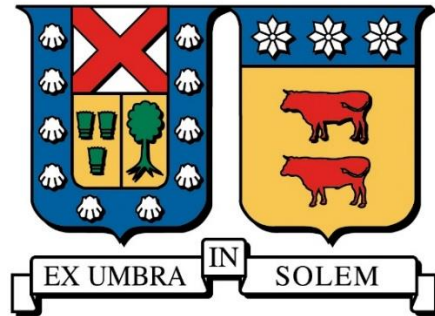


**UNIVERSIDAD TECNICA FEDERICO SANTA MARIA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA METALURGICA  
Y DE MATERIALES**



# **UNIVERSIDAD TECNICA FEDERICO SANTA MARIA**

**LIXIVIACIÓN DE ENARGITA EN PRESENCIA DE PERÓXIDO DE  
HIDRÓGENO (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) EN MEDIO ÁCIDO (HCl).**

**Proyecto de trabajo de titulación presentado en conformidad a los  
requisitos y reglamentos requeridos para obtener el título de  
Ingeniero Civil Metalúrgico.**

**Estudiante: Adam Sebastian Estay Cabrera  
Profesor: Alvaro Aracena Caipa, Dr. Eng.**

## **AGRADECIMIENTOS**

Para una etapa muy especial en mi formación y desarrollo profesional, la cual conllevo un proceso extremadamente largo y sacrificado quiero agradecer a mi familia en primer lugar, a mis padres por el apoyo incondicional y la comprensión, a mi hijo con mi polola y mis suegros por apoyarme y entregarme esa fuerza de terminar esta etapa, a mi hermano por exigirme cada vez más y a mi abuelo que siempre me pidió el famoso “cartón”.

En segundo lugar, agradezco a mi profesor guía Dr. Alvaro Aracena por el apoyo, orientación y el aliento constante para finalizar la tarea iniciada. También quisiera agradecer a compañeros, al personal docente de análisis químico y encargados del laboratorio químico de la escuela de Ingeniería Química de la PUCV por la preocupación y apoyo técnico entregado para finalizar la investigación.

Finalmente agradezco a mis profesores y compañeros de la UTFSM que participaron en mi formación académica.

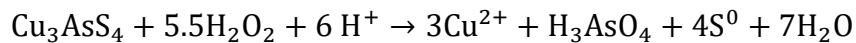
## RESUMEN

La enargita ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ), corresponde a un mineral sulfurado compuesto por un 19,1% de arsénico, 48,3% de cobre y 32,6% de azufre. Su alto contenido de arsénico lo clasifica como una impureza tóxica, ya que el  $\text{As}^{3+}$  y  $\text{As}^{5+}$  son muy solubles en el agua siendo considerado por la USEPA (Contreras, 2011) como el contaminante número uno de la lista. Este mineral es procesado por medio de una flotación y posteriormente es tratado por la vía pirometalúrgica. Sin embargo, los problemas de polución en el aire han instado a gobiernos alrededor del mundo a intensificar las regulaciones en términos de emisiones de óxidos de azufre y óxidos de arsénico a la atmósfera, dejando establecido en el Decreto Supremo 28, niveles de captura cercanos al 100%. Lo cual ha generado que se proyecte un aumento en la exportación del concentrado a un menor costo debido al alto porcentaje de As presente en él, generando pérdidas millonarias para la minería chilena. Por ello, uno de los principales objetivos que tiene la minería hoy en día, es disminuir el efecto contaminante provocado por el As liberado como gas fugitivo a la atmósfera en el proceso de tostación, proveniente de As alojado en la calcina. Por todo lo anterior, se propone un proceso alternativo para la obtención de cobre desde minerales sulfurados, como lo es la vía hidrometalúrgica, para ello se propone lixiviar la enargita con presencia de peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) y ácido clorhídrico (HCl), en donde el agente lixivante se descompone en agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) y oxígeno ( $\text{O}_2$ ), y el ácido cumple la función de mantener una zona de disolución, evitando de esta manera la contaminación gaseosa.

Para proceder con la lixiviación se realizaron diagramas de Pourbaix, los cuales fueron superpuestos unos con otros para determinar las posibles especies que participarían en la lixiviación, siendo representadas por el sistema Cu-As-S- $\text{H}_2\text{O}$ , estableciendo que las condiciones de trabajo experimentales deberían ser realizadas en un ambiente ácido y con potenciales elevados. En función de ello, se trabajó en un reactor agitado del tipo batch y se estudió el efecto que presentó la temperatura, la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y de HCl, la velocidad de agitación, la

relación sólido/sólido y el tamaño de partícula, analizando las muestras líquidas por EAA y las sólidas por DRX. Los mejores parámetros para lixiviar la enargita fueron para una partícula de monotamaño de 74 µm con una relación sólido/sólido de 1051 g/g, con una solución a 50°C y agitada a 300 rpm, con concentraciones de 0.5 M de HCl y 4.0 M de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, obteniendo extracciones de hasta 60% de Cu en 120 minutos de lixiviación.

Una vez analizados los resultados de EAA y de DRX se determinó que la reacción predominante en la lixiviación de enargita generó azufre elemental por ende la reacción que predominó fue:



Junto con ello se determinó que el peróxido de hidrógeno cumple un rol preponderante en la disolución de enargita como agente lixivante y el HCl cumplió el rol de transformar la capa de azufre elemental en una capa de azufre cristalina que permitiendo la penetración de los reactivos al mineral.

Luego el análisis cinético realizado determinó que el proceso está controlado por un proceso electroquímico de disolución de enargita, el cual estuvo representado por un modelo cinético de capa porosa, presentando un orden de reacción de 1.0 con respecto al H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, siendo el único parámetro el cual se pudo estudiar. Entregando una energía de activación igual a 55.89 kJ/mol para un rango de temperatura entre 20 a 50°C. Siendo representada por la siguiente ecuación cinética:

$$1 - 3(1 - X_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_B) = 3.53 * 10^5 e^{\frac{-55.89}{RT}} [\text{H}_2\text{O}_2]^{1.0} t$$

Estos resultados indican que la posibilidad de tratar el mineral de enargita por la vía hidrometalúrgica es totalmente viable y factible generando una alternativa económica y amigable medioambientalmente para la minería chilena y mundial.

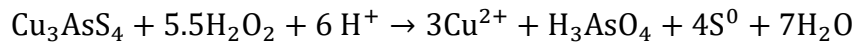
## ABSTRACT

Enargite is a sulfide mineral composed of 19.1% arsenic, 48.3% copper and 32.6% sulfur. His high arsenic content classifying it as a toxic impurity, due to  $\text{As}^{3+}$  and  $\text{As}^{5+}$  are very soluble in water, being considered by USEPA (Contreras, 2011) like the first pollutant in the list. This mineral is obtained like concentrate through a flotation process and subsequently treated through the pyrometallurgical route. However, the problems of air pollution have led governments around the world to intensify regulations in terms of emissions of sulfur and arsenic oxides into the atmosphere, leaving the levels of capture very close to 100%. This has generated an increase in the export of this concentrate, at a much lower cost due to the high percentage of As contained in it, which has generated large losses of money for the Chilean mining industry. Therefore, one of the main objectives of mining today is to reduce the polluting effect caused by the As released as fugitive gas to the atmosphere in the roasting process, coming from As housed in the calcine. For all the above, this tittle work propose an alternative process to obtain copper from sulphide minerals with arsenic throught the hydrometallurgical way using hydrogen peroxide and hydrochloric acid.

Pourbaix diagrams were made to determine the possible species that would participate in leaching, being represented by the Cu-As-S- $\text{H}_2\text{O}$  system, establishing that the experimental work conditions should be carried out in an acid environment and with high potentials. On this base, a batch stirred reactor was used to study the effect of the temperature, reactive agents' concentration, agitation speed, liquid/solid ratio and particle size, analyzing the liquid samples by EAA and solid samples by DRX.

The best parameters for leaching the enargite were for a single-size particle of 74  $\mu\text{m}$  with a solid/solid ratio of 1051 g/g, with a solution at 50° C and agitated at 300 rpm, with concentrations of 0.5 M HCl and 4.0 M of  $\text{H}_2\text{O}_2$ , obtaining extractions of up to 60% Cu in 120 minutes of leaching.

After analyzing the results, it was determined that the predominant reaction in the enargite leaching is



Together with this it was determined that hydrogen peroxide plays a preponderant role in the solution of enargite as a leaching agent and HCl fulfilled the role of transforming the elemental sulfur layer into a layer of crystalline sulfur that allows the penetration of the reactants into the mineral.

Then the kinetic analysis made determined that the process is controlled by an electrochemical process of enargite dissolution is represented by a kinetic model of porous layer, presenting a reaction order of 1.0 with respect to  $\text{H}_2\text{O}_2$ , being the only parameter in which it was possible to study. Delivering an activation energy equal to 55.89 kJ/mol for a temperature range between 20 to 50°C. Being represented by the following kinetic equation:

$$1 - 3(1 - X_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_B) = 3.53 * 10^5 e^{\frac{-55.89}{RT}} [\text{H}_2\text{O}_2]^{1.0} t$$

These results indicate that the possibility of treating the mineral of enargite by the hydrometallurgical route is totally viable and feasible generating an economical and environmentally friendly alternative for Chilean and world mining.

## GLOSARIO

CAE: Consumo de ácido estándar

$\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ : Enargita

DRX: Difracción de rayos X.

EAA: Espectroscopia de absorción atómica

$E_a$ : Energía de activación

GEA: Instituto de Geología Económica Aplicada

$\text{H}_2\text{O}_2$ : Peróxido de hidrógeno

$k_s$ : Coeficiente de transporte

$k_0$ : Constante intrínseca de reacción

$k_{app}$ : Constante aparente

$K_{eff}$ : Constante cinética efectiva

NSR: Núcleo sin reaccionar

USEPA: Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos

$\alpha: X_B$ : Fracción convertida

## INDICE

<b>CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN</b> .....	1
1.1. Hipótesis .....	6
1.2. Objetivo general .....	6
1.3. Objetivos específicos .....	6
<b>CAPITULO 2. ESTADO DEL ARTE</b> .....	7
2.1 Lixiviación de enargita en medio $O_2$ , $Cl^-$ y $Fe^{3+}$ .....	7
2.2 Lixiviación de $CuFeS_2$ con peróxido de hidrógeno .....	8
2.3 Lixiviación de otros sulfuros con peróxido de hidrógeno ( $FeS_2$ y $FeAsS$ ). .....	10
<b>CAPITULO 3. MARCO TEÓRICO</b> .....	12
3.1 Termodinámica del sistema $Cu-As-S-H_2O$ . .....	12
3.2. Mecanismo de disolución de $Cu_3AsS_4 - H_2O_2$ .....	19
3.3. Cinética heterogénea para el sistema sólido-líquido. ....	20
3.4. Modelo del núcleo sin reaccionar (NCR, siglas en inglés) .....	20
3.4.1. Difusión a través de la película líquida como etapa controlante .....	22
3.3.2. Difusión a través del sólido poroso como etapa controlante .....	24
3.3.3. Reacción química como etapa controlante .....	26
3.4. Ecuación de Arrhenius .....	28
<b>CAPITULO 4. TRABAJO EXPERIMENTAL</b> .....	29
4.1. Diseño experimental.....	29
4.2. Análisis granulométrico del mineral de enargita. ....	31
4.3. Análisis químico del mineral.....	32
4.4. Análisis de muestras sólidas .....	33
4.5. Preparación de soluciones lixiviantes.....	35
4.6. Análisis de muestras líquidas .....	36

4.7. Reactor de vidrio con 5 bocas.....	36
4.8. Procedimiento experimental.....	37
<b>CAPITULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIONES .....</b>	<b>39</b>
5.1. Zona de disolución .....	39
5.2. Efecto de velocidad de agitación.....	42
5.3. Efecto de la relación Sólido - Sólido.....	45
5.4. Efecto de la Temperatura.....	47
5.5. Efecto de la concentración del peróxido de hidrógeno.....	50
5.6. Efecto del Tamaño de partícula .....	54
5.7. Efecto de la concentración de ácido clorhídrico .....	55
5.8. Análisis de sólidos.....	62
5.9. Efecto de la concentración del ácido sulfúrico .....	65
5.10. Cinética de reacción de $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ en presencia de $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	69
5.11. Análisis cinético respecto a la temperatura.....	69
5.12. Análisis cinético respecto a la concentración de $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	73
5.13. Orden de reacción con respecto a $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	77
5.14. Análisis cinético respecto a la concentración de $\text{HCl}$ .....	80
5.15. Análisis cinético respecto al tamaño de partícula .....	80
5.16. Energía de Activación .....	81
5.17. Ecuación del modelo difusional.....	83
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>84</b>
<b>CAPITULO 6. REFERENCIA.....</b>	<b>86</b>
<b>CÁPITULO 7. ANEXOS.....</b>	<b>89</b>
A1. Diagramas Pourbaix para sistema As-S-Cu- $\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cl}^-$ a $50^\circ\text{C}$ .....	89
A.2 Protocolo de análisis químico .....	91

A.3 Cálculo de la concentración de cobre en solución.....	92
A.4 Análisis de muestras líquidas y porcentaje de extracción de Cu .....	92
A.5 Cálculo de la concentración de cobre en solución.....	93
A.6 Cálculo de constante intrínseca de reacción, $K_0$ .....	93
A.7 Ecuación de Nerst y Constante de equilibrio (K) .....	94

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1.- Costo de inversión por fundición en Chile para cumplir ley ambiental del Decreto Supremo 28 (US\$ MM) .....	2
Figura 2.- MM ton de mineral exportado por fundiciones chilenas .....	2
Figura 3.- Producción de Cu en MM Ton en el mercado local .....	3
Figura 4.- Diagrama Pourbaix a 25°C con Cu como especie principal.....	15
Figura 5.- Diagrama Pourbaix a 25°C con As como especie principal .....	16
Figura 6.- Diagrama Pourbaix a 25°C, con S como especie principal .....	16
Figura 7.- Diagrama Pourbaix a 25°C con Cl como especie de interés.....	17
Figura 8.- Esquema del modelo del núcleo sin reaccionar .....	21
Figura 9.- Esquema de transferencia de masa de una reacción sólido-liquido. ....	22
Figura 10.- Esquema de transferencia de masa de una reacción controlada por el modelo de película líquida.....	23
Figura 11.- Representación de una partícula de reactivo en la que la etapa de difusión a través de la capa porosa es la etapa controlante.....	25
Figura 12.- Representación de una partícula reactivo cuando la reacción química es la etapa controlante .....	27
Figura 13.- Análisis granulométrico del mineral de enargita.....	32
Figura 14.- Resultado DRX de mineral a lixiviar. $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ (rojo), $\text{SiO}_2$ (verde) y $\text{FeS}_2$ (azul). .....	34
Figura 15.- Esquema del equipo experimental utilizado en la lixiviación, (1) Reactor de vidrio, (2) Manta calefactora, (3) Varilla de agitación, (4) Agitador mecánico, (5) Condensador, (6) Termocupla, (7) Toma de muestras .....	37
Figura 16.- Extracción de Cu (A) y As (B) en la lixiviación de 1.0 g de $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ de monotamaño igual a 74 $\mu\text{m}$ en solución compuesta por 3.0 M de $\text{H}_2\text{O}_2$ y 0.5 M de HCl a una temperatura de 50°C y agitación de 300 rpm. ....	40
Figura 17.- Efecto de la intensidad de agitación (200, 300 y 400 rpm) en la lixiviación de 1.0 g de $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ de 74 $\mu\text{m}$ de monotamaño en una solución de 1.0 L, compuesta por 3.0 M de $\text{H}_2\text{O}_2$ y 0.5 M de HCl a una temperatura de 50°C.....	43

Figura 18.- Comportamiento del espesor ( $\delta$ ) de la capa límite de la enargita al lixiviarla por 120 minutos con diferentes intensidades de agitación, con una concentración de 3.0 M de $H_2O_2$ y 0.5 M de HCl a temperatura de 50°C. ....	45
Figura 19.- Efecto de la relación sólido-sólido en la lixiviación de 1.0 g de $Cu_3AsS_4$ de 74 $\mu m$ en solución de 315 g/g, 631 g/g, 1051 g/g y 1472 g/g compuesta por 3.0 M de $H_2O_2$ y 0.5 M de HCl a una temperatura de 50°C y agitada a 300 rpm. ....	46
Figura 20.- Efecto de la variación de temperatura (20, 30, 40, 50, 60 °C) en la lixiviación de 1.0 g de $Cu_3AsS_4$ de un monotamaño de 74 $\mu m$ den solución de 1.0 L compuesta por 3.0 M de $H_2O_2$ y 0.5 M de HCl y agitada a 300 rpm. ....	48
Figura 21.- Efecto de la concentración de $H_2O_2$ en la lixiviación de 1.0 g de $Cu_3AsS_4$ de un monotamaño igual a 74 $\mu m$ en solución compuesta por 1.0, 2.0, 3.0 y 4.0 M de $H_2O_2$ junto con 0.5 M de HCl a una temperatura de 50°C y agitación de 300 rpm. ....	51
Figura 22.- Esquema de la descomposición del $H_2O_2$ al lixiviar la $Cu_3AsS_4$ con concentraciones (A) bajas y (B) altas de $H_2O_2$ . (Cp = Capa Porosa) ....	53
Figura 23.- Efecto en la lixiviación de 1.0 g de $Cu_3AsS_4$ para monotamaños del rango de -140# +270# y -270# +400# en solución de 1.0 L compuesta por 3.0 M de $H_2O_2$ y 0.5 M de HCl a una temperatura de 50°C y agitada a 300 rpm. ....	54
Figura 24.-. Efecto de la variación de HCl con 0.25, 0.5 y 1.0 M en la lixiviación de 1.0 g de $Cu_3AsS_4$ de 74 $\mu m$ de monotamaño, en solución de 1.0 L compuesta por 3.0 M de $H_2O_2$ a una temperatura de 50°C y agitada a 300 rpm. ....	56
Figura 25.- Hipótesis sobre la influencia del ion cloruro en la lixiviación de la $Cu_3AsS_4$ . A) Primera hipótesis con formación de azufre elemental transformado a azufre cristalino discontinuo, promovido por el Cl <sup>-</sup> . B) Segunda hipótesis con formación de azufre elemental y con formación de complejos de $CuCl_2$ . ....	59
Figura 26.- Consumo de HCl por 5.0 gramos de mineral de $Cu_3AsS_4$ lixiviado en 90 minutos y 300 rpm a una temperatura ambiente. ....	62
Figura 27.- Resultado DRX de mineral lixiviado en un medio con HCl. $Cu_3AsS_4$ (rojo), $SiO_2$ (verde), $FeS_2$ (azul) y $s^0$ (amarillo). ....	63

Figura 28.- Efecto en la lixiviación con 1.0 g de $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ para partículas de 74 $\mu\text{m}$ en solución de 1.0 L con 0.5 M de $\text{H}_2\text{SO}_4$ y 0.5 M de HCl junto con 3.0 M de $\text{H}_2\text{O}_2$ a una temperatura de 50°C y agitada a 300 rpm.....	66
Figura 29.- Resultado DRX de mineral lixiviado en un medio con $\text{H}_2\text{SO}_4$ . $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ (rojo), $\text{SiO}_2$ (verde) y $\text{FeS}_2$ (azul).....	68
Figura 30.- Fracción convertida de Cu en la lixiviación de $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ con presencia de 3.0 M de $\text{H}_2\text{O}_2$ y 0.5 M de HCl con temperaturas de 20, 30, 40, 50 y 60°C. ....	70
Figura 31.- Modelo de Capa Porosa en la lixiviación de enargita en presencia de $\text{H}_2\text{O}_2$ para temperaturas de 20, 30, 40, 50 y 60°C .....	73
Figura 32.- Fracción convertida de Cu para una variación de $\text{H}_2\text{O}_2$ de 1.0 a 4.0 M .....	74
Figura 33.- Modelo de Capa Porosa en la lixiviación de enargita en presencia de $\text{H}_2\text{O}_2$ para concentraciones de 1.0, 2.0, 3.0 y 4.0 M.....	77
Figura 34.- Gráfico de $\ln [\text{H}_2\text{O}_2]$ v/s $\ln K_{\text{app}}$ .....	79
Figura 35.- Gráfico de $\ln (K_{\text{eff}})$ v/s $1000/T$ .....	82
Figura 36.- Diagrama Pourbaix a 50°C con Cu como especie principal .....	89
Figura 37.- Diagrama Pourbaix a 50°C con As como especie principal .....	90
Figura 38.- Diagrama Pourbaix a 50°C, con S como especie principal .....	90
Figura 39.- Diagrama Pourbaix a 50°C con Cl como especie de interés.....	91

## INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Reacciones químicas de estabilidad de los Diagramas de Pourbaix .....	13
Tabla 2. Datos termodinámicos de reacciones químicas de estabilidad para los Diagramas de Pourbaix .....	14
Tabla 3. Leyes (%) de los principales elementos del mineral de enargita, $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ . .....	33
Tabla 4. Características de reactivos lixiviantes.....	35
Tabla 5. Relación másica y teórica de Cu/As desde la enargita para 20 y 120 min .....	42
Tabla 6. Constante aparente y coeficiente de determinación de los modelos del núcleo sin reaccionar para las temperaturas de 20, 30, 40, 50 y 60°C. ....	71
Tabla 7. Constante aparente y coeficiente de determinación de los modelos del núcleo sin reaccionar para las concentraciones de 1.0, 2.0, 3.0 y 4.0 M de $\text{H}_2\text{O}_2$	75
Tabla 8. Datos de logaritmo natural de $K_{\text{app}}$ y $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	78
Tabla 9. Valores de $K_{\text{app}}$ , $K_{\text{eff}}$ y T para condiciones de 3.0 M $[\text{H}_2\text{O}_2]$ , 0.5 M $[\text{HCl}]$ .	82
Tabla 10. Leyes (%) de los principales elementos en el mineral de enargita, $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ .....	92

## CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN

Actualmente la minería chilena del cobre procesa menas sulfuradas por medio del tratamiento de flotación, donde se obtiene como producto concentrados de cobre que contienen principalmente calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), calcosina ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), covelina ( $\text{CuS}$ ) y pequeñas proporciones de enargita ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ), que luego son tratados por vías pirometalúrgicas, siendo sometido a un proceso de fundición a altas temperaturas, necesitando grandes cantidades de energía para su procesamiento. Para este proceso se genera la problemática del costo energético y/o la escasez de este recurso en el área minera y además la emisión a la atmósfera de grandes cantidades de contaminantes, en donde un porcentaje de estos gases es capturado y enviado a plantas de tratamiento para la producción de ácido sulfúrico. Sin embargo, los problemas de polución en el aire han instado a gobiernos alrededor del mundo a intensificar las regulaciones en términos de emisiones de óxidos de azufre y óxidos de arsénico a la atmósfera, dejando establecido en el Decreto Supremo 28, quien regula las emisiones de gases contaminantes (As,  $\text{SO}_2$  y Hg), niveles de captura cercanos al 100%, limitando con esta medida el tratamiento por la vía pirometalúrgica de fundiciones que no cumplan las exigencias ambientales, viéndose en la obligación de exportar el concentrado debido al alto costo que implica la inversión de equipos, alcanzando valores cercanos a los US\$2.000 MM de inversiones en las diferentes fundiciones del país, tal como se puede ver en la Figura 1.

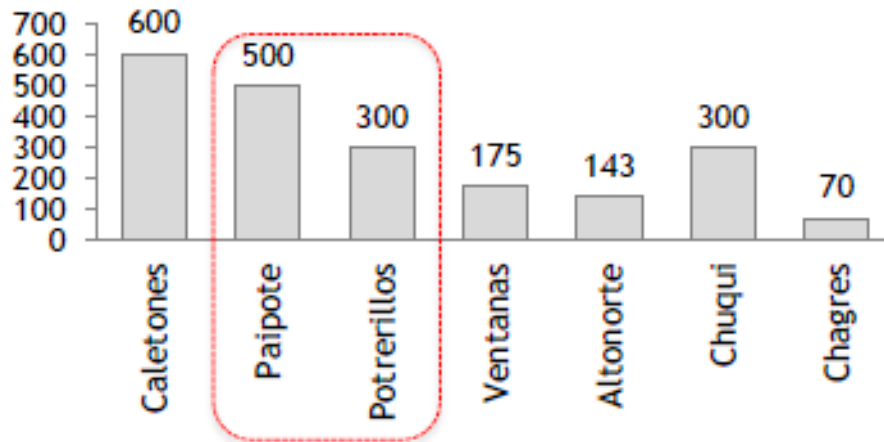


Figura 1.- Costo de inversión por fundición en Chile para cumplir ley ambiental del Decreto Supremo 28 (US\$ MM) <sup>1</sup>

Es por esta restricción medioambiental que Chile en los últimos años generó un aumento considerablemente de exportación de cobre en forma de concentrado y se proyecta que para el año 2020 la exportación de concentrados aumente hasta 4 MM Ton de mineral, como se puede observar en la Figura 2.

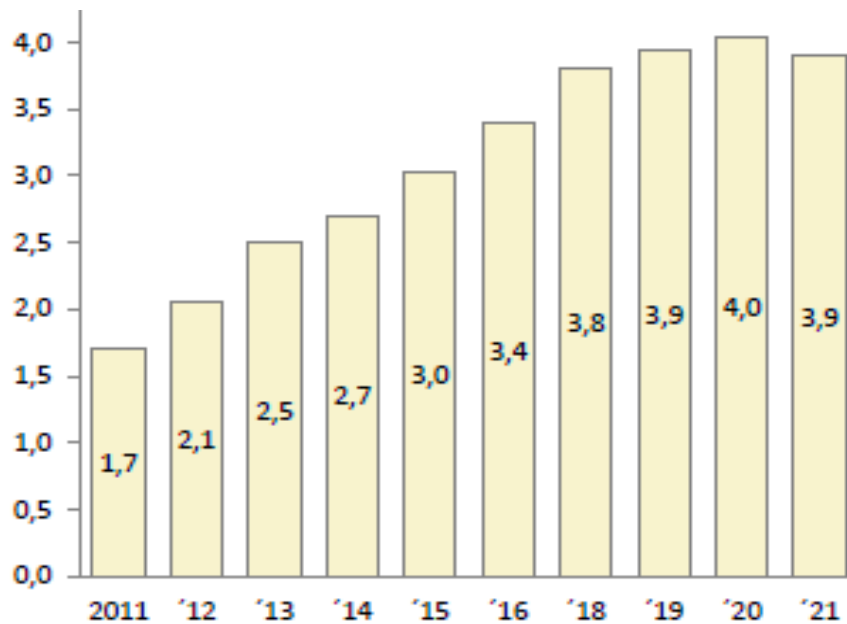


Figura 2.- MM ton de mineral exportado por fundiciones chilenas <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Fuente Innova Chile Corfo, Pucobre 2015. Tecnología Biocobre Lixiviación de concentrados

<sup>2</sup> Fuente Innova Chile Corfo, Pucobre 2015. Tecnología Biocobre. Lixiviación de concentrados

Pero un aumento sostenido de As en los sulfuros de cobre y otras impurezas en la mineralogía actual genera que los productos chilenos se vean más restringidos aún a los procesos pirometalúrgicos y esto se traducirá en mayores costos de tratamientos y dificultades de aceptación por el mercado, ya que fundiciones nacionales e internacionales no tratan concentrados con niveles de impurezas superiores al 0,5% en peso de As. Por lo anterior, se produce un concentrado que difícilmente sea exportable en el futuro, generando un exceso de concentrados en el mercado local cercanos a los 6 Mton/año (Figura 3), generando pérdidas significativas para el rubro minero y para el país.

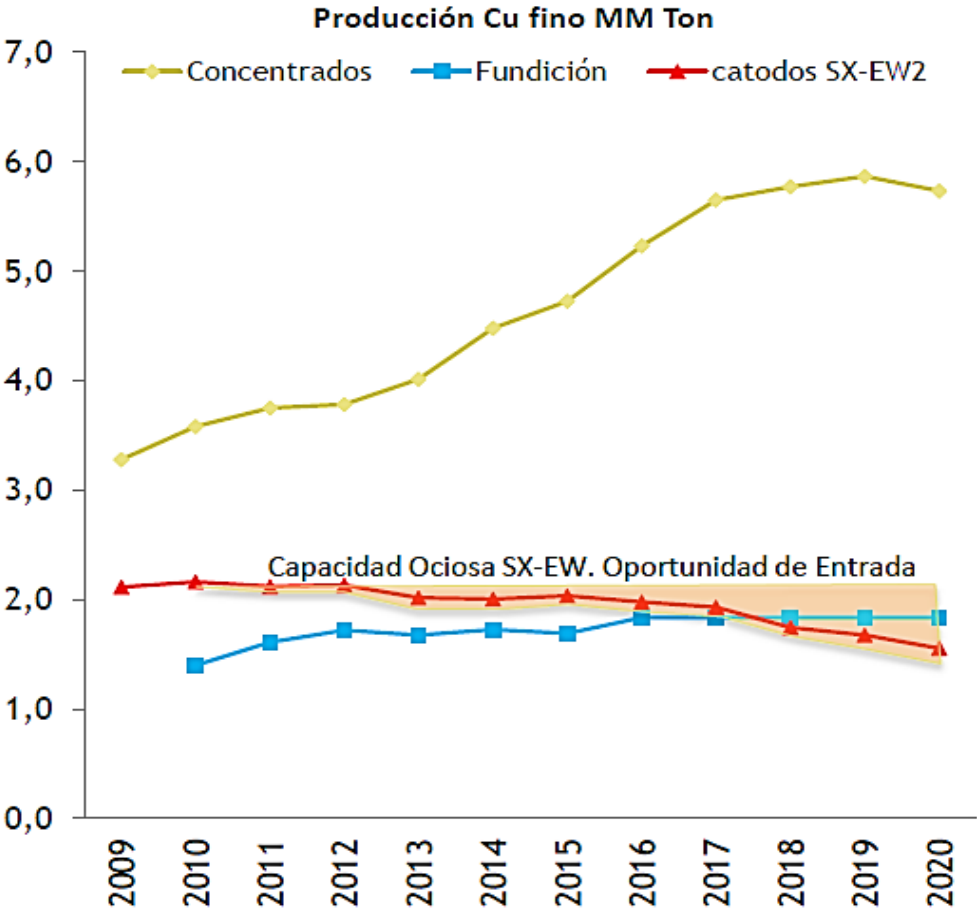


Figura 3.- Producción de Cu en MM Ton en el mercado local <sup>3</sup>

<sup>3</sup> Fuente Innova Chile Corfo, Pucobre 2015. Tecnología Biocobre Lixiviación de concentrados

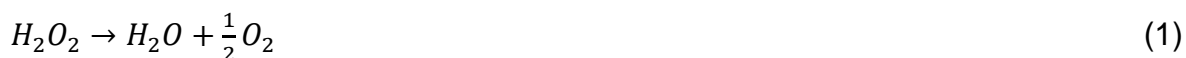
Dentro de los sulfuros de cobre contaminantes de los minerales, está la enargita ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ), mineral de aspecto típico de hábito masivo negro, el cual está compuesto por un 19,1% de arsénico, 48,3% de cobre y 32,6% de azufre. Su alto contenido de arsénico lo clasifica como una impureza tóxica, ya que el  $\text{As}^{3+}$  y  $\text{As}^{5+}$  son muy solubles en el agua siendo considerado por la USEPA (Contreras, 2011) como el contaminante número uno de la lista.

