

Universidad Nacional de Ingeniería
Facultad de Ingeniería Geológica Minera y Metalúrgica



TESIS

**Análisis de los métodos de lixiviación mecánica y a presión para
la remoción de arsénico en minerales complejos de cobre con
alto contenido arsenical**

Para obtener el título profesional de Ingeniero Metalurgista

Elaborado por

Winy Jazmin Astucuri Ramírez

 [0009-0004-1390-9368](https://orcid.org/0009-0004-1390-9368)

Asesor

M.Sc. Oscar Felipe Silva Campos

 [0000-0002-4659-9587](https://orcid.org/0000-0002-4659-9587)

LIMA – PERÚ

2024

| | |
|------------------------------|--|
| Citar/How to cite | Astucuri Ramírez [1] |
| Referencia/Reference | [1] W. Astucuri Ramírez, “ <i>Análisis de los métodos de lixiviación mecánica y a presión para la remoción de arsénico en minerales complejos de cobre con alto contenido arsenical</i> ”. [Tesis de pregrado]. Lima (Perú): Universidad Nacional de Ingeniería, 2024. |
| Estilo/Style: IEEE (2020) | |

| | |
|--------------------------------|--|
| Citar/How to cite | (Astucuri, 2024) |
| Referencia/Reference | Astucuri, W. (2024). <i>Análisis de los métodos de lixiviación mecánica y a presión para la remoción de arsénico en minerales complejos de cobre con alto contenido arsenical</i> . [Tesis de pregrado, Universidad Nacional de Ingeniería]. Repositorio institucional Cybertesis UNI. |
| Estilo/Style: APA (7ma ed.) | |

Dedicatoria

A mis queridos padres Segundina y Pablo, quienes ha sido mi inspiración y mi mayor apoyo a lo largo de todo este camino. Su esfuerzo, sacrificio y amor incondicional han hecho posible este logro, gracias por siempre por creer en mí.

A mis hermanos, por estar siempre presentes, gracias por ser mi motivación y mi inspiración en este trayecto.

Y finalmente a mí misma, por nunca rendirme, perseverar incluso en los momentos más difíciles, por creer en mis sueños. Este logro es el resultado de mi esfuerzo y determinación, pero también de la influencia positiva y el apoyo inquebrantable de mi familia.

Agradecimientos

En primer lugar, quisiera agradecer a Dios por brindarme la fortaleza y sabiduría para concluir esta tesis.

A mis padres, por ser un pilar fundamental en mi vida brindándome su amor incondicional y apoyo día tras día, fueron ellos quienes me motivaron a culminar esta tesis.

Quiero agradecer profundamente al M.Sc. Ing. Oscar Silva por su apoyo incondicional, paciencia y guía experta brindada durante mi etapa universitaria y ahora como mi asesor durante el desarrollo de mi tesis, gracias por depositar en mí su confianza para el desarrollo de esta investigación.

A todo el equipo de expertos de investigación UNI conformado por el M.Sc. Ing. Oscar Silva, la M.Sc. Ing. Lily Ponce, la M.Sc. Ing. Flor Suarez, el M.Sc. Ing. Hernán Parra y mi colega José Dávila ya que sus conocimientos, gestiones y consejos, han sido fundamentales para este logro.

Al Ing. Roberto Vargas y a su empresa METASIL S.A.C. por facilitarme los recursos necesarios, el ambiente de sus laboratorios y su expertis para llevar a cabo esta investigación.

Al Ing. Ricardo Castillo, por su orientación, conocimientos y consejos que han sido esenciales para el desarrollo de mi tesis, gracias por guiarme en el proceso.

Por último, quiero expresar mi agradecimiento a mis amigos y en especial a mi mejor amiga Maggy Romero, gracias a todos ustedes por su apoyo genuino y su constante aliento. Su firme confianza en mí y sus palabras de ánimo han sido cruciales para superar los momentos difíciles y celebrar los éxitos. Su amistad ha sido una fuente inestimable de fortaleza y alegría a lo largo de este proceso.

Resumen

El presente estudio aborda el problema del alto contenido de arsénico en minerales de cobre en el Perú. Dado el incremento de la demanda de cobre y la poca disponibilidad de menas convencionales han cobrado importancia las menas de cobre con altos contenidos de arsénico lo que conlleva a altas penalidades en la comercialización de los concentrados finales. Esto obliga a desarrollar procesos innovadores para su eliminación, se resalta la necesidad de proponer métodos alternativos, que sean más eficientes y rápidos para la eliminación de este elemento contaminante. Bajo esta premisa, la siguiente tesis se ha enfocado en demostrar que una lixiviación a presión es un post-tratamiento hidrometalúrgico conveniente para la lixiviación de concentrados con un alto contenido arsenical, utilizando reactivos como azufre y NaOH, y realizando pruebas en autoclave a diferentes concentraciones, considerando una misma temperatura (120°C). Se logró reducir de 7.9% de arsénico presente en la muestra de cabeza a un 1.27% bajo condiciones óptimas de [NaOH] de 243 kg/TM y [S°] de 37.5 kg/TM a una temperatura de 120°C y 1.7 atm, validando la efectividad de la lixiviación a presión sobre una lixiviación mecánica a presión atmosférica. Además, se demostró que el modelo cinético que mejor representa los resultados obtenidos de forma experimental es el modelo Pseudo Homogéneo de Primer Orden, con una eliminación máxima de arsénico del 85%. Este modelo fue el que presentó valores estadísticos más confiables y con altos coeficientes de correlación.

Palabras clave — Lixiviación a presión, remoción de arsénico, modelos cinéticos, concentrados de cobre, post-tratamiento hidrometalúrgico.

Abstract

The present study addresses the issue of high arsenic content in copper ores in Peru. Given the increasing demand for copper and the limited availability of conventional ores, copper ores with high arsenic content have gained importance, leading to high penalties in the commercialization of final concentrates. This requires the development of innovative processes for its removal, highlighting the need for proposing alternative methods that are more efficient and faster for the elimination of this contaminant element. Under this premise, the following thesis has focused on demonstrating that pressure leaching is a suitable hydrometallurgical post-treatment for the leaching of concentrates with high arsenic content, using reagents such as sulfur and NaOH, and conducting autoclave tests at different concentrations, maintaining a constant temperature of 120°C. It was possible to reduce the arsenic content from 7.9% in the head sample to 1.27% under optimal conditions of [NaOH] 243 kg/MT and [S°] 37.5 kg/MT at a temperature of 120°C and 1.7 atm, validating the effectiveness of pressure leaching over mechanical leaching at atmospheric pressure. Additionally, it was demonstrated that the kinetic model that best represents the experimentally obtained results is the Pseudo-Homogeneous First-Order model, with a maximum arsenic removal of 85%. This model presented the most reliable statistical values and high correlation coefficients.

Keywords — Pressure leaching, arsenic removal, kinetic models, copper concentrates, hydrometallurgical posttreatment.

Tabla de Contenido

| | Pág. |
|---|------|
| Resumen | v |
| Abstract. | vi |
| Introducción | xiv |
| Capítulo I. Parte introductoria del trabajo | 1 |
| 1.1 Generalidades..... | 1 |
| 1.2 Realidad problemática..... | 2 |
| 1.3 Objetivos | 3 |
| 1.3.1 Objetivo general | 3 |
| 1.3.2 Objetivos específicos | 3 |
| 1.4 Hipótesis | 3 |
| 1.4.1 Hipótesis general | 3 |
| 1.4.2 Hipótesis específicas | 3 |
| 1.5 Antecedentes investigativos..... | 4 |
| 1.5.1 Antecedentes Internacionales | 4 |
| 1.5.2 Antecedentes Nacionales..... | 5 |
| Capítulo II. Marcos teórico y conceptual | 8 |
| 2.1 El arsénico | 8 |
| 2.2 Génesis de los minerales sulfurados con alto contenido arsenical en el Perú... 10 | |
| 2.3 Métodos de eliminación de arsénico a partir de concentrados de cobre..... 11 | |
| 2.3.1 Lixiviación de concentrados | 13 |
| 2.3.2 Lixiviación alcalina | 15 |
| 2.3.3 Lixiviación normal y a presión | 15 |
| 2.4 Termodinámica y cinética química de la lixiviación de minerales sulfurados con alto contenido arsenical..... 16 | |
| 2.4.1 Velocidad de reacción..... | 16 |
| 2.4.2 Modelos cinéticos para lixiviación | 17 |

| | | |
|---|--|----|
| 2.4.3 | Modelos matemáticos aplicados | 29 |
| 2.5 | Diagramas de Pourbaix..... | 31 |
| 2.5.1 | Diagrama Cu-As-S-H ₂ O | 32 |
| 2.5.2 | Diagrama de estabilidad del sistema Cu | 33 |
| 2.5.3 | Diagrama de estabilidad del sistema S ₂ O | 34 |
| Capítulo III. Desarrollo del trabajo de investigación | | 36 |
| 3.1 | Muestra de trabajo | 36 |
| 3.1.1 | Caracterización de mineral..... | 36 |
| 3.1.2 | Gravedad específica del mineral | 37 |
| 3.1.3 | Caracterización teórica de minerales | 37 |
| 3.2 | Preparación de muestras | 38 |
| 3.2.1 | Equipos de laboratorio | 38 |
| 3.2.2 | Reactivos químicos | 41 |
| 3.2.3 | Instrumentos de laboratorio..... | 43 |
| 3.2.4 | Preparación mecánica..... | 43 |
| 3.3 | Desarrollo de pruebas de lixiviación en autoclave | 44 |
| 3.3.1 | Variación de la concentración de NaOH..... | 45 |
| 3.3.2 | Variación de la concentración de S | 45 |
| 3.3.3 | Variación de la temperatura | 46 |
| 3.3.4 | Variación de peso de muestra..... | 46 |
| 3.3.5 | Proceso de lixiviación..... | 46 |
| 3.3.6 | Análisis químicos | 49 |
| Capítulo IV. Análisis y discusión de resultados | | 50 |
| 4.1 | Resultados de gravedad específica..... | 50 |
| 4.2 | Resultados de pruebas de lixiviación | 51 |
| 4.3 | Análisis de los modelos cinéticos | 56 |
| 4.3.1 | Calidad del modelo Pseudo Homogéneo de 1er Orden..... | 57 |
| 4.3.2 | Calidad del modelo de Reacción topoquímica del núcleo no reaccionado | 61 |

| | | |
|-------|-----------------------------------|----|
| 4.3.3 | Calidad del modelo de Avrami..... | 63 |
| | Conclusiones | 67 |
| | Recomendaciones | 69 |
| | Referencias bibliográficas..... | 71 |

Lista de Tablas

| | Pág. |
|--|------|
| Tabla 1: Sulfosales minerales más conocidas | 9 |
| Tabla 2: Penalización por elementos contaminantes en fundición | 12 |
| Tabla 3: Límites superiores de concentración de elementos penalizables | 12 |
| Tabla 4: Reacciones químicas producidas durante la disolución con Na ₂ S y las especies portadoras de As..... | 15 |
| Tabla 5: Etapas involucradas en el mecanismo de lixiviación | 17 |
| Tabla 6: Expresiones de conversión-tiempo para la lixiviación en partículas de tamaño constante | 19 |
| Tabla 7: Partículas que tienden a tener formas esféricas y al mismo tiempo decrecientes..... | 28 |
| Tabla 8: Conversión de partículas de acuerdo con el modelo de núcleo recesivo para partículas de otras geometrías..... | 29 |
| Tabla 9: Análisis químico del mineral..... | 36 |
| Tabla 10: Caracterización teórica de especies minerales | 38 |
| Tabla 11: Lista de materiales usados durante la fase experimental | 43 |
| Tabla 12: Parámetros considerados durante las pruebas de lixiviación | 45 |
| Tabla 13: Resumen de pruebas realizadas..... | 50 |
| Tabla 14: Cálculo de la gravedad específica del mineral | 51 |
| Tabla 15: Resultados obtenidos durante la lixiviación de 5 horas en la prueba 01..... | 54 |
| Tabla 16: Resultados obtenidos durante la lixiviación de 5 horas en la prueba 02..... | 54 |
| Tabla 17: Resultados obtenidos durante la lixiviación de 5 horas en la prueba 03..... | 54 |
| Tabla 18: Resultados obtenidos durante la lixiviación de 5 horas en la prueba 04..... | 55 |
| Tabla 19: Resumen de los parámetros estadísticos del modelo Pseudo Homogéneo de 1er Orden..... | 59 |
| Tabla 20: Resumen estadístico de los parámetros del modelo de reacción topoquímica del núcleo no reaccionado | 62 |

| | |
|---|----|
| Tabla 21: Parámetros estadísticos del modelo de Avrami..... | 65 |
|---|----|

Lista de figuras

| | Pág. |
|--|------|
| Figura 1: Estructura de la enargita tetragonal | 9 |
| Figura 2: Alternativas de lixiviación para el procesamiento hidrometalúrgico de minerales | 13 |
| Figura 3: Esquema de proceso de lixiviación, proceso heterogéneo sólido-líquido | 17 |
| Figura 4: Gráfica de la conversión de las partículas respecto del tiempo | 19 |
| Figura 5: El modelo de conversión progresiva y el modelo de núcleo no reaccionado | 21 |
| Figura 6: Representación del control difusional a través de la película gaseosa | 22 |
| Figura 7: Control difusional a través de la capa reaccionada | 24 |
| Figura 8: Control Químico | 27 |
| Figura 9: Diagrama de Pourbaix Cu-As-S-H ₂ O vista As a 25°C | 32 |
| Figura 10: Diagrama de Pourbaix Cu-As-H ₂ O | 34 |
| Figura 11: Diagrama de Pourbaix S- H ₂ O | 35 |
| Figura 12: Autoclave- METASIL S.A.C | 39 |
| Figura 13: Autoclave cargado con muestra y reactivos | 39 |
| Figura 14: Filtros a presión | 40 |
| Figura 15: Solución producto de lixiviación a 5 horas | 40 |
| Figura 16: Azufre de calidad industrial | 41 |
| Figura 17: Hidróxido de sodio (NaOH) químicamente puro | 42 |
| Figura 18: Mezcla de muestra y azufre antes de iniciar la lixiviación | 42 |
| Figura 19: Muestras de cabeza cuarteadas 100% #10 | 44 |
| Figura 20: Agitador mecánico | 48 |
| Figura 21: Especificaciones técnicas del agitador mecánico | 48 |
| Figura 22: Diagrama de tiempo de lixiviación vs % de As en los productos sólidos | 52 |
| Figura 23: Influencia de la temperatura de lixiviación | 57 |
| Figura 24: Resultado de pruebas experimentales de lixiviación vs resultados de pruebas ajustadas al modelo Pseudo Homogéneo de 1er Orden | 58 |

| | |
|---|----|
| Figura 25: Calidad del modelo Pseudo Homogéneo de 1er Orden | 60 |
| Figura 26: Resultado de pruebas de lixiviación vs Pruebas ajustadas al modelo de Reacción Topoquímica..... | 62 |
| Figura 27: Calidad del modelo de Reacción Topoquímica del núcleo no reaccionado | 63 |
| Figura 28: Resultado de pruebas de lixiviación vs. Pruebas ajustadas al modelo de Avrami..... | 64 |
| Figura 29: Calidad del modelo de Avrami | 65 |

Introducción

Los incrementos de la presencia de arsénico en los yacimientos minerales de cobre del Perú, traen consigo nuevos desafíos para el sector minero, la complejidad de estos minerales requiere de la aplicación de técnicas avanzadas e innovadoras que faciliten la eliminación de estos elementos contaminantes de los concentrados de cobre, para de esta manera evitar penalidades al momento de la comercialización.

El objetivo principal de este estudio es establecer la influencia de los métodos de lixiviación mecánica y a presión en la remoción de arsénico de minerales complejos de cobre con alto contenido arsenical, en donde se demuestra como la aplicación de un post tratamiento hidrometalúrgico mejora la calidad de los concentrados de cobre.

La metodología de esta investigación se basó en el desarrollo experimental de pruebas de lixiviación, considerando la variación en la concentración de los reactivos utilizados en cada prueba. Se establecieron cinco tiempos de toma de muestra por cada prueba, y se recopilaron los resultados de los porcentajes de arsénico en cada uno de estos tiempos. Los datos obtenidos fueron procesados y analizados mediante tres modelos cinéticos, con el objetivo de determinar cuál modelo describe mejor el comportamiento de los resultados obtenidos.

Esta tesis está organizada en cuatro capítulos. El primer capítulo establece el contexto, define el problema de investigación y presenta los objetivos e hipótesis formulados para este estudio.

El segundo capítulo aborda el marco teórico, proporcionando una revisión exhaustiva de la literatura existente sobre la lixiviación de minerales y los modelos cinéticos relevantes.

El tercer capítulo detalla la metodología y el diseño experimental, describiendo minuciosamente el desarrollo de las pruebas de lixiviación realizadas en los laboratorios metalúrgicos.

El cuarto capítulo expone el análisis y discusión de los resultados obtenidos, incluyendo el ajuste y validación de los modelos cinéticos aplicados en esta investigación. Finalmente, se presentan las conclusiones y recomendaciones derivadas del presente trabajo de investigación, resaltando las implicancias y posibles direcciones futuras.

Capítulo I. Parte introductoria del trabajo

1.1 Generalidades

Si bien es cierto que la calcopirita es especie mineral más abundante disponible en la corteza terrestre, es también la especie que más produce nuestra industria minera, sin embargo, su demanda en extracción ha generado un grave problema como el desabastecimiento de nuevos yacimientos de cobre, en la costa norte del Perú existen abundantes recursos minerales de cobre, los cuales dados sus altos contenidos de arsénico los hacen económicamente inviables para su explotación minera. Igualmente, en la sierra central y al sur del Perú dentro de la franja mineralizada de la costa en el desierto de Tacama y en el norte de Chile en el desierto de Atacama, se repite la misma incidencia mineralógica. En general los pórfidos de cobre de la costa sur del Perú y norte de Chile se caracterizan por tener arsénico el cual es generalmente eliminado en el tratamiento de sus efluentes metalúrgicos.

Estos son minerales complejos de cobre cuya estructura contienen elementos contaminantes que además del azufre tienen arsénico y antimonio, son minerales catalogados como Sulfosales de Cobre y entre ellos encontramos principalmente a la enargita Cu_3AsS_4 , la tetraedrita $\text{Cu}_{12}\text{SbS}_{13}$ y la tenantita $\text{Cu}_{12}\text{AsS}_{13}$, sin embargo, son de interés ya que poseen propiedades muy similares a los sulfuros clásicamente procesados.

Es por ello que se deben orientar los esfuerzos en buscar alternativas de separación de los elementos contaminantes, las dos vías hidrometalúrgicas para solucionar este problema son la lixiviación a presión normal o la lixiviación a presión, la primera es exitosa cuando se usan agentes muy oxidantes como el cloruro férrico que implica tener cubas de alta calidad es decir aceros inoxidable de alta gama, así como agitadores de igual calidad, llegándose a utilizar cubas y agitadores de titanio. De otro lado cubas convencionales de acero corriente que puedan resistir unas 10 atmósferas facilitan la utilización de agentes lixiviantes menos agresivos y costosos como el hipoclorito de sodio o ácido sulfúrico a bajas concentraciones. En este estudio se desestima la vía

pirometalúrgica por no ser ambientalmente manejable, salvo si se incurren en altos costos de tratamiento de los gases emitidos en prevención de la contaminación con arsénico.

1.2 Realidad problemática

El Perú, como país minero, posee una gran variedad de minerales sulfurados de cobre, entre los cuales se encuentra la enargita. Este mineral posee un alto contenido en cobre, pero también es castigado por su contenido de arsénico.

La demanda global de metales básicos como el cobre y las proyecciones sobre explotar nuevos yacimientos de sulfuros han ido en aumento, lo cual obliga a las compañías mineras a enfocar su atención en los nuevos depósitos minerales de sulfuros complejos y de baja ley. Sin embargo, estos nuevos recursos requieren procesos previos para la eliminación de las impurezas penalizables que afecten a las etapas posteriores de fundición y refinación de los concentrados de cobre.

El problema central abordado por esta tesis es de qué manera los métodos de lixiviación mecánica y a presión influyen sobre la remoción del arsénico, como post tratamiento de concentrados de los minerales complejos de cobre con elevado contenido arsenical, el objetivo es establecer la influencia de estos métodos a fin de eliminar el arsénico de la composición de la enargita mediante la disolución selectiva de los contaminantes penalizables.

Actualmente cada vez se encuentran más reservas de mineral sulfurado de cobre con alto contenido de arsénico y antimonio, siendo rechazados o fuertemente castigados pues al ser utilizado el cobre masivamente para fines de conducción eléctrica, el arsénico tiene la propiedad de reducir enormemente esta capacidad conductora; a esto se añan los problemas medios ambientales que se generan al liberar arsénico en la naturaleza contaminando el aire, suelos y acuíferos.

