

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA
FACULTAD DE INGENIERÍA GEOLOGICA MINERA Y
METALÚRGICA



ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA
METALÚRGICA

LIXIVIACIÓN ALCALINA DE UN CONCENTRADO
DE ENARGITA (Cu_3AsS_4) CON HIPOCLORITO DE
SODIO (NaOCl)

Tesis para optar el título de
INGENIERO METALURGISTA

Presentado por:
WALTER ALEX RIVERA HUAMÁN

LIMA – PERU

2006

INDICE GENERAL

RESUMEN	5
INTRODUCCIÓN	9
CAPÍTULO I	
ASPECTOS GENERALES	11
1.1 GENERALIDADES.	11
1.2 ALCANCES DE LA INVESTIGACIÓN.	14
1.3 OBJETIVOS.	15
1.3.1 Generales	15
1.3.2 Específicos	16
1.4 LA ENARGITA: NATURALEZA, COMPOSICIÓN Y ESTRUCTURAS	16
1.5 ANTECEDENTES DE LA LIXIVIACIÓN DE ENARGITA	21
1.6 LA ENARGITA EN EL PERÚ.	27
CAPÍTULO II	
TERMODINÁMICA Y CINÉTICA QUÍMICA DE LA LIXIVIACIÓN DE LA ENARGITA	32
2.1 ASPECTOS TERMODINÁMICOS	32
2.1.1 Diagrama de área de predominancia.	33
2.1.2 Diagrama de especies	34
2.1.3 Diagrama de equilibrio de fases	34
2.2 DIAGRAMAS DE AREA DE PREDOMINANCIA DE LA ENARGITA	35
2.2.1 Diagrama de estabilidad del sistema Cu - S - H ₂ O	36
2.2.2 Diagrama de estabilidad del sistema As -H ₂ O	38
2.2.3 Diagrama de estabilidad del sistema S - H ₂ O	40
2.3 FACTIBILIDAD TERMODINÁMICA DE LA LIXIVIACIÓN.	42
2.4 ASPECTOS CINÉTICOS	42
2.5 PROCESOS HETEROGÉNEOS EN LA METALURGIA EXTRACTIVA.	43
2.6 VELOCIDAD DE REACCIÓN EN SISTEMAS HETEROGÉNEOS.	43
2.6.1 Dependencias de la velocidad de reacción.	44
2.6.2 Velocidad de reacción y leyes experimentales	47
2.6.3 Efecto de la temperatura	49
2.6.4 Teoría de la velocidad absoluta de reacción	50

2.7	ETAPAS CONTROLANTES	54
2.7.1	Transporte de materia a través de la capa de productos sólidos.	54
2.7.2	La reacción química.	57
2.7.3	Control mixto en la capa de productos.	58
2.8	MODELIZACIÓN EN SISTEMAS SÓLIDO – LÍQUIDO	59
2.8.1	Modelo para control químico.	61
2.8.2	Modelo para el control por transporte de materia en la película fluida.	63
2.8.3	Modelo para el control por transporte de materia en la capa de productos.	63
CAPÍTULO III		
COMPORTAMIENTO DEL HIPOCLORITO DE SODIO DURANTE LA LIXIVIACION		67
3.1	TERMODINÁMICA Y QUÍMICA DEL HIPOCLORITO DE SODIO.	67
3.2	ESTABILIDAD DEL HIPOCLORITO DE SODIO.	70
CAPÍTULO IV		
EXPERIMENTAL		75
4.1	MUESTRA DE TRABAJO	75
4.2	MATERIALES REACTIVOS Y EQUIPO EXPERIMENTAL.	77
4.3	DETERMINACIÓN ANALÍTICA DEL ION HIPOCLORITO DE SODIO	79
4.4	PRUEBAS CINÉTICAS PARA DETERMINAR EL EFECTO DE LAS VARIABLES	81
4.4.1	Efecto de la temperatura, velocidad de agitación y Tamaño de partícula	81
4.4.2	Pruebas para determinar el agotamiento del hipoclorito de sodio	82
4.5	PRUEBAS PARA DETERMINAR LA EXOTERMICIDAD DE LA LIXIVIACIÓN DE LA ENARGITA CON OCl^- .	82
4.6	PRUEBAS PARA DETERMINAR LA ESTABILIDAD DEL ION HIPOCLORITO FRENTE A LA TEMPERATURA.	82
4.7	FABRICACIÓN DE SECCIONES PULIDAS.	83

CAPÍTULO V	
RESULTADOS	84
5.1 EFECTO DE LAS VARIABLES.	84
5.1.1 Temperatura.	86
5.1.2 Velocidad de agitación.	91
5.1.3 Tamaño de partícula	94
5.1.4 Concentración de hipoclorito de sodio	99
5.1.5 Concentración de hidróxido de sodio.	104
5.2 MODELO CINÉTICO DE LIXIVIACIÓN DE LA ENARGITA.	106
5.3 EXOTERMICIDAD DE LA LIXIVIACIÓN DE LA ENARGITA.	106
5.4 ESTABILIDAD DEL ION HIPOCLORITO CON LA TEMPERATURA.	108
5.5 MICROFOTOGRAFÍAS DE PARTÍCULAS DE ENARGITA CON EMS	111
CAPÍTULO VI	
DISCUSION DE RESULTADOS	115
6.1 COMPORTAMIENTO DE LA ENARGITA DURANTE LA LIXIVIACIÓN.	115
6.1.1 Comportamiento del Cu durante la lixiviación.	121
6.1.2 Comportamiento del S durante la lixiviación.	123
6.1.3 Comportamiento del As durante la lixiviación.	125
6.2 COMPORTAMIENTO DEL HIPOCLORITO DE SODIO DURANTE LA LIXIVIACIÓN DE ENARGITA.	127
6.3 COMPORTAMIENTO DEL HIDROXIDO DE SODIO DURANTE LA LIXIVIACIÓN DE ENARGITA.	131
CONCLUSIONES	134
OBSERVACIONES Y RECOMENDACIONES	137
ANEXOS	139
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	148
NOMENCLATURA	152
INDICE DE GRÁFICOS	154
INDICE DE TABLAS.	157

RESUMEN

La lixiviación de un concentrado de enargita (Cu_3AsS_4) ha sido estudiada a fin de determinar las condiciones físicas químicas en las cuales es posible lixiviar el arsénico contenido en la enargita con hipoclorito de sodio NaOCl en medio alcalino. Los resultados mostraron que el arsénico es rápidamente lixiviado en la forma de arsenato (HAsO_4^{2-}) con concentraciones de hipoclorito de sodio 0.5 M, hidróxido de sodio 0.003 M, velocidad de agitación 500 RPM, tamaño de partícula 44 μm y temperaturas entre 18 y 35°C.

Las pruebas de cinética de lixiviación del arsénico permitieron determinar que la energía de activación involucrada en el proceso es de 48.375 KJ/mol lo cual evidencia que la reacción química es la etapa que controla la velocidad de lixiviación. El modelo cinético determinado es el siguiente:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = K_{\text{exp}} \cdot t$$

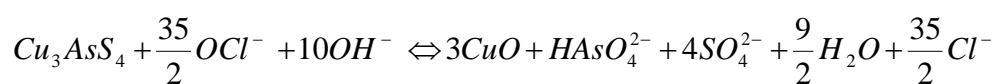
$$K_{\text{exp}} = 239.403 [\text{rpm}]^{1.5689} \left[\frac{1}{r_o} \right]^{1.3354} [\text{OCl}^-]^{1.439} \exp(-48377/RT)$$

Donde:

- α : Es la fracción de arsénico lixiviado
- t : Es el tiempo (min)
- $[\text{rpm}]$: Es la velocidad de agitación (rpm)
- r_o : Tamaño de partículas (μm)

- [OCl⁻] : Es la concentración del hipoclorito de sodio (M)
 R : Es la constante universal de los gases
 T : Es la temperatura (K).

Se determinó que la reacción de lixiviación encontrada es de carácter exotérmico por lo que esta se autocataliza y genera el calor necesario para mejorar su cinética de lixiviación. La reacción propuesta para la lixiviación del arsénico de la enargita es la siguiente:



Las observaciones hechas mostraron que la temperatura juega un papel crítico en la cinética de lixiviación debido a que influye positivamente pero puede ser perjudicial si es excesiva.

SUMMARY

The leaching of enargita concentrating (Cu_3AsS_4) has been studied in order to determine the chemical physical training conditions in which it is possible to leach arsenic contained in the enargita with hipoclorite of sodium in the middle alkaline. The results showed that the arsenic quickly is leached in the form of arsenato ($HA_sO_4^{2-}$) with concentrations of hipoclorito of sodium 0,5 M, hidróxido of sodium 0,003 M, speed of agitation 500RPM, size of particle 44 um and temperatures of 18 to 35°C.

The tests of kinetic of leaching of arsenic allowed to determine that the energy of activation involved in the process is of 48,375 KJ/mol which evidence that the chemical reaction is the stage that controls the speed of leaching. The determined kinetic model is the following one:

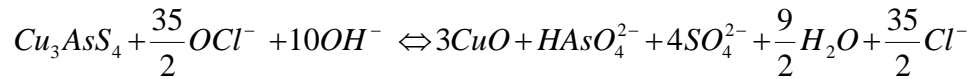
$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = K_{\text{exp}} \cdot t$$

$$K_{\text{exp}} = 239.403 [\text{rpm}]^{1.5689} \left[\frac{1}{r_o} \right]^{1.3354} [\text{OCl}^-]^{1.439} \exp(-48377/RT)$$

Where:

- α : It is the fraction of leached arsenic
- t : It is the time of leaching (min)
- [rpm] : It is the speed of agitation (rpm)
- r_o : Size of particles (um)
- [OCl⁻] : It is the concentration of the hipoclorito of sodium
- R : It is universal constant of gases
- T : It is the temperature (k).

It is determine that the found leaching reaction is of exothermic character reason why this autocataliza and is generated the heat necessary to improve its kinetic one of leaching. The propose reaction for the leaching of arsenic of the enargita is the following one:



The done observations showed that the temperature plays a critical role in the kinetic one of leaching because influences positively but it can be detrimental if she is excessive.

INTRODUCCIÓN

La presencia de enargita en los yacimientos de cobre del Perú y el mundo se da principalmente en su variedad mineralógica conocida como sulfosal. Las sulfosales agrupan a un importante número de minerales portadores de cobre y arsénico. En los cuales la enargita constituye la especie mineral más importante debido a su destacada presencia en este tipo de yacimientos de cobre.

Estos yacimientos, comúnmente denominados yacimientos de cobre arsenical, constituyen hasta hoy un problema que la metalurgia en el mundo no ha podido resolver. Pues el beneficio del cobre contenido en estos depósitos minerales demanda que grandes cantidades de arsénico sean removidas con su consiguiente impacto al medio ambiente. Investigaciones dirigidas a dilucidar el problema del arsénico en la enargita han sido desarrolladas pasando por diversas áreas de la metalurgia tales como la pirometalurgia, hidrometalurgia, biometalurgia y otras áreas de investigación recientes como la activación mecano química. Los resultados obtenidos hasta hoy, en algunos casos buenos, no han pasado de su etapa experimental a nivel de laboratorio debido a que no cumplen con exigencias tales como los aspectos de ingeniería de proceso, aspectos económicos y sobre todo los aspectos ambientales que un proceso a escala industrial demandaría. Por tanto nos encontramos frente a un panorama en el que todas las investigaciones e ideas dirigidas a resolver el problema que significa el cobre arsenical en la metalurgia son bienvenidas.

La investigación realizada en esta tesis de grado sugiere un modelo cinético para lixiviar la enargita y analiza algunos aspectos tales como la termodinámica del proceso estableciendo su repercusión en la cinética de lixiviación. Asimismo, determina las condiciones adecuadas y los problemas que se presentan durante la lixiviación de la enargita a fin de establecer las condiciones necesarias en un eventual proceso de lixiviación a escala industrial

La única forma de transformar recursos agotables como los minerales en recursos perdurables en el tiempo como el conocimiento, es la investigación. La investigación genera conocimiento y el conocimiento es un intangible que perdura sobre la materia por la cual se genero. Por ello, la investigación constituye una de las más importantes inversiones que una nación puede hacer por su futuro, pues es un intangible capaz de generar valor en el tiempo.

Capítulo I

ASPECTOS GENERALES

1.1 Generalidades.

En la metalurgia del cobre la calcopirita (CuFeS_2) es la principal y más común mena sulfurada de cobre, siguiéndole en importancia la covelita (CuS), calcosita (Cu_2S), bornita (Cu_5FeS_4), etc. Siendo muy común encontrar dichos minerales asociados y por ende los concentrados obtenidos a partir de ellos constituyen mezclas de dichas menas en diferente grado de acuerdo a su ocurrencia en los yacimientos en que se encuentran. Sin embargo existen otros minerales de cobre en los cuales además del cobre y el azufre contenido en su molécula contienen elementos como arsénico y antimonio. Este tipo de minerales se denominan sulfosales de cobre (enargita Cu_3AsS_4 , tennantita $\text{Cu}_{12}\text{AsS}_{13}$, tetraedrita $\text{Cu}_{12}\text{SbS}_{13}$, etc.).

Dichas sulfosales presentan similares propiedades físicas y químicas a los sulfuros de cobre comúnmente explotados [1], por lo cual los concentrados de cobre obtenidos de yacimientos donde existen ambas especies (sulfuros y sulfosales) contienen considerables cantidades de los contaminantes mencionados (As, Sb), pues responden de igual forma al proceso de flotación por espumas [1]. Dentro de la variedad de sulfosales, la enargita constituye la principal y más importante especie portadora de arsénico. Por lo cual, su presencia en los yacimientos minerales de cobre reduce el valor de venta de los concentrados obtenidos, debido a la fuerte penalidad económica aplicada por el arsénico.

El principal problema causado por el arsénico se genera al fundir el concentrado de cobre pues la mayor parte del As se volatiliza como As_2O_3 junto al dióxido de azufre SO_2 , y una proporción muy baja del mismo queda en la fase escoria. Cuando los gases se enfrían, tiene lugar la condensación de los compuestos de As. Cuando el dióxido de azufre se transforma en ácido sulfúrico, la calidad de este último depende directamente de la eficiencia en la eliminación previa del As. Por lo cual durante el tratamiento piro metalúrgico el arsénico se pierde particularmente en la etapa de limpieza de gases y purificación electrolítica ocasionado graves daños ambientales [2]. Si a esto le sumamos el hecho que las regulaciones ambientales son cada día mas estrictas en relación a las emisiones gaseosas de SO_2 e impurezas volátiles contaminantes como el As que se envían a la atmósfera. Es claro que los procesos piro metalúrgicos de tratamiento de estos concentrados no son a futuro una forma segura de eliminar dichas impurezas [3].

Por tanto, si consideramos que la enargita es una de las principales especies portadoras de arsénico en los concentrados de cobre, estudios orientados a buscar su separación vía flotación selectiva de enargita respecto a otras especies sulfuradas de cobre, contribuirían a elevar su valor comercial y reducir su riesgo ambiental en la etapa de tostación. De esta manera, importantes yacimientos de cobre arsenical cobrarían valor comercial.

El problema se agrava si el yacimiento en cuestión esta compuesto principalmente por una mena de cobre del tipo sulfosal. A nivel mundial la principal ocurrencia de este tipo de menas en el caso del cobre, se da por el

mineral denominado enargita (Cu_3AsS_4) siguiéndole en orden de importancia la tennantita ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$). La enargita contiene en su molécula cerca de 48.3% de cobre, 19.1 % de arsénico y 32.6 % de azufre. Lo cual la convierte en una mena con una muy alta ley de cobre pero también con un alto contenido de arsénico, lo cual le quita todo valor comercial.

En el caso del Perú, existen numerosos yacimientos de cobre arsenical donde la enargita es la mena principal portadora del cobre y arsénico. Por tanto estos yacimientos representan un serio reto a la metalurgia hoy en día, pues de lograrse su beneficio, importantes yacimientos de cobre arsenical, los cuales en algunos casos están asociados a oro [5], cobrarían valor comercial con el consecuente beneficio para el país. Al considerar los procesos hidrometalúrgicos de lixiviación de enargita, estos no han sido desarrollados suficientemente como los procesos pirometalúrgicos, existiendo a la fecha pocos estudios al respecto [2].

Actualmente no existe una tecnología a nivel industrial que permita tratar concentrados de cobre en los cuales la mena principal sea la enargita. Lo que nos llevaría a pensar que la ruta piró metalúrgica aplicada a los concentrados de cobre típicos (calcopiríticos) donde la enargita actúa como contaminante y no como mena, sería la respuesta a dicho problema. Sin embargo, la tostación de estos concentrados de cobre previa a la fundición – conversión es de por sí no muy efectiva y contaminante en los lugares donde se ha aplicado pues durante el proceso una considerable cantidad de As ó Sb es liberado con la consecuente contaminación ambiental, además de necesitar de sofisticados equipos de tratamientos de gases. Si a esto le sumamos los cambios registrados en la legislación ambiental debido a las

presiones de la opinión pública y a las nuevas regulaciones ambientales impuestas, resulta evidente que a futuro el tratamiento piro metalúrgico no será una forma adecuada de tratar estas menas de cobre arsenical como son conocidas las menas de cobre donde además del cobre esta presente Investigaciones dirigidas a beneficiar el cobre contenido en la molécula de enargita se están desarrollando empleando para ello distintas ramas de la metalurgia como pueden ser hidrometalurgia ó biometalurgia las cuales han recibido renovado interés desde hace unos años. La activación mecanoquímica recientemente a mostrado interesantes resultados pero aun no ofrece posibilidades de implementación a escala industrial. Sea cual fuese la proceso planteado, este deberá estar enmarcado dentro de las consideraciones de los aspectos técnicos, económicos y ambientales de una aplicación a nivel industrial, tal que permita el beneficio de las menas de cobre arsenical

1.2 Alcances de la investigación.

La lixiviación de enargita empleando el oxidante hipoclorito de sodio fue desarrollada a nivel de pruebas de laboratorio. Dichas pruebas fueron desarrolladas para determinar la cinética de la lixiviación del arsénico contenido en la enargita y evaluar su factibilidad como proceso. Las variables a estudiar fueron evaluadas una a una a fin de determinar su importancia e influencia en la cinética lixiviación del arsénico.

Las pruebas desarrolladas fueron realizadas en estricto control de dosificaciones, tiempos, concentración de reactivos, peso de mineral y calibración de equipos a fin de obtener resultados verídicos y reproducibles

del proceso. Dichos resultados permitieron pensar que su escalamiento a nivel planta piloto y posterior aplicación industrial retribuirían buenos resultados al someterlos a un análisis técnico - económico.

Por otro lado durante el desarrollo de la investigación se encontraron evidencias bibliográficas y experimentales que sugirieron la aplicación de esta oxidación a un eventual proceso de flotación selectiva entre la enargita y la calcopirita. Dicha posibilidad fue analizada aplicando los conceptos de flotación selectiva previa evaluación electroquímica; los resultados obtenidos nuevamente fueron prometedores lo que nos permite pensar que investigaciones empleando rutas hidrometalúrgicas revelarían resultados muy alentadores respecto a la problemática que significa la presencia de enargita en los concentrados de cobre.

La enargita actualmente es un gran reto para la metalurgia en el Perú, pues debidos a no existen procesos eficientes desde el punto de vista técnico-económico-ambiental, grandes depósitos de cobre arsenical plenamente identificados y otros en exploración en el Perú y el mundo [5], no han podido ser explotados hasta hoy. Por ello investigaciones de este tipo alientan y contribuyen a que el problema de la enargita sea resuelto.

1.3 Objetivos

1.3.1 Generales

- Comprobar las observaciones termodinámicas de que al lixiviar el arsénico contenido en la molécula de enargita (Cu_3AsS_4) en un medio alcalino, se obtendría un producto sólido rico en cu y libre de arsénico.

- Determinar la factibilidad físico – química de que la lixiviación del As contenido en la enargita.

1.3.1 Específicos

- Determinar un modelo cinético que permita establecer la velocidad de lixiviación del As contenido en la enargita en soluciones de hipoclorito de sodio.
- Cuantificar la eficiencia de la lixiviación de arsénico de un concentrado de enargita.
- Determinar las condiciones físico-químicas necesarias en las cuales se logra la lixiviación del arsénico de un concentrado de enargita.

1.4 La enargita: naturaleza, composición y estructuras

La composición química de un mineral tiene importancia fundamental ya que de ella dependen en gran medida todas las demás propiedades del mismo. Sin embargo, estas propiedades no solo dependen de la composición química sino también de las disposiciones geométricas de los átomos o iones constituyentes y de la naturaleza de las fuerzas eléctricas que los unen. Así pues, para la comprensión de los minerales debe considerarse su estructura así como su química [1].

El mineral como sustancia pura es un hecho excepcional y la mayor parte de los minerales presentan una variación amplia en su composición química. La variación en la composición es el resultado de la sustitución en

una determinada estructura de un ion o grupo iónico. Este tipo de tipo de relación se denomina sustitución iónica o solución sólida [25].

En el caso de los sulfuros constituyen una importante clase de minerales que comprende a la mayoría de las menas minerales. Con ellos se clasifican también a los seleniuros, telururos, arseniuros y antimoniuros similares a los sulfuros, pero más raros. Los sulfuros pueden ser divididos en reducidos grupos estructurales pero no es posible hacer grandes generalizaciones respecto a su estructura. Por ejemplo la calcopirita CuFeS_2 posee una estructura tetragonal que puede deducirse de la esfalerita, isométrico, por la sustitución regular de los iones Cu y Fe por Zn; esto origina un duplicado de la celda unitaria.

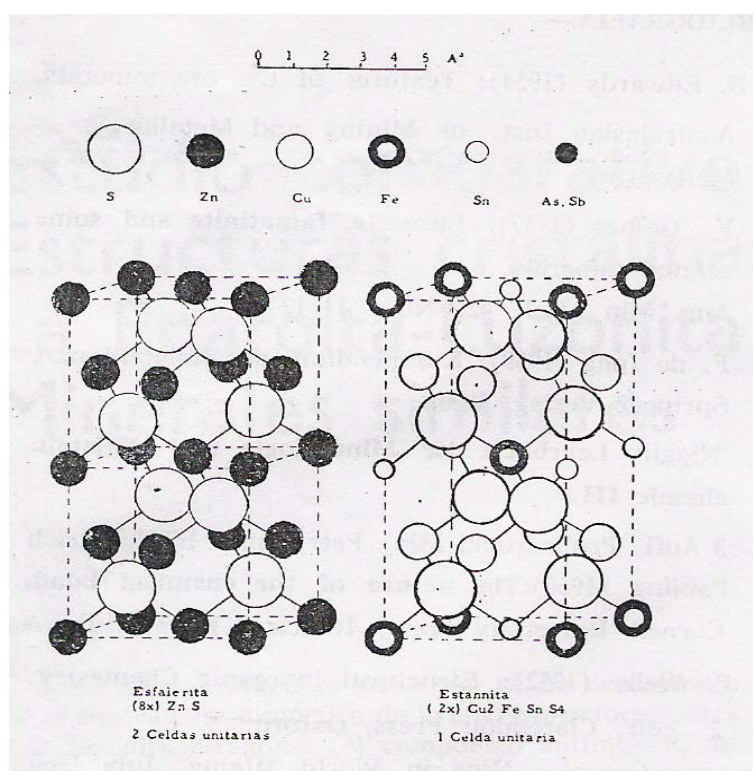


Gráfico 1.1. Estructuras de la esfalerita y estannita. Referencia [25]

Como resultado de esta sustitución Los átomos en los vértices de la celda unitaria de ZnS ya no son todos de la misma clase, de modo que la celda repetida queda duplicada en una dirección. Por consiguiente la celda unitaria de CuFeS_2 es el doble de una de ZnS. Podemos proceder aun más allá y reemplazar la mitad de los átomos de Fe por Sn y obtenemos así la estructura de la estannita $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ como se aprecia en el gráfico 1.1

Si en la estructura de la estannita sustituimos los átomos de Fe y Sn por As y Cu respectivamente, obtenemos la estructura de la luzonita, Cu_3AsS_4 como se aprecia en el gráfico 1.2 o similarmente si sustituimos Sb por As, obtenemos la famatinita Cu_3SbS_4 .

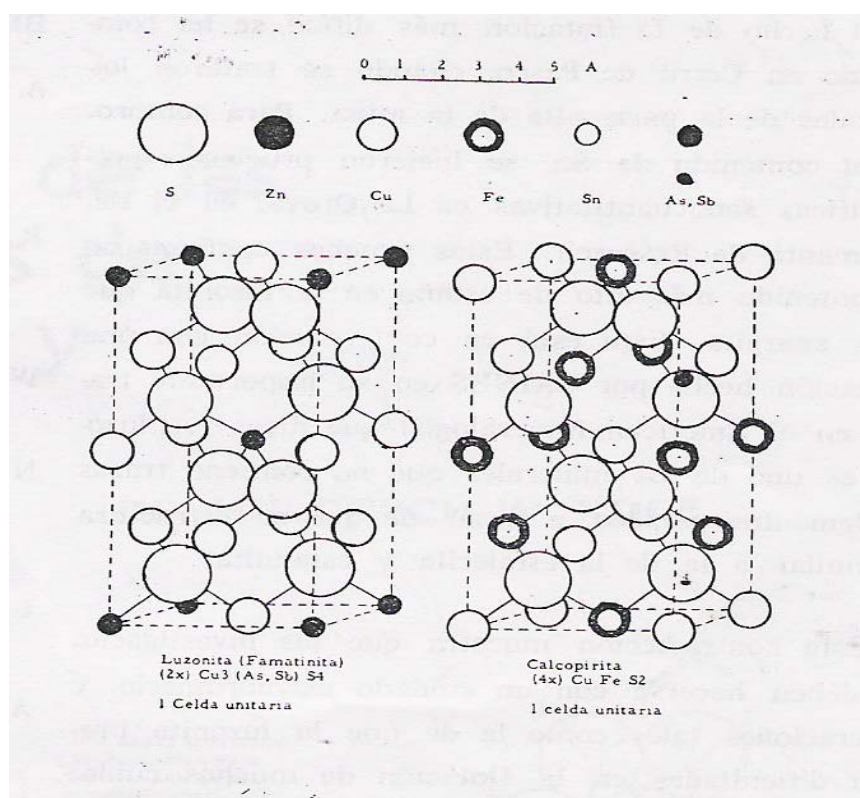


Gráfico 1.2 Estructura de la luzonita y calcopirita.

Referencia [25].

Las sulfosales comprenden un grupo muy diverso y relativamente grande con más de 100 especies, de las cuales solo consideramos unos pocos como las más importantes. Las sulfosales difieren de los sulfuros, sulfoarseniuros y arseniuros en que el As y Sb juegan un papel más o menos semejante al de los metales en la estructura; en los sulfoarseniuros y arseniuros los semimetales toman el lugar del azufre en la estructura.

Por ejemplo, en el mispiquel, el As está sustituido por el S en una estructura tipo marcasita. Por otra parte, en la enargita tetragonal Cu_3AsS_4 , el As entra en la posición metálica de la estructura tipo wurtzita y se coordina con cuatro iones azufre, gráfico 1.3. Las sulfosales pueden considerarse como sulfuros dobles. La enargita Cu_3AsS_4 , puede considerarse como $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_5$ [25][26].

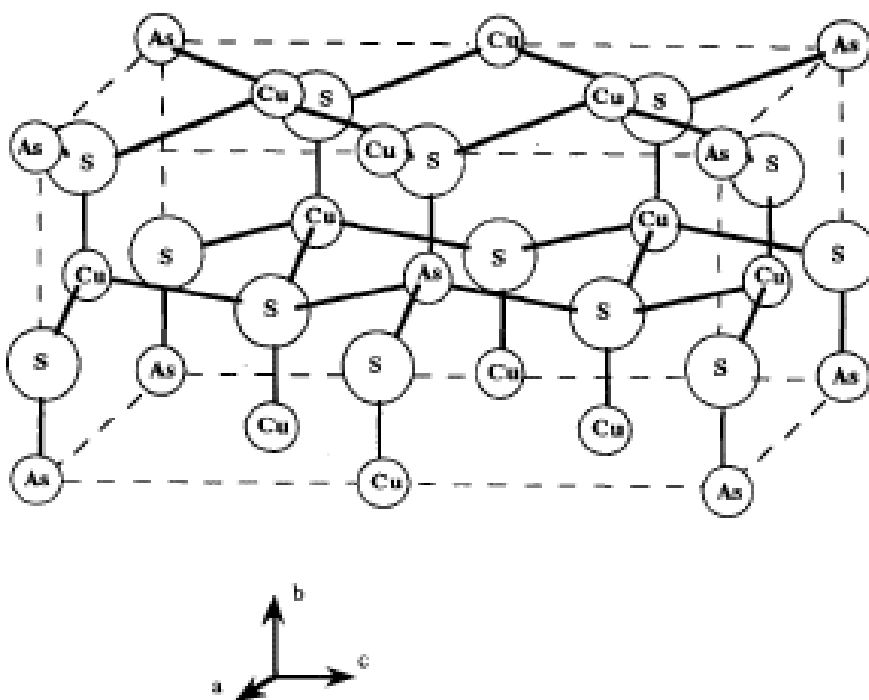


Gráfico 2.3 Estructura de la enargita tetragonal. Referencia [26]

Pirargirita	Ag_2SbS_3	Enargita	Cu_3AsS_4
Proustita	Ag_3AsS_3	Bournonita	PbCuSbS_3
Tetrahedrita	$\text{Cu}_{12}\text{SbS}_{13}$	Jamesonita	$\text{Pb}_4\text{FeSb}_5\text{S}_{14}$
Tennantita	$\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$		

Tabla 1.1 Sulfosales minerales más conocidas

La habilidad de una sustancia química específica para cristalizar en más de un tipo de estructura se denomina polimorfismo. Las diversas estructuras de tal elemento químico o compuesto se llaman polimorfos. El dimorfismo entre la enargita y luzonita, gráfico 1.4, ambas de composición química Cu_3AsS_4 , pero ortorrómbica y tetragonal respectivamente se debe a su formación a altas o bajas temperaturas.

	Cu_3AsS_4	Cu_3SbS_4
ORTORROMBICO	Enargita	-----
TETRAGONAL	Luzonita	Famatinita

Tabla 1.2 Polimorfos de la enargita

Las investigaciones de la Geophysical Laboratory Carnegie Institution, Washington, USA [25] ; indican que el punto de inversión es de alrededor de unos 300 °C. El compuesto antimonial correspondiente a la luzonita es la famatinita, pero aun no se conoce el equivalente ortorrómbico correspondiente a la enargita. Este grupo puede representarse como sigue:

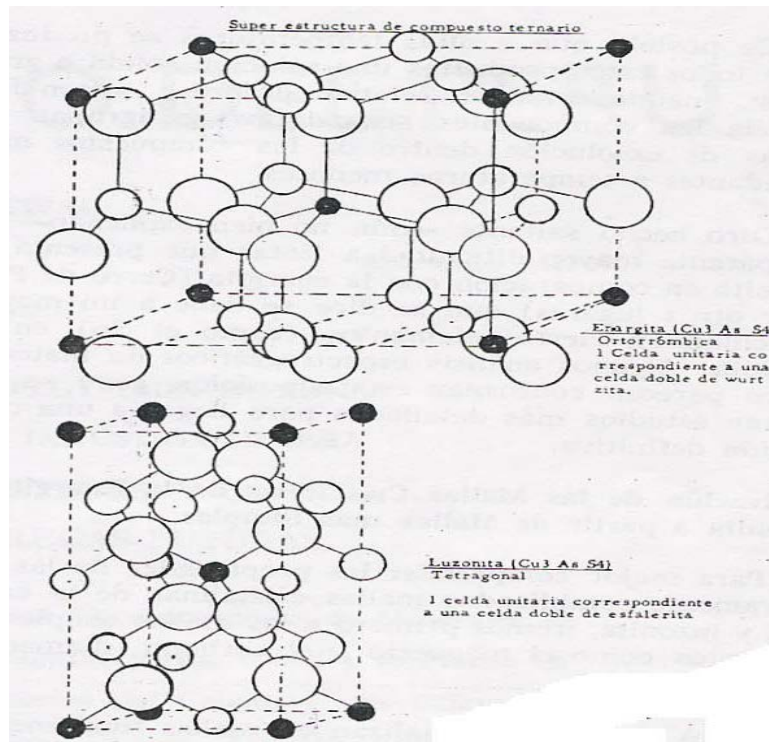


Gráfico 1.4 Luzonita tetragonal. Polimorfo de la enargita Ortorrómbica. Referencia [25]

Debido a que la enargita es el compuesto de alta temperatura, esta se encuentra en los niveles inferiores del yacimiento Marcapunta (Cerro de Pasco) mientras que la luzonita está restringida a los niveles superiores correspondientes claramente a una fase posterior y evidentemente más fría.