A raíz de estos efectos dañinos del arsénico, concentrados de enargita con altos contenidos de este elemento no son aptos para ser tratados por tecnología convencional según Padilla (Padilla, Rivas, & Ruiz, 2008), debiendo ser pretratados por tostación previo a la etapa de fundición. Este pretratamiento genera la eliminación del arsénico y de sulfuros oxidados desde el concentrado por medio de la volatilización a altas temperaturas, el cual es un tratamiento de elevado costo, pero no lo suficientemente eficiente para volatilizar todo el arsénico de la enargita, ya que existe arsénico que se mantiene en la calcina como compuesto no estequiométrico, siendo eliminado como gas fugitivo en los siguientes procesos, en los hornos de limpieza de escoria y en los hornos de refinación, provocando daños medioambientales y para la salud de los seres humanos, ya que son gases muy nocivos responsables de ciertas enfermedades como cáncer, problemas respiratorios, problemas dérmicos, efectos cardiovascular, colapso circulatorio, efectos renales, efectos respiratorios, entre otras (Bécar & Arancibia, 2010).

Es por ello, la importancia de estudiar el tratamiento de estos concentrados de enargita con alternativas de proceso como la vía hidrometalúrgica, en donde las temperaturas de trabajo son bajas evitando la formación de óxidos de arsénico y obteniendo arsénico estable en la solución.

El tratamiento hidrometalúrgico comprende lixiviación, extracción por solventes y electro obtención. La lixiviación, como primer paso en la secuencia de operaciones, consiste en la extracción de cobre del mineral en solución-disolución, que se acompaña de reacciones redox. La disolución de sulfuros de cobre se realiza mediante el uso de reactivos adecuados en presencia de oxidantes. En la

actualidad, se han realizado estudios por la vía hidrometalúrgica de sulfuros de cobre con ion cloruro (Cl<sup>-</sup>) o peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) y han obtenido resultados favorables y alternativas viables para enfrentar el elevado costo operacional que se genera por la vía pirometalúrgica y remediar las problemáticas de polución. En ese sentido, el peróxido de hidrógeno es considerado un muy buen agente oxidante por factores tales como; elevada capacidad oxidativa ( $E^{\circ}[\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}] = +1,78 \text{ V}$ ), alta selectividad de los minerales sulfurados y generador de una nula o mínima contaminación ambiental por ser una sustancia que al descomponerse genera como productos agua y oxígeno (ver reacción (1)). Junto a ello se añade que el trabajar en un medio clorurado permite transformar la posible capa de azufre elemental en una capa de azufre cristalino, permitiendo la difusión del oxidante (Lu, Jeffrey, & Lawson, 2000), además el medio clorurado cumple el rol de solubilizar los metales, permitiendo trabajar a temperatura moderada que es más económico, siendo vital para el perfecto funcionamiento del peróxido de hidrógeno y evitar su descomposición.



Este trabajo de título tiene como objetivo principal lixiviar mineral de Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub> con peróxido de hidrógeno en medio clorurado. Así, se obtendrá una solución enriquecida de Cu y As, disminuyendo la polución al medio ambiente.

### **1.1. Hipótesis**

Debido al alto potencial químico que presenta el peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) se podrá lixiviar la enargita ( $Cu_3AsS_4$ ) en ambiente ácido, obteniendo una extracción de 40% de cobre y una solución limpia y amigable medioambientalmente.

### **1.2. Objetivo general**

Analizar las variables que afectan la lixiviación de enargita ( $Cu_3AsS_4$ ) en medio ácido (HCl) con presencia de peróxido de hidrogeno ( $H_2O_2$ ), con la posterior obtención de parámetros cinéticos.

### **1.3. Objetivos específicos**

Se evaluarán los efectos cinéticos de las variables establecidas experimentalmente:

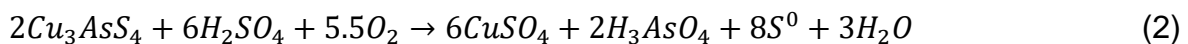
- I. Cuantificar el efecto de la velocidad de agitación en la velocidad disolución de enargita.
- II. Determinar la relación Sólido/Sólido en la disolución de enargita.
- III. Cuantificar el efecto de la temperatura sobre la velocidad de disolución de enargita.
- IV. Determinar el efecto de la concentración de peróxido de hidrogeno en la cantidad de enargita lixiviada.
- V. Analizar el efecto del tamaño de partícula en la lixiviación de enargita.
- VI. Evaluar el resultado de la variación de concentración del HCl.
- VII. Obtener el modelo y los parámetros cinéticos en la lixiviación de enargita con  $H_2O_2$ .

## CAPITULO 2. ESTADO DEL ARTE

Actualmente no se ha informado de la aplicación de peróxido de hidrógeno en la lixiviación de minerales de enargita en medio ácido y a presión ambiente. Por ello, se comentará sobre la lixiviación de enargita en un medio tal como, oxígeno (O<sub>2</sub>), cloruro (Cl<sup>-</sup>) y férrico (Fe<sup>3+</sup>). Además, sobre la información publicada en la lixiviación de CuFeS<sub>2</sub>, FeS<sub>2</sub> y FeAsS en medio H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

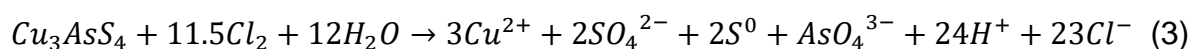
### 2.1 Lixiviación de enargita en medio O<sub>2</sub>, Cl<sup>-</sup> y Fe<sup>3+</sup>

Existe un trabajo desarrollado con enargita en solución de cloruro de sodio (NaCl) y ácido sulfúrico utilizando oxígeno como oxidante a presión atmosférica (Padilla, Girón, & Ruiz, 2005). El trabajo se desarrolló con mineral de enargita de 58 µm proveniente de la mina El Indio 4<sup>ta</sup> región de Chile. Las condiciones utilizadas fueron 420 minutos de experimento, con 2.0 g de enargita en un balón de 2.0 L con una solución de 1.0 L compuesta por 0.25 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 1.5 M de NaCl con un flujo de 0.3 L/min a una temperatura de 100°C controlada por una manta calefactora y a 1040 rpm. Se obtuvo que no existe dependencia con respecto a la velocidad de agitación o del flujo de oxígeno. Con respecto al ácido se concluyó que para concentraciones superiores a 3.0 M la disolución disminuyó considerablemente, asociándolo a una disminución de solubilidad del oxígeno en el mineral, además que la disolución de arsénico desde la enargita en solución produce gran cantidad de azufre elemental, de acuerdo con la reacción (2).

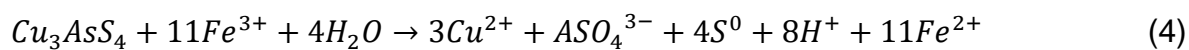


Junto con ello, se pudo observar una dependencia de primer orden respecto a los iones cloruros para la disolución del mineral, pero que decrece con un aumento en la concentración del ion. Con estos resultados se obtuvo que la disolución siguió un proceso controlado por reacción superficial y presentó una energía de activación igual a 65 KJ/mol.

Otro estudio desarrollado con enargita e ion cloruro corresponde al trabajo de Herreros (O. Herreros , R. Quiroz, M.C. Hernandez, 2002), quien lixiviaron enargita con ion cloruro generado in situ por la reacción de ácido clorhídrico e hipoclorito de sodio. El estudio se llevó a cabo con 2.1 g de concentrado de enargita de 177  $\mu\text{m}$  de diámetro promedio, en una solución de 1.2 L con 0,007 M de  $\text{Cl}_2$  a temperatura ambiente de 25°C y 450 rpm de agitación. Los resultados obtenidos fueron que el cloro influyó en la disolución de la enargita y que tanto el arsénico como el cobre de la enargita pasaron a la solución, además, obtuvo una secuencia de dos etapas y afirmó que la primera etapa se produjo en menos de 30 segundos con una cinética lineal y la segunda etapa se produjo a una velocidad menor con cinética parabólica debido a la formación de una capa de azufre que prácticamente detuvo la disolución. La energía de activación que obtuvo en cada etapa fue de 14,6 y 20,9 kJ/mol respectivamente, siendo la reacción (3) la reacción general de disolución:



Por otro lado, (Dutrizac & MacDonald, 1972) estudiaron la cinética de disolución de discos de enargita sintéticos y naturales en soluciones de sulfato férrico en el intervalo de temperatura de 60 a 95°C, con soluciones de 0.1 M de  $\text{Fe}^{3+}$  y 0.1 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Los resultados entregados fueron un aumento gradual en la disolución con el aumento de la concentración del ion férrico, pero con una concentración mayor a 0.2 M de férrico la disolución de enargita no tuvo efecto. Además, se obtuvo una energía de activación de 55.6 KJ/mol y postuló la reacción 4.



## 2.2 Lixiviación de $\text{CuFeS}_2$ con peróxido de hidrógeno

Existen variados trabajos publicados sobre la lixiviación de calcopirita con  $\text{H}_2\text{O}_2$ . En este resumen se presentará dos de los últimos trabajos relacionados al tema.

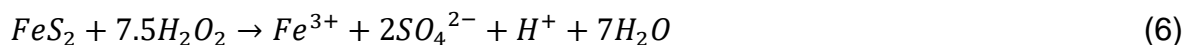
Entre los estudios realizados de la calcopirita existe una investigación sobre los mecanismos de lixiviación con ácido sulfúrico en presencia de peróxido de hidrógeno (Olubambi & Potgieter, 2009), el cual se desarrolló en dos lixivaciones continuas; la primera se realizó con ácido sulfúrico y la segunda con ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno. Se utilizaron 2.0 g de mineral con concentraciones de 1.0 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y 1.0 M de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a temperatura ambiente de  $25^\circ\text{C}$  en un matraz agitado a 160 rpm. Los resultados obtenidos determinaron que la concentración de peróxido de hidrógeno fue el principal agente oxidante de la lixiviación a diferencia del ácido sulfúrico, ya que se demostró que con una concentración de 3.0 M de peróxido de hidrógeno se obtuvo un incremento en la disolución del cobre en un 87% como máximo. En ausencia de peróxido de hidrógeno la disolución alcanzó un máximo de 7% de cobre. Efecto similar se obtuvo al aumentar la concentración de peróxido de hidrógeno con la disolución de fierro. Pero, además se observó por medio de análisis de rayos X que, al aumentar la concentración de peróxido de hidrógeno, aumentó la presencia de azufre elemental en los residuos sólidos.

Otro estudio fue desarrollado por (Agacayak, Aras, Aydogan, & Erdemoglu, 2014), ellos estudiaron la disolución de la calcopirita en medio ácido con peróxido de hidrógeno y demostraron que por esta vía se logró una cinética rápida y efectiva. Realizaron lixivaciones de 240 min, con 600 rpm y 3.0 M de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a una temperatura de  $40^\circ\text{C}$  y tamaño de partícula promedio igual  $64\ \mu\text{m}$ . Entre sus resultados obtuvieron dependencia con ciertos parámetros y entre ellos el de la concentración de peróxido de hidrógeno, el cual fue directamente proporcional con la extracción de cobre, logrando un 100% de recuperación con 3.0 M de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , además indicaron que experimentos con tiempos de 240 minutos no fueron representativos, ya que el máximo de recuperación se logró a los 90 minutos; situación similar para 2.0 M de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , indicando que el modelo cinético que predominó la disolución fue transferencia de masa. Otro de los resultados que señala fue la nula dependencia en la oxidación de calcopirita con la velocidad de agitación, junto con ello señalaron que, a una temperatura elevada sobre los  $50^\circ\text{C}$  se observó una disminución de la oxidación provocada por la descomposición del peróxido de hidrógeno.

### **2.3 Lixiviación de otros sulfuros con peróxido de hidrógeno ( $\text{FeS}_2$ y $\text{FeAsS}$ ).**

La pirita ( $\text{FeS}_2$ ) es el mineral de sulfuro más común. Se produce en una variedad de entornos geológicos y la mayoría de las veces representa una impureza que dificulta la recuperación de componentes valiosos. Los minerales de sulfuro de cobre casi siempre contienen pirita que está íntimamente intercalada con minerales de estos metales, por lo que la pirita está prácticamente presente en sus concentrados, es por ello la importancia de revisar el comportamiento frente a oxidantes como el peróxido de hidrógeno. Tal como se presentó con la calcopirita, existen variados estudios sobre pirita en los últimos años. Por ello, se presentarán dos recientes estudios sobre la lixiviación de  $\text{FeS}_2$  y  $\text{FeAsS}$  con  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Se realizó un estudio de la descomposición cinética de la pirita en presencia de peróxido, el cual fue desarrollado por P. Chirita (Chirita, 2009). Su trabajo se desarrolló en un medio ácido con pH entre 1.0 y 2.0, el cual fue regulado con HCl de 2.5 M, las temperaturas variaron entre 25 - 45°C y con 0.14 a 0.70 M de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Entre los parámetros estudiados está el efecto de la temperatura, la concentración de peróxido de hidrógeno y el ácido clorhídrico. La descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  fue medida con un medidor de gas convencional, controlado por un termostato y el cual fue capturando cada 100 mL de oxígeno liberado, con ello se determinó que la descomposición de peróxido de hidrógeno se vió doblemente catalizada con un aumento en la concentración del ion férrico acuoso y por sitios de hierro en la superficie de la pirita (ver ecuación (5)), con lo cual un pH=1.0 y con concentración de 0.35 M de  $\text{H}_2\text{O}_2$  obtuvo 3.0 mmol de  $\text{H}_2\text{O}_2$  descompuesto y con pH=2.0, manteniendo la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  se obtuvo 17.2 mmol de  $\text{H}_2\text{O}_2$  descompuesto. Junto a ello indicó que el  $\text{H}_2\text{O}_2$  consumido es menor que el  $\text{H}_2\text{O}_2$  descompuesto en la reacción principal, lo que implicó la existencia de reacciones laterales que aportan concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Además, determinó la reacción (6) como la descomposición del peróxido de hidrógeno con pirita, con una energía de activación igual a 79.5 kJ/mol.



Se realizó otra investigación de arsenopirita en presencia de peróxido de hidrógeno (Y. Ma et, al. 2014) y se señaló que el efecto del peróxido de hidrógeno es preponderante en la oxidación de arsenopirita al aumentar la conversión de ferroso a férrico en las primeras horas gracias a la reacción de Fenton (reacción (7)). Ahora bien, este efecto se vio disminuido con el tiempo, ya que la concentración de peróxido de hidrógeno disminuyó, lo que implicó una menor concentración de férrico y aumento en la concentración de ferroso. También la disminución del férrico se asoció a la precipitación de  $FeAsO_4$ , según la reacción (8). Con respecto a las concentraciones de arsénico se pudo observar que un aumento en la concentración de peróxido de hidrógeno generó un incremento en la formación de  $As^{3+}$  a  $As^{5+}$  dado que la oxidación del arsenito por peróxido de hidrógeno fue lenta, y es probable que el  $Fe^{2+}$  liberado de la arsenopirita superficial reaccionara con el peróxido de hidrógeno más rápidamente y generara un radical hidroxilo que catalizara la transformación de  $As^{3+}$  a  $As^{5+}$ . Junto a ello el As y Fe se disuelven más rápido en la arsenopirita, por lo que con mayor concentración de peróxido de hidrógeno se debió observar una mayor relación S/Fe y S/As en la solución por precipitación de  $FeAsO_4$ , pero los estudios de EDS obtuvieron que a concentraciones altas de peróxido de hidrógeno se obtuvieron relaciones menores de S/Fe y S/As en la solución, indicando una pasivación por parte del azufre en la superficie de la arsenopirita.



## CAPITULO 3. MARCO TEÓRICO

### 3.1 Termodinámica del sistema Cu-As-S-H<sub>2</sub>O.

El proceso de disolución de los minerales sulfurados corresponde a un proceso oxido-reducción, el cual es dependiente de la energía libre de Gibbs y del potencial de la solución o de la superficie del mineral, que influyen en la termodinámica de las reacciones y determinan la ocurrencia de ellas. Al mismo tiempo las reacciones oxido-reducción o redox estarán en función del pH y Eh, por medio del diagrama de Pourbaix, el cual es un diagrama de fase electroquímico para predecir la estabilidad o inestabilidad de los minerales en contacto con soluciones acuosas, pero no la velocidad de reacción.

Para la construcción del diagrama de Pourbaix, fue necesario entender que al ser un diagrama redox existen reacciones dependientes del potencial, donde participan los electrones, otras dependientes del pH, donde participan protones y otras reacciones dependientes del pH y potencial a la vez. Para ello se indicaron en la Tabla 1 las reacciones estables presentes en los diagramas de Eh-pH. Luego a partir de la ecuación de Nerst y de la constante de equilibrio de especies metálicas (Anexo A.8) se determinaron los datos termodinámicos para cada reacción involucrada con ayuda del software HSC y desde bibliografía (Safarzadeh, Miller, & Huang, 2014) se obtuvieron los datos de la enargita, siendo tabulados en la Tabla 2. Junto con ello se realizaron diagramas de Pourbaix a 25°C, los cuales fueron superpuestos unos con otros para determinar las posibles especies que participarían en la lixiviación. Para la enargita se realizaron los diagramas en función de las especies principales Cu, As y S, las cuales están representadas por el sistema Cu-As-S-H<sub>2</sub>O. La Figura 4 está representada como especie principal el Cu. La Figura 5 tiene como elemento principal el S, la Figura 6 tiene como especie principal el As y la Figura 7 para el ácido clorhídrico estará representado por el sistema Cl-H<sub>2</sub>O.

Tabla 1. Reacciones químicas de estabilidad de los Diagramas de Pourbaix

<b>Número de reacción</b>	<b>Reacciones Químicas de los Diagramas de Pourbaix</b>
1	$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu$
2	$1.5Cu_2S + H_3AsO_4 + 2H_2O \rightarrow Cu_3As + 1.5SO_4^{2-} + 7H^{+} + 4e^{-}$
3	$2CuS + 4H_2O \rightarrow Cu_2S + SO_4^{2-} + 8H^{+} + 6e^{-}$
4	$Cu_2S + 4H_2O \rightarrow 2Cu + SO_4^{2-} + 8H^{+} + 6e^{-}$
5	$Cu + H_2O \rightarrow CuO + 2H^{+} + 2e^{-}$
6	$H_2S \rightarrow HS^{-} + H^{+}$
7	$HS^{-} \rightarrow S^{2-} + H^{+}$
8	$Cu_2S + 2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow 2Cu + H_2S$
9	$Cu_2S + H^{+} + 2e^{-} \rightarrow 2Cu + HS^{-}$
10	$Cu_2S + 2e^{-} \rightarrow 2Cu + S^{2-}$
11	$H_3AsO_4 \rightarrow H_2AsO_4^{-} + H^{+}$
12	$H_2AsO_4^{-} \rightarrow HAsO_4^{2-} + H^{+}$
13	$HAsO_4^{2-} \rightarrow AsO_4^{3-} + H^{+}$
14	$H_3AsO_3 + H_2O \rightarrow H_3AsO_4 + 2e^{-} + 2H^{+}$
15	$H_3AsO_3 + 3Cu^{2+} + 9e^{-} + 3H^{+} \rightarrow Cu_3As + H_2O$
16	$H_3AsO_3 + H_2O \rightarrow H_2AsO_4^{-} + e^{-} + 3H^{+}$
17	$3CuO + 4H^{+} + 2HAsO_4^{2-} \rightarrow Cu_3(AsO_4)_2 + 3H_2O$
18	$3Cu^{2+} + 2HAsO_4^{2-} \rightarrow Cu_3(AsO_4)_2 + 2H^{+}$
19	$Cu_3AsS_4 + 20H_2O \rightarrow 3Cu^{2+} + 4SO_4^{2-} + H_3AsO_4 + 35e^{-} + 37H^{+}$
20	$2Cu_3AsS_4 + 28H_2O \rightarrow 3Cu_2S + 5SO_4^{2-} + 2H_3AsO_4 + 40e^{-} + 50H^{+}$
21	$Cu_3AsS_4 + 8H_2O \rightarrow 3CuS + SO_4^{2-} + HAsO_4^{2-} + 11e^{-} + 15H^{+}$

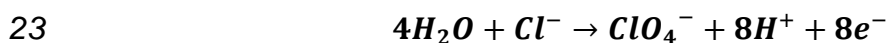
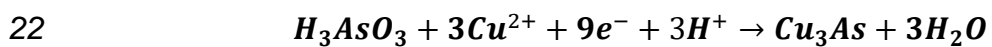


Tabla 2. Datos termodinámicos de reacciones químicas de estabilidad para los Diagramas de Pourbaix

Número de reacción	$E^\circ$ [V]	Log (K)	pH	$E$ [V]
1	0.337			0.337
2	-0.624			-0.624 - 0.1 pH
3	-0.400			-0.400 - 0.079 pH
4	-0.502			-0.502 - 0.079 pH
5	-0.566			-0.566 - 0.059 pH
6		-7.023	7.023	
7		-12.884	12.884	
8	-0.304			-0.304 - 0.029 pH
9	-0.5012			-0.512 - 0.029 pH
10	-0.893			-0.893
11		-2.258	2.258	
12		-6.772	6.772	
13		-11.604	11.604	
14	-0.574			-0.574 - 0.059 pH
15	0.322			0.322 - 0.177 pH
16	0.641			0.641 - 0.177 pH
17		37.554	9.388	

18		14.414	-7.207
19	-0.406		-0.406 - 0.062 pH
20	-0.385		-0.385 - 0.073 pH
21	-0.421		-0.421 - 0.080 pH
22	0.322		0.322 - 0.019 pH
23	-1.390		-1.390 - 0.059 pH

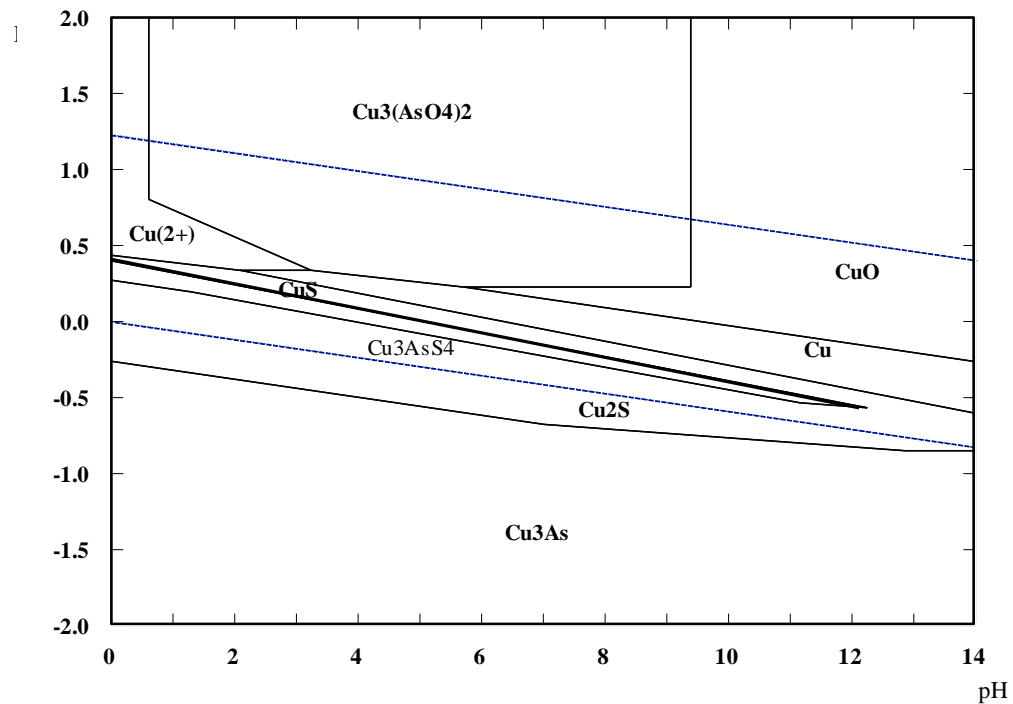


Figura 4.- Diagrama Pourbaix a 25°C con Cu como especie principal

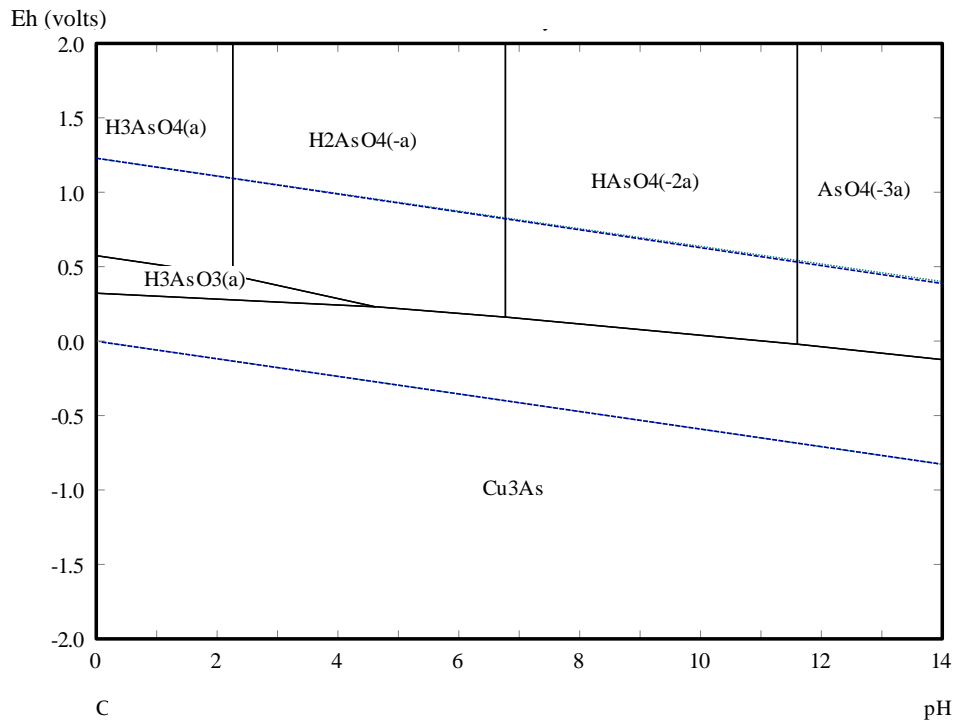


Figura 5.- Diagrama Pourbaix a 25°C con As como especie principal

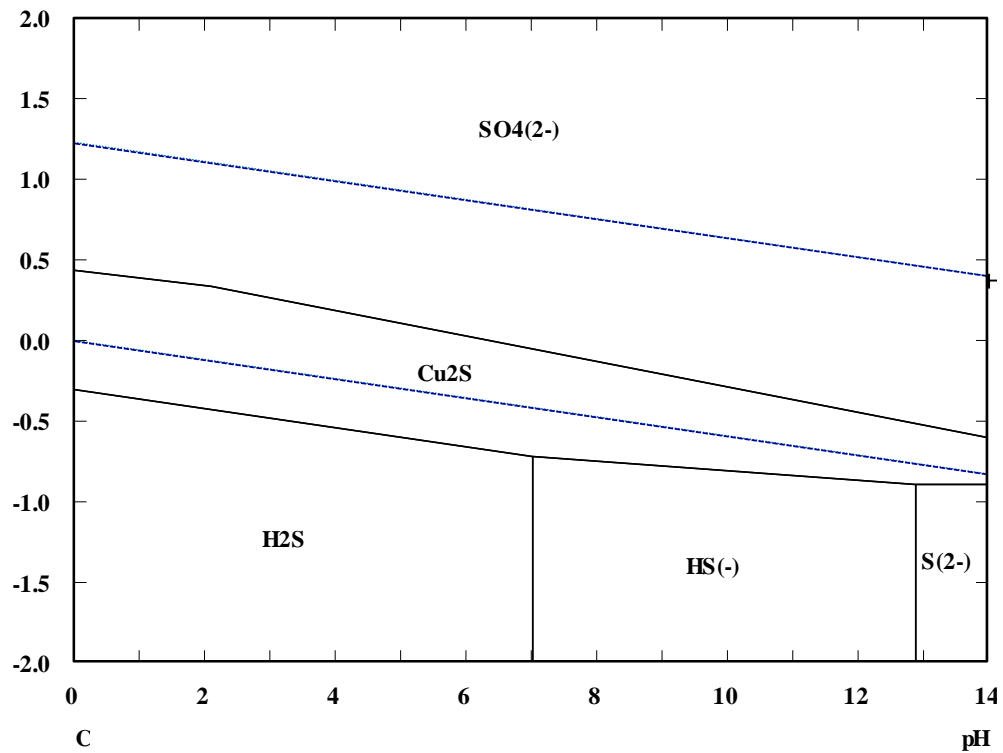


Figura 6.- Diagrama Pourbaix a 25°C, con S como especie principal

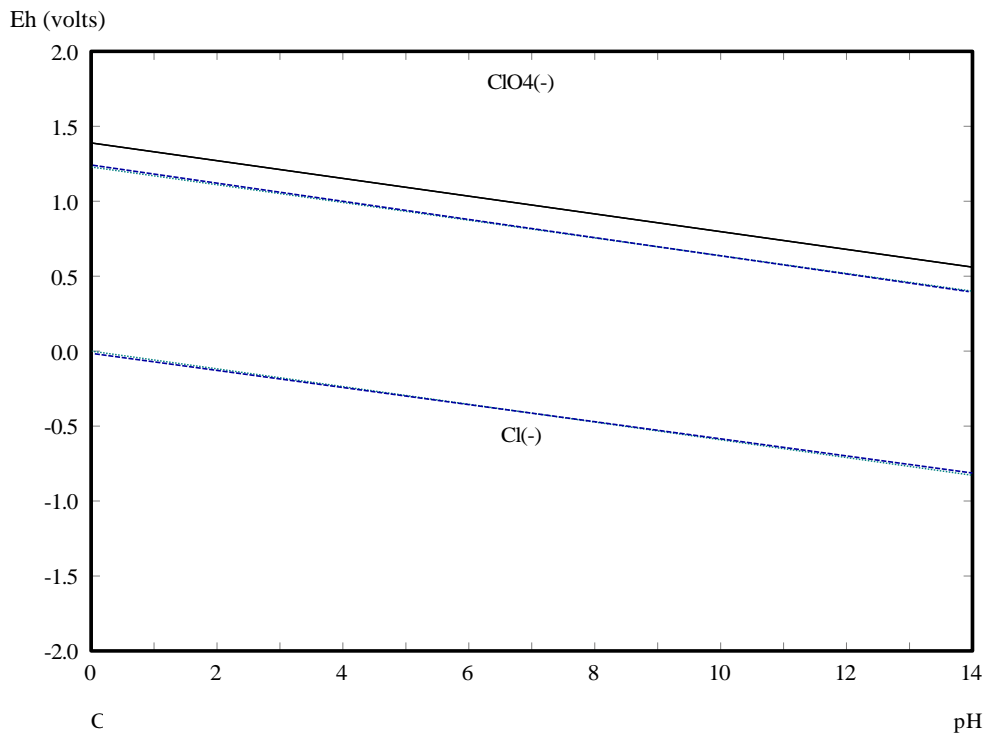


Figura 7.- Diagrama Pourbaix a 25°C con Cl como especie de interés.