Esta investigación tiene propósito subyacente demostrar que este método es conveniente, contribuyendo con la industria minera con un punto de vista tecnológico y ambiental, para reducir de manera selectiva y efectiva el contenido de penalizables en

concentrados de sulfuros complejos haciéndolos aptos para posteriores procesos pirometalúrgicos convencionales.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

Establecer la influencia de los métodos de lixiviación mecánica a condiciones normales y a presión en la remoción de arsénico de minerales complejos de cobre con alto contenido arsenical a fin de demostrar que un post tratamiento hidrometalúrgico es conveniente desde el punto de vista tecnológico y ambiental

1.3.2 Objetivos específicos

- Evaluar la eficiencia de la remoción de arsénico mediante los métodos de lixiviación mecánica a condiciones normales y a presión.
- Determinar el impacto de la variación de la dosificación de reactivos usados en los métodos de lixiviación mecánica a condiciones normales y a presión.
- Validar los modelos cinéticos con los resultados obtenidos por los métodos de lixiviación mecánica a condiciones normales y a presión.

1.4 Hipótesis

1.4.1 Hipótesis general

Los métodos de lixiviación mecánica a condiciones normales y a presión influyen significativamente en la remoción de arsénico de minerales complejos de cobre con alto contenido arsenical, generando concentrados limpios.

1.4.2 Hipótesis específicas

- Los métodos de lixiviación mecánica a condiciones normales y a presión influyen directamente en la eficiencia de la remoción de arsénico.
- La variación de la dosificación de reactivos influye directamente en la remoción de arsénico según los métodos de lixiviación mecánica y a presión.
- Los modelos cinéticos se ajustan adecuadamente con los resultados obtenidos por los métodos de lixiviación mecánica y a presión.

1.5 Antecedentes investigativos

En los últimos años se viene investigando y proponiendo distintas alternativas con el objetivo de abordar el desafío asociado al alto contenido arsenical de las menas complejas de los yacimientos peruanos, que se suma al problema de las bajas leyes de cobre que estos presentan.

El arsénico es un elemento natural que se encuentra ampliamente distribuido en la corteza terrestre. Su producción principal proviene como subproducto de la fundición de metales base como cobre, plomo, cobalto y níquel. Anteriormente, se usaba comúnmente para preservar la madera, pero su uso fue eliminado gradualmente debido a preocupaciones de la salud. Hoy en día, se utiliza en aplicaciones tecnológicas y en la industria de las baterías. Sin embargo, la necesidad de gestionar su eliminación segura ha llevado a la imposición de límites en concentrados que lo contienen. China, líder en la producción de arsénico, ha establecido límites para la entrada de concentrados con este elemento. En los minerales de cobre, el arsénico se encuentra comúnmente y su eliminación temprana en el proceso de beneficio es cada vez más importante debido a las regulaciones ambientales y las demandas del mercado.

1.5.1 Antecedentes Internacionales

De acuerdo con Bustos F. (2019) en su tesis de pregrado “Extracción de cobre y obtención de un precipitado de arsénico desde un concentrado de cobre enérgico en soluciones ácido-cloruradas”, sostiene una propuesta de precipitación de arsénico desde un concentrado de cobre enérgico en soluciones ácido-cloruradas, los resultados más favorables para la extracción de cobre se obtuvieron con termo agitación a 50°C, utilizando 50 g/L de Cl⁻, 0.5 M de H⁺, obteniéndose una extracción del 72,98% de cobre y con 0.621 g/L para el arsénico. Otra prueba que le resultó favorable fue el uso de 100 g/L de Cl⁻, 0.5 M de H⁺, logrando una extracción del 69,06% de cobre. Esta última condición fue la que logró una mejor recuperación de arsénico de 0.711 g/L.

Rodríguez Carreño, B. D. (2018). En su tesis de pre- grado titulada “Ensayos de lixiviación en medio inundado, a escala de laboratorio, para minerales mixtos de óxido-

sulfuro de cobre”, enfoca su estudio en tres aspectos claves, la implementación y evaluación de un protocolo preexistente, el análisis de la cinética de lixiviación considerando la granulometría del mineral y los agentes lixiviantes, y la determinación de parámetros cinéticos relevantes para aplicaciones a mayor escala. Rodríguez demostró en su estudio que la velocidad de reacción no siempre aumenta con una granulometría mas fina, debido a problemas de agitación y aunque no logró establecer una relación clara entre el medio lixivante y la cinética de lixiviación, confirmó la influencia favorable del ion cloruro (Cl⁻) en la disolución del cobre. Adicionalmente determinó que el modelo de núcleo sin reaccionar, con control por difusión en la capa porosa, presenta el mejor ajuste a los datos experimentales, con coeficientes de correlación (R^2) entre 0.65 y 0.98.

Según Copa, M. E. (2021). En su tesis de maestría titulada “Cinética de la lixiviación de un concentrado de esfalerita en medio H_2SO_4 -NaCl- Fe^{3+} - O_2 ”, investigaron acerca de la cinética de lixiviación del concentrado en soluciones de ácido sulfúrico, sulfato férrico, cloruro de sodio y oxígeno a presión ambiente. También evaluaron las concentraciones de Fe^{3+} (0 a 0.8 M), ácido sulfúrico (0.1 a 1.3 M), y cloruro de sodio (0 a 1.3 M) en un rango de temperatura de 60 a 95 °C. Obteniendo resultados que indicaron que el incrementar la concentración de Fe^{3+} y H_2SO_4 favorece la disolución del zinc, mientras que el NaCl solo es beneficioso hasta una concentración de 0.7 M. Así mismo determinaron que la disolución de esfalerita se ajusta al modelo de núcleo sin reaccionar con control por difusión, con una energía de activación de 85.81 kJ/mol. Finalmente concluyeron que la lixiviación a presión ambiente en medio H_2SO_4 -NaCl- Fe^{3+} - O_2 es una opción efectiva para el tratamiento de concentrados de esfalerita, ya que el ion cloruro aumenta la velocidad de disolución, reduciendo los tiempos de tratamiento.

1.5.2 Antecedentes Nacionales

Según Ramos, J. (2023) en su tesis de maestría titulada “Caracterización geometalúrgica del concentrado de cobre con contenido de arsénico y antimonio de la mina Pasto Bueno, para la lixiviación alcalina.”, logró demostrar que tras elaborar pruebas de lixiviación alcalina con Na_2S y NaOH a muestras con alto contenido de cobres grises,

arsenopirita y sulfosales de plata, todas considerando una granulometría de 10% -400 malla, a una temperatura de 100 C° en 4 horas, obtiene una disolución óptima de 93.79% de arsénico y 96.21% de antimonio respectivamente, en este estudio Ramos concluye que el NaOH y el Na₂S contribuyen significativamente en la remoción de arsénico y antimonio, adicionalmente se evaluaron todas las pruebas mediante diseños de experimentos factoriales que el NaOH contribuye en la remoción en un 61.58% y el Na₂S en un 34.23% en la eliminación de arsénico con lo cual logra determinar el modelo $\%As = 67.55 + 0.748 Na_2S - 0.651 NaOH - 0.00820 Na_2S * NaOH$ y para el antimonio, el NaOH contribuye en un 70.16% y el Na₂S en 23.90% en la disolución de antimonio, determinando el modelo: $\%Sb = 64.05 + 0.9725 Na_2S - 0.6835 NaOH - 0.01498 Na_2S * NaOH$.

Vargas R. (2018) en su artículo “Extracción de arsénico, antimonio y obtención de plata de concentrados complejos de cobre (tetraedrita/tenantita)”, presenta un enfoque hidrometalúrgico no convencional destinado a la extracción de arsénico y antimonio, así como a la obtención de plata a partir de concentrados de tetraedrita y tenantita. Este procedimiento implica una lixiviación escalonada de dichos contaminantes en un medio alcalino compuesto por sulfuro de sodio, tiosulfatos y polisulfuros. Los resultados obtenidos revelaron una disminución significativa en los niveles de arsénico, descendiendo del 4% al 0.17%, y de antimonio, reduciéndose del 8.9% al 0.33%, logrando tasas de extracción de hasta el 96%.

Por otro lado, Herrera, C. (2019) en su tesis de doctorado titulada “Estudio cinético de la lixiviación del cobre a partir de la malaquita mediante soluciones diluidas de ácido cítrico.”, nos muestra como el ácido cítrico (C₆H₈O₇) logra lixiviar el cobre de la malaquita y determina que el modelo que mejor describe el proceso es el modelo de control químico de núcleo decreciente con un ajuste lineal de 0.983 en comparación con los modelos difusional de la capa producto y el modelo de control mixto. En estas pruebas Herrera usó concentraciones de ácido cítrico de 10 y 20 g/L en tamaños de partículas de -1/4 y -3/8 de pulgada, por un periodo de 36 días de lixiviación. Logrando alcanzar extracciones de 93.05% de cobre para granulometrías de -1/4 de pulgada y concentraciones de ácido de

10 y 20 g/L respectivamente. Concluyendo así que, a menor tamaño de partícula, mayor concentración de ácido y mayor tiempo de lixiviación, la eficiencia de extracción de cobre a partir de la malaquita aumenta.

Todos estos resultados indican que la extracción de cobre y la recuperación de arsénico pueden ser influenciadas por diferentes condiciones de operación, como la temperatura, la concentración de reactivos y el método de lixiviación implementado, a su vez nos demuestran que los procesos como la lixiviación se encuentran regidos por modelos cinéticos que describen matemáticamente el comportamiento de estos procesos. Estos hallazgos podrían ser relevantes para la industria minera y la gestión ambiental, ya que podrían ayudar a optimizar los procesos de extracción y reducir la presencia de arsénico en los residuos mineros

Capítulo II. Marcos teórico y conceptual

2.1 El arsénico

El arsénico, un elemento químico del grupo de los metaloides, se presenta en la naturaleza en forma de minerales, siendo los más comunes la enargita, la tenantita, tetraedrita, el rejalgar y el oropimente.

Estos minerales se encuentran en depósitos de sulfuros de cobre, plomo y zinc, así como en algunos yacimientos de metales preciosos.

Por otro lado, tenemos a las sulfosales, que son una clase de minerales que se destacan por su composición de azufre junto con metales como plomo, cobre, plata y antimonio.

Estos minerales se encuentran en yacimientos de minerales metálicos y se forman bajo condiciones específicas en la corteza terrestre. (Rivera, W. A., 2006).

En la industria minera, las sulfosales han sido valiosas debido a su contenido de metales preciosos y semipreciosos, utilizados en la extracción de diferentes metales y en la creación de aleaciones y materiales semiconductores.

Un reto relacionado con las sulfosales es su comportamiento durante los procesos de beneficio y fundición de minerales, dadas sus complejas características químicas. Esto puede ocasionar dificultades en el procesamiento y la recuperación de metales, necesitando enfoques específicos para su separación y purificación. (Rivera, W. A., 2006).

Actualmente, las sulfosales están siendo investigadas por su potencial en diversos campos tecnológicos como las energías renovables y la electrónica avanzada, lo que subraya la importancia de su explotación y procesamiento responsables para minimizar cualquier impacto negativo en el medio ambiente y la salud humana.

Tabla 1

Sulfosales minerales más conocidas

| Sulfosales minerales más conocidas | |
|------------------------------------|---------------------|
| Pirargirita | Ag_2SbS_3 |
| Proustita | Ag_3SbS_3 |
| Tetrahedrita | $Cu_{12}SbS_{13}$ |
| Tennantita | $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ |
| Enargita | Cu_3AsS_4 |
| Bournonita | $PbCuSbS_3$ |
| Jamesonita | $Pb_4FeSb_5S_{14}$ |

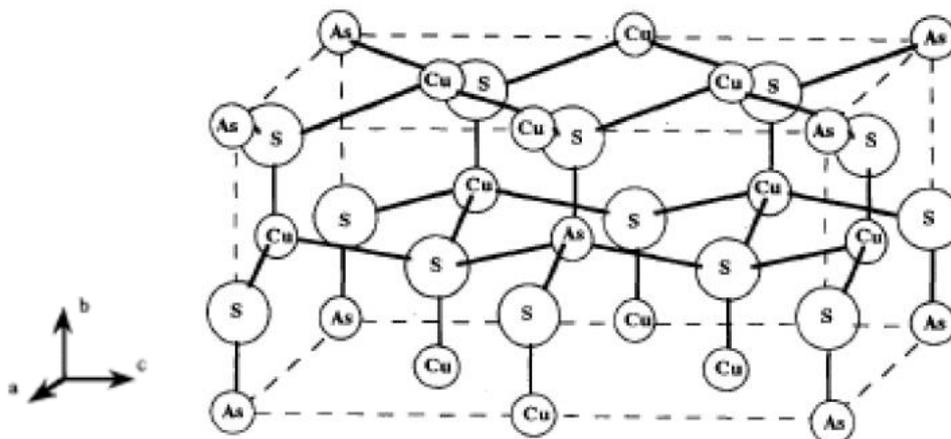
Fuente: Rivera, W. A. (2006). Lixiviación alcalina de un concentrado de enargita (Cu_3AsS_4) con hipoclorito de sodio (NaOCl)."

A lo largo de la historia, el arsénico ha sido utilizado en diversas aplicaciones industriales, pero su uso principal ha disminuido debido a sus efectos nocivos en la salud y el medio ambiente. Se empleaba en la fabricación de pesticidas, herbicidas, insecticidas, tintes, así como en la industria de la madera y la metalurgia.

Uno de los problemas más importantes relacionados con el arsénico es su presencia como contaminante en los concentrados de cobre, lo cual puede tener graves repercusiones para la salud humana y el entorno natural. Durante el proceso de fundición de minerales de cobre, el arsénico contenido en los minerales puede liberarse en forma de gases y partículas finas, contaminando el aire, el suelo y el agua.

Figura 1

Estructura de la enargita tetragonal.



Fuente: Rivera, W. A. (2006). "Lixiviación alcalina de un concentrado de enargita (Cu_3AsS_4) con hipoclorito de sodio (NaOCl)."

2.2 Génesis de los minerales sulfurados con alto contenido arsenical en el Perú.

La presencia del Arsénico en los yacimientos de aprovechamiento minero puede ser un problema dado que este es un elemento tóxico y su presencia dificulta los procesos de extracción y procesamientos de los sulfuros que vienen asociados a él. Si bien es cierto, las reservas minerales de cobre son las que en su mayoría presentan este problema, esto es debido a que se encuentran asociadas a las siguientes especies con alto contenido arsenical, presentes en la naturaleza como enargita (Cu_3SbS_4), arsenopirita (FeAsS), Tetraedrita ($(\text{Cu,Fe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$), entre otros. (Rivera, W. A., 2006).

Existe un grave problema de abastecimiento de nuevos yacimientos de cobre, en la costa norte del Perú existen abundantes recursos minerales de cobre, pero cuyo alto contenido de arsénico los hacen económicamente inviables para su explotación minera. Igualmente, en la sierra central y al sur del Perú dentro de la franja mineralizada de la costa en el desierto de Tacama y en el norte de Chile en el desierto de Atacama, se repite la misma incidencia mineralógica. En general los pórfidos de cobre de la costa sur del Perú y norte de Chile se caracterizan por tener arsénico el cual es generalmente eliminado en el tratamiento de sus efluentes metalúrgicos.

La enargita y las otros sulfosales de arsénico usualmente se forman en ambientes hidrotermales en donde las rocas ígneas son expuestas al contacto con agua generando estos fluidos hidrotermales cargados con metales que se trasladan a través de grietas o fracturas de rocas que se encuentran próximas al depósito mineral, movilizándolo y disolviendo minerales ricos en metales, es en esta interacción en donde ocurre la formación de nuevos minerales como los sulfuros y las sulfosales de cobre, pero todo esto depende de las condiciones ambientales y/o geológicas como la presión, temperatura, acidez del fluido o la presencia de algunos elementos químicos, las cuales favorecen la formación y posterior deposición de minerales de arsénico en los minerales de cobre, formando con millones de años los yacimientos o depósitos de cobre presentes en diversas formas, como vetas o en forma de mantos diseminados relacionados en algunos casos a metales preciosos como la plata (Ag) y el oro (Au). (Rivera, W. A., 2006).

El Perú cuenta con de tres franjas de orientación andina en donde se encuentran ocurrencias del ensamble hipógeno enargita-alunita, por el norte con una franja de 200 km en los departamentos de Cajamarca y la Libertad. Por el centro con una franja de 300 km, con los departamentos de Cerro de Pasco, Junín y Huancavelica y finalmente por el sur con una franja de 150 km que continúa hasta el norte de Chile, con los departamentos de Arequipa, Moquegua y Tacna. (Rivera, W. A.,2006).

Al desarrollarse las zonas de enargita como sustituto de rocas calcáreas se crean depósitos minerales importantes de minerales cuproarsenicales como los yacimientos que se encuentran en Sinchao en Hualgayoc, Marcapunta en Colquijirca y el Travieso en Huaron. En la zona centro del Perú como Cerro de Pasco, Huaron y Julcani, ya existían conjuntos auríferos antes de que aparezca la enargita, y estos también incluyen estaño y wolframio. La combinación de enargita y alunita contiene pequeñas cantidades de oro y plata y está relacionada con estructuras argentíferas, principalmente tetraedrita, así como con zonas periféricas ricas en plomo y zinc en Hualgayoc, Quiruvilca, Cerro de Pasco, Colquijirca, Yauricocha y Julcani. (Rivera, W. A.,2006).

2.3 Métodos de eliminación de arsénico a partir de concentrados de cobre

Dado el reciente incremento de menas de cobre con sulfuros de arsénico nos vemos en la necesidad de buscar alternativas de solución para obtener concentrados de cobre limpios, libre de elementos contaminantes y penalizables a modo de evitar deducciones económicas o futuros problemas en los siguientes procesos tal como la fundición, sumada a ello el impacto ambiental que generarían de ser trabajados con los contenidos reales de estos elementos contaminantes.

Usualmente cuando se procesan minerales de alto contenido arsenical, este es monitoreado hasta su despacho, en donde se realiza un blending de concentrados “limpios” con concentrados “sucios” a fin de reducir el contenido general de arsénico y poder obtener como producto final un concentrado que cumpla con los estándares de calidad y medio ambientales para su comercialización.

Si bien es cierto este es un método práctico y económico muy usado en la industria minera, pero a medida que el contenido de arsénico aumente en los concentrados disponibles, este método dejará de ser una alternativa viable, por otro lado, existen tratamientos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos que buscan disminuir los elementos contaminantes.

Los tratamientos pirometalúrgicos están dejándose de usar debido a los altos niveles de contaminación que generan y a que no se logra tener un control completo sobre las sustancias gaseosas generadas y volatilizables. (Silva, O., & W., 2022).

Tabla 2

Penalización por elementos contaminantes en fundición.

| Elemento | NCM (% o ppm) | Penalidad (US\$/DMT de concentrado) |
|-----------------|--------------------------|--|
| As | 0.20% | \$ 2.50/0.1% por NCM |
| Bi | 0.05% | \$ 0.30/0.01% por NCM |
| Cl | 0.05% | \$ 0.50/0.01% por NCM |
| F | 330 ppm | \$ 0.10/10 ppm por NCM |
| Hg | 10 ppm | \$ 0.20/1 ppm por NCM |
| Pb | 1% | \$1.50/1.0% por NCM |
| Sb | 0.10% | \$0.50/0.01% por NCM |
| Zn | 3.00% | \$1.50/1.0% por NCM |
| Ni + Co | 0.50% | \$0.30/0.1% por NCM |

Fuente: Lane, C. G. (2017). "Sulfuros primarios: desafíos y oportunidades". COCHILCO, Chile.

Tabla 3

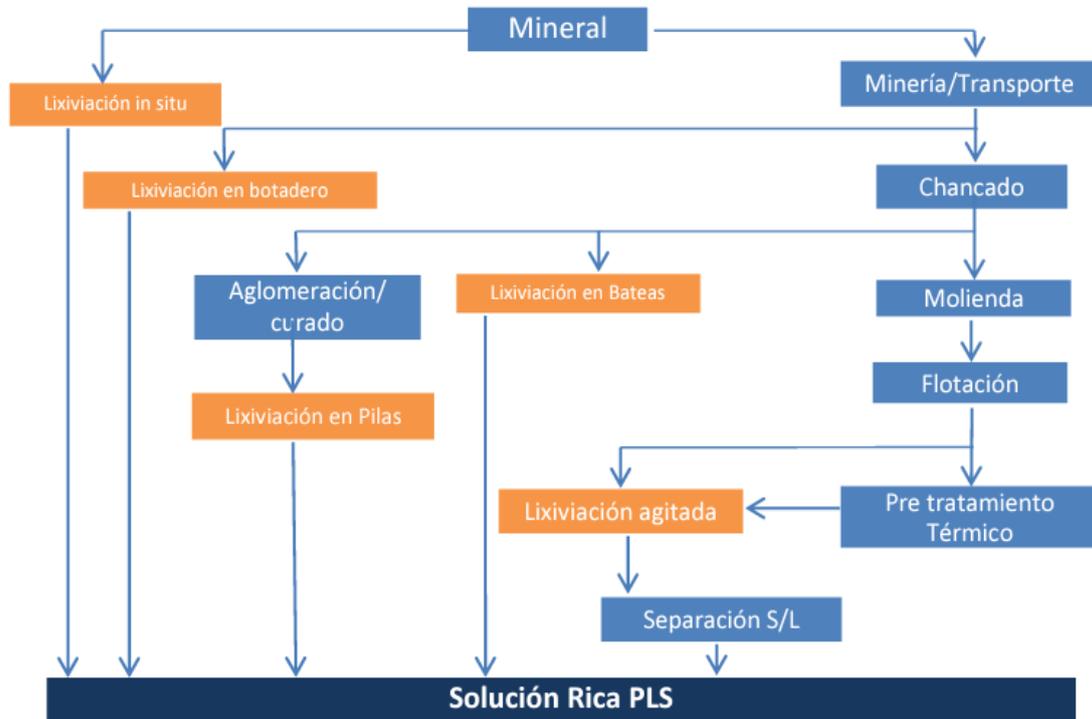
Limites superiores de concentración de elementos penalizables.

| Elemento penado | Límite superior (%) |
|------------------------|----------------------------|
| Pb | 6.0 |
| As | 0.5 |
| F | 0.1 |
| Cd | 0.005 |
| Hg | 0.01 |

Fuente: Lane, C. G. (2017). "Sulfuros primarios: desafíos y oportunidades". COCHILCO, Chile.