1.5 Antecedentes de la lixiviación de enargita.

La enargita en algunos casos constituye un importante componente de los yacimientos de cobre. El procesamiento de este tipo de yacimientos produce concentrados de cobre que contienen desde 5% hasta 30% de dichas especies. Razón por la cual la enargita es una de las principales especies mineralógicas portadoras de arsénico en los concentrados de cobre. La presencia de este mineral afecta significativamente la calidad y

propiedades físicas del producto terminal [2][3], además de producir un fuerte impacto sobre el ambiente debido a su altísima toxicidad.

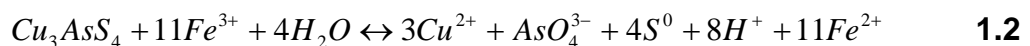
Casi todas las fundiciones consideran al arsénico un elemento con la mayor penalidad. Por lo cual el precio de los concentrados es disminuido algunas veces al punto que las penalidades son tan grandes que pierden su valor comercial y no es viable su explotación. En menas con alto contenido de arsénico, frecuentemente hay también un pequeño contenido de antimonio debido a que este sustituye parcialmente al arsénico y los minerales donde se presentan son usualmente enargita $Cu_3(As,Sb)S_4$ y tennantita / tetrahedrita $Cu_{12}(As,Sb)_4S_{13}$, los cuales están comúnmente asociados en un mismo yacimiento. Su presencia no es muy significativa puesto que su comportamiento es muy similar al del As.

Poco ha sido publicado sobre el procesamiento hidrometalúrgico de las sulfosales debido a su relativa baja importancia comercial respecto de otras más favorables menas de cobre, precisamente debido a su alto contenido de arsénico y su dificultad para procesarlo.

La conclusión general es que estos minerales no son favorables para las rutas de procesamiento convencional. Por lo que el tratamiento hidrometalúrgico de enargita no ha recibido mucho interés. Koch y Graselly [7] en 1952 estudio la disolución de la enargita en una solución de ácido sulfúrico 0.05N a temperatura ambiente con y sin sulfato férrico. Ellos propusieron la siguiente reacción en la cual el arsénico es oxidado a ácido arsénico y el cobre a Cu (II).

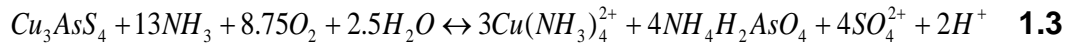


Ehrlich [8] en 1964 estudio la lixiviación bacteriana de enargita planteando que es posible oxidar a este sulfuro para producir arseniatos, generando un residuo sólido más rico en cobre. Dutrizac y MacDonald [9] en 1972 investigaron la disolución de enargita en presencia de sulfato férrico $Fe_2(SO_4)_3$ en medio ácido a temperaturas entre 60 y 95 °C. Se logro disolver el 50% del Cu en 7 días a 0.1M H_2SO_4 . El cinética fue controlada por la reacción química con una energía de activación de 55 kJ/mol. La baja recuperación obtenida sugirió la formación de azufre elemental sobre la superficie y iones cúpricos tal como lo sugiere la siguiente ecuación.



En 1974, Kuhn et al [10] estudió una serie de sulfuros y sulfosales conteniendo cobre, usando las condiciones del proceso Arbitr. La enargita fue la sulfosal más resistente a la disolución, por ello la enargita exhibe reacciones lentas comparadas con otros sulfuros de cobre. Van den Steen et al [11], en 1975 lixivio enargita con cianuro de sodio, lo cual mostró resultados muy interesantes acerca de la extracción de arsénico, pero esta limitada por el difícil manejo de reactivos y por el grado de toxicidad de las soluciones.

Gajam y Raghavan [12] en 1983 investigaron la disolución de enargita en soluciones amoniacales bajo altas presiones de oxígeno. Estos investigadores sugirieron que la disolución de enargita en soluciones con amoníaco resultaría en la formación de sulfato y una acumulación sustancial de As en solución. La reacción propuesta fue:



Las condiciones optimas, las cuales disolvieron el 56% del cobre, fueron entre 70 – 80 °C, 350 kPa de O₂ y un pH entre 8.5 – 10. El tiempo de lixiviación fue de 9 horas y la concentración de amoniaco de 5 gr/lit.

Lei y Carnahan [13] en 1987 obtuvieron gran disolución de Cu y As con una lixiviación a presión empleando O₂ en un medio de sulfato férrico y iones plata, Ag⁺, como catalizador. La máxima disolución fue alcanzada en 6 horas, bajo condiciones fuertemente agresivas de 3M de H₂SO₄ y 0.007M AgCl a 100 °C y 410 KPa de O₂. Nadkarni y Kusik [14], estudiaron en 1998 la reactividad de la enargita en soluciones de Na₂S/NaOH. El cobre remanente en el sólido como sulfuro de cobre y arsénico fue disuelto como tioarsenato. Las condiciones óptimas fueron 80 – 105 °C, 6 horas de lixiviación y 2.5 – 2.9 M de Na₂S y 0.25 M de NaOH.

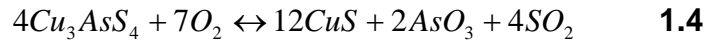
Correia et al. [15], en 1993 disolvió el 70% de cobre de un concentrado de tennantita / tetrahedrita después de 5 horas a 130 °C con 3 atm. de oxígeno y 300 gr/lit de cloruro de amonio, observándose que el uso de cloruro férrico inhibió la extracción de cobre debido a la precipitación del fierro.

La lixiviación de enargita contenido en los concentrados de cobre ha sido reportada por Lizama [16] en 1995 con la electro-generación de Br in situ. El objetivo en este caso fue la recuperación de cobre así como también de metales preciosos. El medio acuoso fue 1 M H₂SO₄, 1.5 M NaBr; la enargita y la covelita fueron disueltas en un 94% en 44 horas.

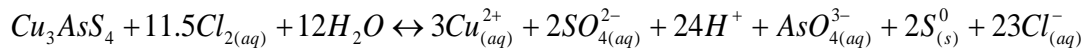
Nuevamente la lixiviación bacteriana fue examinada en diversas ocasiones por Curreli et al. [17], en 1997; Acevedo et al. [18], en 1998; Wiertz et al. [19], en 1999 [18] y Escobar et al. [20], en el 2000. Los resultados fueron poco alentadores y mostraron en general que menos del 10% del azufre reportado paso a solución y el porcentaje restante como azufre elemental. Después de 700 horas, solo el 11 % del cobre fue extraído comparado con el 4.5% después de 550 horas obtenida solo por medios químicos en ausencia de bacteria.

La activación mecánica de la enargita ha sido estudiada recientemente por Balaz et al. [21], en 2000 quien reporto >99% de Sb y >92% de As de extracción en solución de un concentrado compuesto de enargita/tennantita y tetrahedrita usando soluciones sulfuradas fuertemente alcalinas con 300 gr/lit de Na_2S + 53 gr/lit de NaOH y un tamaño de partícula <5 μm (>84%). La velocidad de lixiviación pudo ser influenciada por el pretratamiento consistente en una activación mecánica en un molino de bolas tipo atriator. Sin embargo este proceso seria muy difícil de usar en la práctica debido a que hay poca información sobre las rutas para recuperar y neutralizar satisfactoriamente dichas soluciones.

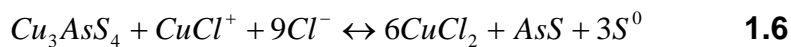
La activación mecánica de la enargita también fue estudiada por Welham [22] en el 2001. Un concentrado comercial de enargita fue molido mecánicamente en atmósfera inerte y oxidante por 50 horas. No se observaron efectos sustanciales en atmósfera inerte o en una atmósfera de aire. La molienda con oxígeno fue dramática en fracciones significantes luego de 1 hora. Los productos fueron As_2O_3 y $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ los cuales son muy solubles; una pequeña cantidad de SO_2 fue formada.



Recientemente la cinética de la disolución de enargita en medio Cl_2/Cl^- diluido fue estudiada por Herreros et al. [23], en 2002. La enargita es lixiviada con cloro generado por la reacción entre hipoclorito de sodio y ácido clorhídrico. La principal desventaja del cloro generado in situ es que no hay necesidad de almacenar y/o manipular cloro elemental. La estequiometría general de la reacción de la enargita con soluciones ácidas de Cl_2/Cl^- es:



La formación de azufre no cristalino inhibe la velocidad de lixiviación para tamaños menores a 15 μm . El mismo Herreros et al. [24], estudio la cinética de la disolución de la enargita con complejo cúprico $CuCl^+$. Este reactivo posibilita la disolución del cobre contenido en la enargita con un orden de reacción de $n=2$. La reacción de disolución de enargita con cloro – complejo cúprico se puede representar como:



La velocidad de reacción es determinada esencialmente por la concentración de cloro complejo cúprico y el tamaño de partícula; no así por la temperatura. El azufre elemental (no cristalino) generaría una capa pasivante sobre las partículas de enargita.

En síntesis el estado actual de la tecnología señala que la tostación sigue siendo la vía preferida para tratar concentrados de cobre con

contenidos variables de arsénico. Debido a que los métodos hidrometalúrgicos a escala industrial no han sido desarrollados en tan profundidad como los procesos de tostación. Investigaciones dirigidas a determinar condiciones y reactivos de lixiviación contribuirán a determinar el mejor proceso con las mejores condiciones técnico - económico - ambiental para tratar directamente los concentrados de enargita por una vía enteramente hidrometalúrgica.

Actualmente los polvos que se producen e los procesos de fundición de cobre contienen una serie de metales (especialmente arsénico). Estos polvos son tratados hidrometalúrgicamente con un rendimiento en la extracción de arsénico del 85% el cual depende en gran medida de la composición química y mineralógica de los polvos tratados.

Debido a las recientes exploraciones en yacimientos, como el de Marcapunta, donde la enargita es la mena principal de cobre con casi 150 millones de toneladas de enargita, Mankayan y Reck mine en Filipinas, Cosihuiriachic en México [25] y en países como Chile [6], donde los estudios a nivel de prospección geológica han mostraron en líneas generales que sus yacimientos de cobre paulatinamente exhibirán mayores contenidos de arsénico como enargita, inclinan a pensar que las rutas hidrometalúrgicas cobraran renovado interés por ser ambientalmente mas amigables y tener menor impacto sobre el medio ambiente.

1.6 La enargita en el Perú

A lo largo de la cordillera occidental del Perú existen decenas de yacimientos y prospectos caracterizados por el ensamble hidrotermal

enargita-alunita. Estos yacimientos representan focos de actividad hidrotermal asociados a procesos volcánicos de ambiente continental desarrollados durante tres pulsaciones metalogénicas del cenozoico, constituyendo menas de cobre arsenical relacionadas en algunos casos a los metales preciosos Ag y Au; en su periferia pueden guiar a importantes concentraciones de Zn y Pb. En la cordillera occidental de los andes del Perú, entre las latitudes 5° S y 19° S, se han inventariado hasta el momento 25 ocurrencias del ensamble hipógeno enargita-alunita. Los principales yacimientos representantes del ensamble mineralógico en cuestión ocurren agrupados en tres franjas de rumbo andino. La franja del norte discurre a lo largo de 200 km, en los departamentos de Cajamarca y la libertad. La franja central tiene una longitud de 300 km, aparece en los departamentos de Cerro de Pasco, Junín, Lima y Huancavelica. Por ultimo, en los sureños departamentos de Arequipa, Moquegua y Tacna conocemos una franja que mide 150 Km. y que continúa en el norte de Chile. Cuando las zonas de enargita se desarrollan como reemplazamiento de rocas calcáreas, llegan a conformar cuerpos importantes de menas cuproarsenical como ese el caso de Sinchao en Hualgayoc, de Marcapunta en Colquijirca y el travieso en Huarón [5].

En Cerro de Pasco, Huaron y Julcani se conocen ensamblajes auríferos pre-enargita con estaño y wolframio. La asociación enargita - alunita lleva trazas de Au y Ag; esta zonalmente relacionadas con estructuras argentíferas dominadas por tetrahedrita y a zonas periféricas de plomo – zinc en Hualgayoc, Quiruvilca, Cerro de Pasco, Colquijirca, Yauricocha y Julcani.

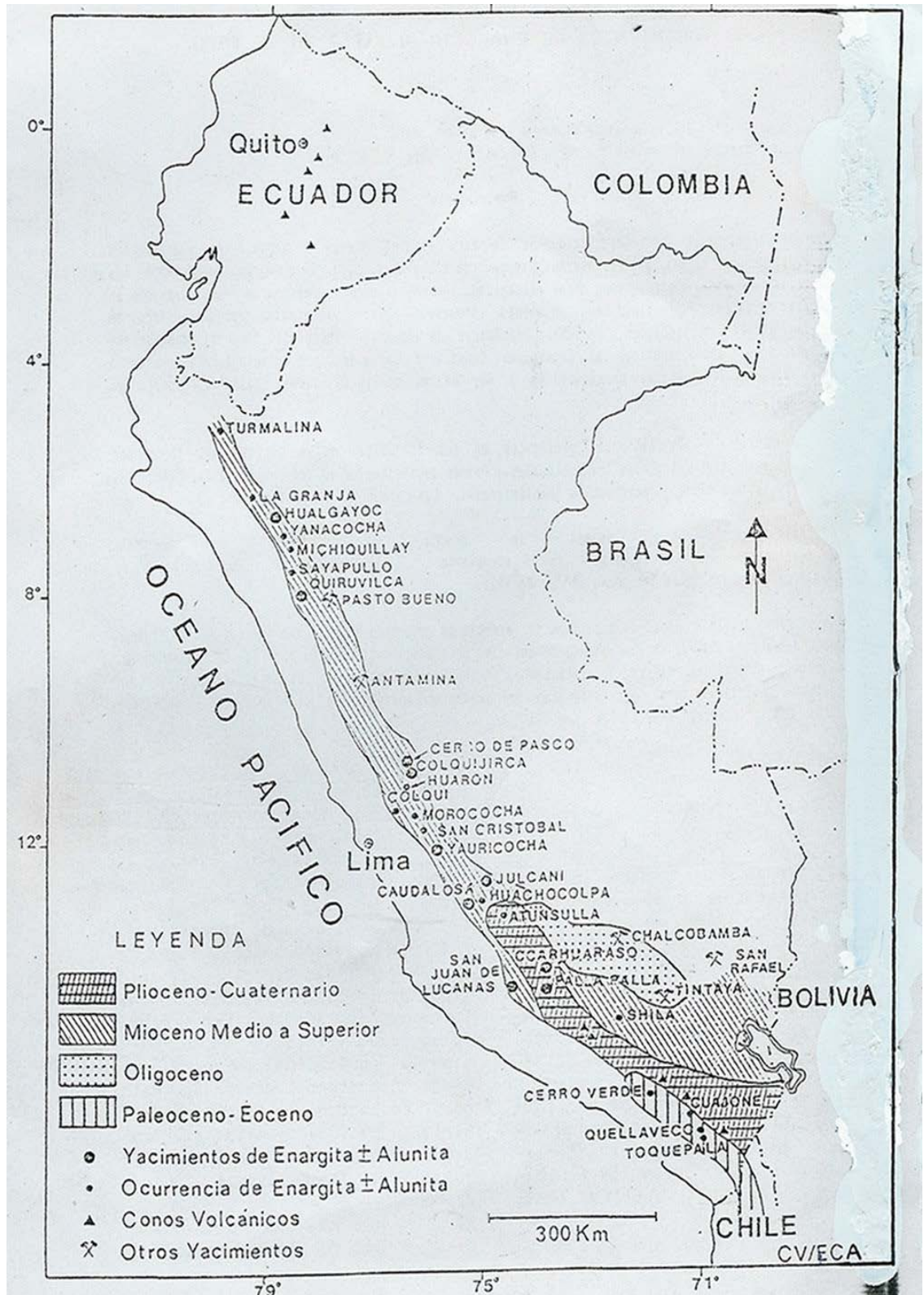


Gráfico 1.5 Ocurrencia de ensamble enargita - alunita en el Perú. Referencia 5

Así pues la posición paragénica en relación al ensamble enargita-alunita juega un rol importante en la mayor o menor concentración de metales preciosos. Actualmente se están registrando nuevas ocurrencias de enargita en importantes proyectos mineros del Perú y el mundo.

Trabajos de exploración recientes en Chile han mostrado considerables concentraciones de enargita en las reservas de importantes minas de este país. En Filipinas existen también grandes yacimientos de enargita – luzonita, así como en Canadá [25]. Por lo que estudios e investigaciones metalúrgicas acerca de vías de tratamientos de enargita deben ser considerados como prioridad nacional.

LOCALIDAD	GEOMETRIAS DEL YACIMIENTO	ENCAJONANTE	ENSAMBLE DE MENA
Turmalina	Chimeneas de brecha	Stock de tonalita	py-cpy-mlb (eng)
La Granja	Diseminación y vetas	Porfido y granodiorita	py-cpy-(bn), mlb,eng-tet
Sinchao, Hualgayoc	Cuerpos y vetas	Volcánico y calizas	eng-py-tet, (cpy-mlb)
Michiquillay	Stockwork y vetas	Stock monzórítico	cpy-py-mlb, (py-eng-tet)
Yanacocha	Vetas y diseminación	Volcánicos	py-eng...
Sayapullo	Vetas y Mantos	Areniscas y lutitas	gn-sph-cpy-tet-(eng)
Enargita, Quiruvilca	Vetas	Volcánicos	eng, tet, py
Venenococha y Pit	Pipes y vetas	Volcánicos y calizas con basamento metamórfico	py-eng-tet-(pv-bn)
McCune, Cerro de Pasco			
Marcapunta , Colquijirca	Mantos	Conglomerado y lutitas	py-eng-(cpy-tet)
Llacsá, Huarón	Vetas	Capas rojas	py-eng-tet
Colqui	Vetas	Volcánicos	tet-(eng)
San Francisco, Morococha	Cuerpos y vetas	Stocks y calizas	eng-(cpy-tet), sph-gn
Chumpe, San Cristobal	Vetas y mantos	Fillitas, volcanicos, calizas	py-wf, cpy-sph-(gn-tet)-mc
Yauricocha	Cuerpos y vetas	Granodiorita y calizas	py-eng-(bn-tet-cpy)-(sph-gn)
Caudolosa, Huachocolpa	Vetas	Volcánicos	sph-cpy, sph-tet(luz)
Herminia, Julcani	Vetas	Volcánicos	eng, tet(cpy)
Caudolosa , Castrovirreyña	Vetas	Volcánicos	(sb-eng, eng)
C. Anta, Sn Juan de Lucanas	Vetas y cuerpos	Volcánicos	py-eng
Rosario, Atunsulla	Vetas	Volcánicos	py-tet-eng (?)
Ccarhuaraso	Vetas y brechas	Volcánicos	py-eng-(mc)
Palla-Palla	Vetas	Volcánicos	py-(tet-eng?)
Cerro verde	Brechas y diseminación	Gneiss, granodiorita y dacita	py-cpy-cv(eng-tet), cpy-mlb
Cuajone	Diseminación	Volcánicos, tonalita, dacita	py-cpy(eng), cpy-(mlb)
Quellaveo	Diseminación	Volcánicos, tonalita, dacita	py-cpy(eng), py-cpy-bn-po
Toquepala	Diseminación y brechas	Porfido dacítico, volcánico	py-bn-cpy, py-cp(mlb), (eng-tet)

ABREVIACIONES: bn=bornita, cpy=calcopirita, cv=covelita, eng=enargita, gn=galena, luz=luzonita, mc=marcasita, mlb=molibdenita, po=pirrotita, py=pirita, sb-eng=estibioenargita, sph=esfalerita, tet=tetraedrita, wf=wolframita

Tabla 1.3 Algunos de los yacimientos y prospectos caracterizados por el ensamble hidrotermal enargita-alunita

Capítulo II

TERMODINÁMICA Y CINÉTICA QUÍMICA DE LA LIXIVIACIÓN DE ENARGITA

2.1 Aspectos termodinámicos.

La termodinámica es la rama de la fisicoquímica que proporciona las herramientas conceptuales necesarias para enfocar la respuesta a la posibilidad de ocurrencia de una transformación física o química. Sus resultados son determinantes en los casos en que indica negativamente la imposibilidad termodinámica de una determinada transformación.

Sin embargo, no ocurre lo mismo al contestar afirmativamente con una respuesta termodinámica favorable ya que queda aun la posibilidad de que la cinética de esa transformación pueda ser tan lenta que, para los fines prácticos, resulte imposible lograrse el equilibrio termodinámico esperado en tiempos razonables. Así también puede ocurrir que sean posibles, durante tiempos razonablemente prolongados, la existencia de estados y/o compuestos intermedios transicionales - termodinámicamente menos favorables y/o de carácter metaestables – pero cuyo carácter de transición se prolongue tanto que para los efectos prácticos, sean asimilables a una situación estable dentro de los pasos limitados en que ocurre un proceso.

De igual manera para un compuesto o estado que resulte termodinámicamente muy estable en situaciones de equilibrio, puede que esta situación no sea alcanzada nunca debido a una cinética muy lenta, pero siempre que se consideren tiempos finitos de observación de la respectiva transformación [27].

Como es usual cuando se tratan de procesos químicos, la termodinámica aplicada a la hidrometalurgia es usada para calcular las condiciones de equilibrio químico entre especies. Estas especies pueden ser sólidas, líquidas, gases o solutos. Diferentes tipos de información pueden ser requeridas en diferentes circunstancias y esto puede ser dispuesto en formas diferentes. Tres de los métodos más usados son: diagrama de área de predominancia, diagrama de especies y determinación de equilibrios de fases en soluciones concentradas.

2.1.1 Diagrama de área de predominancia

Los diagramas de área de predominancia muestran las condiciones en las cuales, sólidos, líquidos, gases y solutos predominan dentro de un sistema lo cual es la mayoría de los casos de interés para la hidrometalurgia pues involucra agua. Los sistemas pueden ser simples, por ejemplo Cu-H₂O, o mas complejos, Cu-S-H₂O, o Cu-Fe-S-H₂O. Las variables usadas son pH (el negativo del logaritmo de la actividad del ion hidrógeno) y el potencial de oxidación ξ°_{ox} . Estos diagramas son análogos a los diagramas de Pourbaix usados particularmente en los estados de corrosión. Alternativamente si el sistema involucra un gas el cual reacciona y se disuelve en agua, CO₂ por ejemplo, pH y el logaritmo de la presión parcial del gas pueden ser usadas como las variables. Tales diagramas señalan la química del sistema a una temperatura particular y un conjunto de actividades de las especies solutos, y donde la fugacidad es aplicable para reactantes gaseosos [32].

Frecuentemente es necesario conocer la concentración o al menos la actividad de una especie particular en la solución y como las proporciones

de las diferentes especies presentes, las cuales pueden ser numerosas en soluciones multicomponentes, cambian con las condiciones químicas.

2.1.2 Diagrama de especies.

Formas convenientes de los diagramas de especies muestran como la fracción de la cantidad total de un metal presente la cual existe como una especie particular cambia cuando las condiciones son alteradas, por ejemplo, el pH, $\log \xi^0$, $\log \{Cl\}$, etc. En soluciones multicomponentes, conteniendo un numero de metales y aniones por ejemplo, si la actividad de cada una de las especies consideradas, simples o complejas, pueden ser graficadas.

2.1.3 Determinación de equilibrios de fases.

Los equilibrios de fases en soluciones concentradas no son tratadas de igual manera como para construir diagramas. En cambio un modelo de la energía de Gibbs (acuosa) es usado para calcular solubilidades en un sistema. En general de estos métodos para visualizar la información concerniente a equilibrios, la energía de Gibbs es mínima cuando el equilibrio termodinámico es logrado. En sistemas reales, sin embargo, factores cinéticos pueden evitar que este sea alcanzado.

En un proceso hidrometalúrgico la lixiviación de un metal de una mena es llevado a cabo a una relativa baja temperatura, frecuentemente debajo de los 200 °C. La velocidad de reacción puede ser lenta y dependerá del mineral que contiene al metal. Por ejemplo en condiciones oxidantes ácidas el cobre es disuelto mas rápidamente de la calcosita, Cu_2S , que de la

calcopirita CuFeS_2 . Por tanto en un proceso hidrometalúrgico, la naturaleza de los minerales presentes es importante, lo cual no es el caso cuando un concentrado de sulfuros de cobre es alimentado a un horno. El tipo de proceso usado para recuperar un metal de una mena depende de la naturaleza química del mineral que contiene a dicho metal.

2.2 Diagramas de área de predominancia de la enargita.

La lixiviación puede ser llevada a cabo bajo diferentes condiciones. Esta puede ser desarrollada en soluciones ácidas o básicas bajo condiciones oxidantes, neutras o reductoras. Las condiciones particulares escogidas para la lixiviación son gobernadas primeramente por la naturaleza del material presente y el grado de selectividad requerido en el proceso de lixiviación [27][28]. En otras palabras por el uso de condiciones apropiadas para la lixiviación, es posible disolver ciertos componentes metálicos o no metálicos de un material complejo y dejar otros no atacados o para convertirlos en especies sólidas insolubles, las cuales serán recogidas en los residuos de la lixiviación.

Una adaptación de considerable utilidad en hidrometalurgia es el diagrama potencial – pH ó diagrama de Pourbaix. Estos diagramas fueron desarrollados primero para estudios en el campo de la corrosión. Sin embargo se ha encontrado un amplio uso en tópicos concernientes con la termodinámica de los sistemas acuosos. Si el diagrama es dividido en cuatro cuadrante imaginarios, las condiciones que prevalecen en cada cuadrante son, respectivamente, izquierda superior, oxidante ácida; derecha superior,

oxidante básica; derecha inferior, reductora básica; e izquierda inferior, reductora ácida [33].

En el caso de la enargita (Cu_3AsS_4) para estudiar su lixiviabilidad debemos definir que proceso hidrometalúrgico deberá seguirse para separar sus elementos componentes y en que fases (sólido, líquido o gases).

La estrategia de lixiviación a estudiar será la de separar el As y el S de la enargita, en una fase líquida, quedando el cobre oxidado en fase sólida. Esto deberá lograrse en un medio oxidante alcalino. Para ello se estudiaron los diagramas $\xi^0_{\text{h-pH}}$ de los elementos componentes de la enargita (Cu, As y S) y se analizará desde el punto de vista termodinámico los cambios fisicoquímicos que sufriría dicho mineral al ser sometido a las condiciones de lixiviación alcalinas oxidantes propuestas en esta investigación.

2.2.1 Diagrama de estabilidad del sistema Cu-S-H₂O.

El diagrama de equilibrio del gráfico 2.1 representa al sistema Cu - S - H₂O a 25 °C. Las sustancias sólidas consideradas son Cu, CuO y Cu₂O. El hidróxido Cu(OH)₂ es menos estable que CuO y tiende a ser convertido a este último [33]. Por tanto, el diagrama de equilibrio considerando solo CuO representa el equilibrio estable, mientras que si consideramos Cu(OH)₂ estaremos considerando un equilibrio metaestable.

Al observar dicho diagrama de equilibrio, se aprecia que el cobre como elemento no es lixiviado (presenta inmunidad) por soluciones de carácter reductor en todo el rango de pH considerado; esto se da incluso dentro del límite de estabilidad del agua.

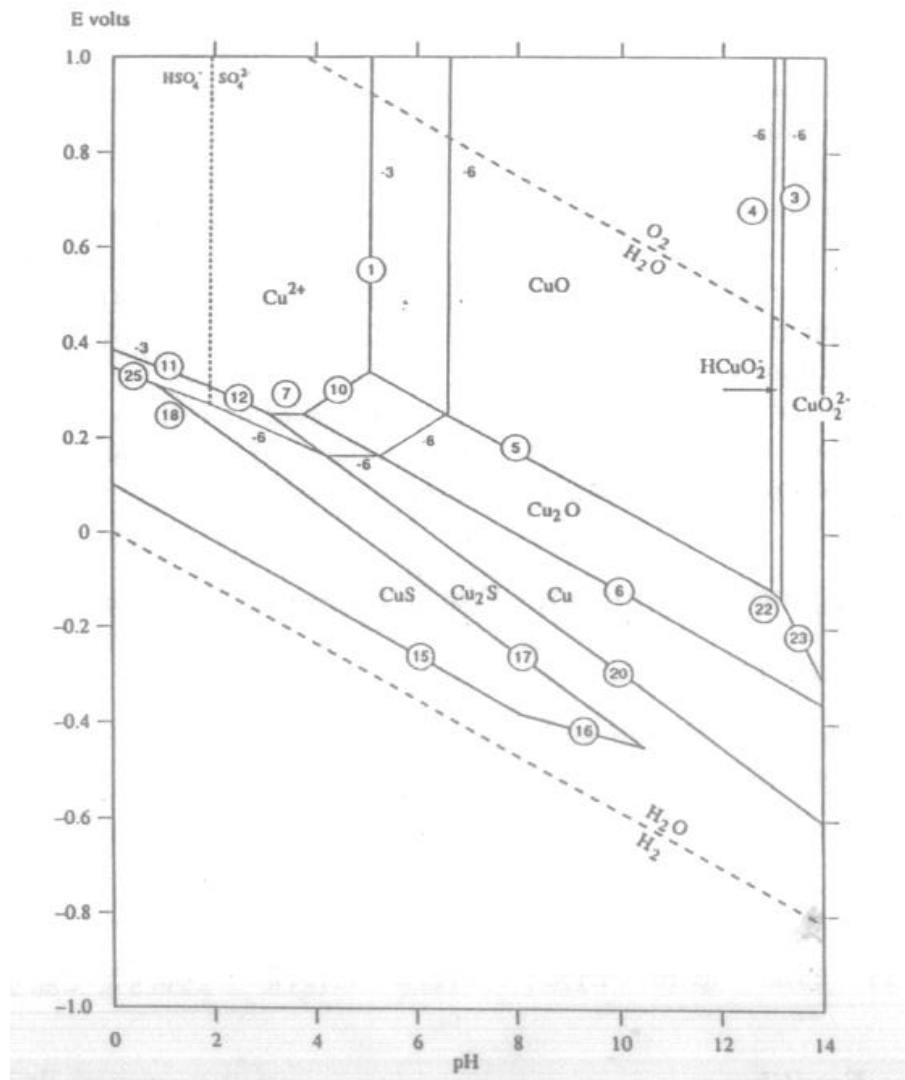


Gráfico 2.1 Diagrama de equilibrio del sistema Cu-S-H₂O a 298.15 K. Considerando solo las sustancias sólidas Cu, Cu₂O y CuO. Cu(OH)₂ no es considerado. Referencia [27]

Por otro lado, el cobre si presentará lixiviabilidad en soluciones acidas ($\text{pH} < 4$) o soluciones fuertemente alcalinas ($\text{pH} > 12.5$) conteniendo agentes oxidantes. No obstante soluciones de carácter neutro a ligeramente alcalinas oxidarán el cobre a CuO.