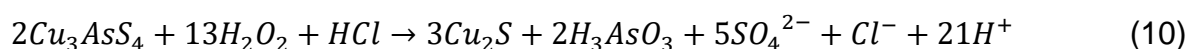
En función de las condiciones de extremo acidez en donde se trabajará, se puede observar en la Figura 4 que en el gráfico de Pourbaix gran parte de la zona oxidativa y estable del agua existe la amplia presencia del ion cúprico ( $\text{Cu}^{2+}$ ), para lo cual es recomendable trabajar con un potencial superior a los 0.5 V que asegure la formación de este ion, pero si el pH aumenta se genera metaarseniato cúprico ( $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ ), junto con ello con un potencial inferior se puede generar arseniuro cuproso ( $\text{Cu}_3\text{As}$ ) en mayor medida y también sulfuros de cobre como sulfuro cuproso ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), sulfuro cúprico ( $\text{CuS}$ ) y enargita ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ) en menor medida. En la Figura 5, se puede observar nuevamente para un rango de pH ácido y con un potencial elevado (mayor a 0.5 V), la presencia de una zona estable correspondiente a la especie de ácido arsénico ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ), la cual genera una nueva especie llamada ácido arsenioso ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ) al disminuir el voltaje, correspondiente a una pequeña zona, y luego si se trabaja en la zona más reductora del gráfico se genera la formación de arseniuro cuproso ( $\text{Cu}_3\text{As}$ ) en una zona muy estable. En la Figura 6, se pudo observar que en la zona recomendada para trabajar existe la presencia de sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), en una zona bastante amplia y estable, luego al disminuir el voltaje

se observan nuevas especies como sulfuro cuproso ( $Cu_2S$ ) y ácido sulfhídrico ( $H_2S$ ) en una zona más reductora del gráfico. Luego, analizando el gráfico de la Figura 7, se puede observar la presencia de una zona bastante amplia que representa la totalidad de la zona de estabilidad del agua para la zona ácida y básica del diagrama, correspondiente al ion de cloruro ( $Cl^-$ ), y para potenciales muy elevados, superiores a 1.4 V existe la presencia de perclorato ( $ClO_4^-$ ).

Cabe destacar que los diagramas fueron realizados para temperatura ambiente de 25°C, temperatura que es inferior a 50°C que se trabajará en las lixiviaciones, pero que no es un factor para considerar, ya que la formación de estas especies no es dependiente de la temperatura generando resultados similares para ambas temperaturas (ver Anexos A.1 Figura 36, 37, 38 y 39).

Luego con la ayuda de estos diagramas se postuló las posibles especies presentes en la solución de lixiviación superponiéndolos y enfocándose en la zona oxidativa y ácida de ellos, en función de las condiciones que generan el pH del peróxido de hidrógeno y del ácido clorhídrico, las cuales son muy ácidas, incluso inferiores a pH=1.0, y con potenciales superiores a los 0.5 V, que es lo recomendado para evitar la formación de sulfuros asegurando la formación de cuproso, ácido arsénico, sulfato y cloruro. Ahora bien, con los anteriores resultados se obtuvieron reacciones similares a los obtenidos por Herreros (O. Herreros, R. Quiroz, M.C. Hernandez, 2002) en su trabajo de lixiviación de enargita con cloruro (reacción 3).

Para la disolución de enargita en medio ácido con presencia de peróxido de hidrógeno se postuló la reacción 9, como reacción general, la cual está en función de las especies nombradas anteriormente en los diagramas de Pourbaix para zonas oxidantes y de pH<1. De igual forma se postula la reacción 10, como reacción general de la disolución de enargita para condiciones de trabajo que presenten un pH>1 y un voltaje elevado.



### 3.2. Mecanismo de disolución de $\text{Cu}_3\text{AsS}_4 - \text{H}_2\text{O}_2$

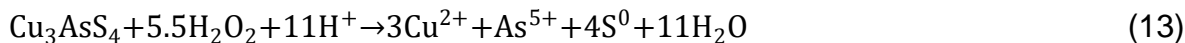
El mecanismo de disolución de la enargita lixiviado con peróxido de hidrógeno se determinó en función de la disolución electroquímica de la enargita (ecuación 11). Este proceso libera los iones metálicos y forma sulfuro elemental.



Luego el proceso anódico esta complementado por la reducción del peróxido de hidrógeno (ecuación 12), la cual corresponde a la semireacción de descomposición del peróxido de hidrógeno en medio ácido destacando su elevado potencial de oxidación  $E^\circ = 1.77\text{V}$ .



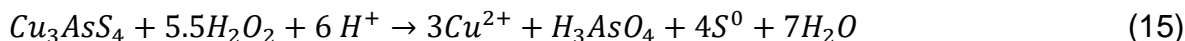
Esta ecuación 12 al continuar con el mecanismo y unirla con la ecuación 11 se obtiene una ecuación general (ecuación 13).



Luego por efecto del arseniato en una solución acuosa se obtiene la oxidación del arsénico (ecuación 14).



De esta forma continua el mecanismo de reacción y al unir la ecuación 13 con la ecuación 14 se obtiene una posible ecuación general de disolución de la enargita con peróxido de hidrógeno representada por la ecuación 15.



### **3.3. Cinética heterogénea para el sistema sólido-líquido.**

El sistema estudiado está compuesto por dos fases, sólido y líquido, generando una reacción del tipo heterogénea. En la reacción heterogénea la velocidad de reacción dependerá de la superficie de contacto entre ambas fases, siendo mayor cuanto mayor sea el estado de división. La presencia de un sistema heterogéneo sólido-líquido provoca que la reacción química se desarrolle en el límite de ambas fases, específicamente en la superficie del sólido, generando que el sólido se disuelva aumentando la concentración de éste en la solución y por ende disminuyendo la concentración del reactivo en la superficie del sólido, generando por consecuencia un fenómeno de difusión entre reactivos y productos a través del líquido. Para ellos existen diferentes modelos que representan este proceso.

### **3.4. Modelo del núcleo sin reaccionar (NCR, siglas en inglés)**

Los procesos acuosos como lo es la lixiviación se basan principalmente en lo establecido por este modelo, el cual indica que la reacción tiene lugar primero en la superficie exterior de la partícula sólida, disolviendo la partícula y desplazando la zona de reacción al interior de la partícula, dejando atrás el material completamente convertido en una capa porosa. Por lo que en un tiempo cero la concentración que rodea al sólido es igual a la concentración del medio, pero a medida que se genera la reacción va disminuyendo la concentración del reactivo en la superficie del sólido, provocando la difusión del reactivo por la capa porosa, desde el seno de la solución hasta la nueva superficie de la partícula. Este fenómeno se esquematiza en la Figura 8.

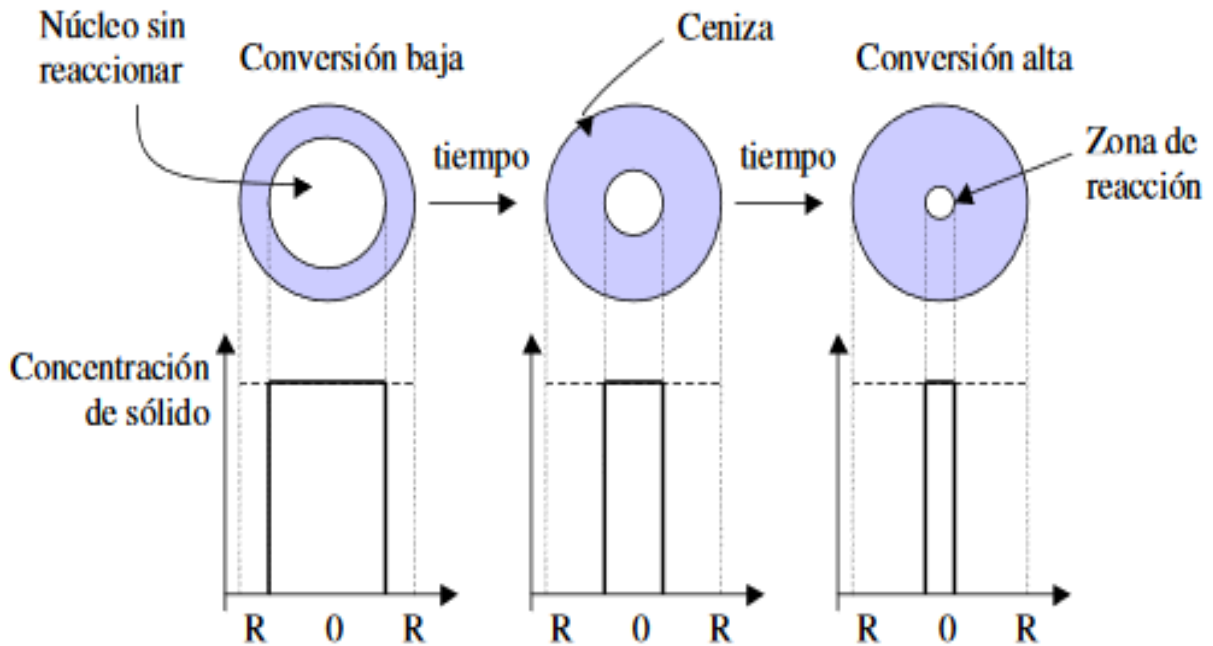


Figura 8.- Esquema del modelo del núcleo sin reaccionar

Este modelo cinético de núcleo sin reaccionar se representa en cinco etapas en serie, representado por la Figura 9.

- 1° Transferencia externa de materia del reactante procedente de la fase líquida hasta la superficie del sólido a través de la película líquido-sólido.
- 2° Difusión del reactante de la fase líquida a través de la capa porosa.
- 3° Reacción química del reactante de la fase líquida con el sólido en la superficie del núcleo sin reaccionar.
- 4° Difusión del producto líquido a través de la capa porosa para alcanzar la interfase líquido-sólido.
- 5° Transferencia externa de materia del producto o productos líquidos desde la superficie del sólido hasta el exterior a través de la interfase líquido-sólido.

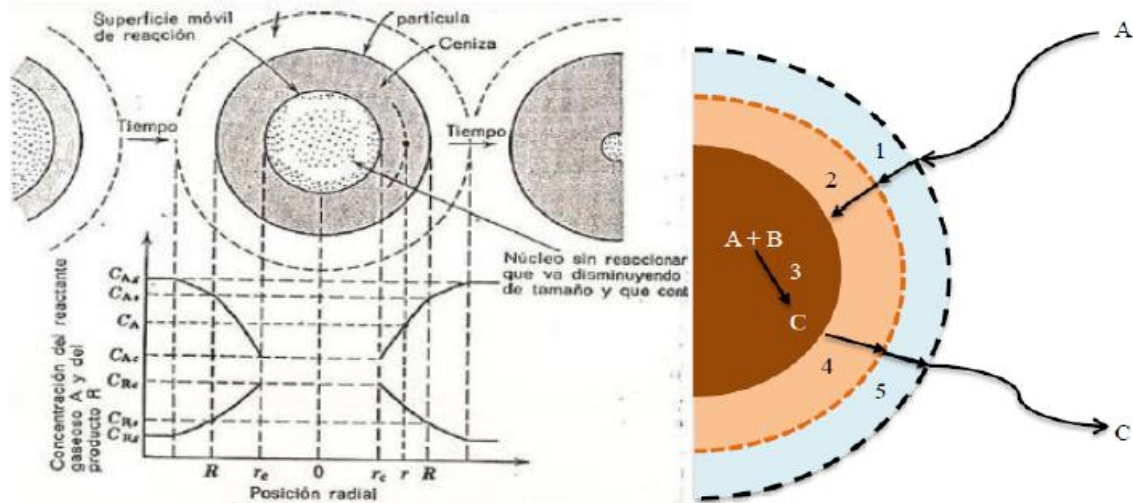


Figura 9.- Esquema de transferencia de masa de una reacción sólido-líquido.

Los siguientes puntos indicaran los tres tipos que componen a los modelos del NSR que controlan la disolución de sulfuros de cobre, para enseguida dar una descripción detallada del modelo en cuestión. Estos modelos corresponden a:

- Difusión a través de la película líquida como etapa controlante.
- Difusión a través del sólido poroso como etapa controlante.
- Reacción química como etapa controlante.

### 3.4.1. Difusión a través de la película líquida como etapa controlante

Este modelo considera que en el proceso de lixiviación la disolución del mineral está controlada por la película líquida. Este modelo tiene como característica una cinética de difusión menor a los otros modelos de capa porosa o reacción química y además indica que tanto la superficie exterior del sólido como la concentración del reactivo en la superficie de la película líquida permanecen constantes. Lo anterior se muestra en la Figura 10.

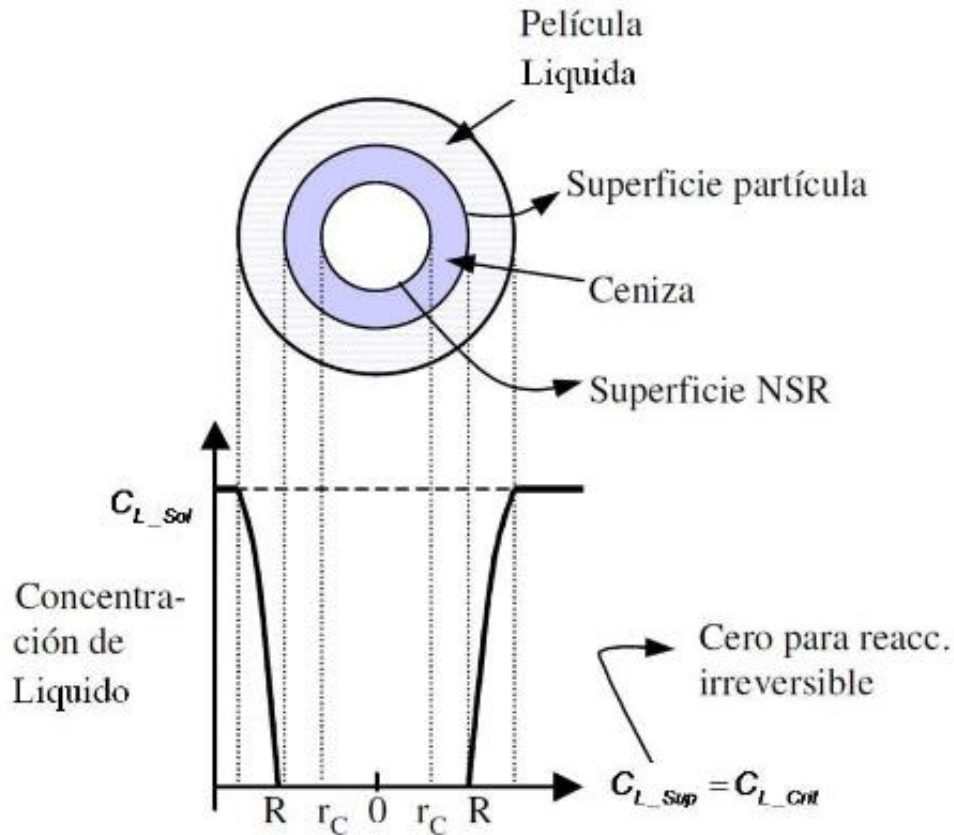


Figura 10.- Esquema de transferencia de masa de una reacción controlada por el modelo de película líquida

La velocidad en que se transporta el reactivo químico a través de la película líquida debe ser la misma a la que se consume el reactivo A por unidad de área  $4\pi r^2$ , debido a la ley de conservación de la materia.

$$\frac{b}{4\pi r^2} \frac{\delta[A]}{dt} = -\frac{b}{a} k_s ([A]_1 - [A]_s) \quad (16)$$

En donde:

$k_s$ : Coeficiente de transporte.

$[A]_1$ : Concentración de A en la solución, M.

$[A]_s$ : Concentración de A en la superficie de la partícula, M.

$r$ : Radio inicial de la partícula,  $\mu\text{m}$ .

$a$ : Coeficiente estequiométrico del reactivo A.

$b$ : Coeficiente estequiométrico del reactivo B.

Además, la cantidad de mineral que ha reaccionado, correspondiente a la fracción convertida estará en función del radio de partícula de acuerdo con la expresión de la reacción (17).

$$1 - X_B = \frac{V_r}{V_R} = \frac{r^3}{R^3} \quad (17)$$

En donde:

$X_B$ : Fracción convertida.

$V_r$ : Volumen de la partícula a tiempo  $t$ ,  $\text{cm}^3$ .

$V_R$ : Volumen de la partícula a tiempo cero,  $\text{cm}^3$ .

$r$ : Radio de la partícula a tiempo  $t$ ,  $\mu\text{m}$ .

Otra alternativa de obtener la fracción convertida es multiplicando la constante aparente  $k_{app}$ , por el tiempo  $t$ , de acuerdo con la siguiente ecuación (18).

$$X_B = k_{app}t \quad (18)$$

### 3.3.2. Difusión a través del sólido poroso como etapa controlante

En este modelo la etapa que controla el proceso de disolución del mineral corresponde a la capa porosa, en donde su cinética es más lenta que la de los otros modelos a consecuencia de que la difusión del agente lixivante por la capa porosa necesita de un tiempo mayor al que necesita la difusión por la capa líquida y mayor al de reacción química. En la siguiente Figura 11 se puede observar el esquema del comportamiento del modelo:

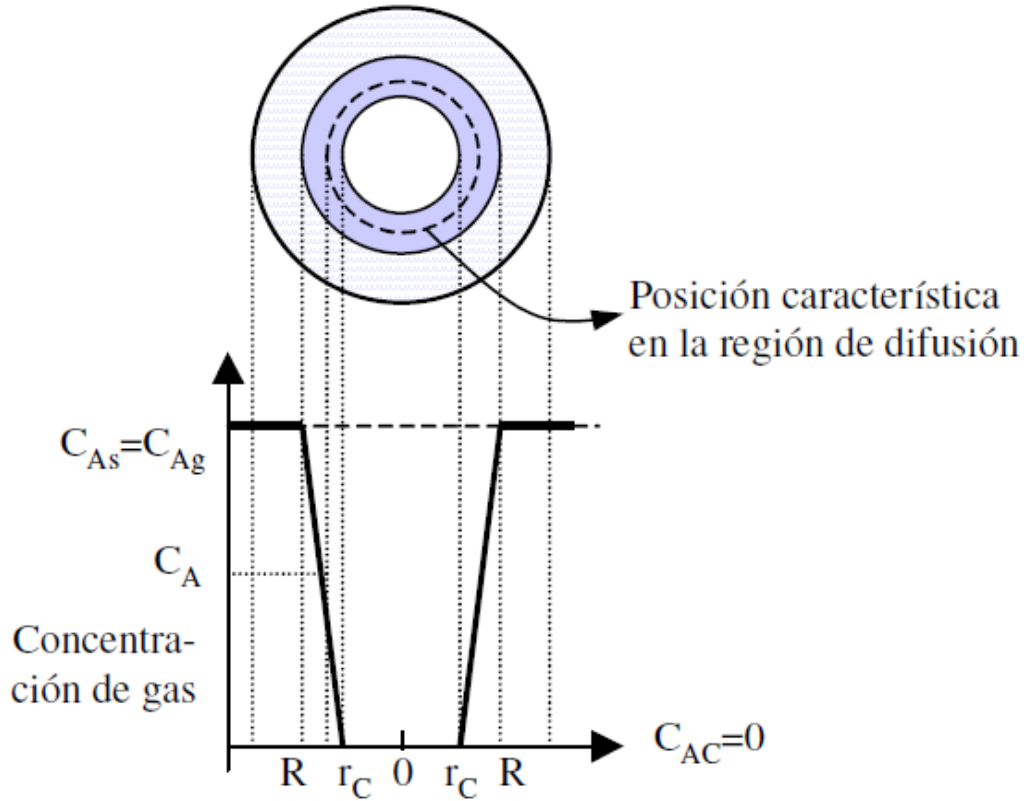


Figura 11.- Representación de una partícula de reactivo en la que la etapa de difusión a través de la capa porosa es la etapa controlante.

Este modelo es analizado en función del tiempo de disolución del mineral y del radio de la partícula, y para ello considera dos etapas. La primera etapa considera sólo la velocidad de difusión del reactivo A desde la superficie original de la partícula con radio R hasta la superficie de reacción de radio r (r permanece constante), utilizando una relación entre las concentraciones y la velocidad de transporte en la capa porosa, tal como se expresa en la ecuación 19.

$$\frac{1}{4\pi r^2 a} \frac{\delta[A]}{dt} = D_e \frac{dC_A}{dr} \quad (19)$$

$D_e$  : Coeficiente de transporte

$C_A$  : Concentración de A en la solución. M

La segunda etapa del modelo relaciona la velocidad de disolución del reactivo A con la velocidad en que varía el radio r de la partícula sólida, de acuerdo con la expresión 20.

$$\frac{1}{a} \frac{\delta[A]}{dt} = \frac{4\pi r^2 \rho_B}{b} \frac{dr}{dt} \quad (20)$$

En donde:

$\rho_B$ : Densidad molar del reactivo B g/cm<sup>3</sup>

Por lo tanto, al unir la ecuación de la primera con la segunda etapa obtenemos una ecuación 21, que corresponde al modelo de la capa porosa, la cual relaciona el tiempo con la fracción convertida de la partícula:

$$1 - 3(1 - X_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_B) = K_{app}t \quad (21)$$

### 3.3.3. Reacción química como etapa controlante

En este modelo la etapa que controla la disolución del mineral corresponde a la reacción química. Ello indica que la difusión externa y la interna a través de la capa de porosa formada son muy rápida, pero también implica que no existe difusión interna a través del núcleo sin reaccionar. El esquema de su comportamiento se puede observar en la Figura 12.

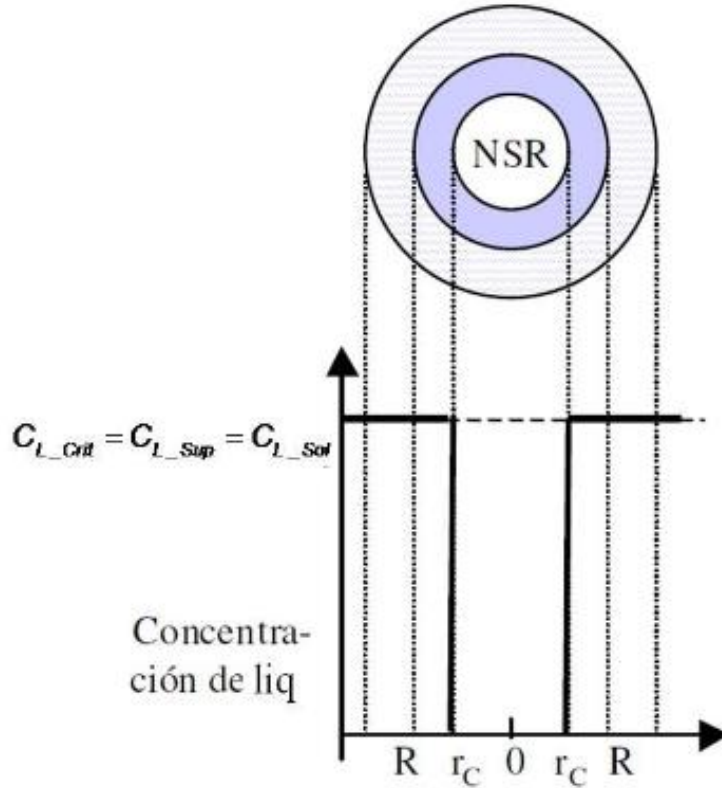


Figura 12.- Representación de una partícula reactivo cuando la reacción química es la etapa controlante

Además, este modelo considera que la velocidad con la cual se consume el reactivo A debe ser igual a la velocidad a la que se consume el reactivo B, por unidad de superficie, debido a la conservación de la materia. Lo cual, queda representado en la ecuación 22.

$$\frac{1}{4\pi r^2 a} \frac{\delta[A]}{dt} = \frac{1}{4\pi r^2 b} \frac{\delta[B]}{dt} \quad (22)$$

Por lo tanto, en función de la ecuación 22 se pudo obtener la siguiente expresión (ecuación 23) que relaciona la fracción convertida con el tiempo.

$$1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}} = K_{app} t \quad (23)$$

### 3.4. Ecuación de Arrhenius

La ecuación de Arrhenius relaciona la constante de velocidad con la temperatura, para una determinada reacción química, estableciendo que:

$$K_{app} = K_o e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (24)$$

En donde:

$K_o$ : Factor de colisiones entre moléculas o átomos.

$E_a$ : Energía de activación, KJ/mol.

$R$ : Constante universal de los gases, 8.314 J/°K mol.

$T$ : Temperatura absoluta, °K.

Al linealizar la ecuación de Arrhenius (ecuación 24) en función de la constante aparente, ésta representará a la ecuación de la recta, donde la pendiente estará dada por  $E_a/R$  de acuerdo con la ecuación 25.

$$\ln (K_{app}) = \ln (K_o) - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad (25)$$

## **CAPITULO 4. TRABAJO EXPERIMENTAL**

El trabajo de título está compuesto de diversos procedimientos experimentales para cumplir con los objetivos planteados. Estos procedimientos se clasifican en diseño experimental, análisis granulométrico de mineral enargita, análisis de muestras líquidas, análisis químico del mineral, análisis de muestras sólidas, preparación de soluciones lixiviantes, reactor de vidrio y procedimiento experimental.

### **4.1. Diseño experimental**

El procedimiento del diseño experimental tiene como enfoque determinar las variables que afectan en la disolución de enargita. Para determinar estas variables fue necesario desarrollar un estudio bibliográfico extendido, en función de la disolución de los minerales sulfurados y los parámetros utilizados en sus trabajos experimentales. El resultado de este estudio llevó a cabo la conclusión de que los parámetros que influyen en la disolución del concentrado corresponden a la temperatura, concentración de reactivos, velocidad de agitación, diámetro de partícula y relación sólido/sólido. Para ello fue necesario obtener resultados representativos de los experimentos realizados en función de los parámetros, y por ello se desarrolló un diseño factorial tradicional, en el que el número del nivel de cada variable se elevó por la cantidad de variables en estudio, con lo cual, el número de pruebas que se deberían desarrollar, considerando tres niveles y 6 variables, son 729 ( $3^6=729$ ) pruebas. Considerando que la investigación corresponde a un trabajo de título, es poco viable desarrollar tal cantidad de pruebas, debido a que el tiempo en que tardaría la investigación sería demasiado elevado, junto con el alto costo económico que conlleva. Por lo tanto, se disminuyó el número de pruebas a realizar estableciendo rangos de parámetros similares a los utilizados en publicaciones anteriores para cada variable, que garantizaran resultados eficientes en la recuperación. Los rangos utilizados fueron 1.0 a 4.0 M de  $H_2O_2$ , 0.25 a 1.0 M de HCl, 20°C a 60°C de temperatura y 200 a 400 rpm de velocidad de agitación, sumando un total de 48 experimentos.

Para la variable temperatura, se analizaron dos puntos bibliográficos relevantes. El primero se consideró para lograr los objetivos planteados y establece que la disolución de la partícula está en función de la temperatura y que presentan un comportamiento directamente proporcional (Padilla et al., 2005), tomando en cuenta esta dependencia se consideró que la temperatura debe ser sobre la temperatura ambiente, es decir sobre 25°C. El segundo punto que se consideró es la nula posibilidad de trabajar a temperaturas superiores a los 70°C, a causa de que el peróxido de hidrógeno se descompone a una temperatura superior a está (Aracena, Azocar, Ibáñez, & Jerez, 2019), disminuyendo el efecto oxidante en la disolución.

Los rangos que se utilizaron para las concentraciones de reactivos están en función de la bibliografía de minerales sulfurados. Para el peróxido de hidrógeno, se obtuvo que a concentraciones inferiores de 1.0 M las recuperaciones resultan bajas, a consecuencia de una dependencia en la recuperación con el peróxido de hidrógeno (Aydoğan, Erdemoğlu, Uçar, & Aras, 2007) y además, para concentraciones superiores de 4.0 M el efecto oxidativo disminuye (Antonijević, Dimitrijević, & Janković, 1997) y (Mahajan, Misra, Zhong, & Fuerstenau, 2007), por lo tanto, el rango ideal para trabajar fue de 1.0 – 4.0 M de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Con respecto al rango de concentración de ácido clorhídrico, está replicó condiciones similares de publicaciones, en donde se trabajó con concentraciones bajas, haciendo referencia que el medio ácido sólo cumple la función de estabilizar el peróxido de hidrógeno y además con concentraciones mayores de 0.5 M de HCl no se observó un aumento en la disolución del mineral (Antonijević et al., 1997), (Cheng & Lawson, 1991a), (Cheng & Lawson, 1991b) y (Lu et al., 2000).

Para el rango de agitación se decidió mantener un rango entre 200 a 400 rpm, debido a que en publicaciones anteriores con velocidades bajo a 200 rpm las partículas no estuvieron completamente en suspensión (Lu et. al 2000) y otros estudios afirman que a altas revoluciones sobre 500 rpm la extracción disminuiría por descomposición del peróxido de hidrógeno (Antonijević et al., 1997) o porque se impide la interacción del peróxido de hidrógeno con el mineral, generado por adsorción de burbujas de oxígeno en el mineral (Adebayo, Ipinmoroti, & Ajayi, 2003).

El diámetro de partícula se determinó acogiéndose a la disponibilidad de monotamaños del mineral en el laboratorio, en donde los monotamaños que se disponen corresponden a 43 y 74  $\mu\text{m}$ .

La relación sólido/sólido se definió en función de la disponibilidad de concentrado disponible en el laboratorio y el volumen de solución permitido por el equipo de lixiviación, para evitar el rebalse de la solución desde el reactor. El rango de relación fue de 315 g/g, 631 g/g, 1051 g/g y 1472 g/g en 1051 g/g.

#### **4.2. Análisis granulométrico del mineral de enargita.**

El mineral de enargita con el que se trabajó fue obtenido por medio del desprendimiento de cristales de enargita desde una roca mineralizada, los cuales presentaban un tamaño superior a los 2.5 plg, por ende, fue necesario realizar una conminución previa al desarrollo de las pruebas de lixiviación. Esta conminución tenía la finalidad de obtener partículas con  $P_{80}$  inferior a los 90  $\mu\text{m}$  y lograr con ello mayor área superficial obteniendo extracciones elevadas. Para ello se realizó un análisis de perfil granulométrico del material a utilizar, mostrado en la Figura 13.

