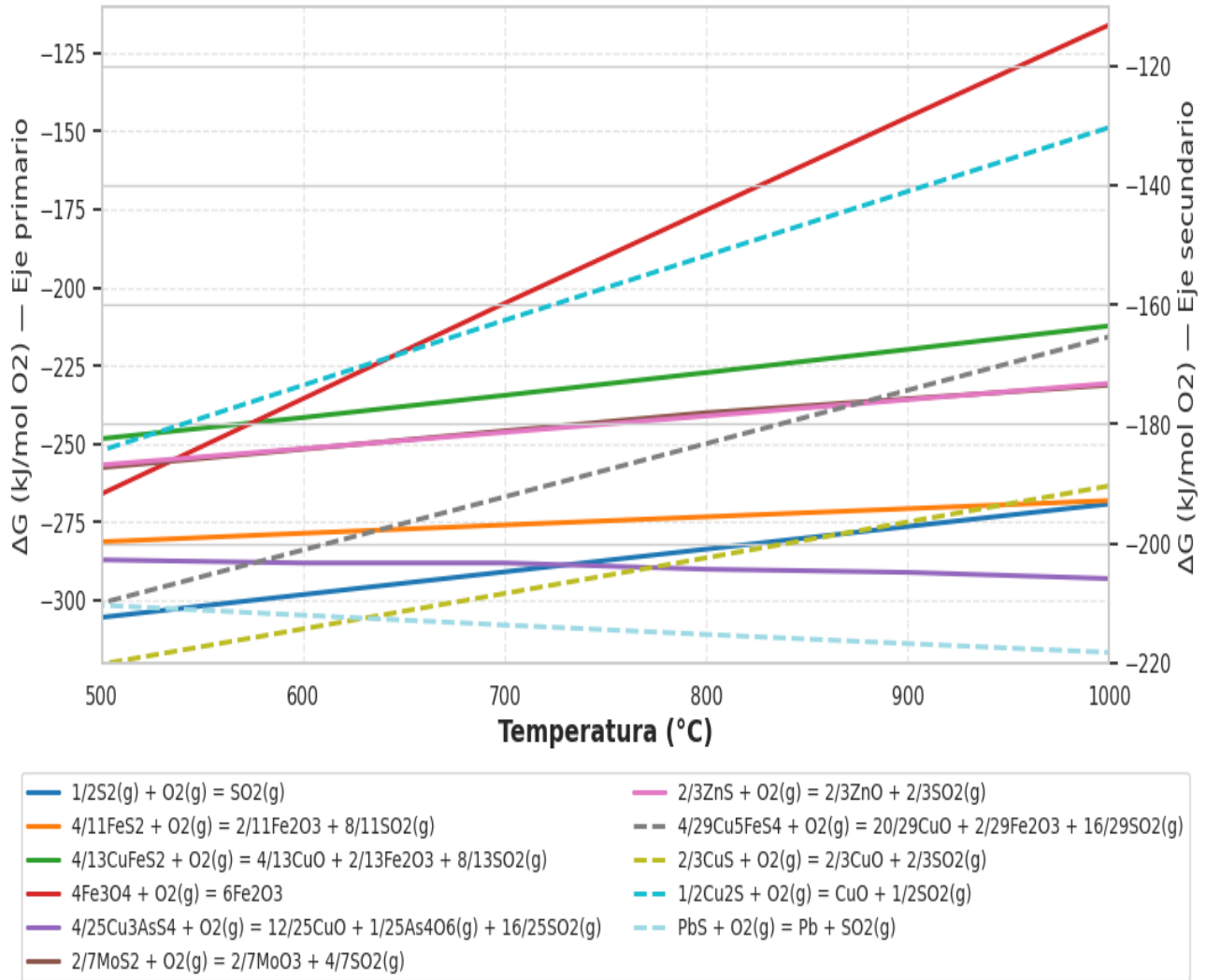


Figura 4. Diagrama de Ellingham con las reacciones principales de tostación (Elaboración propia con base de datos FactSage 8.3).

En la Figura 4 se observan curvas continuas y segmentadas, donde estas últimas corresponden al eje de las ordenadas secundario. Todas las reacciones representadas en la Figura, son termodinámicamente factibles dentro del rango de temperaturas. Entre los minerales analizados a 800 °C, se destacan la magnetita (-175 kJ) y la calcosina (-151 kJ), cuyas reacciones presentan los valores de ΔG más cercanos a cero, lo que indica que son las menos favorables termodinámicamente. Por el contrario, la enargita (-290 kJ) y la oxidación de azufre lável (283 kJ), muestran los valores de ΔG más negativos, lo que sugiere que sus reacciones son altamente favorables.

Estas reacciones liberan azufre, el cual posteriormente reacciona con el oxígeno gaseoso para formar $\text{SO}_{2(g)}$, una reacción altamente exotérmica ($\Delta H^{\circ}_{800 \text{ °C}} = -361.3 \text{ kJ/mol}$). Por lo tanto, el contenido de azufre en los minerales desempeña un papel crucial en el funcionamiento autógeno del proceso de tostación, ya que contribuye a mantener las condiciones térmicas necesarias sin requerir un aporte externo de energía.

3.2 Sistema termodinámico Cu-Fe-As-S-O

Para comprender el comportamiento de un concentrado de cobre con alto contenido de arsénico, bajo atmósfera controlada, el control operacional de un tostador de concentrados altos en As se basa en un preciso balance de $\text{O}_{2(g)}$ utilizado en el proceso. La cuantificación del $\text{O}_{2(g)}$ del aire se determina para oxidar exclusivamente al $\text{S}_{2(g)}$ lábil producido por las reacciones de descomposición pirítica, generando el calor necesario para llevar al sistema a la estrecha ventana de control en torno a 680 °C .

El proceso de tostación parcial volatiliza el As como $\text{As}_2\text{S}_{3(g)}$ y lo oxida afuera del reactor, en particular se usa una cámara de postcombustión donde ocurre la oxidación como $\text{As}_4\text{O}_{6(g)}$.

Dado que el proceso busca una oxidación completa del concentrado, se analizará el comportamiento del As en estas condiciones, buscando identificar las mejoras que permitan la máxima volatilización posible.

El análisis de los diagramas termodinámicos revela que la estabilidad de las fases está determinada por la relación molar de los elementos, la cual depende directamente de la composición mineralógica del concentrado. La mineralogía específica influye en esta relación, modificando sustancialmente los dominios de estabilidad de las distintas especies.

Para ejemplificar este comportamiento, se seleccionó el concentrado 1 (ver tabla 5) como representativo para la construcción de todos los diagramas termodinámicos. En el sistema cuaternario Cu-As-S-O, este concentrado presenta la siguiente composición molar:

- Arsénico (As): 0.002 mol
- Cobre (Cu): 0.107 mol

Esta composición define una relación molar $\text{As}/(\text{Cu} + \text{As}) = 0.018$, valor que se encuentra dentro del intervalo de estabilidad termodinámica $0 < \text{As}/(\text{Cu} + \text{As}) < 0.111$ establecido por FactSage para las fases consideradas. La correspondencia entre la composición real del concentrado y las predicciones

termodinámicas, valida la aplicabilidad de los cálculos realizados para representar el comportamiento del sistema en estudio.

Cabe destacar que la zona delimitada en el diagrama mediante un cuadrado azul, correspondiente al sistema en estudio, depende exclusivamente del flujo de oxígeno inyectado durante las pruebas experimentales. Según cálculos realizados, se estima que aproximadamente el 5 % del oxígeno suministrado participa activamente en las reacciones de oxidación, mientras que el remanente permanece en la atmósfera interna del reactor. Esta composición gaseosa está constituida principalmente por oxígeno, nitrógeno y dióxido de azufre, generando una atmósfera reactiva controlada. Bajo estas condiciones, se alcanzan presiones parciales de 0.189 atm para el $O_{2(g)}$, 0.021 atm de $SO_{2(g)}$ y 0.79 atm de nitrógeno.

A continuación, se presentan diagramas de predominancia que explican el comportamiento en equilibrio de un sistema que contiene Cu, Fe, As, O y S.

Ahora, en el sistema cuaternario Cu-As-S-O de la Figura 5, considerando una relación molar $0 < As/(Cu + As) < 0.111$, la fase sólida está compuesta por las especies $Cu_2S_{(s)}$, $Cu_{(s)}$, $Cu_2O_{(s)}$, $CuO_{(s)}$, $Cu_3As_{(s)}$, $CuO(CuSO_4)_{(s)}$, $Cu_3AsO_4_{(s)}$, $Cu_3(AsO_4)_2_{(s)}$ y $CuSO_4_{(s)}$. Adicionalmente, se identifica una única fase gaseosa correspondiente a $As_4O_6_{(g)}$. Se observa que existen diversas fases sólidas que incorporan arsénico, lo que evidencia que la fijación de este elemento en fase sólida es termodinámicamente viable y, por tanto, altamente probable durante el proceso de oxidación.

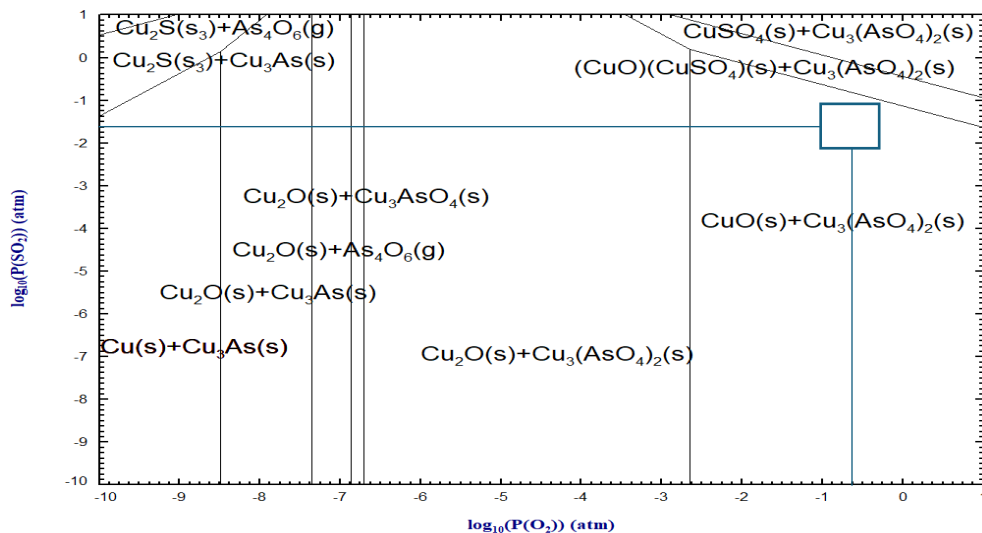


Figura 5. Diagrama de estabilidad de fases Cu-As-O-S a 820 °C (Elaboración propia con base de datos FactSage 8.3).

El $\text{As}_4\text{O}_6(\text{g})$ presenta una zona de estabilidad independiente del potencial de $\text{SO}_2(\text{g})$, aproximadamente en los 6.5×10^{-8} atm de presión de $\text{O}_2(\text{g})$ en paralelo con el $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$. Por otro lado, se aprecia otra zona más acotada para la estabilidad del $\text{As}_4\text{O}_6(\text{g})$, pero a presiones de $\text{O}_2(\text{g})$ más bajas, en paralelo con $\text{Cu}_2\text{S}(\text{s})$. La tenorita, que es el producto deseado en la tostación a muerte, presenta una zona de estabilidad más amplia, en el rango de 1 a 1.25×10^{-3} atm de $\text{O}_2(\text{g})$ y de 1 a 1×10^{-10} atm de $\text{SO}_2(\text{g})$ a 820 °C.

Por otra parte, se puede identificar una zona de estabilidad del sulfato de cobre, un compuesto común en las calcinas. El sulfato de cobre es estable a presiones superiores a 0.1 atm de $\text{SO}_2(\text{g})$ y 1×10^{-3} atm $\text{O}_2(\text{g})$. Al operar a temperaturas superiores a 700 °C, la literatura indica que el equilibrio de la reacción 16 se desplaza hacia la izquierda y, dado que todas las reacciones de oxidación de sulfuros de cobre generan $\text{SO}_2(\text{g})$, esto crea una atmósfera con alto contenido de este gas, lo que deja al sistema en dependencia del exceso de oxígeno inyectado para alcanzar las condiciones que favorecen la estabilidad del sulfato. Lo anterior indica que un sistema cuaternario Cu-As-S-O al superar los 700 °C queda en dependencia de un suministro de $\text{O}_2(\text{g})$ para generar sulfato de cobre.

Por último, se distingue un compuesto de arsénico muy predominante en la mayor parte del diagrama, el arseniato de cobre ($\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{s})$), un compuesto verde azulado insoluble en agua y soluble en amonio acuoso y ácidos diluidos, que es estable a presiones de $\text{O}_2(\text{g})$ entre 2×10^{-7} y 1 atm y no depende de la presión de $\text{SO}_2(\text{g})$, compartiendo estabilidad con $\text{CuO}(\text{CuSO}_4)(\text{s})$, $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$, $\text{CuO}(\text{s})$ y $\text{CuSO}_4(\text{s})$.

Ahora, en el sistema cuaternario Fe-As-S-O de la Figura 6, considerando una relación molar $0 < \text{As}/(\text{Fe} + \text{As}) < 0.111$, la fase sólida está compuesta por las especies $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$, $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$, $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{s})$, $\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3(\text{s})$, $\text{FeAsO}_4(\text{s})$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{s})$. Asimismo, se aprecia la ausencia de fases gaseosas, lo que indica que el hierro forma exclusivamente compuestos sólidos al reaccionar con el arsénico. Esto evidencia que la fijación del arsénico en fase sólida es termodinámicamente factible y, por tanto, altamente probable durante el proceso.

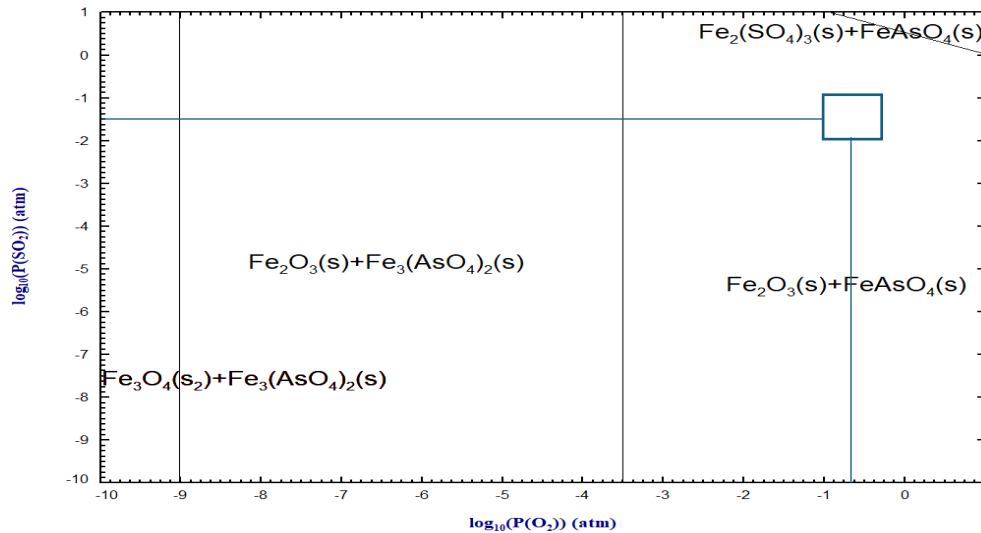


Figura 6. Diagrama de estabilidad de fases Fe-As-O-S a 820 °C (Elaboración propia con base de datos FactSage 8.3).

De la Figura 6 se logra inferir que la hematita presenta un campo de estabilidad prácticamente completo en todo el diagrama, coexistiendo con la fase $Fe_3(AsO_4)_2(s)$ en un rango de presiones de $O_2(g)$ que va desde 1×10^{-9} a 2×10^{-4} atm. Posteriormente, comparte estabilidad con la fase $Fe_3AsO_4(s)$ hasta alcanzar 1 atm.

A presiones de $O_2(g)$ inferiores a 1×10^{-9} atm, la magnetita se estabiliza en coexistencia con la fase $Fe_3(AsO_4)_2(s)$. Finalmente, en la esquina superior derecha del diagrama, se distingue una zona muy específica donde coexisten las fases $Fe_2(AsO_4)_3(s)$ y $FeAsO_4(s)$.

Para completar el análisis anterior, se construyó un diagrama de estabilidad quinario, representado en la Figura 7. Este diagrama permite identificar las fases estables del arsénico en un sistema multicomponente que incluye cobre y hierro, considerando una relación molar de $As/(Fe + As + Cu) = 0.011$ y $Cu/(Fe + As + Cu) = 0.594$.