Figura 2

Alternativas de lixiviación para el procesamiento hidrometalúrgico de minerales.



Fuente: Lane, C. G. (2017). "Sulfuros primarios: desafíos y oportunidades". COCHILCO, Chile.

2.3.1 Lixiviación de concentrados

La lixiviación es un proceso hidrometalúrgico que tiene por objetivo extraer y recuperar los minerales de interés en las menas por medio de soluciones acuosas y orgánicas, pero también es un proceso que se está implementando para la extracción selectiva de los elementos penalizables de los concentrados.

En líneas generales, los procedimientos relacionados con el tratamiento de sólidos mediante la aplicación de solventes acuosos requieren consideraciones específicas, estos sólidos comúnmente conforman una mezcla heterogénea sólida conocida como mineral o mena, donde ciertos elementos se disuelven en forma iónica en una solución acuosa, mientras que otros permanecen en el residuo mineral.

Es fundamental realizar una preparación mecánica del mineral con el fin de lograr una disolución eficiente del metal deseado. Esto implica, en ocasiones, procesos que van desde la trituración hasta la molienda, con el propósito de liberar el metal de interés entre

los sólidos y aumentar la superficie de contacto entre el disolvente y el elemento metálico contenido en el mineral. (Herrera, C.H.,2019).

Los métodos de lixiviación abarcan un amplio espectro, desde aquellos destinados a menas marginales de baja ley, que prescinden de la trituración de materiales, hasta aquellos utilizados para minerales y concentrados de alta ley, donde se aplican técnicas de separación fisicoquímica mediante tecnologías de procesamiento.

La lixiviación es, principalmente, un proceso de transferencia de masa sólido-líquido que puede llevarse a cabo a temperatura ambiente, temperaturas elevadas y/o bajo presión, según las reacciones químicas involucradas en la extracción. Su objetivo fundamental es obtener iones metálicos o complejos que puedan extraerse selectivamente de la solución cosechada.

En el ámbito de la metalurgia extractiva, la lixiviación se emplea en el tratamiento de minerales de baja ley y concentrados de alta ley, donde se producen reacciones químicas entre los componentes del disolvente y ciertos elementos del mineral. Este fenómeno ha llevado a que los procesos hidrometalúrgicos ganen terreno en la extracción de elementos valiosos de la corteza terrestre, en comparación con los procesos pirometalúrgicos. (Herrera, C.H.,2019).

Debido al incremento de contaminantes en las menas, como lo es el arsénico, se ha optado por buscar nuevas alternativas de tratamiento para afrontar esta problemática, de momento el mezclar los concentrados de distintos contenidos de impurezas para alcanzar los requerimientos del cliente y evitar penalidades que generan pérdidas, ha sido una opción viable dado que era manejable la cantidad de concentrados con este problema, sin embargo, a medida que pasan los años, la calidad de las menas se van degradando, al disminuir la ley del metal de interés e incrementarse las impurezas penalizables, es ahí en donde nace la iniciativa de incluir un reprocesamiento, para obtener concentrados limpios sin penalidades.

2.3.2 Lixiviación alcalina

La lixiviación alcalina es un proceso que destaca por su alta selectividad por el arsénico y antimonio, los agentes lixiviantes usados para este proceso son hidróxido de Sodio (NaOH) y azufre o sulfuro de Sodio (Na₂S), sin embargo, el éxito o la eficiencia de este proceso se ve relacionado con las especies minerales encontradas en los concentrados o minerales de cobre. (Ramos, P. J., 2023).

Uno de los factores que juega un papel muy importante en una lixiviación alcalina e incluso se podría considerar como una limitante es el tiempo, y es que este proceso requiere de aproximadamente 8 horas para disolver de manera notable estos elementos contaminantes, lo cual es una desventaja en cuanto a su implementación a nivel industrial. (Ramos, P. J., 2023).

Tabla 4

Reacciones químicas producidas durante la disolución con Na₂S y las especies portadoras de As.

| Mineral Huésped | Reacción |
|--|--|
| Minerales portadores de As | |
| Enargita (Cu ₃ AsS ₄) | $2\text{Cu}_3\text{AsS}_4(\text{s}) + 3\text{Na}_2\text{S}(\text{aq}) \rightarrow 3\text{Cu}_2\text{S}(\text{s}) + 2\text{Na}_3\text{AsS}_4(\text{aq})$ |
| Realgar (AsS) | $2\text{AsS}(\text{s}) + \text{Na}_2\text{S}(\text{aq}) \rightarrow \text{Na}_2\text{As}_2\text{S}_3(\text{aq})$ |
| Oropimente (As ₂ S ₃) | $\text{As}_2\text{S}_3(\text{s}) + \text{Na}_2\text{S}(\text{aq}) \rightarrow 2\text{NaAsS}_2(\text{aq})$ $\text{NaAsS}_2(\text{aq}) + \text{Na}_2\text{S}(\text{aq}) \rightarrow \text{Na}_3\text{AsS}_3(\text{aq})$ |
| Arsenolita (As ₂ O ₃) | $\text{As}_2\text{S}_3(\text{s}) + 4\text{Na}_2\text{S}(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaAsS}_2(\text{aq}) + 6\text{NaOH}(\text{aq})$ $\text{NaAsS}_2(\text{aq}) + \text{Na}_2\text{S}(\text{aq}) \rightarrow \text{Na}_3\text{AsS}_3(\text{aq})$ |
| Minerales portadores de Sb | |
| Tetraedrita [Cu ₁₀ (Fe, Zn) ₂ Sb ₄ S ₁₃] | $\text{Cu}_{10}\text{Sb}_4\text{S}_{13}(\text{s}) + 2\text{Na}_2\text{S}(\text{aq}) \rightarrow 5\text{Cu}_2\text{S} + \text{CuS}(\text{s}) + 4\text{NaSbS}_2(\text{aq})$ $\text{NaSbS}_2(\text{aq}) + \text{Na}_2\text{S}(\text{aq}) \rightarrow \text{Na}_3\text{SbS}_3(\text{aq})$ |
| Estibina (Sb ₂ S ₃) | $\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{s}) + 2\text{Na}_2\text{S}(\text{aq}) \rightarrow \text{Na}_4\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{aq})$ $\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{s}) + 2\text{Na}_2\text{S}(\text{aq}) \rightarrow 2\text{Na}_3\text{SbS}_3(\text{aq})$ |
| Jamesonita (Pb ₄ FeSb ₆ S ₁₄) | $\text{FePb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{14} + 3\text{Na}_2\text{S}(\text{aq}) \rightarrow \text{FeS}(\text{s}) + 4\text{PbS}(\text{s}) + 6\text{NaSbS}_2(\text{aq})$ |
| Minerales portadores de Hg | |
| Cinabrio (HgS) | $\text{HgS}(\text{s}) + \text{Na}_2\text{S}(\text{aq}) \rightarrow \text{Na}[\text{HgS}_2](\text{aq})$ |

Fuente: Lane, C. G. (2017). "Sulfuros primarios: desafíos y oportunidades". COCHILCO, Chile.

2.3.3 Lixiviación normal y a presión

En este proyecto estamos usando dos vías hidrometalúrgicas para solucionar el problema de la presencia de arsénico en los concentrados de cobre y con la lixiviación a presión normal o la lixiviación a presión, la primera es exitosa cuando se usan agentes muy oxidantes como el cloruro férrico que implica tener cubas de alta calidad es decir aceros

inoxidables de alta gama, así como agitadores de igual calidad, llegándose a utilizar cubas y agitadores de titanio. De otro lado tenemos a la lixiviación a presión en autoclaves con cubas convencionales de acero corriente que puedan resistir hasta unas 10 atmosferas, facilitan la utilización de agentes lixiviantes menos agresivos y costosos como el hipoclorito de sodio o ácido sulfúrico a bajas concentraciones.

En este estudio se desestima la vía pirometalúrgica por no ser ambientalmente manejable, salvo si se incurren en altos costos de tratamiento de los gases contaminados con arsénico, sin embargo, en la presente investigación se producirán tiosales a partir de azufre elemental capaces de lixiviar selectivamente al arsénico en una cuba de lixiviación a una presión de 1.3 a 1.7atm.

2.4 Termodinámica y cinética química de la lixiviación de minerales sulfurados con alto contenido arsenical.

La rama de la fisicoquímica que brinda un panorama teórico-conceptual es la termodinámica la cual sumada a la cinética son ramas que desempeñan papeles cruciales en el entendimiento los procesos metalúrgicos.

Mientras que la termodinámica nos proporciona información acerca de la espontaneidad o predicción acerca de la formación de algunos componentes en una reacción en determinadas condiciones de presión y temperatura, así como la cantidad energía que hay que extraer o ingresar al sistema, la cinética química nos permite determinar velocidades de la ocurrencia de las reacciones químicas permitiéndonos tener un control de los procesos.

2.4.1 Velocidad de reacción

La velocidad de reacción es la medida de la rapidez en la cual un sistema cambia de composición a lo largo del tiempo, resulta útil explorar las tendencias generales en la cinética heterogénea antes de formular expresiones para la velocidad y leyes experimentales. Este análisis comprende examinar las relaciones entre la velocidad de reacción, las expresiones de la velocidad y las leyes experimentales, así como considerar el impacto de la temperatura. (Herrera, C.H,2019).

2.4.2 Modelos cinéticos para lixiviación

Para representar un proceso de lixiviación, se debe tener en cuenta de que este se realiza en un sistema heterogéneo (sólido-líquido) y que sus reacciones se desarrollan principalmente en la interface, además que estas reacciones se encuentran bajo la influencia de la velocidad de reacción de varios reactantes que se encuentran presentes en la superficie de contacto de ambas fases.

Para un sistema heterogéneo sólido-líquido, podemos contar con hasta cinco etapas:

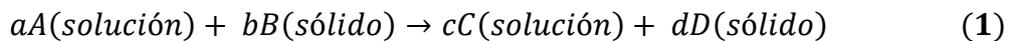


Tabla 5

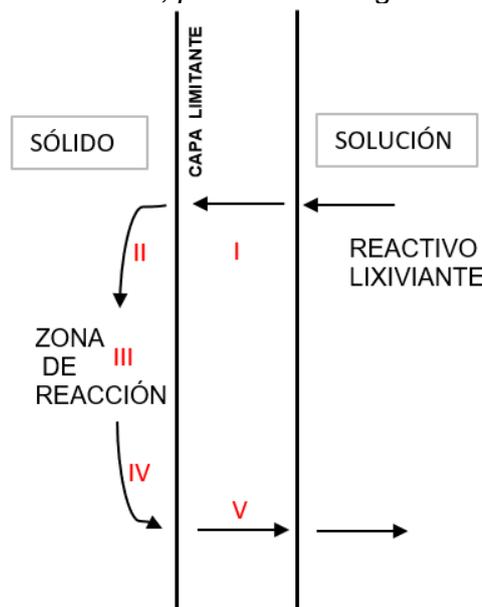
Etapas involucradas en el mecanismo de lixiviación.

| | |
|-----------|---|
| ETAPA I | El reactivo lixivante se difunde a través de la capa límite hacia la superficie de la partícula. |
| ETAPA II | El reactivo lixivante se difunde hacia el interior de la partícula, moviéndose hacia la zona de reacción. |
| ETAPA III | Es la Etapa donde tiene lugar la reacción química, dando como resultado la formación de productos de la reacción. |
| ETAPA IV | Los productos solubles de la reacción se difunden en el interior de la partícula hacia la superficie |
| ETAPA V | Los productos solubles se difunden a través de la capa límite hacia el seno de la solución. |

Fuente: Herrera, C.H. (2019). "Estudio cinético de la lixiviación del cobre a partir de la malaquita mediante soluciones diluidas de ácido cítrico".

Figura 3

Esquema de proceso de lixiviación, proceso heterogéneo sólido-líquido.



Fuente: Herrera, C.H. (2019). "Estudio cinético de la lixiviación del cobre a partir de la malaquita mediante soluciones diluidas de ácido cítrico".

Al inicio del proceso de lixiviación, la velocidad de reacción es alta ya que la acción del reactivo ocurre directamente sobre la superficie de la partícula, sin embargo, a medida que el tiempo avanza, la velocidad va disminuyendo gradualmente, esto debido a que la capa o superficie de reacción se distancia cada vez más de la superficie de la partícula, lo cual genera un incremento del tiempo adecuado para el transporte de los reactivos y productos hacia el interior de la partícula.(Herrera, C.H,2019).

La etapa controlante para una reacción química será la que tenga la velocidad más lenta, en general se podría deducir que cuando el control de la reacción química viene dado por las etapas I, II o IV, el control se le atribuye o está dado por el transporte de masa, pero si, por otro lado, viene dado por la tercera etapa, el control predominante se les atribuye a las reacciones químicas.

Los modelos de transferencia de masa son los más adecuados para poder describir los procesos de lixiviación, ya que toma en consideración la transferencia de masa dominante, es decir, la velocidad de reacción está controlada principalmente por la transferencia de masa de los reactivos desde la solución lixivante hacia la superficie de la partícula y luego la transferencia de productos de reacción desde la superficie hacia la solución. Otra consideración importante, es la interfaz definida, ya que esta proporciona una distinción evidente entre las fases, donde ocurre la transferencia de masa, facilitando la comprensión del proceso, y finalmente podemos decir que en un proceso de lixiviación se trabaja con variables controlables, como lo son la concentración de los reactivos en la solución, el tamaño de partículas o la temperatura. El definir las variables del proceso permite su modelización.

Tabla 6

Expresiones de conversión-tiempo para la lixiviación en partículas de tamaño constante.

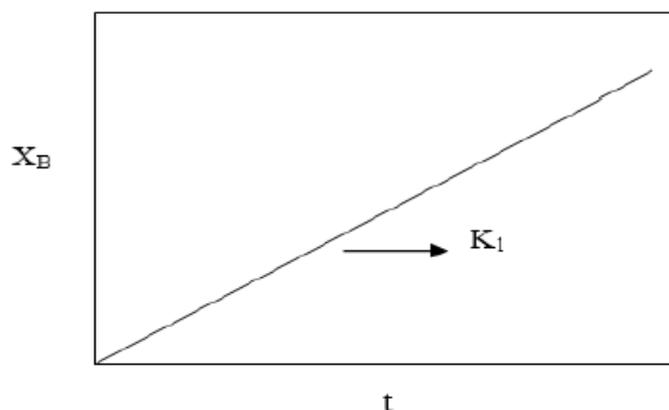
| | Controlada por la difusión en la película | Controlada por la difusión en las cenizas | Controlada por la reacción química |
|--|--|---|--|
| Esfera | $X_B = \frac{t}{\tau}$ | $\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_B)$ | $\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}}$ |
| $X_B = 1 - \left(\frac{r}{r_0}\right)^3$ | $\tau = \frac{\rho_B r_0}{3bK_m C_A}$ | $\tau = \frac{\rho_B r_0^2}{6bD_e C_A}$ | $\tau = \frac{\rho_B r_0}{bK_s C_A}$ |
| Donde: | Donde: | Donde: | Donde: |
| r = radio del núcleo sin reaccionar. | ρ_B = densidad molar del elemento metálico en el mineral. | D_e = difusividad efectiva de A en la capa de inertes. | K_s = Constante cinética. |
| r_0 = radio de la partícula. | K_m = coeficiente de transferencia de masa. | C_A = Concentración de A en el seno del fluido. | n = orden de reacción. |
| | b = relación estequiométrica. | τ = Tiempo necesario para la conversión completa de una partícula de sólido. | |

Fuente: Herrera, C.H. (2019). "Estudio cinético de la lixiviación del cobre a partir de la malaquita mediante soluciones diluidas de ácido cítrico".

En la Tabla 6, se muestra modelos o expresiones de conversión – tiempo, como guía para determinar la cinética y la etapa controlante de la velocidad en una reacción sólido-liquido, mediante una gráfica respecto del tiempo, podríamos descubrir cual es la etapa controlante, solo basta con encontrar una relación lineal entre los datos.

Figura 4

Gráfica de la conversión de las partículas respecto del tiempo.



Fuente: Herrera, C.H. (2019). "Estudio cinético de la lixiviación del cobre a partir de la malaquita mediante soluciones diluidas de ácido cítrico".

Un modelo cinético debe representar o reflejar de la manera más precisa el comportamiento del proceso, sabemos que el comportamiento de un sólido en lixiviación está directamente relacionado con su naturaleza y pureza, sin embargo, esto se logra mediante el ajuste realizado de los resultados obtenidos en la parte experimental a un modelo matemático, logrando así describir y predecir la cinética mediante una representación lo más próxima al proceso real de una forma no compleja. (Herrera, C.H.,2019).

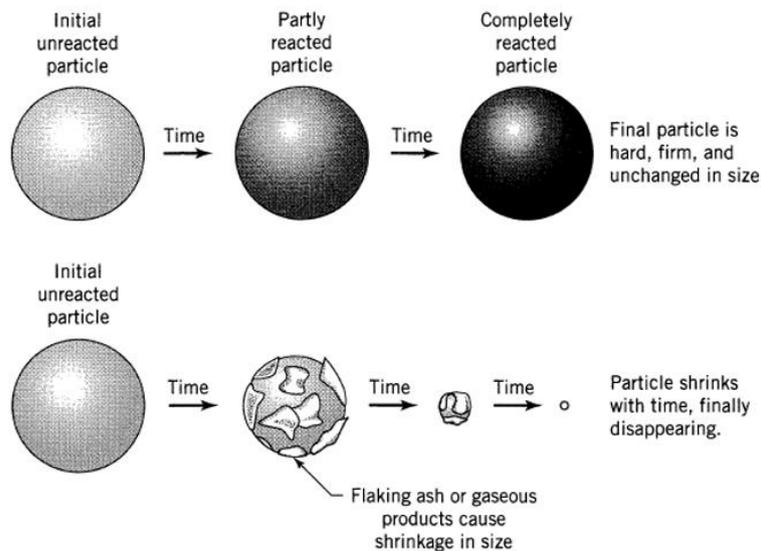
En el estudio de la lixiviación de minerales, podemos considerar dos modelos idealizados: El modelo de conversión progresiva y el modelo de núcleo no reaccionado.

El modelo de conversión progresiva trata acerca de cómo ocurre la disolución de las especies minerales presentes desde la superficie de la partícula hacia su interior, reaccionando de forma simultánea y progresiva en todo el sólido generando un producto sólido e inerte también llamado “ceniza”, sin variar su tamaño y sin generar escamases decir se evidencia la formación de una capa de residuo poroso. Este es el caso de minerales con baja ley de la especie a lixiviar. (Copa, M.E.,2021)

El modelo de núcleo no reaccionado, por otro lado, considera el inicio de la reacción desde el contacto con la superficie del sólido, formando una capa superficial de reacción completamente nueva o convertida, que se dirige hacia el interior del sólido en donde aún existe un núcleo no reaccionado, el cual poco a poco irá disminuyendo, hasta su disolución completa. Es decir, el tamaño de la partícula ira variando en función a la ocurrencia de la reacción en diferentes formas como gases o desprendimiento de escamas. (Copa, M.E.,2021)

Figura 5

El modelo de conversión progresiva y el modelo de núcleo no reaccionado.



Fuente: Herrera, C.H. (2019). "Estudio cinético de la lixiviación del cobre a partir de la malaquita mediante soluciones diluidas de ácido cítrico"

Dadas las características que este proceso implica como la disolución de minerales, el modelo que mejor se adapta es el modelo de núcleo no reaccionado ya que este ayuda a entender como la velocidad de reacción cambia a lo largo del tiempo.