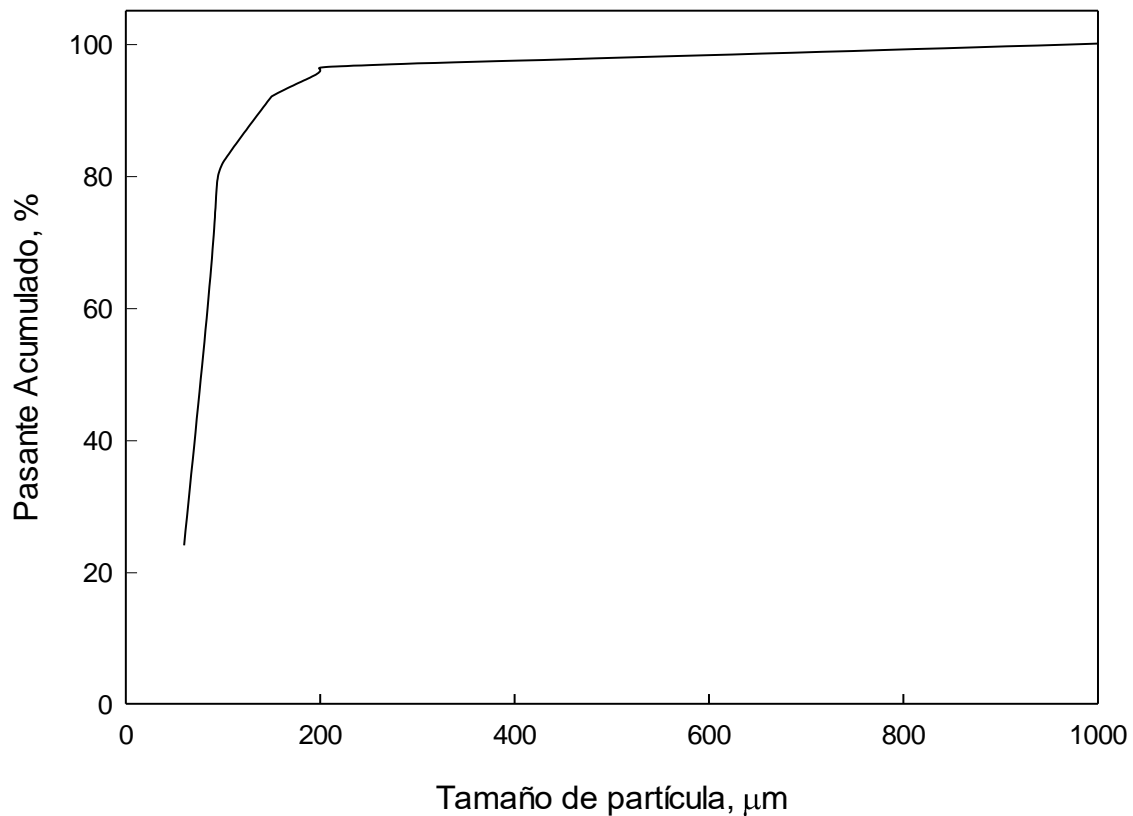


Figura 13.- Análisis granulométrico del mineral de enargita

Se puede observar en el gráfico de la Figura 13 que el perfil granulométrico de los cristales de enargita conminuidos presentan un  $P_{80}$  de 90  $\mu\text{m}$ , por lo cual se tomarán dos monotamaños de 43 y 74  $\mu\text{m}$  asegurando recuperaciones elevadas en función de lixiviar partículas con mayor área superficial.

#### 4.3. Análisis químico del mineral

El mineral de  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  fue analizado químicamente para determinar las leyes de los principales elementos químicos, siguiendo el protocolo estandarizado (Anexo 2) para luego ser analizado por espectroscopia de absorción atómica (EAA). Los resultados de leyes, en porcentaje se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3. Leyes (%) de los principales elementos del mineral de enargita,  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ .

<b>Elemento</b>	<b>%</b>
<i>Cu</i>	33.40
<i>As</i>	17.77
<i>Fe</i>	2.04
<i>S</i>	23.72
<i>Otros</i>	23.0

Se pudo observar en la tabla anterior que el principal elemento presente en el mineral corresponde a Cu con un 33,4%, además se obtuvo que el azufre presente corresponde sólo a un 23,7% y el arsénico a un 17,8%. Esto indica según estequiometría que existió presencia de otros compuestos químicos en el mineral, ya que según la composición química de la enargita el porcentaje de azufre debe ser superior al del cobre, lo que implicó ampliar la información respecto al mineral realizando un análisis de sólidos por medio de un DRX que confirme tal información e indique la presencia de otros compuestos o elementos presentes.

#### **4.4. Análisis de muestras sólidas**

Una vez realizados el análisis químico del mineral se realizó un análisis de sólidos para complementar los resultados, para ello se envió una muestra de monotamaño igual a  $74\ \mu\text{m}$  al Instituto de Geología Económica Aplicada (GEA) para desarrollar un análisis de Difracción de rayos X (DRX). Los resultados de la difracción se muestran en la Figura 14.

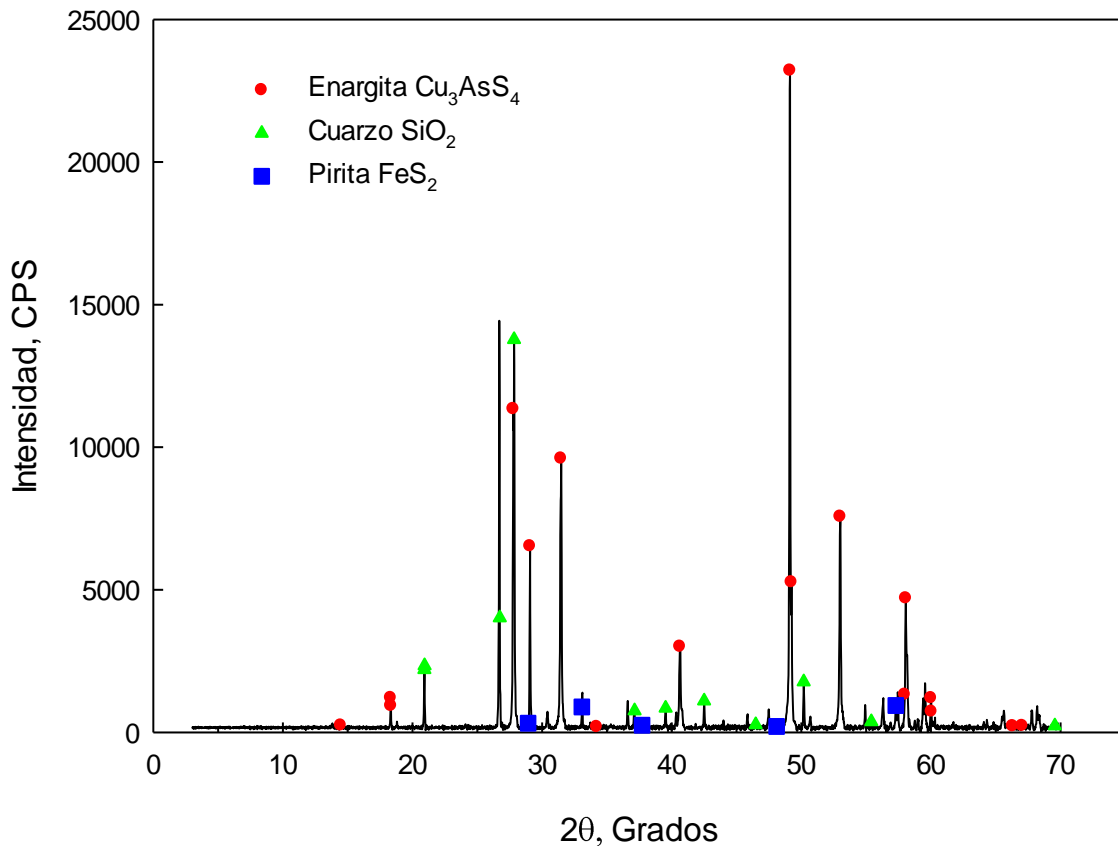


Figura 14.- Resultado DRX de mineral a lixiviar. Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub> (rojo), SiO<sub>2</sub> (verde) y FeS<sub>2</sub> (azul).

Con los resultados obtenidos del análisis de DRX, se obtuvo que existió una baja cantidad de Cuarzo (SiO<sub>2</sub>) y Pirita (FeS<sub>2</sub>), y una gran cantidad de enargita. Con lo cual se pudo asegurar que la enargita es el único compuesto con presencia de cobre en el mineral, por lo tanto, es posible asegurar que todo el cobre estuvo presente como Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>. Utilizando la ecuación (26) se pudo calcular que el porcentaje de enargita presente en el mineral estudiado fue igual a 68.99% de Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>. Los cálculos se presentan en anexos (A3).

$$\frac{Cu \%}{PA (Cu) * 3} * PM (Cu_3AsS_4) = Pureza \quad (26)$$

#### 4.5.Preparación de soluciones lixiviantes

Las características de los reactivos utilizados en la lixiviación del mineral se indican en la Tabla 4.

Tabla 4. Características de reactivos lixiviantes

Reactivo	Pureza	Procedencia
<i>HCl</i>	98%	<i>Winkler</i>
<i>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i>	30%	<i>Winkler</i>

El trabajo experimental contempló la preparación previa de las soluciones para cada experimento de los parámetros estudiados. Estas fueron preparadas en un matraz de aforo en función de la capacidad del estanque de 2.0 L con el cual se trabajó. Por seguridad se preparó soluciones de 1.0 L y así evitar todo tipo de derrame generado por la agitación de la solución, y con ello el volumen utilizado de los reactivos estuvo en función de la ecuación 23. En donde el protocolo utilizado para preparar la mezcla correspondió a la adición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O destilada, para luego añadir HCl lentamente, evitando la excesiva generación de calor por una reacción exotérmica, finalizando con el aforo de H<sub>2</sub>O destilada.

$$mL \text{ Reactivo} = \frac{M * V * PM}{\rho_{\text{reactivo}} * \% \text{pureza}} \quad (27)$$

En la ecuación anterior, M corresponde a los moles con los que se trabajó, V el volumen de la solución, PM corresponde al peso molecular del reactivo en unidades de g/gmol,  $\rho$  representa la densidad del reactivo en unidades de g/cm<sup>3</sup> y % es el porcentaje v/v del reactivo.

#### **4.6. Análisis de muestras líquidas**

Por un periodo de dos horas de lixiviación se analizaron 8 muestras líquidas para cada experimento, de las cuales se analizaron 10 mL de solución en tiempos exactos, estas muestras fueron enviadas a espectroscopia de absorción atómica (EAA) para determinar la cantidad en ppm de cobre disuelto en la solución. Una vez recibidos los análisis químicos por parte de la Escuela de Química de la Pontificia Universidad Católica de Valparaíso estos fueron convertidos desde ppm a porcentaje de extracción.

#### **4.7. Reactor de vidrio con 5 bocas**

La investigación fue llevada a cabo en un reactor de vidrio de dos litros con forma de esfera, el cual presenta 5 bocas para el uso de medidores de condiciones internas, para agitadores y para condensadores. El balón estuvo sostenido por una manta calefactora, por ello está diseñado para soportar temperaturas sobre 100°C.

En la Figura 15 se esquematiza las partes del balón de vidrio junto a las herramientas o artefactos utilizados en la investigación.

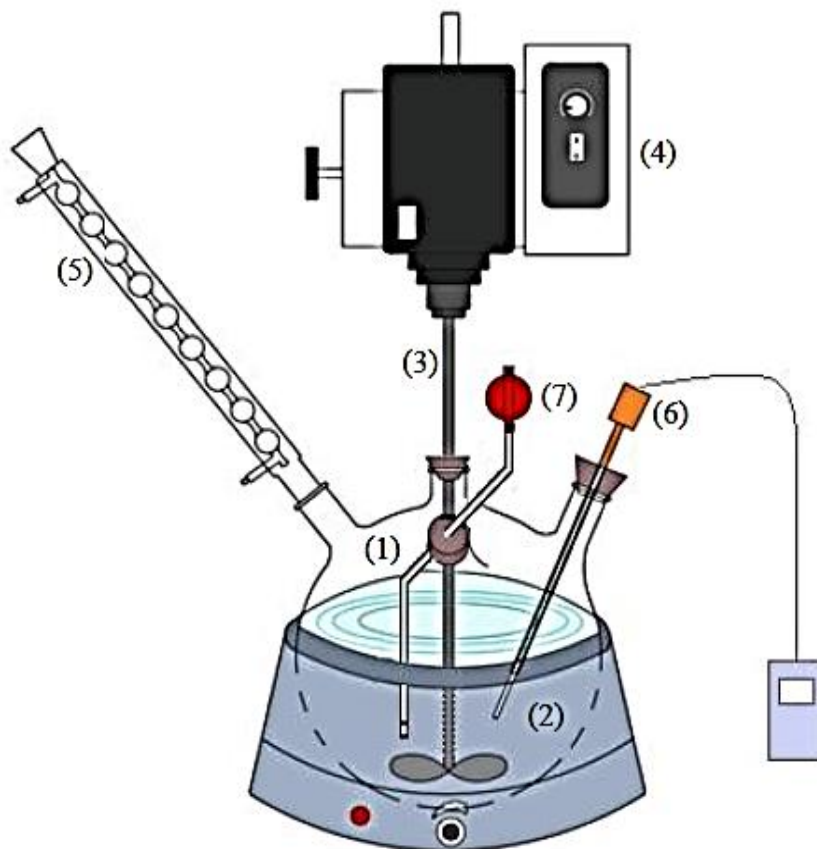


Figura 15.- Esquema del equipo experimental utilizado en la lixiviación, (1) Reactor de vidrio, (2) Manta calefactora, (3) Varilla de agitación, (4) Agitador mecánico, (5) Condensador, (6) Termocupla, (7) Toma de muestras

#### 4.8. Procedimiento experimental

Los experimentos fueron desarrollados por diferentes fases que complementaron el trabajo experimental, como lo fue la preparación de muestras, lixiviación, filtrado de muestras y posterior análisis químico. Para ello se utilizaron muestras de  $1.0 \pm 0.001$  g de mineral con un monotamaño igual a  $74 \mu\text{m}$  de diámetro. La solución lixivante se preparó en un matraz de aforo de 1.0 L, con agua destilada peróxido de hidrógeno (3.0 M) al 30% v/v correspondiente a 285 mL y ácido clorhídrico (0.5 M) al 98% de pureza correspondiente a 44 mL, para finalizar aforando la mezcla con agua destilada hasta el volumen indicado. Una vez generada la solución de 1.0 L, esta fue depositada en el estanque de vidrio de 5 bocas de 2.0 L, el cual fue agitado

por medio de una varilla de acrílico (para evitar la oxidación del agitador) a una revolución constante según indique el parámetro del experimento y calentado con ayuda de una manta calefactora hasta la temperatura deseada. Una vez obtenida la temperatura estabilizada en la solución según lo indicara la termocupla tipo k, se depositó la  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ , en el estanque siendo considerado este tiempo como tiempo cero de la lixiviación, en el cual se fueron extrayendo muestras de 10 mL en los tiempos 5, 10, 20, 30, 45, 60, 90 y 120 minutos respectivamente. Luego, las muestras fueron filtradas y rotuladas para ser analizadas por medio de absorción atómica y poder obtener la concentración de cobre presente y con ello poder determinar las extracciones obtenidas.

Además, se desarrollaron pruebas para obtener las muestras de material sólido por ensayo DRX, para ello se realizó una lixiviación del mineral por 60 minutos, en donde no hubo extracción de muestras. Finalizada la hora de lixiviación la solución fue filtrada y lavada con acetona para eliminar la presencia de agua remanente y con ello dejar secar los sólidos para ser enviados a análisis de DRX.

## **CAPITULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIONES**

El siguiente capítulo muestra la zona de disolución junto con el comportamiento de la extracción de Cu desde la disolución de enargita por medio de diferentes variables, tales como variación en la velocidad de agitación, modificación en la relación sólido/sólido, alteración en la temperatura, cambio en la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, variación del tamaño de partículas y en la regulación de la concentración del HCl en la solución de lixiviación. Además, se presentan los modelos cinéticos que representaron la lixiviación de Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub> con la correspondiente obtención de los parámetros cinéticos.

### **5.1. Zona de disolución**

Para determinar los parámetros de disolución con los cuales se trabajó en los experimentos de disolución de Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub> se recopiló la información del estudio bibliográfico y en función de estos parámetros se realizaron pruebas de ensayo, en donde se consideraron los experimentos que obtuvieron extracciones más eficientes y un comportamiento de la solución estable. Con ello se llegó a la conclusión que los parámetros medios correspondieron a una velocidad de agitación igual a 300 rpm, una temperatura de 50°C, una concentración de 3.0 M de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y de 0.5 M de HCl con un tiempo de 120 minutos, obteniendo una curva de extracción de cobre y arsénico en función del tiempo que se puede observar en la Figura 16.

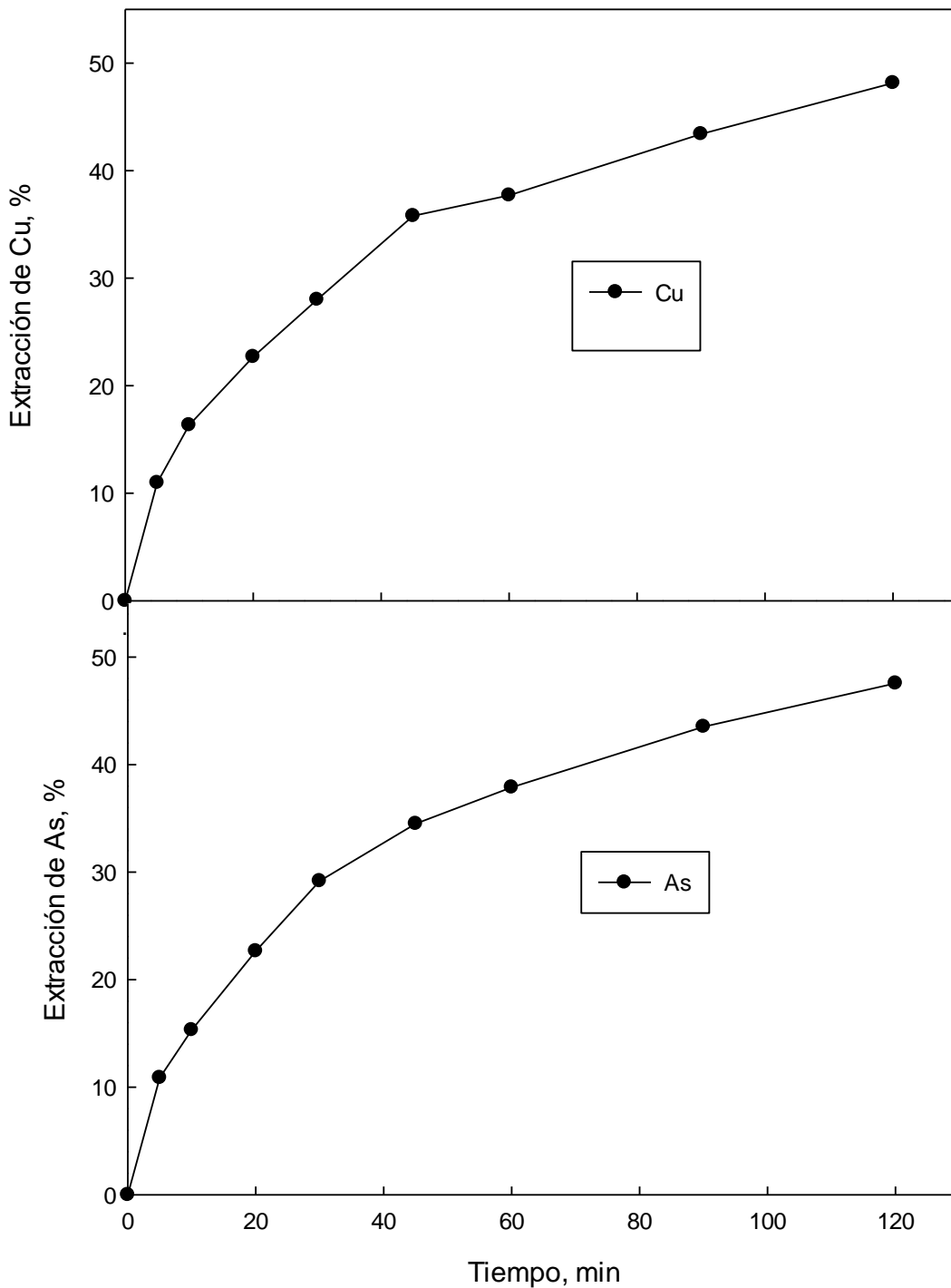


Figura 16.- Extracción de Cu (A) y As (B) en la lixiviación de 1.0 g de  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  de monotamaño igual a  $74 \mu\text{m}$  en solución compuesta por 3.0 M de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y 0.5 M de HCl a una temperatura de  $50^\circ\text{C}$  y agitación de 300 rpm.

En la Figura 16 se puede observar que las curvas de extracción de Cu (A) y As (B) presentan pendiente positiva no muy elevada, mostrando un crecimiento proporcional de la extracción de cobre y arsénico a medida que aumenta el tiempo de lixiviación. Con lo cual, se puede observar para un cuarto de tiempo (30 minutos) se obtuvo un 29% de Cu y un 29% As y luego para un tiempo medio de lixiviación (60 minutos) la extracción de Cu y As aumentó de igual forma obteniendo un 38% de cada elemento, alcanzando finalmente en 120 minutos de lixiviación una extracción de Cu y de As igual a 48%, respectivamente. Esto quiere decir que a un tiempo de 60 minutos la cantidad de elemento extraído en comparación a un tiempo de 30 minutos fue de 1.36 veces, mientras que aumentando el tiempo de extracción a 4 veces (120 minutos) la cantidad extraída de cobre y arsénico fue de 1.7 veces. Estos resultados indicarían que la disolución de enargita presentó una cinética lenta en todo momento controlado por un proceso de difusión, ya que no se logró sobrepasar el doble de la extracción de cobre y arsénico al aumentar su tiempo de lixiviación, a diferencia de lo obtenido por O. Herreros (O. Herreros , R. Quiroz, M.C. Hernandez, 2002), en donde se generó una extracción lineal al inicio de la lixiviación de enargita

Este comportamiento de lentitud en la disolución de  $Cu_3AsS_4$  se podría deber a que el  $H_2O_2$  con el transcurso de la lixiviación se estaría descomponiendo (ver reacción 1) en agua y oxígeno, perdiendo su potencial oxidante sobre el mineral. Así, se tendría una menor participación del  $H_2O_2$  sobre el ataque hacia la partícula de enargita. Por lo tanto, se vislumbra que existe una competencia entre la velocidad de descomposición del peróxido de hidrógeno y la velocidad de lixiviación de enargita por el agente lixivante. Con estos resultados se recomendaría llegar a analizar en un futuro el agregar peróxido de hidrógeno a diferentes tiempos de lixiviación.

Por otro lado, se puede observar en las Figuras 16-A y 16-B un comportamiento idéntico entre las curvas de extracción de Cu y As, por ello se determinó que fue innecesario obtener los resultados del análisis químico de As, ya que al realizar los cálculos de la cantidad de enargita lixiviada se obtuvieron resultados con relaciones

similares. Según como se muestra en la Tabla 5, la relación másica de Cu para los tiempos de 20 y 120 min fue de 2.57 en promedio. Ahora bien, si esto se compara con la relación teórica másica Cu/As esta relación fue de 2.57, permitiendo determinar que la disolución de enargita fuese representada por los datos de extracción de Cu, y además presentó facilidad en la cuantificación de los datos en comparación con el As, implicando una disminución en el tiempo de trabajo y con ello una disminución en el presupuesto de investigación.

Tabla 5. Relación másica y teórica de Cu/As desde la enargita para 20 y 120 min

<b>Tiempo [min]</b>	<b>Cu [mg/L]</b>	<b>As [mg/L]</b>	<b>Masa Cu [mg]</b>	<b>Masa As [mg]</b>	<b>Relación Másica Cu/As</b>	<b>Relación Másica teórica Cu/As</b>
20	71.6	28.1	71.6	28.1	2.55	2.55
120	152	59	152	59	2.58	2.58

## **5.2.Efecto de velocidad de agitación**

Se estudió el efecto de la velocidad de agitación para 200, 300 y 400 rpm en función del tiempo. Las condiciones utilizadas fueron de 3.0 M de peróxido de hidrógeno, 0.5 M de ácido clorhídrico y 1.0 g de enargita de 74  $\mu\text{m}$  de monotamaño de partícula y una temperatura de 50°C. La Figura 17 muestra los resultados experimentales para las distintas velocidades estudiadas.

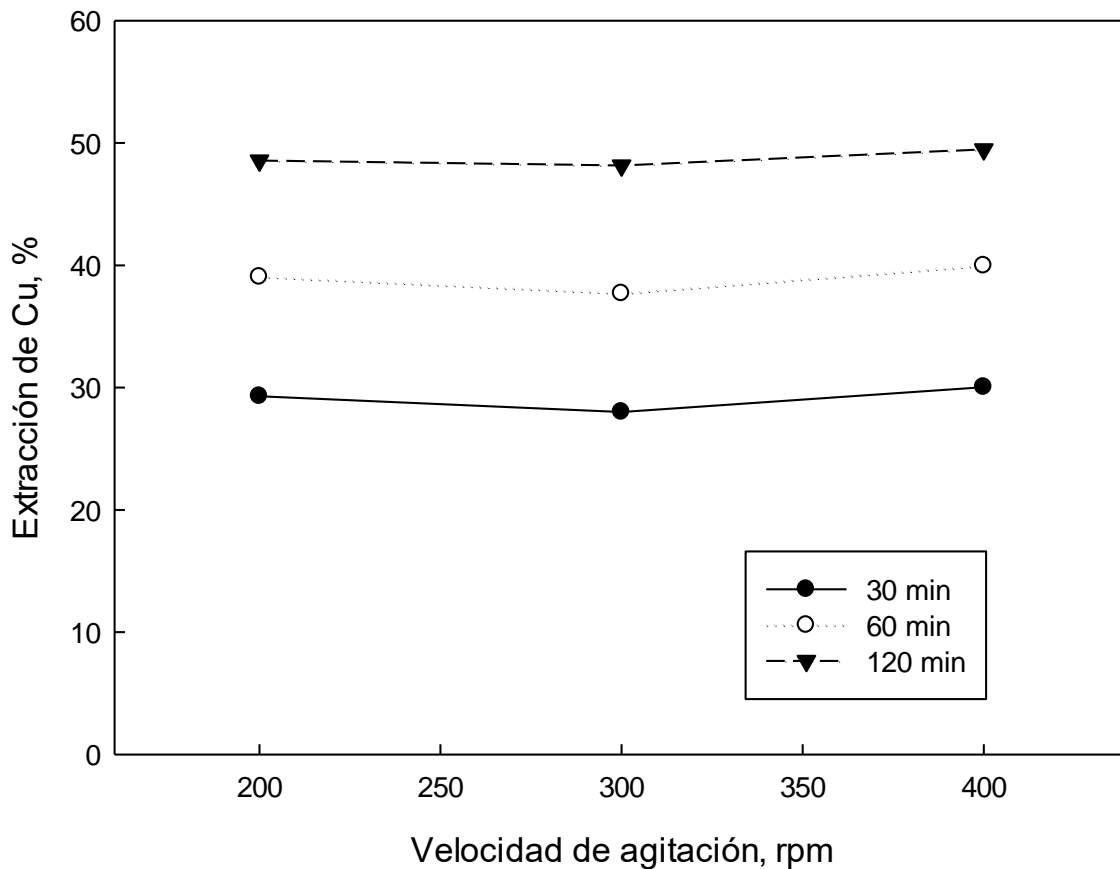


Figura 17.- Efecto de la intensidad de agitación (200, 300 y 400 rpm) en la lixiviación de 1.0 g de  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  de 74  $\mu\text{m}$  de monotamaño en una solución de 1.0 L, compuesta por 3.0 M de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y 0.5 M de HCl a una temperatura de 50°C.

Desde la Figura 17 se puede observar un claro aumento de la extracción en función del aumento del tiempo, independiente de la intensidad de agitación aplicada a la solución. Junto con ello se puede observar que la intensidad de agitación no fue significativa en la velocidad ni en la cantidad de energía lixiviada. Así mismo, para una intensidad de 200 rpm, se obtuvo una extracción del 30% de Cu en 30 minutos, mientras que para el doble de velocidad (400 rpm) se obtuvo una extracción de Cu levemente superior en los mismos 30 minutos. Este comportamiento se replicó en el transcurso del tiempo, pero que disminuyó en el tiempo alcanzando a los 120 minutos una diferencia de extracción poco significativa, obteniendo aproximadamente un 49% de Cu para las intensidades de 200, 300 y 400 rpm. Por

lo anterior, se consideró como despreciable la variación en las extracciones de cobre para las diferentes intensidades de agitación, comprobando de este modo una independencia en la disolución de enargita con respecto a la variación de agitación aplicada.

Bibliográficamente se había determinado que la intensidad de agitación era un factor influyente en la disolución del mineral sulfurado, indicando que, al aumentar la intensidad de agitación la extracción de cobre disminuiría, asociándolo a una descomposición del peróxido de hidrógeno, tal como ocurre con el mineral de calcopirita (Adebayo et al., 2003) o por una disminución en el ataque oxidativo del peróxido de hidrógeno sobre el mineral, debido a una disminución en la adsorción de burbujas de oxígeno sobre las partículas del mineral, como ocurrió en la lixiviación de pirita desarrollada por Dimitrijevic (Dimitrijevic, 1996). Sin embargo, este fenómeno no se vislumbra en la disolución de enargita en presencia de peróxido de hidrógeno e iones de cloruro, debido a la presencia de azufre elemental, ya que la disolución de la partícula no estuvo limitada por la difusión en la fase de solución, sino más bien estuvo limitada por la difusión en los poros de azufre cristalino, la cual es independiente de la intensidad de agitación aplicada a la solución (Lu et al., 2000). Esto provocó que el espesor de la capa límite disminuyera a una misma proporción (Ver Figura 18).

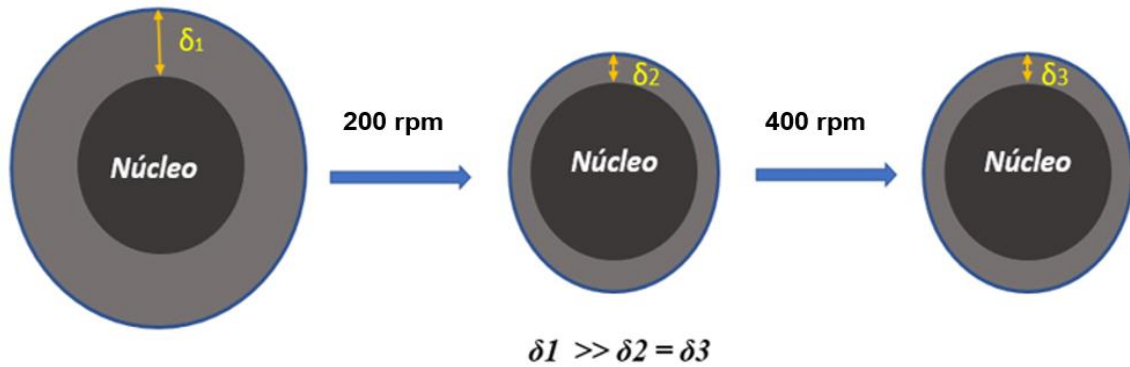


Figura 18.- Comportamiento del espesor ( $\delta$ ) de la capa límite de la enargita al lixiviarla por 120 minutos con diferentes intensidades de agitación, con una concentración de 3.0 M de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y 0.5 M de HCl a temperatura de  $50^\circ\text{C}$ .