Esta observación permite predecir termodinámicamente que el cobre contenido en la enargita será oxidado a CuO, permaneciendo en estado sólido en una forma oxidada; en soluciones neutras o alcalinas hasta valores

de pH menores a 12.5. La presencia de un compuesto oxidante aceleraría dicha oxidación dependiendo de su naturaleza mostraría un carácter catalizador o pasivante. Lo cual permite establecer que dicho oxido ejercería alguna influencia en la cinética de lixiviación. Esta observación termodinámica será esclarecida en la sección de discusión de resultados. Desde el punto de vista termodinámico esta predicción será muy importante.

2.2.2 Diagrama de estabilidad del sistema As-H₂O.

El diagrama de estabilidad del gráfico 2.2 es valido solo en ausencia de sustancias con las cuales el arsénico puede formar complejos o sales insolubles. El arsénico elemental es un elemento muy noble con una considerable porción de su dominio de estabilidad superpuesta sobre el rango de estabilidad del agua. Es por tanto un elemento estable en agua y soluciones acuosas todos los pH's pero que están libres de agentes oxidantes.

Dependiendo del pH y la concentración, el arsénico puede ser oxidado al catión arsenil AsO^+ , ácido arsenioso HAsO_2 , anhídrido arsenioso As_2O_3 o arseniato AsO_2^- ; una mayor oxidación convertiría estos en ácido arsenioso H_3AsO_4 ó arsenatos H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} , dependiendo del valor de pH en la solución. El ácido arsenioso H_3AsO_4 los arsenatos H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} , AsO_4^{3-} presentan estabilidad dentro de la región de estabilidad del agua, por lo que termodinámicamente estas especies de arsénico se harán presentes en soluciones acuosas, la presencia de estas especies de arseniatos dependerá del pH al cual se encuentra la solución.

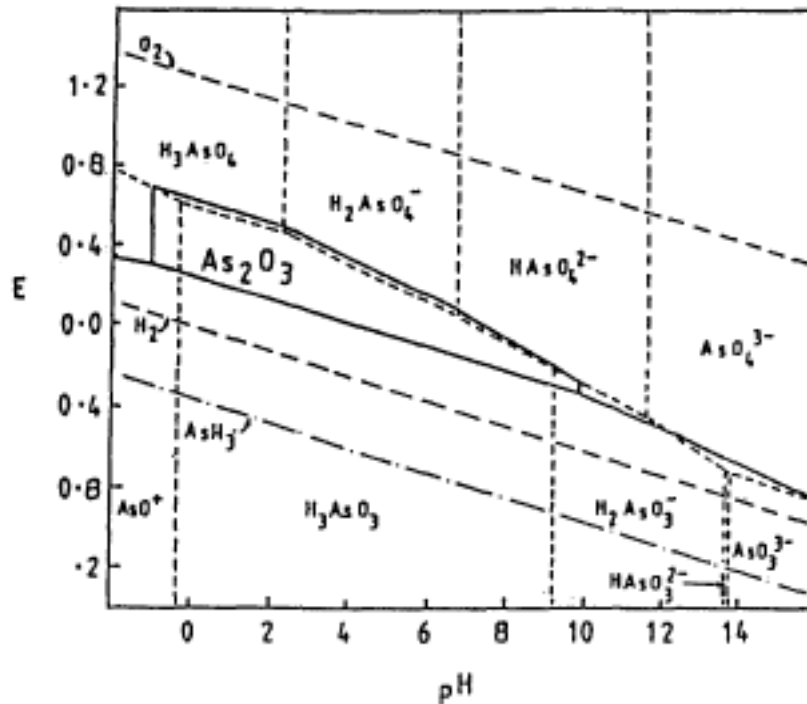


Gráfico 2.2 Diagrama de equilibrio Potencial –pH para el sistema As-H₂O. Tomado del atlas de diagramas de equilibrio de Pourbaix. Referencia [28]

Si agregamos algún agente oxidante a la solución la presencia de estos iones se hará mas notoria y la evolución de oxígeno empezara a darse al sobrepasar la zona de estabilidad del agua. Por tanto el arsénico contenido en la enargita, en soluciones acuosas con o sin agentes oxidantes, termodinámicamente hablando, será lixiviado (solubilizado) y formará los compuestos mencionados los cuales dependerán del pH al que se encuentre la solución.

Mas aún, en soluciones alcalinas oxidantes el arsénico contenido en la enargita será solubilizado a HAsO_4^{2-} ó AsO_4^{3-} lo cual separaría el arsénico del cobre, con lo cual la molécula de la enargita seria dividida con la consiguiente lixiviación del arsénico [28].

Desde el punto de vista termodinámico esta afirmación es posible por lo cual dicho proceso deberá ser analizado desde el punto de vista cinético. Las condiciones a las cuales cada una de las variables que influyen en la cinética de lixiviación serán analizadas a fin de determinar la lixivabilidad del arsénico y las mejores condiciones para ello.

2.2.3 Diagrama de estabilidad del sistema S-H₂O.

El diagrama ξ_h -pH, para las condiciones donde las actividades de cada especie conteniendo azufre es 10^{-1} ó 10^{-4} es mostrado en el gráfico 2.3 bajo estas condiciones hay una región de estabilidad de azufre.

A un pH debajo de 1.96 el equilibrio es entre HSO_4^- y azufre. Si el potencial es reducido a valores mas bajos el azufre producirá H_2S en solución a valores menores a 6.99 y HS^- a valores de pH mayores. Así también la razón HSO_4^- a SO_4^{2-} y $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ a HS^- cambia progresivamente según los valores correspondientes a sus valores de pK. A valores de pH superiores cercanos a 7.7, hay una transformación directa entre SO_4^{2-} y HS^- en solución 0.1M [27].

El diagrama de estabilidad del sistema S-H₂O, muestra que en soluciones acuosas ácidas o neutras el azufre es termodinámicamente estable porque este se encuentra dentro de los límites de estabilidad del agua. Por otro lado, en regiones oxidantes del diagrama observamos la disolución del azufre a HSO_4^- a valores de pH menores a 2. A valores de pH mayores, el azufre estable se solubilizará como ion sulfato SO_4^{2-} . El SO_4^{2-} presenta estabilidad en soluciones acuosas ligeramente ácidas, neutras o alcalinas dependiendo del pH al que se encuentren, pues están dentro del

límite de estabilidad del agua. El azufre contenido en la enargita en presencia de soluciones alcalinas será solubilizado y presentara estabilidad termodinámica por encontrarse en la región de estabilidad del agua. Si el potencial es aumentado por medio de un agente oxidante, la estabilidad del ion sulfato no seria afectada, pero dependiendo del grado de alcalinidad del agua la evolución de oxígeno se haría presente.

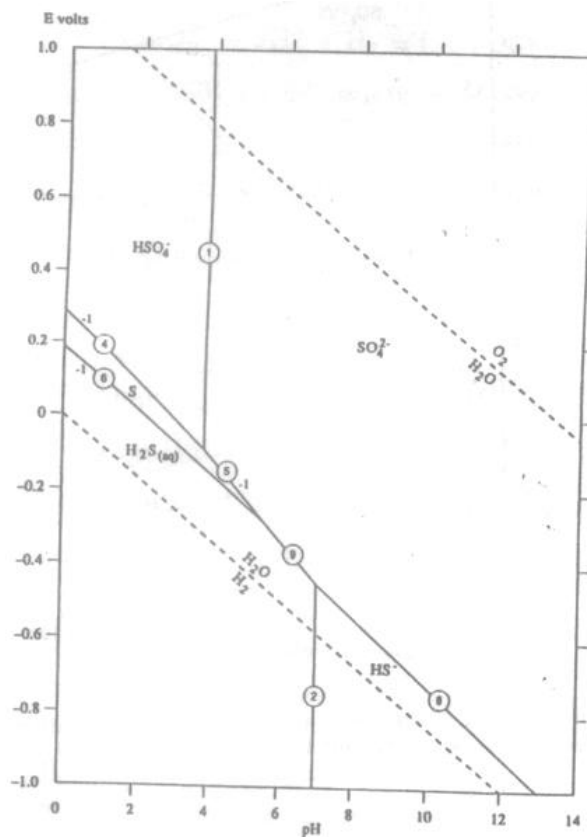


Gráfico 2.3 Diagrama Eh – pH del sistema S-H₂O, 298.15 K. Concentración de las especies iónicas de S y H₂S(aq) son 10⁻¹ y 10⁻⁴. Las líneas para ambos valores están identificadas. Referencia [27]

En conclusión a ello es posible predecir termodinámicamente que, aun antes de sobrepasar el límite de estabilidad del agua, en condiciones alcalinas oxidantes el azufre contenido en la enargita será lixiviado (solubilizado) como ion sulfato el cual es termodinámicamente estable.

2.3 Factibilidad termodinámica de la lixiviación.

Al observar y discutir estos diagramas de estabilidad para cada componente elemento constituyente de la enargita. Podemos establecer que la enargita no es termodinámicamente estable en soluciones acuosas, pues dichos diagramas sugieren que esta sulfosal Cu_3AsS_4 se oxidará a CuO , HAsO_4^{2-} y SO_4^{2-} en solución acuosa debido a que los diagramas de estabilidad de cada elemento analizado independientemente así lo predicen.

Por tanto, la enargita presentaría una lixivabilidad natural en soluciones acuosas (dentro del límite de estabilidad del agua). Si a esta evidencia termodinámica le sumamos la intención de una lixiviación en un ambiente alcalino oxidante, estaremos frente a una buena factibilidad termodinámica de lixiviar el As y el S de la enargita,

2.4 Aspectos cinéticos

Una vez que se dispone de las herramientas termodinámicas para poder predecir si un determinado proceso es posible o no, todavía se requiere información adicional antes de la aplicación industrial del mismo. Esto es así porque después de conocer las mejores condiciones de temperatura y presión para desplazar una reacción en el sentido adecuado, hay que saber en cuanto tiempo lo hace; es decir, cual es su velocidad.

2.5 Procesos heterogéneos en la metalurgia extractiva.

La información termodinámica permite la determinación de la posición del equilibrio, así como de las energías involucradas en cualquier transformación química. En términos de ingeniería de proceso esta

información suele ser suficiente para reacciones rápidas tales como muchas de las que se realizan a temperatura elevada. Sin embargo, muchos procesos de importancia, sobre todo en hidrometalurgia, se verifican en condiciones de baja o moderada velocidad de reacción. En este caso, la información cinética es esencial para el diseño de los procesos.

La cinética estudia los sistemas lejos del equilibrio y en la coordenada tiempo. No solo es útil en diseño sino también en la investigación de mecanismos de reacción. Si se conocen las etapas a través de las cuales se verifica una reacción, se tiene las condiciones para favorecerla o inhibirla. Las reacciones heterogéneas que transcurren en la inmensa mayoría en procesos de la metalurgia extractiva son catalizadas.

Muchos conceptos de la cinética homogénea como son orden de reacción, energía de activación, complejo activado, etc., se mantienen en cinética heterogénea. No obstante existen una característica diferencial: la reacción tiene lugar en, o a través de, una interfase

2.6 Velocidad de reacción en sistemas heterogéneos.

Una velocidad de reacción es una expresión cuantitativa del cambio de composición de un sistema en función del tiempo. Por lo tanto es conveniente examinar previamente las dependencias generales en la cinética heterogénea antes de plantear expresiones de velocidad y leyes experimentales. Para ello se analizará las dependencias de la velocidad de reacción, la velocidad de reacción y leyes experimentales, el efecto de la temperatura y la teoría de la velocidad absoluta de reacción.

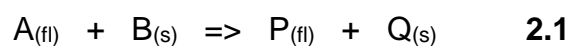
2.6.1 Dependencia de la velocidad de reacción.

La velocidad de reacción en sistemas heterogéneos depende fundamentalmente de:

- a) Naturaleza de las sustancias
- b) Concentración de reactantes fluidos
- c) Temperatura
- d) Área de interfase
- e) Geometría de la interfase
- f) Naturaleza de la interfase.
- g) Presencia y naturaleza de productos de reacción en la interfase.

La naturaleza de las sustancias determina la estructura y energía del (o de los) complejo activado interfacial a través del cual progresará la reacción (esto será detallado mas adelante). La concentración de los reactantes fluidos afecta tanto a los procesos químicos superficiales como a la velocidad de transporte. Un incremento de temperatura tiende a incrementar la velocidad de reacción puesto que facilita el proceso endotérmico que supone el cambio del estado inicial al complejo activado.

El resto de dependencias se comprende si se examinan las etapas que deben verificarse en un proceso heterogéneo. Un caso general de reacción sólido – fluido del tipo:



Las etapas son:

- 1) Transporte de A a la superficie del sólido (difusión de A a través de una película fluida de espesor ΔX).
- 2) Transporte de A a través de la capa de productos sólidos Q.
- 3) Absorción en la interfase.
- 4) Reacción química en la interfase.
- 5) Desorción de los productos de reacción.
- 6) Transporte de productos fluidos de reacción a través de la capa Q de productos.
- 7) Transporte de productos fluidos de reacción a través de la película fluida.

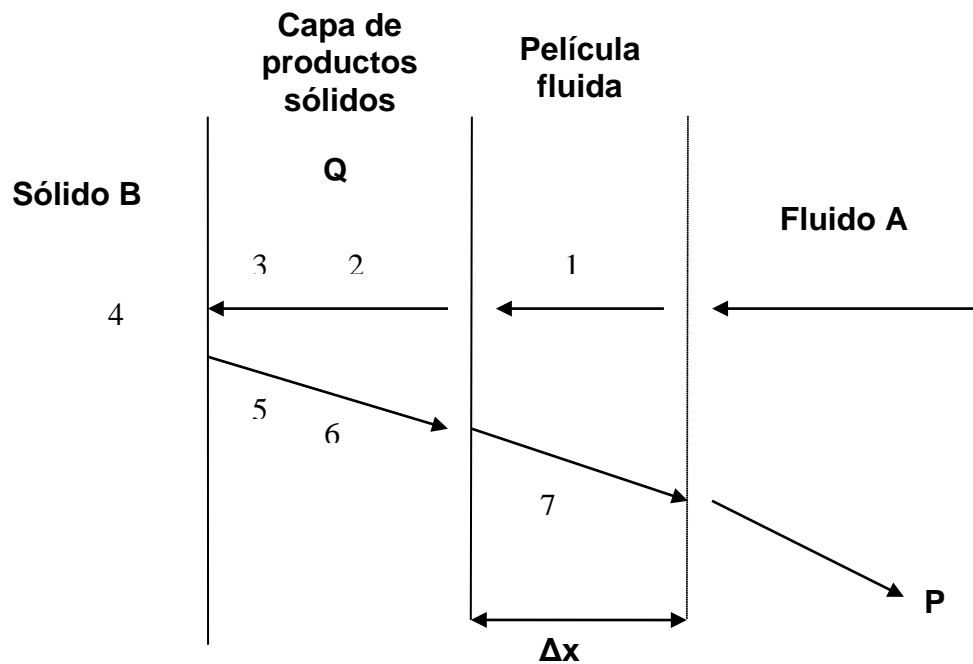


Gráfico 2.4 Esquema de proceso heterogéneo fluido – sólido.

El transporte a la interfase es el primer requisito para que se verifique la reacción. Si las etapas propiamente químicas del proceso son rápidas (etapas 2, 4 y 5), la velocidad de reacción depende esencialmente de la velocidad de transporte. En este caso se tiene un control por transporte y por tanto las variables hidrodinámicas (velocidad de fluido; viscosidad, etc.) afectan a la velocidad de reacción. Por el contrario, si la velocidad de las etapas químicas es lenta comparada con la velocidad de transporte se tiene un control químico. En este caso, las variables hidrodinámicas no afectan a la velocidad de reacción. Para reacciones en las que se forma una capa de productos sólidos, la naturaleza de dicha capa puede afectar drásticamente a la velocidad de reacción.

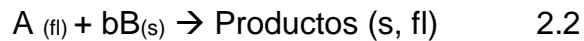
A igualdad de otros factores, el área de la interfase afecta proporcionalmente a la velocidad de reacción ya que un aumento de dicha área conlleva un aumento proporcional del número de puntos activos. Por ello, en las reacciones en las que intervienen sólidos una disminución del tamaño de partícula aumenta la velocidad de reacción.

La geometría de la interfase es importante en los procesos en los que intervienen sólidos ya que condicionará la evolución del área durante la reacción. A igualdad de otros factores, las partículas con geometría laminar reaccionan rápidamente en contraste con otras formas geométricas.

La naturaleza de la interfase afecta a las etapas químicas de la reacción y es también especialmente importante en las reacciones en las que intervienen sólidos. La presencia de vacancias e impurezas sustitucionales o intersticiales modifica el número de puntos activos y también la estructura de los complejos activados.

2.6.2 Velocidad de reacción y leyes experimentales

Con objeto de que pueda ser combinada con la velocidad de transporte, la velocidad de reacción heterogénea se define a través de la unidad de superficie. Consideremos un proceso general de sólido – fluido:



La velocidad de transporte se define como el flujo de materia normal a la superficie unidad:

$$\text{Velocidad de transporte de A} = -\frac{1}{S} \left(\frac{dn_A}{dt} \right) \quad 2.3$$

Donde s es el área de la superficie del sólido, n_A es el número de moles de A y t el tiempo.

La velocidad de reacción respecto al fluido A se define de idéntica manera:

$$\text{Velocidad de reacción de A} = -\frac{1}{S} \left(\frac{dn_A}{dt} \right) \quad 2.4$$

Respecto a B, como la estequiometría de la reacción indica:

$$dn_B = b dn_A \quad 2.5$$

Donde n_B es el número de moles de B y b un coeficiente estequiométrico de acuerdo con la reacción. Entonces, se tiene:

Velocidad de reacción:

$$B = -\frac{1}{S} \left(\frac{dn_B}{dt} \right) = -b \frac{1}{S} \left(\frac{dn_A}{dt} \right) \quad 2.6$$

El signo negativo se introduce para obtener velocidades positivas ya que dn_A y dn_B son siempre negativas. Las unidades más usuales de la velocidad de reacción son: $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$, $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, etc., aunque la unidad SI es $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.

Una ley o ecuación cinética experimental es una expresión cuantitativa de las dependencias observadas. Al menos, en ciertos intervalos de condiciones, estas expresiones toman una forma general del tipo:

$$-\frac{1}{S} \left(\frac{dn_B}{dt} \right) = k \Pi c^{n_i} \quad 2.7$$

Donde k es la constante de velocidad y

$$\Pi c^{n_i} \quad 2.8$$

Representan el producto de las concentraciones de los reactantes fluidos (o presiones si se trata de gases) elevadas a las órdenes de reacción (n_i), respectivos. En ciertos casos, se observan relaciones más complejas pero siempre con una estructura algebraica similar. Para una reacción en particular, la ecuación cinética puede cambiar al hacerlo las condiciones, lo que indica un cambio de mecanismo o del tipo de control. Debe tenerse en cuenta que, en cinética heterogénea, una constante de velocidad puede ser:

- a) Una constante química de velocidad. En este caso cuantifica el efecto de la naturaleza de las sustancias así como la naturaleza de la interfase.
- b) Una constante de transporte. En este caso cuantifica el régimen de transporte y depende por tanto de las variables hidrodinámicas.
- c) Una constante mixta cuando el transporte y la reacción química tienen lugar a velocidades comparables.

En las ecuaciones cinéticas también pueden aparecer constantes de equilibrio cuando la concentración de la especie activa está determinada por un equilibrio. Así, por ejemplo, en la cloración acuosa del oro aparecen las constantes de asociación k_a y de hidrólisis k_h del cloro.

2.6.3 Efecto de la temperatura

En la experiencia se observa que las constantes de velocidad dependen exponencialmente de la temperatura siguiendo la denominada ecuación de Arrhenius.

$$K = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad 2.9$$

Donde A es un factor preexponencial (denominado también factor de frecuencia) y E_A es la energía de activación de la reacción. En forma logarítmica esta ecuación resulta:

$$\ln k = \ln a - \frac{E_A}{R} \frac{1}{T} \quad 2.10$$

Al representar los valores de $\ln k$ frente $1/T$ se obtiene una línea recta de pendiente negativa cuyo valor es $(-E_A/R)$. Esto permite determinar la energía de activación del proceso si se conocen previamente las constantes de velocidad a diferentes temperaturas.

Debe tenerse en cuenta que el valor de E_A es especialmente importante para dilucidar el tipo de control de una reacción heterogénea. En procesos sólido-fluido controlados por la reacción química, la energía de activación es superior a $40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($> 10 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) mientras que en control por transporte se obtienen valores inferiores a $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($< 5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$). Energías de activación comprendidas entre 20 y $40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ indican regimenes de control mixto.

Muchos procesos cambian el tipo de control al aumentar la temperatura. A bajas temperaturas, las reacciones químicas son lentas y se tiene control químico en muchos casos. Esto se manifiesta en una elevada energía de activación. Al aumentar la temperatura, se incrementa exponencialmente la velocidad de reacción y el proceso pasa a ser controlado por un transporte de materia exhibiendo un cambio de energía de activación.

2.6.4 Teoría de la velocidad absoluta de reacción

La teoría de la velocidad absoluta de reacción puede, en principio aplicarse tanto a sistemas homogéneos como heterogéneos. Se considera

que toda reacción progresa a través de un complejo activado (o estado de transición) de configuración definida y que se forma antes que los productos. El gráfico 2.5 muestra las relaciones energéticas entre reactivos, estado de transición y productos. Como puede observarse, es necesaria una energía adicional, energía de activación, para formar el estado de transición.

De acuerdo con la teoría, existe una relación pseudoequilibrio entre las concentraciones de reactivos y del estado de transición. Esta situación puede esquematizarse por:



Con una constante de equilibrio igual a:

$$K^\ddagger = \frac{[C^\ddagger]}{[A]^a [B]^b} \quad 2.12$$

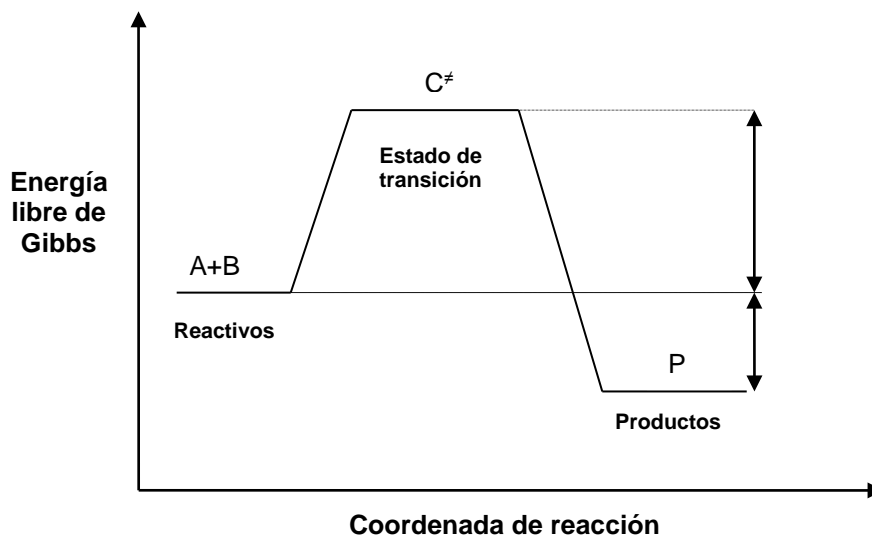


Gráfico 2.5 Relaciones energéticas según la teoría del estado de transición

Si la cinética se representa por la velocidad de aparición de los productos, dicha velocidad puede expresarse por:

$$\text{Velocidad} = \frac{dn}{dt} = v[C^\ddagger] \quad 2.13$$

Donde n representa el número de moles de producto y V es la frecuencia de rotura de C^\ddagger . De acuerdo con la teoría, la frecuencia de reacción de todos los estados de transición es la misma para una temperatura dada:

$$v = \frac{kT}{h} \quad 2.14$$

Donde T es la temperatura, k la constante de Boltzmann y h la constante de Planck. Combinando estas dos ecuaciones se tiene;

$$\text{Velocidad} = \frac{kT}{h} [C^\ddagger] = \frac{kT}{h} [A]^\alpha [B]^b K^\ddagger \quad 2.15$$

Por otra parte, la constante de equilibrio puede expresarse por:

$$k' = \exp\left[-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right] \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \quad 2.16$$

Donde ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger , son la energía libre, la entalpía y la entropía de activación, respectivamente. La expresión de velocidad se convierte entonces en:

$$\text{Velocidad} = \frac{kT}{h} [A]^a [B]^b \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \quad 2.17$$

Si se define una constante específica, k' (s^{-1}), independiente de las concentraciones, como:

$$k' = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \quad 2.18$$

Aplicando logaritmos y reagrupando se tiene:

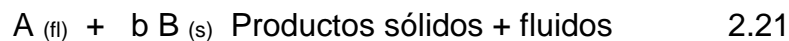
$$\log \frac{k'}{T} = -\frac{\Delta H^\ddagger}{2.303RT} + \log \left[\frac{k'}{h} \left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R} \right) \right] \quad 2.19$$

Si se representa $\log(k'/T)$ en función del recíproco de la temperatura, la entalpía de activación ΔH^\ddagger puede determinarse a partir de la pendiente. Para sistemas que operan a baja temperatura, como en hidrometalurgia, la diferencia entre la energía de activación experimental E_A y la entalpía de activación es usualmente menor que 4 kJ/mol (~ 1 kcal/mol).

Sin embargo en sistemas heterogéneos, E_A puede tomar valores aparentes cuando el proceso está controlado por transporte con lo cual no es posible determinar ΔH^\ddagger de la reacción química a partir de datos cinéticos. Del mismo modo, ΔS^\ddagger es difícil de determinar a partir de datos cinéticos ya que no todos los sitios de reacción en una superficie pueden ser potencialmente reactivos al mismo tiempo. Consecuentemente, la entropía determinada a partir de la ordenada en el origen de la representación $\log(k'/T)$ frente a $1/T$ puede ser errónea en un factor muy grande.

2.7 Etapas controlantes

En la sección 2.5.1, se mostró las etapas generales a través de las cuales se verifica un proceso heterogéneo y también se ha introducido el concepto de etapa controlante. Ahora nos ocuparemos de la formulación de los distintos controles determinados para un sistema heterogéneo enfocándonos en el caso de la formación de una capa de productos sólidos de reacción y restringiendo del caso cuando los productos de reacción son productos fluidos. Considérese procesos del tipo:



Los tipos de control posible son el control por transporte en la capa de productos sólidos, el control químico y el mixto. El control por difusión en la película fluida carece en general de sentido físico ya que, en caso de ser el transporte el factor controlante, siempre es más lenta la difusión a través de una capa de productos sólidos que a través de una película fluida

2.7.1 Transporte de materia a través de la capa de productos sólidos.

El perfil de concentraciones es el presentado en la gráfica 2.6. En este caso se produce un gradiente de concentración de reactantes fluidos en la capa de productos.

La difusión de "A" en la capa puede ser descrita por ley de Fick:

$$-\frac{1}{S} \frac{dn_A}{dt} = \frac{D_e}{\Delta l} (C_A - C_S) \quad 2.22$$

Donde D_e es el coeficiente de difusión efectivo ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) y Δl es el espesor de la capa. El coeficiente de difusión efectivo depende del coeficiente de difusión en fase fluida, D , pero sobre todo de las características físicas de la capa.

$$D_e = \frac{D\varepsilon}{\zeta} \quad 2.23$$

Donde $D\varepsilon$ es la porosidad de la capa y ζ es el factor de tortuosidad ($\zeta \geq 1$) de la capa con referencia al tipo de canales de la misma por donde el fluido difunde. Normalmente ζ se conoce y el valor de $D\varepsilon$ se obtiene experimentalmente a partir de velocidades de reacción. Usualmente $D\varepsilon$ es $10^{-1} - 10^{-2}$ veces D , para capas porosas. Como en este caso $C_s = 0$, la velocidad de reacción resulta:

$$-\frac{1}{S} \frac{dn_A}{dt} = b \frac{D_e}{\Delta l} C_A \quad 2.24$$

Nótese que en este caso no puede hablarse de constantes de transporte ya que cuando progresa la reacción aumenta Δl

$$\frac{D_e}{\zeta} \neq \text{cte} \quad 2.25$$

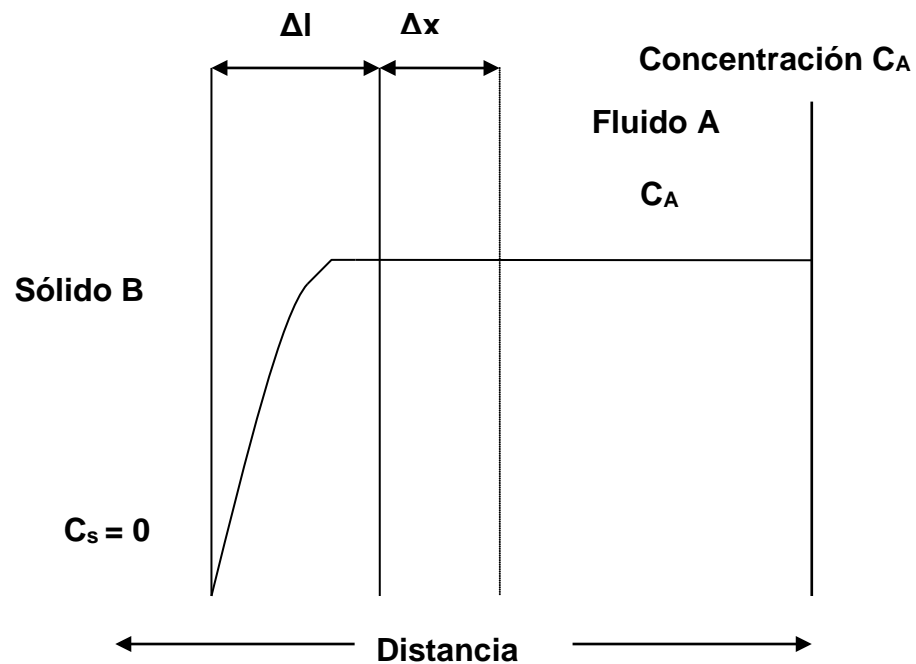


Grafico 2.6 Perfil de concentraciones cuando el transporte de materia es la etapa controlante

Las principales características de este control son:

- a) Orden de reacción
- b) Poca dependencia con la temperatura ($5-15 \text{ KJ mol}^{-1}$) a no ser que la temperatura altere las características de la capa.
- c) Velocidad de reacción por unidad de superficie no constante.
- d) Se ajusta a una ley parabólica.

El control por transporte de materia en la capa de productos se presenta frecuentemente en piro metalurgia, sobre todo en los procesos de oxidación (tostación) de sulfuros y en la oxidación de metales, es decir, en reacciones que progresan en a través de capas mas o menos porosas de

óxidos. En hidrometalurgia este control es típico de la lixiviación de sulfuros (calcopirita, galena, esfalerita, etc.) con agentes oxidantes (Fe^{3+} , Cu^{2+} , etc.) cuando estos originan capas más o menos porosas de azufre elemental.

2.7.2 La reacción química.

Cuando el transporte a través de la capa de productos es rápido comparado con la reacción química, no se forma ningún gradiente de concentración ($C_A = C_S$) y la velocidad de reacción es independiente de la presencia de dicha capa. En este caso, para la velocidad de reacción se tiene:

$$-\frac{1}{S} \frac{dn_B}{dt} = bk_q C_A^n \quad 2.26$$

Donde “ K_q ” es la constante de reacción química de velocidad y n el orden químico de la reacción. Nótese que “ K_q ” será independiente de la hidrodinámica, muy sensible a la temperatura y “ n ” podrá tener valores distintos de la unidad dependiendo del mecanismo intrínseco de la reacción.

En hidrometalurgia, es típico de la lixiviación ácida de óxidos de elevada energía reticular (ferritas, ilmenita, etc.), como las halogenaciones acuosas del oro, La oxidación de metales y de sulfuros cuando dan capas de óxidos muy porosos pueden presentar un control de este tipo. Del mismo modo, la lixiviación de sulfuros en ciertas condiciones conduce a capas de azufre poroso y por tanto un control químico.