Un proceso como la lixiviación implica distintas etapas controlantes, al ser este un sistema heterogéneo enfocado en la formación de una capa de productos sólidos de reacción, los tipos de control que pueden aplicarse para el modelo del núcleo no reaccionado para partículas esféricas de tamaño constante serán:

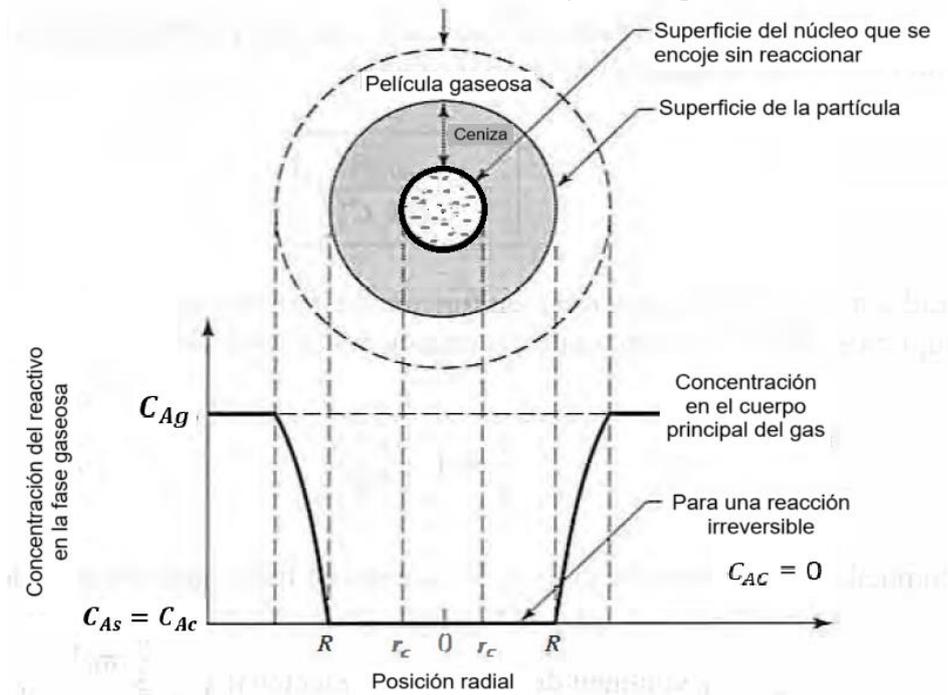
- El control difusional a través de la película de fluido.
- El control difusional a través de la capa reaccionada
- El control por reacción química
- El control mixto.

2.4.2.1 El control difusional a través de la película de fluido (Líquido o gaseoso). Este tipo de control difusional hace referencia a cuando la velocidad de reacción está limitada por la difusión de las especies químicas a través de una supuesta película de fluido (capa de Nernst) que rodea al sólido que está siendo lixiviado, siendo esta la etapa más lenta del proceso de lixiviación. (Levenspiel, O.,2004).

Sin embargo, a partir de la FIGURA 05, se puede apreciar que no existe la supuesta capa gaseosa, es por ello que la concentración del reactivo en la fase gaseosa se reduce C_{Ag} (Concentración de A en la capa de fluido) – C_{As} (Concentración de A en la superficie), es decir la fuerza impulsora de la concentración se reduce únicamente a C_{Ag} , manteniéndose constante durante la reacción en la superficie de la partícula. (Levenspiel, O.,2004).

Figura 6

Representación del control difusional a través de la película gaseosa.



Fuente: Levenspiel, O. (2004). Fluid-Solid Particle Reactions: Kinetics.

Entonces según Levenspiel (2024) se puede deducir de la estequiometria las siguientes ecuaciones, de la ecuación 1:

$$v_r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \dots = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} = \dots \quad (2)$$

y como se considera que este proceso se realiza en superficies ideales esféricas:

$$-\frac{1}{S_{ex}} \frac{dN_B}{dt} \quad (3)$$

$$-\frac{1}{4\pi R^2} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{b}{4\pi R^2} \frac{dN_A}{dt} \quad (4)$$

Del gráfico podemos reemplazar la variación de la densidad molar dN_A respecto del tiempo como:

$$\frac{b}{4\pi R^2} \frac{dN_A}{dt} = bk_g(C_{Ag} - C_{As}) = bk_g C_{Ag} = \text{constante } V \quad (5)$$

Donde k_g es el coeficiente de transferencia de masa entre el fluido y la partícula.

De la ecuación 2, la disminución del volumen o del radio del núcleo sin reaccionar que está dado por la desaparición de dN_B (cantidad de B presente) estará definida por:

$$-dN_B = -bdN_A = -\rho_B dV = -\rho_B d\left(\frac{4}{3}\pi r_c^3\right) = -4\pi\rho_B r_c^2 dr_c \quad (6)$$

Donde ρ_B representa la densidad molar de B en el sólido y V el volumen de la partícula, reemplazando la ecuación 6 en la ecuación 4

$$-\frac{1}{4\pi R^2} \frac{-4\pi\rho_B r_c^2 dr_c}{dt} = \frac{\rho_B r_c^2 dr_c}{R^2 dt} \quad (7)$$

Finalmente, la ecuación 7 quedaría definida como:

$$\frac{\rho_B r_c^2}{R^2} \left(\frac{dr_c}{dt}\right) = bk_g C_{Ag} \quad (8)$$

Ecuación que al ser integrada y reemplazada con las restricciones planteadas para este tipo de control nos resulta:

$$t = \frac{\rho_B R}{3bk_g C_{Ag}} \left[1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3\right] \quad (9)$$

Si llamamos R al radio de la partícula y τ_g a:

$$\tau_g = \frac{\rho_B R}{3bk_g C_{Ag}} \quad (10)$$

Donde τ representaría el tiempo suficiente para la conversión completa de una partícula, entonces como $r_c=0$ en la ecuación 9, reemplazando:

$$\frac{t}{\tau_g} = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \quad (11)$$

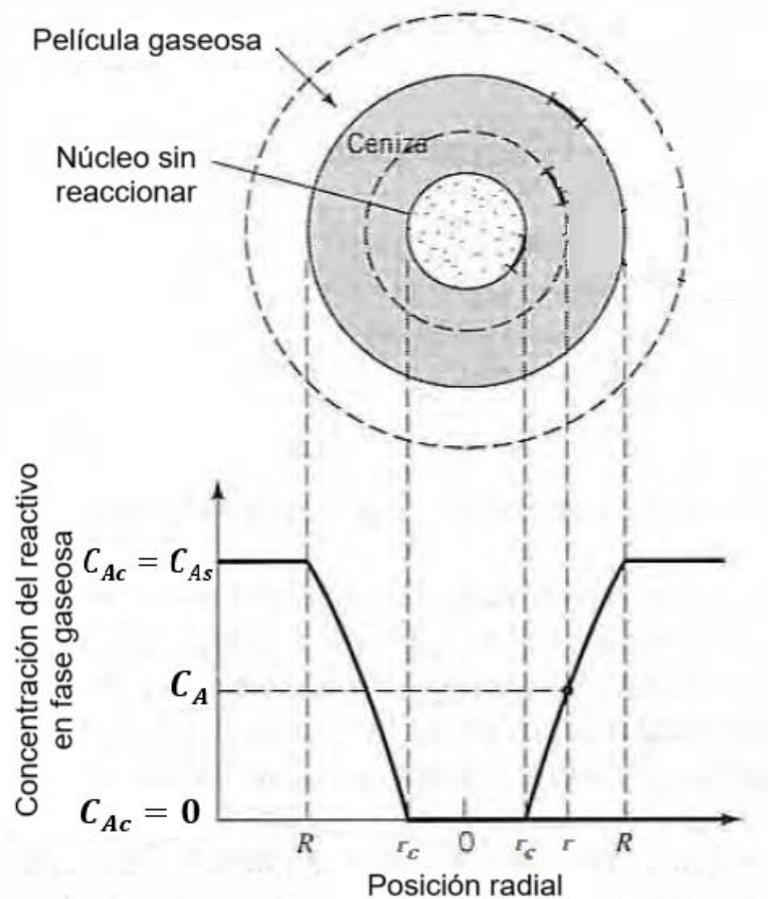
Finalmente, como la concentración del reactivo en la solución es constante la relación del tiempo, la relación de tiempos será equivalente a X_b (medida de conversión en la lixiviación):

$$\frac{t}{\tau_g} = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 = X_b \quad (12)$$

2.4.2.2 El control difusional a través de la capa reaccionada. Durante la etapa en que la difusión tiene lugar mayormente a través de la capa reactiva, la etapa controlante corresponde a la penetración y la dispersión del reactante hacia la superficie reactiva del sólido. En este proceso, el tiempo necesario para que el agente lixivante se difunda a través de esta capa excede el requerido para que el reactivo se difunda a través de la película líquida, así como también supera al tiempo de la reacción química. (Levenspiel, O.,2004). Esto sugiere que la velocidad de la reacción está influenciada principalmente por la difusión a través de esta capa. La Figura proporciona una representación visual de la disposición y el perfil de concentración de un reactivo en un momento específico durante el proceso de lixiviación de una partícula de radio R. (Levenspiel, O.,2004).

Figura 7

Control difusional a través de la capa reaccionada.



Fuente: Levenspiel, O. (2004). Fluid-Solid Particle Reactions: Kinetics.

De la primera ley de Fick que relaciona la cantidad de material que se difunde por unidad de superficie (J = Flujo de difusión), en dirección perpendicular a un plano de referencia de esta superficie (x), la cual es llamada como área unitaria, D_e es el coeficiente de difusión efectiva del reactivo gaseoso en la capa de ceniza y el gradiente de concentración es C :

$$J = -D_e \frac{dC}{dx} \quad (13)$$

Para la difusión en la partícula A y de la ecuación 03:

$$J_A = \frac{1}{S_{ex}} \frac{dN_A}{dt} = -D_e \frac{dC_A}{dx} = -D_e \frac{\Delta C}{\Delta x} \quad (14)$$

Donde C_A es la concentración en la solución y C_{As} es la concentración de A en la superficie del sólido, según Levenspiel (2004) este proceso se modela por las siguientes ecuaciones cuando la concentración del reactivo es constante en el tiempo:

$$J_A = -S_{ex} D_e \frac{dC}{dr} = -4\pi D_e r^2 \frac{dC}{dr} \quad (15)$$

Integrando la ecuación 15, consideraremos integrar desde C_{A_0} que es la concentración inicial del lixivante A hasta C_{A_i} que es la concentración del lixivante en la interfase de la reacción.

$$J_A = \frac{-4\pi D_e r_0 r (C_{A_0} - C_{A_i})}{(r_0 - r)} \quad (16)$$

Pero como la etapa controlante en la capa de cenizas es igual que $C_{A_i}=0$ dado que es una reacción química rápida, reemplazando en la ecuación 16:

$$J_A = \frac{4\pi D_e r_0 r C_{A_0}}{(r_0 - r)} = \frac{dN_A}{dt} = \frac{dN_B}{bd_t} \quad (17)$$

De la ecuación 07 tenemos que la velocidad instantánea y podemos reemplazarla en la ecuación 17:

$$\frac{4\pi D_e r_0 r C_{A_0}}{(r_0 - r)} d_t = \frac{dN_B}{b} = \frac{4\pi \rho_B r^2 dr}{b} \quad (18)$$

Por lo tanto:

$$\frac{4\pi D_e r C_{A0}}{(r_0 - r)} dt = \frac{4\pi \rho_B r^2}{b} dr \quad (19)$$

Despejando:

$$\frac{b D_e r_0 C_{A0}}{\rho_B} dt = (r_0 - r) r dr \quad (20)$$

Finalmente integramos y reemplazamos r en función de X_B

$$\frac{6b D_e C_{A0}}{\rho_B r^2} t = 1 - 3(1 - X_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_B) \quad (21)$$

Como ya sabemos el tiempo necesario para la conversión completa de una partícula de sólido esta denominada como τ_c , y este se obtiene cuando $r = 0$ o $X_B = 1$, es decir:

$$\tau_c = \frac{\rho_B r^2}{6b D_e C_{A0}} \quad (22)$$

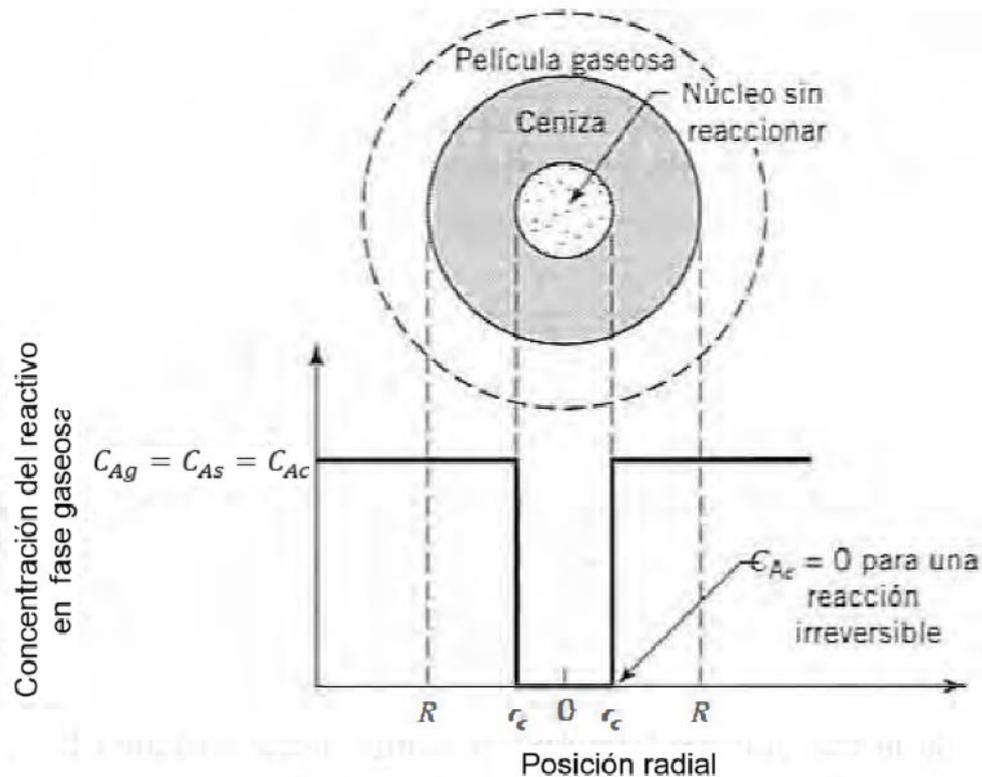
Reemplazando la ecuación 22 en la ecuación 21

$$\frac{t}{\tau_c} = 1 - 3(1 - X_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_B) \quad (23)$$

2.4.2.3 El control por reacción química. La fase determinante en la reacción química se manifiesta cuando el desarrollo de la reacción no está vinculado a la existencia de la capa reaccionada y la cantidad de sustancia reactante se relaciona directamente con la superficie accesible del núcleo que sin reaccionar. En otras palabras, el avance de la reacción no se ve influenciado por la presencia de la capa de ceniza, y la velocidad está ligada a la superficie disponible del núcleo sin reaccionar. (Herrera, C.H.,2019).

Figura 8

Control Químico



Fuente: Levenspiel, O. (2004). Fluid-Solid Particle Reactions: Kinetics.

Según Levenspiel (2004), para modelar las ecuaciones para este proceso, debemos considerar que la concentración del reactivo permanece constante en el tiempo, considerando la ecuación 1 como una reacción química de primer orden respecto del fluido y de orden cero respecto del sólido, partimos de la Ecuación 5:

$$-\frac{1}{4\pi r^2} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{b}{4\pi r^2} \frac{dN_A}{dt} = bk_g(C_{Ag} - C_{As}) = bk_g C_{Ag} \quad (5)$$

Y reemplazando la ecuación 18:

$$\frac{dN_B}{dt} = 4\pi \cdot \rho_B \cdot r^2 dr \quad (18)$$

$$-\frac{1}{4\pi r^2} 4\pi \cdot \rho_B \cdot r^2 \frac{dr}{dt} = bk_g C_{Ag} \quad (24)$$

Integrando y reemplazando la ecuación 24 como los casos antes estudiados, tenemos:

$$\frac{bk_g C_{Ag}}{\rho_B R} t = 1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}} \quad (25)$$

Donde el tiempo de conversión completa es:

$$\tau_q = \frac{\rho_B R}{bk_g C_{Ag}} \quad (26)$$

Finalmente reemplazando la ecuación 26 en la ecuación 25 tenemos:

$$\frac{t}{\tau_q} = 1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}} \quad (27)$$

2.4.2.4 El control mixto. En caso de que la cinética no sea controlada por ninguna de las tres etapas mencionadas anteriormente, esta correspondería entonces a una cinética de control mixto, es decir por control por difusión en la capa de cenizas y por reacción química, en ese caso podemos sumar las ecuaciones 22 y 26, dado a que actúan en simultáneo y ambas siguen una tendencia lineal respecto de la concentración, por lo tanto:

$$\tau_{mixto} = \tau_c + \tau_q \quad (28)$$

Reemplazando:

$$t = \tau_c \left[1 - 3(1 - X_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_B) \right] + \tau_q \left[1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (28)$$

Tabla 7

Partículas que tienden a tener formas esféricas y al mismo tiempo decrecientes.

| | Controlada por la difusión en la película | Controlada por la difusión en las cenizas | Controlada por la reacción química |
|---------------------|---|---|---------------------------------------|
| Partículas pequeñas | $K_t = 1 - (1 - X_B)^{\frac{2}{3}}$ | No aplicable | $K_t = 1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}}$ |
| (Régimen de Stokes) | $K = \frac{2bDC_{A_0}}{\rho_B r_0^2}$ | | $K = \frac{bK_r C_{A_0}}{\rho_B r_0}$ |
| Partícula grande | $K_t = 1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{2}}$ | No aplicable | $K_t = 1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}}$ |
| | $K = \frac{C_{A_0}}{r_0^{3/2}}$ | | $K = \frac{bK_r C_{A_0}}{\rho_B r_0}$ |

Fuente: Herrera, C.H. (2019). "Estudio cinético de la lixiviación del cobre a partir de la malaquita mediante soluciones diluidas de ácido cítrico".

Tabla 8

Conversión de partículas de acuerdo con el modelo de núcleo recesivo para partículas de otras geometrías.

| | Controlada por la difusión en la película | Controlada por la difusión en las cenizas | Controlada por la reacción química |
|---|---|---|---|
| Placa Plana $X_B = 1 - \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\right)$ | $X_B = K_{exp}t$ $K_{exp} = \frac{bhmC_a}{\rho_B \varepsilon_0}$ | $(X_B)^2 = K_{exp}t$ $K_{exp} = \frac{2bDC_{a0}}{\rho_B \varepsilon_0^2}$ | $X_B = K_{exp}t$ $K_{exp} = \frac{bkrC_a}{\rho_B \varepsilon_0}$ |
| Cilíndrica $X_B = 1 - \left(\frac{r}{r_0}\right)^2$ | $X_B = K_{exp}t$ $K_{exp} = \frac{2bhmC_a}{\rho_B r_0}$ | $K_{exp}t = X_B + (1 - X_B) * \ln(1 - X_B)$ $K_{exp} = \frac{4bDC_{a0}}{\rho_B r_0^2}$ | $K_{exp}t = 1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{2}}$ $K_{exp} = \frac{bkrC_a}{\rho_B r_0}$ |
| | | Donde: ε = espesor del núcleo recesivo. | Donde: ε = espesor inicial placa plana. |

Fuente: Herrera, C.H. (2019). "Estudio cinético de la lixiviación del cobre a partir de la malaquita mediante soluciones diluidas de ácido cítrico".

Debido a que en este estudio estamos trabajando con un concentrado con granulometría determinada, lo cual caracteriza a un típico proceso de reacción topoquímica, podemos decir que el enfoque será únicamente en un control químico, por ello se han seleccionaron tres modelos cinéticos para explicar los datos obtenidos y poder realizar predicciones. Los modelos escogidos fueron el de reacción topoquímica del núcleo no reaccionado, el modelo de Avrami y el modelo pseudo homogéneo de primer orden.

2.4.3 Modelos matemáticos aplicados

2.4.3.1 Modelo de Reacción Topoquímico. En este modelo, el proceso de disolución está dirigido por la difusión del reactivo lixivante hacia el mineral, es decir, se analiza con qué velocidad puede penetrar a través de la capa de productos de reacción que rodea al mineral, además debemos asumir que la velocidad es proporcional a la concentración del reactivo lixivante, de la ecuación 26, demostrada anteriormente:

Ecuación del modelo Topoquímico

$$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = k_{RQT} * t \quad (29)$$

Despejando α :

$$\alpha = 1 - (1 - k_{RQT} * t)^3 \quad (30)$$

Donde:

α = Fracción de material transformado en el tiempo t.

k_{RQT} = Constante de cinética de reacción.

t = Tiempo.

Este modelo resulta muy útil para explicar cómo ocurre la disolución en proceso de lixiviación, especialmente cuando la velocidad está siendo limitada por la transferencia de masa a través de una capa de productos de reacción.

2.4.3.2 Modelo de Avrami. El modelo o ecuación de Avrami, generalmente es usado en procesos donde existe transformaciones de fase como es el caso de la cinética de reacciones sólido-líquido siendo ampliamente utilizado en el campo de la lixiviación.

Mediante esta ecuación, podemos describir como se desarrolla la reacción en cuanto ocurre la transformación de una fase a una temperatura constante.

$$\ln \left[\frac{1}{1 - \alpha} \right] = k_A * t^n \quad (31)$$

Despejando:

$$\alpha = 1 - \exp(-k_A * t^n) \quad (32)$$

Pero también podemos expresar el modelo en su forma linealizada directamente para ejecutar una regresión:

$$\ln \left(\ln \left(\frac{1}{1 - \alpha} \right) \right) = n \ln t + \ln k_A \quad (33)$$

Donde:

- α = Fracción de material transformado en el tiempo t.
- k_A = Constante de cinética de reacción.
- t = Tiempo.
- n = Orden de la reacción.

En líneas generales podemos decir que el modelo de Avrami se basa en un proceso de nucleación y crecimiento de nuevas fases en el tiempo.