### 5.3.Efecto de la relación Sólido - Sólido

Dentro de las variables estudiadas se realizó la investigación del efecto que tuvo la variación de la relación sólido-sólido, con el fin de poder obtener una relación en que no existiera interferencia mecánica por parte del sólido y, que además el mineral se comportara como limitante de la reacción de disolución. Para ello se trabajó con 1.0 g de enargita por un tiempo de 120 minutos, variando el CP de la solución en 315 g/g, 631 g/g, 1051 g/g y 1472 g/g y en donde las condiciones estándar de trabajo se mantuvieron constante, es decir, 3.0 M de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y 0.5 M de HCl, a una temperatura de  $50^\circ\text{C}$  y con una intensidad de agitación igual a 300 rpm. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 19.

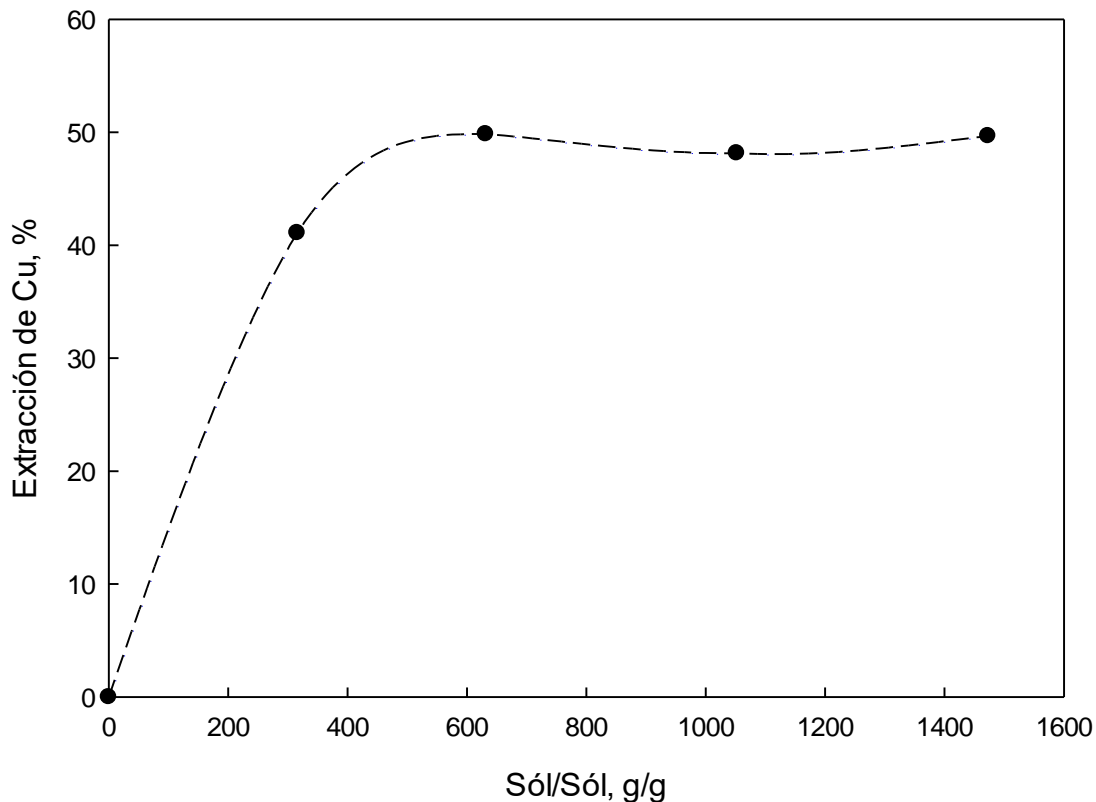


Figura 19.- Efecto de la relación sólido-sólido en la lixiviación de 1.0 g de  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  de 74  $\mu\text{m}$  en solución de 315 g/g, 631 g/g, 1051 g/g y 1472 g/g compuesta por 3.0 M de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y 0.5 M de HCl a una temperatura de 50°C y agitada a 300 rpm.

Se puede observar en la Figura 19 que una baja extracción de Cu se vio influenciada por una baja solución lixivante, obteniendo un 40% de Cu con 315 g/g en 120 minutos de disolución de mineral. Luego, se observó que a medida que se incrementó la relación S:S la extracción aumentó, alcanzando un valor de 50% de Cu estable desde los 631 g/g en adelante. Estos datos son de alta importancia dado que ayudó a identificar el punto o la relación en donde el mineral se convirtió en reactivo limitante o en donde la solución lixivante se encontraba en exceso. Por ende, se determinó que la mejor condición de trabajo correspondió a la relación 1051 g/g, entregando un rango respecto a la relación sólido/sólido que aseguró una elevada extracción de Cu en la lixiviación de enargita y con baja susceptibilidad a sufrir los problemas señalados anteriormente.

Además, se añade que determinar la adecuada relación sólido-sólido en donde la extracción de cobre permanece constante es de vital importancia, ya que permitirá establecer el volumen mínimo de un reactor, evitando un sobredimensionamiento de éste y resguardando incrementos en los costos de operación.

#### **5.4.Efecto de la Temperatura**

El estudio de la influencia de la temperatura sobre la extracción de cobre desde la enargita se llevó a cabo respetando la condición teórica de no superar los 60°C para evitar la descomposición del peróxido de hidrógeno, tal como lo señalo Agacayak (Agacayak et al., 2014) y A. Adebayo (Adebayo et al., 2003), lo cual permitiría mantener el efecto oxidante del peróxido de hidrógeno. El intervalo de temperatura con que se trabajó en esta tesis varió entre 20 a 60°C, manteniendo constante las condiciones utilizadas en 120 minutos de prueba con 3.0 M de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 0.5 M de HCl en solución de 1.0 L con un monotamaño de partículas de 74 µm de diámetro y a una velocidad constante de agitación de 300 rpm. Los resultados de extracción obtenidos para el rango de temperaturas estudiadas se aprecian en la Figura 20.

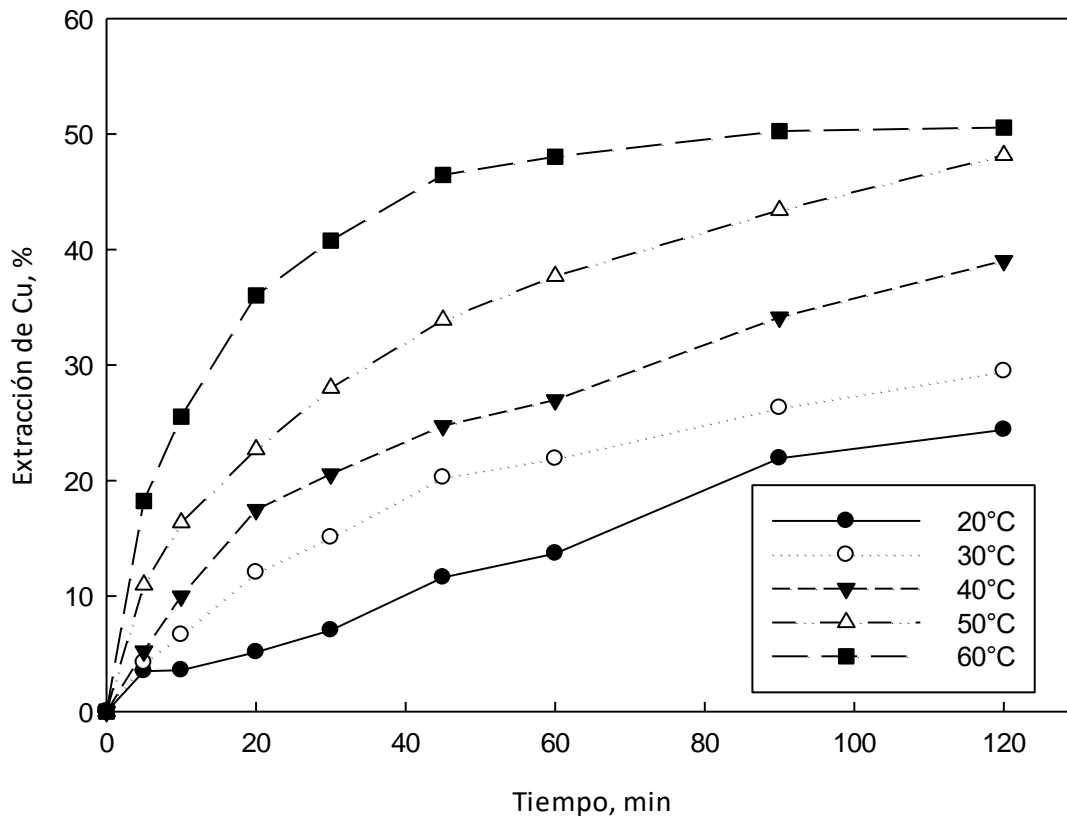
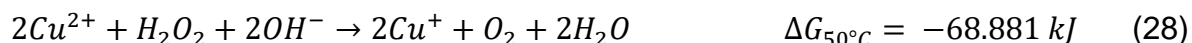


Figura 20.- Efecto de la variación de temperatura (20, 30, 40, 50, 60 °C) en la lixiviación de 1.0 g de  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  de un monotamaño de 74  $\mu\text{m}$  en solución de 1.0 L compuesta por 3.0 M de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y 0.5 M de HCl y agitada a 300 rpm.

Se pudo observar en la Figura 20 que la extracción de cobre está en función del tiempo para todas las temperaturas estudiadas, alcanzando un 48% de Cu a los 120 minutos para una temperatura de 50°C. Además, se puede observar que el aumento de la temperatura provocó una mayor velocidad de disolución, logrando un aumento en la extracción de cobre a los 120 minutos de lixiviación. Así, para los mismos 120 minutos y para una temperatura de 30°C se obtuvo una extracción de 29% de Cu y para el doble de temperatura (60°C) se obtuvo un aumento de extracción de 51% de Cu, es decir, 1.75 veces la extracción que se obtuvo a 30°C, demostrando de este modo que el aumento en la disolución de  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  fue proporcional al aumento de la temperatura.

Junto con ello, es posible observar que en los primeros minutos existe una pendiente positiva pronunciada de las curvas de extracción y con el transcurso del tiempo estos crecimientos decaen, lo cual se acentúa con mayor intensidad a temperaturas elevadas. Por ejemplo, para la máxima temperatura estudiada (60°C) se obtuvo una extracción elevada, correspondiente al 51% de Cu en el minuto 60 aproximadamente, manteniéndose posteriormente hasta los 120 minutos con una extracción constante. Este comportamiento fue asociado a dos fenómenos involucrados en el consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; se podría generar un mayor consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> debido a que incrementando la temperatura aumentaría la descomposición del peróxido, dejando con menores cantidades de oxidante para continuar lixiviando la Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>; la disolución de enargita a medida que transcurre el tiempo experimental conlleva a la producción de iones cúpricos (Cu<sup>2+</sup>) en la solución. Estos cationes consumirían el peróxido de hidrógeno para generar iones cuprosos, tal como se muestra en la reacción 28, la cual presenta un valor de energía libre igual a -68.881 kJ a los 50°C.



Junto con ello se pudo determinar experimentalmente que el potencial químico medido en la solución estuvo entre el rango de 608 y 828 mV, referido al electrodo de H y en función del Eh–pH de Cu, lo cual entrega las condiciones para poder llevarse a cabo esta suposición. Luego, ya que el Cu<sup>+</sup> es inestable termodinámicamente a estas condiciones de trabajo, pH y Eh, se oxidaría para generar nuevamente Cu<sup>2+</sup> y continuar con el consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y por ello se descompondría más rápidamente a aquella temperatura, impidiendo la lixiviación de la enargita.

Ahora bien, estudios anteriores no mostrados en esta tesis, han demostrado que el peróxido de hidrógeno si se puede mantener estable aún en temperaturas superiores a los 60°C. Mahajan (Mahajan et al., 2007), trabajó con calcopirita e indicó que utilizando el reactivo etilenglicol se mantuvo la estabilidad del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,

umentando de este modo la extracción de Cu. Esto debido a que reducen la reactividad de elementos con el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al formar complejos, tal como se obtuvo en la investigación de Wang (Wang, Guo, & Ye, 2016) en donde al trabajar la lixiviación de sulfato de cobre con etilenglicol se generó la formación de complejos Glicol-Cobre disminuyendo de este modo la reactividad del Cu hacia el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, lo que implicó una disminución en la descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y con ello un aumento en la extracción de Cu, por lo tanto un aumento en la concentración de etilenglicol generaría una mayor formación del complejo con Cu<sup>2+</sup> y por ende una mayor extracción por el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> presente en la solución. Por ello y para futuros trabajos, se recomienda la utilización del reactivo etilenglicol en la solución para incrementar la extracción de cobre desde la enargita.

### **5.5.Efecto de la concentración del peróxido de hidrógeno**

Se realizaron pruebas de lixiviación para Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub> con un monotamaño de partículas igual a 74 μm de diámetro, la cual se lixivió en 1.0 L de solución agitada a 300 rpm, con concentración de 0.5 M de HCl y a temperatura de 50°C. La cantidad utilizada de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> estuvo en función de lo obtenido desde la bibliografía, utilizando una concentración que varió entre 1.0 a 4.0 M. Los resultados obtenidos por la disolución del mineral al variar la concentración del oxidante se aprecian en la Figura 21.

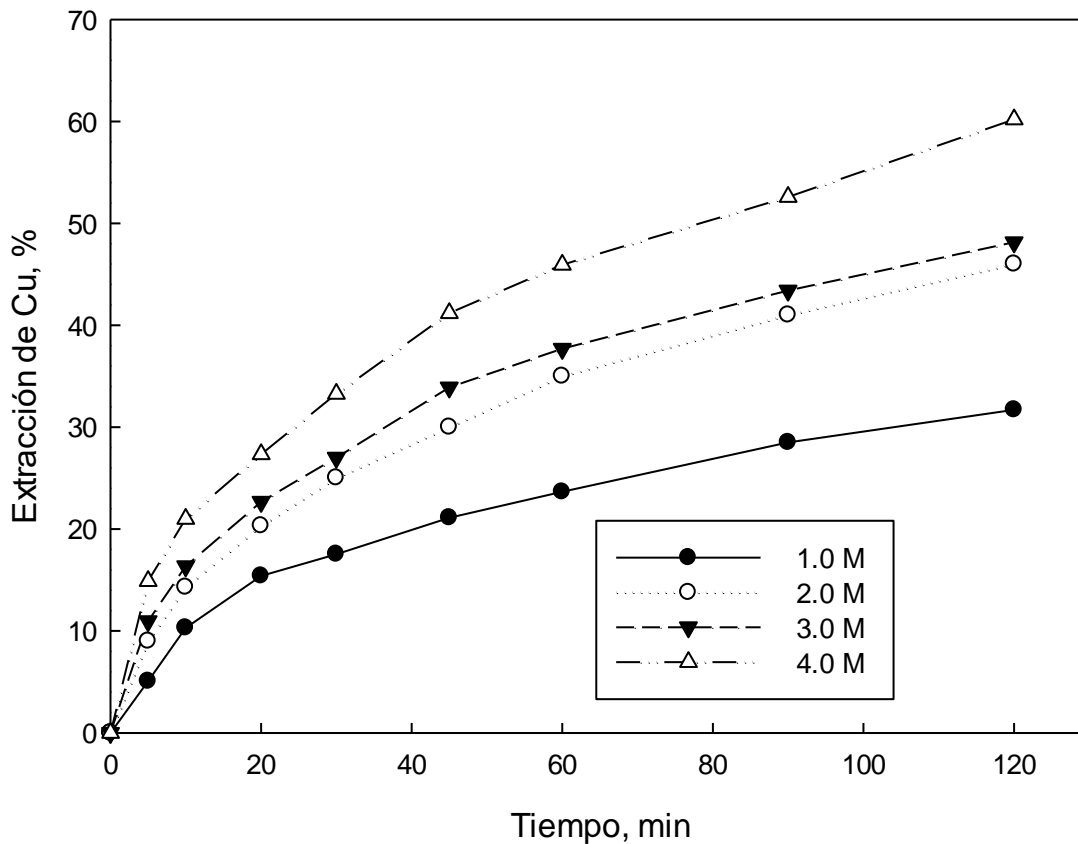


Figura 21.- Efecto de la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la lixiviación de 1.0 g de Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub> de un monotamaño igual a 74 μm en solución compuesta por 1.0, 2.0, 3.0 y 4.0 M de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> junto con 0.5 M de HCl a una temperatura de 50°C y agitación de 300 rpm.

En la Figura 21 se puede observar un efecto positivo del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con respecto a la cantidad de enargita lixiviada al aumentar el tiempo de lixiviación, ya que se aprecia claramente un aumento en la extracción de Cu a medida que el tiempo avanza para una concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> constante. Tal como se puede observar en la figura, por ejemplo, en la cantidad de cobre extraído en la lixiviación del mineral con una concentración de 3.0 M de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, en donde se obtuvo para un tiempo de 30 minutos una extracción igual a 28% de Cu y para el doble del tiempo de lixiviación (60 minutos) la extracción aumentó a un 38% de Cu, indicando un aumento de 1.35

veces la extracción de Cu en aquel lapso. De la misma forma este comportamiento se replicó desde los 60 hasta los 120 minutos en donde la extracción obtenida aumentó hasta un 48% de Cu, lo que significó un aumento de 1.26 veces la extracción de Cu obtenida, demostrando de esta forma que al tratar la enargita con presencia de peróxido de hidrógeno en un proceso de lixiviación con agitación y temperatura elevada existió un aumento de la extracción de Cu en función de un aumento del tiempo de lixiviación.

Ahora bien, la bibliografía estudiada en el Capítulo 2 comenta sobre la lixiviación relacionada con minerales sulfurados en presencia de peróxido de hidrógeno, indicando que la cantidad de mineral lixiviado aumentó con el transcurso del tiempo a medida que se incrementó la concentración de  $H_2O_2$ , a causa del alto poder oxidante que presentó este reactivo sobre el mineral. Esto fue corroborado de manera cuantitativa gracias a los resultados obtenidos en este trabajo de tesis, en donde la concentración de  $H_2O_2$  jugó un rol primordial y categórico en la cantidad de enargita que fue lixiviada, aumentando notablemente la disolución del mineral al lixiviarlo con mayores concentraciones de  $H_2O_2$ . Lo cual se observó en la Figura 22, donde al trabajar con 1.0 M de  $H_2O_2$  se obtuvo un 32% de Cu en 120 minutos de disolución del mineral y para el mismo tiempo con una concentración tres veces mayor (4.0 M de  $H_2O_2$ ) la extracción obtenida aumentó hasta un 60% de Cu, lo que se tradujo en un aumento de 1.88 veces la extracción de Cu total. Generando con estos resultados de manera explícita una alternativa de procesos que sean rentables y viable para ser utilizadas en los tratamientos de minerales sulfurados.

Junto con ello se estimó que el  $H_2O_2$  se comportó como el reactivo limitante en la disolución de  $Cu_3AsS_4$ , gracias a los resultados obtenidos en la Figura 21, en donde se observó que en los primeros 30 minutos se generaron extracciones elevadas, las cuales fueron disminuyendo a medida que avanzaba el tiempo, tal como se puede ver en los resultados obtenidos para una concentración de 1.0 M de  $H_2O_2$ , a diferencia de lo obtenido con una concentración elevada de  $H_2O_2$  (4.0 M), en donde la tendencia que predomina corresponde a un aumento continuo de la extracción de Cu. Por lo tanto, en función de lo planteado anteriormente en que existe una

competencia entre la descomposición del  $H_2O_2$  y la lixiviación de la partícula de  $Cu_3AsS_4$ , se asume que al tratar este mineral con una concentración baja en  $H_2O_2$  se generaría un agotamiento temprano de este reactivo en la solución (Figura 22-A), implicando con ello que la disolución de enargita se vea perjudicada por ende disminuida. Por el contrario, con una concentración elevada de  $H_2O_2$  la disolución de enargita aumentaría, debido a que la razón de descomposición del peróxido sería constante al disolver la enargita, implicando que en el transcurso de la lixiviación el  $H_2O_2$  no se agote, permitiendo el desarrollo de la disolución del mineral por más tiempo (Figura 22-B). Además, el incremento de  $H_2O_2$  de alguna forma retrasaría el consumo de este reactivo por los iones cúpricos, basado en la reacción (24)

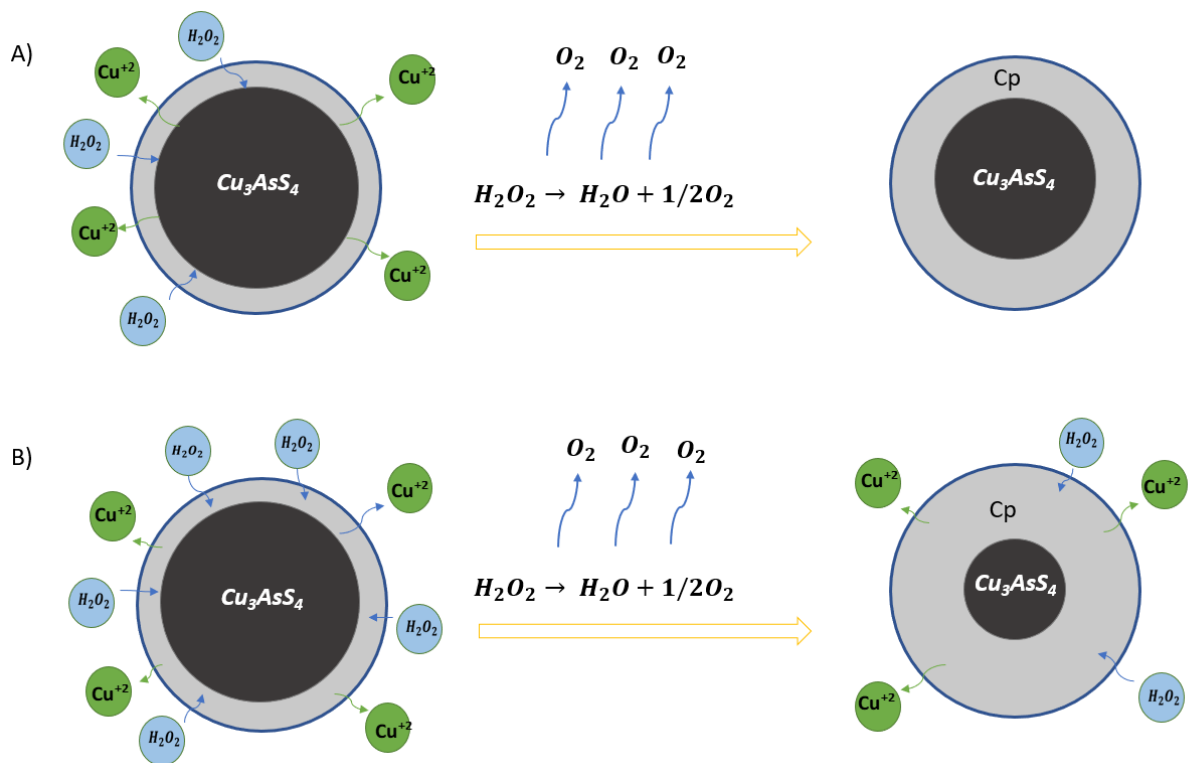


Figura 22.- Esquema de la descomposición del  $H_2O_2$  al lixiviar la  $Cu_3AsS_4$  con concentraciones (A) bajas y (B) altas de  $H_2O_2$ . (Cp = Capa Porosa)

## 5.6. Efecto del Tamaño de partícula

Otro parámetro que se estudió correspondió a la influencia de la variación del tamaño de partícula en la lixiviación la enargita, para lo cual se utilizaron dos monotamaños promedio de 43 y 74  $\mu\text{m}$ . Las condiciones con que se trabajó correspondieron a una concentración de 3.0 M de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y 0.5 M de HCl en una solución de 1.0 L con 300 rpm de agitación y una temperatura de  $50^\circ\text{C}$ . Los resultados de los experimentos se aprecian en la Figura 23.

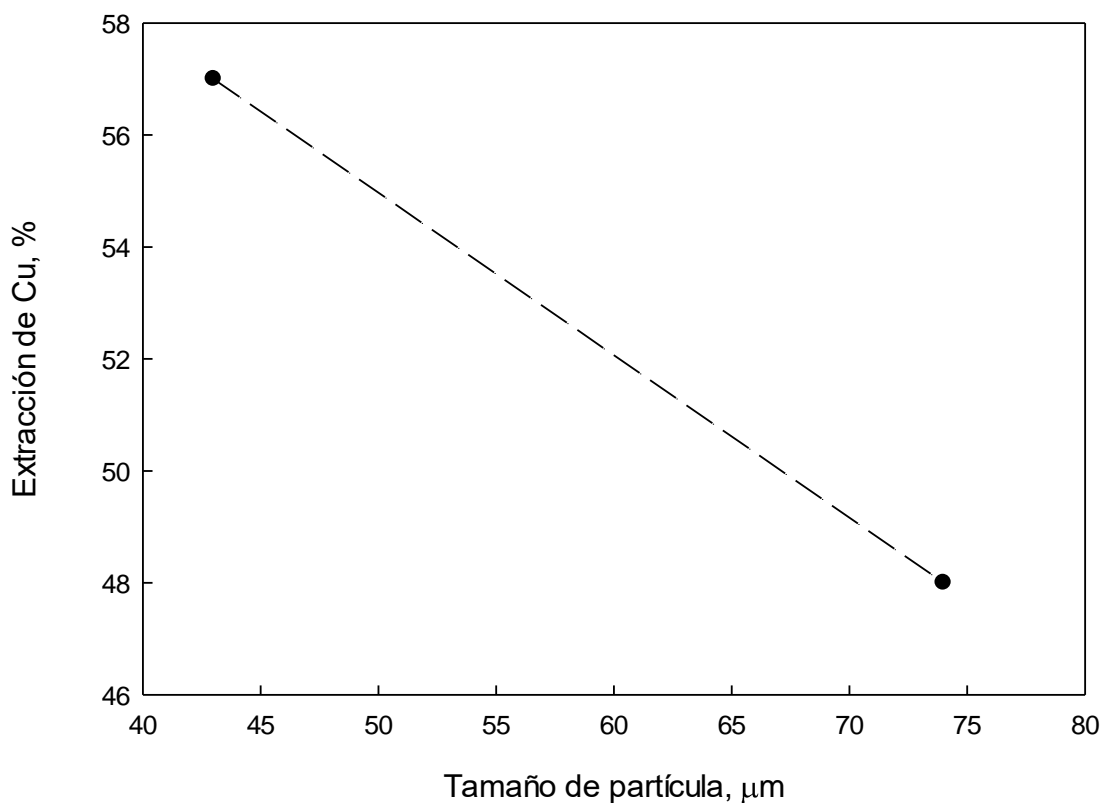


Figura 23.- Efecto en la lixiviación de 1.0 g de  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  para monotamaños del rango de -140# +270# y -270# +400# en solución de 1.0 L compuesta por 3.0 M de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y 0.5 M de HCl a una temperatura de  $50^\circ\text{C}$  y agitada a 300 rpm.

Los resultados observados en la Figura 23, presentan claramente una pendiente negativa, generado por un comportamiento de proporcionalidad inversa entre el

tamaño de partícula de enargita y el porcentaje de extracción de Cu obtenido. Por ende, el porcentaje de extracción fue disminuyendo a medida que el tamaño de partícula fue aumentando, lo cual es justificable, debido a que la cantidad de mineral lixiviado se encuentra en función del área superficial disponible, ya que un mayor tamaño de partícula implica una menor área superficial total de la cantidad de mineral estudiado, lo que lleva a una menor interacción entre la superficie del mineral y la solución lixivante. Y por el contrario una partícula de menor tamaño genera una mayor área superficial total de mineral estudiado, lo que conlleva a una mayor superficie de interacción implicando un mayor porcentaje de extracción de Cu.

Así, con los datos cuantitativos que se obtuvieron en el estudio, se pudo determinar que para partículas con un monotamaño de 43  $\mu\text{m}$  se obtuvo una extracción de 53% de Cu y para partículas con un monotamaño superior e igual a 74  $\mu\text{m}$ , la extracción fue de tan solo 47% de Cu, es decir que al disminuir el monotamaño de las partículas de la enargita en 31  $\mu\text{m}$ , la extracción de cobre aumentó a 1.12 veces. Lo cual señala que la reacción de disolución de enargita en el proceso de lixiviación se lleva a cabo por la interacción entre la solución lixivante y la superficie de la partícula propiamente tal, por lo cual la presencia de mineral más conminuido en la lixiviación conllevó a una mayor área superficial, permitiendo con esto que el reactivo pudiese interactuar con mayor disponibilidad de superficie con el mineral, provocando por esta causa un aumento en la cantidad y velocidad de enargita lixiviada y generando con ello un aumento considerable en la extracción de Cu.

### **5.7.Efecto de la concentración de ácido clorhídrico**

Se estudió el efecto del HCl en la lixiviación de partículas de  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  con un monotamaño igual a 74  $\mu\text{m}$  de diámetro, por un tiempo de 120 minutos, a una temperatura de 50°C y con una intensidad de agitación igual a 300 rpm. La solución estuvo compuesta por una concentración de 3.0 M de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y con concentraciones de HCl que variaron entre 0.25, 0.5 y 1.0 M. Cabe mencionar que los parámetros

utilizados en la concentración de HCl estuvieron en función de lo planteado por Deng et al (Deng, Lu, Wen, & Liu, 2001), quien determinó que los efectos del ion cloruro eran beneficiosos en la lixiviación del mineral pero que no era necesario el uso de una cantidad elevada, debido a que no generaba ningún beneficio extra en la disolución del mineral, tal cual lo planteo en estudios anteriores en donde con concentraciones mayores a 0.5 M de HCl la disolución permanece constante. Debido que la función del ion cloruro fue transformar la capa de azufre elemental en una capa de azufre cristalino, permitiendo el traspaso de oxidantes (Lu et al., 2000).

En la Figura 24 se pueden observar los resultados obtenidos en las pruebas realizadas a diferente concentración de HCl.