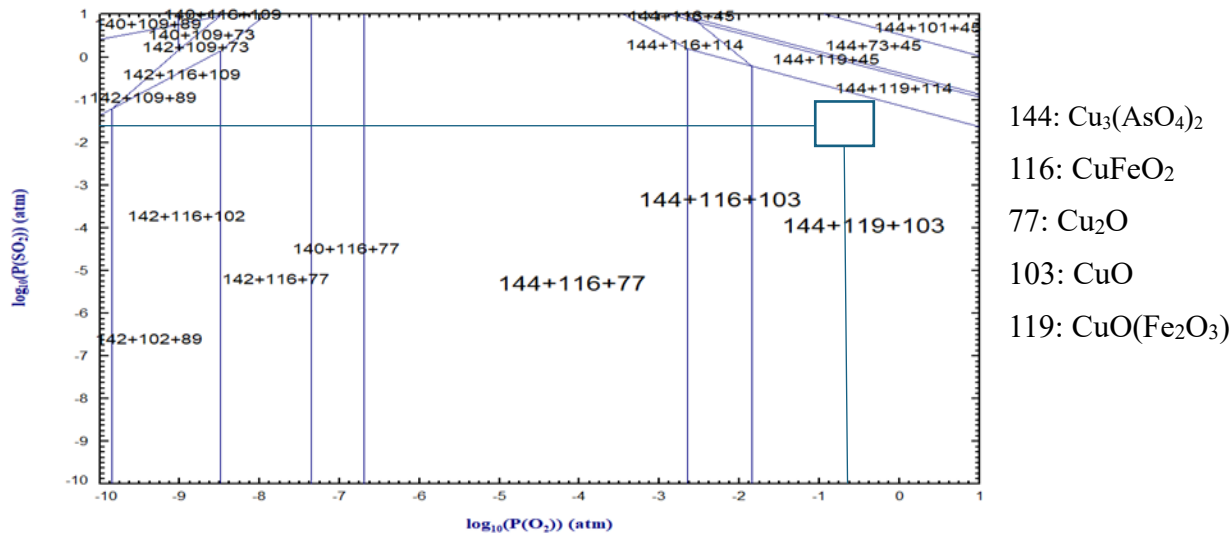


Figura 7. Diagrama de estabilidad de fases Cu-Fe-As-O-S a 820 °C (Elaboración propia con base de datos FactSage 8.3).

Se observa que, a presiones de $O_{2(g)}$ mayores a 2.1×10^{-7} atm y en todo el rango de presiones de $SO_{2(g)}$ considerado, se identifican nueve zonas en las que coexiste la fase $Cu_3(AsO_4)_2(s)$, numerada como 144. De estas, tres zonas presentan una predominancia significativa. En la primera, dicha fase comparte estabilidad con $CuO(Fe_2O_3)(s)$ (119) y la fase $CuO(s)$ (103) desde 1 atm de $O_{2(g)}$, hasta 1.2×10^{-2} atm, para luego compartir estabilidad hasta 1.6×10^{-3} atm de $O_{2(g)}$ con la fase $CuFeO_2(s)$ (116) y con la fase $CuO(s)$. Finalmente, entre 1.6×10^{-3} y 1.8×10^{-7} atm, mantiene estabilidad conjunta con las fases $CuFeO_2(s)$ y $Cu_2O(s)$ (77).

A partir de este análisis, y considerando el conjunto de fases presentes, se concluye que, para una condición de oxidación en el equilibrio no se forman compuestos volátiles de arsénico, lo que indica que este elemento tiende a fijarse como arseniato de cobre en la calcina.

3.3 Sistema Termodinámico Cu-Fe-Mo-S-O

La tostación de molibdenita se realiza normalmente entre 500 y 700 °C, ya que al aumentar la temperatura, existe una relación inversamente proporcional con la estabilidad del $MoO_3(s)$, es decir, se necesita una mayor presión de oxígeno para generar el trióxido y se sabe que el proceso productivo del Mo es que los sulfuros se transformen a $MoO_3(s)$, con el fin de poder continuar con las siguientes etapas de refinación. A estas temperaturas y de acuerdo a las presiones parciales de $SO_{2(g)}$ y $O_{2(g)}$ existentes en la atmósfera de tostación (bajas en $SO_{2(g)}$ y altas en $O_{2(g)}$), la fase más estable es el $MoO_3(s)$.

Por otro lado, es conocido el punto de sublimación del $\text{MoO}_3(\text{s})$, quien toma relevancia por sobre los $650\text{ }^\circ\text{C}$, lo cual favorece su posterior volatilización y separación de la calcina dentro del reactor.

A pesar de lo anterior, normalmente en la calcina el $\text{MoO}_3(\text{s})$ aparece acompañado de $\text{MoO}_2(\text{s})$, aunque no representa un problema de calidad del producto $\text{MoO}_3(\text{s})$.

Es importante analizar la asociación de elementos con el molibdeno, (específicamente el Cu y el Fe, quienes podrían generar compuestos no volátiles), es decir, los compuestos que pueden formarse bajo las condiciones de operación del proceso, acercándonos así a una representación más realista de lo que ocurre en un horno de tostación con concentrado de cobre en presencia de molibdeno a muy bajas concentraciones.

Para aproximarse mejor al comportamiento real de los concentrados de cobre durante el proceso y predecir con mayor precisión las especies formadas, se utilizan diagramas cuaternarios y quinarios. En este caso particular, se consideran los elementos Cu, Fe, Mo, S y O, tal como se presenta a continuación.

Para analizar la asociación del molibdeno con el cobre, se recurre al estudio del diagrama cuaternario Cu–Mo–O–S, representado en la Figura 8. Este permite identificar las fases estables del molibdeno en presencia de cobre, destacando la relación en moles de $0 < \text{Mo}/(\text{Cu}+\text{Mo}) < 0.5$. Bajo estas condiciones y dentro de un rango relativamente acotado de presiones parciales entre 10 y 1.5×10^{-3} atm de $\text{O}_2(\text{g})$ y entre 10 a 1×10^{-10} atm de $\text{SO}_2(\text{g})$, el sistema se encuentra en una región de estabilidad correspondiente a las fases $\text{CuO}(\text{s})$ y $\text{CuMoO}_4(\text{s})$. No obstante, si la presión parcial de $\text{O}_2(\text{g})$ disminuye por debajo del límite inferior, se favorece la formación de $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$ como fase alternativa. Cabe destacar que, el Cu se asocia con el Mo, formando un molibdato sólido, que podría quedar fijo en la calcina.

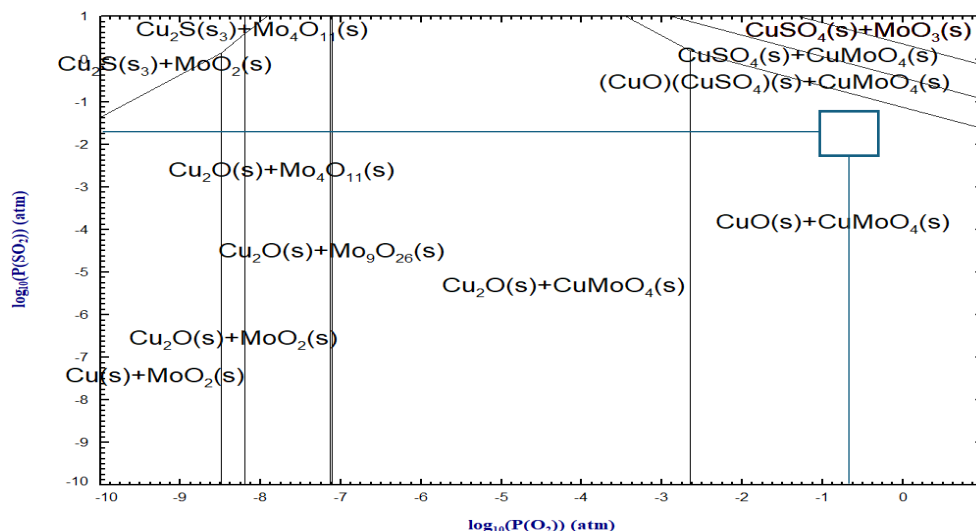


Figura 8. Diagrama de estabilidad de fases Cu-Mo-O-S a 820 °C (Elaboración propia con base de datos FactSage 8.3).

Para analizar la asociación del molibdeno con el hierro, se estudia el diagrama cuaternario Fe-Mo-O-S representado en la Figura 9. Este diagrama permite identificar los compuestos estables del molibdeno en presencia de hierro, destacando el intervalo molar $0 < \text{Mo}/(\text{Fe}+\text{Mo}) < 0.4$. Bajo estas condiciones, y dentro de un amplio rango de presiones parciales de entre 10 y 0.5×10^{-6} atm de $\text{O}_{2(g)}$ y entre 10 a 1×10^{-10} atm de $\text{SO}_{2(g)}$, se observa que las fases estables son $\text{Fe}_2\text{O}_3(s)$ y $\text{MoO}_3(s)$.

A presiones entre 0.5×10^{-6} y 1×10^{-9} atm de $\text{O}_{2(g)}$ existe otra zona bastante predominante, donde se encuentran estables la hematita y la fase $(\text{FeO})(\text{MoO}_3)(s)$.

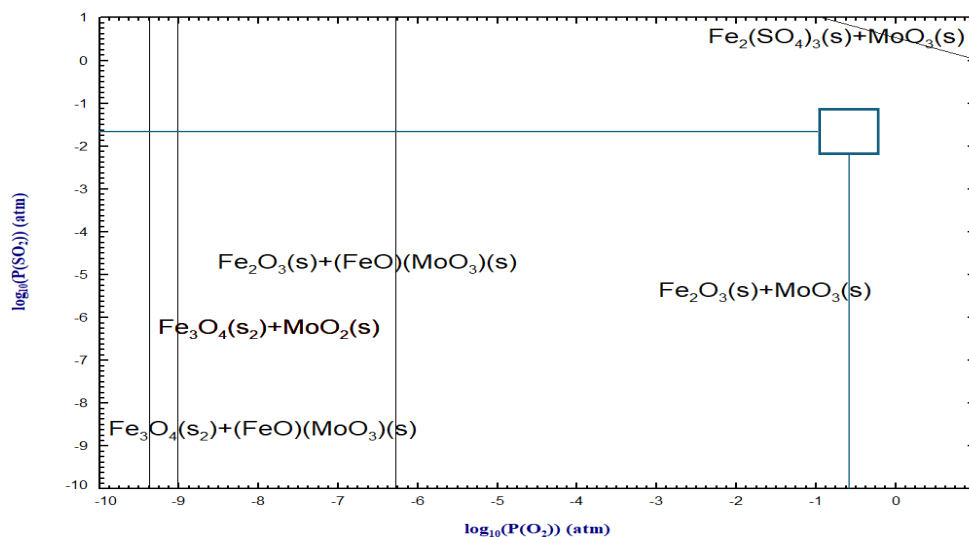


Figura 9. Diagrama de estabilidad de fases Fe-Mo-O-S a 820 °C (Elaboración propia con base de datos FactSage 8.3).

Para completar el análisis anterior se construyó un diagrama de estabilidad quinario que contempla los tres elementos más abundantes en los concentrados de cobre: Cu, Fe y S. Este diagrama, representado en la Figura 10, permite identificar las fases estables del molibdeno en un entorno multicomponente que incluye cobre y hierro, considerando una relación molar de $\text{Fe}/(\text{Mo} + \text{Cu} + \text{Fe}) = 0.4$ y $\text{Mo}/(\text{Mo} + \text{Cu} + \text{Fe}) = 0.001$. Se observa que, en un rango amplio de presiones parciales de $\text{O}_{2(g)}$ (10 y 1.4×10^{-2} atm) y $\text{SO}_{2(g)}$ (10 a 1×10^{-10} atm) las fases estables del sistema corresponden a las fases representadas por los compuestos numerados como 120, 98 y 82, los cuales corresponden a $\text{CuMoO}_{4(s)}$, $\text{CuO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{(s)}$ y $\text{CuO}_{(s)}$, respectivamente. Además, el diagrama muestra que disminuir la presión parcial de $\text{O}_{2(g)}$ por debajo del límite inferior analizado, aparece una nueva fase estable: la delafossita, $\text{CuFeO}_2_{(s)}$, identificada como el compuesto 95 que reemplaza a la ferrita de cobre del tipo $(\text{CuO})(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{(s)}$ y finalmente, si se sigue disminuyendo la presión de $\text{O}_{2(g)}$, se estabiliza el compuesto numerado como 58, correspondiente a $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$.

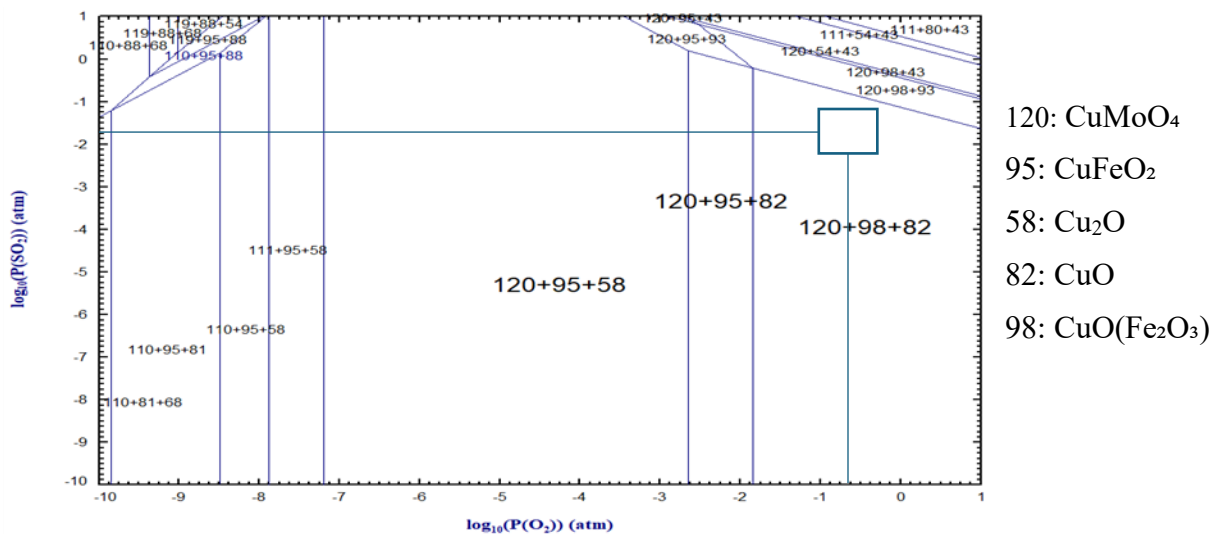


Figura 10. Diagrama de estabilidad de fases Cu-Fe-Mo-O-S a 820 °C (Elaboración propia con base de datos FactSage 8.3).

El análisis de estabilidad de las fases en el sistema Cu-Fe-Mo-S-O revela que, bajo condiciones oxidantes, el molibdeno tiende a formar fases sólidas asociadas al cobre, principalmente como molibdato de cobre $\text{CuMoO}_{4(s)}$ o como trióxido de molibdeno $\text{MoO}_{3(s)}$. Estas fases quedan retenidas en el producto sólido durante el proceso. Sin embargo, en condiciones controladas, el $\text{MoO}_{3(s)}$ podría aprovecharse mediante su sublimación a temperaturas superiores a 650 °C, permitiendo su volatilización selectiva.