2.7.3 Control mixto en la capa de productos sólidos.

Cuando ambos procesos ocurren a velocidades comparables, se observa un perfil de concentraciones como el que se muestra en el gráfico 2.7. En condiciones estacionarias se igualan ambas velocidades, la de reacción química y la de transporte de materia a través de la capa de productos, lo que permite, análogamente, determinar la concentración de A en la superficie.

Para $n = 1$, se tiene:

$$C_S = \frac{\frac{D_e}{\Delta l}}{k_q + \frac{D_e}{\Delta l}} C_A \quad 2.27$$

Con lo cual la velocidad resultaría:

$$-\frac{1}{S} \frac{dn_A}{dt} = b \frac{D_e k_q}{D_e + k_q \Delta l} C_A \quad 2.29$$

En este caso no puede hablarse de una constante mixta ya que $\Delta l \neq$ cte., debido a que aumenta progresivamente durante la reacción. Normalmente la variable que posibilita estos regímenes mixtos es el tamaño de partícula. Para partículas muy pequeñas la capa de productos necesariamente tendrá pequeños espesores. En estas condiciones $D_e \gg k_q \Delta l$ y se tienen control químico. Para partículas muy grandes sucede lo contrario: la capa alcanza grandes espesores incluso a bajas conversiones de sólidos. En este caso

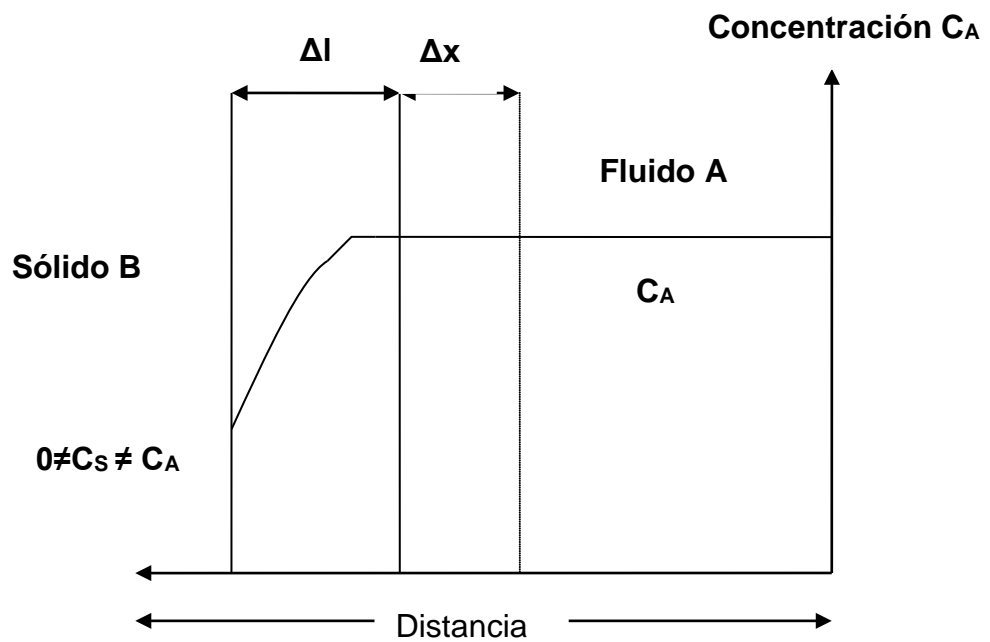


Gráfico 2.7 Perfil de concentraciones en régimen de control mixto

$K_q \Delta l \gg D$ y se tiene control, por transporte de materia. Para partículas intermedias suele manifestarse un control al final de la misma.

2.8 Modelización en sistemas sólido – líquido

Hasta ahora se han visto las expresiones de velocidad para diferentes tipos de control. Estas expresiones resultan conceptuales pero no informan directamente de cómo evolucionara la reacción en una partícula sólida en función de las variables cinéticas.

La variable mas útil para describir la evolución de un sólido es la conversión, X , que es un número adimensional y se identifica con la fracción de sustancia reaccionada:

$$X = \frac{\text{Masa reaccionada}}{\text{Masa inicial}} = \frac{\text{Volumen reaccionado}}{\text{Volumen inicial}}$$

a conversión es cero a tiempo cero y es la unidad para un tiempo ζ al cual ha tenido lugar la reacción completa del sólido. Un modelo cinético es realmente una hipótesis de como funcionara una reacción, la cual permite una formulación matemática basada en dicha hipótesis. En los sistemas sólido-fluidos, en general, el modelo cinético se describe por la conversión:

$$X = f(\text{variables cinéticas})$$

A cada modelo le corresponde una representación matemática. Si el modelo se ajusta al comportamiento real, predecirá el proceso real. Si el modelo difiere mucho de la realidad, su expresión matemática no describirá el modelo real. Las condiciones que en la práctica debe cumplir un modelo son que sea una representación próxima a la realidad y que pueda ser utilizado sin excesiva complicación. Resulta inútil seleccionar un modelo muy aproximado a la realidad pero que sea tan complejo que resulte inaplicable.

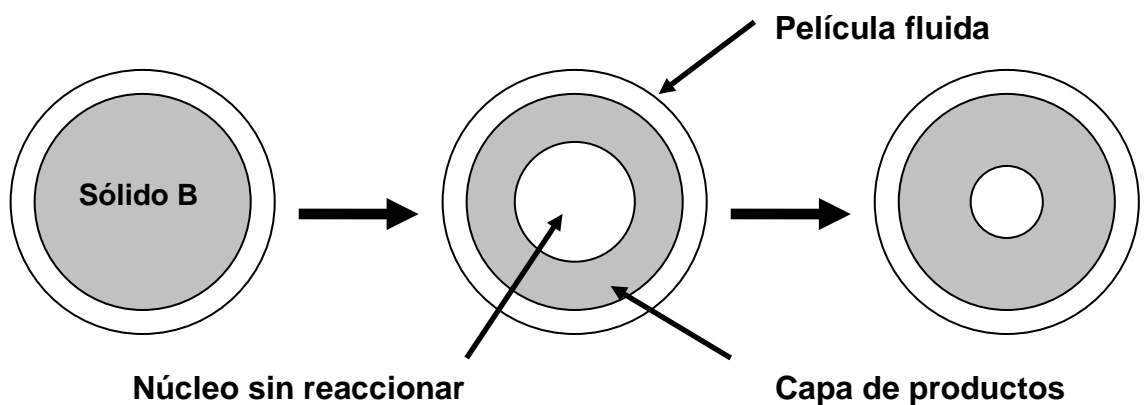


Gráfico 2.8 Esquema de la evolución de una partícula de tamaño constante con núcleo sin reaccionar.

Los modelos mas utilizados son aquellos para partículas esféricas de tamaño decreciente y los modelos para partículas esféricas de tamaño constante y núcleo sin reaccionar (fig. 2.8). El examen de los sistemas reales indica que en la inmensa mayoría de los casos, las reacciones sólido-fluido progresan a través del desplazamiento del frente de reacción. Si no se forma una capa de productos, la partícula se va reduciendo de tamaño hasta desaparecer. Si se forma capa de productos, es el núcleo sin reaccionar el que se reduce progresivamente hasta también desaparecer.

Si las partículas difieren mucho de la geometría esférica, es decir, son de formas laminares o filiformes, pueden deducirse, sin dificultad, modelos sencillos para capas planas o cilindros de la misma manera a la aquí utilizada para modelar esferas.

2.8.1 Modelo para control químico

Si la reacción química es la tapa lenta $C_s = C_A$ y por tanto la velocidad de reacción es independiente de la presencia o no de capas de productos y la ecuación de la velocidad de reacción es la ecuación 2.26

Para esferas de un sólido B:

$$S = 4\pi r^2 \quad 2.30$$

Y además:

$$n_B = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_B \quad 2.31$$

Donde r es el radio de la partícula y ρ_B su densidad molar.

Diferenciando n_B

$$dn_B = 4\pi\rho_B r^2 dr \quad 2.32$$

Y sustituyendo 2.32 en 2.26 reagrupando e integrando desde $r = r_0$ a $t = 0$ hasta $r = r$ a $t = t$, se tiene:

$$\rho_B \int_{r_0}^r dr = bk_q \int_0^t C_A^n dt \quad 2.33$$

Si C_A no es constante debe conocerse la función $C_A = f(t)$ y resolver la integración. Sin embargo, en la inmensa mayoría de reacciones sólido-fluido se opera a $C_A = cte$. En este caso la integración resulta:

$$r_0 - r = \frac{bk_q C_A^n}{P_B} t \quad 2.34$$

Y dividiendo por r_0

$$1 - \frac{r}{r_0} = \frac{bk_q C_A^n}{P_B r_0} t \quad 2.35$$

Además:

$$X = \frac{\text{Volumen reaccionado}}{\text{Volumen inicial}} = \frac{\frac{4}{3}\pi r_0^3 - \frac{4}{3}\pi r^3}{\frac{4}{3}\pi r_0^3} = 1 - \left(\frac{r}{r_0}\right)^3 \quad 2.36$$

Finalmente:

$$1 - (1 - X)^{1/3} = \frac{bk_q C_A^n}{P_B^r} t \quad 2.37$$

Para una reacción completa $X = 1$ y $t = \tau$.

$$\tau = \frac{P_B^r}{bk_q C_A^n} \quad 2.38$$

Y por tanto:

$$X = 1 - \left(1 - \frac{t}{\tau}\right)^{1/3} \quad 2.39$$

2.8.2 Modelo para el control por transporte de materia en la película fluida.

El control por transporte en la película fluida solo tiene sentido físico para partículas de tamaño decreciente. Por lo cual su aplicación y su fundamento físico queda fuera del alcance de esta tesis. Debido a que estamos trabajando con partículas de tamaño constante.

2.8.3 Modelo para el control por transporte de materia en la capa de productos.

Para este control debe asumirse que la concentración de A en la superficie del núcleo sin reaccionar es cero ($C_s = 0$).

La velocidad de transporte de materia a través de la capa de productos puede escribirse:

$$-\frac{1}{S} \frac{dn_A}{dt} = D_e \frac{dC_A}{dr} \quad 2.40$$

Donde D_e es el coeficiente de difusión a través de dicha capa de productos.

Para partículas esféricas:

$$-\frac{dn_A}{dt} = 4\pi r^2 D_e \frac{dC_A}{dr} \quad 2.41$$

En condiciones estacionarias para la difusión de A , en cualquier instante y para cualquier radio, r , del núcleo sin reaccionar se tiene

$$-\left(\frac{dn_A}{dt}\right)_r = cte \quad 2.42$$

Integrando desde $r=r_0$ a C_A hasta $r=r$ a $C_s=0$ resulta:

$$-\frac{dn_A}{dt} \int_{r_0}^r \frac{dr}{r^2} = 4\pi D_e \int_{C_A}^{c_s=0} dC_A \quad 2.43$$

Con lo que:

$$-\frac{dn_A}{dt} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0} \right) = 4\pi D_e C_A \quad 2.44$$

Por otra parte teniendo en cuenta las expresiones 2.5 y 2.32 se llega

a:

$$dn_A = \frac{\rho_B 4\pi r^2 dr}{b} \quad 2.45$$

Con lo que 2.44 puede escribirse de la forma

$$-\frac{\rho_B r^2 dr}{b dt} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0} \right) = D_e C_A \quad 2.46$$

Considerando C_A constante e integrando ahora $r=r_0$ a $t=0$ hasta $r=r$ a $t=t$:

$$-\int_{r_0}^r \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0} \right) r^2 dr = \frac{b D_e C_A}{\rho_B} \int_0^t dt \quad 2.47$$

Se llega a:

$$1 - 3 \left(\frac{r}{r_0} \right)^2 + 2 \left(\frac{r}{r_0} \right)^3 = \frac{6 b D_e C_A}{\rho_B r_0^2} t \quad 2.48$$

Finalmente, teniendo en cuenta $r/r_0 = 1 - X$, resulta:

$$1 - \frac{2}{3} X - (1 - X)^{2/3} = \frac{2 b D_e C_A}{\rho_B r_0^2} t \quad 2.49$$

En donde el tiempo de reacción para una conversión total del sólido es:

$$\tau = \frac{\rho_B r_0^2}{6bD_e C_A} \quad 2.50$$

De la expresión 2.49 se puede despejar la conversión:

$$X = 1 - 3 \left[\frac{1}{2} \cos \left(\frac{\theta + 4\pi}{3} \right) \right]^3 \quad 2.51$$

Siendo:

$$\theta = \arccos \left(\frac{2t}{\tau} - 1 \right) \quad 2.52$$

Este modelo también ha sido extensamente aplicado en investigaciones cinéticas. La comprobación del modelo puede hacerse determinando experimentalmente curvas conversión/tiempo obtenidas a r_0 , T y C_A constantes. De acuerdo con la ecuación 2.49 puede escribirse:

$$1 - \frac{2}{3} X - (1 - X)^{2/3} = k_{ex} t \quad 2.53$$

Donde:

$$k_{ex} = \frac{2bD_e C_A}{\rho_B r_0^2} \quad 2.54$$

La determinación del orden de reacción y de la energía de activación se haría de forma análoga a la descrita en el apartado 2.7.1 utilizando obviamente la expresión 2.49.

Capítulo III

COMPORTAMIENTO DEL HIPOCLORITO DE SODIO DURANTE LA LIXIVIACIÓN

3.1 Termodinámica y química del hipoclorito de sodio

El hipoclorito de sodio $NaOCl$ es ampliamente usado como un desinfectante en el blanqueo de textiles y papel. Asimismo en el tratamiento de agua potable y aguas de desecho logra los mismos resultados que el gas cloro.

El ingrediente activo es ion hipoclorito (OCl^-), el cual se hidroliza para formar ácido hipocloroso. La única diferencia entre las reacciones de los hipocloritos y el gas cloro es el lado de la reacción de los productos finales, ecuaciones 3.1 y 3.2.



La reacción con el hipoclorito incrementa los iones hidroxilo por la formación de hidroxilo de sodio, ecuación 3.1. La reacción de gas cloro y agua incrementa la concentración de ion H^+ , ecuación 3.2 por la formación de ácido clorhídrico.



Después del oxígeno, el cloro es posiblemente el más oxidante de los oxidantes gaseosos que han encontrado amplia aplicación para la disolución de metales y sus sulfuros en medio acuoso. La alta reactividad del cloro

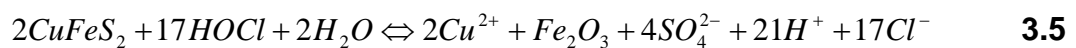
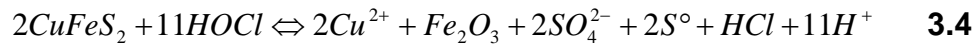
acuoso en los sulfuros metálicos, las excelentes solubilidades de la mayoría de los cloruros de metales base en agua y las posibilidad de recuperar azufre en formas elemental son algunas de las características atractivas de algunos procesos de clorinación acuosa. Como un punto de diferencia entre el O₂ y el Cl₂ como agentes oxidantes, se puede decirse que, a diferencia al Cl₂, el O₂ mantiene su identidad en la forma elemental con respecto al pH del medio acuoso en que se encuentre. Las especies oxidantes relacionadas al cloro producido durante la disolución de Cl₂ en agua difieren en soluciones ácidas y alcalinas. Este hecho es observable cuando el equilibrio entre el Cl₂ y el agua natural a 25 °C es considerado, ecuación 3.2. La constante de equilibrio para esta ecuación en condiciones normales es expresada como:

$$K = \frac{[HOCl][H^+][Cl^-]}{Cl_{2(aq)}} = 4.1 \times 10^{-4}$$

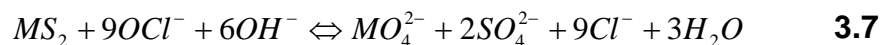
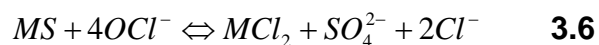
La expresión indica que a valores bajos de pH, por ejemplo en soluciones ácidas, el Cl₂ es la especie predominante. Mientras que, si el pH de la solución es mantenido entre 4 a 7.5, el HOCl ácido se vuelve estable y con un aumento mayor de pH (> 7.5) por la adición de álcali, el HOCl se disocia para producir iones hipoclorito OCl⁻, ecuación 3.3.



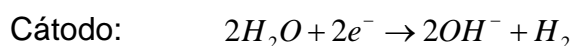
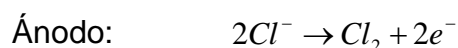
Los procesos de lixiviación pueden, por tanto, ser identificados como: cloro en solución acuosa, ácido hipocloroso o lixiviación con hipoclorito, dependiendo del pH mantenido en la pulpa [30]. Aunque el Cl_2 acuoso ha demostrado ser un eficiente agente oxidante, este tiene una deficiente selectividad, particularmente con respecto a los minerales sulfurados de hierro los cuales están presentes invariablemente en casi todas las fuentes de minerales sulfuradas. La clorinación, en adición a la disolución de los metales base presentes en las menas sulfuradas y concentradas, lleva a solución a la mayoría del hierro contenido en ellas. De esta manera, la lixiviación de concentrados sulfurados con ácido hipocloroso a un pH de 4 a 6 fuera de la zona de estabilidad del Fe^{3+} puede llevar a la solución solo el metal base de interés y no el hierro. Por ejemplo la lixiviación de calcopirita con ácido hipocloroso puede proceder según las siguientes reacciones.



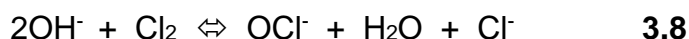
La lixiviación con hipoclorito y a un pH mayor al natural, puede ser muy selectiva con respecto al metal base. La lixiviación con hipoclorito de un sulfuro mineral MS ó MS_2 puede ser representada como:



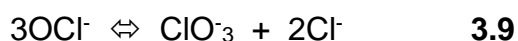
El hipoclorito puede ser generado en diversas formas. Un método es por el paso de Cl_2 gaseoso, disponible comercialmente, en una solución cáustica. Otro método puede ser la electrolisis de una solución de salmuera a $\text{pH} \geq 7$ por la generación "in situ" de solución de hipoclorito. Las reacciones electrolíticas son:



El cloro naciente y los iones hidroxilo se combinan para formar iones hipoclorito.



Los iones hipoclorito también pueden disociarse a iones clorato a temperaturas superiores a 35°C como se muestra a continuación.



3.2 Estabilidad del hipoclorito de sodio.

La figura 3.1, muestra la influencia del pH sobre la proporción relativa de las formas HClO y OCl^- en soluciones de hipoclorito. La posición del dominio de estabilidad del HClO y ClO^- sobre el área de estabilidad del agua en el gráfico 3.2 muestra que el ácido hipocloroso y el hipoclorito oxidan al agua con la consiguiente liberación de oxígeno.

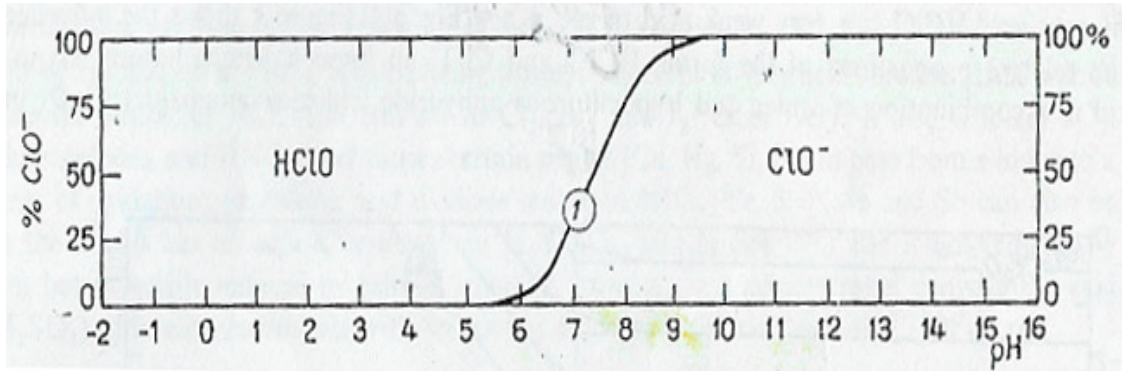


Gráfico 3.1 Influencia del pH en la estabilidad del hipoclorito de sodio. Referencia [28]

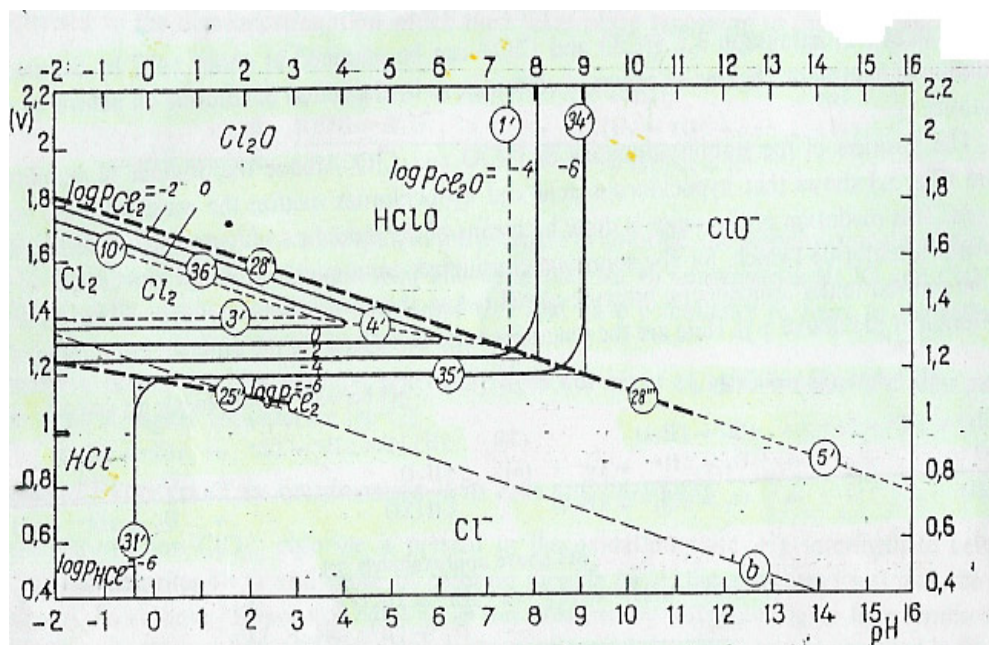
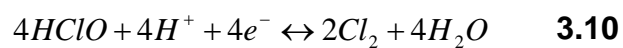


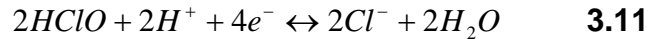
Gráfico 3.2. Zonas de estabilidad del ion hipoclorito y el ácido hipocloroso. Referencia [28]

Esta oxidación del agua es hecha por medio de la reducción de ácido hipocloroso e hipoclorito a cloruros. Las reacciones consideradas a diferentes condiciones de pH son las siguientes:

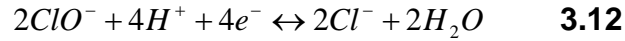
pH menores a 4



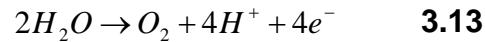
pH entre 3.3 y 7.5



pH superiores a 7.5



Excepto que en presencia de ciertos catalizadores (MnO_2 , NiO_2 , CoO_2) o bajo la acción de la luz, estas reacciones son muy lentas, especialmente en solución alcalina; debido a la gran irreversibilidad de la reacción de oxidación del agua a oxígeno, ecuación 3.13.



Esto confiere una gran estabilidad sobre las soluciones neutrales y alcalinas de ácido hipocloroso e hipoclorito a pesar de su gran poder oxidante.

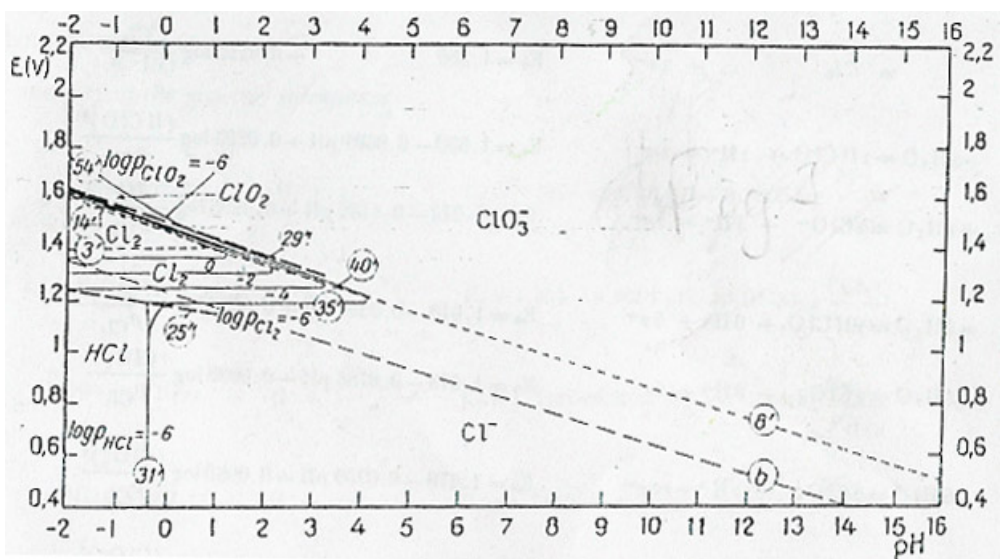
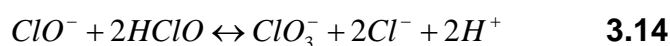


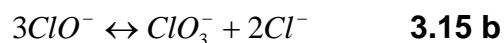
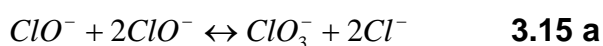
Gráfico 3.3. Estabilidad del ion clorato sobre la estabilidad del ion hipoclorito y el ácido hipocloroso. Referencia [28].

Si comparamos el gráfico 3.2 con el gráfico 3.3 podemos observar que en presencia de cloruros, el dominio de estabilidad de los cloratos cubre enteramente el dominio de estabilidad del ácido hipocloroso y del hipoclorito [28].

En consecuencia el $HClO$ y el ClO^- son termodinámicamente inestables tendiendo a formar ClO_3^- y Cl^- según la reacción presentada en la ecuación:



La experiencia ha mostrado que esta observación prácticamente no ocurre a 25 °C pero alcanza velocidades apreciables a temperaturas mayores a 50 °C. Al considerar las condiciones alcalinas de la lixiviación de enargita con hipoclorito de sodio, observamos que la reacción 3.14 por efecto de la reacción 3.3 tomaría la siguiente forma:



Esta reacción, ecuación 3.15b, es la misma que la reacción planteada en la ecuación 3.9. Por lo cual el hipoclorito, por efecto de la temperatura se disociara a clorato OCI_3^- .

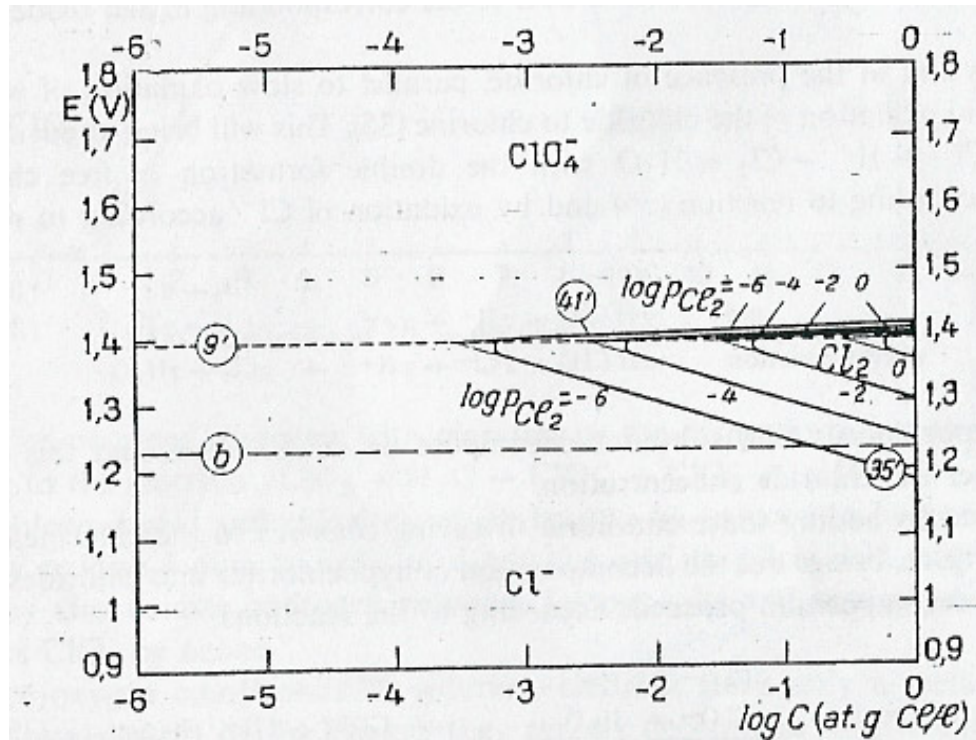


Gráfico 3.4 Estabilidad del ion perclorato. Referencia [28].

Desde el punto de vista puramente termodinámico, el sistema cloruro – perclorato es más estable como se aprecia en la figura 3.4, pero en la practica la transformación de cloro a perclorato se detiene en la etapa de cloratos. La transformación clorato \rightarrow perclorato es muy lenta a condiciones normales; solo a temperaturas de alrededor de 350°C los percloratos ClO_4^- pueden ser obtenidos a expensas de los cloratos ClO_3^- [28].

Capítulo IV

EXPERIMENTAL

4.1 Muestra de trabajo

El mineral de enargita empleado para llevar a cabo las pruebas de lixiviación, proviene del yacimiento minero Marcapunta, nivel inferior. El cual esta ubicado en el departamento de Pasco a 10 Km. del mundialmente conocido distrito minero de Cerro de Pasco.

Elemento	Porcentaje (%)	Elemento	Porcentaje (%)
Aluminio	0.04425	Magnesio	0.04600
Antimonio	0.11450	Manganeso	0.02290
Arsénico	2.68650	Mercurio	0.00300
Azufre	39.10000	Molibdeno	0.00090
Bario	0.00605	Níquel	0.00305
Berilio	0.00005	Plata	0.00055
Boro	0.00450	Plomo	0.08950
Cadmio	0.00385	Potasio	0.03350
Calcio	0.15100	Selenio	0.00200
Cobalto	0.00055	Silicio	0.00930
Cobre	7.48000	Sodio	0.13000
Cromo	0.00740	Talio	0.00055
Estaño	0.16350	Titanio	0.00165
Fierro	30.43000	Vanadio	0.01270
Litio	0.00005	Zinc	0.13500

Tabla 4.1 Análisis químico de mineral proveniente de mina

Dicho mineral fue donado por la compañía minera El Brocal S.A, propietaria de dicho yacimiento. La muestra de mineral de 200 kg presento una mineralogía consistente básicamente de enargita y pirita, existiendo trazas de otros minerales como esfalerita, galena, covelita, calcopirita, cuarzo y roca estéril sin valor comercial. El análisis químico practicado a la muestra de trabajo fue realizado en un analizador químico de plasma inducido (ICP), propiedad del instituto de corrosión y protección de materiales de la Pontificia Universidad Católica del Perú.

Elemento	Porcentaje (%)	Elemento	Porcentaje (%)
Aluminio	0.01000	Magnesio	0.03000
Antimonio	0.74000	Manganeso	< 0.01
Arsénico	14.99000	Mercurio	0.00300
Azufre	31.13000	Molibdeno	< 0.01
Bario	< 0.01	Níquel	< 0.01
Bismuto	0.07000	Plata	0.00055
Boro	< 0.01	Plomo	0.04000
Cadmio	1.53000	Potasio	0.01000
Calcio	0.19000	Selenio	0.01000
Cobalto	< 0.01	Silicio	0.03000
Cobre	32.16000	Sodio	0.21000
Cromo	< 0.01	Talio	0.00055
Estaño	0.95000	Titanio	< 0.01

Fierro	3.82000	Vanadio	0.03000
Litio	0.00005	Zinc	0.36000

Tabla 4.2 Análisis químico del concentrado de enargita empleado para las pruebas de lixiviación.