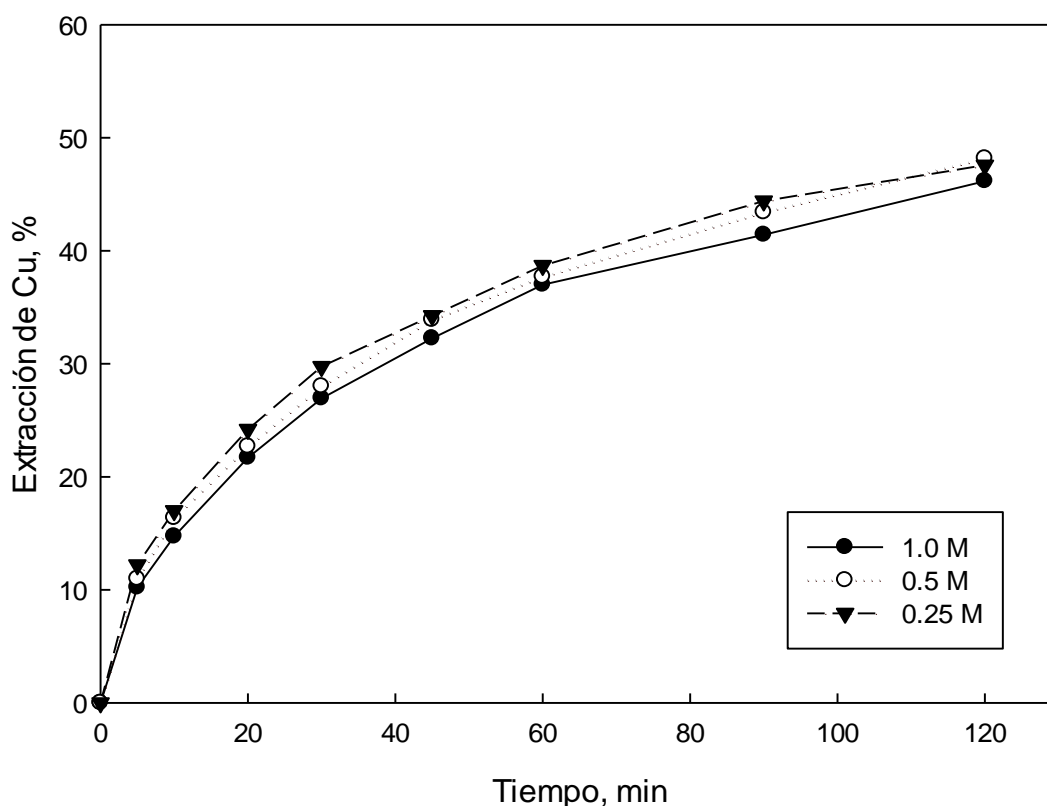


Figura 24.- Efecto de la variación de HCl con 0.25, 0.5 y 1.0 M en la lixiviación de 1.0 g de  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  de 74  $\mu\text{m}$  de monotamaño, en solución de 1.0 L compuesta por 3.0 M de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a una temperatura de 50°C y agitada a 300 rpm

Se puede observar en la Figura 24 que se presentó una pendiente positiva con un elevado crecimiento en los primeros 30 minutos, que fue decayendo levemente en el transcurriendo del tiempo. Así, se pudo determinar que la cantidad de  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  lixiviada aumentó con el tiempo, pero a la vez la extracción de Cu fue disminuyendo proporcionalmente, obteniendo para un tiempo de 30 minutos con concentraciones de 1.0 M de HCl extracciones de 27% de Cu, luego a los 60 minutos la extracción de Cu fue de 37%, significando un aumento de 1.37 veces y posteriormente a los 120 minutos se obtuvo un 46% de Cu, correspondiente a 1.24 veces un aumento en la extracción.

Junto con ello, se puede apreciar que las curvas de extracciones presentaron en los 120 minutos de lixiviación un comportamiento idéntico para las concentraciones de 0.25, 0.5 y 1.0 M de HCl. Tal y como se pudo observar para un tiempo de 45 minutos en que las extracciones de Cu para 0.25 y 0.5 M de HCl fueron de 34% de Cu para cada una y al aumentar el doble del tiempo (90 minutos) las extracciones de Cu fueron de 44 y 43% respectivamente y se observa finalmente que a los 120 minutos de lixiviación las extracciones de Cu fueron de 48% para 0.25 M y de 48% para 0.5 M de HCl.

Ahora bien, en función de los resultados obtenidos en la Figura 24, es que se puede observar que no existe una dependencia de la concentración de HCl en la disolución del mineral, incluso a concentraciones bajas a 0.5 M como se observó en estudios anteriores (Padilla et al., 2005), (Lu et al., 2000) y (Cheng & Lawson, 1991b). Por este motivo se planteó que el HCl al estar en una solución acuosa se disocia en  $\text{H}^+$  y  $\text{Cl}^-$ , en donde el ion cloruro incluso a bajas concentraciones cumple el rol de transformar toda la capa superficial de azufre elemental en una capa discontinua de "azufre cristalino" por medio de tres pasos. En el primer paso, se desarrolla la polimerización de  $\text{S}^{2-}$  a polisulfuro  $\text{S}_n^{2-}$ , luego ocurre la reformación de  $\text{S}_n^{2-}$  y otra cadena de polisulfuros que con la oxidación adicional se recristalizan para formar azufre cristalino. (Harmer, Thomas, Fornasiero, & Gerson, 2006) favoreciendo la difusión de oxidantes al interior de la partícula permitiendo la disolución del mineral. Además, se planteó la posibilidad de que el ion cloruro en solución formaría

complejos con cationes presentes en solución, que precipitarían si no existiera la presencia de algún agente acomplejante.

Es por ello y en función de lo planteado se postularon dos hipótesis sobre una segunda fenomenología generada por el  $\text{Cl}^-$  en la lixiviación de enargita en función de los procesos de disolución, las cuales se pueden observar gráficamente en la Figura 25. La primera hipótesis representada en la Figura 25-A, indicó que la disolución de enargita se llevó a cabo por medio de un proceso electroquímico, en donde la disolución estuvo favorecida por una naturaleza conductora del mineral, generando transferencia de electrones debido a la difusión del oxidante, tal como el  $\text{H}_2\text{O}_2$  hacia el núcleo, lo cual fue induciendo la formación de una capa de azufre elemental, pero que no fue limitante para la difusión del oxidante, ya que como se mencionó anteriormente la presencia de cloruro en la solución generó rápidamente la transformación del azufre elemental en una capa de azufre cristalina discontinua y permeable, permitiendo la difusión del  $\text{Cu}^{2+}$  hacia la solución y con ello la disolución del mineral.

La segunda hipótesis está representada por la Figura 25-B, la cual indicó que el proceso de disolución estuvo controlado por un proceso químico, donde el agente oxidante correspondió al peróxido de hidrógeno generando la disolución del mineral, la cual fue influenciada en conjunto al  $\text{H}_2\text{O}_2$  por un gradiente de concentración generado por el  $\text{Cl}^-$  en la solución sobre el  $\text{Cu}^{2+}$ , lo que implicaría la formación del complejo  $\text{CuCl}_2$ , según reacción (29). Es decir, a medida que se incrementaba la concentración del ion cloruro, aumentaba la reacción con el ion cúprico para formar el complejo  $\text{CuCl}_2$ . Así, mientras mayor era la cantidad de  $\text{Cu}^{2+}$  acomplejado, el equilibrio de la reacción (29) se desbalanceaba. Por ello, la partícula debía entregar mayor cantidad de  $\text{Cu}^{2+}$  a la solución, conllevando a que la partícula se disolviera más rápida y constantemente. Ahora bien, de igual forma existió azufre elemental ( $\text{S}^0$ ) en la superficie de la partícula proveniente de la disolución de enargita, la cual estuvo presente pero que fue transformada a azufre amorfo por la acción del ion cloruro con el fin de permeabilizarla y llevar a cabo la difusión, por lo que la concentración de  $\text{Cl}^-$  debió ser superior a la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$ , para

complementar tanto en la función de formación del complejo  $\text{CuCl}_2$ , como en la formación de azufre discontinuo.

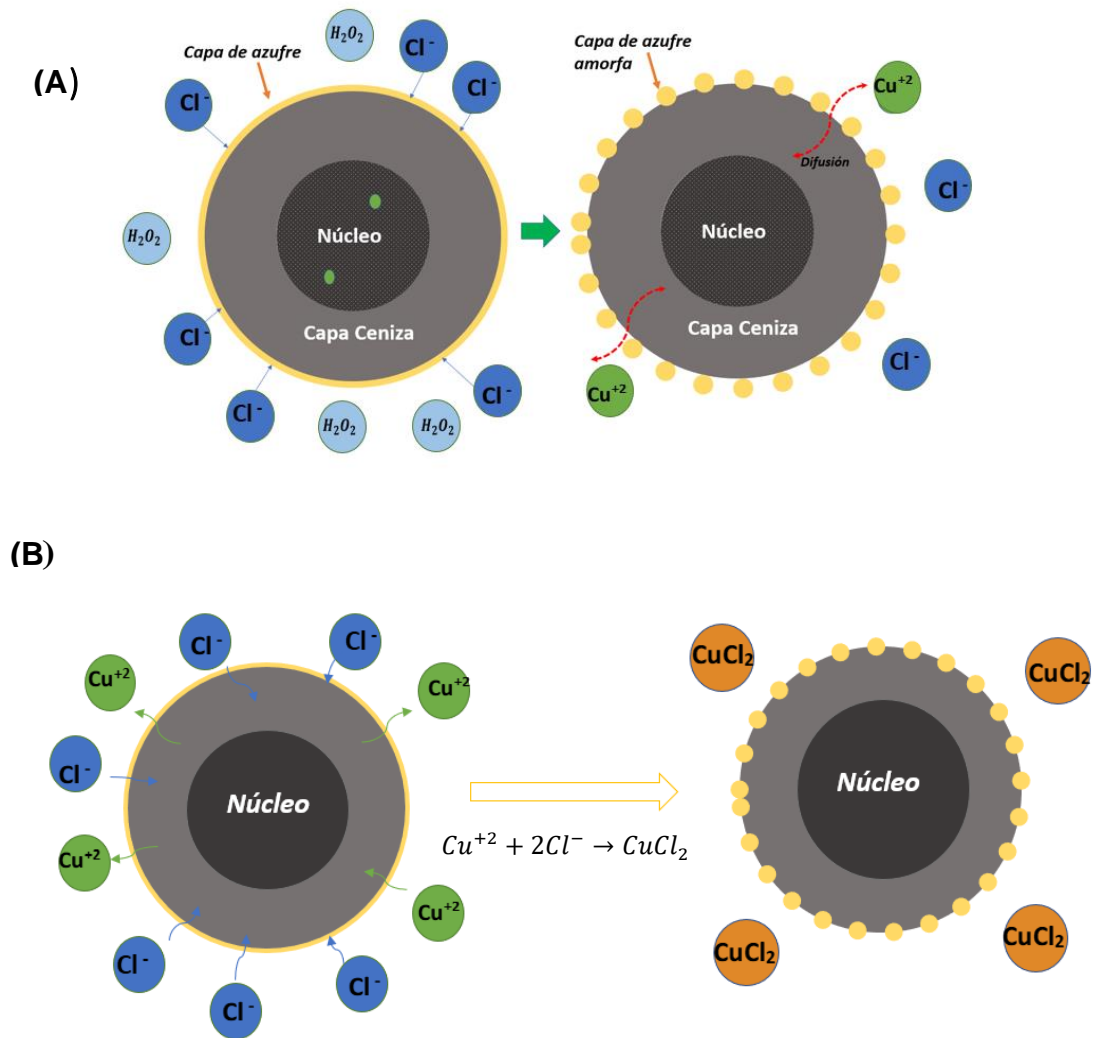


Figura 25.- Hipótesis sobre la influencia del ion cloruro en la lixiviación de la  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ . A) Primera hipótesis con formación de azufre elemental transformado a azufre cristalino discontinuo, promovido por el  $\text{Cl}^-$ . B) Segunda hipótesis con formación de azufre elemental y con formación de complejos de  $\text{CuCl}_2$ .

Luego, con la finalidad de determinar que mecanismo es el predominante (proceso electroquímico o acomplejamiento de  $\text{CuCl}_2$ ), se calculó la concentración molar de  $\text{Cu}^{2+}$  en la solución. Para ello, se utilizó la extracción más elevada obtenida al lixiviar la enargita con 0.5 M de HCl, equivalente a 170 mg/L de  $\text{Cu}^{2+}$  en solución, implicando según ecuación (40) una concentración máxima de  $2.8 \times 10^{-3}$  M de  $\text{Cu}^{2+}$ . Por estequiometría, según reacción (29) la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  y de  $\text{Cl}^-$  están a razón de 2:1 para formar el  $\text{CuCl}_2$ . Con este resultado se asume que la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  es demasiada baja, por ser muy inferior a las concentraciones de  $\text{Cl}^-$  utilizadas en la tesis, es decir a la concentración de 0.25, 0.5 hasta 1.0 M. Por este motivo, se determinó que el comportamiento de las curvas permanecería idéntico independiente de la concentración de  $\text{Cl}^-$  con la cual se haya trabajado, debido a que el azufre elemental fue transformado rápidamente a azufre cristalino discontinuo, generando la libre difusión de los oxidantes. Por tal motivo, la reacción química entre el ion cúprico y el cloruro se produce mediante la reacción (29), pero esta reacción sería muy lenta en comparación a la velocidad de disolución de enargita debido al proceso electroquímico dado por el  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Por lo tanto, todo se inclina en que el proceso de disolución de la enargita estaría controlado electroquímicamente, lo cual se definirá más adelante.

$$[\text{Cu}^{+2}] = \frac{\text{Rec Cu}^{2+} \left[ \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right]}{\text{PA}_{\text{Cu}^{2+}}} \quad (30)$$

Por lo demás en entrevista con el profesor J. Ipinza se determinó que en las condiciones con las cuales se trabajó, es decir un pH inferior a 1.0 y un potencial superior de 650 mV, fueron favorables para la generación del complejo  $\text{CuCl}_2$ , pero esto no implicó que la cinética de disolución haya presentado beneficios. Por tal motivo se postuló a que la concentraciones de cloruro podrían haber sido insuficiente para generar el acomplejamiento de  $\text{Cu}^{2+}$  en solución, ya que teóricamente según lo observado en trabajos anteriores la concentración de cloruro necesaria para generar un acomplejamiento significativo debería ser superior a los 20 g/L e incluso en algunos casos superior a los 90 g/L, condición que no se cumple para una concentración de 0.5 M, la cual es equivalente a 18 g/L. Ahora bien, como ya se ha mencionado no se reflejó un efecto perjudicial en los resultados obtenidos

en la Figura 23 al variar la concentración de HCl, por lo tanto, este no fue un factor que influyera en la cantidad de cloruro cuproso acomplejado.

Por otro lado, se consideró la opción de que el ácido consumió rápidamente en el inicio de la reacción las especies amorfas presentes en el mineral, como ganga u otra no observada en el DRX, lo cual generó la dilución de la enargita y de las especies con estructuras estequiométricas menos estables y más amorfas. Esta hipótesis se estudió posteriormente al realizar el análisis de sólido, en función de si es que provocó o no un cambio de estructuras visible en el DRX del mineral lixiviado y no lixiviado, en donde se obtuvo que los pick de los compuestos lixiviados resultaron más elevados que los pick de los compuestos no lixiviados, y en función de ello se determinó que la disminución en la concentración del ion cloruro sería la principal causa en la dificultad de captar  $\text{Cu}^{2+}$  para la formación de complejos de  $\text{CuCl}_2$ .

Para esto fue imprescindible determinar el consumo de ácido estándar (CAE) ocasionado por el mineral de enargita y con ello determinar si la concentración de ácido clorhídrico utilizada fue suficiente para generar un efecto influyente en la lixiviación del mineral o simplemente tuvo presencia al inicio de la reacción siendo consumido rápidamente y basando su presencia en la disociación y generación de un ambiente ácido fuerte en la lixiviación, lo cual tomaría relevancia a lo planteado desde un principio, en donde se indicó que el ácido se disoció en la solución.

El CAE fue desarrollado en una solución de 200 mL de agua destilada con 5.0 gramos de  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  y con un pH igual a 1.0, para el cual se agregó 0.41 mL de HCl. La prueba fue realizada por un tiempo de 90 minutos en donde se obtuvo una disminución en el pH con el transcurso del tiempo, tal como se observa en la Figura 26 donde se puede observar un pH igual a 1.0 al inicio de la prueba y a los 90 minutos el pH disminuyó 0.22 puntos, lo cual permitió descartar el hecho de que el mineral estuviera consumiendo el HCl, reafirmando la hipótesis de que el HCl se disoció rápidamente en la solución influyendo en la generación de un ambiente ácido fuerte, por ende el HCl presente en la solución podría haber generado  $\text{CuCl}_2$ ,

aunque en concentraciones insignificantes, justificando finalmente la hipótesis de que el proceso de disolución estuvo controlado electroquímicamente.

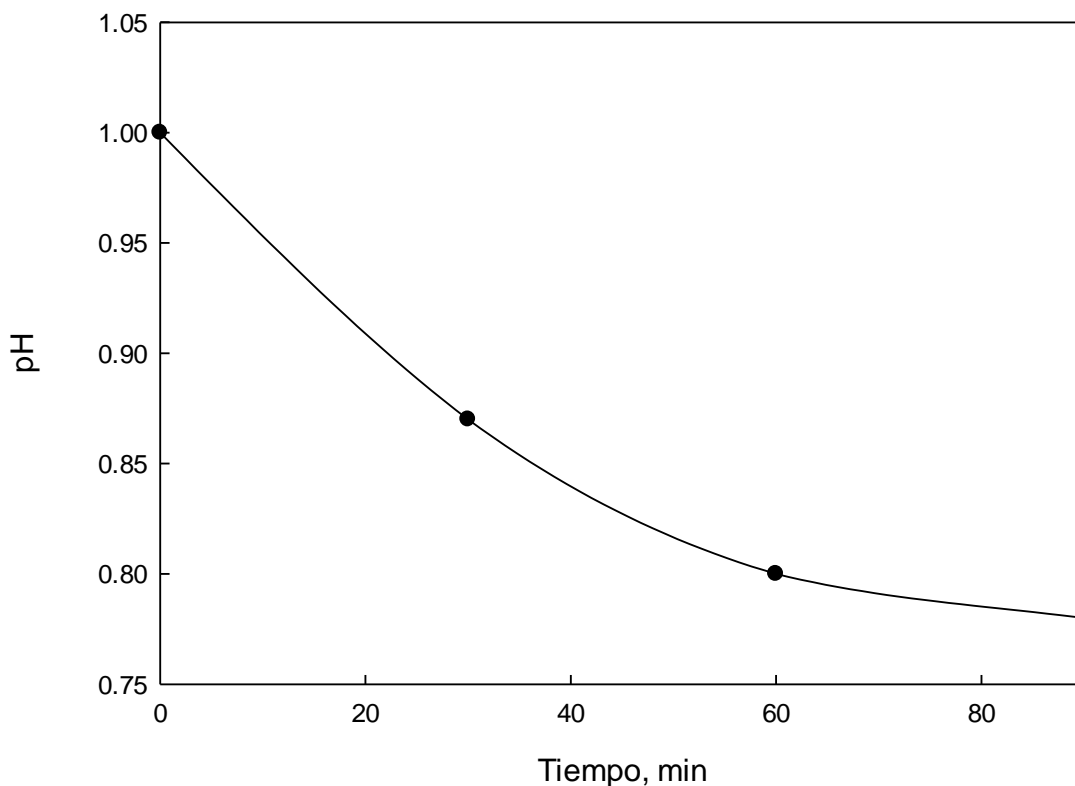


Figura 26.- Consumo de HCl por 5.0 gramos de mineral de  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  lixiviado en 90 minutos y 300 rpm a una temperatura ambiente.

### 5.8. Análisis de sólidos

Para determinar los compuestos y elementos presentes en el mineral una vez lixiviado, fue necesario enviar una muestra lixiviada para desarrollar un análisis de difracción de rayos X. La muestra de mineral lixiviado presentaba un monotamaño de partícula igual a  $74 \mu\text{m}$ , el cual fue lixiviado por un tiempo medio correspondiente a 60 minutos manteniendo las condiciones trabajadas en los experimentos realizados anteriormente para la variación de parámetros, es decir, el volumen de la solución con la cual se trabajó fue de 1.0 L y estuvo compuesto por 3.0 M de

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0.5 M de HCl y 1.0 g de Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub> acondicionada a una temperatura de 50°C y agitada a una intensidad de 300 rpm.

Una vez finalizado el tiempo medio de prueba, correspondiente a 60 minutos, se extrajo la solución del tanque siendo filtrada por completo en una bomba de filtro, para luego ser depositado en un recipiente, donde fue lavado con agua destilada para eliminar todo tipo reactivo presente en el sólido y poder secar para enviar a un análisis de DRX. Resultado que se puede observar en la Figura 27.

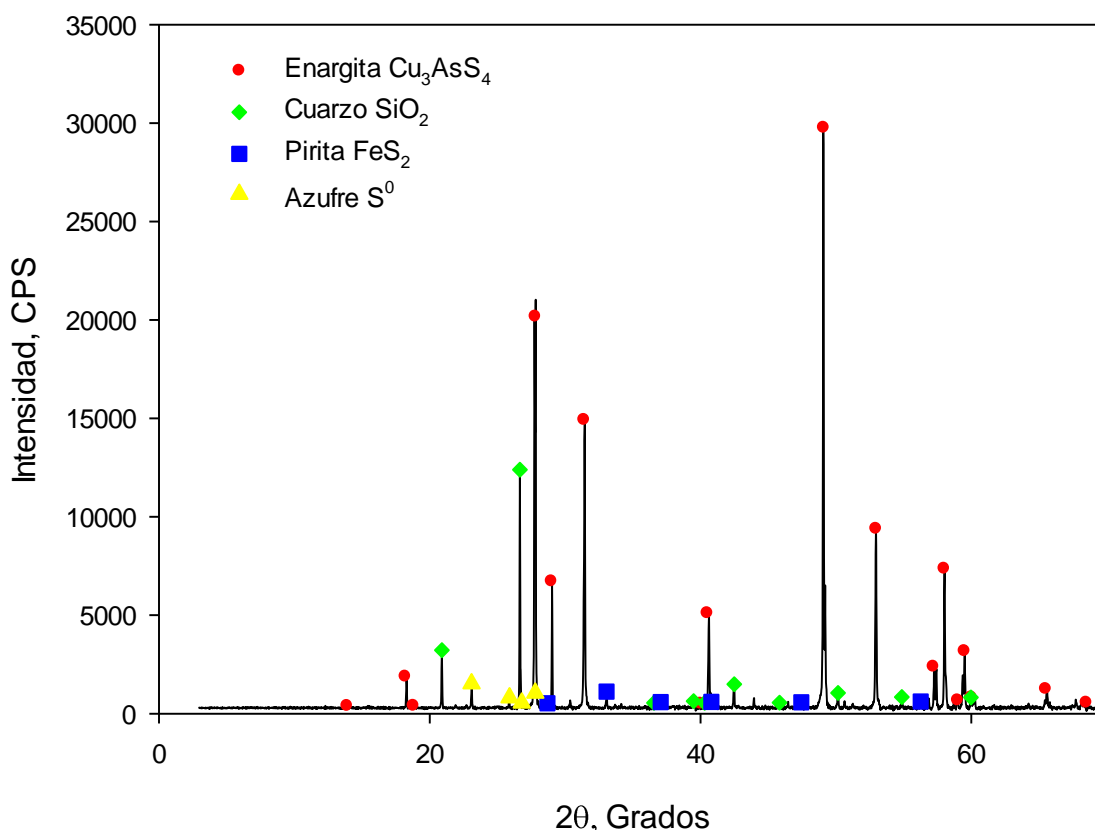


Figura 27.- Resultado DRX de mineral lixiviado en un medio con HCl. Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub> (rojo), SiO<sub>2</sub> (verde), FeS<sub>2</sub> (azul) y s<sup>0</sup> (amarillo).

En la Figura 27 se puede concluir que se mantienen presentes los compuestos luego de ser lixiviados (Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>, FeS<sub>2</sub>), pero se produjo un nuevo elemento tal como el azufre elemental, en donde son representadas por diferentes

intensidades correspondiente a la presencia de cada uno de ellos en el mineral. Así, se puede observar que la  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  está presente con una elevada proporción dentro del gráfico, ya que se presentan elevados pick, luego se observa la presencia de  $\text{FeS}_2$  y  $\text{SiO}_2$  en una proporción más baja que  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  y en una proporción aún más baja se aprecia la presencia de azufre elemental ( $\text{S}^0$ ). Ahora bien, si se realiza una comparación entre los resultados de la Figura 13, correspondiente al análisis de DRX del sólido inicial y la Figura 26 de los resultados de análisis de DRX del mineral lixiviado, se puede apreciar que se mantuvieron presentes los compuestos iniciales luego de ser lixiviados y que se observó como elemento nuevo la formación de azufre elemental en la partícula, pero si se puede observar la diferencia de pick que presentaron los compuestos, en donde los pick de intensidad de los compuestos de minerales lixiviados fueron mayores que los compuestos presentes en el DRX del mineral sin lixiviar, determinando que existió un cambio en la estructura cristalina como consecuencia de la disolución partículas menos estables y de una estructura amorfa. Por lo tanto, en función de los datos entregados por los análisis de DRX en donde no se observó la presencia de nuevos compuestos, se infiere que en el transcurso de la lixiviación no se generaron reacciones intermedias, por ende, se mantuvieron como posibles reacciones las propuestas descritas anteriormente en el Capítulo 3, correspondiente a las reacciones 9, 10 y 15.

Ahora bien, confirmando la presencia de azufre elemental en el sólido permitió determinar que la estequiometría general de la disolución de enargita en presencia de peróxido de hidrógeno correspondió a la planteada en la reacción 15, la cual entregó la formación de  $\text{S}^0$  como producto de la reacción de lixiviación de  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  en presencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y con ello se discriminó el resto de las reacciones planteadas. Además, la enargita en un sistema  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{SO}_4$  generaría una pasivación de la partícula mediante la formación del azufre. Lo cual, permite confirmar la primera hipótesis planteada en la sección anterior, en donde señala que la presencia del ion cloruro cumplió la función de transformar la capa de azufre elemental homogénea a una capa de azufre elemental de partículas cristalinas depositadas en forma discontinua, permitiendo de este modo la difusión de los oxidantes al núcleo del mineral, evitando la impermeabilidad de la capa límite en la difusión del  $\text{Cu}^{2+}$ .

## 5.9. Efecto de la concentración del ácido sulfúrico

Con el fin de determinar si el efecto del HCl al lixiviar la  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  en presencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$  presentó una influencia importante o preponderante en la extracción de cobre además de transformar el azufre elemental a azufre cristalino, se realizó una investigación de lixiviación de  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  en presencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$  con ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), con la finalidad de analizar el comportamiento cinético de la disolución de enargita, y poder desarrollar un análisis comparativo entre los dos medios ácidos que se utilizaron, obteniendo con ello datos básicos para poder determinar la velocidad y cantidad de enargita lixiviada. Las pruebas de lixiviación con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se desarrollaron utilizando 1.0 g de  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  con un monotamaño igual a 74  $\mu\text{m}$  de diámetro, en una solución de 1.0 L compuesta por 3.0 M de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y 0.5 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a una temperatura de 50°C y agitada a una intensidad de 300 rpm, representando los resultados obtenidos en la Figura 28.

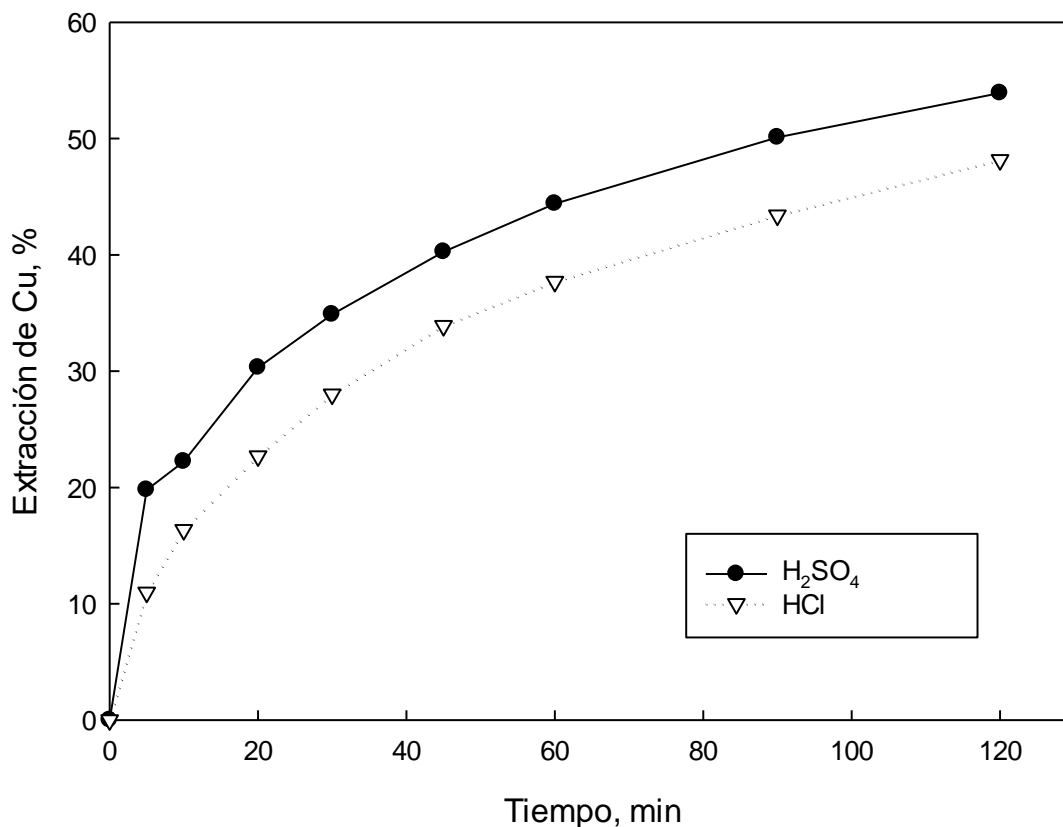


Figura 28.- Efecto en la lixiviación con 1.0 g de  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  para partículas de  $74 \mu\text{m}$  en solución de 1.0 L con 0.5 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y 0.5 M de  $\text{HCl}$  junto con 3.0 M de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a una temperatura de  $50^\circ\text{C}$  y agitada a 300 rpm.

Al realizar un análisis de la Figura 28 se puede apreciar una extracción más efectiva de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en los primeros minutos, manteniendo este patrón por un tiempo de 30 minutos, donde posterior a este tiempo la cantidad de enargita lixiviada disminuyó la proporción respecto al inicio y fue aumentando de forma paulatina con una tendencia estacionaria, lo cual se pudo comprobar cuantitativamente por medio de la proporción de Cu obtenida para los tiempos de 30 a 60 minutos, en donde se obtuvo una extracción igual a 35 y 44% de Cu respectivamente, lo que se traduce a un aumento de 1.25 veces en la extracción de Cu y para un segundo lapso de tiempo en el cual se consideró el doble de tiempo del primer lapso y el cual corresponde al segundo periodo de la lixiviación, es decir desde los 60 a los 120 minutos se obtuvo

una extracción de 44 y 54% de Cu respectivamente, lo que equivale a un aumento de 1.23 veces la extracción de Cu.

Junto con ello se pudo observar que la curva de extracción de Cu en un medio con HCl presentó un aumento proporcional de la extracción a medida que transcurrió el tiempo, observando la misma tendencia estacionaria en relación con la cantidad de enargita lixiviada que se observó al estar en un medio con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ahora cabe destacar que fue analizada más detalladamente en la Figura 22 en conjunto con otras concentraciones de HCl para un tiempo de 120 minutos.

Analizando ambas curvas se puede observar que, si existe una diferencia prolongada y evidente en la cantidad de enargita lixiviada trabajando en un medio con uno u otro ácido, en donde simplemente se puede observar una simetría traslacional entre ellas, presentando mayor extracción de cobre con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> que con HCl obteniendo un 54% de Cu con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y un 48% de Cu con HCl.

Ahora bien, tal como se mencionó recientemente los resultados de extracción de Cu indicaron que la lixiviación de enargita en un medio con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fue más efectiva y eficiente que en un medio con HCl, generando diversas hipótesis. Una de ellas corresponde a que la lixiviación presentó mejor cinética en presencia de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, lo cual se puede observar en la Figura 28, desde el minuto 10, en donde se observa que la extracción de Cu fue de 22% y para un medio con HCl la extracción de 22% en Cu recién fue alcanzada en un tiempo de 20 minutos, correspondiente al doble del tiempo que se alcanzó tal extracción con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, lo cual generó un delta en la extracción que se prolongó en el tiempo, obteniendo una mayor extracción en los 120 minutos de lixiviación.