En la Figura 11, se observan las reacciones y su viabilidad termodinámica de los compuestos 120, 98 y 95, donde se puede observar que la reacción del $\text{CuMoO}_{4(s)}$ corresponde a la más espontánea y, por

otra parte, todas las reacciones son factibles en un rango amplio de temperatura, las cuales corresponden a las reacciones (19), (20) y (21), presentadas a continuación:

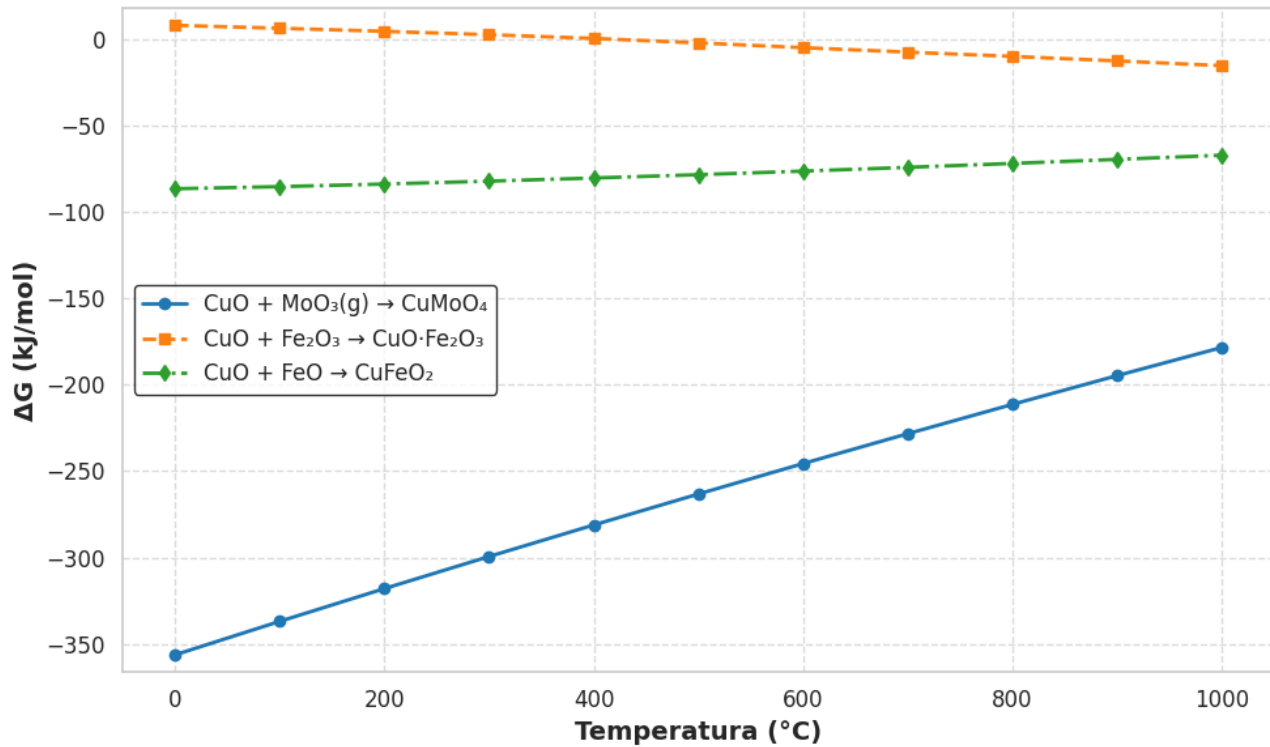
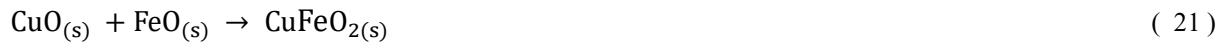


Figura 11. Diagrama de Ellingham de la formación de fases en sistema Cu-Fe-S-O-Mo (Elaboración propia con base de datos FactSage).

En conclusión, desde el punto de vista termodinámico, el molibdeno tiende a permanecer fijado en la calcina en forma de molibdato de cobre.

4 Desarrollo experimental

La presente memoria tiene como objetivo estudiar el proceso de volatilización de arsénico, molibdeno y azufre, contenidos en un concentrado de cobre, cuando son expuesto a una condición oxidante. El estudio se enfoca en analizar cómo varían las concentraciones en la calcina, de As, Mo S, en función de variables claves, tales como la temperatura, el tiempo de experimentación, cantidad de $O_{2(g)}$ y el tipo concentrado.

Para asegurar la precisión y confiabilidad del análisis, se desarrolló un procedimiento experimental replicable que incluye pruebas de laboratorio, destinadas a ajustar y validar los parámetros experimentales.

Es importante destacar que, a pesar de que el enfoque de la investigación se base en la volatilización de arsénico y molibdeno, resulta relevante presentar el comportamiento del azufre bajo las condiciones de operación propuestas, ya que, corresponde a un elemento fundamental en los concentrados de cobre.

4.1 Diseño experimental

El diseño experimental planteado definió como variables de estudio a: (i) La temperatura, (ii) el tiempo de experimentación (iii) la concentración de oxígeno y (iv) el tipo de concentrado.

El estudio se dividió en dos campañas experimentales. La primera tuvo como finalidad estudiar el comportamiento en la volatilización de As, Mo y S a diferentes concentrados de cobre cuando son expuestos a una condición de oxidación a muerte. La segunda se enfocó en evaluar la cinética de volatilización de As, Mo y S en un concentrado específico.

4.1.1 Diseño experimental campaña 1

Si bien el estudio termodinámico establece que tanto el As como el Mo debieron ser retenidos en la calcina, de acuerdo con los diagramas presentados en el capítulo anterior, que representan el resultado de las interacciones heterogéneas entre partículas de concentrado, los óxidos formados y la atmósfera del reactor, hay evidencias experimentales que existe una volatilización parcial de estos elementos. La explicación se debe establecer analizando equilibrios locales en las burbujas de gas que se producen en condiciones transientes, favoreciendo la volatilización del As y posiblemente del Mo.

En la Campaña 1, se analizó el efecto de la temperatura y el tipo de concentrado sobre la volatilización de As, Mo y S. Como variables de estudio se consideraron dos temperaturas y tres concentrados de cobre realizando un total de 6 pruebas. El diseño experimental de la campaña 1 se representa en la Tabla 1.

Tabla 1. Diseño experimental campaña 1.

Tipo de Concentrado	Temperatura, °C
Concentrado 1	780-820
Concentrado 2	780-820
Concentrado 3	780-820

Por otro lado, la Tabla 2 presenta los parámetros de operación definidos para el desarrollo de todas las pruebas. Durante la etapa de calentamiento del reactor, se emplea un flujo de nitrógeno de 3 L/min con el propósito de generar una atmósfera inerte. Para el cálculo del flujo de aire, se establece un periodo de inyección de 1 hora, ajustando el caudal en 0.5 L/min con el objetivo de alcanzar la cantidad estequiométrica de oxígeno requerida en ese intervalo. Finalmente, se decide operar con oxígeno por sobre el estequiométrico, extendiendo el tiempo de experimentación a 1.5 horas, con el fin de favorecer una oxidación completa de los sulfuros presentes en el concentrado.

Tabla 2. Parámetros operacionales campaña 1.

Parámetros	Valores
Flujo aire suministrado, L/min	0.5
Flujo N _{2(g)} suministrado, L/min	2.5
Flujo gas total suministrado, L/min	3.0
Tiempo de experimentación, h	1.5
Masa concentrado, g	20
Dimensionamiento navecilla, mm x mm x mm	23 x 93 x 11

4.1.2 Diseño experimental campaña 2

El diseño experimental de la campaña 2 se desarrolló con el objetivo de estudiar la cinética de volatilización de arsénico, molibdeno y azufre. Para ello, se seleccionó el concentrado 1, dado que presenta el mayor contenido de arsénico y el segundo mayor en molibdeno, lo que lo convierte en un material apropiado para el análisis. La Tabla 3 presenta el diseño experimental y la tabla 4 resume los parámetros operacionales definidos para esta campaña.

Tabla 3. Diseño experimental campaña 2.

Tipo de concentrado	Tiempo, hr
Concentrado 1	1.5 / 3 / 5 / 9

Tabla 4. Parámetros operacionales campaña 2.

Parámetros	Valores
Flujo aire suministrado, L/min	0.5
Flujo N _{2(g)} suministrado, L/min	2.5
Flujo gas total suministrado, L/min	3.0
Temperatura, °C	820
Masa concentrado, g	20
Dimensionamiento Navecilla, mm x mm x mm	23 x 93 x 11

La prueba realizada en la campaña 1 con un tiempo de experimentación de 1.5 horas a 820 °C se incorporó como resultado en esta campaña, completando así la matriz experimental de tiempos definidos para el estudio cinético.

4.2 Caracterización de los concentrados 1, 2 y 3

Los concentrados utilizados en las pruebas experimentales son de procedencia nacional y su composición elemental se muestra en la tabla 5.

Tabla 5. Concentración de los elementos de interés en los concentrados.

Concentrado	% Cu	% S	% Fe	% As	%Mo
1	34.0	31.3	19.8	0.690	0.085
2	29.6	29.70	20.2	0.300	0.183
3	27.3	26.00	25.2	0.226	0.081

En la Figura 12 se aprecia la distribución mineralógica de los concentrados evaluados. El concentrado 1 presenta la mineralogía más diversa y compleja, con una significativa presencia de sulfuros como pirita, bornita y covelina, además de enargita, mineral que contiene arsénico y representa un desafío adicional durante la tostación. Esta diversidad sugiere un mayor grado de dificultad tanto en el control de impurezas como en la gestión de emisiones. Por lo tanto, el concentrado 1 se identifica como el más crítico desde el punto de vista del comportamiento en procesos de tostación, debido a la presencia de especies que favorecen la volatilización, en particular compuestos arsenicales.

El concentrado 2, en cambio, se caracteriza por una marcada presencia de calcopirita como mineral dominante, lo que indica una composición más simple y con mayor potencial de recuperación de cobre a partir de una sola fase mineralógica. Por su parte, el concentrado 3 muestra una composición

intermedia, dominada por tres sulfuros de cobre y hierro, la pirita, bornita y calcopirita, lo que sugiere una menor complejidad operativa en comparación con el concentrado 1. En conjunto, esta caracterización mineralógica permite anticipar comportamientos diferenciados frente al proceso de tostación.

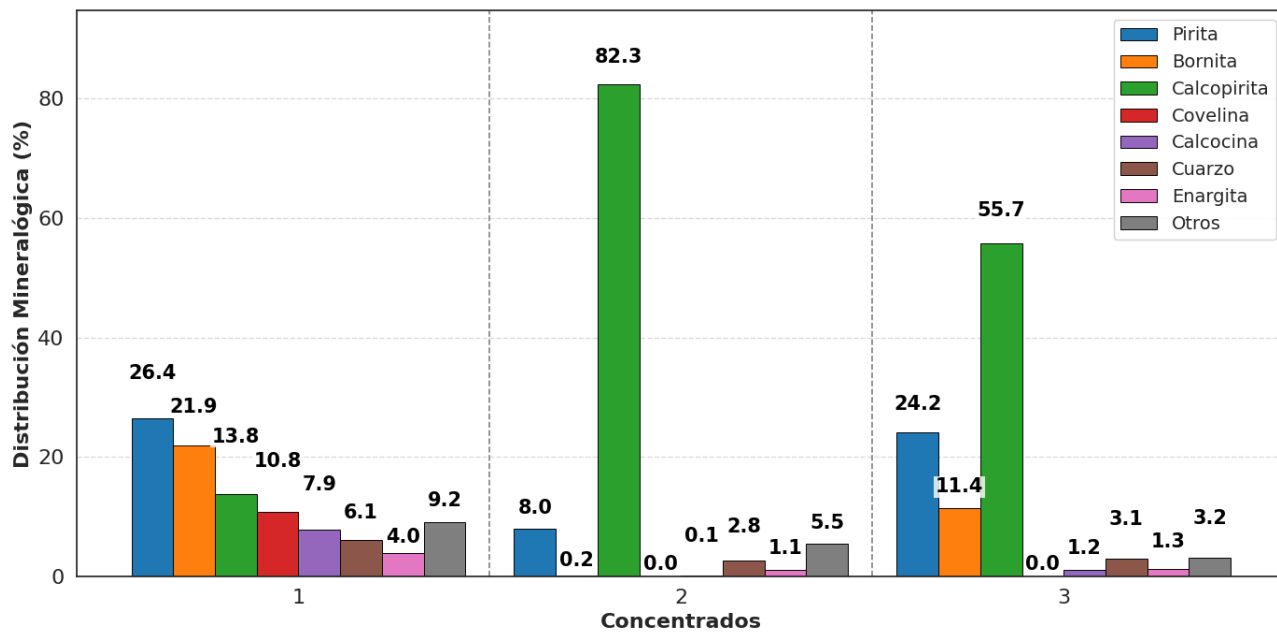


Figura 12. Distribución mineralógica de los concentrados 1, 2 y 3. (QEMSCAN).

5 Montaje y equipamiento

El diseño experimental propuesto se desarrolló utilizando un montaje experimental compuesto de un horno de alta temperatura y un sistema de inyección de gases.

El horno de alta temperatura corresponde a un horno horizontal Lindberg Tube 1500 HD 54233 (Figura 13), calefaccionado eléctricamente con resistencias eléctricas de carburo de silicio, que permiten alcanzar temperaturas de hasta 1500 °C con una distribución térmica uniforme. El control de temperatura del horno utiliza un controlador de temperatura programable marca Novus N1200, el cual está conectado a una termocupla de control (Tc) tipo K ubicada en la zona de las resistencias del horno. Además, para monitorear de manera precisa la temperatura al interior del horno, se utiliza una termocupla indicadora (Ti) tipo K la cual, está conectada a un indicador con pantalla digital. La termocupla (Ti) proporciona mediciones en línea y asegura que la temperatura al interior, específicamente, en la zona donde se encuentra posicionada la navecilla con el concentrado, se mantenga dentro de los rangos deseados durante el tiempo que dura el experimento.

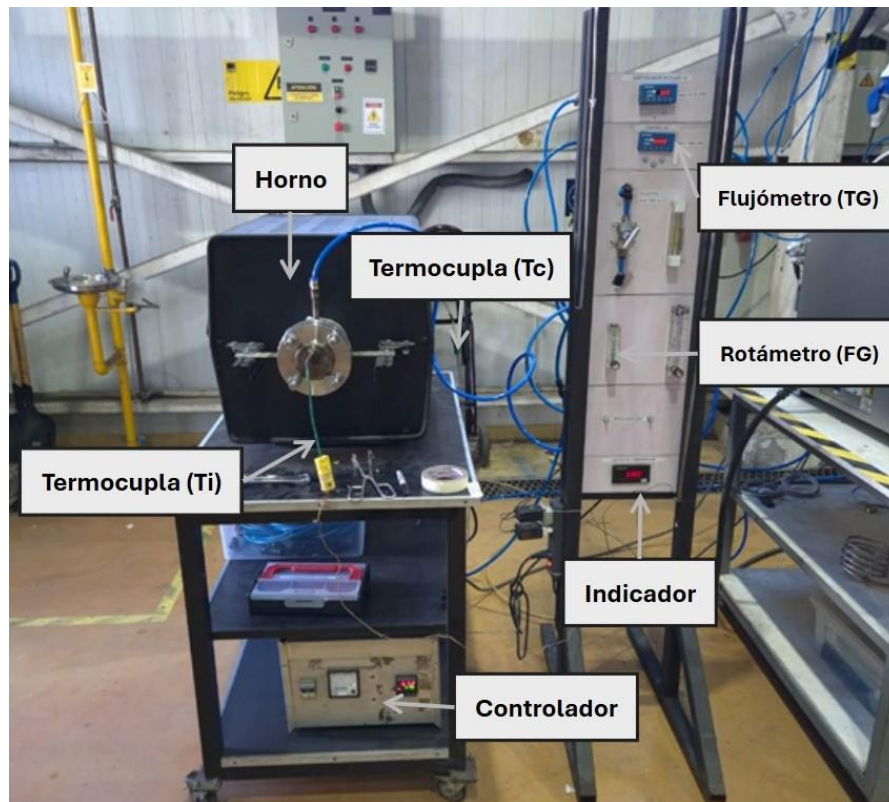


Figura 13. Horno Horizontal Lindberg Tube 1500 HD 54233.

Los gases utilizados fueron aire y nitrógeno, ambos en formato comprimido (bombonas) (Figura 14). Para controlar la inyección de aire se utilizó un rotámetro (FG) tipo flotador de 0-5 L/min con una sensibilidad unitaria, mientras que para la inyección de nitrógeno se utilizó un flujómetro másico digital (TG) de 0-15 L/min y una sensibilidad de hasta 2 decimales. Ambos gases, son mezclados para generar la proporción de $O_{2(g)}$ necesaria para la reacción de oxidación.

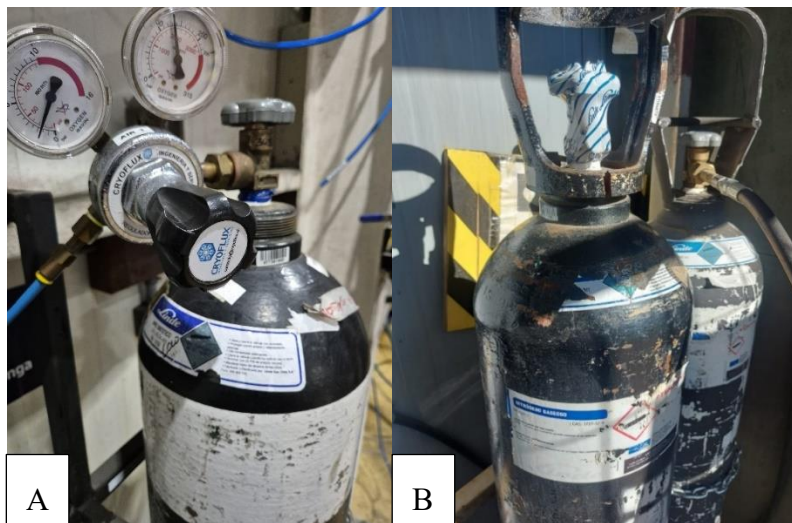


Figura 14. Bombona de aire (A) y Nitrógeno (B).

Los gases producidos por la reacción química, principalmente, dióxido de azufre, son tratados en una planta de tratamiento con NaOH para producir sulfato de sodio ($Na_2SO_{4(s)}$), compuesto estable que permite su disposición final. En la Figura 15 se presenta un esquema del montaje experimental.