2.4.3.3. Modelo pseudo homogéneo de primer orden. El modelo pseudo homogéneo de 1^{er} orden considera que la velocidad de disolución es proporcional a la concentración del reactivo lixivante en la solución y está regido bajo la ecuación de Lagergren.

$$\alpha = \alpha_{\infty} * (1 - e^{-k_1 * t}) \quad (34)$$

Linealizando:

$$\ln \left[\frac{\alpha_{\infty} - \alpha}{\alpha_{\infty}} \right] = k_1 * t \quad (35)$$

Donde:

α = fracción reaccionada de [As].

k_1 = Constante cinética de primer orden.

t = Tiempo minutos.

Es decir, este modelo matemático se basa en una aproximación simplificada que asume que la disolución ocurre de una manera homogénea en la solución, sin tener en cuenta la cinética específica en la interfaz mineral-solución.

2.5 Diagramas de Pourbaix.

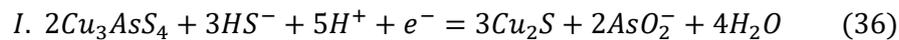
Los diagramas de Pourbaix también llamados diagramas de potencial -pH o diagramas de equilibrio electroquímico, son gráficos que muestran regiones o áreas de estabilidad termodinámica de diferentes especies químicas prediciendo su ocurrencia y estabilidad en una solución acuosa. (Rivera, W. A., 2006).

Estas áreas o regiones de estabilidad se muestran en función del pH y el potencial electroquímico (en sus ejes X e Y respectivamente), y las diferentes especies que se forman dentro de estas son llamadas especies predominantes y son consideradas estables desde un punto de vista termodinámico ya que no reaccionaran de forma espontánea generando nuevas especies, por otro lado, las líneas que comparten estas regiones indican una transformación de fase.

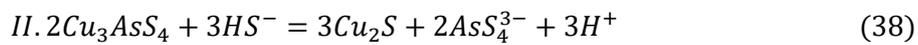
Los siguientes diagramas nos permitirá estudiar a la enargita en un medio oxidante y alcalino en donde podremos tener un panorama más amplio acerca de las especies generadas y sus fases.

2.5.1 Diagrama Cu-As-S-H₂O

El diagrama Cu-As-H₂O nos permitirá predecir las reacciones que representan este proceso, las cuales de por sí ya son muy controversiales en la literatura, habiendo definido dos opciones posibles en el presente trabajo:



$$\Delta G_{(1,298.15)}^\circ = -1607.92 \frac{KJoule}{mol} \quad (37)$$

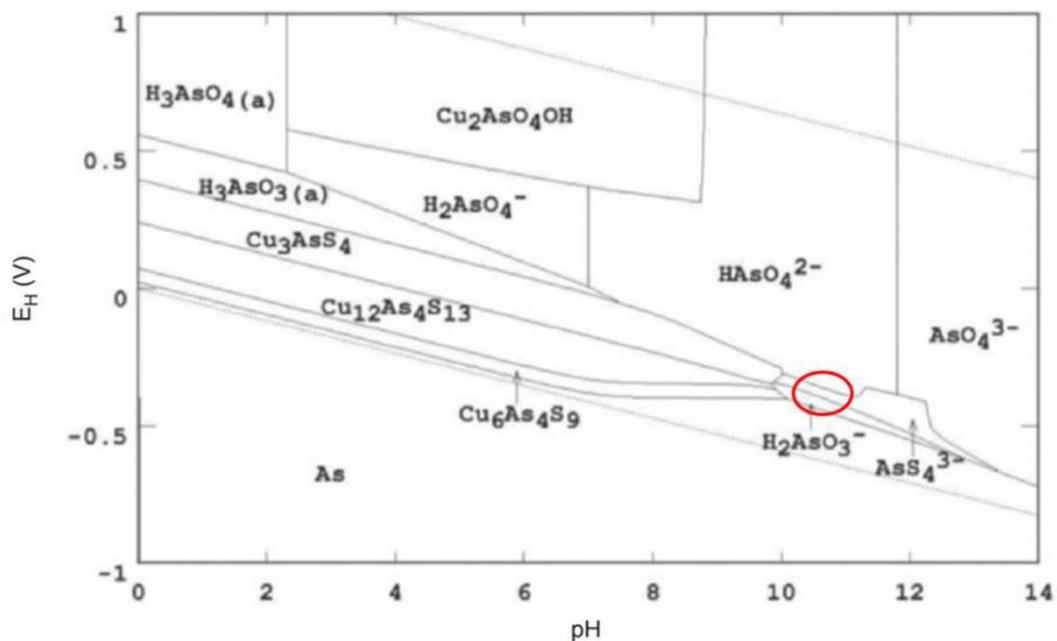


$$\Delta G_{(1,298.15)}^\circ = -1607.92 \frac{KJoule}{mol} \quad (39)$$

Siendo la reacción II la más factible y que guarda relación con un diagrama de Pourbaix más actual, según R. N. Gow y H. Huan en el diagrama adjunto se señala la zona de operación de la cuba de lixiviación.

Figura 9

Diagrama de Pourbaix Cu-As-S-H₂O vista As a 25°C.



Fuente: R.N. Gow, H. Huang and C. Young, 2016, Minerals & Metallurgical Processing.

En el diagrama Cu-As-S-H₂O presentado del punto de vista de las especies de arsénico se aprecia la especie AsS₄³⁻ presente en la reacción II, por lo que la consideramos la forma simplificada y representativa del proceso estudiado en esta investigación.

Además, podemos observar también que el ácido arsenioso H₃AsO₄ y los arseniatos H₂AsO₄⁻, HAsO₄²⁻ presentan estabilidad dentro de la zona del agua, lo cual indica que también se formarían en soluciones acuosas y si se añade un agente oxidante a la solución, generará el incremento de estos iones y al superar la zona de estabilidad del agua comenzará a generarse oxígeno. (Rivera, W. A.,2006).

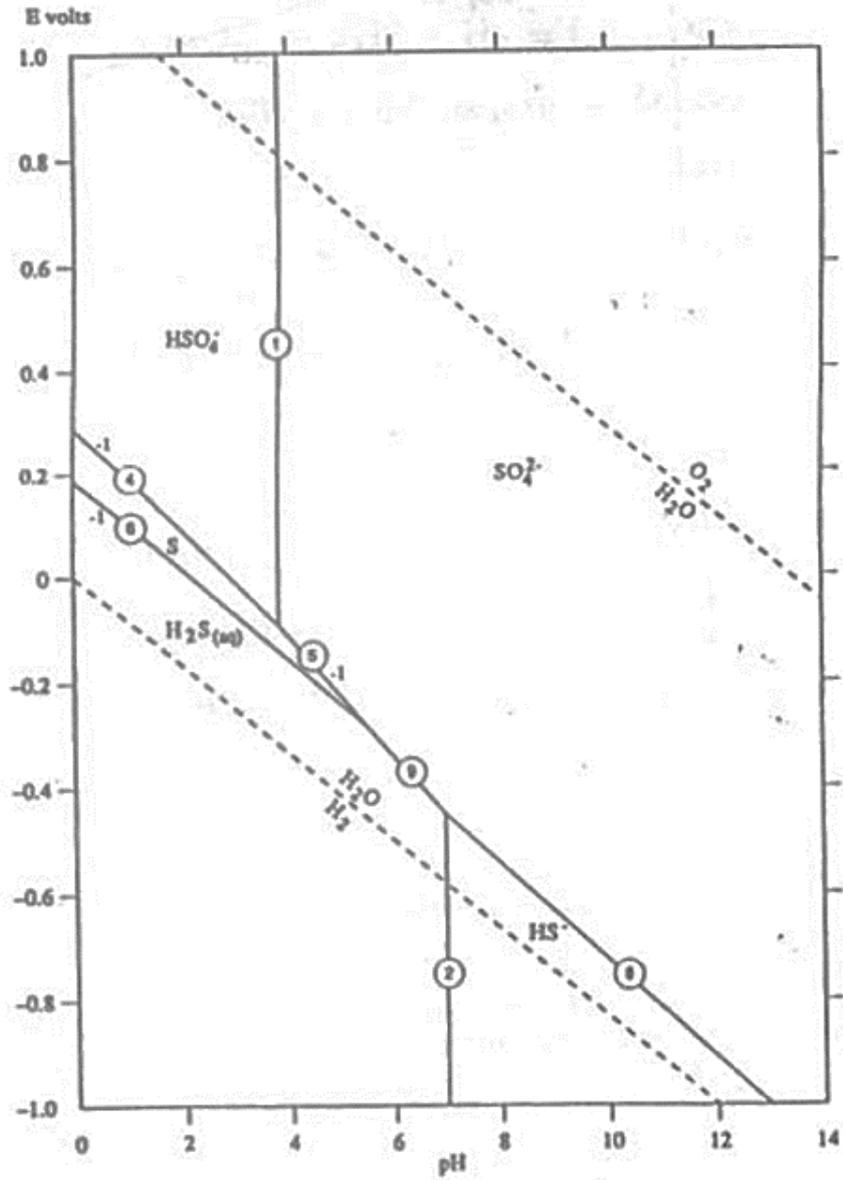
Por lo tanto, la termodinámica valida la lixiviación del arsénico contenido en la enargita en soluciones acuosas, con o sin agentes oxidantes, dando lugar a la formación de los iones anteriormente mencionados, cuya formación será determinada por condiciones específicas de pH de la solución, logrando de esta manera separar el arsénico del cobre. (Rivera, W. A.,2006).

2.5.2 Diagrama de estabilidad del sistema Cu

El diagrama de Pourbaix del sistema Cu-As-H₂O, nos permite observar al diagrama anterior desde el punto de vista de las especies de cobre en donde claramente se puede apreciar que el Cu₃AsS₄ se transforma en la especie sólida Cu₂S (Figura 10) y generalmente en la naturaleza y en los procesos metalúrgicos de extracción de cobre se observan juntos al Cu₂S y al CuS lo que se valida dada su proximidad en el diagrama de Pourbaix (Figura 10) pudiendo coexistir a ciertas condiciones específicas del sistema las cuales pueden ser químicas o termodinámicas, demostrando la factibilidad de recuperar el cobre libre de arsénico como una nueva especie Cu₂S, que es el objetivo de la presente investigación.

Figura 11

Diagrama de Pourbaix S- H₂O.



Fuente: Rivera, W. A. (2006). "Lixiviación alcalina de un concentrado de enargita (Cu₃AsS₄) con hipoclorito de sodio (NaOCl)".

Capítulo III. Desarrollo del trabajo de investigación

3.1 Muestra de trabajo

El mineral empleado para el desarrollo de la siguiente investigación se trata de un concentrado de cobre con altos contenidos de arsénico proveniente de una unidad minera ubicada en la zona centro- sur de Perú.

Dicho mineral ha sido donado a la Facultad de Ingeniería Geológica Minera y Metalúrgica con fines educativos a fin de encontrar una solución innovadora a la problemática del arsénico.

3.1.1 Caracterización de mineral

Antes de iniciar con la presente investigación, es fundamental corroborar las especies presentes en este concentrado, es por ello, que a partir de la muestra cabeza se tomó una muestra representativa y se envió para Análisis químico. Obteniendo los resultados mostrados en la Tabla 9.

Tabla 9

Análisis químico del mineral.

| Elementos | Muestra de cabeza (%) |
|-----------|-----------------------|
| Fe | 17.64 |
| Cu | 23.35 |
| Pb | 0.80 |
| Zn | 0.71 |
| As | 7.91 |
| Sb | 0.08 |
| Bi | 0.06 |
| Ag | 0.01 |

La muestra recibida fue producto de una concentración vía flotación, y fueron aproximadamente 6 Kg. de muestra húmeda (8% de humedad) razón por la cual iniciamos con un secado lento a 30°C en horno a fin de no alterar la muestra, una vez seco se procedió con la preparación mecánica.

3.1.2 Gravedad específica del mineral

Para el cálculo de la gravedad específica o densidad del mineral, hemos recurrido al método de los picnómetros, un método comúnmente usado por su practicidad

El método consiste en medir el peso de lo siguiente:

- M_1 = Picnómetro vacío.
- M_2 = Picnómetro con mineral o la muestra a la cual queremos determinar la densidad (aproximadamente el 70% lleno).
- M_3 = Picnómetro con mineral + agua.
- M_4 = Picnómetro lleno con un líquido de densidad conocida, en nuestro caso agua.

Y luego reemplazamos los datos bajo la siguiente fórmula:

$$G = \frac{(M_2 - M_1)}{(M_2 - M_1) + (M_4 - M_3)} \quad (40)$$

Es importante tener en cuenta que para considerar el peso de M_1 es necesario tener el picnómetro completamente seco y para el caso de M_3 es necesario agitar enérgicamente la mezcla con cuidado de que se derrame y además deberá dejarse reposar por un periodo de 20-30 min y por último el peso del mineral a usar para la prueba debe ser mineral libre de humedad.

Para este caso se ha replicado la prueba cuatro veces y se ha trabajado con el promedio de esta.

3.1.3 Caracterización teórica de minerales

Un estudio mineralógico detallado es importante y adecuado en estos proyectos de esta naturaleza, dado que con este estudio podemos corroborar las especies minerales presentes y la asociación que existen entre ellas de manera morfológica, sin embargo, debido a las restricciones presupuestales de este proyecto no fue factible llevarlo a cabo. En su lugar, se realizó un balance de especies minerales presentes en el concentrado a trabajar, en base a las leyes de cabeza analizadas en el análisis químico, se logró estimar el contenido teórico de minerales presentes en la muestra. Este enfoque se apoyó en el

uso de la herramienta solver del software Excel, asumiendo los minerales más comunes presentes en los concentrados de cobre acorde a su zona de procedencia.

Tabla 10

Caracterización teórica de especies minerales.

| N° | Minerales Considerados | Formula Quimica | Peso Molecular (g/mol) | Porcentaje en peso (%) |
|-------|------------------------|----------------------------------|------------------------|------------------------|
| 1 | Enargita | Cu ₃ AsS ₄ | 393.57 | 55.16 |
| 2 | Calcopirita | CuFeS ₂ | 183.41 | 4.74 |
| 3 | Pirita | FeS ₂ | 119.86 | 30.92 |
| 4 | Esfalerita | ZnS | 97.4 | 1.49 |
| 5 | Galena | PbS | 239.2 | 0.48 |
| 6 | Plata | Ag | 107.87 | 0.02 |
| 7 | Oro | Au | 197 | 0.01 |
| 8 | Otros | - | | 7.18 |
| Total | | | | 100 |

Los resultados obtenidos indicaron la presencia de un 55.1% enargita, 4.8% calcopirita, 30% pirita, 1.5% de esfalerita, 0.5% galena, otros 8%. A pesar de las limitaciones, esta metodología nos proporciona una aproximación útil. (Tabla 10).

3.2 Preparación de muestras

3.2.1 Equipos de laboratorio

Para el desarrollo de este proyecto de investigación se recibió el apoyo de los siguientes laboratorios metalúrgicos:

- METASIL S.A.C. bajo la dirección del Ing. Roberto Vargas Velásquez.
- Laboratorio de Docimasia de la FIGMM-UNI.
- Laboratorio Metalúrgico de Procesamiento de minerales la FIGMM-UNI.

Gran parte de las pruebas fueron realizadas en el laboratorio METASIL en donde se trabajó principalmente con un equipo autoclave pequeño, este contaba con una capacidad de aproximadamente 2 litros y un soporte de 3 bar como máximo, pero para el desarrollo de nuestras pruebas se consideró solo una presión de 1.7 atm, además de los filtros a presión para la etapa de separación sólido-líquido.

Figura 12

Autoclave- METASIL S.A.C.



Nota: Equipo Autoclave, 2litros de capacidad, propiedad de METASIL.

Figura 13

Autoclave cargado con muestra y reactivos.



Nota: Pruebas realizadas en las instalaciones de METASIL.

Figura 14

Filtros a presión.



Nota: Pruebas realizadas en las instalaciones de METASIL, lavado de remanente de lixiviación.

Figura 15

Solución producto de lixiviación a 5 horas.



Nota: Muestra tomada y filtrada sin ningún lavado.

3.2.2 Reactivos químicos

Para esta investigación, se optó por utilizar azufre de calidad industrial (S) e Hidróxido de Sodio (NaOH) químicamente puro, estos reactivos fueron proporcionados por el laboratorio metalúrgico METASIL S.A.C.

Estos reactivos, fueron elegidos selectivamente ya que son los que, al ser mezclados con agua, formarán la solución lixivante que contiene el sulfito de sodio y tiosulfatos de sodio que permiten que se lixivie el arsénico (As) en su estado pentavalente (+5), facilitando su futura extracción en forma de tioarsenatos de sodio, los cuales serían de más fácil comercialización y disposición. (Vargas, R.,2018).

Figura 16

Azufre de calidad industrial.

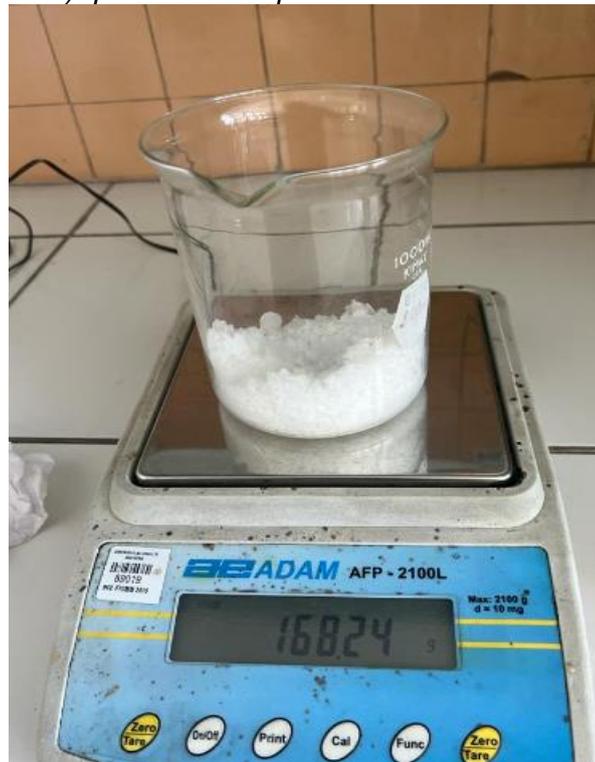


Nota: Reactivos proporcionados por laboratorios METASIL.

A diferencia del azufre, el hidróxido de sodio se debe diluir en agua, es por ello que se realizaron los cálculos de agua que necesita cada prueba y es en esa agua en donde se prepara el NaOH, para luego ser adicionado a la mezcla de mineral más azufre.

Figura 17

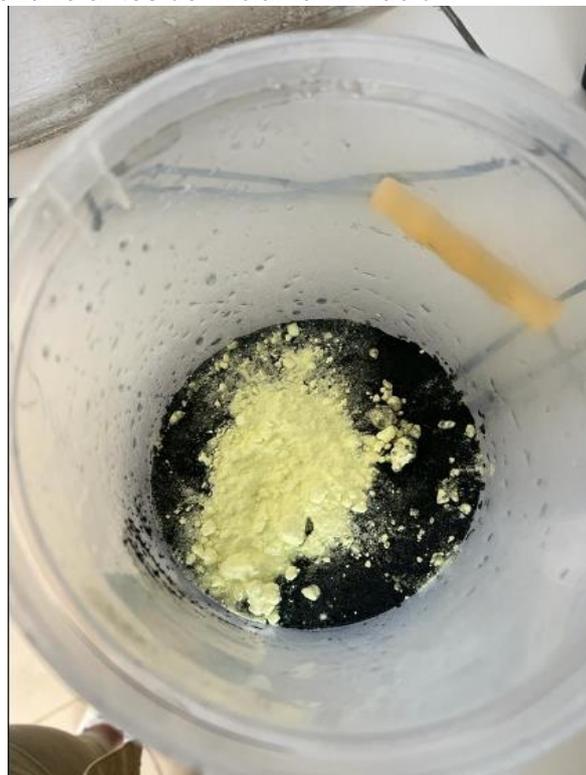
Hidróxido de sodio (NaOH) químicamente puro.



Nota: Reactivos proporcionados por laboratorios METASIL.

Figura 18

Mezcla de muestra y azufre antes de iniciar la lixiviación.



Nota: La adición de NaOH se realizó como muestra en el total de agua calculado para el desarrollo de la prueba.

3.2.3 Instrumentos de laboratorio

Los instrumentos adicionales a los equipos usados durante el proyecto de investigación fueron los siguientes:

Tabla 11

Lista de materiales usados durante la fase experimental.

| Lista de materiales | | |
|---------------------|-------------------------------|----------|
| N° | Nombre | Cantidad |
| 1 | Probeta 2L | 2 |
| 2 | Vaso de precipitado de 2 L | 2 |
| 3 | Vaso de precipitado de 250 ml | 2 |
| 4 | Vaso de precipitado de 1000ml | 1 |
| 5 | Matraz de 250ml | 1 |
| 6 | Probeta de 1L | 1 |
| 7 | Bagueta | 1 |
| 8 | Luna de reloj | 2 |
| 9 | Piseta 250ml | 2 |
| 10 | Papel de filtro lento | 100 |
| 11 | Estufa eléctrica | 1 |
| 12 | Hervidora eléctrica | 1 |
| 13 | Botellas porta muestra | 100 |
| 14 | Bolsas N° 12 | 100 |
| 14 | Malla Tyler #10 | 1 |
| 15 | Lona | 1 |
| 16 | Brochas | 2 |
| 17 | Balanza | 1 |

3.2.4 Preparación mecánica

El concentrado recibido de aproximadamente 6 kilogramos no se encontraba con una granulometría homogénea, ya que presentaba grumos producto de la compactación en su traslado y humedad, por lo que fue necesario iniciar desde una etapa secado previa preparación mecánica, todo este procedimiento fue realizado en el laboratorio de Metalurgia Extractiva de la Facultad de Ingeniería Geológica Minera y Metalúrgica de la Universidad Nacional de Ingeniería (FIGMM-UNI).