Para dilucidar la diferencia de extracción, se analizó una muestra sólida de enargita lixiviada a las condiciones de trabajo anteriormente expuestas, y los resultados de DRX son mostrados en la Figura 29. Estos resultados muestran la presencia de las especies de enargita, sílice y pirita, las mismas especies que fueron encontradas cuando se lixivio con HCl, sin embargo, en la muestra de enargita lixiviada con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> no se presentó presencia de azufre elemental en las partículas de cobre, por

lo tanto, no se produciría una pasivación de la partícula. Con ello la superficie de la enargita quedaría expuesta para hacer contacto directo con la solución lixivante ( $H_2O_2$ ).

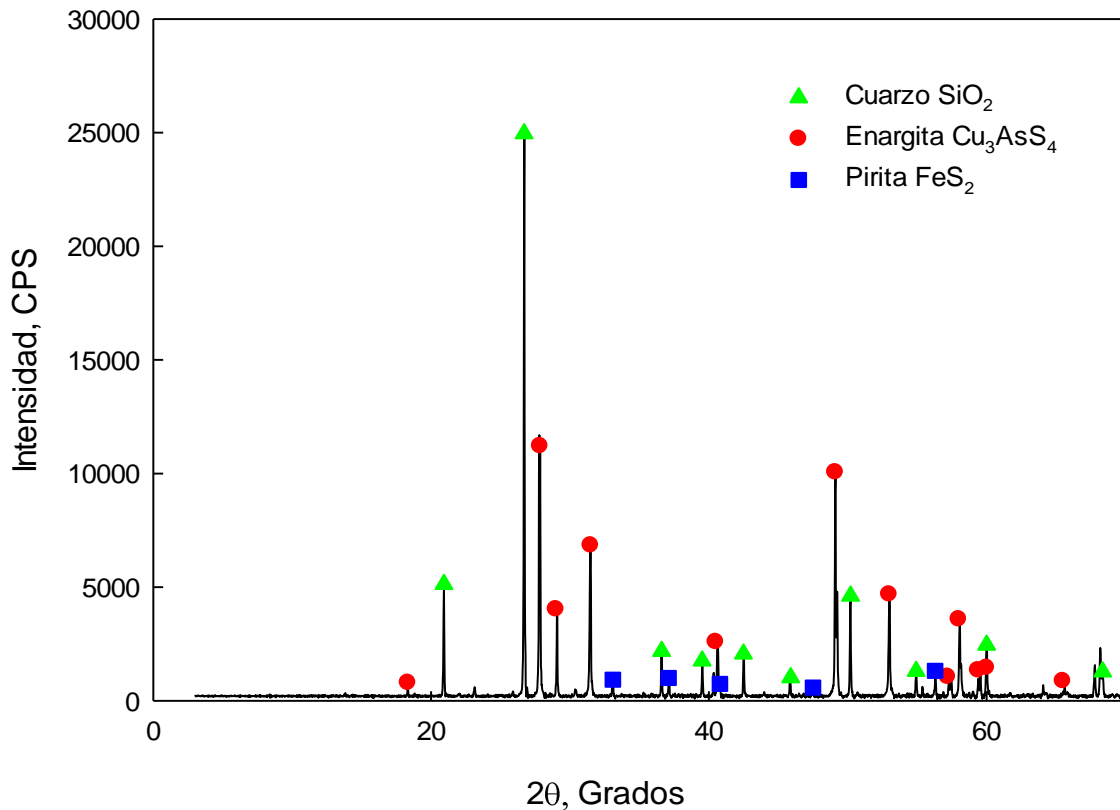


Figura 29.- Resultado DRX de mineral lixiviado en un medio con  $H_2SO_4$ .  $Cu_3AsS_4$  (rojo),  $SiO_2$  (verde) y  $FeS_2$  (azul).

Otro factor por considerar corresponde a la estabilidad del  $H_2O_2$  en presencia de los dos ácidos con que se trabajó, siendo más estable trabajar en un medio con  $H_2SO_4$  que con  $HCl$ , lo cual se pudo observar con la cantidad de burbujas generadas en la parte experimental. Esto se observó experimentalmente en donde se produjo una gran cantidad de burbujas en un medio  $HCl$  en vez de un medio  $H_2SO_4$ .

Como recomendación para futuras investigaciones que determinen de manera certera qué es lo que influye en la generación de efervescencia de la solución de lixiviación de enargita con presencia de  $H_2O_2$  y  $HCl$ , se recomienda incorporar

equipos medidores de iones selectivos y de esa forma determinar los elementos presentes en la solución que implican el comportamiento efervescente que no se observó al lixiviar la  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

#### **5.10. Cinética de reacción de $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ en presencia de $\text{H}_2\text{O}_2$**

En la siguiente sección se obtuvieron y analizaron los datos cinéticos correspondientes a la lixiviación de enargita con  $\text{H}_2\text{O}_2$ , los cuales fueron estudiados en función de la variación del parámetro correspondiente a temperatura, tamaño de partícula, concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y concentración de HCl.

#### **5.11. Análisis cinético respecto a la temperatura**

Se realizó un análisis cinético respecto a la temperatura en la lixiviación de enargita con  $\text{H}_2\text{O}_2$ , para ello fue necesario el cálculo de la fracción convertida, en la cual se consideró la temperatura y el tiempo en el que se lixivió el mineral estudiado como las variables. Una vez obtenidos los datos de fracción convertida se representaron gráficamente, lo cual se puede apreciar en la Figura 30, con el fin de determinar los datos necesarios para seleccionar el modelo que represente y que se ajuste de manera más certera a la reacción de lixiviación de enargita, todo ello gracias a la aplicación del criterio de coeficiente de determinación ( $R^2$ ) para un conjunto de datos de regresión lineal correspondiente a cada modelo. Cabe destacar además que para efecto de la selección de los datos en la determinación del modelo se discriminó el lapso de tiempo en donde la curva de extracción comenzó a presentar una tendencia estacionaria con pendiente igual a cero, considerando que en ese transcurso de tiempo no existió una extracción considerable de Cu, por ende implicó que no existió disolución del mineral de manera continua en los 120 minutos que duró la lixiviación, ya que implicaría la obtención de datos incorrectos y poco representativos para determinar la cinética que presentó la disolución de enargita.

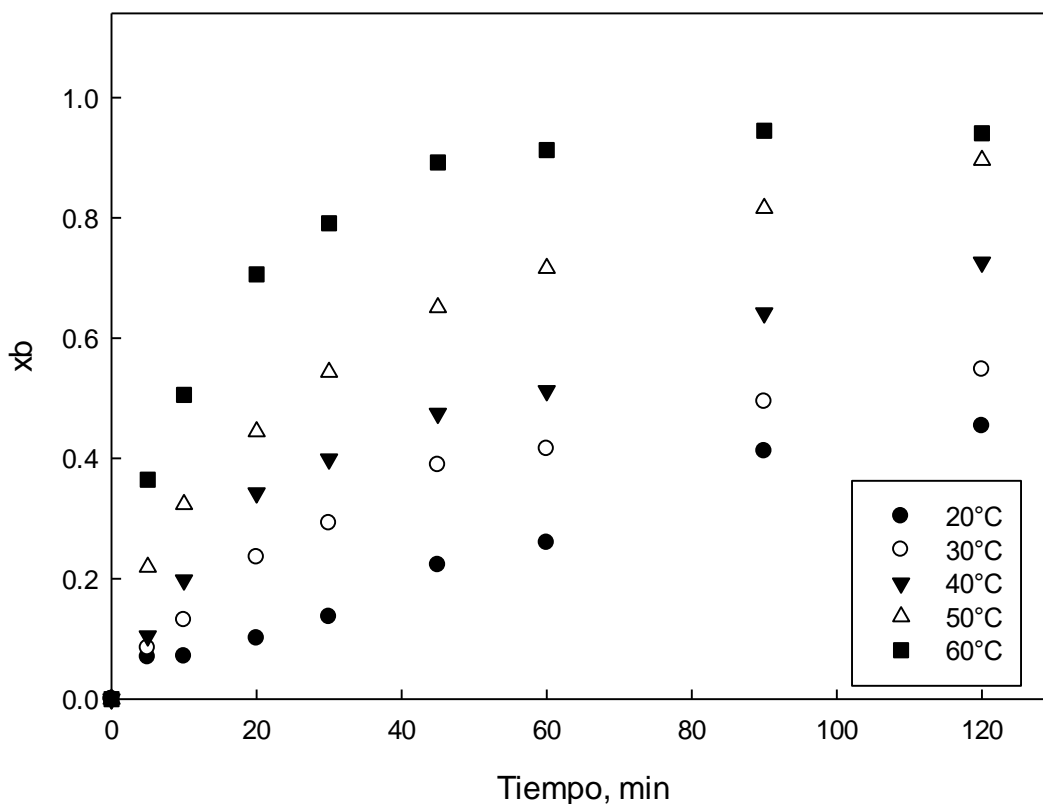


Figura 30.- Fracción convertida de Cu en la lixiviación de  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  con presencia de 3.0 M de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y 0.5 M de HCl con temperaturas de 20, 30, 40, 50 y 60°C.

La Figura 30 mostró que existe una variación positiva de la conversión de cobre en función de un aumento en la temperatura. Junto con ello, se puede apreciar que la fracción convertida aumentó de igual forma a medida que transcurrió el tiempo, variando esta tendencia aproximadamente desde los 45 minutos de lixiviación hasta finalizar la prueba, correspondiente a un tiempo de 120 minutos, en donde la conversión presenta una tendencia estacionaria, por lo cual en este lapso de tiempo (45 a 120 minutos) los datos de fracción convertida no fueron considerados, por ser poco representativos para el análisis y por estar fuera del proceso disolutivo del mineral incidiendo en la velocidad de reacción, tal como fue explicado anteriormente.

Con los cálculos de la fracción convertida se modelaron los modelos del núcleo sin reaccionar, obteniendo la información necesaria para determinar qué modelo se ajustó más a la disolución de enargita, determinando el coeficiente de determinación ( $R^2$ ) y la constante aparente para cada uno de los tres modelos a diferentes temperaturas. Los resultados se muestran detalladamente en la Tabla 6.

Tabla 6. Constante aparente y coeficiente de determinación de los modelos del núcleo sin reaccionar para las temperaturas de 20, 30, 40, 50 y 60°C.

<b>Modelo</b>		<b>20°C</b>	<b>30°C</b>	<b>40°C</b>	<b>50°C</b>	<b>60°C</b>
<b>Modelo Difusional</b> $X_B$	<b>K<sub>app</sub></b>	<i>0.003</i>	<i>0.005</i>	<i>0.006</i>	<i>0.009</i>	<i>0.012</i>
	<b>R<sup>2</sup></b>	<i>0.907</i>	<i>0.938</i>	<i>0.858</i>	<i>0.758</i>	<i>0.590</i>
<b>Modelo Químico</b> $1 - (1 - X_B)^{1/3}$	<b>K<sub>app</sub></b>	<i>0.001</i>	<i>0.002</i>	<i>0.002</i>	<i>0.003</i>	<i>0.005</i>
	<b>R<sup>2</sup></b>	<i>0.914</i>	<i>0.952</i>	<i>0.882</i>	<i>0.813</i>	<i>0.690</i>
<b>Modelo Capa Porosa</b> $1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)$	<b>K<sub>app</sub></b>	<i>0.000</i>	<i>0.000</i>	<i>0.001</i>	<i>0.001</i>	<i>0.002</i>
	<b>R<sup>2</sup></b>	<i>0.855</i>	<i>0.965</i>	<i>0.985</i>	<i>1.000</i>	<i>0.969</i>

Al realizar un análisis de los resultados de cada modelo mostrado en la Tabla 6, se puede apreciar que el coeficiente de determinación del modelo difusional entregó como resultado un buen ajuste hasta una temperatura bajo los 30°C, lo cual entregó valores de 0.938 pero que posteriormente con el aumento de la temperatura el modelo se alejó notablemente de lo esperado, presentando valores muy lejanos a  $R^2$ . Por ejemplo, a 60°C en donde el valor del coeficiente de determinación del modelo fue igual a 0.590, por lo cual se descarta este modelo de la lixiviación de enargita con presencia de  $H_2O_2$ .

Posteriormente, de manera similar, se presentaron los resultados obtenidos de constante aparente y coeficiente de determinación para el modelo de reacción química, los cuales se pueden ver tabulados en la Tabla 6. Se puede rescatar que el modelo de reacción química presentó un comportamiento estable con temperaturas bajas, ya que la regresión lineal entregó datos de coeficiente de determinación que se ajustaron medianamente de buena manera al modelo, entregando valores de 0.914 y 0.952 para temperaturas de 20°C y 30°C respectivamente. Pero con el aumento de la temperatura, este ajuste disminuyó considerablemente alejándose del criterio esperado por este indicador que corresponde al valor cercano a 1, entregando un coeficiente de determinación igual a 0.690 a los 60°C, disminuyendo todo tipo de posibilidad de ser el modelo que represente la disolución del mineral de enargita.

Junto a estos dos modelos se presentó además en la Tabla 6 el modelo de capa porosa, en el cual fueron tabulados de manera similar a la anterior los datos correspondientes a la constante aparente y al coeficiente de determinación obtenidos en la regresión lineal generada con los datos de fracción convertida. Se observa que las constantes aparentes para las diferentes temperaturas presentaron un comportamiento estable a bajas temperaturas, además que el coeficiente de determinación fue superior a 0.90 para todas las temperaturas estudiadas, obteniendo incluso valores de 1.0, como fue el caso que se observó para una temperatura de 50°C.

En resumen y en función de los datos obtenidos se puede concluir que el modelo de capa porosa predominó en la lixiviación de enargita con presencia de peróxido de hidrógeno, es por ello que en la Figura 31 se representó este modelo con cada una de las temperaturas estudiadas en la tesis.

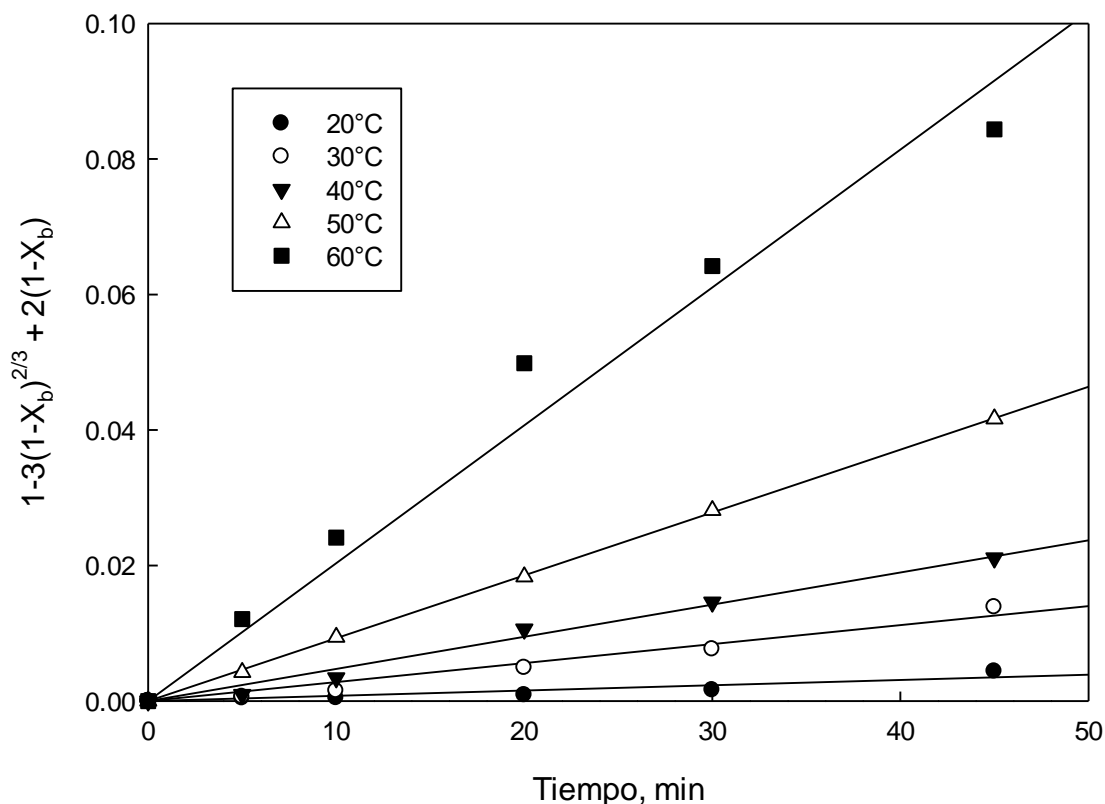


Figura 31.- Modelo de Capa Porosa en la lixiviación de enargita en presencia de  $H_2O_2$  para temperaturas de 20, 30, 40, 50 y 60°C

### 5.12. Análisis cinético respecto a la concentración de $H_2O_2$

Otro parámetro estudiado corresponde al peróxido de hidrógeno, en el cual se trabajó con concentraciones de 1.0, 2.0, 3.0 y 4.0 M. Para el desarrollo del análisis del  $H_2O_2$ , el tiempo máximo utilizado fue de 60 minutos para evitar datos erróneos, debido a que la tendencia posterior a este tiempo presentó un comportamiento

estacionario, concluyendo que el proceso de disolución de la enargita haya llegado a su término. Los resultados se observan en la Figura 32.

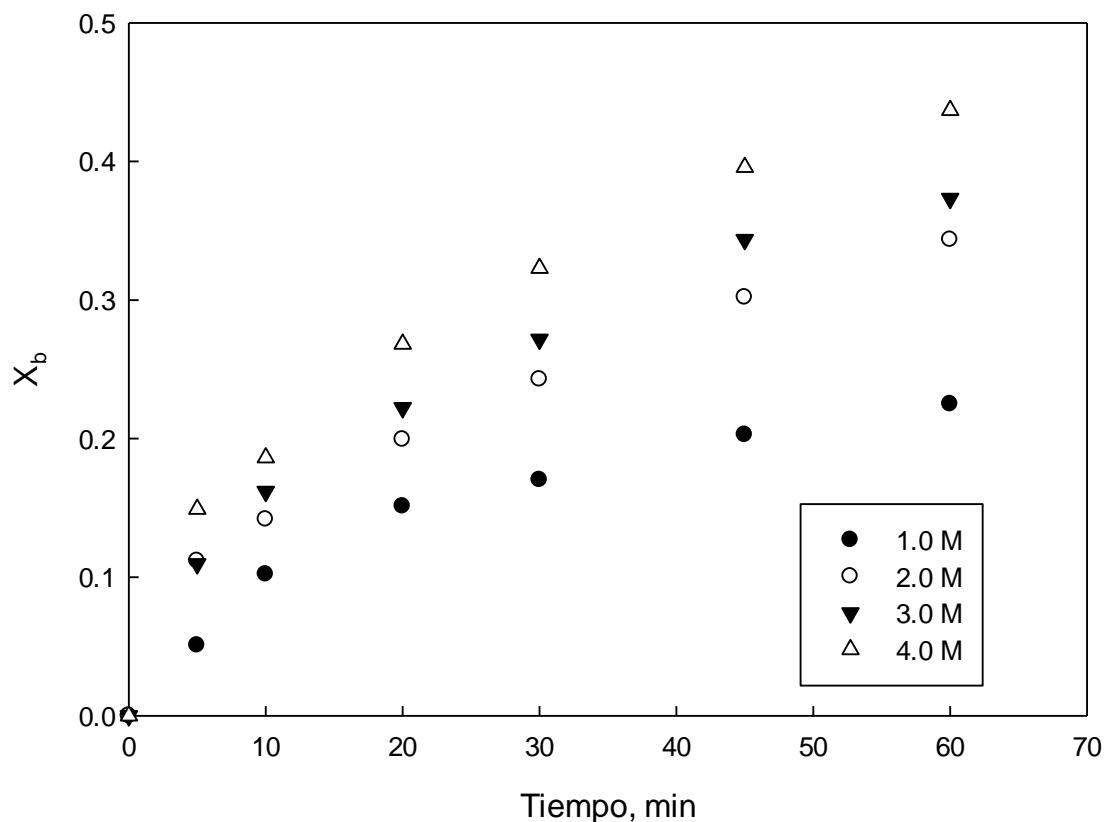


Figura 32.- Fracción convertida de Cu para una variación de  $H_2O_2$  de 1.0 a 4.0 M

Los resultados obtenidos en la Figura 32 arrojaron que el comportamiento observado no presentó desniveles de la fracción convertida, presentando una trayectoria creciente pero estable de sus gráficas, con lo cual se puede asumir una dependencia positiva respecto al tiempo y a la concentración del peróxido de hidrógeno, obteniendo una mayor conversión del mineral a medida que fue aumentando la concentración de éste, es por ello que se obtuvo un 0.22 de conversión con 1.0 M de  $H_2O_2$  y de 0.44 de conversión con 4.0 M de  $H_2O_2$ .

Una vez obtenidos los valores de fracción convertida, estos fueron utilizados para determinar los modelos del núcleo sin reaccionar, y con ello obtener el modelo que

más se ajustó a la lixiviación de enargita por medio de una regresión lineal que permitió obtener los coeficientes de determinación y constante aparente de cada uno de ellos y de determinado parámetro, los cuales se pueden ver en la Tabla 7.

Tabla 7. Constante aparente y coeficiente de determinación de los modelos del núcleo sin reaccionar para las concentraciones de 1.0, 2.0, 3.0 y 4.0 M de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Modelo		Concentración [M]			
		1.0	2.0	3.0	4.0
<b>Modelo Difusional</b> $X_B$	<b>K<sub>app</sub></b>	0.005	0.007	0.007	0.009
	<b>R<sup>2</sup></b>	0.726	0.748	0.717	0.705
<b>Modelo Químico</b> $1-(1-X_B)^{1/3}$	<b>K<sub>app</sub></b>	0.002	0.003	0.003	0.003
	<b>R<sup>2</sup></b>	0.761	0.812	0.784	0.796
<b>Modelo Capa Porosa</b> $1-3(1-X_B)^{2/3} + 2(1-X_B)$	<b>K<sub>app</sub></b>	0.000	0.001	0.001	0.001
	<b>R<sup>2</sup></b>	0.985	0.998	0.982	0.998

Realizando un análisis de la Tabla 7 se puede apreciar que el modelo difusional presentó un coeficiente de determinación lejano del criterio permitido, observando

que para todas las concentraciones los valores no superaron los 0.8 de  $R^2$ , siendo considerado como valores erróneos y desajustados, lo cual implicó que este modelo no fuese considerado como modelo en la lixiviación de enargita. Luego, analizando el siguiente modelo correspondiente al modelo químico, se observó que los resultados obtenidos no fueron muy lejanos a los obtenidos con el modelo difusional, entregando que el valor más alto que se obtuvo fue de 0.812 para una concentración de 2.0 M, concluyendo con ello que el modelo tampoco fue representativo como modelo que se haya ajustado a la lixiviación, descartándolo como posible modelo disolutivo de enargita. Finalmente, se puede indicar que el modelo de capa porosa presentó un coeficiente de determinación muy alto y cercano al valor de uno, determinando que este modelo se ajustó de mejor forma a la lixiviación realizada.

En función de estos resultados se representó el modelo en la Figura 33, el cual estuvo en función de la fracción convertida y las concentraciones utilizadas.

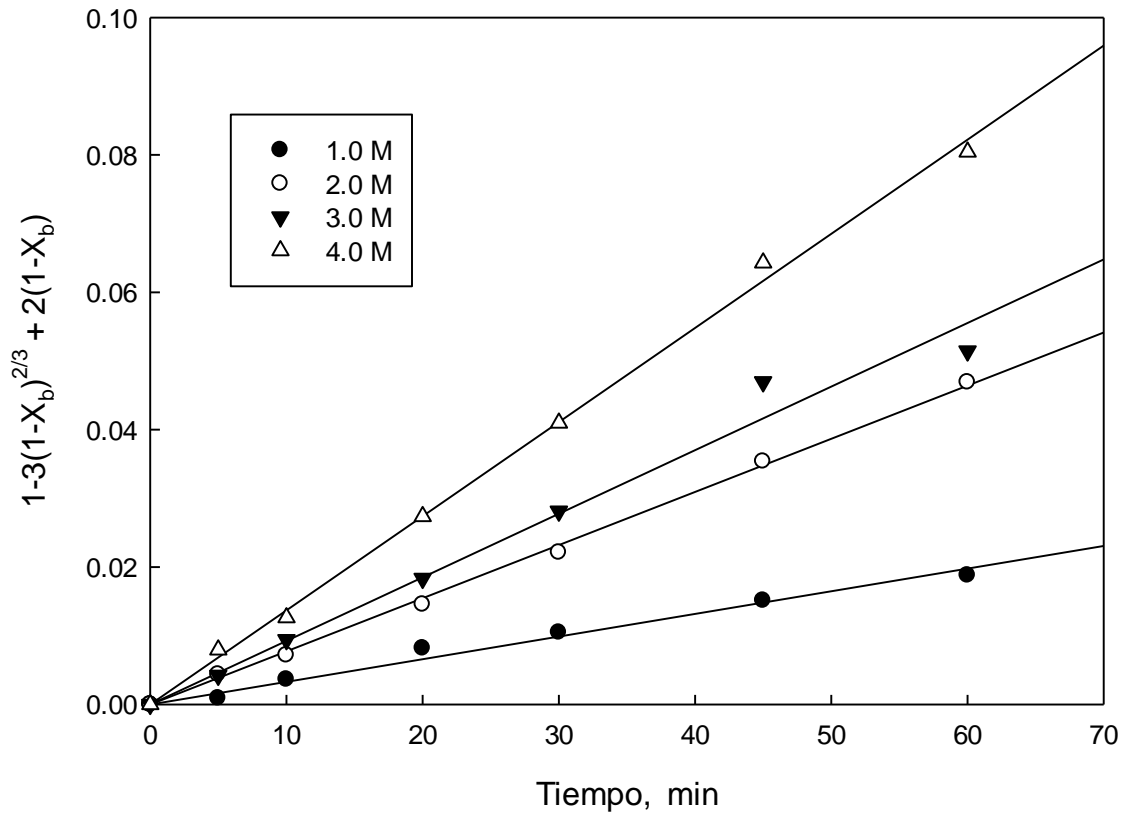


Figura 33.- Modelo de Capa Porosa en la lixiviación de enargita en presencia de  $H_2O_2$  para concentraciones de 1.0, 2.0, 3.0 y 4.0 M

### 5.13. Orden de reacción con respecto a $H_2O_2$

Para desarrollar una expresión general del modelo de disolución de enargita en un medio con peróxido de hidrógeno y ácido clorhídrico, fue necesario determinar el orden de reacción respecto a la variación de la concentración de  $H_2O_2$ , presentando la ecuación (31), la cual fue linealizada para obtener el orden de reacción buscado por medio de la pendiente que entregó la ecuación principal de primer grado, formando una nueva ecuación (32).

$$K_{app} = K_{eff}[H_2O_2]^m \quad (31)$$

$$\ln(K_{app}) = m \ln[H_2O_2] + \ln K_0 \quad (32)$$

Donde:

$k_{app}$  = Constante aparente

$K_{eff}$  = Constante cinética efectiva

$m$  = Orden de reacción del  $H_2O_2$

Una vez desarrollada la ecuación (32), se realizó el cálculo de los logaritmos naturales en función de la concentración de  $H_2O_2$  y su respectiva constante aparente obtenida desde el modelo de capa porosa, los cuales fueron tabulados en la Tabla 8 y posteriormente graficados en la Figura 34, lo cual permitió obtener los datos necesarios para el cálculo de la regresión lineal en función de los datos, con el fin de obtener el orden de reacción correspondiente a la pendiente obtenida.

Tabla 8. Datos de logaritmo natural de  $K_{app}$  y  $H_2O_2$

$H_2O_2$ , M	$K_{app}$	Ln $H_2O_2$	Ln $K_{app}$
1.0	0.00033	<b>0.0</b>	<b>-8.0</b>
2.0	0.00077	<b>0.7</b>	<b>-7.2</b>
3.0	0.00093	<b>1.1</b>	<b>-7.0</b>
4.0	0.00137	<b>1.4</b>	<b>-6.6</b>

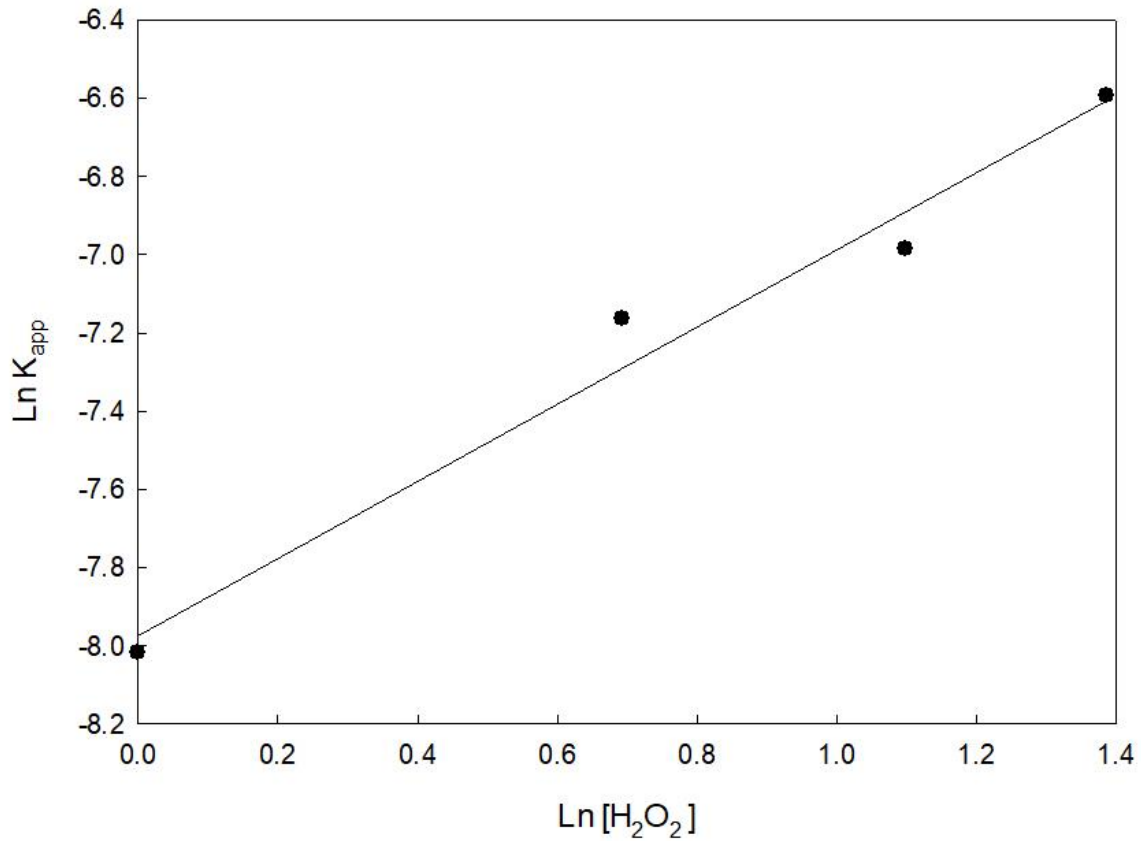


Figura 34.- Gráfico de Ln [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] v/s Ln K<sub>app</sub>

Una vez realizado el gráfico de la Figura 34 se determinó la regresión lineal de los datos, tal como se indicó anteriormente, obteniendo una pendiente de 0.99 con un coeficiente de correlación de 0.975, lo que indicó que los resultados obtenidos presentaron una buena correlación según el criterio establecido. Por ende, se determinó que el orden de reacción para el peróxido de hidrógeno en la lixiviación de enargita fue de 1.0. Lo cual conllevó a entender que se presentó un comportamiento lineal entre la K<sub>app</sub> y el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Es por tal motivo, que el peróxido de hidrógeno se consideró como el parámetro más influyente en la velocidad de disolución del mineral de enargita, catalogándolo como el reactivo limitante de la reacción y un excelente agente oxidante, debido a que su concentración fue proporcional con la velocidad de disolución del mineral.