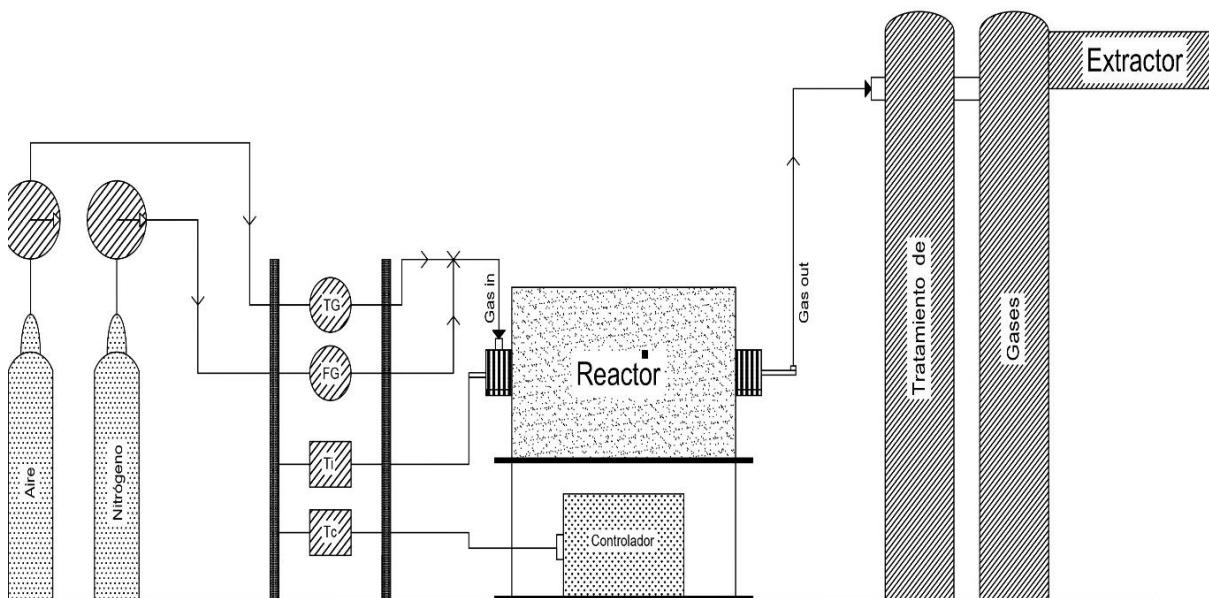


Figura 15. Esquema montaje experimental.

6 Resultados y Discusiones

Este capítulo presenta los resultados obtenidos de ambas campañas con el objetivo de discutir la volatilización de As, Mo y S. Adicionalmente, se presenta un análisis de pérdida de masa con el objetivo de verificar la extensión de las reacciones de oxidación.

6.1 Campaña 1: Respuesta a la volatilización en función del concentrado y temperatura

A partir de un balance de masa se determinó la pérdida de masa teórica para los concentrados, considerando una tostación completa de las especies sulfuradas hasta sus óxidos más estables. El modelo asume la formación de tenorita, hematita y $\text{SO}_{2(g)}$, junto con la volatilización del arsénico como $\text{As}_4\text{O}_{6(g)}$ y la fijación del molibdeno como $\text{MoO}_{3(s)}$. Los minerales mayoritarios, que por ende presentan el mayor aporte a la pérdida de masa en los tres concentrados corresponden a la piritita (33,4 %), la bornita (4,83 %), la calcopirita (13,2 %) y la covelina (16,8 %), lo que refleja su influencia en el comportamiento global durante la tostación. Además, se consideraron otras especies mineralógicas secundarias, categorizadas como "otros", las cuales también podrían contribuir a la pérdida de masa global. Las reacciones de tostación utilizadas en este balance corresponden a las representadas en el capítulo 3, Figura 4.

La pérdida de masa teórica, pérdida de masa real y error porcentual absoluto entre estos 2 últimos, se presenta en la tabla 6.

Tabla 6. Pérdidas de masa teórica, real y error relativo porcentual en los diferentes concentrados.

Concentrado	Pérdida de masa teórica, %	Pérdida masa real 780 °C, %	Pérdida masa real 820 °C, %	Error relativo 780 °C, %	Error relativo 820 °C, %
1	15.47	10.35	12.86	33.10	16.87
2	14.22	10.50	12.21	26.16	14.14
3	20.53	17.65	21.31	14.03	3.80

Los resultados experimentales (Figura 16) reflejan una coherencia con el resultado teórico, demostrando a priori que, la oxidación fue completa. En particular, el concentrado 3, en términos de la pérdida de masa teórica, registra la mayor pérdida de masa a 820 °C alcanzando un 21.31 %, valor ligeramente superior al teórico con un error porcentual cercano al 4 %. Por otro lado, los concentrados 1 y 2 sin importar la temperatura, lograron pérdidas de masa similares, un comportamiento acorde a

la pérdida de masa teórica, sin embargo, el error porcentual fue superior al 30 % para el caso del concentrado 1, mientras que el concentrado 2 posee un error porcentual bajo el 30 %.

El efecto de la temperatura también se ve reflejado en la pérdida de masa experimental, observándose una relación directamente proporcional entre la temperatura y la pérdida de masa, donde los coeficientes de proporcionalidad son 2.51, 1.71 y 3.66 para los concentrados 1, 2 y 3 respectivamente, es decir, el concentrado 3 tiene la mayor tasa en la pérdida de masa. Este comportamiento respalda la decisión de emplear un mayor tiempo de experimentación en el diseño experimental, el cual se fijó finalmente en 1.5 horas, es decir, 0.5 horas más que el tiempo requerido para alcanzar la cantidad estequiométrica de oxígeno. Este fenómeno podría explicarse por su composición mineralógica, donde los concentrados 2 y 3 poseen un predominio en calcopirita, mineral que al oxidarse genera una pérdida de peso teórica de 14 %. A altas temperaturas (800-900 °C), la calcopirita tiende a oxidarse completamente, generando tenorita, hematita y liberando el azufre, pero a temperaturas más bajas, su oxidación puede ser incompleta, lo que explicaría la mayor pérdida de masa observada en los concentrados a 820 °C [30].

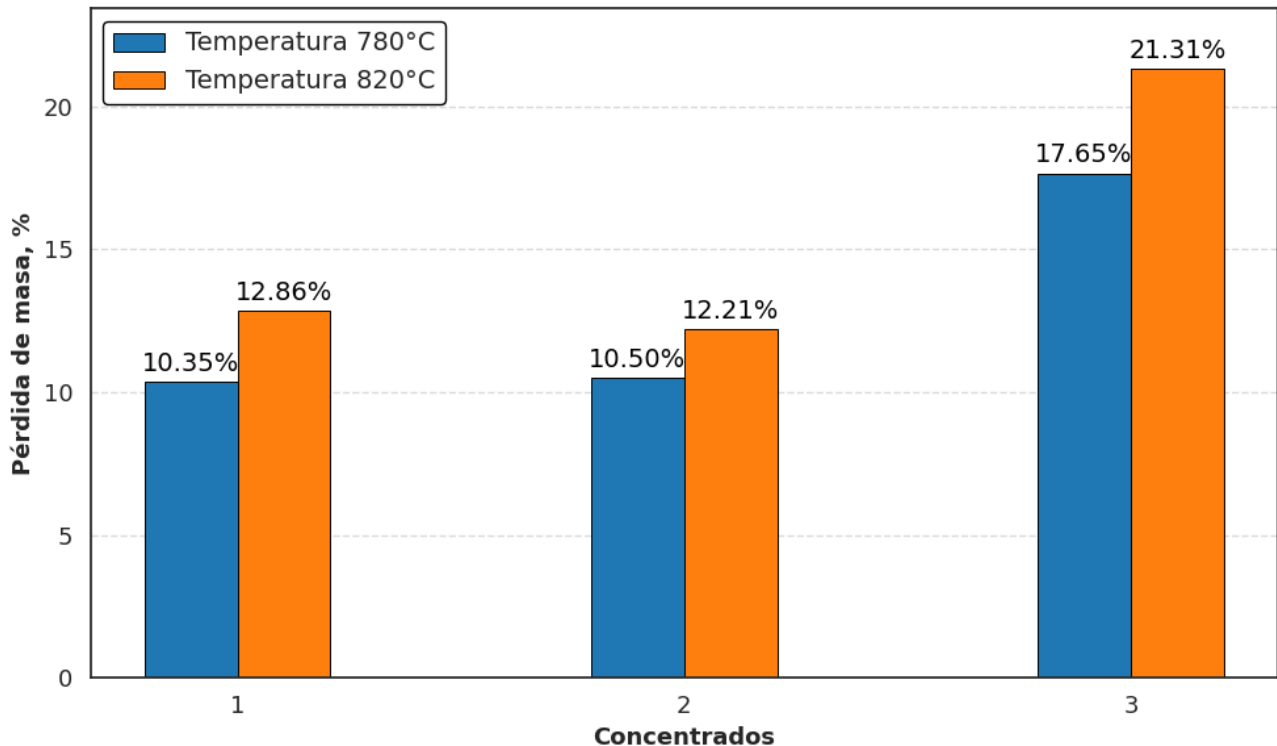


Figura 16. Pérdidas de masa teóricas en los diferentes concentrados, 780°C y 820 °C. (Campaña I).

En la Figura 17, se presenta la variación en la concentración de los elementos azufre, arsénico y molibdeno en los tres diferentes concentrados de cobre sometidos a 780 y 820 °C. Este análisis muestra la eficiencia del proceso en la eliminación de impurezas y la estabilidad de los elementos de interés.

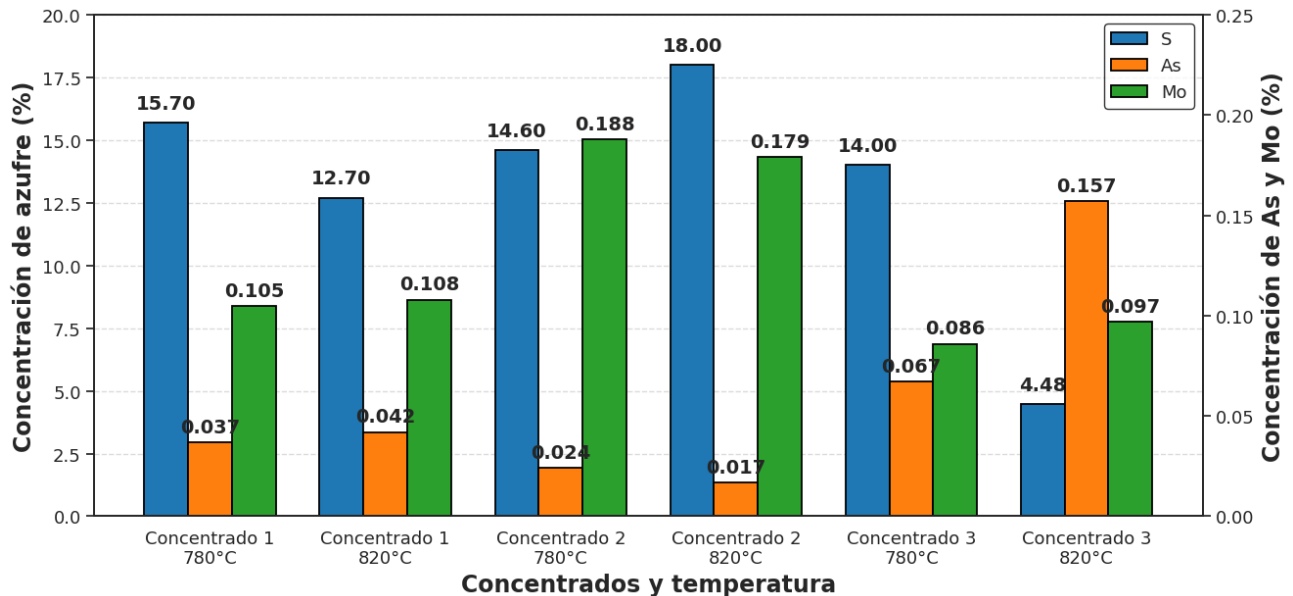


Figura 17. Concentración de elementos de interés en las calcinas, en función de los concentrados a 780 y 820 °C. (Campaña I).

A partir de la Figura, se pueden extraer las siguientes conclusiones sobre el comportamiento de los elementos en estudio:

Eliminación del azufre: Se observa una reducción progresiva de la concentración de azufre al aumentar la temperatura en los concentrados 1 y 3, siendo este último el que alcanza la mayor remoción (86.5 %). Por el contrario, el concentrado 2 presenta un comportamiento opuesto, con un incremento en la concentración de azufre desde 14.6 % hasta 18 %. Esta tendencia difiere de la observada en los demás concentrados, donde el aumento de temperatura favorece la remoción del azufre.

La principal diferencia entre el concentrado 2 y los demás radica en su composición mineralógica, caracterizada por un predominio de calcopirita (82.3 %). Esto sugiere que, en este caso, las condiciones promueven la formación de sulfatos. Estos compuestos son estables bajo condiciones de bajas presiones de oxígeno y altas presiones de SO₂, las cuales se presentan al inicio del experimento cuando la mayor parte del O_{2(g)} reacciona con la muestra.

Comportamiento del arsénico: La concentración de arsénico muestra que en los concentrados 1 y 2, prácticamente no influye la temperatura, ya que la diferencia en los valores es de un par de centésimas. En cambio, en el concentrado 3, que posee el menor porcentaje inicial de arsénico (0.226 %), se observa claramente una relación directa entre la temperatura y la concentración de arsénico, la cual aumenta de 0.067 % a 0.157 %, siendo este último el valor más alto en comparación con los demás concentrados. Esto indica una clara fijación de arsénico en el concentrado 3 a 820 °C.

Estabilidad del molibdeno: Prácticamente todos los valores de concentración aumentan con respecto al concentrado inicial, lo que concluye que, mientras las demás especies tienden a volatilizarse, el molibdeno se mantiene en su mayoría fijado en la calcina, tal como se concluye en los diagramas de estabilidad.

6.2 Campaña 2: Respuesta a la volatilización en función del tiempo de experimentación

En el estudio de la cinética de oxidación que se realizó con el concentrado 1, se obtuvieron los siguientes resultados. La pérdida de masa en la Figura 18 muestra que, a medida que aumenta el tiempo de experimentación, la pérdida de masa del concentrado aumenta de manera progresiva, mostrando una tendencia creciente en función del tiempo. Esta pérdida se asocia directamente con la volatilización de azufre, y en menor medida, al arsénico. Específicamente, se observa que la mayor pérdida de masa ocurre en el intervalo comprendido entre 0 y 1.5 horas, indicando que la mayor parte de la reacción ocurre en una etapa temprana de oxidación.

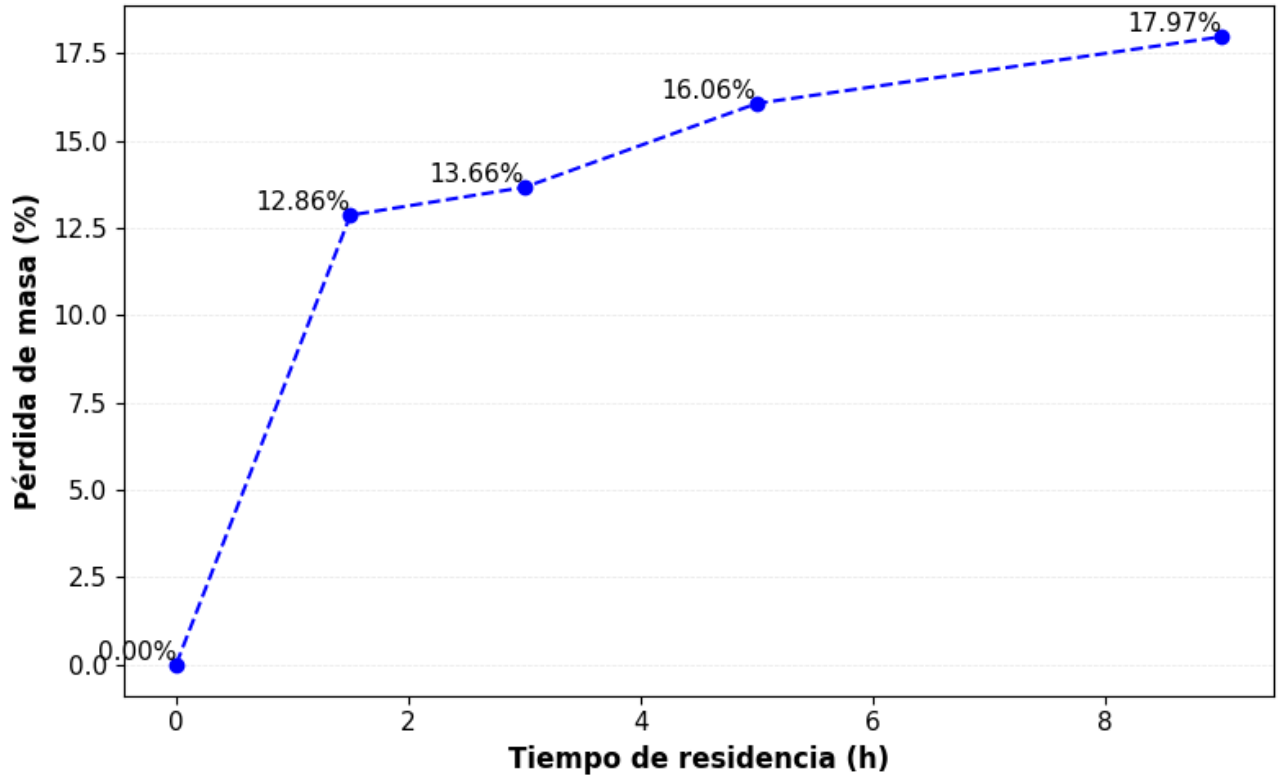


Figura 18. Pérdidas de masa en calcina, en función del tiempo de experimentación a 820°C. (Campaña 2).