Se inició el procedimiento con la etapa de secado, esta se realizó en un horno eléctrico a una temperatura de 30°C, dejando la muestra de un día para otro, para no alterar su composición y que tenga un secado lento y uniforme.

Al observar que los grumos persistían luego del secado, se procedió con la etapa de disgregado 100% en malla - #10, a fin de homogenizar toda la muestra y que el impacto de los reactivos durante la lixiviación no se vea afectado por esto.

Finalmente se realizó el homogenizado tradicional en manta y cuarteo de la muestra hasta obtener muestras de aproximadamente 700 gr para muestras de lixiviación, así como también las muestras cuarteadas para análisis químico del mineral de cabeza.

Es importante enfatizar que el homogenizado sea realizado de manera adecuada, considerando todos los ciclos necesarios para obtener una muestra realmente representativa, en parte los análisis químicos nos ayudaron a descartar algún problema relacionado al homogenizado, dado que al realizarse dos o tres análisis de la cabeza se mostraron resultados similares, si los resultados hubieran sido con mucho sesgo esto implicaría que se repita la prueba de homogenizado.

Figura 19

Muestras de cabeza cuarteadas 100% #10.



Nota: Fotos tomadas en el laboratorio METASIL S.A.C.

3.3 Desarrollo de pruebas de lixiviación en autoclave

En función al contexto del desarrollo del proyecto, este radica en validar un modelo cinético físico químico adecuado que represente de mejor manera el comportamiento de

nuestro proceso, a fin de corroborar las pruebas experimentales ya realizadas previamente mediante un diseño de experimentos.

Para realizar la validación de los modelos cinéticos se consideraron las siguientes variables: temperatura, presión, dilución, concentración de NaOH, concentración de S y tiempo de Lixiviación.

Tabla 12

Parámetros considerados durante las pruebas de lixiviación.

| | OPTIMA | ALTO COSTO | BAJO COSTO | REACTIVOS EN EXCESO | PRUEBA A CONDICIONES NORMALES |
|----------------------------|-----------|------------|------------|---------------------|-------------------------------|
| Parámetros del experimento | Prueba 01 | Prueba 02 | Prueba 03 | Prueba 04 | Prueba 05 |
| Concentración NaOH (kg/Tn) | 243 | 290 | 170 | 377 | 243 |
| Concentración S (kg/Tn) | 37.5 | 50 | 110 | 65 | 37.5 |
| Temperatura C° | 120 | 120 | 120 | 120 | AMBIENTE |
| Sólidos (g) | 670 | 671.2 | 670 | 670 | 670 |
| Presión (atm) | 1.3 a 1.5 | 1.3 a 1.5 | 1.3 a 1.5 | 1.3 a 1.5 | 1 |

3.3.1 Variación de la concentración de NaOH

Uno de los factores determinantes para el desarrollo de este proyecto ha sido la variación de la concentración de NaOH, ya que un incremento de reactivos implica un incremento de velocidad de la reacción, adicionalmente que trabajar con altas concentraciones de NaOH nos permite que este al ser mezclado con el S evite la hidrólisis del sulfuro acuoso, al formarse un ambiente altamente alcalino el NaOH puede reaccionar con el sulfuro acuoso, formando de esta manera un compuesto menos volátil y menos tóxico como el sulfuro de hidrógeno (H₂S) el cual es nocivo para la salud, por ejemplo la formación de sulfuro de sodio (Na₂S), que es menos propenso a liberar gases tóxicos, manteniendo de esta manera un entorno de trabajo más seguro.

3.3.2 Variación de la concentración de S

La variación del reactivo Azufre, es proporcional al consumo de NaOH, ya que ambos son importantes para la formación de Na₂S_x el cual junto al NaOH actúan como agentes lixivante, para este proyecto se ha considerado una variación progresiva inversamente proporcional a la concentración de NaOH para evaluar el impacto por separado de estos reactivos.

3.3.3 Variación de la temperatura

Para fines prácticos se ha tratado de mantener una temperatura constante de 120°C para el desarrollo de las pruebas ya que se están replicando los parámetros de las pruebas realizadas previamente considerando las variables usadas en las pruebas anteriores como óptimas a fin de validar datos que nos permitan ajustarlos a los modelos cinéticos planteados.

Sin embargo, la última prueba que fue realizada a condiciones normales, temperatura ambiente, permite analizar la variación o impacto que este cambio de temperatura produce en las pruebas a presión.

3.3.4 Variación de peso de muestra

La cantidad de mineral considerada para el desarrollo de las pruebas ha sido determinada en función al volumen máximo que nos permitía trabajar el autoclave (1800ml). Para este caso la proporción de sólidos trabajada fue del 30% considerando los sólidos añadidos por los reactivos, es decir por cada muestra considerada se trabajó con 650 a 700 gr de concentrado aproximadamente.

3.3.5 Proceso de lixiviación

- Para el desarrollo de las pruebas de lixiviación en autoclave primero nos hemos asegurado de contar con todo el concentrado de cobre con alto contenido de arsénico al 100% malla -#10, el cual ha sido sometido a una etapa previa de preparación mecánica, explicado anteriormente en donde el producto final ha sido muestras de aproximadamente 700g.
- Nos hemos asegurado que los equipos a utilizar en cada prueba se encuentren 100% operativos, dado que cada prueba demora intervalos de 5 horas y de ocurrir algún imperfecto esta prueba sería descartada.
- Preparamos una solución diluyendo el NaOH en agua, en un volumen total de 1800 ml, debemos tener cuidado de usar materiales resistentes al incremento de temperaturas, ya que al diluir este reactivo en agua se produce una reacción exotérmica.

- Colocamos la muestra anteriormente cuarteada dentro del autoclave, previamente lavado, junto a el azufre y la solución de hidróxido de sodio.
- Cerramos el autoclave con ayuda de los pernos que el equipo posee para garantizar una adecuada presión, procurando hacerlo lo más hermético posible, ya que se trabajó a altas temperaturas por intervalos de 5 horas.
- Para el desarrollo de las pruebas se han considerado los controles o parámetros establecidos en la Tabla 12.
- Para el desarrollo de la prueba 04 a condiciones normales, esta se trabajó en el laboratorio de la Docimasia, perteneciente a la Facultad de Ingeniería geológica Minera y Metalúrgica de la Universidad Nacional de Ingeniería, en donde se usó un agitador mecánico resistente a medios altamente alcalinos, modelo: ms-02020-20, potencia: 15 W, dimensiones 950mm x 470mm x 300mm. (ver Figura 20).
- Las tomas de las muestras fueron consideradas en intervalos de 5, 15, 30, 90, 150 y 300 minutos, en donde se extrajo una pequeña muestra de aproximadamente 10 a 15 mililitros de solución de cada prueba correspondiente.
- Después de cada toma realizada se procedió a filtrar, en los filtros a presión, con ayuda de papel filtro en la base, para evitar que parte del concentrado se mezcle con la solución, obteniendo dos productos, un producto sólido y otra muestra en solución.
- La muestra solida se procedió a lavar con agua caliente hasta 4 veces para asegurarnos de eliminar las tiosales formadas y que estas no alteren los resultados de los análisis químicos.
- Finalmente, todas las muestras sólidas fueron rotuladas adecuadamente para enviarlas a análisis químico y poder analizar el contenido de arsénico.

Figura 20

Agitador mecánico



Nota: Equipo ubicado en el laboratorio Docimasia (FIGMM- UNI).

Figura 21

Especificaciones técnicas del agitador mecánico



Nota: Equipo ubicado en el laboratorio Docimasia (FIGMM- UNI).

3.3.6 Análisis químicos

Se obtuvieron un total de 20 muestras sólidas, correspondientes a cada toma por tiempo establecido por prueba, incluidas las contramuestras.

Se contó con el apoyo del Laboratorio de Espectrometría de la Facultad de Ingeniería Geológica, Minera y Metalúrgica (FIGMM-UNI) para realizar los ensayos químicos, y otro lote fue analizados por el Laboratorio Metalúrgico Chapi S.A.C, de esta manera poder obtener las leyes de arsénico en cada etapa y demostrar la lixiviación en cada tiempo establecido.

Capítulo IV. Análisis y discusión de resultados

Las pruebas que serán descritas a continuación, han sido realizadas con el objetivo de analizar el comportamiento de un proceso de lixiviación a presión y a condiciones normales, y como este tratamiento influye en la remoción del arsénico, así como también la validación de los modelos cinéticos que mejor representan los datos obtenidos experimentalmente por prueba realizada, es por ellos que se ha optado por realizar cinco pruebas en donde se consideraron los parámetros detallados en la Tabla 12, estas pruebas han sido divididas como óptima, alto costo, bajo costo, alta concentración y a condiciones normales, sin embargo, hemos optado por no considerar los resultados obtenidos en la prueba de “Bajo costo”, dado que los resultados obtenidos no fueron consistentes y no se contaba con material para replicar la prueba.

Tabla 13

Resumen de pruebas realizadas.

| Nº. De Prueba | Tipo de Prueba |
|---------------|---|
| Prueba 01 | Prueba óptima. |
| Prueba 02 | Prueba de alto costo. |
| Prueba 03 | Prueba con reactivos aumentados en 30%. |
| Prueba 04 | Prueba a condiciones normales. |

Es importante resaltar que la referencia para dar inicio a este proyecto proviene de un concentrado con las mismas consideraciones mineralógicas que con el que estamos trabajando, en donde previamente se ha realizado únicamente un estudio en función a un diseño de experimentos para demostrar el porcentaje de lixiviación del arsénico (Vargas, 2018). Es por ello que para nuestro estudio en primer lugar se confirmó el porcentaje de lixiviación de arsénico y posteriormente la validación de los modelos cinéticos.

4.1 Resultados de gravedad específica

Como se mencionó en el Capítulo III, los primeros datos obtenidos fueron los de la gravedad específica del mineral, pruebas realizadas en Laboratorio Metalúrgico de Procesamiento de minerales la Facultad de Ingeniería Geológica, Minera y Metalúrgica-

UNI y se usó para este cálculo la Ecuación 40, la prueba se realizó cinco veces para evitar algún tipo de sesgo.

Tabla 14

Cálculo de la gravedad específica del mineral.

| Peso | Muestra 1 | Muestra 2 | Muestra 3 | Muestra 4 | Muestra 5 | Promedio |
|-------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|
| M1 | 33.9 | 23.9 | 23.9 | 23.4 | 33.9 | - |
| M2 | 50.2 | 30.3 | 33 | 31.8 | 52.6 | - |
| M3 | 94.5 | 52.8 | 54.6 | 53.7 | 96 | - |
| M4 | 83.7 | 48.6 | 48.6 | 48.2 | 83.7 | - |
| G.E. | 2.96 | 2.91 | 2.94 | 2.9 | 2.92 | 2.93 |

Producto de las pruebas realizadas, se obtuvo un resultado promedio de 2.93 (TABLA 14), podemos observar que es un valor acorde a los resultados obtenidos de manera individual ya que estos no cuentan con mucha diferencia o desviación entre sí, lo cual le brinda consistencia y confiabilidad a la prueba.

Un resultado de Gravedad específica de 2.93 en un concentrado nos indica una concentración alta de minerales más pesados, lo cual es acorde a la información obtenida producto de los análisis químicos.

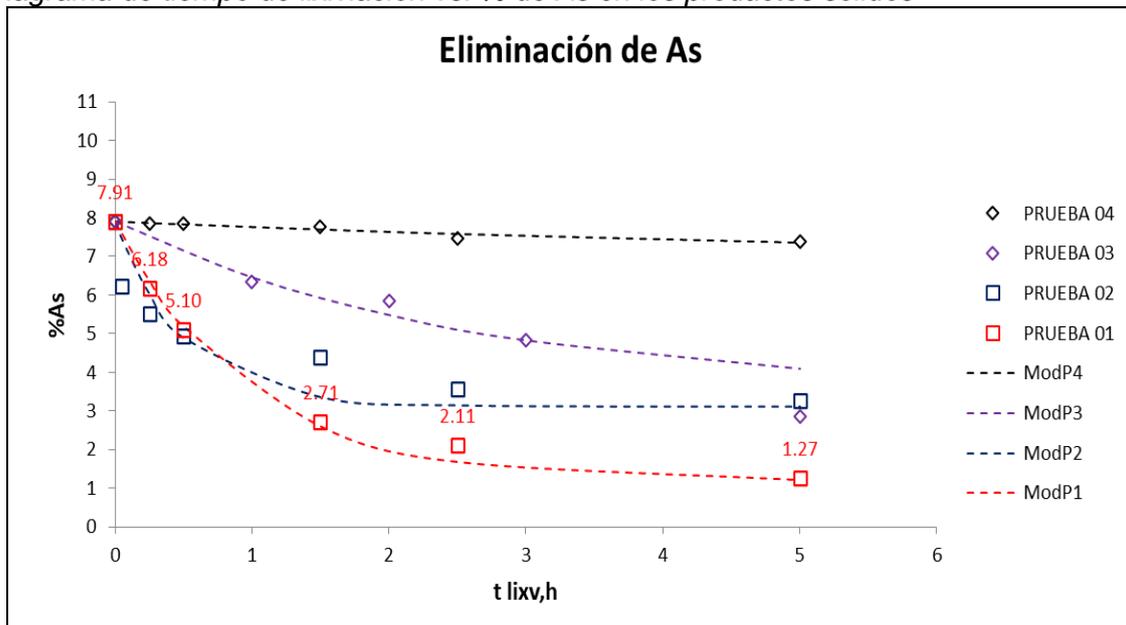
4.2 Resultados de pruebas de lixiviación

En esta sección analizaremos el resultado de 4 pruebas de lixiviación escogidas, en donde se ha variado la concentración de los reactivos y una comparación entre la lixiviación a presión y la lixiviación a condiciones normales (ver Tabla 12).

Diagrama de tiempo de lixiviación vs. % de As en los productos sólidos.

Figura 22

Diagrama de tiempo de lixiviación vs. % de As en los productos sólidos



Fuente: Elaboración propia

En la Figura 22, podemos observar de los resultados de Prueba 01 donde ya se logra reducir el porcentaje de arsénico inicial de 7.91% a 1.27%, representando esto un 85% de eliminación de arsénico, mostrando congruencia con lo planteado inicialmente ya que desde el principio esta fue considerada como la prueba óptima (TABLA 12 y 13), de hecho, esta prueba es la que mejor comportamiento ha presentado.

Por otro lado, en la Prueba 03 a pesar de haber considerado una mayor dosificación de reactivos, no llega a obtener un mejor rendimiento, como era de esperarse en comparación con la Prueba 01 (prueba óptima), solo alcanza un rendimiento de lixiviación de 65.60% (ver Tabla 17), siendo procesada en el mismo tiempo establecido para todas las pruebas, 5 horas.

Generalmente esto ocurre cuando un aumento de dosificación en vez de generar una mayor recuperación puede resultar en una sobresaturación de la solución, es decir el exceso de reactivos agregados excede la capacidad de la solución para disolver más soluto, lo cual podría generar la formación de precipitados o la formación de especies complejas que inhiban la influencia de los reactivos necesarios para la lixiviación del mineral. En algunos casos una sobresaturación de reactivos en la solución puede tener

efecto en la competencia entre especies químicas que sumadas a las condiciones a las que se encuentra nuestro reactor puede producir una reducción en la eficacia de los reactivos principales en la lixiviación, disminuyendo la recuperación, en este caso la del arsénico.

Se observa un comportamiento similar en la Prueba 02, lo que refleja que un incremento de reactivos no mejora la eliminación de arsénico, por el contrario, se crean interferencias. Es importante resaltar que, durante la experiencia, se observó la presencia de azufre no disuelto al finalizar la Prueba 03, evidenciando la sobre saturación de este reactivo. Si bien es cierto en la Prueba 02 no se evidenció esta sobresaturación, pero los resultados arrojan que al considerarse un exceso de reactivos no tan notable respecto de la prueba óptima genera los mismos efectos de una sobresaturación tal como se aprecia en la Figura 22

En resumen, solo del análisis de los resultados experimentales de las pruebas, de la Figura 22, se puede inferir que, durante un período de lixiviación de 5 horas, en la Prueba 01 se logra reducir la ley de arsénico de aproximadamente 8% a 1.27% (ver Tabla 15), lo que representa una disminución del contenido de arsénico en un 84%. En contraste, con la Prueba 03, la reducción es del 64% reduciendo el contenido de arsénico a un 2.87% (ver Tabla 17), se hace la comparación entre estas ya que ambas han sido realizadas en un mismo reactor, variando únicamente las condiciones de dosificación de reactivos para la lixiviación, esto verifica los resultados esperados para este proceso, ya que se ha tomado como referencia el estudio de extracción de arsénico, antimonio y obtención de plata de concentrados complejos de cobre (tetraedrita/tenantita) propuesto por Vargas, R. (2018).

Tabla 15

Resultados obtenidos durante la lixiviación de 5 horas en la prueba 01.

| PRUEBA 1 [NaOH] = 243 Kg/Tn; [S°] = 37.5 Kg/Tn | | | |
|---|------------|-----------|---------------------|
| t lixiv, h | As% | %w | %Lixiviación |
| 0 | 7.91 | 100.00 | 0.00 |
| 0.25 | 6.18 | 98.16 | 23.31 |
| 0.50 | 5.10 | 97.04 | 37.43 |
| 1.50 | 2.71 | 94.66 | 67.57 |
| 2.50 | 2.11 | 94.07 | 74.91 |
| 5.00 | 1.27 | 93.27 | 85.02 |

Tabla 16

Resultados obtenidos durante la lixiviación de 5 horas en la prueba 02.

| PRUEBA 2 [NaOH] = 290 Kg/Tn; [S°] = 50 Kg/Tn | | | |
|---|------------|-----------|---------------------|
| t lixiv, h | As% | %w | %Lixiviación |
| 0 | 7.91 | 100.00 | 0.00 |
| 0.25 | 5.52 | 97.47 | 31.98 |
| 0.5 | 4.95 | 96.89 | 39.37 |
| 1.5 | 4.38 | 96.31 | 46.67 |
| 2.5 | 3.57 | 95.5 | 56.9 |
| 5 | 3.27 | 95.2 | 60.64 |

Tabla 17

Resultados obtenidos durante la lixiviación de 5 horas en la prueba 03.

| PRUEBA 3 [NaOH] = 377 Kg/Tn; [S°] = 65 Kg/Tn | | | |
|---|------------|-----------|---------------------|
| t lixiv, h | As% | %w | %Lixiviación |
| 0 | 7.91 | 100.00 | 0.00 |
| 1.00 | 6.33 | 98.31 | 21.32 |
| 2.00 | 5.84 | 97.80 | 27.79 |
| 3.00 | 4.82 | 96.75 | 41.04 |
| 5.00 | 2.87 | 94.81 | 65.60 |

La Prueba N°4 sirve como referencia para evaluar la eficiencia de un proceso de lixiviación bajo condiciones normales de presión atmosférica y temperatura ambiente. Los

resultados obtenidos nos permiten hacer una comparación entre esta y la Prueba 1 (Prueba Óptima) y así determinar la eficiencia de ambos procesos.

Tabla 18

Resultados obtenidos durante la lixiviación de 5 horas en la prueba 04.

| PRUEBA 4 [NaOH] = 243 Kg/Tn; [S°] = 37.5 Kg/Tn | | | |
|---|------------|-----------|---------------------|
| t lixiv, h | As% | %w | %Lixiviación |
| 0 | 7.91 | 100.00 | 0.00 |
| 0.25 | 7.84 | 99.92 | 0.96 |
| 0.50 | 7.39 | 99.44 | 7.10 |
| 1.50 | 7.76 | 99.84 | 2.06 |
| 2.50 | 7.46 | 99.51 | 6.15 |
| 5.00 | 7.84 | 99.92 | 0.96 |

Se puede observar por la Figura 22, que el porcentaje o eficiencia de la lixiviación del arsénico a condiciones normales, es insignificante, el valor de reducción final ha sido un valor de 7.84%, es decir solo se ha logrado reducir 0.88% de la cantidad de arsénico de la muestra inicial.

Dado que ya se explicó la tendencia de los resultados de la Prueba 04, se puede inferir que a pesar de que ésta fue trabajada bajo los mismos parámetros de concentración de reactivos usados en la lixiviación de la prueba óptima (ver TABLA 12), demostrando así que la lixiviación en autoclaves proporciona mejores resultados en comparación con la lixiviación a condiciones normales.