La muestra recibida de mina fue concentrada vía flotación por espumas. El concentrado de enargita obtenido fue empleado durante las pruebas de lixiviación, por lo cual fue secado a baja temperatura (35 °C) y guardado herméticamente a fin de preservarlo del riesgo de oxidación.

4.2 Materiales, reactivos y equipo experimental.

4.2.1 Materiales

- Vasos de precipitados de 200, 500, 1000 y 2000 ml.
- Pipetas graduadas de 1 y 5 ml.
- Buretas de 50 ml.
- Matraces de 250 y 500 ml.
- Embudos
- Papel de filtro
- Vaguetas
- Fiolas de 50, 100, 500 y 1000 ml.
- Goteros
- Probetas.
- Papel de filtro
- Luna de reloj

4.2.2 Reactivos químicos

- Hidróxido de sodio NaOH
- Yodato de potasio KIO₃
- Tiosulfato de sodio Na₂S₂O₃·5H₂O
- Acido acético glacial
- Hipoclorito de sodio OCl⁻. Grado comercial
- Xantato isopropílico de sodio
- Ftalato ácido de potasio.
- Ácido clorhídrico.
- Yoduro de potasio.
- Cloroformo

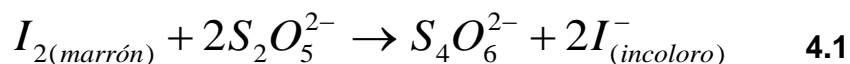
4.2.3 Equipo experimental

- Agitadores termo magnéticos
- Agitadores mecánicos
- Estufas y esterilizadores
- Destilador de agua
- Celdas de flotación
- Potenciómetros
- Ro-tap
- Chancadora de quijada
- Molino de bolas
- Balanzas
- Desecador
- Termómetros.

- Serie de tamices
- Desionizador de agua

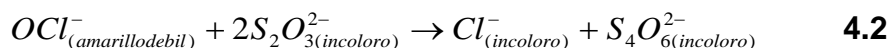
4.3 Determinación analítica de hipoclorito de sodio

Con el fin de determinar la cantidad de ion hipoclorito en cada etapa de las pruebas, una titración red-ox fue desarrollada [34]. Esta titulación red-ox es similar a una titulación ácido – base. Un reactivo de concentración conocida es añadido a otro de concentración desconocida hasta que un cambio de color ocurre. En esta reacción red-ox, el cambio de color es de marrón I_2 , a incoloro I^- .

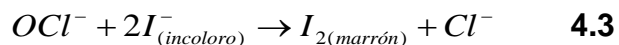


La bureta en la titración es llenada con $Na_2S_2O_3$ el cual actúa como un agente reductor. Cuando el ion $S_2O_3^{2-}$ reacciona con el I_2 en el matraz, el I^- es formado según la ecuación 4.1. Entonces, cuando todo el I_2 reacciona, la solución se vuelve incolora.

Si el ion hipoclorito reaccionara directamente con el ion $S_2O_3^{2-}$ en solución, resultaría en la reducción del OCl^- a Cl^- acorde a la ecuación 4.2. Esto puede verse según:



Las soluciones que intervienen en la reacción de la ecuación 4.2 son casi todas incoloras. Esto dificultaría ver la transición del ion hipoclorito de color amarillo débil a ion cloruro el cual es incoloro. Por esta razón, la solución conteniendo hipoclorito es añadida a una solución acida de iones yoduro I^- / Ac .



Los iones I^- incoloros, serán oxidados a I^0 , ecuación 4.3, el cual presenta una tonalidad marrón oscura. Este hecho nos permite determinar a través de la reacción 4.1 y 4.3 la cantidad de hipoclorito presente en solución. De esta manera, 1 mol de hipoclorito determina la formación de 1 mol de I_2 . Según la ecuación 1.1, 1 mol de I_2 formado reaccionaran con 2 moles de $S_2O_3^{2-}$. Esto indica que, para que 1 mol de OCl^- en el matraz reaccionen, 2 moles de $S_2O_3^{2-}$ son requeridas para alcanzar el punto final.

El número de moles de OCl^- presentes en 1 ml de solución se determina por medio de la siguiente formula:

$$[OCl^-] = \frac{[S_2O_3^{2-}] \cdot \Delta V_{S_2O_3^{2-}}}{2000}$$

Donde:

$[OCl^-]$: Concentración molar de OCl^- en solución.

$[S_2O_3^{2-}]$: Concentración molar de $S_2O_3^{2-}$ en la bureta.

$[\Delta V_{S_2O_3^{2-}}]$: Volumen gastado de $S_2O_3^{2-}$ en la titulación.

4.4 Pruebas cinéticas para determinar el efecto de las variables.

4.4.1 Efecto de la temperatura, velocidad de agitación y tamaño de partícula [31].

Estas pruebas de lixiviación se realizaron en forma batch con un volumen de solución de 1.2 lt y 2 gr de concentrado de enargita. El reactor de lixiviación fue llenado con solución acuosa de hipoclorito de sodio y alcalinizada con hidróxido de sodio. Dicho reactor era agitado con un agitador mecánico (2 aspas) y monitoreado en temperatura a través de un termómetro dispuesto en la zona intermedia del reactor. Una vez fijadas las condiciones para las pruebas cinéticas, se procedía a agregar el concentrado de enargita al reactor y a mantener las variables que no estaban en estudio constantes. La toma de muestra se realizó mediante una fiola especialmente adaptada con una fitra de un grado de porosidad muy pequeño a fin de evitar que parte del concentrado en lixiviación sea extraído involuntariamente. La solución extraída fue filtrada y dispuesta en fiolas esterilizadas para su análisis por arsénico en un equipo de absorción atómica. Una vez terminado el tiempo de lixiviación para las pruebas, se filtraba la pulpa (en caliente para las pruebas a temperaturas superiores a 18 °C) y a lavar el residuo sólido repetidas veces con agua destilada. El residuo sólido fue secado en un horno a 70 °C durante 1 día.

4.4.2 Pruebas para determinar el agotamiento del hipoclorito de sodio durante lixiviación.

Estas pruebas se realizaron en forma continua y con el mismo equipo empleado para determinar el efecto de cada variable. Se emplearon esta vez 2 lt de solución lixivante y 20 gr de concentrado de enargita. La forma de operar es la misma que el estudio de determinación del efecto de las variables, con la diferencia que a determinados tiempos se muestreaban 5 cc de solución con una pipeta graduada. Las soluciones muestreadas (5 cc) eran filtradas y recibidas en fiolas esterilizadas a fin de determinar la concentración de hipoclorito en solución.

4.5 Pruebas para determinar la exotermicidad de la lixiviación

Estas pruebas fueron desarrolladas en el mismo equipo experimental requerido para determinar la velocidad de agotamiento del hipoclorito. Se desarrollaron pruebas con varios pesos de enargita (5, 10, 20 y 50 gramos) en un volumen de 1.2 litros. Una vez establecidas las condiciones iniciales se midió la temperatura a intervalos fijos de tiempo (0, 2, 5, 8, 10, 12, 15, 20, 26, 30 y 35) obteniéndose temperaturas características para cada peso de enargita evaluado.

4.6 Pruebas para determinar la estabilidad del ion hipoclorito frente a la temperatura

Esta prueba fue desarrollada a fin de determinar la estabilidad del hipoclorito de sodio frente a la temperatura. Se dispuso de una probeta graduada de 10 cc. la cual fue llenada con 10 cc de una solución de

hipoclorito de sodio de concentración conocida. Se procedió a calentar la probeta en forma lenta pero constante mediante una solución acuosa externa (baño María), el calor fue suministrado por un agitador termo magnético. El monitoreo de la temperatura fue realizado mediante un termómetro dispuesto en la solución acuosa externa. Los resultados mostraron una fuerte descomposición del hipoclorito frente al incremento de la temperatura.

4.7 Fabricación de secciones pulidas de enargita lixiviada y no lixiviada.

La fabricación de las briquetas de enargita lixiviada fue realizada por personal experto en este tipo de trabajos. La muestra de concentrado de enargita oxidada empleada para la fabricación de las briquetas fue lavada y tamizada en los rangos iniciales establecidos para las pruebas de lixiviación. Dichas briquetas fueron fabricadas con una resina epóxica a fin de no alterar la superficie de contacto partícula - resina y poder pulirlas sin ningún problema.

Las vistas en el microscopio electrónico de barrido permitieron corroborar los resultados obtenidos a través de las pruebas de lixiviación al momento de establecer un modelo de control cinético de núcleo no reaccionado a un tamaño de partícula constante.

Capítulo 5

RESULTADOS

5.1 Efecto de las variables.

Para determinar el modelo cinético que representa la etapa controlante de la lixiviación de enargita se estableció que el grado de reacción de enargita lixiviada sería determinado por la razón entre el arsénico en solución y el total de arsénico contenido inicialmente en la enargita sólida. El grado de reacción o la fracción de enargita lixiviada " α " será empleada frecuentemente en las ecuaciones de los modelos cinéticos [35].

El mejor procedimiento para comparar la ecuación del modelo que se está evaluando, es cambiar la ecuación a una forma lineal y luego reemplazar en el modelo las fracciones de material lixiviado " α " en el tiempo. Si se establece que los puntos caen sobre una línea recta entonces el modelo es consistente con los datos y su posición relativa ha sido establecida [36]. Sin embargo debe considerarse que estos análisis son hechos considerando o asignando una forma a la partícula mineral. En nuestro caso la búsqueda del modelo de la etapa controlante fue hecha considerando tres posibles formas de partícula de enargita: placas planas, cilíndricas y esféricas [35].

Los resultados mostraron que los modelos establecidos para partículas de forma esférica son los más consistentes con los datos obtenidos durante las pruebas cinéticas para la fracción de enargita

reaccionada " α ". Por lo tanto, estos modelos para partículas esféricas fueron considerados para la determinación del modelo final. Establecida la forma de partícula a considerar, es posible determinar cual de las etapas es la que controla el proceso de lixiviación de la enargita.

Al analizar los resultados obtenidos durante las pruebas de lixiviación se observó que estos resultados son consistentes con el modelo cinético para un control químico. Por tanto las constantes de velocidad de reacción fueron, para cada variable considerada, obtenidas al graficar el modelo cinético de control químico " $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ " versus el tiempo durante el cual se llevo a cabo las pruebas de lixiviación.

Para determinar las constantes experimentales para cada variable y sus órdenes de reacción se procedió de la siguiente manera. Al evaluar la velocidad de agitación con el modelo de control químico, las distintas velocidades de agitación [rpm]_i evaluadas reportaron distintas constantes de velocidad de reacción K_i

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = K_i [\text{rpm}]_i \quad \mathbf{5.1}$$

Las constantes K_i determinadas para cada velocidad evaluada [rpm]_i, son proporcionales a la constante experimental K_{exp} para las diferentes velocidades consideradas [rpm]_i afectadas por su orden de reacción " n ". Entonces tenemos

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = K_i [\text{rpm}]_i = K_{\text{exp}} [\text{rpm}]_i^n \quad \mathbf{5.2}$$

Entonces

$$K_i [\text{rpm}]_i = K_{\text{exp}} [\text{rpm}]^{n_i} \quad \mathbf{5.3}$$

Donde i , es el número de prueba evaluada para cada variable.

Tomando logaritmos naturales tenemos

$$\ln(K_i [\text{rpm}]_i) = n * \ln([\text{rpm}]_i) + \ln K_{\text{exp}} \quad \mathbf{5.4}$$

Estableciéndose la ecuación de una recta, la cual permitirá determinar el orden de reacción " n " que afecta a la velocidad de agitación así como a la constante experimental " K_{exp} " para dichas velocidades.

5.1.1 Temperatura

Al evaluar el efecto de la temperatura en la lixiviación del arsénico observamos que la fracción lixiviada en función del tiempo muestra una clara influencia por la temperatura. El gráfico 5.1 revela que para 30 minutos de lixiviación y con temperaturas del orden de los 45 °C, casi el 80% del arsénico logra ser lixiviado. Al considerar temperaturas menores observamos que para 35 °C cerca del 90% del arsénico es lixiviado en 2 horas. Esto evidencia la fuerte dependencia de la velocidad de lixiviación frente al incremento de la temperatura.

Las condiciones mantenidas durante las pruebas cinéticas de lixiviación fueron establecidas según:

$$[\text{OCl}^-] = 0.3 \text{ M}$$

$$\text{Vel. Agitación} = 500 \text{ RPM}$$

$$[\text{OH}^-] = 0.003 \text{ M}$$

$$\text{Tamaño de partícula} = 44 \text{ um}$$

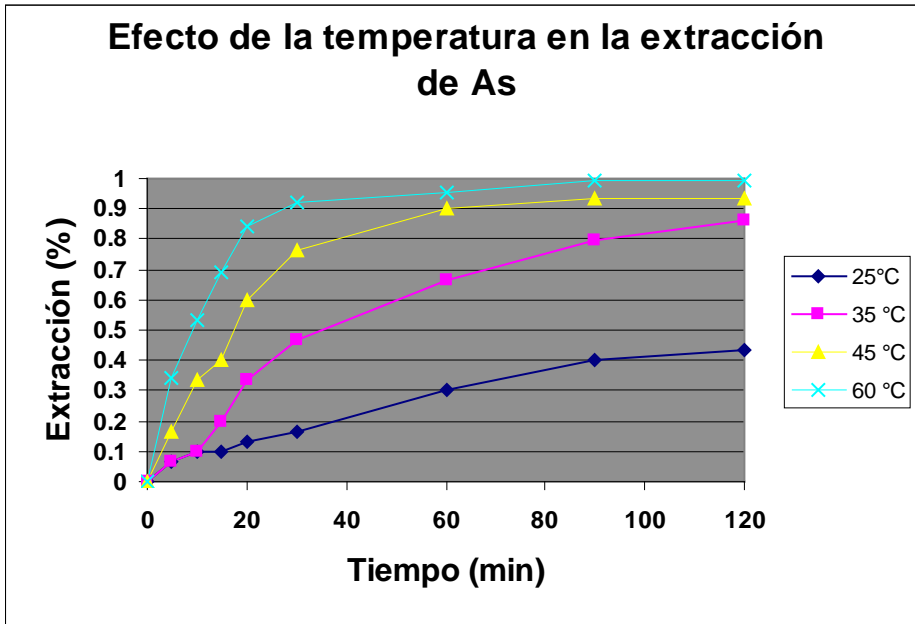


Gráfico 5.1. Efecto de la temperatura en la extracción de arsénico

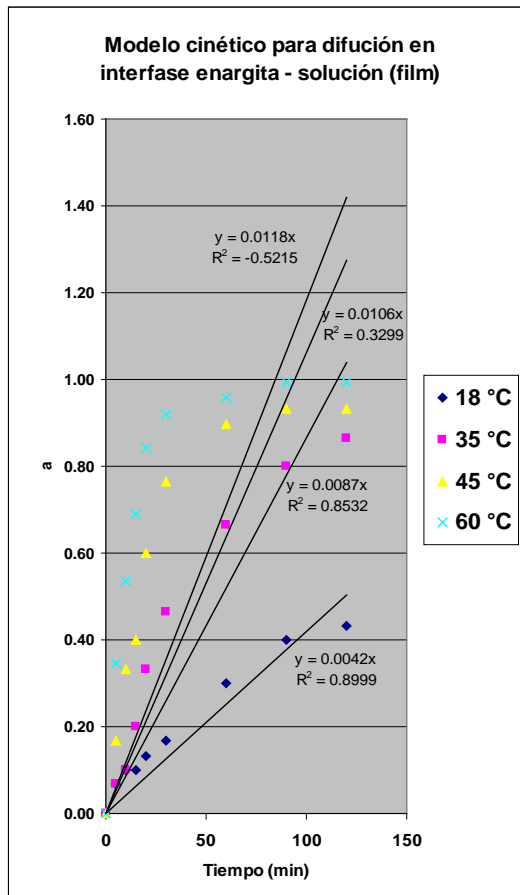


Gráfico 5.2 Modelo cinético para la difusión en la interfase enargita - solución (film)

Los gráficos 5.2, 5.3 y 5.4 muestran los valores de las constantes de velocidad (pendiente del modelo) para cada temperatura considerada, así como el valor R^2 que nos indica el grado de certeza para el ajuste lineal.

En estos gráficos observamos que el modelo cinético que representa la etapa controlante de reacción química es el que mejor ajuste lineal ofrece para las distintas temperaturas evaluadas.

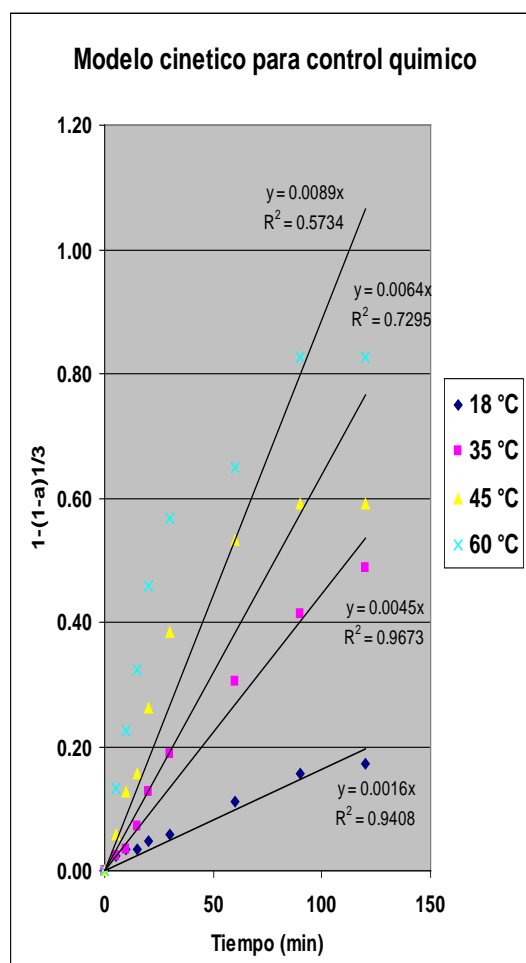


Gráfico 5.3 Modelo cinético para el control químico.

Sin embargo estos ajustes lineales son más exactos cuando se trabaja a temperaturas menores como 18 y 35 °C. Las razones son discutidas en el siguiente capítulo.

Al graficar el logaritmo de las constantes versus la inversa de la temperatura para las cuales fueron obtenidas dichas constantes, se obtuvo del valor de la pendiente de la recta según se aprecia en el gráfico 5.5. La energía de activación que caracteriza la velocidad del proceso controlante y el valor de la constante experimental respectivamente, fueron obtenidos de la pendiente y la constante de la ecuación de la recta determinada en el gráfico 5.5.

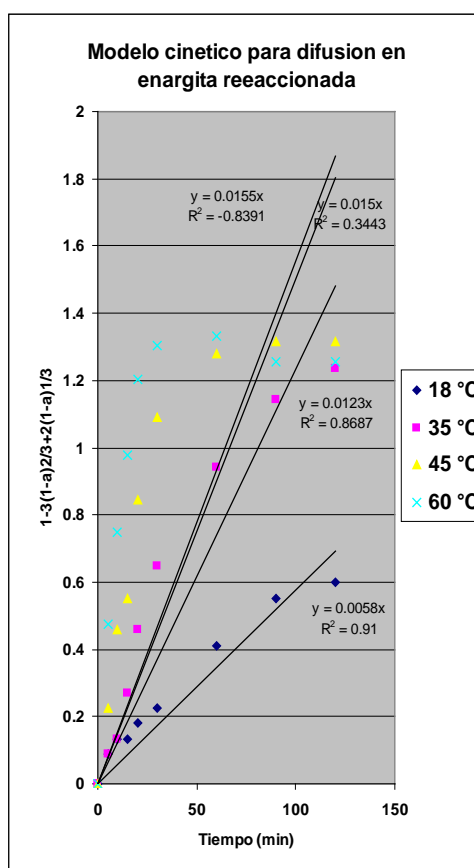


Gráfico 5.4 Modelo cinético para la difusión en energita reaccionada

La tabla 5.1 resume los valores considerados para obtener la energía de activación y la constante experimental. El valor de la energía de activación es 48.37 KJ/mol (11.51 Kcal/ mol) el cual es consistente con el

modelo de control químico. El valor de la constante experimental es estimado en $919881.4 \text{ min}^{-1}$.

(°C)	(K)	1/T	1000/T	K (1/min)	Ln K
18	291	0,0034	3,4364	0,0017	6,3771
35	308	0,0032	3,2467	0,0045	5,4036
45	318	0,0031	3,1446	0,0100	4,6051
60	333	0,0030	3,0030	0,0206	3,8824

Tabla 5.1 Estimación de valores para determinar energía de activación y constante de reacción.

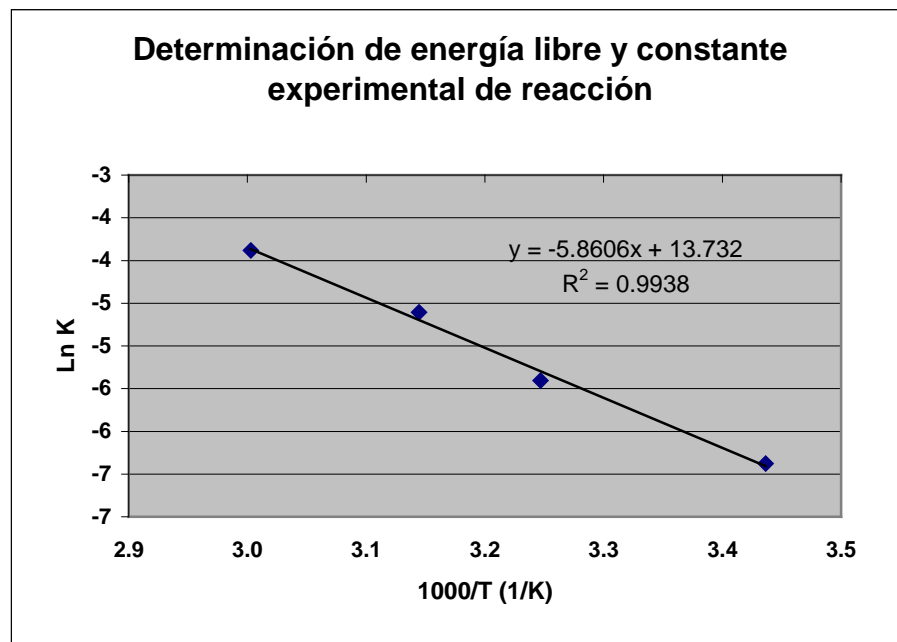


Gráfico 5.5 Relación entre la temperatura y la constante de reacción.

Por lo cual la estimación del modelo cinético considerado es corroborada y el modelo influenciado por la temperatura toma la siguiente forma.

$$1-(1-\alpha)^{1/3} = 919881.4 \cdot \exp[-48.375/RT] \quad \mathbf{5.5}$$

5.1.2 Velocidad de Agitación

La velocidad de agitación tiene un efecto significativo en la cinética de lixiviación de la enargita. El gráfico 5.6 evidencia que el 75% del As puede ser lixiviado en solo 30 minutos a velocidades de 700 rpm. Asimismo a velocidades de 900 rpm, para ese mismo tiempo, cerca del 85% del As logra ser lixiviado.

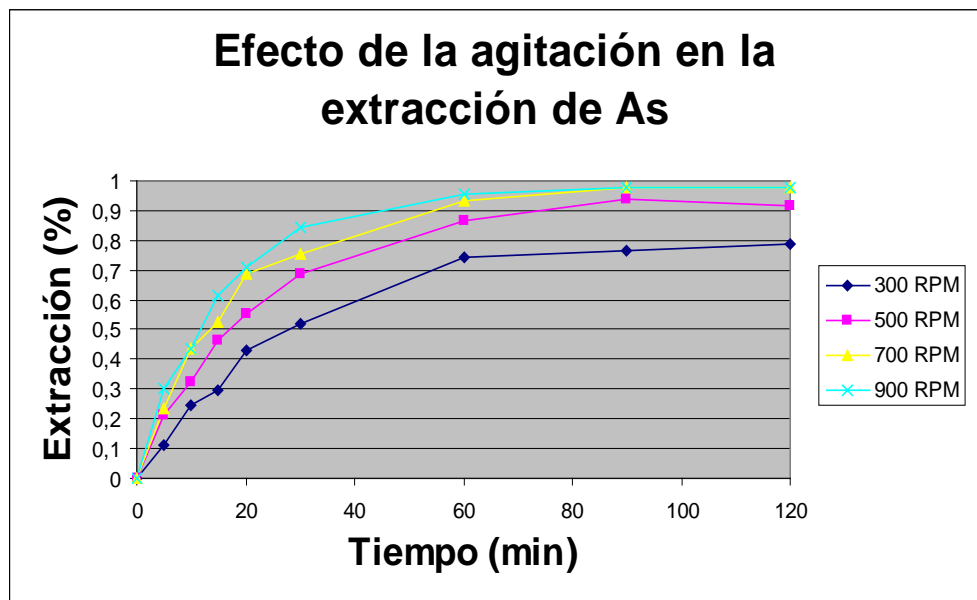


Gráfico 5.6 Porcentaje de As extraído respecto a la velocidad de agitación.

Esto revela la dependencia de la lixiviación por la velocidad de agitación, lo que nos hace pensar que la difusión en la capa límite "δ"

ejercería alguna influencia en dicha velocidad. La velocidad de lixiviación aumenta con el incremento de la velocidad de agitación debido a que esta última reduciría el espesor de la capa límite “ δ ”, mejorando la difusión de los reactantes y/o productos que intervienen en la lixiviación [37].

Tiempo (min)	1-(1-a) ^{1/3}			
	300 rpm	500 rpm	700 rpm	900 rpm
0	0	0	0	0
5	0,0392	0,0769	0,0845	0,1122
10	0,0908	0,1234	0,1738	0,1737
15	0,1094	0,1867	0,2204	0,2735
20	0,1704	0,2351	0,3191	0,3358
30	0,2167	0,3217	0,3718	0,4599
60	0,3661	0,4915	0,5934	0,6453
90	0,3854	0,6006	0,7197	0,7197
120	0,4060	0,5581	0,7197	0,7197

Tabla 5.2 Determinación de la constante de velocidad

Las condiciones observadas al evaluar la lixiviación del As en función de la velocidad de agitación fueron:

$$[\text{OCl}^-] = 0.3 \text{ M}$$

$$\text{Temperatura} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$[\text{OH}^-] = 0.003 \text{ M}$$

$$\text{Tamaño de partícula} = 44 \text{ } \mu\text{m}$$

El gráfico 5.7 muestra las constantes de velocidad determinadas para cada velocidad de agitación evaluada, las cuales son resumidas en la tabla 5.3.

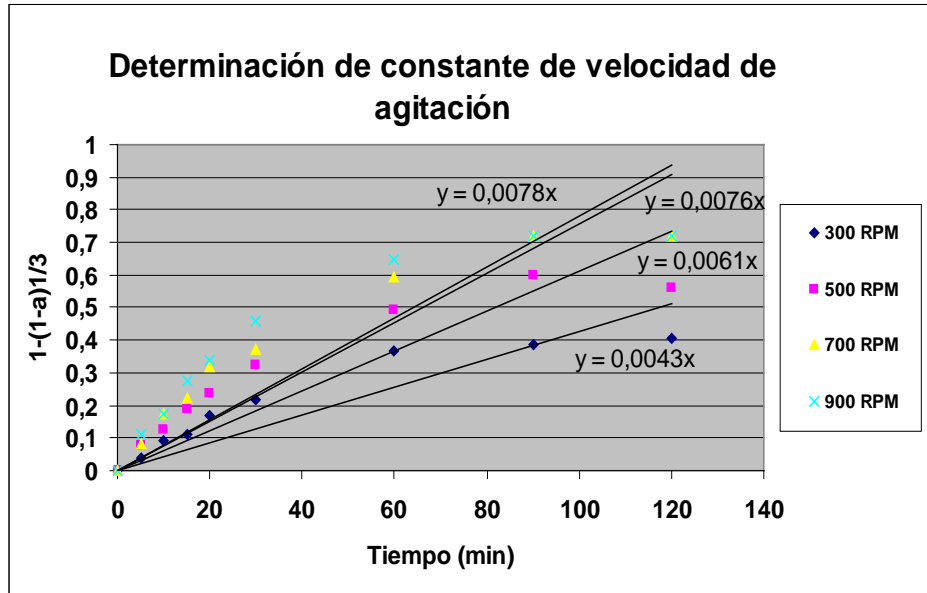


Gráfico 5.7 Constantes de velocidad de reacción para el efecto de la velocidad de agitación.

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = K_i [RPM]_i = K_{\text{exp}(RPM)} [RPM]^n \quad 5.6$$

[RPM] _i	K _i	K _i [RPM] _i	Ln(K _i [RPM] _i)	Ln([RPM] _i)
300	0,0043	1,29	0,2546	5,7038
500	0,0061	3,05	1,1151	6,2146
700	0,0076	5,32	1,6715	6,5511
900	0,0078	7,02	1,9488	6,8024

Tabla 5.3 Constantes determinadas para cada velocidad de agitación.

Al graficar el logaritmo natural del producto de las constantes y las velocidades de agitación versus el logaritmo de estas mismas velocidades de agitación, gráfico 5.8, se obtuvo el valor de la constante experimental “ K_{exp} ” y el orden de reacción “ n ” para el efecto de la agitación.

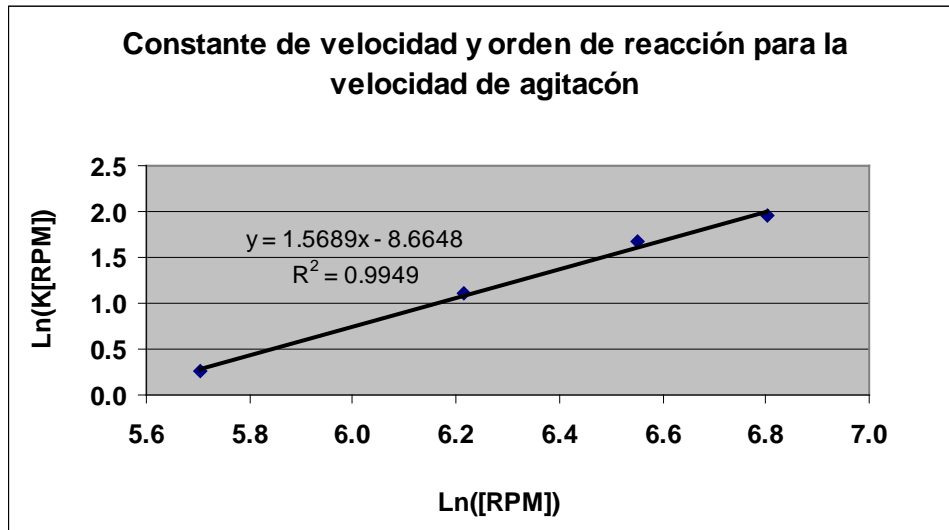


Gráfico 5.8 Cálculo del orden y la constante de velocidad para el efecto de la velocidad de agitación.

Determinándose que el orden de la reacción es de 1.5689 y el valor de la constante experimental para el efecto de la velocidad de agitación en la lixiviación de la enargita es de K_{exp} . La constante de reacción determinada tiene un valor de 0.00017 min^{-1} .