El comportamiento de la concentración y volatilización de As y Mo en la calcina se presentan en las Figuras 19, 20 y 21. Estas curvas permiten analizar el comportamiento de cada elemento, permitiendo comparar directamente la volatilización y fijación de estos elementos en la calcina a lo largo de la oxidación. Además, se agrega el comportamiento del S como manera de completar este análisis.

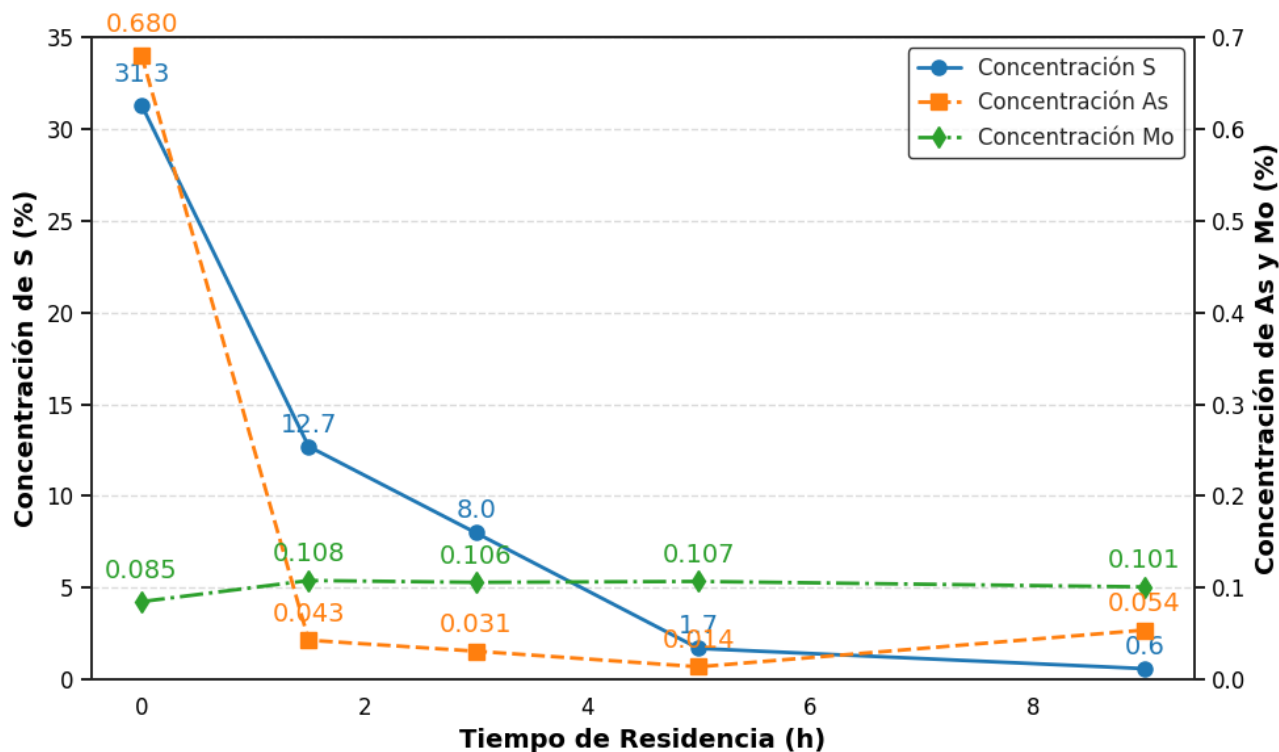


Figura 19. Concentración de Azufre, Arsénico y Molibdeno en función del tiempo de experimentación en la calcina a 820°C. (Campaña II).

La Figura 19 presenta la evolución de las concentraciones residuales de estos elementos, evidenciando una disminución abrupta del arsénico, cuya concentración se reduce casi por completo a las 1.5 horas, mientras que la disminución del azufre es más gradual, alcanzando un valor mínimo de 0.6 %. Además, se incorpora el comportamiento del molibdeno, cuya concentración se mantiene prácticamente constante a lo largo de todo el intervalo de tiempo evaluado.

La Figura 20 muestra la evolución de la masa volatilizada de azufre y arsénico en función del tiempo de experimentación, durante el proceso de tostación, donde el azufre presenta una tendencia creciente con el tiempo, alcanzando su valor máximo en torno a las 9 horas, lo que indica que la tostación favorece progresivamente la eliminación del azufre en forma de $\text{SO}_{2(g)}$, alcanzando una volatilización del 98.3 %. Este comportamiento es consistente con la oxidación de minerales sulfurados como la calcopirita, donde el azufre se libera en forma gaseosa a medida que avanza la reacción. En contraste, la masa de arsénico se volatiliza un 94.5 % en 1.5 horas de experimenta. Esto sugiere que el arsénico se elimina preferentemente en las etapas iniciales del tratamiento, posiblemente como $\text{As}_4\text{O}_6(g)$, y que el resto del elemento podría quedar fijado en fases más estables o no volátiles. Estos resultados evidencian la relevancia del tiempo de experimentación como un parámetro operativo clave, dado que influye directamente en la remoción de azufre (S) y arsénico (As). Mientras que el azufre requiere

tiempos más prolongados para alcanzar niveles de eliminación eficientes (lo que representa una limitación para el proceso) el arsénico muestra un comportamiento más favorable, volatilizándose en intervalos de tiempo más cortos. Esto sugiere que el control cinético de la etapa está principalmente condicionado por la velocidad de eliminación del azufre. Cabe destacar que el molibdeno no se incluye en la Figura 20, ya que su comportamiento se analiza de forma individual, debido a que los resultados obtenidos requieren una observación particular.

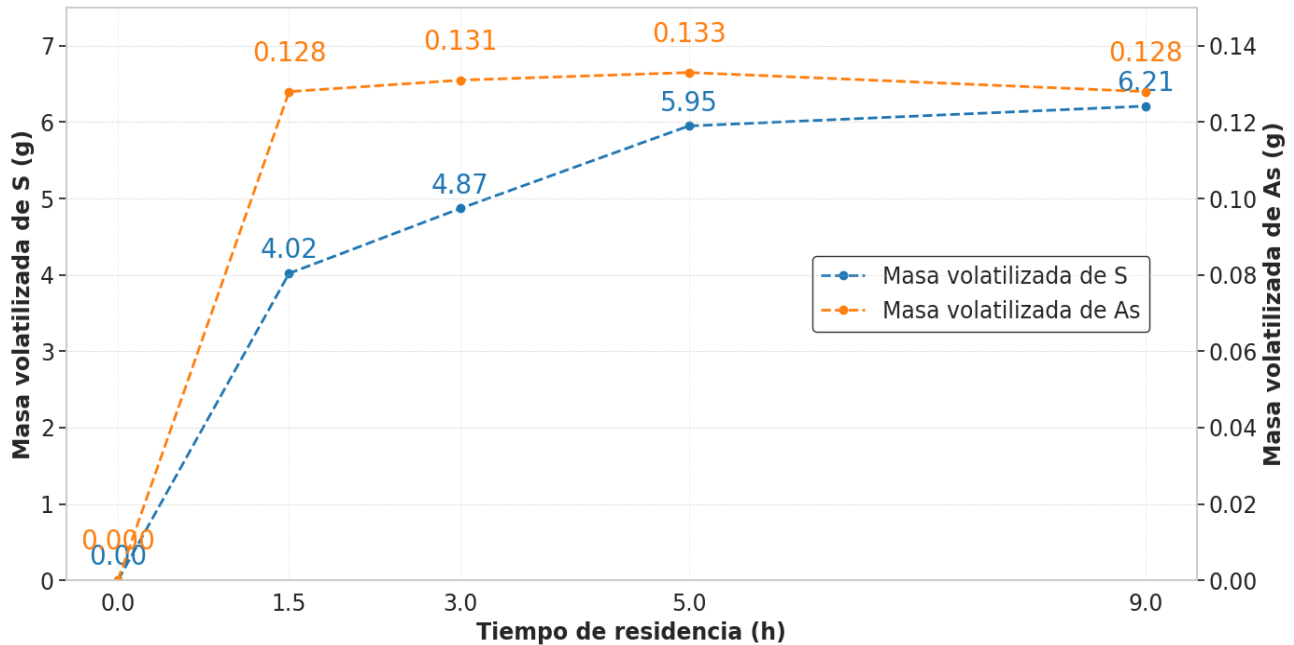


Figura 20. Masa volatilizada de Azufre y Arsénico, en función del tiempo de experimentación en la calcina a 820°C. (Campaña II).

Ahora, el comportamiento del molibdeno se evaluó mediante el seguimiento de su masa final (masa F.) y su concentración relativa en la calcina. La Figura 21 correspondiente, ilustra la evolución de estas variables en función del tiempo de experimentación, donde se observa un incremento en la concentración de Mo a las 1.5 horas. Este fenómeno se explica por la volatilización de otras especies, como el azufre o arsénico, mientras el molibdeno permanece fijo en la calcina. Posteriormente, su concentración experimenta una ligera disminución con el tiempo.

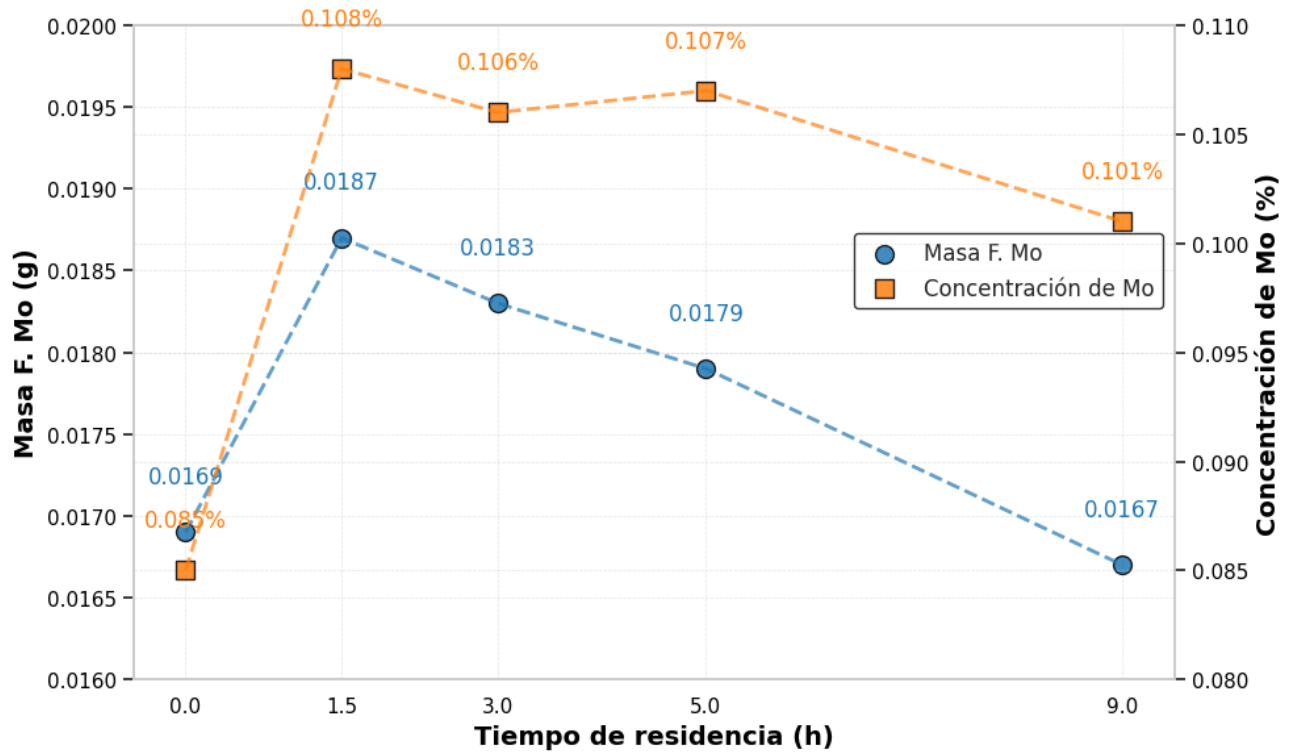


Figura 21. Masa volatilizada y concentración de Molibdeno en función del tiempo de experimentación a 820°C. (Campaña II).

Por otro lado, se registra un incremento en la masa final, de 0,0169 g a 0,0187 g. Dado que, el molibdeno es un elemento traza, el error analítico de análisis FRX empleado, queda expuesto. Por lo tanto, el resultado no es concluyente y se recomienda un análisis más detallado para aclarar el comportamiento.

El siguiente gráfico ilustrado en la Figura 22, muestra el error relativo entre la concentración de Mo informada por el laboratorio y la concentración de Mo fijo, bajo la suposición de que todo el molibdeno presente en el concentrado permanece en la calcina. Se observa que este error es del 9.69 % a las 1.5 h, disminuyendo progresivamente con el tiempo hasta alcanzar un valor negativo de -2.60 % a las 9 h. Además, podría indicar que, a pesar del error registrado en los tiempos de experimentación más cortos, sí se estaría produciendo una leve remoción de molibdeno en el proceso, ya que queda en evidencia la tendencia en la disminución del error, así como en los valores de la masa final.

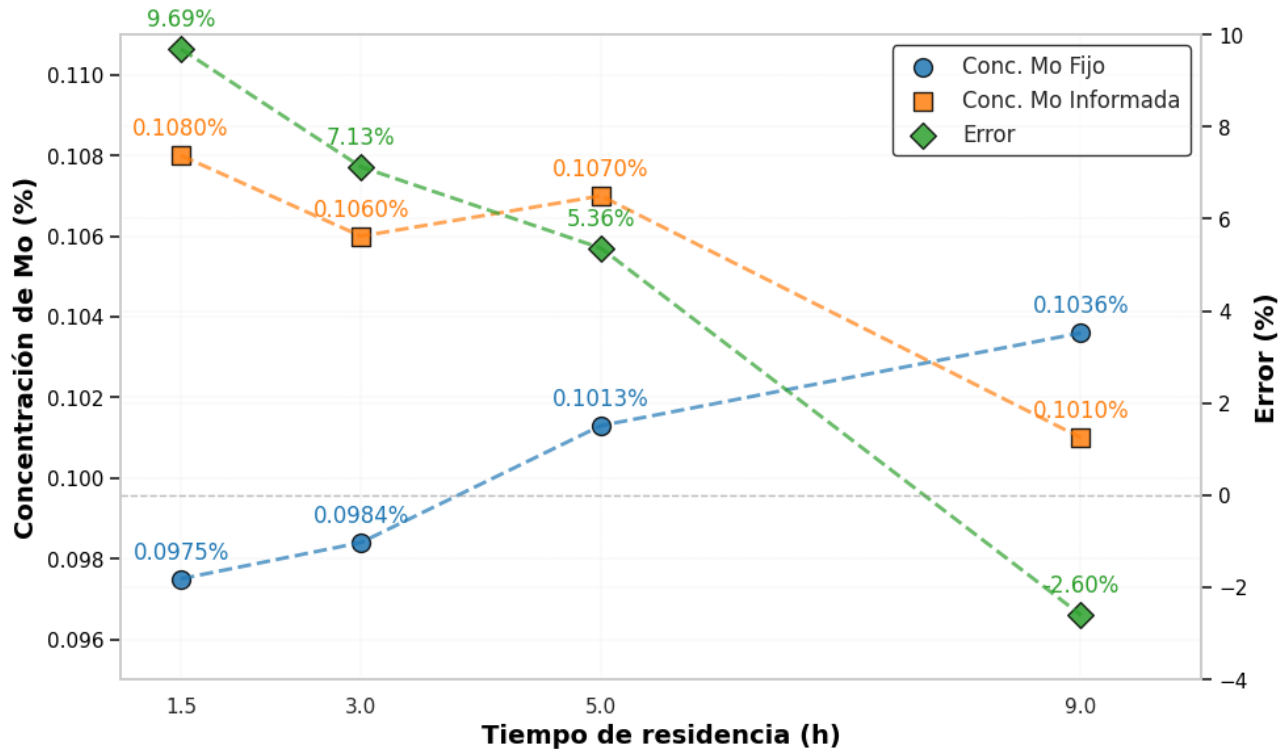


Figura 22. Error relativo entre la concentración de molibdeno fija y la informada en el análisis a 820 °C. (Campaña II).