La alta temperatura y presión en el autoclave genera una mayor eficiencia en la transferencia de masa, es decir, promueve una mejor disolución de los minerales o especies de interés, en la solución lixivante, generando una mayor recuperación o eficiencia en la lixiviación. La velocidad de reacción también se ve influenciada por temperatura y la presión del autoclave, ya que podemos observar que en un mismo intervalo en la Prueba 04 ha logrado lixiviar un porcentaje insignificante de arsénico en comparación con la Prueba 01.

La ventaja de trabajar a temperaturas elevadas, es que permite el incremento de la solubilidad de muchos compuestos de arsénico presentes en la muestra, facilitando también el incremento de la recuperación del arsénico en un menor tiempo, si bien es cierto, este enfoque solo está abocado a la recuperación, es necesario considerar los incrementos de energía que el proceso requiere, así como también los equipos que se requieren deberán ser más sofisticados y por ende más caros, a pesar de ello, dependiendo de la evaluación de costo beneficio de la puesta en marcha a nivel industrial este proceso no deja de ser una alternativa viable.

4.3 Análisis de los modelos cinéticos

Realizar un estudio cinético de una reacción y luego poder modelar los datos nos trae muchos beneficios ya que nos permite comprender el proceso y en cierto modo predecir un comportamiento futuro acerca de la evolución de la concentración de los reactivos y productos en un intervalo de tiempo. El modelamiento matemático nos facilita la simulación de diferentes condiciones de reacción y con ello poder determinar un rendimiento óptimo para nuestros procesos.

Dado que estamos trabajando con una reacción topoquímica se seleccionaron tres modelos cinéticos para explicar los datos obtenidos y poder realizar predicciones.

Los modelos escogidos fueron:

- El modelo de reacción topoquímica del núcleo no reaccionado.
- El modelo de Avrami.
- El modelo Pseudo Homogéneo de primer Orden.

A continuación, realizaremos el análisis de los modelos matemáticos propuestos para el estudio cinético del proceso de lixiviación con los datos obtenidos (ver Tablas 15, 16, 17 y 18), los cuales han sido procesados con las ecuaciones 26, 32 y 34 previamente linealizadas.

Además, se realizó el análisis estadístico de los tres modelos, considerando el cálculo del intervalo confianza al 95% de dos colas, con el fin de evaluar la calidad de los resultados obtenidos experimentales y calculados, logrando identificar de esta manera el

modelo que mejor representa los resultados experimentales y cumple con la condición estadística de ser un modelo explicativo y predictivo.

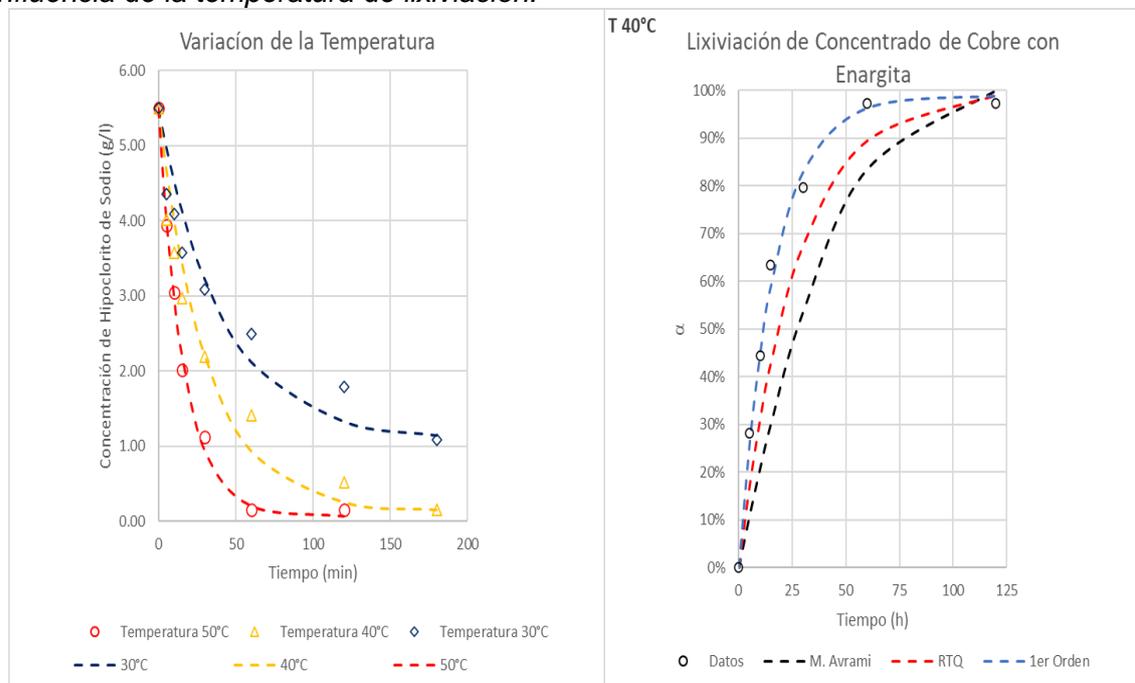
4.3.1 Calidad del modelo Pseudo Homogéneo de 1er Orden

Para el análisis de los datos experimentales, aplicados al modelo Pseudo Homogéneo de 1er Orden, hemos utilizado la Ecuación 35, la cual ha sido linealizada para fines prácticos del modelado.

$$\ln \left[\frac{\alpha_{\infty} - \alpha}{\alpha_{\infty}} \right] = k_1 * t \quad (35)$$

Figura 23

Influencia de la temperatura de lixiviación.

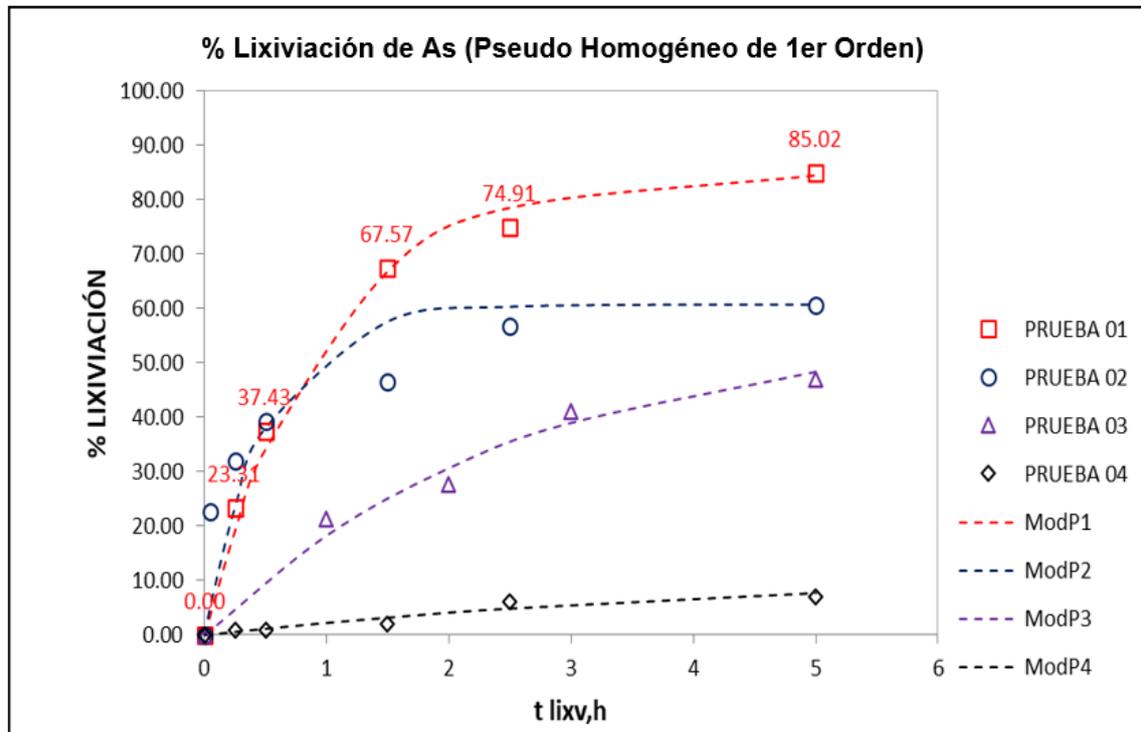


Fuente: Silva et al. (2022), “Estudio cinético de la lixiviación y precipitación de arsénico de un concentrado con alto contenido en enargita” IIFIGMM.

En la Figura 23, se observan los resultados de un estudio que se ha tomado como referencia titulado Estudio cinético de la lixiviación y precipitación de arsénico de un concentrado con alto contenido en enargita propuesto por Silva O. y Dávila J. (2020). en donde se aprecia al lado izquierdo la influencia de la temperatura en la concentración de hipoclorito de sodio y de lado derecho se aprecia como el modelo cinético de Primer orden ofrece el mejor ajuste a los datos experimentales de lixiviación a una temperatura de 40 °C.

Figura 24

Resultado de pruebas experimentales de lixiviación vs. resultados de pruebas ajustadas al modelo Pseudo Homogéneo de 1er Orden.



Nota: Diagrama elaborado con la data obtenida de los ensayos realizados.

En la Figura 24, se presentan los datos ajustados al modelo Pseudo Homogéneo de 1er Orden, en líneas punteadas, comparados con los datos experimentales obtenidos de las pruebas de lixiviación en laboratorio donde cada punto experimental es representado con diferentes figuras o formas para un fácil entendimiento y comparación. En esta, podemos apreciar que los datos experimentales muestran un buen ajuste al modelo Pseudo Homogéneo de 1er Orden, dado que no observamos mucha dispersión entre estos y los predichos por el modelo. De hecho, los resultados son muy acertados y no presentan mucha dispersión, demostrando a simple vista que el modelo es efectivo y confiable para describir el comportamiento del proceso de lixiviación que estamos estudiando.

Tabla 19

Resumen de los parámetros estadísticos del modelo Pseudo Homogéneo de 1er Orden.

| Resumen de los parámetros del modelo Pseudo Homogéneo de 1er Orden | | | |
|--|-------------------|-------------|--------|
| Prueba N° | α_{∞} | $k(h^{-1})$ | R^2 |
| 1 | 0.8510 | 1.0325 | 0.9979 |
| 2 | 0.6070 | 1.9774 | 0.9527 |
| 3 | 0.5620 | 0.3960 | 0.9929 |
| 4 | 0.1184 | 0.2155 | 0.9157 |

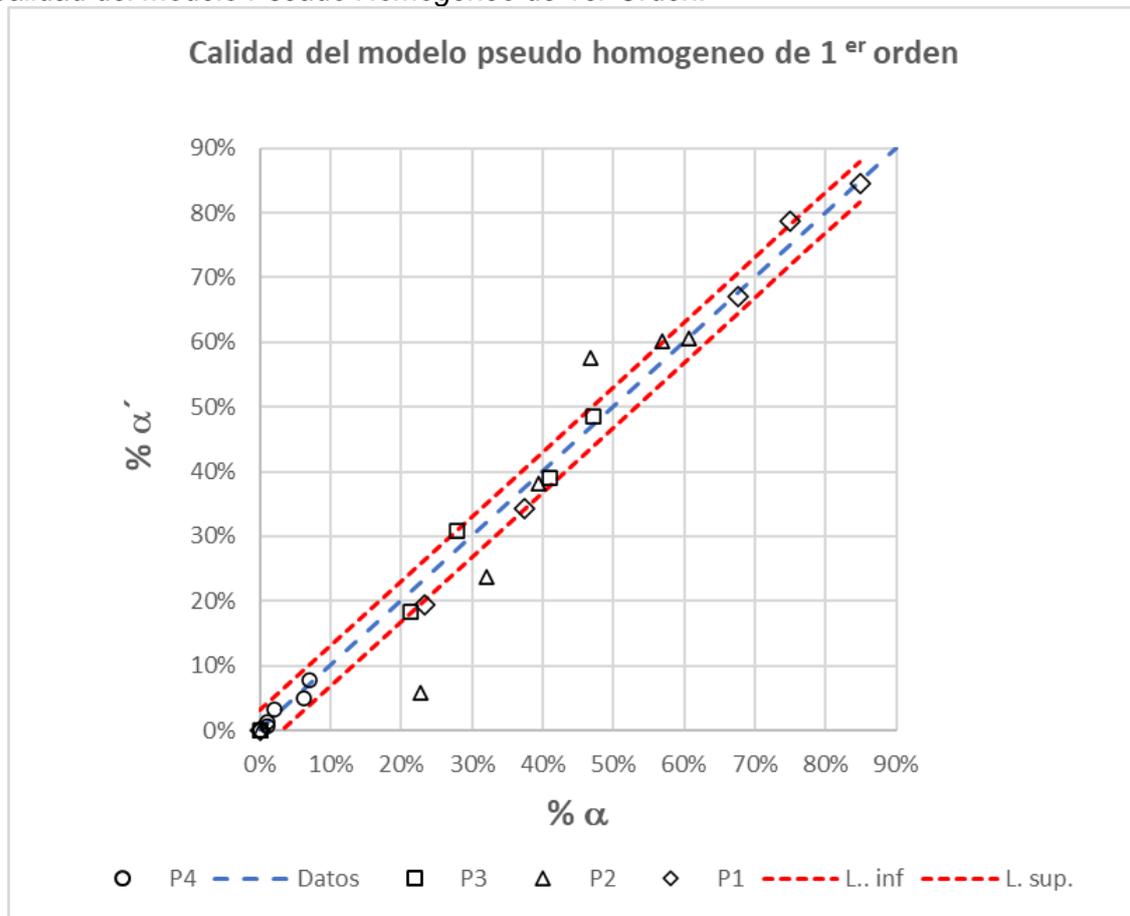
En la Tabla 19, podemos observar el resumen de los parámetros estadísticos considerados para el modelizado de los datos al modelo Pseudo Homogéneo de 1er Orden, mostrando un coeficiente de correlatividad (R^2) para cada prueba, valores que fueron obtenidos de la comparación entre los datos experimentales y los datos estimados, así como también los datos de concentración en el equilibrio (α_{∞}) y la constante cinética de reacción calculada (k).

Podemos observar que para la Prueba 01, considerada la prueba como la prueba optima, el valor del coeficiente de correlación es de 0.9979 lo cual refleja un ajuste casi perfecto, es decir que los datos experimentales están muy bien representados por este modelo.

Tanto la Prueba 01, como las pruebas 02, 03 y 04, presentan valores de coeficientes de correlación por encima de 0.90, lo que respalda la confiabilidad del modelo Pseudo Homogéneo de 1er orden para describir el comportamiento observado en las pruebas de lixiviación.

Figura 25

Calidad del modelo Pseudo Homogéneo de 1er Orden.



Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 25, se explica la calidad del modelo Pseudo Homogéneo de 1er Orden, en el eje X los datos experimentales y en el eje Y los datos estimados, el intervalo de confianza al 95% se encuentra representado por las líneas punteadas rojas.

Se aprecia que la mayoría de los datos experimentales se encuentran dentro del intervalo de confianza, y el hecho que sean mínimos los datos que se encuentren significativamente fuera de este, demuestran que el modelo Pseudo Homogéneo de 1er Orden no solo presenta un buen ajuste, sino que también refleja adecuadamente la incertidumbre propia del proceso experimental para las cuatro pruebas realizadas.

Finalmente, la precisión del modelo queda demostrada por los altos coeficientes de correlación obtenidos y por su distribución dentro del intervalo de confianza, es por ello que se valida el uso de este modelo para describir el comportamiento de nuestro proceso con éxito.

4.3.2 Calidad del modelo de Reacción topoquímica del núcleo no reaccionado

Para el análisis de los datos experimentales aplicados a este modelo, se trabajó con la Ecuación N°29:

$$1 - (1-\alpha)^{\frac{1}{3}} = k_{RQT} * t \quad (29)$$

La Figura 26, nos muestra en líneas punteadas los datos experimentales ajustados al modelo de Reacción topoquímica, para cada una de las pruebas, así como los datos experimentales de forma individual, por prueba, representados por diferentes símbolos.

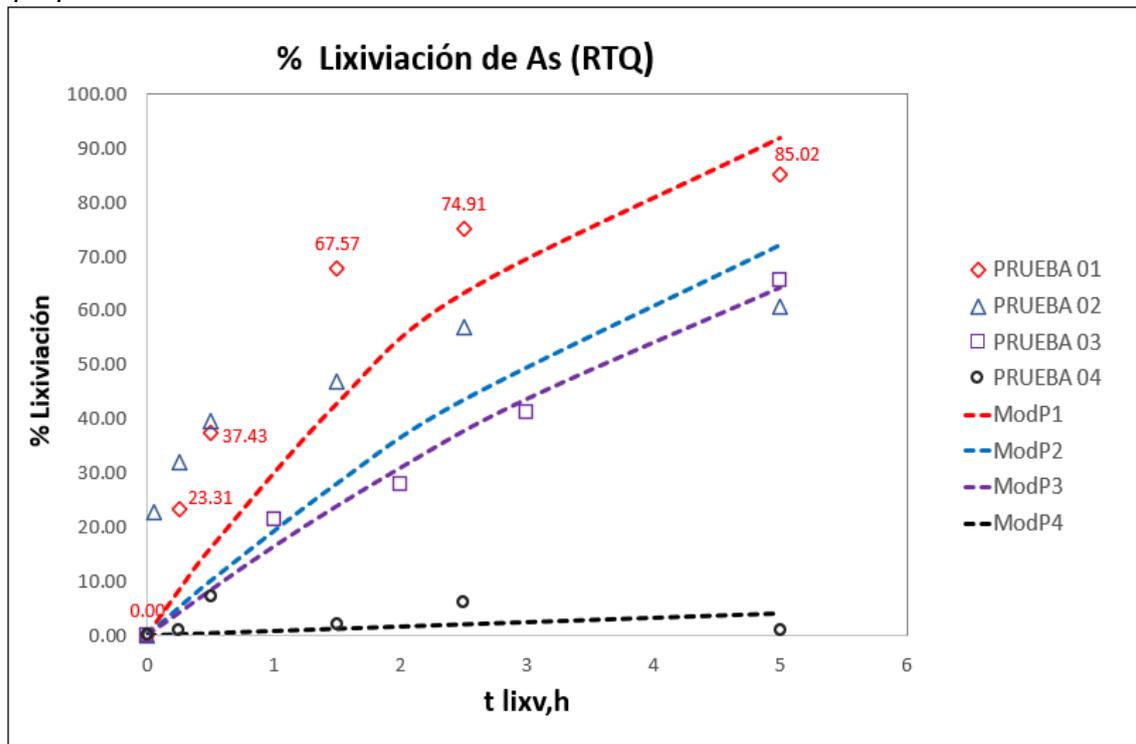
Los datos obtenidos de forma experimental en comparación con las curvas modeladas por los datos predichos presentan una amplia dispersión, se observa que para la Prueba 01, nuestra prueba óptima, los datos experimentales se alejan notablemente de la curva modelada, demostrando de esta manera que el modelo de Reacción Topoquímica no es el adecuado para describir el proceso que estamos estudiando, este modelo no logra capturar todos los factores que afectan a nuestros datos.

A simple vista se pudo deducir que los datos no presentan una alta correlatividad, sin embargo, la Tabla 20, verifica las deducciones anteriores, ya que podemos apreciar que los coeficientes de correlación hallados para cada modelo son bajos, todos menores al 0.9, de hecho, haciendo énfasis en la Prueba 01, dado que es nuestra prueba óptima, se aprecia que es la única que presenta un coeficiente de 0.89, el cual podría considerarse aceptable, pero para nuestro estudio estamos considerando solo valores de coeficiente de correlación mayores a 0.90.

En comparación con el ajuste realizado con el modelo Pseudo Homogéneo de primer orden, este modelo (Reacción topoquímica) no describiría adecuadamente el proceso de lixiviación que estamos estudiando.

Figura 26

Resultado de pruebas de lixiviación Vs pruebas ajustadas al modelo de reacción topoquímica.



Fuente: Elaboración propia.