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = 0.00017 [RPM]^{1.5689} \quad \mathbf{5.7}$$

5.1.3 Tamaño de partícula

En relación al tamaño de partícula, cuanto menor es el tamaño de las partículas que intervienen en la lixiviación, mas se favorece su velocidad. Asimismo, resulta obvio esperar que un proceso hidrometalúrgico controlado

por la reacción química se vera favorecido al disminuir el tamaño del sólido lixiviado. A fin de evitar desviaciones del modelo cinético, tamaños de partícula (referidos a la serie Taylor) comprendidos entre 19-26, 37-53 y 74-105 μm fueron lixiviados para simular un tamaño uniforme y conseguir un coeficiente de variación de tamaños lo menor posible. Los tamaños promedios representativos de estos rangos seleccionados son: 22, 44 y 88 μm ; los cuales constituyen las medias geométricas del tamaño mínimo y máximo de cada rango de tamaño de partícula. Las condiciones experimentales de las variables mantenidas constantes fueron:

$$[\text{OCl}^-] = 0.5 \text{ M} \qquad \text{Temperatura} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$[\text{OH}^-] = 0.003 \text{ M} \qquad \text{Velocidad de agitación} = 500 \text{ rpm}$$

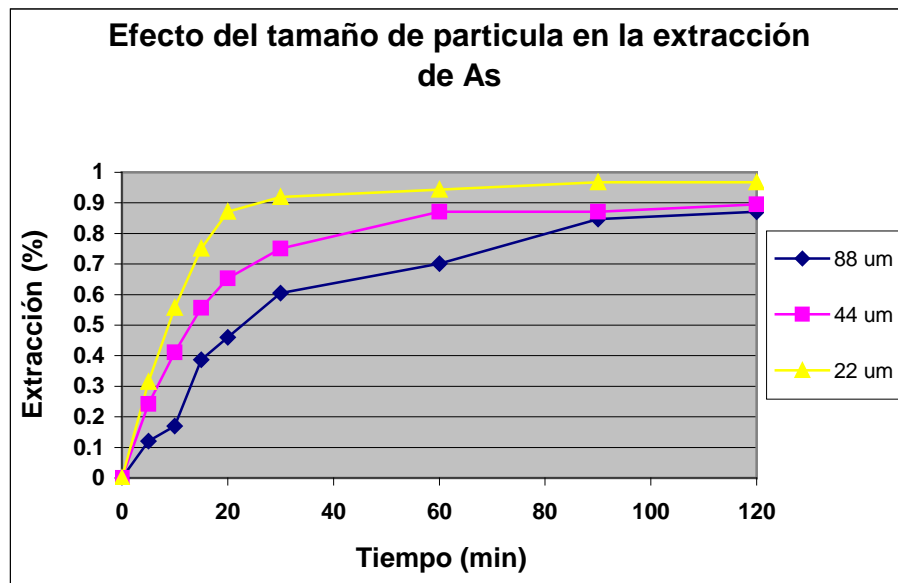


Gráfico 5.9 Porcentaje de arsénico lixiviado en función al tamaño de partícula

A fin de evitar desviaciones del modelo cinético, tamaños de partícula (referidos a la serie Taylor) comprendidos entre 19-26, 37-53 y 74-105 μm

fueron lixiviados para simular un tamaño uniforme y conseguir un coeficiente de variación de tamaños lo menor posible. Los tamaños promedios representativos de estos rangos seleccionados son: 22, 44 y 88 μm ; los cuales constituyen las medias geométricas del tamaño mínimo y máximo de cada rango de tamaño de partícula. Las condiciones experimentales de las variables mantenidas constantes fueron:

$$\begin{array}{ll} [\text{OCl}^-] = 0.5 \text{ M} & \text{Temperatura} = 20 \text{ }^\circ\text{C} \\ [\text{OH}^-] = 0.003 \text{ M} & \text{Velocidad de agitación} = 500 \text{ rpm} \end{array}$$

Los tamaños promedios representativos de estos rangos seleccionados son: 22, 44 y 88 μm ; los cuales constituyen las medias geométricas del tamaño mínimo y máximo de cada rango de tamaño de partícula. Las condiciones experimentales de las variables mantenidas constantes fueron:

$$\begin{array}{ll} [\text{OCl}^-] = 0.5 \text{ M} & \text{Temperatura} = 20 \text{ }^\circ\text{C} \\ [\text{OH}^-] = 0.003 \text{ M} & \text{Velocidad de agitación} = 500 \text{ rpm} \end{array}$$

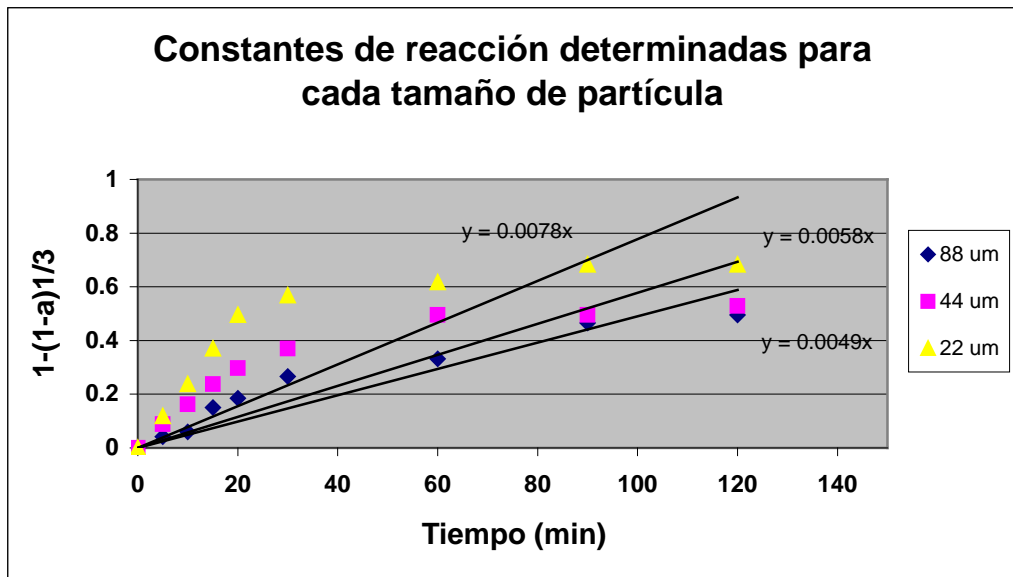


Gráfico 5.10 Constantes experimentales determinadas para cada tamaño de partícula evaluado.

El gráfico 5.9 muestra la dependencia de la fracción de As lixiviado en el tiempo, comparando los tamaños de partícula seleccionados. El efecto que tiene el estado de división del sólido es notorio, pues cerca del 95% del As es lixiviado en 60 minutos para tamaños de partícula de 22 µm.

Tiempo (min)	1-(1-a) ^{1/3}		
	95 µm	46 µm	22 µm
0	0,0000	0,0000	0,0000
5	0,0421	0,0882	0,1183
10	0,0600	0,1619	0,2374
15	0,1506	0,2374	0,3702
20	0,1856	0,2975	0,4949
30	0,2662	0,3702	0,5683
60	0,3319	0,4949	0,6168
90	0,4651	0,4949	0,6822
120	0,4949	0,5287	0,6822

Tabla 5.4 Modelo cinético de reacción química evaluado a diferentes tiempos de lixiviación.

Sin embargo, tamaños de partícula promedio del orden de los 44 y 88 μm , para ese mismo tiempo, permiten lixiviar 70 % del As contenido en la enargita. Por lo cual es importante el estado de división de las partículas de la enargita en la cinética de lixiviación.

La influencia que tiene el estado de división de la enargita en la cinética de lixiviación es determinada por el orden de reacción y la constante de experimental para esta variable.

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = K_i \left[\frac{1}{r_0} \right]_i = K_{\text{exp}(r)} \left[\frac{1}{r_0} \right]^n \quad \mathbf{5.8}$$

El gráfico 5.10 muestra el valor de las constantes de velocidad de reacción para cada tamaño promedio de partícula considerado. En la tabla 5.5 son evaluadas las constantes de velocidad determinadas a fin de hallar el orden y la constante de reacción que ejerce el tamaño de partícula de enargita.

$[1/r_0]_i$	K_i	$K_i[1/r_0]_i$	$\text{Ln}(K_i[1/r_0]_i)$	$\text{Ln}([1/r_0]_i)$
0.0455	0.0078	0.0004	-7.9447	-3.0910
0.0227	0.0058	0.0001	-8.9341	-3.7842
0.0114	0.0049	0.0001	-9.7959	-4.4773

Tabla 5.5 Constantes de velocidad para el efecto del tamaño de partícula.

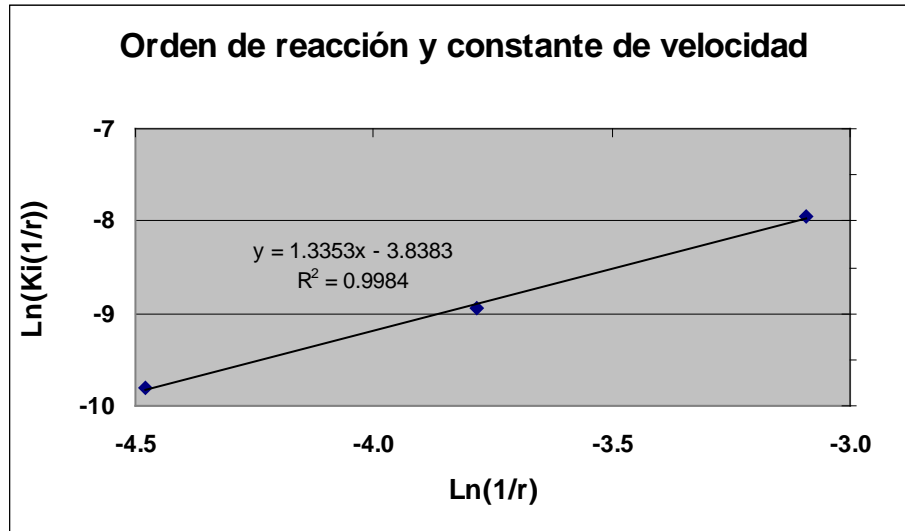


Gráfico 5.11 Determinación de la constante y el orden de reacción

La constante experimental y el orden de reacción determinado para la influencia del tamaño de partícula son de 1.3353 y 0.0215302 respectivamente, gráfico 5.11. Entonces tenemos que la ecuación cinética estará determinada como:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = 0.0215302 \left[\frac{1}{r_0} \right]^{1.33537} \quad \mathbf{5.9}$$

5.1.4 Concentración del hipoclorito de sodio

El efecto del hipoclorito de sodio en la lixiviación del arsénico fue investigado en el rango de concentraciones de 0.1 M a 0.9 M.

Concentraciones menores de 0.1 y 0.3 M reportan velocidades de

lixiviación relativamente bajas respecto a las demás concentraciones, según se aprecia en el gráfico 5.12. Concentraciones de 0.3 M de OCl^- lograron extraer hasta un 80% de arsénico en tan solo 30 minutos.

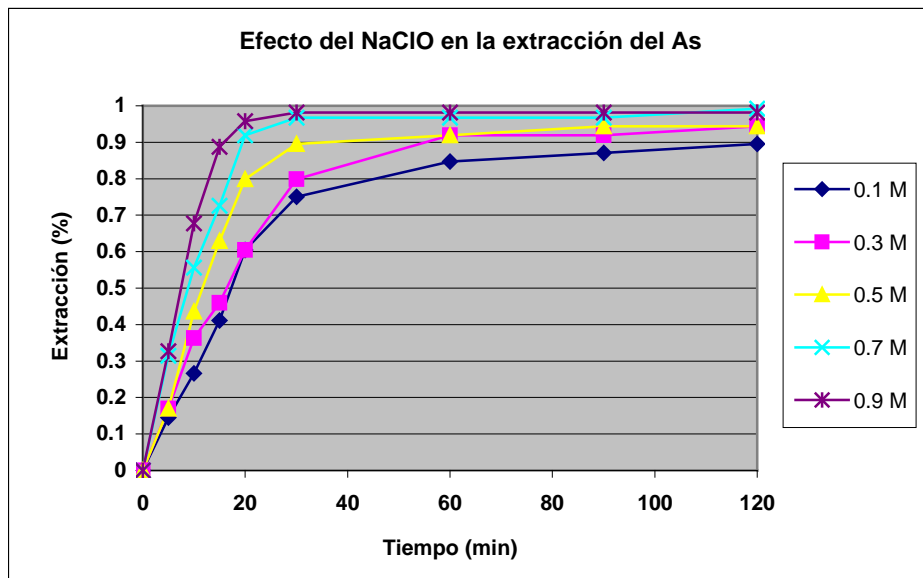


Gráfico 5.12 Variación de la extracción de As a diferentes Concentraciones de hipoclorito.

Concentraciones mayores de ion hipoclorito tales como 0.5, 0.7 y 0.9 M permitieron extraer 90, 95 y 97 % aproximadamente del As en tan solo 30 minutos respectivamente. Estos resultados revelan la gran influencia que tiene la concentración del hipoclorito en la cinética de lixiviación del arsénico. Puesto la velocidad con que el hipoclorito lixivia a la enargita es proporcional a la concentración remanente de hipoclorito en solución. Podemos establecer una ecuación al introducir una constante. Dicha constante será la constante de velocidad de reacción “ k ”. La cual servirá para establecer la proporcionalidad entre la velocidad de agotamiento del hipoclorito y el orden de reacción “ n ” de dicha concentración.

$$\text{Velocidad de agotamiento} = -\Delta[OCl^-] / \Delta t = k [OCl^-]^n \quad 5.10$$

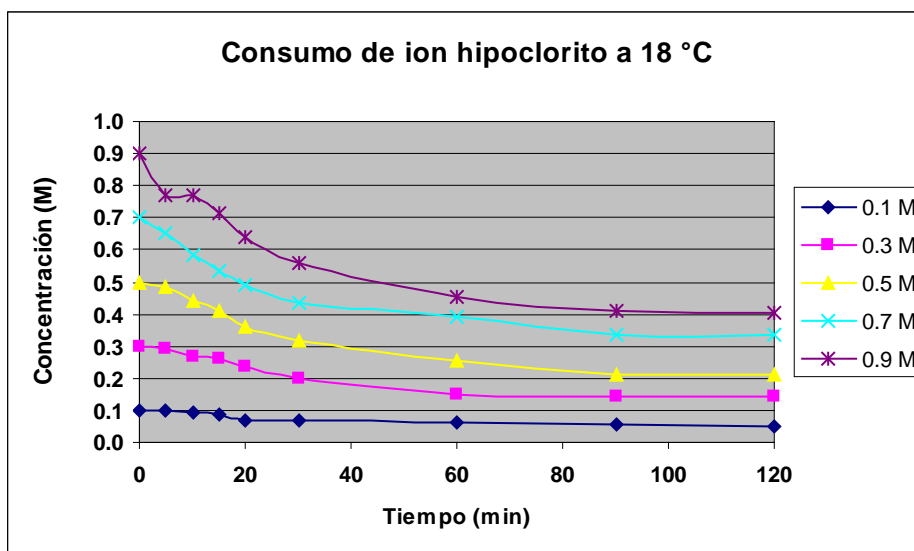


Gráfico 5.13 Consumo (agotamiento) de hipoclorito de sodio respecto al avance de la reacción.

El gráfico 5.13 muestra el consumo (agotamiento) de hipoclorito en función del tiempo. Esta determinación fue hecha considerando una temperatura de 18 °C. Las concentraciones iniciales consideradas fueron 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 y 0.9 M las cuales reportaron diferentes grados de consumo para cada tiempo establecido.

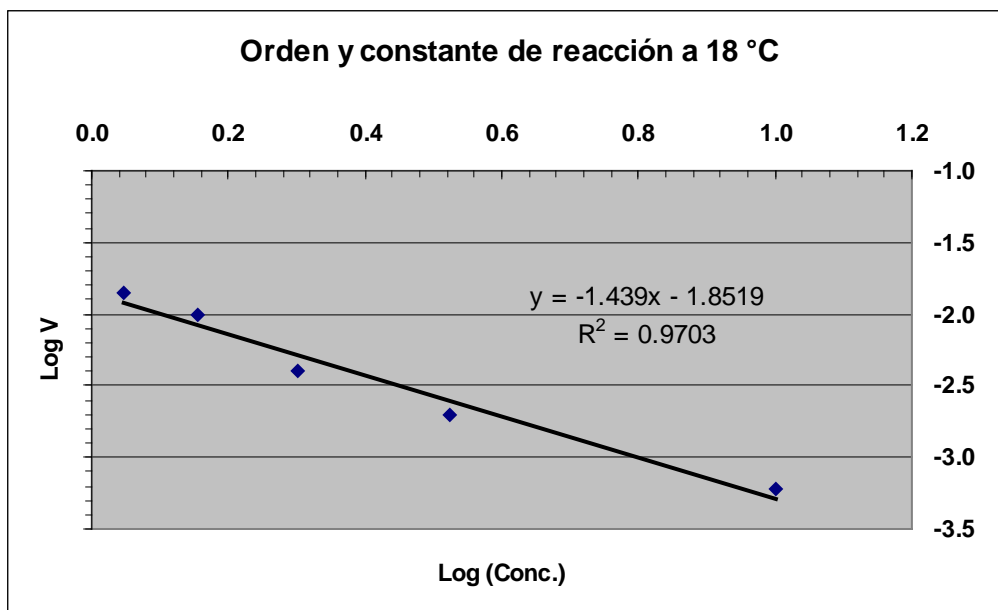


Gráfico 5.14 Determinación del orden y la constante de reacción para la concentración de hipoclorito de sodio a 18 °C

Al tomar logaritmos a ambos lados de la ecuación 5.10 podemos linealizar el exponente y graficar de acuerdo a los logaritmos obtenidos de la siguiente manera:

$$V = -k [\text{OCI}^-]^n$$

$$\text{Log } V = -n \text{ Log } [\text{OCI}^-] + \text{Log } k \quad 5.11$$

El gráfico 5.14 muestra la linealización de la ecuación 5.10 permitiendo establecer la constante y orden de reacción, ecuación 5.11.

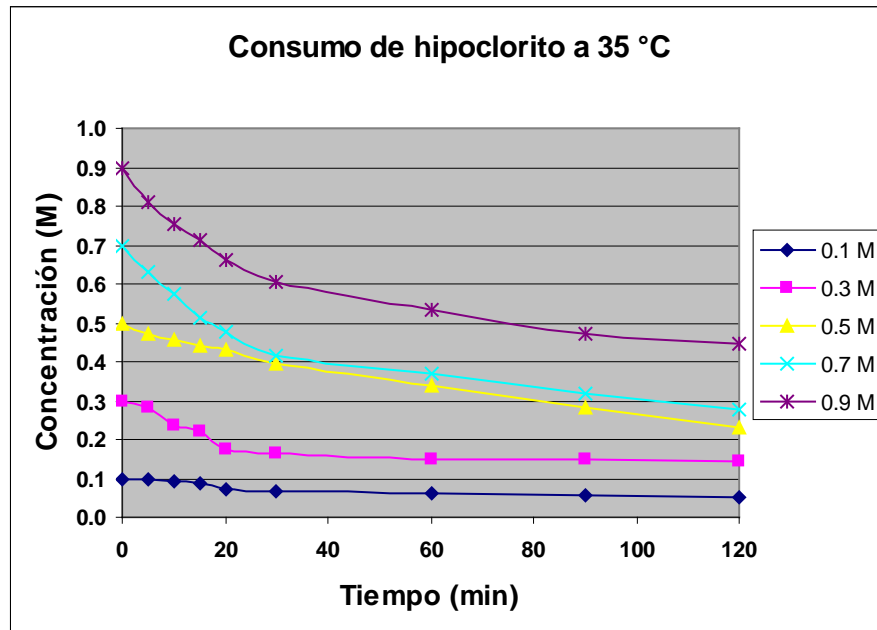


Gráfico 5.15 Consumo de hipoclorito de sodio a 35 °C

Mediciones de constantes y órdenes de reacción fueron determinadas con las mismas concentraciones de hipoclorito pero a diferentes temperaturas.

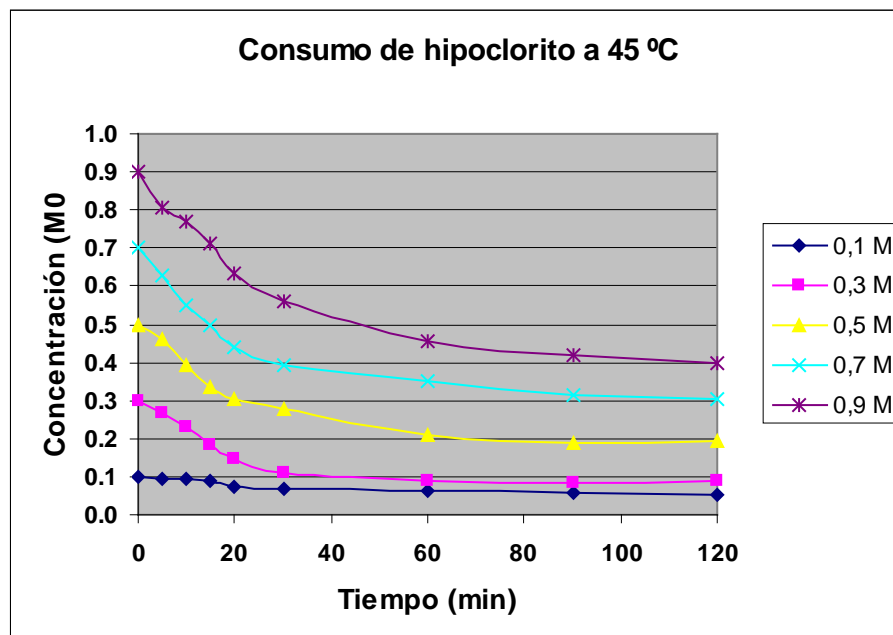


Gráfico 5.16 Consumo de hipoclorito de sodio a 45 °C

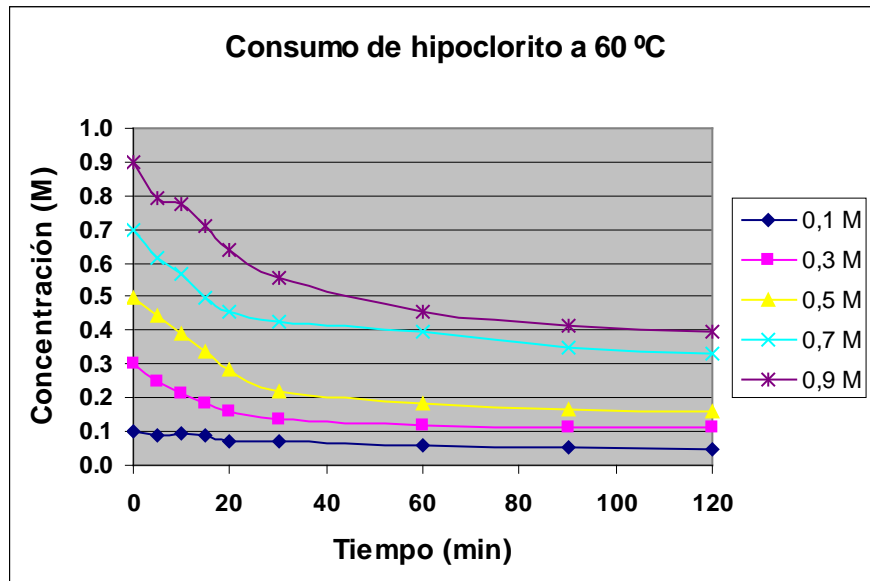


Gráfico 5.17 Consumo de hipoclorito de sodio a 60 °C

Los gráficos 5.15, 5.16 y 5.17 muestran los resultados a 35, 45 y 60 °C respectivamente. El orden de reacción 1.439 y la constante de velocidad de reacción 71.10497 encontrada definen la cinética de desaparición del hipoclorito durante la lixiviación de la enargita.

Temperatura (°C)	Parámetros cinéticos	
	Constante	Orden
18	71.10497	1.439
35	53.85177	1.308
45	47.21717	1.159
60	41.12444	0.929

Tabla 5.6 Valores de las constantes y ordenes de reacción determinados para el consumo de hipoclorito de sodio.

Sin embargo tal como puede ser apreciado en la tabla 5.6, dichas constantes y órdenes de reacción difieren para cada temperatura evaluada. Esto nos muestra un comportamiento peculiar del hipoclorito frente a la

variación de la temperatura, pues a medida que esta es incrementada, la constante y el orden de la reacción disminuyen lo que afecta consecuentemente a la cinética.

Estos resultados estarían en contradicción frente a lo encontrado al evaluar el efecto de la temperatura en la cinética de lixiviación, gráfico 5.1, pues en esta sección se encontró que la temperatura afecta favorablemente la cinética de lixiviación. Esta aparente contradicción será discutida en el capítulo siguiente junto a otros resultados que están directamente relacionados con el efecto de la temperatura en el hipoclorito de sodio.

5.1.5 Efecto del hidróxido de sodio

El gráfico 5.18 muestra la fracción de As lixiviado en función del tiempo para diferentes concentraciones de ion hidroxilo. Contrariamente a lo esperado, concentraciones, altas de este ion no reportaron mayores velocidades de lixiviación como en el caso del ion hipoclorito.

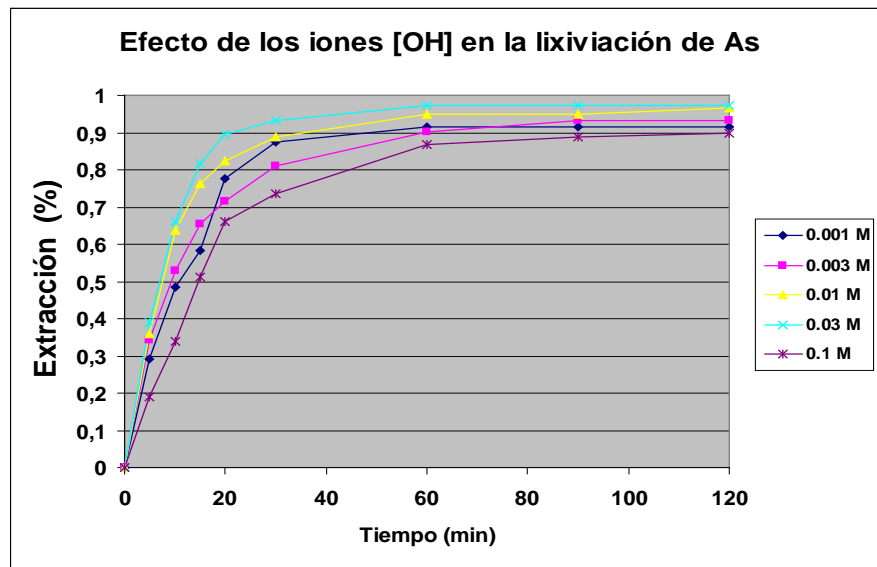


Gráfico 5.18 Efecto del NaOH en la extracción del As

Por el contrario, al aumentar dichas concentraciones se observó una disminución en la fracción de arsénico lixiviado respecto a concentraciones menores. Concentraciones de 0.03 M de ion hidroxilo permitieron lixiviar más del 90% del As contenido en la enargita en tan solo 30 minutos. Concentraciones menores del orden de 0.1 M produjeron velocidades menores logrando reducir solo el 75 % del As en el mismo tiempo.

Este descenso en el porcentaje de arsénico lixiviado para concentraciones del orden de 0.1 M de NaOH permitió establecer que altas concentraciones de NaOH perjudicarían la lixiviación del arsénico. Resultados característicos fueron encontrados precisamente durante estas pruebas cuando se trabajaron concentraciones del orden de 0.03 M y 0.1 M de NaOH. Tonalidades azuladas en las pulpas de lixiviación durante el desarrollo de las mismas fueron observadas así como la evolución de pequeñas burbujas desde el seno de las mismas fueron observadas. Este comportamiento particular sugiere un análisis detallado de las causas que pueden provocar estos efectos y será analizado más adelante al discutir su efecto ante la estabilidad del hipoclorito y el cobre lixiviado.

Debe tenerse en cuenta que el hidróxido de sodio participa en la lixiviación de la enargita como un agente generador del medio (alcalino) necesario para que la enargita pueda ser oxidada. Más no participa directamente como un agente oxidante. Esta es la razón por la cual su efecto no ha sido considerado al establecer el modelo cinético de lixiviación sin embargo es claro que su concentración manifestada por el pH de la solución de lixiviación, ejerce influencia en la cinética y en la estabilidad del oxidante hipoclorito de sodio y en el producto sólido obtenido luego de la lixiviación.

Finalmente un modelo cinético que representa la velocidad de lixiviación ha sido obtenido. Dicho modelo es presentado a continuación.

5.2 Modelo cinético de lixiviación de la enargita

El modelo cinético obtenido que describe la velocidad de lixiviación de la enargita en soluciones de hipoclorito de sodio en medio alcalino es representado como sigue:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = K_{\text{exp}} t$$

$$K_{\text{exp}} = 239.4025547 [\text{OCl}^-]^{1.439} \left[\frac{1}{r_0} \right]^{1.3354} [\text{rpm}]^{1.5689} \exp\left(-48377/RT\right)$$

Donde: |

α = Fracción de arsénico lixiviado

K_{exp} = Constante de velocidad de lixiviación

$[\text{OCl}^-]$ = Concentración de ion hipoclorito

$[\text{OH}^-]$ = Concentración de ion hidroxilo

r_0 = Tamaño de partícula

T = Temperatura

$[\text{rpm}]$ = Revoluciones por minuto.

5.3 Exotermicidad de la reacción de lixiviación de enargita.

Durante los ensayos previos a las pruebas de cinética de lixiviación se observó cierto comportamiento de la temperatura en los reactores de

lixiviación (vasos de precipitados) al registrarse un aumento espontáneo de esta. Este aumento de la temperatura motivo que además de las pruebas cinéticas se desarrollaran algunas pruebas para evaluar el carácter exotérmico de la lixiviación.

Tiempo (min)	Peso de concentrado (gr)				
	0	5	10	20	50
0	18	18	18	18	18
2	18	18	21	25	35
5	18	19	24	33	40
8	18	22	25	37	42
10	18	22	27	38	42
12	18	22.5	29	39	41
15	18	23.5	31	40	40
20	18	24.5	32	41	39
26	18	24.5	32.5	39.5	39
30	18	25	31	37.5	39
35	18	25	32	36	38.5

Tabla 5.7 Temperatura del reactor en función al peso de enargita lixiviada (°C)

Las condiciones requeridas para estas pruebas fueron las siguientes.

$[OCl^-] = 0.86 \text{ M}$ Temp. Inicial = 17 °C Vel. Agitación = 500 RPM

$[OH^-] = 0.028 \text{ M}$ Vol. Solución = 1.2 lt

En estas condiciones, se evaluó la temperatura frente al contenido de enargita en el reactor. Los resultados son mostrados y graficados en el cuadro 5.7 y grafico 5.19 respectivamente.

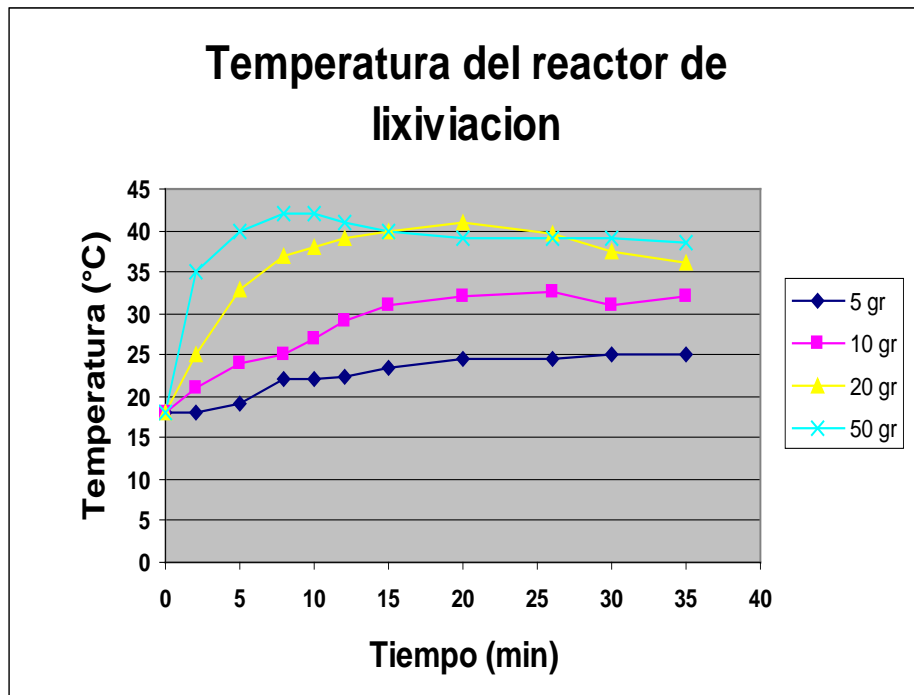


Gráfico 5.19 Temperatura que alcanza el reactor de lixiviación en función a la cantidad de enargita lixiviada.