La tendencia analizada en la Figura 22, sugiere que el Mo se volatiliza lentamente a mayores tiempos de residencia. A pesar de las elevadas temperaturas empleadas en el proceso (muy por encima del punto de sublimación del $\text{MoO}_3(s)$), no se evidenció una tendencia clara a su volatilización, lo cual indica que no se forma dicho compuesto.

Con el objetivo de identificar el tipo de asociación mineral con la que el molibdeno se encuentra fijo en la calcina oxidada, se presenta a continuación un capítulo orientado a identificar estas fases minerales aplicando un análisis de microscopía óptica de barrido (SEM-EDS) complementado con un análisis termodinámico y estudios reportados en investigaciones científicas.

7 Estudio de molibdeno en calcina: Aplicación SEM-EDS

Tras una revisión bibliográfica orientada a los compuestos de molibdeno que podrían formarse en la calcina oxidada, tal como se concluyó en el análisis termodinámico del capítulo 3.3, se considera altamente probable que exista fijación de molibdeno en una calcina oxidada, ya sea como $\text{MoO}_3(\text{s})$ [31] o como $\text{CuMoO}_4(\text{s})$ [32]. Con esta información, se realizó un análisis SEM, con el objetivo de identificar morfológicamente partículas compatibles con estos compuestos. Para ello, se compararon las características reportadas en la literatura con las observadas en las imágenes obtenidas, evaluando la presencia de estructuras que pudieran corresponder a dichas fases.

La técnica SEM permite examinar la superficie de las muestras con alta resolución, utilizando un haz de electrones que barre el material y genera señales como electrones retro dispersados y rayos X característicos. Estas señales son recolectadas y procesadas para formar imágenes detalladas y obtener información composicional mediante espectroscopía de dispersión de energía (EDS), lo cual es fundamental para la identificación de fases ricas en molibdeno.

Es técnicamente viable detectar molibdeno mediante SEM-EDS incluso cuando se encuentra en concentraciones del orden de 0.1 % en peso [33], aunque es necesario considerar ciertos factores que influyen en su detectabilidad. El Mo posee un número atómico relativamente alto ($Z=42$), lo que favorece la generación de señales EDS intensas y fácilmente detectables. Además, el límite de detección típico del sistema EDS para elementos pesados como el Mo se encuentra en el rango de 0.1 % a 0.2 % en peso. Por lo tanto, teniendo lo anterior en consideración se realizó un análisis SEM-EDS en muestras de las calcinas oxidadas obtenidas a partir del concentrado 1, con el objetivo de identificar la asociación mineral del molibdeno fijado en las calcinas. Específicamente, se utilizaron las muestras obtenidas a tiempos de experimentación de 1.5 y 9 horas a la temperatura de trabajo de 820 °C. Para cada muestra se preparó una briqueta perfectamente pulida y libre de contaminantes o recubrimientos que pueden interferir con la detección de señales elementales débiles.

En la Figura 23 se presentan las briquetas preparadas para el análisis SEM, en las cuales se identificaron dos zonas marcadas arbitrariamente como puntos de referencia espacial: una encerrada en un círculo rojo y la otra en un círculo amarillo. Estas áreas fueron seleccionadas para facilitar la localización e identificación de regiones potencialmente enriquecidas en molibdeno. El análisis se enfocó particularmente en las burbujas presentes (formación intrínseca del proceso de fabricación de

la briqueta), ya que su morfología y distribución permiten establecer una referencia espacial clara dentro de la muestra.

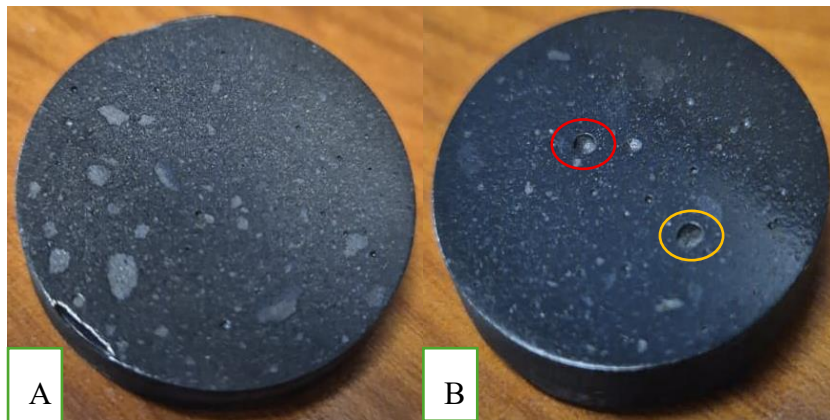


Figura 23. Briquetas analizadas con técnica SEM de calcina oxidada proveniente de concentrado 1 a diferentes tiempos de experimentación, A) 1.5, y B) 9 horas.

Ambas briquetas fueron analizadas mediante microscopía óptica (previo al análisis SEM) utilizando aumentos de x5, x10, x20 y x50, correspondientes a campos de visión aproximados de 0.4, 0.2, 0.1 y 0.05 mm respectivamente.

Posteriormente, al realizar el análisis SEM sobre la briqueta (A), no se logró identificar molibdeno debido a que la muestra respectiva poseía un contenido de Azufre del 12 % en peso, el cual genera superposición de picos en el espectro con el molibdeno limitando la posibilidad de identificarlo en la muestra.

El análisis sobre la briqueta (B), que contenía un 0.6 % de azufre en peso, fue satisfactorio y sus resultados se presentan a continuación.

7.1 Resultados

En la muestra analizada se detectaron 4 zonas con un alto contenido de Mo cuyos resultados se muestran a continuación:

- **Zona 1**

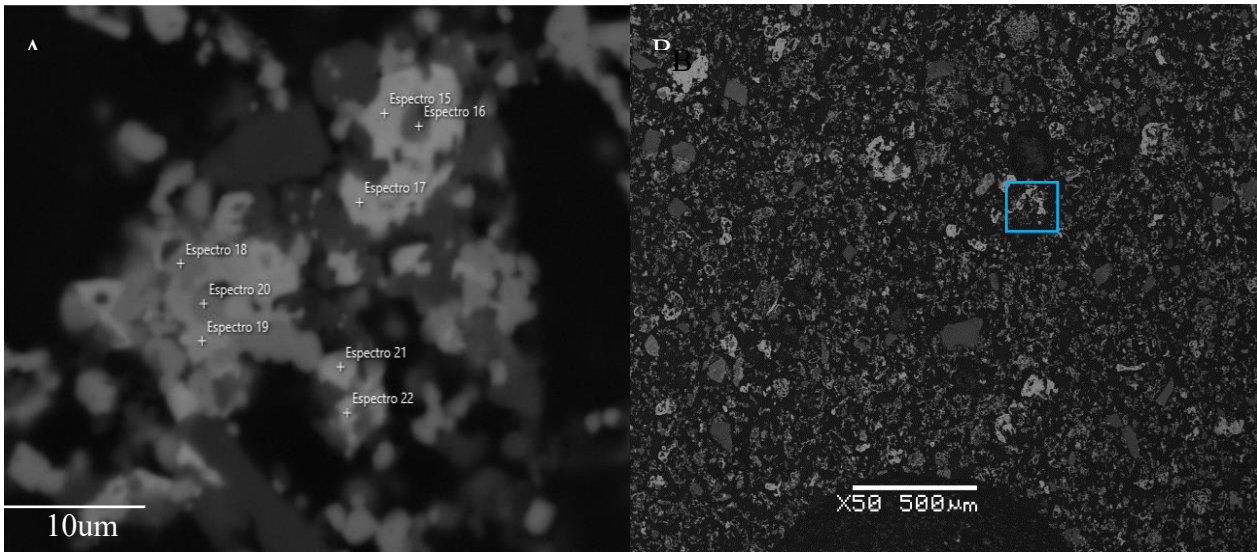


Figura 24. Zona 1 alta en Mo (A) vista microscópica, (B) vista macroscópica.

La Figura 24.A presenta un campo de visión de 10 μm aprox. en el que se identificó la presencia de molibdeno mediante espectroscopia de dispersión de energía (EDS) en áreas seleccionadas, conforme a las imágenes estratificadas (ver anexo, Figura 29). El análisis reveló una distribución heterogénea de fases, evidenciada por las variaciones de contraste en la escala de grises.

Por su parte, la Figura 24.B presenta una vista macroscópica de la briqueta, tomando como referencia la más pequeña y redondeada de las dos burbujas principales, previamente identificada en la Figura 23.B y resaltada con un círculo rojo. Esta burbuja, ubicada en la zona central inferior de la muestra, actúa como marcador espacial que permite localizar la región enriquecida en molibdeno, destacando la correspondencia entre la microestructura analizada y su posición dentro de la briqueta.

Se analizaron los espectros EDS que presentaban señal de molibdeno, cuantificando su contenido molar y ajustando las proporciones estequiométricas en función de los datos termodinámicos presentados en la Figura 28. Este ajuste se realiza considerando que el análisis SEM-EDS entrega la composición elemental en porcentaje en peso, por lo que, dichos valores fueron convertidos a cantidad de moles, tomando como base de cálculo 100 gramos. Posteriormente, estos moles se compararon con las especies químicas compatibles con los equilibrios termodinámicos esperados en el sistema. Este procedimiento permite establecer una correspondencia entre la composición elemental observada y las fases teóricamente estables, garantizando así la coherencia entre la caracterización experimental y las predicciones termodinámicas. Finalmente, se realizó un balance molar para cada espectro analizado.

Tabla 7. Datos de los espectros 15, 21 y 22 en zona 1.

	Elemento	Mo	O	Cu	Fe	Ca	Si	As	Al	K	Pb	Na
Espectro 15	% Masa	37.89	29.88	1.71	1.62	13.30	2.66	0.92	0.94	1.07	10.02	0.00
	Moles	0.40	1.87	0.03	0.03	0.33	0.19	0.01	0.03	0.03	0.05	0.00
Espectro 21	% Masa	21.70	36.93	1.22	1.72	7.21	18.08	0.41	3.40	3.25	5.35	0.72
	Moles	0.23	2.31	0.02	0.03	0.18	1.27	0.01	0.13	0.08	0.03	0.03
Espectro 22	% Masa	27.73	35.80	1.44	1.80	9.56	9.07	0.58	2.87	2.61	7.82	0.74
	Moles	0.29	2.24	0.02	0.03	0.24	0.64	0.01	0.11	0.07	0.04	0.03

La Tabla 6 describe el porcentaje en masa y contenido molar de cada elemento en los espectros que muestran presencia de Mo. En particular:

I. Espectro 15, 21 y 22

El ajuste estequiométrico basado en los contenidos molares de Mo, Ca, Pb y O reveló:

- Formación potencial de fases de CaMoO_4 y PbMoO_4 , evidenciada por la asociación espacial Mo-Ca-Pb observada en la imagen estratificada (ver anexo B.1 zona 1).
- La relación Cu/Fe coincide con patrones de ferrita no estequiométrica, respaldadas por análisis mineralógico comparativo.
- El Si detectado se atribuye a SiO_2

El espectro 15, 21 y 22 sugieren formación similar de CaMoO_4 y PbMoO_4 , manteniendo la correlación Cu/Fe observada anteriormente donde los demás elementos presentes no mostraron contribución significativa al balance general en ninguno de los espectros analizados.

▪ Zona 2

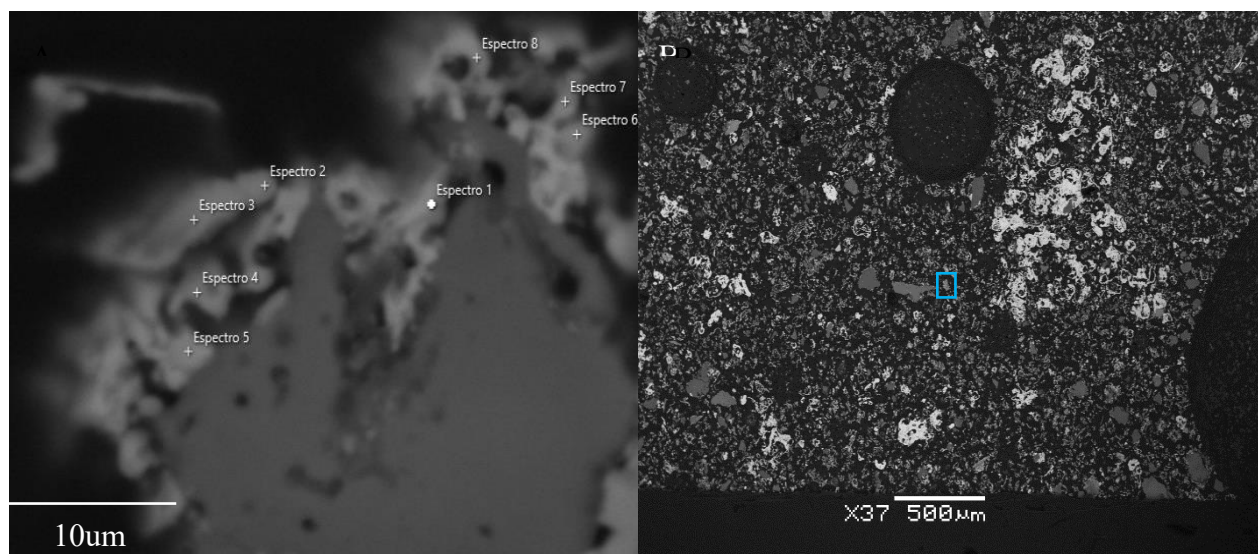


Figura 25. Zona 2 alta en Mo (A) vista microscópica, (B) vista macroscópica.

La Figura 25.A presenta un campo de visión de 10 μm aprox. y la Figura 25.B muestra una vista macroscópica de la briqueta, identificada en la Figura 23.B resaltada con un círculo rojo.

Tabla 8. Datos de los espectros 1, 4 y 5 en zona 2.

	Elementos	Mo	O	Cu	Fe	Si	Ca
Espectro 1	% Masa	24.26	40.70	15.44	1.83	4.20	13.64
	Moles	0.25	2.54	0.24	0.03	0.29	0.34
Espectro 4	% Masa	37.66	35.05	5.87	1.67	0.54	19.21
	Moles	0.39	2.19	0.09	0.03	0.04	0.48
Espectro 5	% Masa	15.82	31.73	39.04	1.72	0.00	11.69
	Moles	0.16	1.98	0.62	0.03	0.00	0.29

La Tabla 7 presenta el porcentaje en masa y contenido molar de cada elemento en los espectros que muestran presencia de Mo. En particular:

I. Espectro 1, 4 y 5

El ajuste estequiométrico basado en Mo, Ca y O mostró:

- Ausencia de asociación espacial significativa Mo-Ca en la imagen estratificada (ver anexo, Figura 30), se identifican moles de ambos, con predominio de Ca, lo que sugiere la formación de las fases CaMoO_4 y CaO .
- La relación Cu/Fe coincide con patrones de ferrita no estequiométrica, respaldadas por análisis mineralógico comparativo.

▪ Zona 3

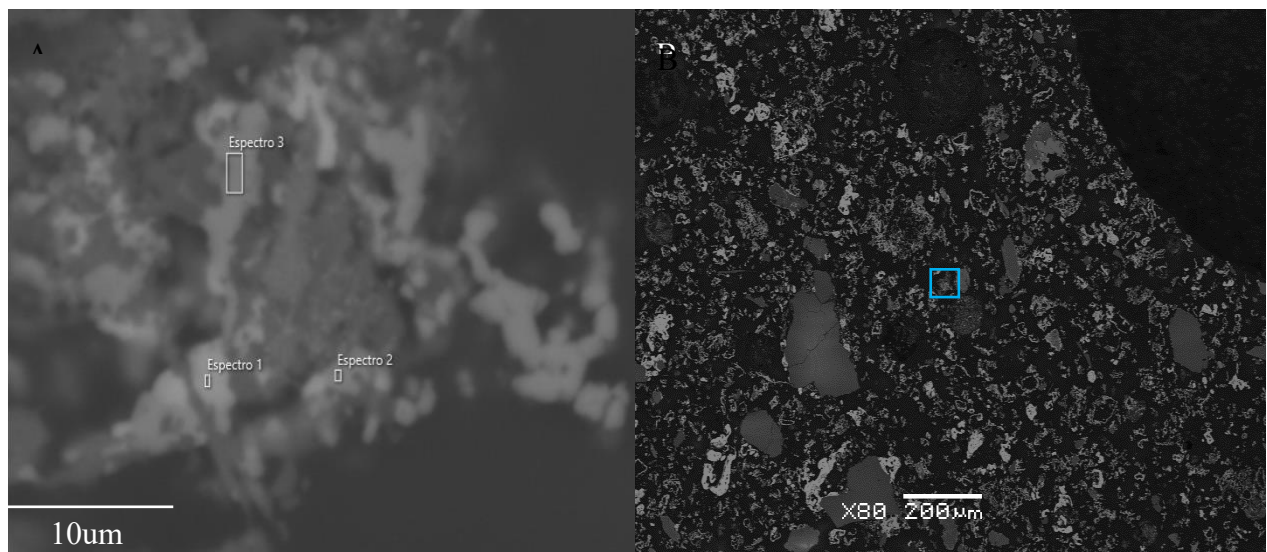


Figura 26. Zona 3 alta en Mo (A) vista microscópica, (B) vista macroscópica.