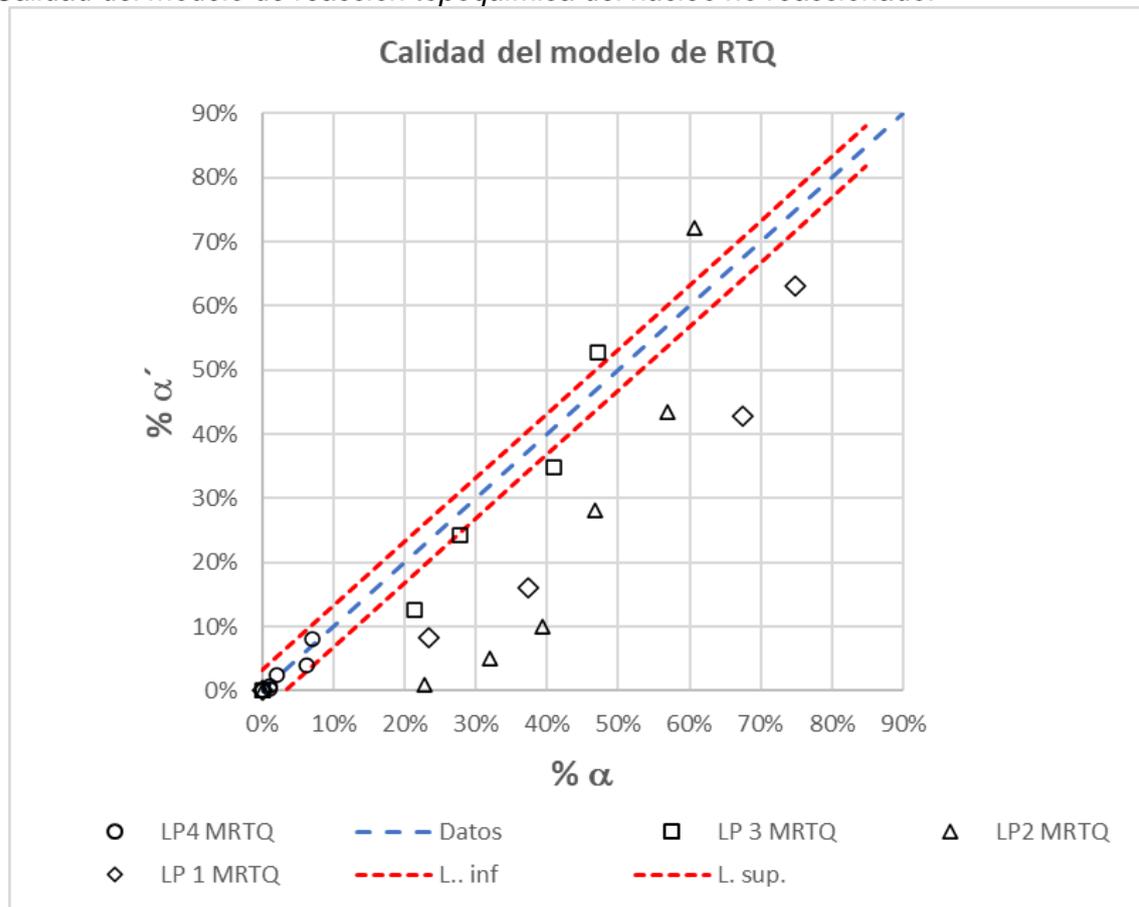
Tabla 20

Resumen estadístico de los parámetros del modelo de reacción topoquímica del núcleo no reaccionado.

| Resumen de los parámetros del modelo de RTQ | | |
|---|-------------|--------|
| Prueba N° | $k(h^{-1})$ | R^2 |
| 1 | 0.1133 | 0.8999 |
| 2 | 0.0693 | 0.7655 |
| 3 | 0.0580 | 0.7655 |
| 4 | 0.0027 | 0.2271 |

Figura 27

Calidad del modelo de reacción topoquímica del núcleo no reaccionado.



Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 27, una vez más, se corrobora lo antes dicho acerca del modelo de Reacción Topoquímica, dado que podemos observar un gráfico de dispersión, que nos permite evaluar la calidad de este modelo.

En este se aprecia notablemente como la mayoría de los puntos recaen fuera del intervalo de confianza considerado para el análisis estadístico de los modelos estudiados (95%), los puntos se encuentran ampliamente dispersos y lejos de la línea de identidad o línea base ($Y=X$), demostrando que existen discrepancias significativas entre los valores predichos y los valores reales.

4.3.3 Calidad del modelo de Avrami

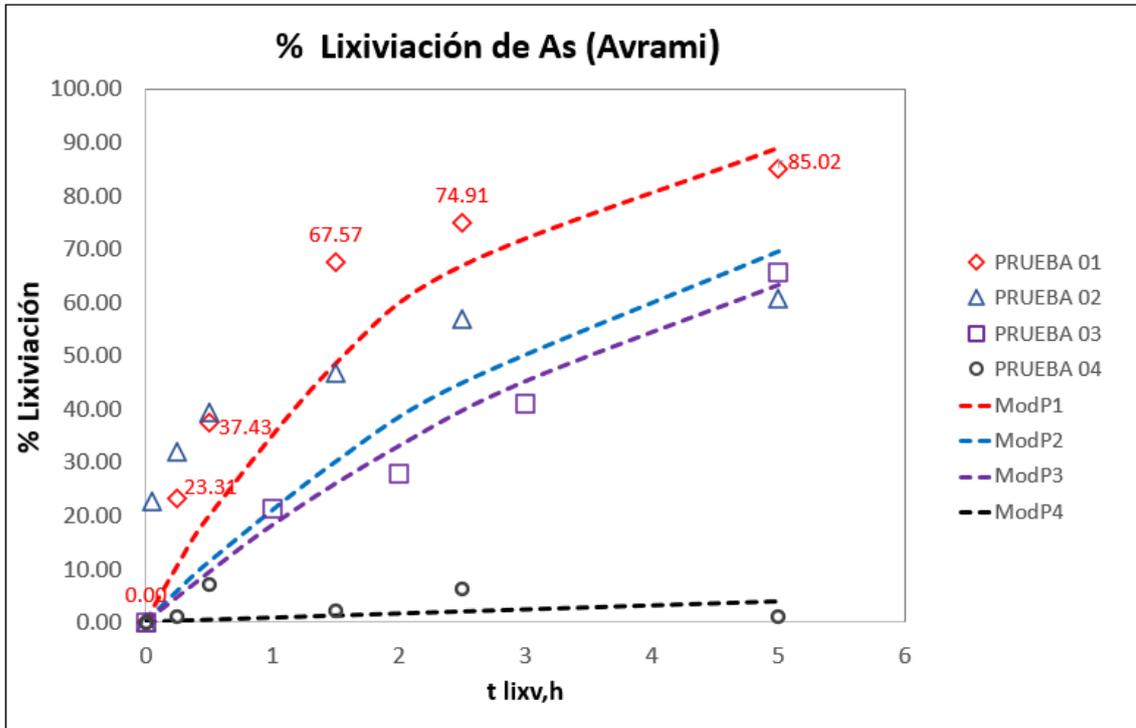
Finalmente, se realizó el análisis de los datos experimentales al modelo de Avrami, para trabajar los datos usamos la Ecuación 31 y 32.

$$\ln \left[\frac{1}{1 - \alpha} \right] = k_A * t^n \quad (31)$$

$$\alpha = 1 - \exp(-k_A * t^n) \quad (32)$$

Figura 28

Resultado de pruebas de lixiviación Vs pruebas ajustadas al modelo de Avrami.



Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 28, al igual que los gráficos anteriores, se muestran en líneas punteadas los datos predichos por el modelo de Avrami, mientras que los datos experimentales se muestran bajo distintos símbolos individuales.

Se aprecia que el modelo de Avrami se ajusta y predice relativamente bien los datos, al menos, mejor que el modelo de Reacción Topoquímica, pero, no con tanta precisión como el Pseudo Homogéneo de Primer Orden.

Si bien es cierto, el sesgo entre los datos obtenidos de manera experimental con los datos predichos, no es tan exagerado como en el modelo anterior. Los valores de correlación obtenidos para cada prueba al ser trabajado bajo este modelo, solo presentan un buen ajuste para dos pruebas, la prueba 01 y la prueba 03 (ver Tabla 21), de esta manera podemos decir que el modelo no es un buen representante de este proceso.

Tabla 21

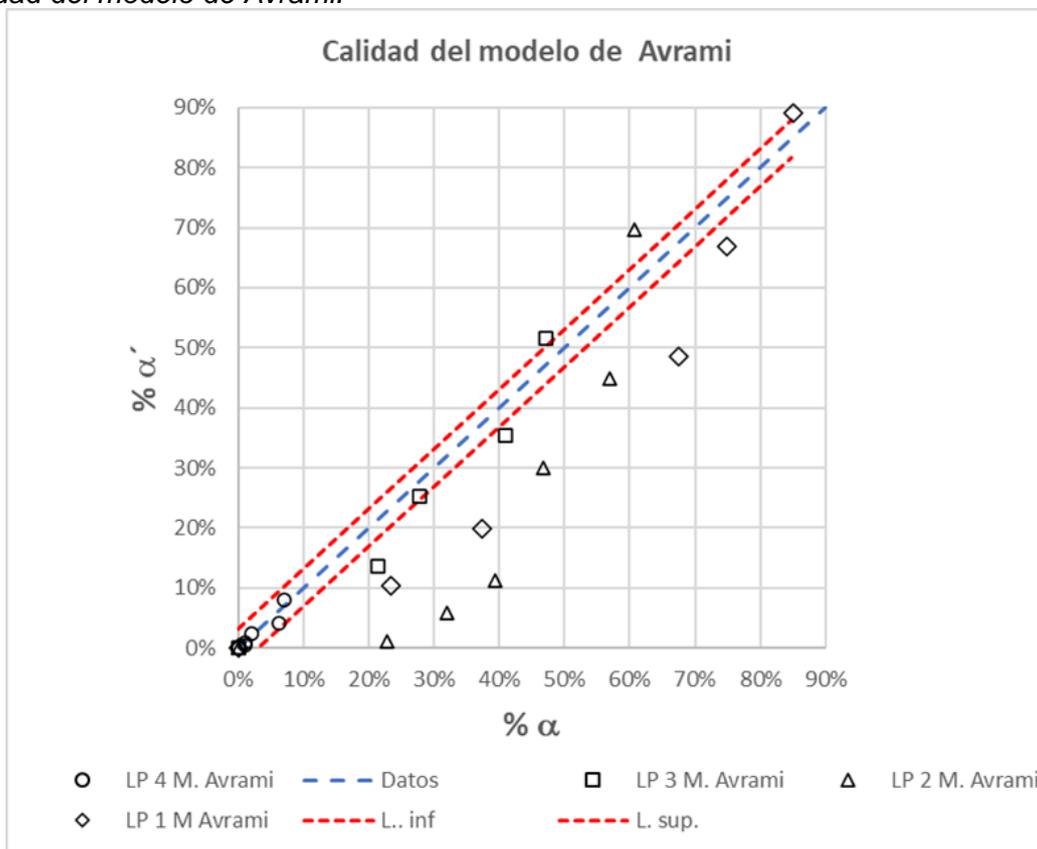
Parámetros estadísticos del modelo de Avrami.

| Resumen de los parámetros del modelo de Avrami | | |
|--|-------------|--------|
| Prueba N° | $k(h^{-1})$ | R^2 |
| 1 | 0.4418 | 0.9330 |
| 2 | 0.2386 | 0.7895 |
| 3 | 0.2003 | 0.9894 |
| 4 | 0.0082 | 0.2259 |

Este modelo podría representar el proceso que estamos estudiando, sin embargo, dado que no presenta una buena correlación para todas pruebas que hemos realizado, no nos permite tener la confianza de predecir, ya que, al variar algunos parámetros considerados en las pruebas, puede que este no represente nos brinde información equivocada.

Figura 29

Calidad del modelo de Avrami.



Fuente: Elaboración propia.

Al igual que en los modelos analizados anteriormente, en la Figura 29, se aprecia la calidad del modelo de Avrami, se puede observar que los datos se encuentran sesgados respecto de la línea de identidad ($Y=X$), y en su mayoría fuera del intervalo de confianza, es decir que por más que algunas de las pruebas modeladas presenten una alta correlación, el modelo de Avrami, en este caso no predice datos confiables.

Conclusiones

Se verifica la hipótesis general planteada al inicio de esta investigación, la lixiviación a presión influye significativamente en la remoción de arsénico de minerales complejos de cobre con alto contenido arsenical (7.9% de Arsénico en muestra de cabeza), validando de esta manera nuestro objetivo general donde se establece que un postratamiento metalúrgico como el método de lixiviación a presión es una alternativa tecnológica para la solución a la presencia del contaminante arsénico en los concentrados de cobre.

El modelo cinético Pseudo homogéneo de primer orden, mostró valores estadísticos más confiables y un mejor ajuste de los datos en comparación con los otros modelos, demostrado por los altos coeficientes de correlación obtenidos en las pruebas realizadas. Para la prueba óptima se obtuvo un coeficiente de correlación de $R^2 = 0.9979$. Además, el análisis de calidad de este modelo se realizó con un intervalo de confianza del 95%, demostrando que los datos se encontraban dentro de este intervalo lo cual valida estadísticamente la eficiencia del modelo. El hecho de que el modelo Pseudo Homogéneo de Primer Orden sea el modelo representativo del proceso de lixiviación del arsénico nos indica que los efectos de difusión, a través de cenizas no predominan en el proceso. La cinética de la reacción de lixiviación de Arsénico, viene siendo controlada principalmente por la velocidad de la reacción química o de transferencia de masa lo cual no podemos elucidar pues no se determinó la Energía de Activación. Por otro lado, el modelo de Avrami convencional ($n=1$) no fue representativo con los datos experimentales.

Bajo el método de lixiviación a presión se logra alcanzar una eliminación máxima del 85% de arsénico, obteniendo un arsénico remanente de solo 1.27%, confirmando la hipótesis específica que relaciona la influencia directa que existe entre la dosificación de reactivos en la remoción de arsénico, con una concentración de reactivos de $[\text{NaOH}] = 243 \text{ Kg/TM}$; $[\text{S}^\circ] = 37.5 \text{ Kg/TM}$, una temperatura de 120°C y presión entre 1.5 a 1.7 atm, que permiten una remoción óptima, así mismo se demuestra la eficiencia de este proceso sobre una lixiviación a condiciones normales.

Por limitaciones del reactor no pudimos lograr una mayor presión de lixiviación lo que nos hubiera permitido una mayor eliminación de arsénico, pero los resultados son alentadores pues se logró eliminar el 85% con solo 1.7 atm de presión, a pesar de que no se reduce hasta obtener un rango menor al límite máximo permisible 0.5%.

La prueba de referencia a condiciones normales solo se llegó a una eliminación del orden del 7.6% en promedio, valor que se considera como irrelevante, dado que la concentración inicial es 7.9%, sin embargo, con esto se reafirma que tanto un incremento de presión como de temperatura aceleran la velocidad de reacción.

Recomendaciones

Si bien es cierto, con este estudio, se logra la lixiviación del arsénico mejorando la calidad de nuestros concentrados con altos contenidos de este agente contaminante, se obtiene un subproducto en forma de Tiosales, el cual es recomendable dirigir las investigaciones para lograr una disposición final estable que no genere un impacto ambiental, de hecho, según Vargas, R. (2018). Presenta en su artículo “Extracción de arsénico, antimonio y obtención de plata de concentrados complejos de cobre (tetraedrita/tenantita)”, una alternativa de tratamiento de esos subproductos para su futura venta al mercado extranjero.

Se recomienda realizar un análisis microscópico más sofisticado, como el proporcionado por el QEMSCAN, para obtener resultados más detallados, tanto a la muestra de cabeza como del producto de la lixiviación, este análisis nos permitiría identificar el impacto de una lixiviación a nivel morfológico y de la composición de los minerales de interés antes y después del tratamiento, proporcionando información clave que valide, una vez más, el rendimiento y eficiencia del proceso.

Es fundamental seguir investigando este tipo de temas debido a las reservas minerales de cobre con alto contenido de arsénico que posee el Perú. Este estudio proporciona una alternativa eficaz y de rápida acción para eliminar el arsénico de estos concentrados para evitar penalizaciones. Sin embargo, es crucial continuar analizando muestras de diferentes depósitos con mineralización similar e implementar la tecnología adecuada para llevar a cabo estos procesos, estas pruebas brindaran validez y generalización del método propuesto para este proceso.

La adaptación tecnológica, desde nivel laboratorio, brinda garantías de que este modelo puede ser aplicado a nivel industrial en operaciones mineras reales, permitiendo optimizar la eliminación del arsénico y así mejorando la calidad de los concentrados de cobre.

Se recomienda que el Laboratorio de Metalurgia de la Universidad Nacional de Ingeniería cuente con una cuba de lixiviación propia que nos permita trabajar al menos hasta una presión de 10 atm. que consideramos ideal para pruebas metalúrgicas con concentrados de sulfuros de zinc y de molibdenita.

El tema de la eliminación del arsénico de concentrados de cobre no convencionales tomará cada vez más importancia en la medida que se agoten las reservas habituales de minerales de cobre por lo que la Universidad Nacional de Ingeniería debe alentar la investigación en este vasto tema.

Es importante continuar la colaboración con laboratorios metalúrgicos externos, como METASIL S.A.C., para aprovechar su experiencia y recursos para futuras investigaciones y experimentaciones.

Referencias bibliográficas

- Anderson, C. G., & Twidwell, L. G. (2008). *Hydrometallurgical processing of gold-bearing copper enargite concentrates*. Canadian Metallurgical Quarterly, 47(3), 337-346.
- Bazana, V., & Orozcoa, I. (2015, diciembre). *Repositorio Institucional CONICET Digital*. Repositorio Institucional CONICET Digital.
<https://ri.conicet.gov.ar/handle/11336/70627>
- Bundschuh, J., & Bhattacharya, P. (2015). *In-situ chemical treatment*. En Taylor & Francis Group (Eds.), *In situ remediation of arsenic-contaminated sites* [1ª ed., Vol. 6, pp. 25-48].
- Bustos, F. J. (2019). *Extracción de cobre y obtención de un precipitado de arsénico desde un concentrado de cobre enargítico en soluciones ácido-cloruradas*. [Tesis de pre grado, Universidad de Talca, Chile].
- Copa, M. E. (2021). *Cinética de la lixiviación de un concentrado de esfalerita en medio H_2SO_4 - $NaCl$ - Fe^{+3} - O_2* . [Tesis de maestría]. Universidad de Concepción, Concepción, Chile. <http://repositorio.udec.cl/xmlui/handle/11594/9270>].
- Gow, R. N., Huang, H., & Young, C. (2016). *Minerals & Metallurgical Processing*, 33(3), 158-164.
- Gupta, M. Z. (2010). *An investigation into the leaching of enargite under atmospheric conditions*. [Master of Applied Sciences. Queen's University, Kingston, Ontario, Canada].
- Herrera, C. H. (2019). *Estudio cinético de la lixiviación del cobre a partir de la malaquita mediante soluciones diluidas de ácido cítrico* [Tesis de doctorado, Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa, Perú].
<https://repositorio.unsa.edu.pe/items/50d4d6f0-db0d-44cf-8fb1-65591f104980>
- Jerez, O. (2015). *Cinética de la lixiviación a presión de enargita en medio $FeSO_4$ - H_2SO_4 - O_2* [Tesis de doctorado, Universidad de Concepción].
<http://repositorio.udec.cl/jspui/handle/11594/1901>.

- Lane, C. G. (2017). *Sulfuros primarios: desafíos y oportunidades*. COCHILCO.
- Levenspiel, O. (2004). *Fluid-solid particle reactions: Kinetics*. En T. Levenspiel (Ed.), *Chemical Reaction Engineering* (pp. 566-588). Reverté.
- Mills, K., & Anderson, C. G. (2013). *Enargite treatments and pressure oxidation of concentrates*. *Journal of Metallurgical Engineering (ME)*, 2(4), 214-221.
- Nicol, M., & Lázaro, I. (2002). *The role of EH measurements in the interpretation of the kinetics and mechanisms of the oxidation and leaching of sulphide minerals*. *Hydrometallurgy*, 63(1), 15-22.
- Peters, E. (1984). *Electrochemical mechanisms for decomposing sulfide minerals*. En P. E. Richardson, S. Srinivasan, & R. Woods (Eds.), *Proceedings of the International Symposium on Electrochemistry in Mineral and Metal Processing* (pp. 343-361). The Electrochemical Society.
- Ramos, P. J. (2023). *Caracterización geometalúrgica del concentrado de cobre con contenido de arsénico y antimonio de la mina Pasto Bueno, para la lixiviación alcalina* [Tesis de maestría, Universidad Nacional Mayor de San Marcos].
<https://cybertesis.unmsm.edu.pe/item/9b1e77df-2047-4b70-bfcb-f3c82649a273>.
- Rivera, W. A. (2006). *Lixiviación alcalina de un concentrado de enargita (Cu₃AsS₄) con hipoclorito de sodio (NaOCl)*. [Tesis de titulación]. Universidad Nacional de Ingeniería. Lima, Perú].
- Rodríguez, B. (2018). *Ensayos de lixiviación en medio inundado, a escala de laboratorio, para minerales mixtos de óxido-sulfuro de cobre*. [Tesis de titulación. Universidad de Chile, Santiago de Chile, Chile].
- Safarzadeh, M. S., Moats, M. S., & Miller, J. D. (2012). *Thermodynamic analysis of the Cu-As-S-(O) system relevant to sulfuric acid baking of enargite at 473 K (200°C)*. *Minerals Processing and Extractive Metallurgy Review*, 33(4), 198-210.
<https://doi.org/10.1080/08827508.2012.723651>.
- Silva, O., Dávila Urbano, D., Suárez, F., & Ponce, L. (2020). *Estudio cinético de la lixiviación y precipitación de arsénico de un concentrado con alto contenido en enargita*.

[Instituto de Investigación de la Facultad de Ingeniería Geológica, Minera y Metalúrgica, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú].

Silva, O., & Astucuri, W. (2022, septiembre). *Movilidad del arsénico en residuos mineros, aspectos termodinámicos y cinéticos*. Ponencia presentada en Expomina Perú 2022, Lima, Perú.

Vargas, R. (2018). *Extracción de arsénico, antimonio y obtención de plata de concentrados complejos de cobre (tetraedrita/tenantita)*. Revista Mundo Minero, (353), 26-29.

Viñals, J., Roca, A., Hernández, M. C., & Benavente, O. (2003). *Topochemical transformation of enargite into copper oxide by hypochlorite leaching*. Hydrometallurgy, 68(2), 183-193.