#### **5.14. Análisis cinético respecto a la concentración de HCl**

En conjunto a los otros análisis realizados era prescindible realizar un análisis cinético con respecto a la influencia de la variación en la concentración del HCl, ya sea 0.25 M, 0.5 M y 1.0 M, al lixiviar el mineral de enargita. Pero este estudio estuvo limitado debido a que la variación de concentración del HCl no generó un efecto perceptible en la extracción de Cu con el transcurso del tiempo, tal como se puede apreciar en la Figura 23. Por tal motivo, se entiende que la fracción convertida que se obtuvo para las diferentes concentraciones de HCl al lixiviar este mineral fueron iguales, por ende, los resultados de regresión lineal entregarían una constante aparente idéntica, ya que la pendiente de los datos fue la misma para cada concentración de HCl estudiada, implicando que al linealizar y aplicar logaritmo natural, tanto con la concentración de HCl como con la constante aparente, la pendiente obtenida en el gráfico será igual a cero, por ende el orden de reacción del HCl será igual a cero, lo cual implicaría que la concentración de HCl no generó algún efecto influyente en la disolución del mineral.

#### **5.15. Análisis cinético respecto al tamaño de partícula**

Para complementar los resultados obtenidos respecto al modelo que más se ajustó a la lixiviación podría haber aportado información el estudio cinético en función de la variación del tamaño de partícula, pero esta sección no fue posible desarrollar, debido a que no presentó el número de variables mínimas para poder entregar una conclusión certera y correcta del modelo protagonista, ya que el criterio que se utilizó para determinar este modelo correspondió al coeficiente de determinación, el cual determina la calidad del modelo y la proporción de variación de los resultados obtenidos desde la regresión lineal, y al existir sólo dos datos del tamaño de partícula el resultado del coeficiente de determinación no presentará variación y tendrá un valor igual a 1.0 en todo momento.

## 5.16. Energía de Activación

La energía de activación corresponde a la energía mínima para poder iniciar el proceso de disolución del mineral. Para determinar este indicador se utilizó la ecuación de Arrhenius en función de los parámetros de temperatura, energía de activación, constante universal de los gases y factor de colisión. Sin embargo, este indicador de colisiones está compuesto de manera implícita por diferentes factores como la concentración de reactivos, el orden de reacción de los reactivos, tamaño de partícula entre otros, pero cabe destacar que para la lixiviación de enargita con peróxido hidrógeno y ácido clorhídrico, la ecuación sólo estuvo en función de la concentración de  $H_2O_2$ , por lo que la constante aparente se puede desglosar de acuerdo con la expresión 33.

$$K_{app} = e^{\frac{E_a}{RT}} [H_2O_2]^m K_0 \quad (33)$$

Ahora bien, en función de la expresión 31 vista anteriormente se despejó y se obtuvo la ecuación que permitió tabular la Tabla 9 con los valores de 3.0 M de  $H_2O_2$ , con un orden de reacción igual a 1.0 y variando la  $K_{aap}$  en función de la temperatura, de este modo se desarrolló la Figura 35, el cual entregó la pendiente obtenida correspondiente a la energía de activación dividido por la constante de los gases ( $E_a/R$ ) en Kilo Joules. Y con ello se obtuvieron los datos necesarios para la ecuación de Arrhenius representada por la ecuación 35 obtenida al linealizar la expresión resultante de la igualación de la expresión 31 con la expresión 34.

$$K_{eff} = \frac{K_{app}}{[H_2O_2]^m} \quad (34)$$

$$\ln(K_{eff}) = \ln K_0 - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad (35)$$

Tabla 9. Valores de  $K_{app}$ ,  $K_{eff}$  y T para condiciones de 3.0 M  $[H_2O_2]$ , 0.5 M  $[HCl]$

<b>Modelo de la Capa Porosa</b>				
<b><math>1-3(1-X_B)^{2/3} + 2(1-X_B) = K_{app} * t</math></b>				
$K_{app}$	$K_{eff}$	$\ln K_{eff}$	T°, K	(1000/T)
0.0001	3.385E-05	-10.2935721	293.15	3.41122292
0.0003	0.00010155	-9.1949598	303.15	3.29869701
0.0004	0.0001354	-8.90727773	313.15	3.19335782
0.0009	0.00030465	-8.09634751	323.15	3.09453814
0.0018	0.0006093	-7.40320033	333.15	3.00165091

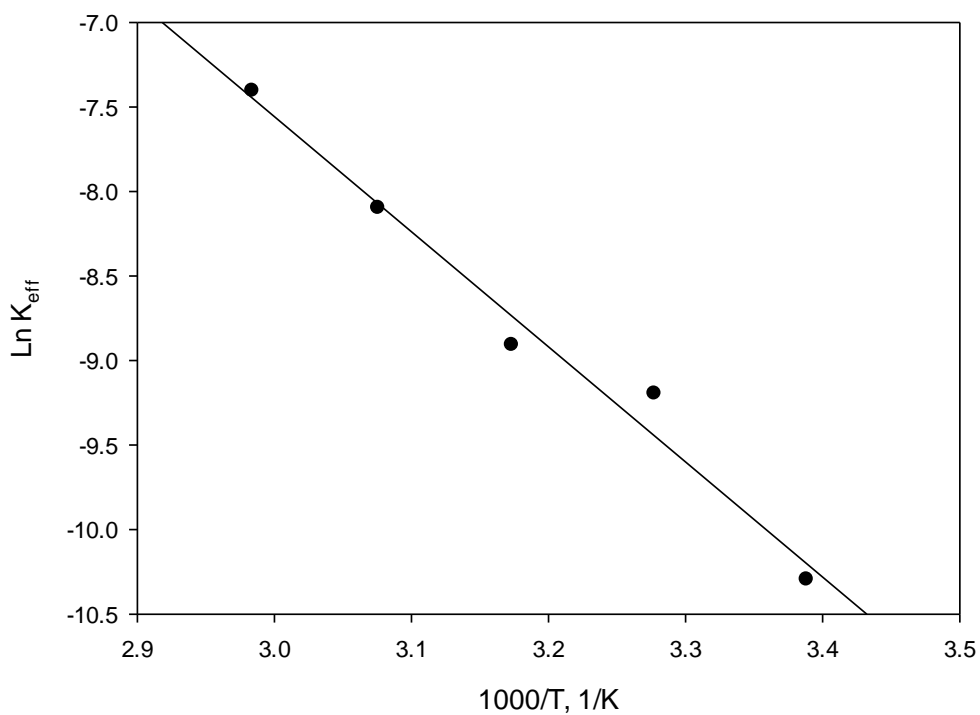


Figura 35.- Gráfico de  $\ln(K_{eff})$  v/s  $1000/T$

Una vez graficado los datos del logaritmo natural de la constante cinética efectiva en función del tiempo, se determinó la regresión lineal, con el fin de obtener la energía de activación correspondiente a la reacción de lixiviación de enargita, la cual fue de 55.89 kJ/mol, con un coeficiente de determinación igual a 0.98, lo cual permitió corroborar una alta correlación de los resultados obtenidos junto al modelo lineal propuesto, validando la energía de activación entregada.

### 5.17. Ecuación del modelo difusional

La ecuación del modelo difusional se estableció en función del modelo de capa porosa, ya que describe de mejor manera el proceso de lixiviación de enargita con peróxido de hidrógeno en medio ácido. Para lo cual se determinó que la  $K_0$  fue equivalente a  $3.31 \times 10^5$  (según anexo A.6) y con ello se desglosó la constante aparente y en conjunto con los valores de los coeficientes obtenidos anteriormente, se obtuvo la expresión 36.

$$1 - 3(1 - X_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_B) = 3.31 \times 10^5 e^{\frac{-55.89}{RT}} [H_2O_2]^{1.0} t \quad (36)$$

Donde se entiende como:

$E_a$ : Energía de activación. kJ/mol

R: Constante universal de los gases 8.314 J/°K mol

[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]: Concentración del peróxido de hidrógeno. M

[HCl]: Concentración del ácido clorhídrico. M

T: Temperatura. °K

t: Tiempo de reacción. min

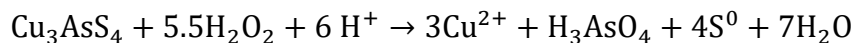
$X_b$ : Fracción convertida de concentrado.

$K_0$ : Constante intrínseca de la reacción.

## CONCLUSION

- Se pudo establecer que la hipótesis del trabajo de memoria si se cumplió, logrando lixiviar la enargita con  $\text{H}_2\text{O}_2$  en un medio con HCl alcanzando una extracción de 48% de Cu en 120 min. Para lo cual se utilizo un 1.0 g de enargita de un monotamaño igual a 74  $\mu\text{m}$  de diámetro, una concentración de 3.0 M de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y 0.5 M de HCl, a una temperatura de 50°C y con una solución agitada a 300 rpm.
- La máxima extracción alcanzada en la lixiviación de enargita fue de 60% de Cu, la cual se alcanzó para 1.0 g de enargita de 74  $\mu\text{m}$  de diámetro, con una concentración de 0.5 M de HCl, de 4.0 M de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a una temperatura de 50°C y con agitación de 300 rpm.
- Se determino que el  $\text{H}_2\text{O}_2$  fue el reactivo limitante y un excelente agente oxidante, generando un aumento de la extracción a medida que se aumentó su concentración, obteniendo extracciones de 60% de Cu con 4.0 M y de 32% de Cu con una concentración de 1.0 M de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .
- La disolución del mineral fue independiente de la concentración del HCl, obteniendo extracciones de 48% de Cu con 0.25 a 1.0 M de HCl. Pero su presencia fue fundamental debido a que se disoció rápidamente en el inicio de la reacción en  $\text{H}^+$  y  $\text{Cl}^-$ , en donde el  $\text{H}^+$  simplemente aumentó la acidez de la solución y el  $\text{Cl}^-$  permeabilizo la partícula, transformando la capa de azufre elemental en una capa discontinua de azufre cristalino.
- El aumento en el tamaño de partícula disminuyo el area superficial generando un efecto negativo en la extracción de Cu, obteniendo un 53% de Cu con partículas de 43  $\mu\text{m}$  y un 47% de Cu con partículas de 74  $\mu\text{m}$ .

- Se obtuvo que la temperatura presentó un efecto positivo con respecto a la disolución de enargita con peróxido de hidrógeno. Aumentando la extracción a medida que aumentó la temperatura, extrayendo un 51% en Cu a 60°C y un 24% en Cu con 20°C.
- La disolución de la enargita fue independiente de la intensidad de agitación, debido a que la disolución de las partículas no estuvo limitada por la difusión en la fase de solución, sino más bien estuvo limitada por la difusión en los poros de azufre cristalino, la cual es independiente de la agitación.
- La reacción predominante en la lixiviación de enargita fue:



- El proceso de disolución estuvo controlado por un proceso electroquímico, el cual estuvo representado por un modelo cinético de capa porosa, presentando un orden de reacción de 1.0 con respecto al  $\text{H}_2\text{O}_2$ , con lo cual se obtuvo que la energía de activación fue igual a 55.89 kJ/mol.
- Se estableció que el modelo cinético de disolución de enargita con peróxido de hidrógeno en un medio ácido estuvo dado por la siguiente expresión:

$$1 - 3(1 - X_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_B) = 3.31 * 10^5 e^{\frac{-55.89}{RT}} [\text{H}_2\text{O}_2]^{1.0} t$$

- Se confirmó que lixiviar enargita con peróxido de hidrógeno y ácido clorhídrico es una alternativa viable para los minerales sulfurados, como un proceso limpio y amigable medioambientalmente.

## CAPITULO 6. REFERENCIA

- Adebayo, A. O., Ipinmoroti, K. O., & Ajayi, O. O. (2003). Dissolution Kinetics of Chalcopyrite with Hydrogen Peroxide in Sulphuric acid Medium. *Chemical & Biochemical Engineering Quarterly*, 17(3), 213–218.
- Agacayak, T., Aras, A., Aydoğan, S., & Erdemoglu, M. (2014). Leaching of chalcopyrite concentrate in hydrogen peroxide solution. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 50(2), 657–666. <https://doi.org/10.5277/ppmp140219>
- Antonijević, M. M., Dimitrijević, M., & Janković, Z. (1997). Leaching of pyrite with hydrogen peroxide in sulphuric acid. *Hydrometallurgy*, 46(1–2), 71–83. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(96\)00096-5](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(96)00096-5)
- Aracena, A., Azocar, A., Ibáñez, J. P., & Jerez, O. (2019). Mechanism and leaching kinetics of molybdenite concentrate in a hydrogen peroxide-acid system, 55(1), 140–152. <https://doi.org/10.5277/ppmp18139>
- Aydoğan, S., Erdemoğlu, M., Uçar, G., & Aras, A. (2007). Kinetics of galena dissolution in nitric acid solutions with hydrogen peroxide. *Hydrometallurgy*, 88(1–4), 52–57. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.03.005>
- Bécar, H. C., & Arancibia, G. V. (2010). Impacto y consecuencias del Arsénico en la salud y el medio ambiente en el Norte de Chile The impact and consequences of arsenic on health and the environment in Northern Chile. *Revista Interamericana de Ambiente y Turismo*, 6(1), 53–60.
- Cheng, C. Y., & Lawson, F. (1991a). The kinetics of leaching chalcocite in acidic oxygenated sulphate-chloride solutions, 27.
- Cheng, C. Y., & Lawson, F. (1991b). The kinetics of leaching covellite in acidic oxygenated sulphate-chloride solutions, 27.
- Chirita, P. (2009). Hydrogen Peroxide Decomposition by Pyrite in the Presence of Fe (III)-ligands. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 23(3), 259–

265.

Contreras, M. L. (Universidad A. de M. (2011). Estudio Del Comportamiento De Metales Traza En Procesos De Co Combustion De Carbon Y Biomasa En Lecho Fluidizado.

Deng, T., Lu, Y., Wen, Z., & Liu, D. (2001). Oxygenated chloride-assisted leaching of copper residue. *Hydrometallurgy*, 62(1), 23–30. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(01\)00173-6](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(01)00173-6)

Dimitrijevic, M. (1996). Kinetics of pyrite dissolution by hydrogen peroxide in perchloric acid. *Hydrometallurgy*, 42(3), 377–386. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(95\)00094-W](https://doi.org/10.1016/0304-386X(95)00094-W)

Dutrizac, J. E., & MacDonald, R. J. C. (1972). The kinetics of dissolution of enargite in acidified ferric sulphate solutions. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 11(3), 469–476. <https://doi.org/10.1179/cmqr.1972.11.3.469>

Harmer, S. L., Thomas, J. E., Fornasiero, D., & Gerson, A. R. (2006). The evolution of surface layers formed during chalcopyrite leaching, 70, 4392–4402. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.06.1555>

Lu, Z. Y., Jeffrey, M. I., & Lawson, F. (2000). The effect of chloride ions on the dissolution of chalcopyrite in acidic solutions, 189–202.

Mahajan, V., Misra, M., Zhong, K., & Fuerstenau, M. C. (2007). Enhanced leaching of copper from chalcopyrite in hydrogen peroxide-glycol system. *Minerals Engineering*, 20(7), 670–674. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2006.12.016>

O. Herreros , R. Quiroz, M.C. Hernandez, J. V. (2002). Dissolution kinetics of enargite in dilute  $\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$  media. *Science*, 64, 153–160.

Olubambi, P. A., & Potgieter, J. H. (2009). Investigations on the Mechanisms of Sulfuric Acid Leaching of Chalcopyrite in the Presence of Hydrogen Peroxide. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 30(4), 327–345. <https://doi.org/10.1080/08827500902958191>

- Padilla, R., Girón, D., & Ruiz, M. C. (2005). Leaching of enargite in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl-O<sub>2</sub>media. *Hydrometallurgy*, 80(4), 272–279. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.08.006>
- Padilla, R., Rivas, C. A., & Ruiz, M. C. (2008). Kinetics of pressure dissolution of enargite in sulfate-oxygen media. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 39(3), 399–407. <https://doi.org/10.1007/s11663-008-9151-9>
- Safarzadeh, M. S., Miller, J. D., & Huang, H. H. (2014). Thermodynamic analysis of the Cu-As-S-(O) system relevant to sulfuric acid baking of enargite at 473 K (200 °C). *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 45(2), 568–581. <https://doi.org/10.1007/s11663-013-9965-y>
- Wang, Z., Guo, S., & Ye, C. (2016). Leaching of copper from metal powders mechanically separated from waste printed circuit boards in chloride media using hydrogen peroxide as oxidant. *Procedia Environmental Sciences*, 31, 917–924. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2016.02.110>

## CÁPITULO 7. ANEXOS

### A1. Diagramas Pourbaix para sistema As-S-Cu-H<sub>2</sub>O y Cl<sup>-</sup> a 50°C

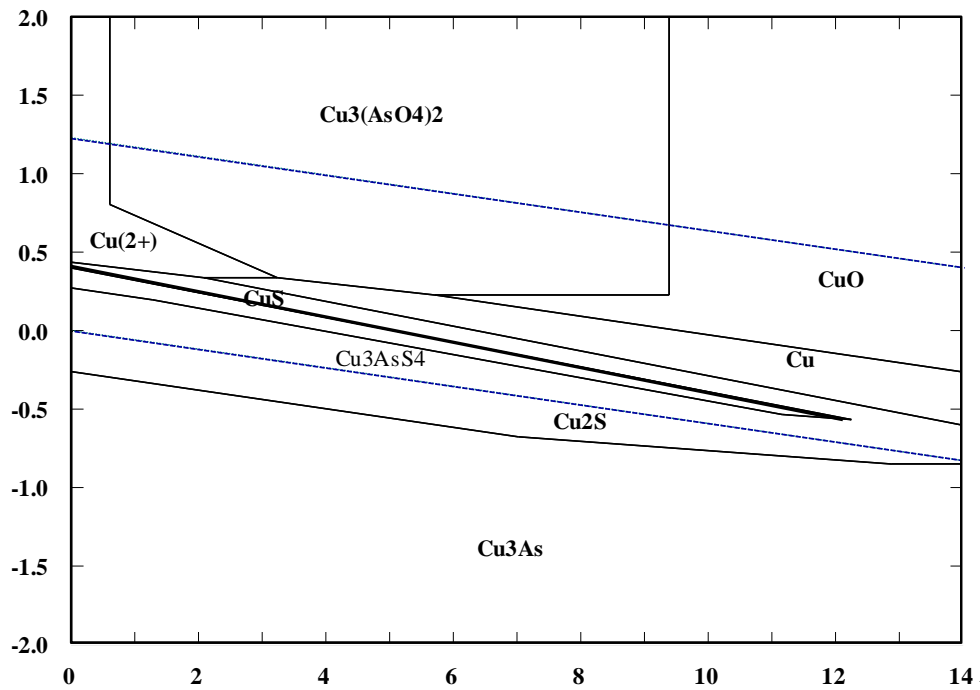


Figura 36.- Diagrama Pourbaix a 50°C con Cu como especie principal

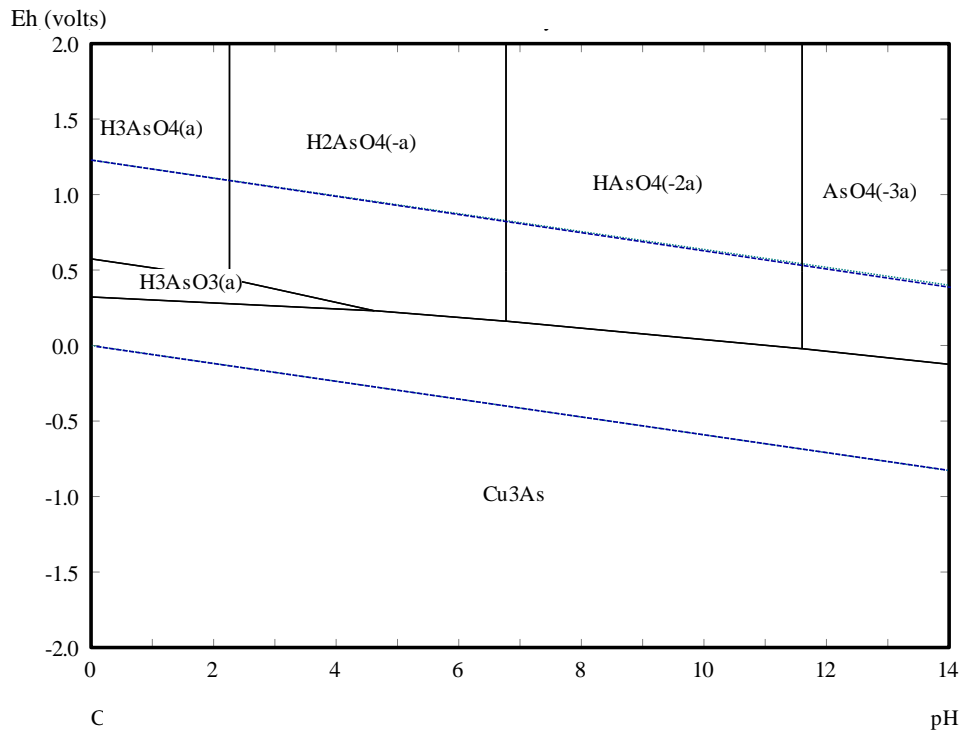


Figura 37.- Diagrama Pourbaix a 50°C con As como especie principal

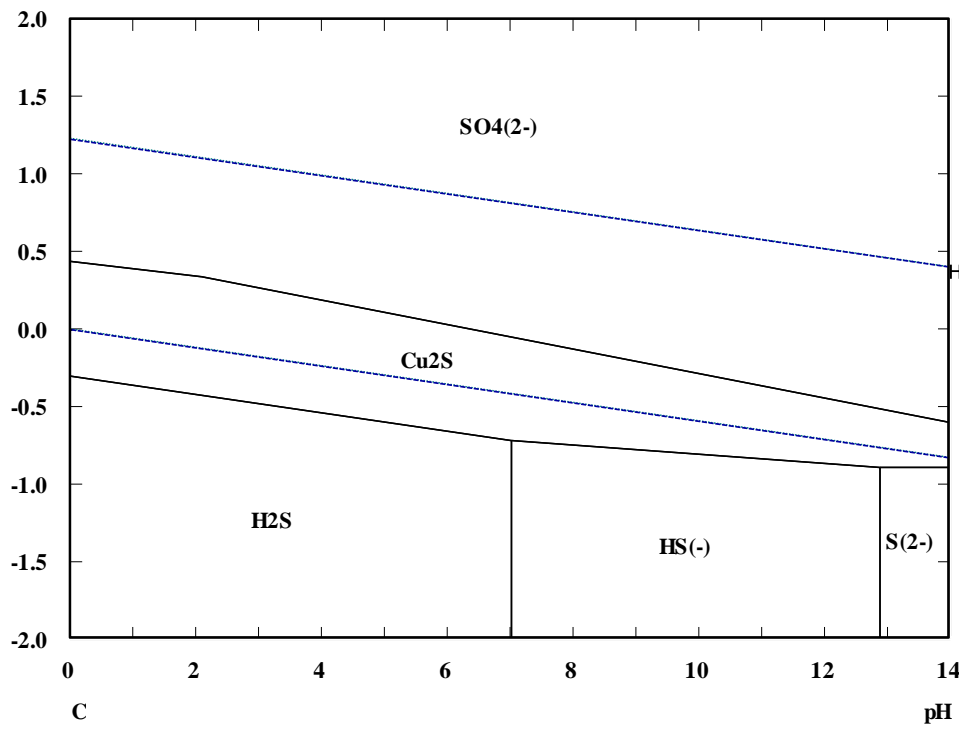


Figura 38.- Diagrama Pourbaix a 50°C, con S como especie principal

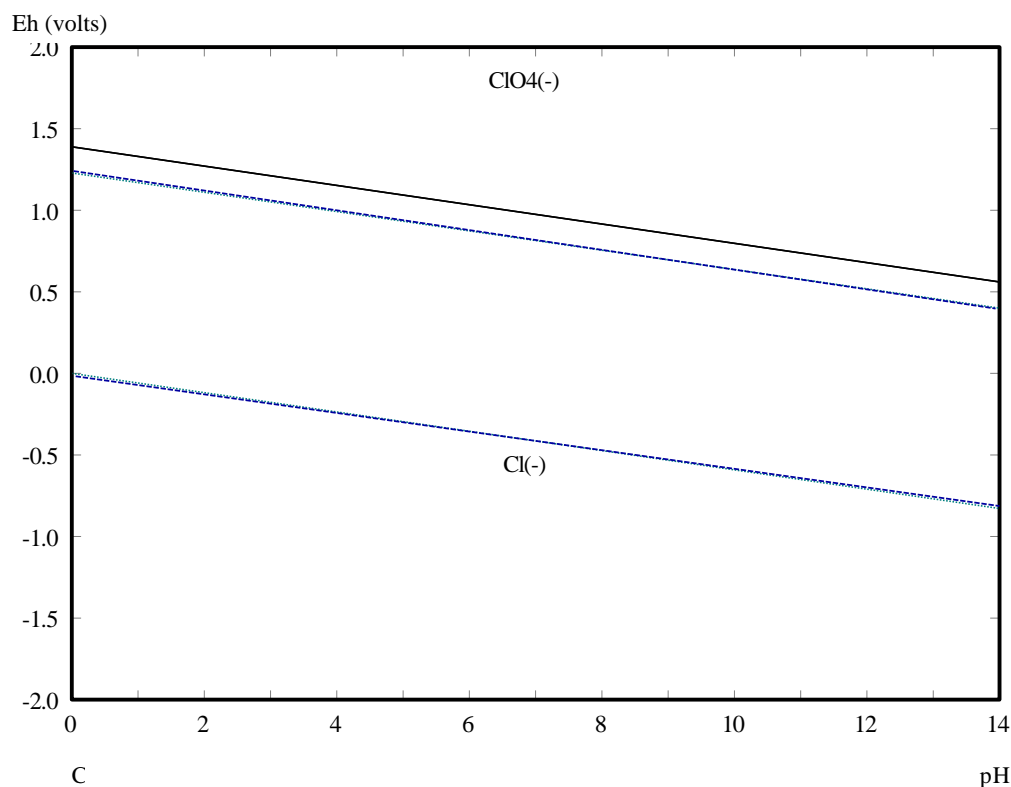


Figura 39.- Diagrama Pourbaix a 50°C con Cl como especie de interés

## A.2 Protocolo de análisis químico

El análisis químico consistió en extraer 1.0 g de del mineral de enargita, el cual fue depositado en un vaso precipitado de 250 mL. Posteriormente se agregó una solución ácida de 10 mL, la cual consistía en una solución 1:1 de HCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Luego la solución fue trasladada bajo campana y calentada, dejando proseguir la reacción durante aproximadamente 45 minutos, hasta que esta tomase un aspecto lechoso, momento en cual se agregó 5 mL de HCl y se dejó reaccionar durante 30 minutos. La solución resultante fue filtrada y trasvasijada a un matraz aforado de 25 mL, el cual fue posteriormente enviado a EAA para ser analizados por Cu, As, Fe y S, los resultados pueden observarse en la Tabla 10.

Tabla 10. Leyes (%) de los principales elementos en el mineral de enargita,  
Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>

Elemento	%
Cu	33.40
As	17.77
Fe	2.04
S	23.72
Otros	23.0

### A.3 Cálculo de la concentración de cobre en solución

Considerando un peso molecular de la enargita igual a 393.76 g/mol y un peso atómico del cobre igual a 63.54 g/mol, junto con un 33,4% de Cu

$$\frac{Cu \%}{PA (Cu)*3} * PM (Cu_3AsS_4) = Pureza \quad (37)$$

$$\frac{33.4}{63,54 \times 3} * 393.76 = 68.99\% \text{ de pureza}$$

### A.4 Análisis de muestras líquidas y porcentaje de extracción de Cu

El cálculo para determinar el porcentaje de extracción obtenido en las pruebas de lixiviación correspondió a la multiplicación de la muestra obtenida de EAA en mg/L multiplicada por volumen de la solución (considerando la disminución del volumen extraído en cada toma de muestra) y el resultado se dividió por la ley de Cu multiplicada por la masa calculada al inicio de cada prueba. Lo cual fue representado con la siguiente ecuación.

$$\% \text{ de Cu} = \frac{EAA \text{ Cu} \left[ \frac{mg}{L} \right] * \text{Volumén Solución [L]}}{(\%Ley \text{ Cu} * \text{Masa Cu}_3\text{AsS}_4 \text{ [mg]})} \quad (38)$$

### A.5 Cálculo de la concentración de cobre en solución

Análisis de la concentración del  $[Cu^{2+}]$ , para determinar la relación con el Cl<sup>-</sup>. Se debe tener en cuenta que el peso atómico del  $Cu^{2+}$  es igual a 63.54 g/mol y la máxima concentración de del ion cúprico para una concentración de HCl igual a 0.5 M corresponde a 170 mg/L.

$$[Cu^{2+}] = \frac{Rec\ Cu^{+2} \left[ \frac{mg}{L} \right]}{PA_{Cu^{+2}}} \quad (39)$$

$$[Cu^{2+}] = 170 \frac{mg}{L} * \frac{1g}{1000\ mg} * \frac{1}{63,54 \frac{g}{mol}}$$

$$[Cu^{2+}] = 2.76 * 10^{-3} [M]$$

### A.6 Cálculo de constante intrínseca de reacción, $K_0$ .

Para determinar  $K_0$  se utilizó el valor de energía de activación.  $E_a = 55.89$  kJ/mol  
Para efecto del cálculo se utilizó una temperatura igual a 293.15 °K, por ende,  $\ln(K_{eff}) = -10.2936$ , obtenido desde Tabla 7.

$$\ln(K_{eff}) = \ln K_0 - \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} \right) \quad (40)$$

$$-10.2936 = \ln K_0 - \frac{55.89}{8.314} \left( \frac{1000}{293.15} \right)$$

$$-10.2936 = \ln K_0 - 22.9316$$

$$\ln K_0 = 12.638$$

$$K_0 = 3.31 \times 10^5$$

## A.7 Ecuación de Nerst y Constante de equilibrio (K)

$$E = E^0 + \frac{0.0591}{n} * \log\left[\frac{OX}{Red}\right] \quad (41)$$

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF} \quad (42)$$

$$K = \left[\frac{Productos}{Reactantes}\right] \quad (43)$$