La Figura 26.A presenta un campo de visión de 10 μm aprox. y la Figura 26.B muestra una vista macroscópica de la briqueta, identificada en la Figura 23.B y resaltada con un círculo anaranjado.

Tabla 9. Datos del espectro 1 en zona 3.

	Elementos	Mo	O	Cu	Fe	Pb	Si	As	Ca
Espectro 1	% Masa	31.49	32.16	4.12	7.08	8.36	4.00	1.39	11.41
	Moles	0.33	2.01	0.06	0.13	0.04	0.28	0.02	0.28

La Tabla 8 presenta el porcentaje en masa y contenido molar de cada elemento en los espectros que muestran presencia de Mo. En particular:

El ajuste estequiométrico basado en Mo, Ca, Pb y O mostró:

- Asociación espacial significativa Mo-Pb (ver anexo, Figura 31), junto con un alto contenido de Ca, sugiriendo la formación de CaMoO_4 y PbMoO_4 .
- La relación Cu/Fe coincide con patrones de ferrita no estequiométrica, respaldadas por análisis mineralógico comparativo.

▪ **Zona 4**

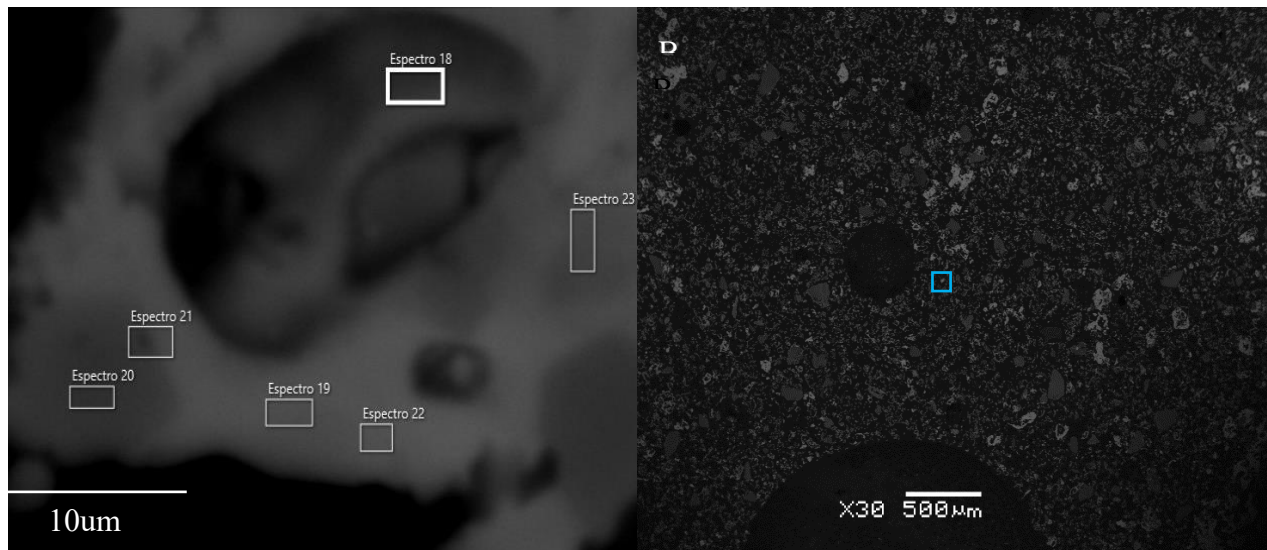


Figura 27. Zona 4 alta en Mo (A) vista microscópica, (B) vista macroscópica.

La Figura 27.A presenta un campo de visión de 10 μm aprox. y la Figura 27.B muestra una vista macroscópica de la briqueta, identificada en la Figura 23.B y resaltada con un círculo anaranjado.

Tabla 10. Datos del espectro 22 y 23 de zona 4.

	Elementos	Mo	O	Cu	Fe	Ca	Si	As
Espectro 22	% Masa	44.04	34.38	1.64	2.66	15.42	0.78	1.07
	Moles	0.46	2.15	0.03	0.05	0.38	0.05	0.01
Espectro 23	% Masa	42.90	25.73	5.21	10.25	15.00	0.00	0.91
	Moles	0.45	1.61	0.08	0.18	0.37	0.00	0.01

La Tabla 10 presenta el porcentaje en masa y contenido molar de cada elemento en los espectros que muestran presencia de Mo. En particular:

I. Espectro 22

El ajuste estequiométrico basado en Mo, Ca y O mostró:

- Clara asociación espacial Mo-Ca confirmada por la imagen estratificada (ver anexo, Figura 32). Esta relación sugiere predominantemente la formación de CaMoO_4 como fase estable.
- La relación Cu/Fe coincide con patrones de ferrita no estequiométrica, respaldadas por análisis mineralógico comparativo.

II. Espectro 23

- Sugiere la formación de CaMoO_4 como fase principal (ver anexo B.4 zona 4).
- La relación Cu/Fe coincide con patrones de ferrita no estequiométrica, respaldadas por análisis mineralógico comparativo.

En conclusión, los resultados presentados en este capítulo evidencian una clara asociatividad del molibdeno con elementos como el calcio y el plomo, formando molibdatos estables. En menor medida, también se identificó la posible presencia de $\text{CaO}_{(s)}$ como fase secundaria. Asimismo, en todas las zonas analizadas se observó la presencia potencial de ferritas no estequiométricas, cuya aparición es coherente con las predicciones termodinámicas del sistema.

7.2 Discusión de resultados

La mineralogía del concentrado 1 identificó la presencia de galena $\text{PbS}_{(s)}$ y calcita $\text{CaCO}_{3(s)}$ que, en presencia de oxígeno y una alta temperatura forman $\text{CaO}_{(s)}$ y $\text{PbO}_{(s)}$. Aunque estas concentraciones se consideraron inicialmente despreciables, la reacción entre estos compuestos y la $\text{MoS}_{2(s)}$ o el $\text{MoO}_{3(s)}$ es termodinámicamente factible en un amplio rango de temperaturas, tal como se manifiesta en la Figura 28. Realizando un análisis de entalpia libre de gibbs (ΔG) mas amplio, se expone que las posibles reacciones de formación de molibdatos de calcio o plomo poseen valores de ΔG

suficientemente negativos, evidenciando la posibilidad de que estos compuestos se formen cuando la molibdenita es oxidada. De los valores de ΔG obtenidos, se observa que los molibdatos de calcio y plomo son más factibles de formarse que los molibdatos de cobre, evidenciando una posible secuencia de formación: $\text{CaMoO}_4(\text{s}) > \text{PbMoO}_4(\text{s}) > \text{CuMoO}_4(\text{s})$. Este análisis termodinámico refuerza los resultados obtenidos luego de la aplicación del análisis SEM-EDS.

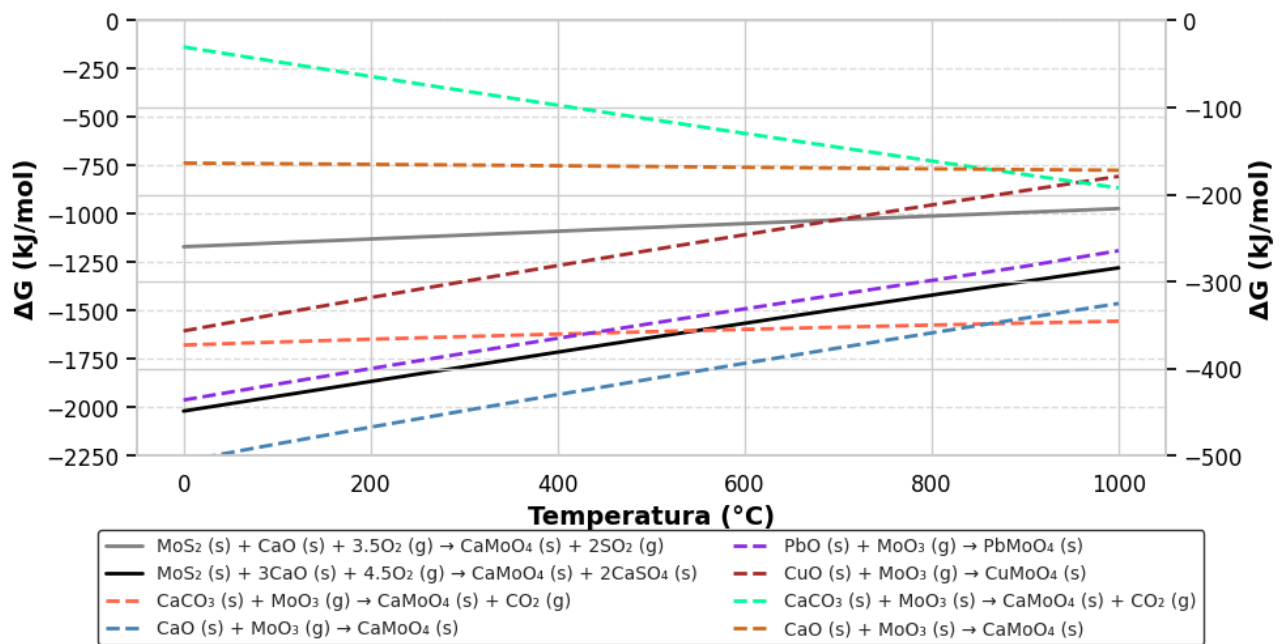


Figura 28. Diagrama de Ellingham de la formación de molibdatos (Elaboración propia con base de datos FactSage).

A continuación, se presentan referencias bibliográficas que también refuerzan estos resultados. Lu Wang et al. [34] investigaron el comportamiento de un concentrado de molibdenita durante su oxidación en presencia de diversos aditivos. Los resultados muestran que la mayoría de estos aditivos, como $\text{SiO}_2(\text{s})$, $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$, $\text{PbO}(\text{s})$, $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ y $\text{CuO}(\text{s})$, no afectan significativamente la pérdida de masa del $\text{MoS}_2(\text{s})$, la cual se mantiene en torno al 11 %. En contraste, los aditivos $\text{MgO}(\text{s})$ y $\text{CaO}(\text{s})$ logran reducir ligeramente dicha pérdida, mientras que $\text{K}_2\text{CO}_3(\text{s})$ provoca un aumento considerable demostrando la formación de molibdatos de calcio y magnesio.

En la misma investigación, el análisis de difracción de rayos X de los productos formados en presencia de $\text{PbO}(\text{s})$ reveló una composición mineralógica más compleja, identificándose fases como $\text{MoO}_3(\text{s})$, $\text{PbMoO}_4(\text{s})$, $\text{MoO}_2(\text{s})$ y $\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{s})$, lo que evidencia una interacción química significativa entre el aditivo y el MoS_2 durante la oxidación.

Por otro lado, Min Gan et al. [21], evaluaron el impacto de aditivos cálcicos en el comportamiento de tostación de concentrados de molibdeno de baja ley. Los resultados evidenciaron que compuestos como $\text{CaCO}_{3(s)}$, $\text{CaO}_{(s)}$ y $\text{Ca(OH)}_{2(s)}$ reaccionan con el concentrado de Mo, promoviendo la formación de $\text{CaSO}_{4(s)}$ y $\text{CaMoO}_{4(s)}$. La oxidación del $\text{MoS}_{2(s)}$ inicia a aproximadamente 450 °C, mientras que las reacciones de formación de los compuestos cálcicos se activan sobre los 500 °C, alcanzando una conversión casi completa entre 600 y 650 °C. Sin embargo, se determinó que el aumento de la temperatura, si bien favorece la generación de $\text{CaMoO}_{4(s)}$, compromete tanto la fijación del azufre como la retención de molibdeno, aspectos críticos en la eficiencia del proceso de tostación.

8 Conclusiones y recomendaciones

Los ensayos realizados en la campaña 1 evidenciaron que la temperatura tiene un efecto directo sobre la pérdida de masa en los concentrados. Al incrementar la temperatura de 780 °C a 820 °C, se observó un aumento sistemático en la pérdida de masa para los tres concentrados evaluados, siendo más consistente y con menores errores porcentuales relativos a 820 °C, destacando el concentrado 3 por su mayor precisión.

En cuanto al comportamiento del azufre, se observó que la mayor remoción se alcanzó en el concentrado 3 a 820 °C, mientras que el concentrado 2 exhibió una tendencia opuesta, registrando un aumento significativo en su concentración de azufre al incrementarse la temperatura.

Por su parte, el arsénico se volatilizó, manteniendo un rango estable en los concentrados 1 y 2; sin embargo, en el concentrado 3, (que presentaba el menor contenido inicial de As) se observó un aumento de la concentración con la temperatura. El molibdeno en contraste, no presentó volatilización significativa, permaneciendo retenido mayoritariamente en la calcina, sin importar las condiciones térmicas aplicadas.

Para la campaña 2 aplicada al concentrado 1, se observó que, a mayor tiempo de experimentación, mayor es la pérdida de masa del concentrado. La mayor volatilización ocurre en el intervalo de 0 a 1.5 horas, donde tanto el azufre como el arsénico muestran una marcada disminución, indicando que la mayor parte de la reacción ocurre en las primeras fases del proceso.

El azufre sigue una tendencia creciente de volatilización, alcanzando su punto máximo a las 9 horas, mientras que el arsénico se volatiliza casi completamente a las 1.5 horas, revelando un claro contraste en la tasa de volatilización.

Respecto al molibdeno, se detectó un aumento aparente en su concentración a las 1.5 horas, fenómeno atribuido a la pérdida de masa de otras especies y a posibles errores analíticos en los análisis químicos, ya que incluso se observó un incremento en la masa final de la muestra.

Con el fin de dilucidar la fijación del molibdeno en la calcina, se realizó un análisis SEM-EDS sobre una briqueta elaborada con la calcina de 9 horas de tiempo de experimentación. Este análisis permitió identificar la presencia de molibdatos de calcio y plomo, confirmando que el molibdeno presenta una clara afinidad por elementos traza como el Ca y el Pb (0.008 % y 0.043 % en peso respectivamente) ,

en lugar del Cu y Fe, a pesar de que estos últimos son mayoritarios en el concentrado (~30 % cada uno).

Este comportamiento es respaldado por análisis termodinámicos reafirmando la formación preferencial de compuestos estables de Mo con Ca y Pb, por sobre el Cu, durante la tostación oxidante en lecho estático.

Sin embargo, considerando que un lecho estático no es una condición equivalente en reactores de tostación industrial, los resultados de esta investigación pueden proyectarse a la operación de reactores industriales como de lecho fluidizado, mejorando particularmente lo que respecta a la remoción conjunta de azufre, arsénico y molibdeno desde concentrados de cobre. En un reactor de lecho fluidizado, la dinámica intrínseca del sistema, modifica radicalmente los mecanismos de reacción observados en condiciones estáticas, donde la suspensión continua de las partículas sólidas, gracias al flujo de aire suministrado, minimiza las interacciones sólido-sólido y otorga un rol predominante a las reacciones sólido-gas.

Este cambio en la naturaleza del sistema implica que, en el lecho fluidizado, el $\text{MoS}_{2(s)}$ reaccionaría directamente con el oxígeno, favoreciendo la formación y posterior volatilización de Mo como $\text{MoO}_{3(g)}$, sin la formación previa de molibdatos estables como ocurre en sistemas estáticos así como también, para la formación de $\text{SO}_{2(g)}$ y $\text{As}_4\text{O}_{6(g)}$.

En conclusión, los resultados obtenidos demuestran que en reactores de lecho estático no es factible lograr la volatilización simultánea de S, As y Mo, principalmente debido a la fijación del molibdeno. Por ello, se hace necesario avanzar hacia pruebas en reactores piloto de lecho fluidizado, donde las condiciones reactivas permitirían validar la factibilidad de una remoción conjunta más eficiente de estos elementos desde concentrados de cobre.