Estos resultados revelan el carácter fuertemente exotérmico de la lixiviación del arsénico contenido en la enargita. Lo cual constituye un hecho muy importante al evaluar la factibilidad de esta lixiviación a otros niveles, pues durante las pruebas cinéticas la baja cantidad de concentrado de enargita empleada (2 gr.) no permitía apreciar el carácter exotérmico de la reacción, debido a que el poco calor generado era inmediatamente absorbido por el volumen de la solución.

5.4 Estabilidad del ion hipoclorito con la temperatura.

La revisión bibliográfica acerca del lixiviante empleado motivo a evaluar la estabilidad del OCI- frente a la temperatura.

Temperatura (°C)	Volumen (cc)	Concentración de OCl ⁻ (M)	Número de moles	Porcentaje de OCl ⁻ (%)
20	10	0.23084	0.00230	100
35	9	0.21579	0.00194	84.13
40	8	0.21077	0.00168	73.04
48	6.9	0.21579	0.00148	64.49
60	5.8	0.21579	0.00125	54.22
67	4.8	0.21830	0.00104	45.39
75	3.7	0.22583	0.00083	36.19
85	2.7	0.21579	0.00058	25.24

Tabla 5.8 Efecto de la temperatura en la disociación del ion hipoclorito

Determinándose el contenido de ion hipoclorito en función a la temperatura, los resultados son mostrados en el cuadro 5.8.

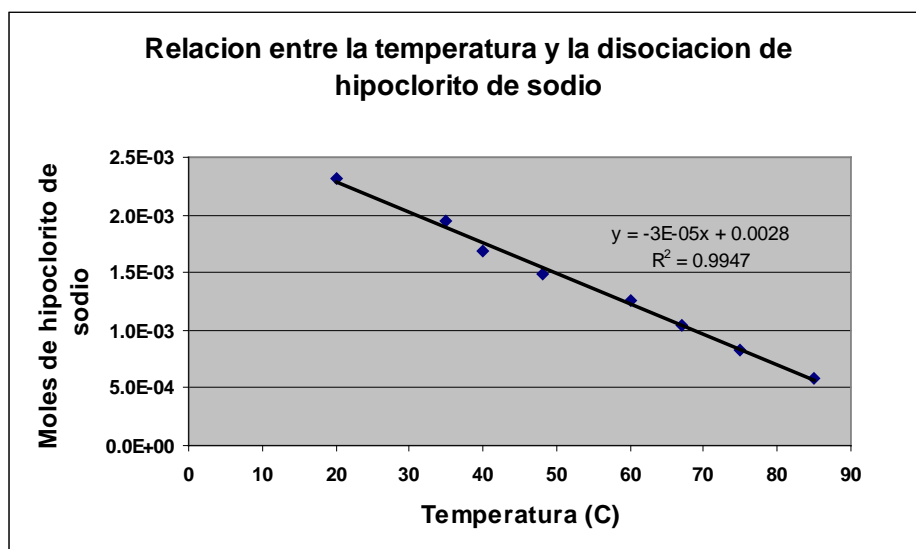


Gráfico 5.20 Disociación del hipoclorito de sodio frente a la temperatura

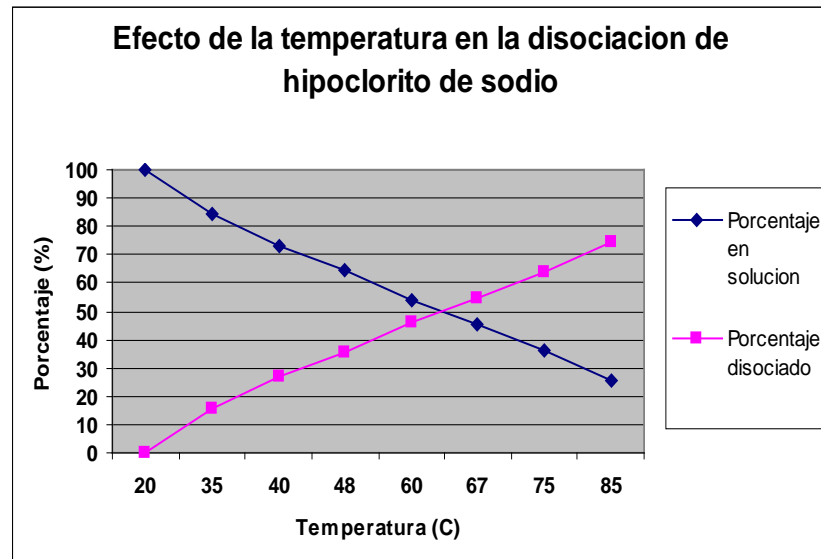


Gráfico 5.21 Porcentaje de ion hipoclorito frente a la temperatura

Es evidente la fuerte dependencia que tiene el ion hipoclorito de sodio frente a la temperatura, pues a medida que la temperatura aumenta, el número de moles de hipoclorito en solución disminuye, lo que significa que se perdería dicho reactivo por efecto de la temperatura en perjuicio de la lixiviación. Debe destacarse que la concentración de ion hipoclorito se mantiene casi uniforme, lo cual significa que a medida que la temperatura aumenta, los moles de hipoclorito se disocian pero a la par una evaporación de la solución tiene lugar logrando el efecto de una concentración casi constante.

En base a los gráficos 5.20 y 5.21 es posible establecer una correspondencia entre el número de moles de hipoclorito y la temperatura, ecuación 5.13. Dicha correspondencia es obtenida al observar que existe una relación lineal entre el número de moles de hipoclorito y la temperatura, pudiéndose plantear lo siguiente.

$$n-n_0 = -k*(T-T_0)$$

5.13

Donde

- n_0 Numero de moles de OCl^- a una temperatura T
- n Número de moles de OCl^- a la temperatura inicial T_0
- T Temperatura a la cual existe "n" moles de OCl^-
- T_0 Temperatura inicial.
- K Pendiente de la recta.

Si deseamos determinar el porcentaje " f_D " de hipoclorito de sodio que se pierde por disociación a una determinada temperatura, ecuación 5.14, podemos establecer lo siguiente.

$$(n_0 - n)/n_0 = 100 k (T - T_0)/n_0$$

$$f_D = 100 k (T - T_0)/n_0 \quad \mathbf{5.14}$$

Estableciéndose una relación práctica para determinar el porcentaje de pérdida de OCl^- a diferentes temperaturas, sabiendo el número de moles iniciales de OCl^- y el valor de la pendiente de disociación.

5.5 Microfotografías de partículas de enargita con EMS

Secciones pulidas con el concentrado de enargita antes y después de ser sometido a lixiviación con OCl^- fueron examinadas vía microscopía electrónica de barrido a fin de corroborar el comportamiento de las partículas de enargita en las soluciones de hipoclorito. El gráfico 5.22 muestra partículas del concentrado sin lixiviar lo cual revela que algunas partículas son más homogéneas en distribución de fases que otras. Por otro lado la

figura también revela que las partículas de enargita presentan una forma tendiente a la de un cuadrado, lo cual de cierta forma va en acuerdo a la estructura cristalina ortorrómbica de la enargita y a su vez dicha forma cuadrática de partículas tiene cierta correlación con el modelo cinético establecido para partículas esféricas [35]. El gráfico 5.23 muestra partículas de enargita lixiviadas en los que se aprecia que el ataque sobre dichas partículas empieza en los bordes y avanza de manera progresiva hacia el centro de la partícula formando una aureola de reacción tal como se aprecia en mayor detalle en el gráfico 5.24.

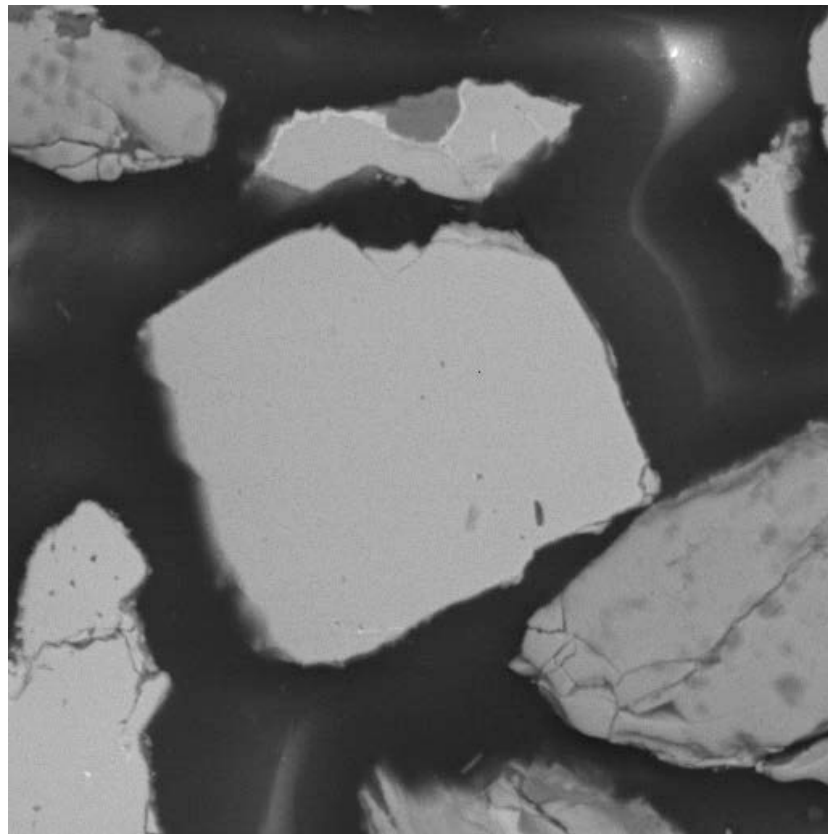


Gráfico 5.22 Imagen de partícula de enargita vía EMS antes de la lixiviación con OCl⁻. Se observa que algunas partículas tienen una distribución de fases más homogéneas que otras. Microfotografía tomada a 600x.

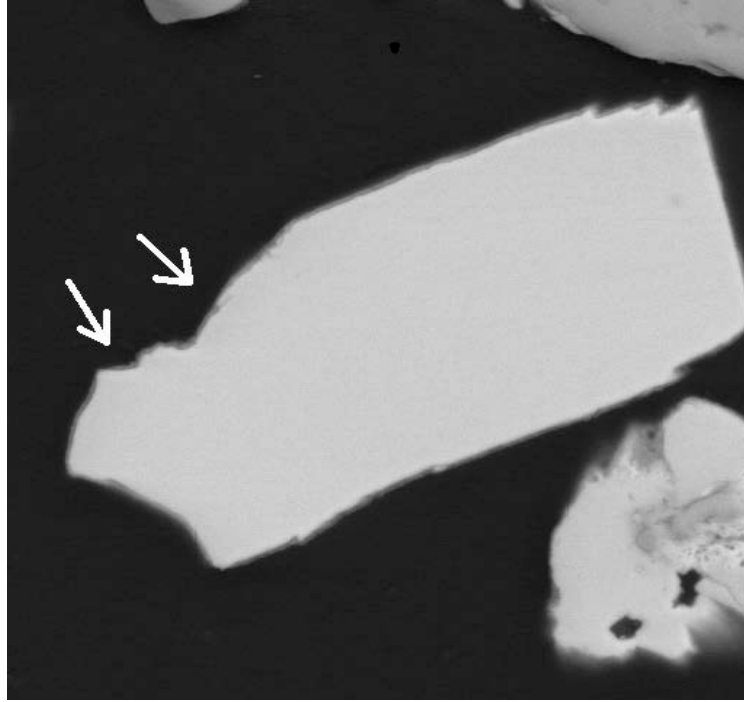


Gráfico 5.23 Partícula de enargita lixiviada con 0.1 M de OCl^- y 0.003 M de OH^- . Se aprecia una delgada aureola de enargita reaccionada en el borde de la partícula. Partícula lixiviada por 30 segundos. Microfotografía tomada a 1100x

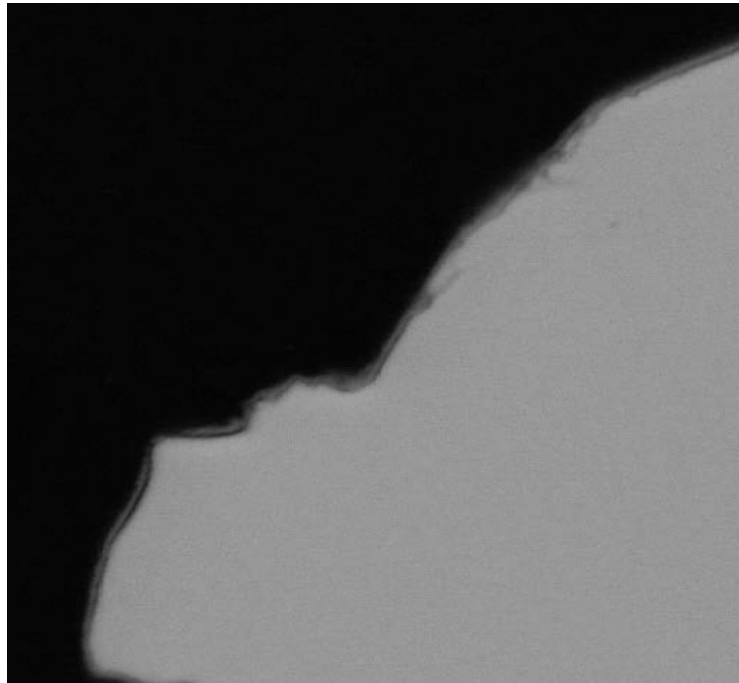


Gráfico 5.24 La aureola de enargita lixiviada es apreciada en mayor detalle. La partícula conserva su forma y tamaño inicial. Vista aumentada de la zona señalada en el gráfico 5.23. Microfotografía tomada a 2500x

En esta figura se ve claramente que el avance de la reacción se da en forma uniforme de los bordes hacia el centro y corrobora el hecho que la partícula mantiene su forma original mientras la reacción avanza a través de la partícula. Este tipo de reacción puede ser descrito entonces por el modelo de núcleo reducido, conocido por sus siglas en ingles como SCM (shrinking core model).

En estas fotografías se aprecia claramente que la reacción de lixiviación se da con un avance progresivo y uniforme a través de la partícula en dirección a su núcleo. Por lo que es fácil comprobar y establecer que el modelo de reacción química como etapa controlante esta acorde con los resultados observados en el gráfico 5.23 y 5.24; pues este modelo estimado considerando una partícula de tamaño constante y con avance progresivo de los bordes hacia el centro.

Capítulo VI

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

6.1 Comportamiento de la enargita durante la lixiviación

El modelo cinético obtenido revela que la reacción química es la etapa que controla la velocidad de lixiviación de la enargita. Sin embargo, se hace necesario establecer, que productos sólidos se formarían en la aureola de enargita reaccionada. Debido a la alta cinética obtenida y en virtud de las microfotografías por EMS, las cuales revelaron que las partículas de enargita conservan su forma y tamaño durante la lixiviación. Es posible establecer que la aureola de reacción de la enargita como se muestra en el gráfico 5.23 y 5.24 debe tener una alta porosidad la cual permite que la difusión a través de ella sea alta [37].

Al analizar la oxidación del cobre contenido de la enargita es posible establecer, de acuerdo a los resultados encontrados por diversos autores, que la oxidación de este elemento se da en etapas progresivas de conversión (oxidación) desde el $\text{Cu}^{(I)}$ contenido en la enargita hasta el $\text{Cu}^{(II)}$ contenido en el producto oxidado CuO [38].

La estructura cristalográfica de la enargita mostrada en el gráfico 2.4 muestra diferentes tipos de coordinación para el Cu y el As. Cada átomo de Cu y As está rodeado por cuatro átomos de azufre. Además cada átomo de S está centrado en un tetraedro formado de 1 átomo de As y 3 átomos de Cu. Lo que da la apariencia de grupos discretos de AsS_4 dentro de la estructura de la enargita. Dado el aspecto tetraedral en el cual los átomos están arreglados, uno puede esperar efectos debido al fuerte enlace

covalente y la deslocalización de sus vacancias en su estructura [39]. Las sulfosales pueden considerarse como sulfuros dobles. La enargita puede considerarse entonces como $3Cu_2S \bullet As_2S_5$ ó incluso $Cu_2S \bullet 4CuS \bullet As_2S_3$. Lo que permitiría establecer que durante la lixiviación de la enargita solo el As y el S serian lixiviados permaneciendo en forma sólida el Cu, el cual pasaría por diversos estados de oxidación hasta alcanzar la forma de CuO.



Por lo cual se hace razonable pensar, al margen de las consideraciones termodinámicas, que un proceso de oxidación aplicado sobre este mineral transformaría su estructura en otra aún más compleja debido a la aparición de compuestos no estequiométricos intermedios tal y como lo determino Fullton et al. [40] los cuales derivarían finalmente en compuestos más estables como CuO , SO_4^{2-} y $HAsO_4^{2-}$ a potenciales más oxidantes.

Velásquez et al. [39] empleando técnicas de XPS estudio los cambios en el estado de oxidación de los elementos de la enargita en soluciones alcalinas oxidantes para diferentes potenciales de oxidación, gráfico 6.1, sobre un electrodo de enargita natural. Para cada potencial aplicado, las concentraciones atómicas de todos los átomos fueron calculados como porcentajes en el espectro de XPS.

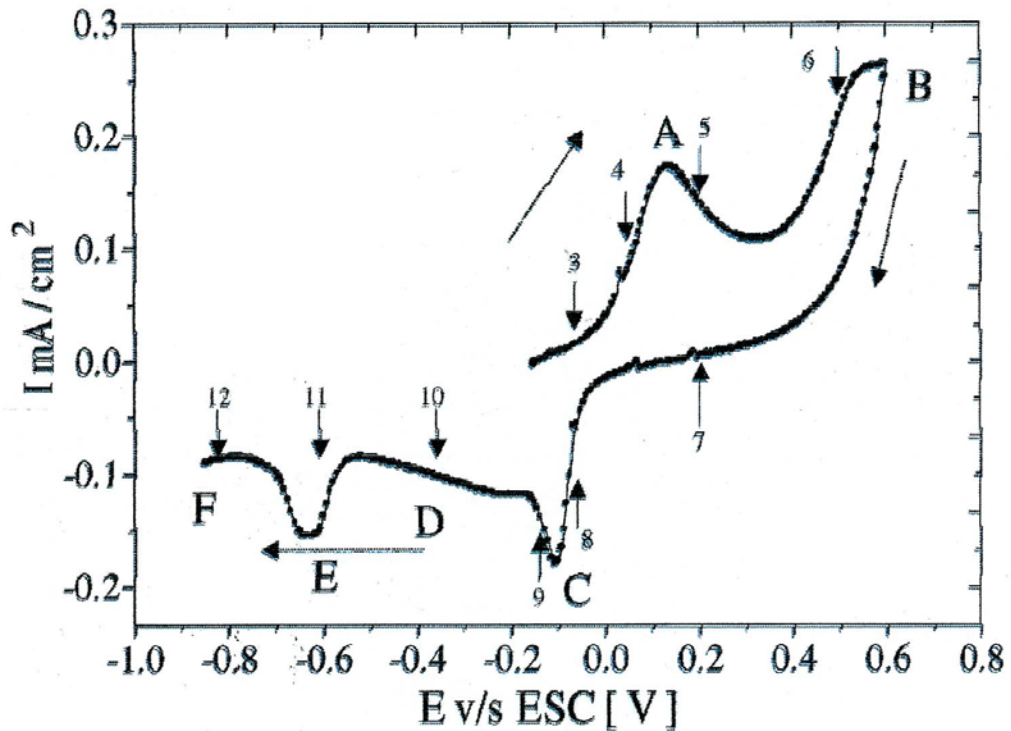


Gráfico 6.1 Voltametría cíclica de un electrodo de enargita natural en una solución bórax alcalina a pH 10.5, temperatura ambiente. Velocidad de barrido 5mV/seg, Las flechas con números indican los puntos de análisis de XPS. Referencia [41]

Siguiendo la dirección PSD desde el punto 0 (-50 mV vs SCE) al punto 2 (+200 mV vs SCE) pasando el pico A, hay un descenso lento continuo de la concentración de Cu con respecto al As y S sobre la superficie de enargita y un ligero incremento en la concentración de S con respecto a As. Para el pico B (+500 mV vs SCE), la superficie de la enargita cambia enteramente debido a su total oxidación en tanto que CuO , As_2S_3 , As_2S_5 , $CuSO_4$ y sus correspondientes hidróxidos son encontrados. La concentración de Cu y As también sufre un notable incremento junto al descenso de S. En el caso del azufre hay una modificación en su energía de enlace debido a su formación de polisulfuros [39][41] en la estructura superficial de la enargita. A 200 mV (en la dirección NSD) los óxidos, hidróxidos y sulfatos, excepto los sulfuros, desaparecen y retornan a una

situación muy similar a la encontrada antes del pico B (en PSD). Esto muestra claramente que las especies oxidadas formadas en la superficie del electrodo son estables cuando estas tienen un potencial alto aplicado sobre ellas. Además, después del pico B, a 200 mV vs SCE en NSD, hay un fuerte descenso en la concentración de cobre, lo cual a potenciales mas negativos se incrementa, poco a poco, hasta alcanzar, a potenciales de -800 mV vs SCE, una concentración casi igual a la de la enargita antes del tratamiento electroquímico. Por lo tanto la formación de especies oxidadas de Cu, As y S se da durante la oxidación de enargita potenciales superiores a + 500 mV vs SCE.

Una conclusión muy importante aportada por Velásquez et al. [41]. Es que la principal transformación en los parámetros característicos en PSD ocurre en el punto 3 (+ 500 mV vs SCE) donde la resistencia a la transferencia de carga es reducida a un quinto del valor de los puntos previos, por lo tanto se incrementa la transferencia de carga. Estos cambios son atribuidos a la formación de un material oxidado sobre la superficie del electrodo, sobre la cual aglomeraciones de pequeñas islas aparecen con una alta concentración de oxígeno. Esta transformación sería debido a la formación de CuO , As_2S_3 , As_2S_5 y $CuSO_4$ los cuales modifican la conductividad y permitividad superficial con respecto a la superficie inicial del electrodo.

La superficie resultante de enargita es heterogénea en composición y morfología desde que estas aglomeraciones de islas de alto contenido de oxígeno forman protointrusiones sobre una película de material oxidado, por cuya razón se determinaron los valores de conductividad y permitividad

resultante de los correspondientes componentes formados. No obstante la relativa alta presencia de CuO , el cual es el componente con más alta conductividad explicarían al menos la parte cualitativa de estos cambios.

Por otro lado, durante una investigación dirigida a determinar el potencial de oxidación adecuado para lograr diferentes grados de oxidación entre la enargita y la calcopirita desarrollada por W. Rivera [42], se determino que a potenciales del orden de +400 mV vs SCE, la enargita no muestra respuesta alguna en presencia del compuesto colector de minerales isopropil xantato de sodio (Z-11), comúnmente usado en la flotación por espumas de minerales sulfurados.

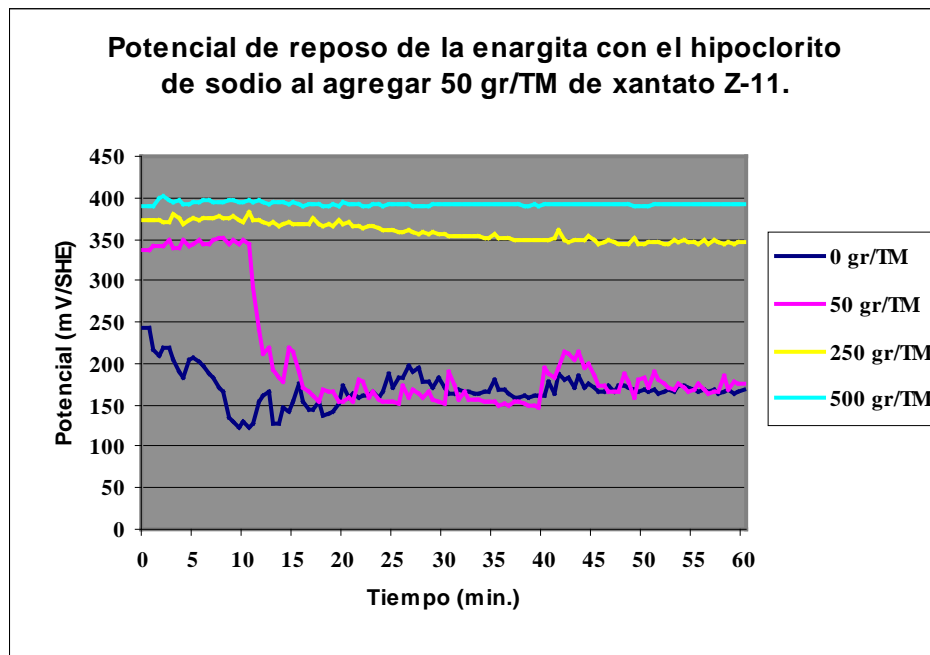


Gráfico 6.2 Evolución del potencial de reposo de la enargita en presencia de hipoclorito de sodio y posterior respuesta en presencia del colector Z-11 a los 10 min. de iniciada la prueba. Referencia [42]

La interpretación de estos resultados permitió establecer que a este potencial la formación de una capa oxidada en la enargita impide que el

isopropil xantato de sodio sea quemí absorbido sobre la superficie de la enargita pues este compuesto químico es a fin a los sulfuros y no a los óxidos.

Por lo tanto, al no haber respuesta en la superficie de la enargita a potenciales de reposo del orden de los 400 mV vs SCE. Se estableció que a este potencial la oxidación anódica de la enargita a CuO y la consecuente reducción catódica del OCl^- , han alcanzado un estado de equilibrio. Por lo cual no se percibe respuesta alguna frente a la presencia del colector. En el gráfico 6.2 se observa que a medida que la dosificación de hipoclorito de sodio aumenta el potencial de equilibrio también lo hace, pero ante la presencia del colector isopropil xantato de sodio puesto en contacto con el electrodo de enargita a los 10 minutos de iniciada la oxidación, se aprecia una caída del potencial. Dicha caída de potencial se manifiesta como una pendiente negativa lo cual indica que la quemí absorción entre la superficie de la enargita y el isopropil xantato de sodio se esta desarrollando. A un potencial cercano a 400 mV no se registra cambio alguno sobre la superficie de enargita lo que indica que la oxidación de este mineral a llegado a una etapa de óxidos, los cuales no presentan reactividad frente al colector.

Por lo tanto, en virtud que las predicciones termodinámicas indican que el compuesto CuO es el mas estable a las condiciones en las cuales las pruebas han sido desarrolladas, es posible plantear que la oxidación de la enargita natural (Cu_3AsS_4) llevaría al cobre contenido en ella a la forma CuO . Asimismo el arsénico pasaría a la forma de $HAsO_4^{2-}$ y al azufre a la forma de SO_4^{2-} .

6.1.1 Comportamiento del cobre durante la lixiviación.

Los diagramas de fase $E_h - pH$ nos proveen un conveniente método para establecer y comprender los cambios producidos durante la oxidación de la enargita. En este análisis los diagramas $E_h - pH$ son mostrados en el sistema enargita - H_2O a 25 °C y 1 atmósfera de presión.

Las simulaciones fueron hechas empleando el software HSC CHEMISTRY 5.0 [28], el cual permitió la simulación de varias reacciones y procesos químicos, los cuales aunados a los resultados encontrados durante las pruebas cinéticas y los estudios hechos por diversos investigadores sobre la oxidación de la enargita en medio alcalino permitieron comprender y establecer etapas de oxidación química de la misma. Los valores de entropía y entalpía de formación de enargita usados en las simulaciones fueron 85.17 cal/K y -42.78 Kcal/mol respectivamente [30].

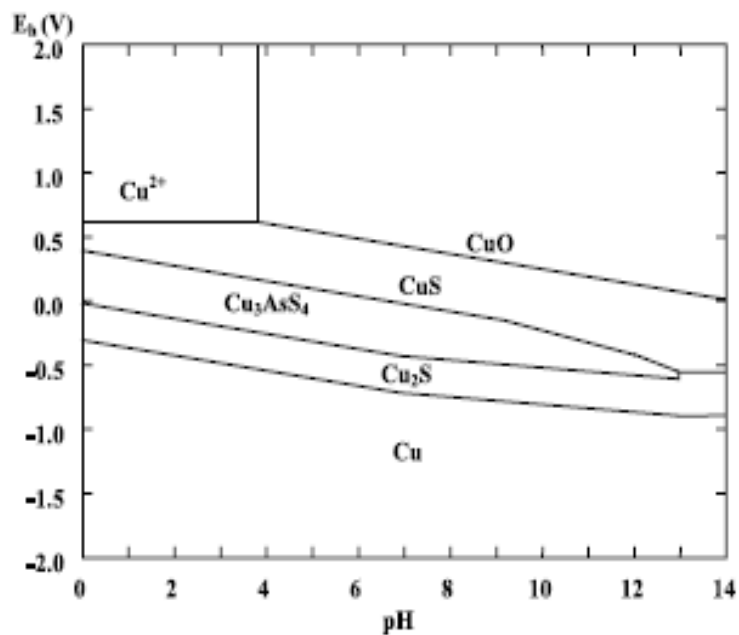
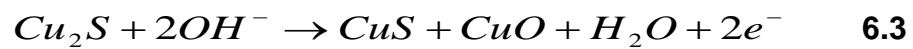
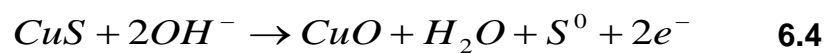


Gráfico 6.3 Diagrama E_h -pH para el sistema Cu- H_2O con 1M de especies disueltas a 25 °C y 1 atm. de presión.

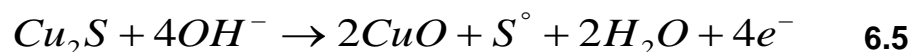
Al analizar el sistema Cu-H₂O en el gráfico 6.3, se observa que el CuS es la especie más estable al oxidar la enargita. Sin embargo, esta oxidación ocurriría luego de una oxidación previa a Cu₂S el cual es un compuesto menos estable y en virtud a las disposiciones estructurales de la enargita discutida anteriormente, ecuación 6.3, la oxidación se enargita se daría de manera gradual desde Cu₃AsS₄ hasta CuO siguiendo las siguientes etapas:



Al incrementar el potencial y mantener el pH en valores alcalinos, el CuS formado que se encuentran en la aureola de lixiviación de la enargita continuara oxidándose a CuO como lo muestra la ecuación 6.4. En tanto que el CuO ya estaría a un estado de mayor oxidación el cual promovería la difusión electrónica debido a que tiene una mayor permitividad y conductividad electrónica tal y como lo demostró Velásquez et al. [39],.



Obteniendo un efecto global el cual puede ser descrito al sumar las reacciones 6.3 y 6.4.



Pourbaix [] en sus investigaciones concluye que la especie Cu(OH)₂ que también estaría presente a las condiciones oxidantes alcalinas, es menos estable que el CuO, por lo que el Cu(OH)₂ se convierte en CuO por ser mas

estable. Por lo tanto, la reacción global que representaría la reacción de oxidación del cobre contenido en la enargita estaría descrita por la ecuación 6.5. Como se puede apreciar el azufre elemental S^0 es liberado, por ende una solubilización se haría presente dependiendo del pH de la solución. Este comportamiento será discutido a continuación.

6.1.2 Comportamiento del azufre durante la lixiviación.

Muchos investigadores han encontrado que el azufre elemental es liberado durante la lixiviación de metales sulfurados. Este azufre presente en los diferentes procesos según el pH al que se realice cada proceso juega distintos papeles. En el caso de la lixiviación de enargita en medio alcalino, el azufre inicialmente liberado estaría en forma elemental tal y como lo sugiere el diagrama de estabilidad para el sistema S – H₂O del gráfico 6.4.

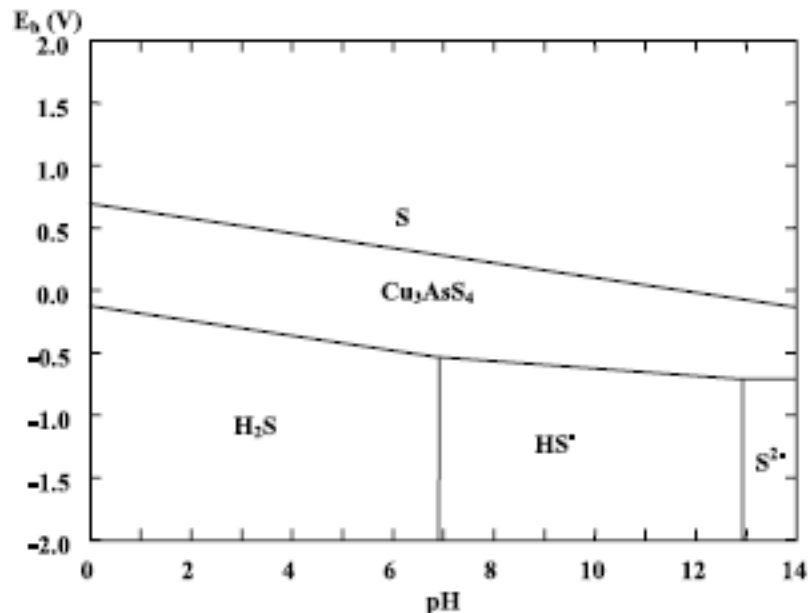


Gráfico 6.4 Diagrama E_h – pH para el sistema S-H₂O con 1 M de especies disueltas a 25°C y 1 atm. Las especies de oxianiones no son considerados

Por lo tanto la estabilidad del azufre elemental es dependiente del pH y potencial de la solución. El gráfico 6.4 muestra que el azufre contenido en la enargita se oxida a azufre elemental S^0 en todo el rango de pH. Pero a pesar que el azufre elemental S^0 es muy estable en condiciones ácidas, este se convierte a sulfatos SO_4^{2-} en soluciones neutras, alcalinas y condiciones oxidantes tal y como es observado en el gráfico 6.5. La oxidación de azufre elemental a sulfato es favorecido por los datos termodinámicos, cuya reacción se presume sería como sigue:

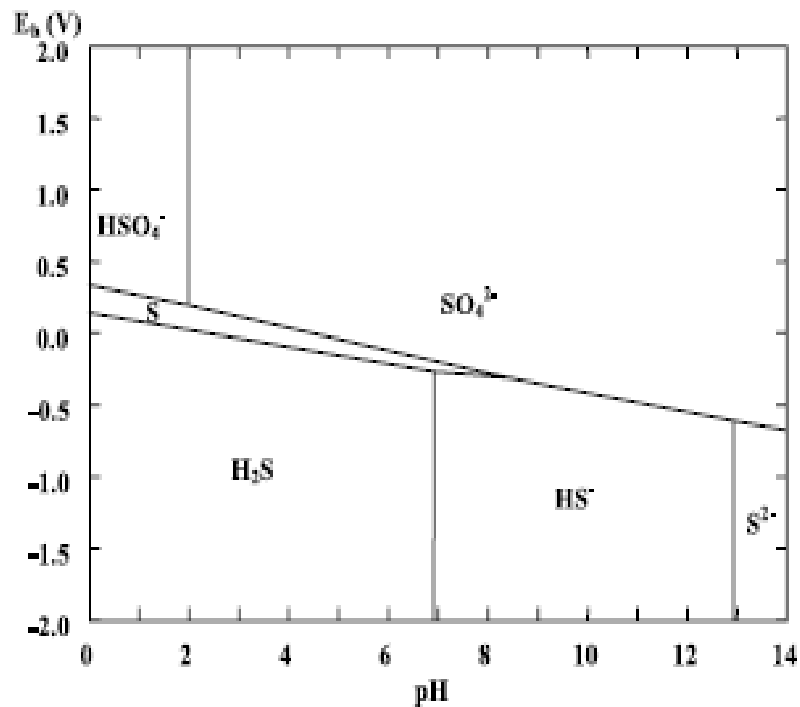
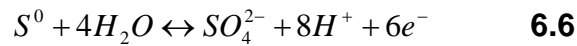


Gráfico 6.5 Diagrama $E_h - pH$ para el sistema S-H₂O con 1 M de especies disueltas a 25°C y 1 atm. Las especies de oxo aniones fueron consideradas

Es decir el azufre elemental formado inicialmente sería oxidado a sulfato en las condiciones descritas tal y como lo sugiere C. Kantar [30] en su estudio sobre la química de la flotabilidad de la enargita.

6.1.3 Comportamiento del arsénico durante la lixiviación

La asociación de la enargita con las especies de arsénico es mostrado en el gráfico 6.6. El ácido arsenioso es obtenido de la oxidación de la enargita en soluciones marcadamente ácidas ($\text{pH} < 2$). Los arsenatos H_2AsO_4^- presentan estabilidad en ambientes ligeramente ácidos, el HAsO_4^{2-} presenta un dominio de estabilidad en ambientes neutrales y ligeramente alcalinos y el AsO_4^{3-} será estable en ambientes fuertemente alcalinas. Este diagrama también sugiere que la oxidación de enargita a H_2AsO_4^- ocurriría vía la formación de tritóxido de arsénico As_2O_3 que presenta estabilidad termodinámica pero a valores de pH menores a 10.

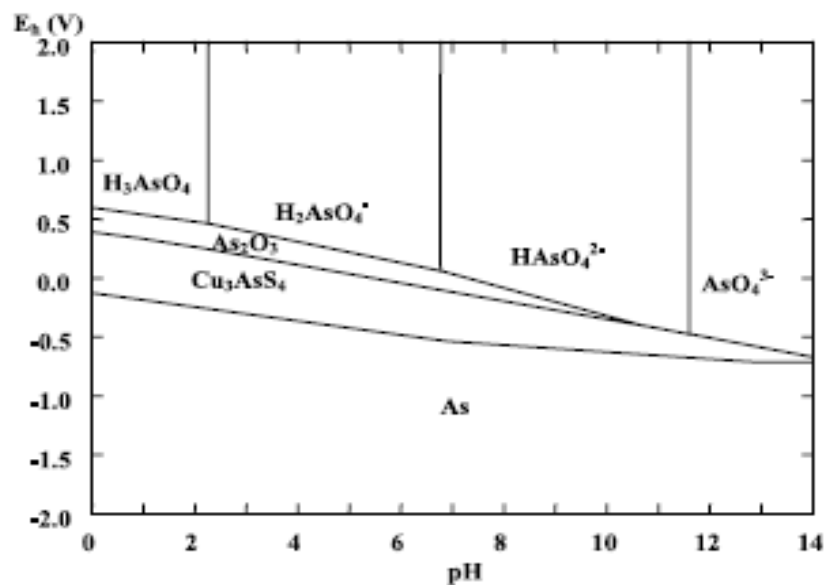
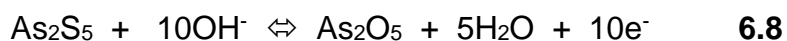
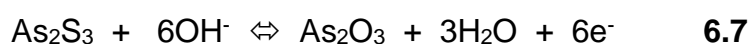
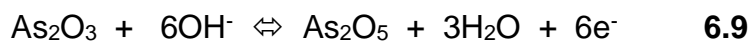


Gráfico 6.6 Diagrama E_h-pH para el sistema As-H₂O con 1 M de especies disueltas a 25 °C y 1 atm.

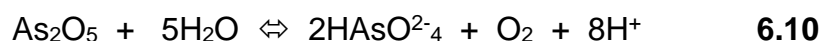
Por lo que a valores de pH del orden de 11.5 (correspondiente a la alcalinidad empleada durante las pruebas de lixiviación) el arsénico estaría presente en diversas especies no estables a esas condiciones tales como As_2O_3 y As_2O_5 determinado por Velásquez et al. [41]. Se estima que la oxidación del arsénico contenido en la enargita acorde a la consideración de sulfuros dobles hecha en virtud a su arreglo estructural, sería como sigue:



Ambos estados oxidados corresponden a lo encontrado por Velásquez et al. [41]. Por otro lado, la oxidación de As_2O_3 a As_2O_5 es propuesta siguiendo la ecuación 6.9

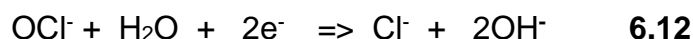


Finalmente la generación del HAsO_4^{2-} a partir de los estados intermedios de oxidación, ecuación 6.10, se da en función a su estabilidad termodinámica a las condiciones alcalinas oxidantes en las que se realiza la oxidación, tal y como lo señala el gráfico 6.6

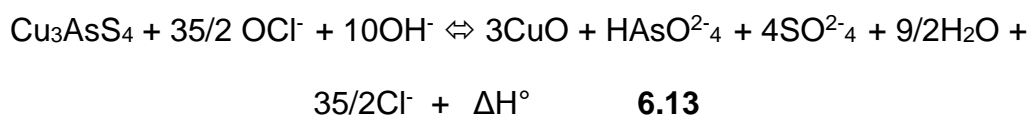


Lo cual corresponde a una reacción de hidratación que se da en medio alcalino y a potenciales oxidantes como los empleados durante la oxidación de la enargita.

Por lo tanto al estimar una reacción química representativa de la lixiviación de la enargita en una solución alcalina de hipoclorito de sodio, podemos concluir primeramente que las semi reacciones de lixiviación química serán.



Finalmente al balancear ambas semi reacciones obtenemos la reacción global de lixiviación.



Donde ΔH° representa la entalpía (calor) de reacción, el cual es liberado durante la reacción de lixiviación.

6.2 Comportamiento del Hipoclorito de sodio durante la lixiviación

El hipoclorito de sodio juega un papel muy importante pues es su comportamiento lo que nos permitirá definir la factibilidad del proceso de lixiviación. Al revisar los gráficos 5.1, 5.19 y 5.21, encontramos una relación peculiar entre la temperatura, la estabilidad del ion hipoclorito y la exotermicidad de la reacción de lixiviación. De las pruebas experimentales se ha encontrado que por si la lixiviación de enargita presenta un carácter exotérmico pues se libera calor durante la lixiviación, grafico 5.19. Esta

observación puede comprobarse teóricamente al considerar la variación de la entalpía de la reacción de lixiviación, ecuación 6.13.

Cu₃AsS₄	-42.78	CuO	-37.6	H₂O	-69.32
OCl⁻	-25.6	HAsO₄²⁻	-212.27	Cl⁻	-40.02
OH⁻	-54.96	SO₄²⁻	-216.9		

Tabla 6.1. Entalpías (Kcal/mol) de compuestos que intervienen en la lixiviación.

Obteniéndose una variación de entalpía de -1173.44 Kcal/mol. Por lo tanto dicha reacción es marcadamente exotérmica

$$\Delta H^\circ = -1173.44 \text{ Kcal/mol}$$

Es decir, si tomamos en cuenta que la velocidad de lixiviación es favorecida al aumentar la temperatura según la evaluación del efecto de la temperatura (grafico 5.1) y esta misma reacción es de carácter exotérmico, entonces estamos frente a una reacción química de lixiviación auto catalítica, pues la misma reacción genera el calor requerido para incrementar su velocidad de lixiviación.

Por otro lado, al analizar la tabla 5.8, vemos que la concentración del ion hipoclorito en solución permanece constante debido a que la solución es evaporada por efecto del aumento de la temperatura, así como el numero de moles de iones hipoclorito es reducido. Esta reducción de moles de iones hipoclorito es debido al aumento de la temperatura, pues el ion hipoclorito se disocia a clorato en estas condiciones, según lo describen las ecuaciones 3.14, 3.15a y 3.15b.

Por tanto caben las preguntas ¿Cómo es que la velocidad de lixiviación sigue siendo favorecida a pesar de que las moles de hipoclorito se disocian por efecto de la temperatura? ¿Es conveniente la temperatura durante la lixiviación? Podemos responder de la siguiente manera. El aumento de la temperatura favorece la reacción y a su vez por su exotermicidad esta se auto cataliza. Este mismo incremento de la temperatura hace que el ion hipoclorito sea disociado y por ende se pierda reactivo sin que cumpla su propósito de lixiviar a la enargita. La pérdida por disociación puede alcanzar niveles muy altos durante la lixiviación por lo que la temperatura debe ser un factor de sumo cuidado durante el proceso.

Temperatura (C)	Porcentaje de disociación (%)
20	0
35	15.87
40	26.96
48	35.51
60	45.78
67	54.61
75	63.81
85	74.76

Tabla 6.2

Al analizar los resultados obtenidos en la evaluación de la estabilidad del ion hipoclorito con la temperatura, tabla 5.8. Vemos que los porcentajes

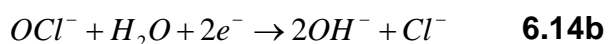
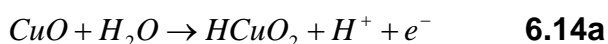
de disociación del ion hipoclorito por efecto de la temperatura, alcanza niveles muy altos, como se aprecia en la tabla 6.2. Resulta claro que se está perdiendo reactivo oxidante en perjuicio de la velocidad de lixiviación y más aún de que la completa oxidación sea lograda. Por tanto la temperatura es un factor crítico durante la lixiviación, pues debe controlarse a fin de mantenerla en niveles adecuados que eviten que el ion hipoclorito se disocie excesivamente. De esta manera, se logrará que el gasto de hipoclorito sea en su gran mayoría por efecto de la oxidación de enargita y no por su disociación a iones cloratos según se indica en la ecuación 3.15b. Para lograr este efecto se podría controlar la cantidad de enargita lixiviada a fin de no generar demasiado desprendimiento de calor o suministrar de sistemas de enfriamiento al reactor de lixiviación a fin de no disociar demasiado hipoclorito de sodio.

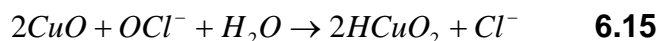
La disociación del hipoclorito por efecto de la temperatura también se hizo evidente al analizar los resultados obtenidos durante la determinación de la constante de velocidad y el orden de reacción para el consumo de hipoclorito de sodio durante la lixiviación. Los resultados mostraron un descenso tanto de la constante como del orden de reacción. Estos parámetros buscados (constante y orden de reacción) deberían permanecer constantes con la temperatura, sin embargo su cambio se debe precisamente a que la temperatura disocia el hipoclorito. Por tanto la concentración preparada inicialmente a temperatura ambiente es afectada reduciéndose hasta concentraciones menores debido al calor suministrado para alcanzar la temperatura establecida para la prueba. Esto quiere decir que durante el calentamiento de la solución conteniendo el hipoclorito de

sodio, este oxidante se disociará cuando mayor sea la temperatura, por ende las constantes determinadas a partir de estas soluciones a temperaturas superiores a 18 °C, tendrán realmente concentraciones menores a las establecidas inicialmente. Por lo tanto mostrarán cinéticas de reacción menores a las esperadas, lo cual se manifiesta en los valores cada vez menores tanto de las constantes como de los órdenes de reacción conforme se incrementa la temperatura, según se aprecia en la tabla 5.6.

6.3 Comportamiento del hidróxido de sodio durante la lixiviación

El efecto característico que tendría una concentración elevada de iones OH^- puede ser estudiado al observar la figura 2.5. En este diagrama de estabilidad para el sistema Cu-S-H₂O se aprecia que a valores de pH cercanos a 13, El CuO formado en condiciones oxidantes alcalinas tiende a disolverse formando un compuesto complejo $HCuO_2$ y luego CuO_2^- , los cuales se forman a valores de pH muy alcalinos (pH > 13). Las ecuaciones 6.14a, 6.14b y 6.15 muestran la secuencia de disolución del CuO oxidado inicialmente. Al analizar estas ecuaciones observamos que un ambiente alcalino favorece el desplazamiento de la ecuación 6.14a, al lado derecho de la reacción y por otro lado la presencia de un oxidante, ecuación 6.14b, como el hipoclorito, el cual sirve como receptor de electrones.

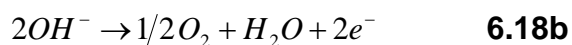




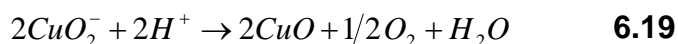
Es decir, la semi reacción 6.14a será posible solo en ambientes oxidantes por lo que la reducción del ion hipoclorito, ecuación 6.14b, posibilita la formación del HCuO_2 . La reacción 6.15 señala que en condiciones fuertemente alcalinas el ion hipoclorito no solo se consumiría en oxidar la enargita a CuO sino además en oxidar el CuO a HCuO_2 , lo cual perjudicaría la cinética de lixiviación puesto que el ion hipoclorito se estaría consumiendo en oxidar al CuO y solubizaría al cobre, lo cual va en perjuicio del proceso..

Debido a la estrechez de la región de estabilidad del HCuO_2 , gráfico 2.5, este fácilmente se solubiliza a CuO_2^- debido a las altas concentraciones de iones OH^- en que se dan estas reacciones, ecuación 6.14a.

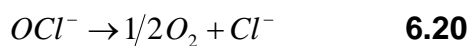
Durante las pruebas cinéticas para determinar el efecto del ion hidroxilo, se observó una tonalidad azulada y un burbujeo en la solución, especialmente cuando se evaluaron las concentraciones de 0.03 M y 0.1 M. Dicha tonalidad, característica de los iones cupratos (CuO_2^-) es explicada por medio de las ecuaciones planteadas, ecuaciones 6.14a, 6.14b y 6.15; cuya presencia ha sido tratada por Cottom y Wikley [43]. Sin embargo estos iones son inestables en medio acuoso y su inestabilidad los lleva a precipitar nuevamente como CuO, por efecto de la descomposición de los iones hidroxilo a las fuertes condiciones oxidantes en las que se desarrolla la lixiviación. Las semireacciones son apreciadas en la ecuación 6.18a y 6.18b



Por otro lado si sumamos las semi reacciones 6.18a y 6.18b encontraremos que el burbujeo apreciado durante las pruebas cinéticas, es explicado por la evolución de oxígeno $\text{O}_{2(g)}$. El efecto total de estas semi reacciones es el siguiente:



Al sumar las ecuaciones 6.15 y 6.19, obtenemos un efecto global de reacción según:



Lo cual esta en acuerdo con los resultados obtenidos y explica el burbujeo observado durante las pruebas de lixiviación con concentraciones de 0.03 M y 0.1 M de OH^- . Asimismo la tonalidad azulada, también observada a estas concentraciones de ion hidroxilo, es justificada debido a la presencia de iones cupratos CuO_2^- .

CONCLUSIONES

- La lixiviación de la enargita con hipoclorito de sodio como oxidante e hidróxido de sodio como generador del medio alcalino exhibió resultados muy favorables respecto a su cinética. Lo cual permitió corroborar la factibilidad termodinámica la cual favorecía la solubilización del As y el S contenido en la enargita quedando el Cu como un producto sólido.
- Tanto el As como el S fueron lixiviados en la forma de $\text{HAsO}_4^{2-}(\text{aq})$ y $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ respectivamente. El Cu fue oxidado a CuO el cual permaneció en el producto sólido no reaccionado lográndose una efectiva separación del As debido a que se alcanzaron porcentajes de extracción en algunos casos superiores a 95 %. La lixiviación actúa como un mecanismo de limpieza de los concentrados de enargita pues permite separar el As del Cu.
- Las condiciones óptimas para lograr la solubilización del As fueron: $[\text{OCl}^-] = 0.7 \text{ M}$, $[\text{OH}^-] = 0.003 \text{ M} - 0.01 \text{ M}$, $\text{RPM} = 700 \text{ rpm}$, $T = 18 \text{ }^\circ\text{C} - 35 \text{ }^\circ\text{C}$ y $r_0 = 44 \text{ } \mu\text{m}$. Estas condiciones permitieron lograr extracciones superiores a 90 % en tiempos relativamente cortos de 30 a 45 minutos.

- El modelo cinético que describe la velocidad de lixiviación del As contenido en la enargita esta representado por:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = K_{\text{exp}} \cdot t$$

$$K_{\text{exp}} = 239.403 [\text{rpm}]^{1.5689} \left[\frac{1}{r_o} \right]^{1.3354} [\text{OCI}^-]^{1.439} \exp(-48377/RT)$$

Donde:

α : Es la fracción de arsénico lixiviado,

t : Es el tiempo (min);

RPM : Es la velocidad de agitación

r_o : Tamaño de partículas,

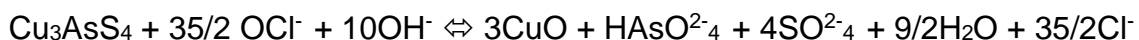
[OCI⁻] : Es la concentración del hipoclorito de sodio;

R : Es la constante;

T : Es la temperatura.

El modelo cinético determinado indica que la reacción química es la etapa controlante de la velocidad de reacción. Esto fue corroborado al determinar la energía de activación cuyo valor es 48.375 KJ/mol (11.51 Kcal/mol) , el cual esta asociado a un control de velocidad por reacción química.

- La reacción estequiométrica determinada para la lixiviación de la enargita es la siguiente:



Lo cual representa una reacción global pues como fue establecida la oxidación de la enargita se da en etapas graduales de oxidación.

- La temperatura juega un papel muy importante durante la lixiviación, por lo cual esta variable debe ser controlada debido a que es capaz de beneficiar la lixiviación, pero si no es controlada convenientemente puede perjudicarla. Temperaturas superiores a 35 °C disocian más del 15 % del ion hipoclorito.
- Cantidades excesivas en la concentración de hidróxido de sodio ($[\text{OH}^-] > 0.003 \text{ M}$) perjudican la lixiviación y propician la solubilización del CuO en la forma de complejos cupratos CuO^-_2 . Se estableció que concentraciones entre 0.003 M – 0.01 M, son las adecuadas para lixiviar convenientemente el As contenido en la enargita.

OBSERVACIONES Y RECOMENDACIONES

- La lixiviación de arsénico contenido en los concentrados de enargita empleando hipoclorito de sodio en medio alcalino constituye una manera muy conveniente de resolver el problema que ha significado por muchos años el tratamiento de este tipo de minerales y ofrece una alternativa al tratamiento piro metalúrgico del cobre arsenical convencionalmente empleado. Pues ofrece una manera rápida y simple de separar el cobre del arsénico en estados físicos distintos, sólido y líquido respectivamente. Obteniendo un producto oxidado rico en cobre desde el cual este elemento puede ser fácilmente solubilizado empleando soluciones ácidas.
- Una de las principales ventajas de la lixiviación del arsénico contenido en la enargita es que la cinética de lixiviación es muy rápida sin requerir el incremento de la temperatura de reacción ó mejor aun, el empleo de autoclaves pues la lixiviación del As se puede lograr rápidamente a condiciones ambientales.
- El estabilización del arsénico en solución obtenido como subproducto durante la lixiviación debe ser estudiada profundamente a fin de asegurar el aspecto ambiental de este proceso. La precipitación del arsénico como escorodita cristalina ofrecería buenas posibilidades para estabilizar el arsénico

lixiviado. Por lo cual investigaciones dirigidas a lograr su estabilización deberán realizarse. De no ser así, grandes cantidades de arsénico serían liberadas producto de la lixiviación con consecuencias muy graves al medio ambiente. La estabilización y disposición del arsénico tienen que ser lograda de tal forma que se pueda disponer de un proceso ambientalmente seguro.

- Por otro lado al considerar los concentrados de cobre que se producen y contienen considerables cantidades de arsénico en la forma de sulfosales tipo enargita y/o tennantita. Es posible establecer que la lixiviación del arsénico contenido en ellos empleando hipoclorito de sodio, contribuiría a mejorar los términos de venta de dichos concentrados, pues al extraer el arsénico contenido en ellos, las penalidades aplicadas sobre estos serían reducidas.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Cornelius, S., Cornelis, K., 1986. *Manual of Mineralogy*. New York, John Wiley & Sons, 3º Edición.
2. Brown, T., Rawling, J. and Richards, J., 1976. *Factors Affecting the Quality of Electrefined Cooper*. International Symposium of Cooper Extraction and Refining, Vol 1, pp. 509-523.
3. Valenzuela, A., Sanchez, M., 2002. *Manejo de Arsénico en la industria metalúrgica cobre en Chile*. In: Ibáñez J.P., Patiño, E., Véloso, X. (Eds), II Encuentro Minero Cono Sur de América. Universidad Arturo Prat, Iquique, Chile, pp II, 1-9
4. Valenzuela, A., Sanchez, M., 2002. *Manejo de Arsénico en la industria Metalúrgica; Recuperación y Neutralización*. In: Ibáñez J.P., Patiño, E., Véloso, X. (Eds), II Encuentro Minero Cono Sur de América. Universidad Arturo Prat, Iquique, Chile, pp, II, 25-35.
5. Vidal, C., Cedillo, E., 1988. *Los yacimientos de enargita alunita en el Perú*. Bol. Soc. Geo. Perú Vol. 78, 109-120
6. Nicol, M. J., 2001. *Hydrometallurgy into the next millenium*. The AusIMM Proceedings 306, 65-69
7. Koch, S., Grasselly, G., Acta Miner. Petrogr. 6 (1952) 23
8. Ehrlich, H. L., Econ. Geol. 59 (1964) 1306
9. Dutrizac, J. E., Mc Donald, J. C., *The kinetic of dissolution of enargite in acidified ferric sulfate solutions*. Can. Met. Quarterly, 11, 1972, pp 469-476.
10. Kuhn, M. C., Arbiter, N. and Kling, H., *Anaconda's Arbiter Process for Copper*, CIM Bull., 67: 62-73, 1974.
11. Van Den Steen, A., Toro, A., Reyes, F., *Eliminación de arsénico desde concentrados por tratamiento hidrometalúrgico*. Investigaciones mineras y metalúrgicas, CIMM, 1977.
12. Gajam, S. and Ragharan, S., 1983, Int. J. of Mineral Processing 10, pp 113-129
13. Lei, K. P. V., Carnahan, T. G., 1987. *Silver-catalized oxidative leaching of an arsenical copper sulfide concentrate*. Bur. Mines Rep. Invest. 9122.

14. Nodkarni, R. M., Kusick, C.L., 1988. *Hydrometallurgical removal of arsenic from copper concentrates*. In: Reddy, R. G. Hendrix, J.C., Quenau, P.B. (Eds), *Arsenic Metallurgy Fundamentals and applications*. TMS, Warrendale, PA, pp. 265-286.
15. Correia, M.I.N., Carvalho, J.R., Monhemius, A.J., 1993. *Study of the autoclave leaching of tetrahedrite concentrate*, *Miner. Eng.* 6 (11), 1117-1125.
16. Lizama, R., Schebler, R., Córdova, G., Cote, D., Bauer, D., 1995. *Lixiviation d'un concentré sulfuré aurifère par du brome électro-généré in situ et récupération du cuivre libéré par extraction liquide-liquide*. *Analisis* 23, 68-70.
17. Curreli, L., et al., 1997. *Gold Recovery enhancement from complex sulphides ores through combined bioleaching and cyanidation*. *Miner. Eng.* 10 (6), 567-576.
18. Acevedo, F., Gentina, J.C, García, N., 1998. *CO₂ Supply in the biooxidation of an enargite- pyrite gold concentrate*. *Biotechnol. Lett.* 20 (3), 257-259.
19. Wiertz, J.V., Lunar. R., Maturana, H., Escobar, B., 1999. *Bioleaching of copper and cobalt arsenic – bearing ores: a chemical and mineralogical study*. *Biohydrometallurgy and the environment toward the mining of the 21st century*, 9 (part A). 397 – 404.
20. Escobar, B., Hucnuopi, E., Wiertz, J. V., 1997. *Chemical and biological leaching of enargite*. *Biotechnol. Lett.* 19 (8), 719 – 722.
21. Balaz, P., Achimochicova, M., Bastl, Z., Ohtani. T., Sanchez, M., 2000. *Influence of mechanical activation on the alkaline leaching of enargite concentrate*. *Hydrometallurgy* 54, 205-206.
22. Welham, N. J., 2001. *Mechanochemical processing of enargite (Cu₃AsS₄)*. *Hydrometallurgy* 62, 165 – 173.
23. Herreros, O., Bolados, D., Viñals, J., 2002. *Dissolution kinetics of enargite in dilute Cl₂/Cl⁻ media*. *Hydrometallurgy* 64, 153-160.
24. Herreros, O., Quiroz, R., Bolados, D., Viñals, J., 2000. *Cinética de disolución de enargita con cloro complejo cúprico*. *Departamento de ingeniería de minas*, Universidad de Antofagasta, Antofagasta, Chile.
25. Huldrych, W. K., 1993. *Estudio comparativo de las estructuras cristalinas de la enargita – luzonita y minerales similares*. *Minería* 55, 47 – 50.

26. Pósfai, M., Buseck, P.R., 1998. *Relationships between microstructure and composition in enargite and luzonite*. American Mineralogist 83, 373 – 382.
27. Burkin A. R., 2001. *Chemical Hydrometallurgy*. Londres. Imperial College Press.
28. Pourbaix, M., 1974. *Atlas de electrochemical equilibria in aqueous solutions*. Houston, Texas, Printed by National Association of corrosion engineers, 2° edición.
29. Haung, H. H., Roine, A., *Outokumpu HSC Chemistry for windows. Chemical Reaction and equilibrium software with Extensive thermochemical, Database, version 2.0., 1994.*
30. Gupta, C. K., Mukherjee, T. K., *Hydrometallurgy in extraction processes, Volume I*. Boston, CRC Press.
31. Taggar, A. F., 1968. *Handbook of mineral dressing ores and industrial minerals T1*. Toronto, John Wiley and sons, 100 – 109.
32. Domic, E. M., 1999. *Hidrometalurgia: fundamentos, procesos y aplicaciones*. Santiago de Chile.
33. Wadsworth, M. E., Song, E., Yong, H., 1979. *Introducción a los procesos de la metalurgia extractiva*. New York, Plenum Press.
34. Bogel, A. I., 1960. *Química analítica cualitativa*. Buenos Aires, editorial Kapeluz.
35. Levenspiel, O., 1982. *Ingeniería de las reacciones químicas*. Barcelona, Editorial Reverte S.A.
36. Fernandes, L.L., Tenorio, N. R., 1999. *Lixiviación de concentrados de galena en los sistemas cloruro férrico y cloruro férrico-oxígeno*.
37. Crundwell, F. K., 1988. *The influence of the electronic structure of solids on the anodic dissolution and leaching of semiconducting sulphide minerals*. Hydrometallurgy 21, 159 – 190.
38. Hecker, C., Hernandez, L., Vogt, A., Martin, A., 1994. *Electrochemical instrumentation for the study of reactions of sulfides and metal oxides*. En Sanchez, M., A Sutulov Memorial Volume, Concepción, Universidad de Concepción, 287-298.
39. Velásquez P. et al., 2000. *SEM, EDX and EIS study of an electrochemically modified electrode surface of natural enargite (Cu₃AsS₄)*. Journal of electroanalytical Chemistry 494, 87-95.

- 40 Fornasiero D., Fullston, D., Li, C., Ralston, J., 2001. *Separation of enargite and tennantite from non-arsenic copper sulfide minerals by selective oxidation or dissolution*. International Journal of Mineral Processing 61, 109-119.
- 41 Velásquez, P., Ramos-Barrado, J. R., Cordova, R., Leinen D., 2000. *XPS Analysis of an electrochemically modified electrode surface of natural enargite*. Surface and Interface Analysis Anal 30, 149-153
- 42 Rivera, W. A. *Flotación selectiva de la enargita y la calcopirita*. Tesis de Bachiller, Universidad Nacional de Ingeniería, 2005.
- 43 Cotton, F. A-, Wilkinson, G., 1969. *Química inorgánica avanzada*. México, Ed.Limusa - Willey