9 Referencias

1. COCHILCO, *Informe mercado de las fundiciones* 2022.
2. Gustavo Lagos, D.P., Juan Carlos Salas, Roberto Parra y Victor Pérez, *Análisis económico de las cadenas globales de valor y suministro del cobre refinado en países*. 2021.
3. Helsen, L., et al., *Thermal behaviour of arsenic oxides and the influence of reducing agents (glucose and activated carbon)*. *Thermochimica Acta*, 2004. **414**.
4. Yaozhong, L. and R.W. Smith, *Arsenic removal from high arsenic bearing gold sulphide concentrate*. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 2004. **113**(3): p. 189-191.
5. Mihajlović, I.N., et al., *Kinetics and mechanism of As₂S₂ oxidation*. *Journal of the Serbian chemical society*, 2005. **70**(6): p. 869-877.
6. Štrbac, N., et al., *Kinetics and mechanism of arsenic sulfides oxidation*. *Journal of Mining and Metallurgy B: Metallurgy*, 2009. **45**(1): p. 59-67.
7. Shi, T., et al., *Arsenic release pathway and the interaction principle among major species in vacuum sulfide reduction roasting of copper smelting flue dust*. *Environmental Pollution*, 2023. **330**: p. 121809.
8. Tang, X.-w. and Y.-h. He, *Arsenic extraction from copper concentrate using controlled oxidative roasting and filtration process*. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2023. **33**(10): p. 3198-3209.
9. Ruiz, M.C., R. Bello, and R. Padilla, *Removal of arsenic from enargite rich copper concentrates*. *Materials Processing Fundamentals*, 2016: p. 249-256.
10. Lattanzi, P., *Enargite oxidation: A review*. *Earth-Science Reviews*, 2008.
11. A. Aracena, M.C.R.y.R.P., *Oxidación de enargita en atmósferas de nitrógeno-oxígeno a temperaturas altas*. *IBEROMET XI, X CONAMET/SAM*, 2. 2010.
12. Xiaowei Tang, Y.H., *An Arsenic Removal Technology and Its Application in Arsenic-Containing Copper*. *ChemEngineering*, 8(3), 56. 2024.
13. Harris, K.A.a.C.T., *Two-stage fluid bed reactor for arsenic removal and fixation*. In *Proceedings of Conference of Metallurgist (COM 2014)*. 2014.
14. Miller, M.S.S.a.J.D., *The pyrometallurgy of enargite: A literature update*. *International Journal of Mineral Processing*, 157, 103-110. 2016.
15. Xiao-bin LI, T.W., Qiu-sheng ZHOU, Tian-gui QI, Zhi-hong PENG, Gui-hua LIU, *Kinetics of oxidation roasting of molybdenite with different particle sizes*. 2021.
16. Manoj K, M.T.R.M.D.S.R., Mukhopadhyay R., Prasad P.M., , *Refining of a low-grade molybdenum concentrate*. *Hydrometallurgy*, 86(1-2), 56-62. 2007: p. 86: 56–62.
17. Kholmogorov A. G., K.O.N., *Processing mineral raw materials in Siberia: Ores of molybdenum, tungsten, lead and gold [J]*. 2015: p. 76: 37–54.
18. Li, F., et al., *Conversion of molybdenite by a mineral phase reconstruction method and leaching kinetics of its product*. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2017. **62**: p. 14-20.

19. Lu, W., et al., *Oxidation roasting of molybdenite concentrate*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015. **25**(12): p. 4167-4174.
20. Marin, T., T. Utigard, and C. Hernandez, *Roasting kinetics of molybdenite concentrates*. Canadian Metallurgical Quarterly, 2009. **48**(1): p. 73-80.
21. Min Gan, X.-H.F., Xu Ling Chen, Cheng-Qian Wu, Zhi-Yun Ji, Song-Rong Wang, Guo-King Wang, Guan-Zhou Qiu, Tao Jiang, *Reaction mechanisms of low-grade molybdenum concentrate during calcification roasting process*. School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China, 2016.
22. Sun, H., et al., *Short-flow preparation of pure MoO₃ from CaCO₃-added molybdenite concentrate pellet by sublimation with flue gas recirculation*. Journal of cleaner production, 2021. **284**: p. 124747.
23. Sun, H., et al., *Features and mechanisms of self-sintering of molybdenite during oxidative roasting*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2022. **32**(1): p. 307-318.
24. Utigard, T., *Oxidation mechanism of molybdenite concentrate*. Metallurgical and Materials Transactions B, 2009. **40**: p. 490-496.
25. Wang, L., et al., *Influences of different components on agglomeration behavior of MoS₂ during oxidation roasting process in air*. Metallurgical and Materials Transactions B, 2016. **47**: p. 2421-2432.
26. Wilkomirsky, I.O.A., Balladares E. , *Kinetics and reaction mechanisms of high-temperature flash oxidation of molybdenite [J]*. 2010: p. 41(1): 3-73.
27. Hu Sun, G.-h.L., Qun-zhen BU, Zhong-qiao FU, Hui-bo LIU, Xin Zhang, Jun LUO, Ming-jun RAO, Tao Jiang, *Features and mechanisms of self-sintering of molybdenite during oxidative roasting*. 2021.
28. Wilkomirsky, I., *Diseño de reactores metalúrgicos*. 2018, Depto. de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Concepción.
29. Valenzuela, F.F., *Estudio experimental de la cinética de tostación de un concentrado de cobre de la mina Chepita variando la temperatura y el tamaño de partícula.*, in *Facultad de ingeniería, escuela de ingeniería civil en minas*. 2020, Universidad de Talca: Curicó Chile.
30. Habashi, F., *Textbook of Pyrometallurgy. Métallurgie Extractive Québec*. 1999.
31. Navarrete, G.A.Z., *Caracterización de la distribución y ocurrencia de la molibdenita y su influencia en la recuperación de molibdeno en el yacimiento el Teniente*. 2018.
32. Mehdi Rahimi-Nasrabadi, S.M.P.a.M.K.-S., *Facile chemical synthesis and structure characterization of copper molybdate nanoparticles*. 2015.
33. Laboratories., E., *Scanning Electron Microscopy | SEM Analysis | EAG Laboratories*. (2024, 7 junio).
34. Lu Wang, G.-H.Z., Jing-Song Wang, and Kuo-Chih Chou, *Influences of different components on agglomeration behavior of MoS₂ during oxidation roasting process in air*. 2016.

10 Anexos

A. Caracterización de calcinas

Tabla 11. Caracterización de calcina oxidada en campaña I.

Tipo de concentrado	Temperatura, °C	% S	% As	% Mo
Concentrado 1	780	15.7	0.036	0.105
Concentrado 1	820	12.7	0.043	0.108
Concentrado 2	780	14.6	0.024	0.188
Concentrado 2	820	18.0	0.017	0.179
Concentrado 3	780	14.0	0.071	0.086
Concentrado 3	820	4.48	0.175	0.097

Tabla 12. Caracterización de calcina oxidada en campaña II.

Tiempo experimentación, h	% S	% As	% Mo
1.5	12.7	0.043	0.108
3.0	8.0	0.031	0.106
5.0	1.7	0.014	0.107
9.0	0.6	0.057	0.101

B. Imágenes estratificadas EDS

B.1 Zona 1

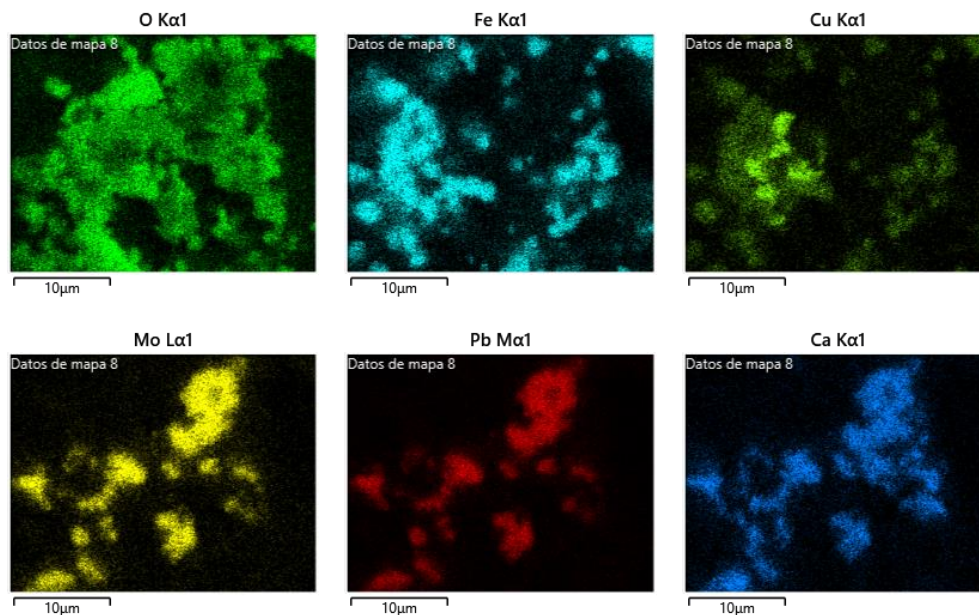


Figura 29. Imágenes estratificadas, zona 1 (SEM-EDS).

B.2 Zona 2

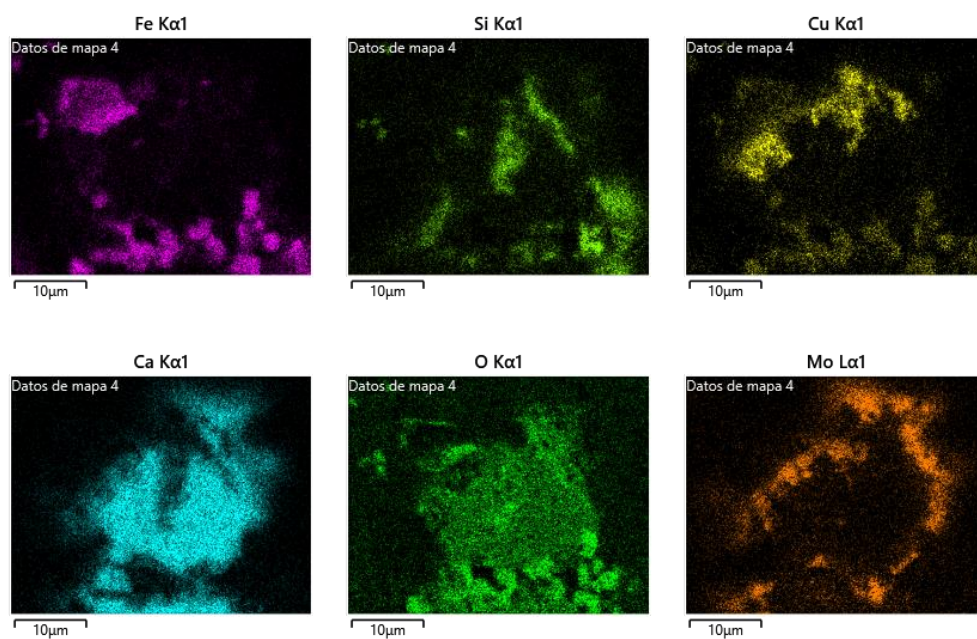


Figura 30. Imágenes estratificadas, zona 2 (SEM-EDS).

B.3 Zona 3

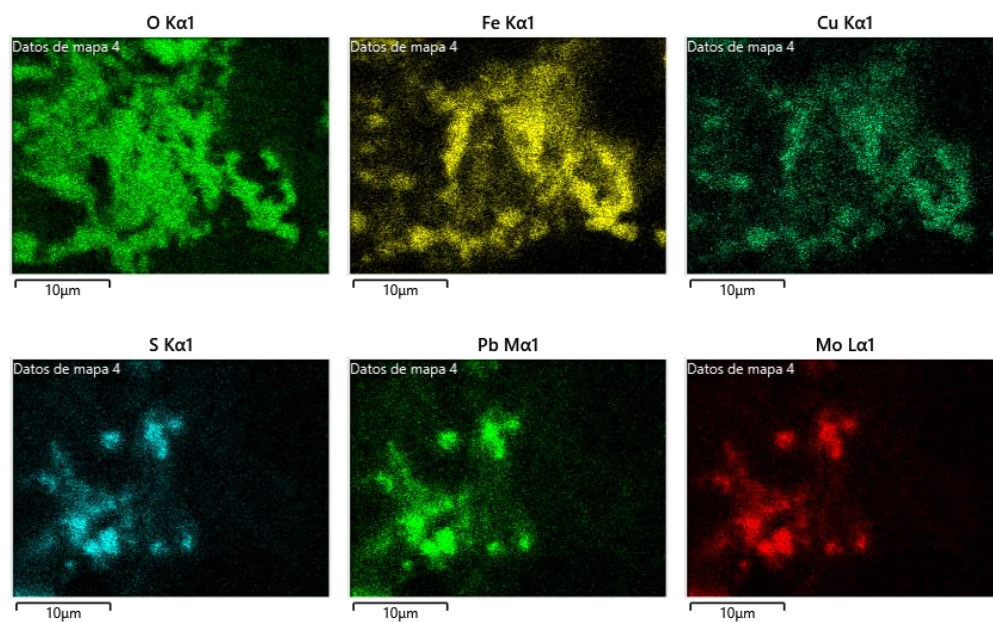


Figura 31. Imágenes estratificadas, zona 3 (SEM-EDS).

B.4 Zona 4

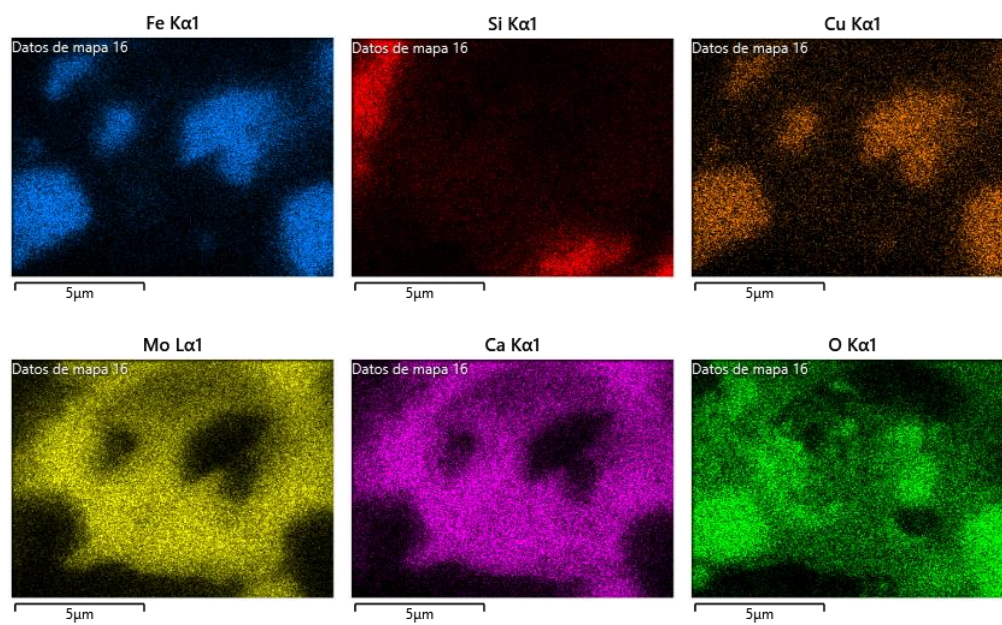


Figura 32. Imágenes estratificadas, zona 4 (SEM-EDS).

11 Hoja Resumen Memoria de Título

UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN – FACULTAD DE INGENIERÍA

Departamento de Ingeniería Metalúrgica

Hoja Resumen Memoria de Título

Título: ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DEL ARSÉNICO, MOLIBDENO Y AZUFRE EN LA OXIDACIÓN DE CONCENTRADOS DE COBRE		
Nombre Memorista: Carlos Enrique Zapata López		
Modalidad	Investigación	Profesor Guía: Roberto Parra Figueroa
Concepto		
Calificación		
Fecha	29.09.2025	
Prof. Froilán Vergara G.		Ingeniero(s) supervisor(es): Gonzalo Reyes A. -Maximiliano Roa
		Institución: Universidad de Concepción
Comisión (Nombre y Firma)		
Eduardo Balladares Varela		Fernando Parada Luna
a) Resumen		
<p>Se estudió el comportamiento del azufre, arsénico y molibdeno durante la tostación oxidante de concentrados de cobre en un reactor de lecho estático, evaluando los efectos de la temperatura (780 y 820 °C) y el tiempo de experimentación (1.5 a 9 h) en 2 campañas.</p> <p>En la Campaña 1, la remoción de S aumentó con la temperatura: 12 % para el concentrado 1 y 30 % para el concentrado 3, mientras que en el concentrado 2 disminuyó un 10 %. La volatilización de As disminuyó con la temperatura en los concentrados 1 y 3 (hasta un 35 %), mientras que en el concentrado 2 mostró un leve aumento no significativo. El Mo no presentó volatilización apreciable en ningún caso, lo que sugiere su fijación en la calcina.</p> <p>En la Campaña 2, el As se volatilizó casi por completo a las 1.5 h (0.054 %), mientras que el S fue eliminado progresivamente hasta alcanzar una concentración mínima de 0.6 % a las 9 h. El molibdeno mostró un aumento en su concentración, atribuible a su retención en fase sólida y a la volatilización de otras especies. Los análisis SEM-EDS confirmaron la formación de molibdatos de calcio y plomo, evidenciando su asociación con elementos traza por sobre los mayoritarios. Finalmente, se propone la tostación en lecho fluidizado, la cual favorecería la remoción simultánea de S, As y Mo por su naturaleza de reacciones sólido-gas más eficientes, impulsadas por la alta interacción entre fases que ofrece este tipo de reactor.</p>		