



**Universidad Nacional Mayor de San Marcos**

**Universidad del Perú. Decana de América**

Dirección General de Estudios de Posgrado  
Facultad de Ingeniería Geológica, Minera,  
Metalúrgica y Geográfica  
Unidad de Posgrado

**Lixiviación ácida oxidativa de arseniuros para  
disminuir las emisiones arsenicales de una fundición,  
La Oroya, Perú, 2012-2021**

**TESIS**

Para optar el Grado Académico de Doctor en Ciencias  
Ambientales

**AUTOR**

Luis Américo RIVERA DEL VALLE

**ASESOR**

Dr. Vidal Sixto ARAMBURÚ ROJAS

Lima, Perú

2023



Reconocimiento - No Comercial - Compartir Igual - Sin restricciones adicionales

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Usted puede distribuir, remezclar, retocar, y crear a partir del documento original de modo no comercial, siempre y cuando se dé crédito al autor del documento y se licencien las nuevas creaciones bajo las mismas condiciones. No se permite aplicar términos legales o medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otros a hacer cualquier cosa que permita esta licencia.

## Referencia bibliográfica

---

Rivera, L. (2023). *Lixiviación ácida oxidativa de arseniuros para disminuir las emisiones arsenicales de una fundición, La Oroya, Perú, 2012-2021*. [Tesis de doctorado, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y Geográfica, Unidad de Posgrado]. Repositorio institucional Cybertesis UNMSM.

---

## Metadatos complementarios

<b>Datos de autor</b>	
Nombres y apellidos	Luis Américo Rivera Del Valle
Tipo de documento de identidad	DNI
Número de documento de identidad	10647742
URL de ORCID	<a href="https://orcid.org/0000-0003-0236-4564">https://orcid.org/0000-0003-0236-4564</a>
<b>Datos de asesor</b>	
Nombres y apellidos	Vidal Sixto Aramburú Rojas
Tipo de documento de identidad	DNI
Número de documento de identidad	08608364
URL de ORCID	<a href="https://orcid.org/0000-0001-7411-3866">https://orcid.org/0000-0001-7411-3866</a>
<b>Datos del jurado</b>	
<b>Presidente del jurado</b>	
Nombres y apellidos	Oscar Rafael Tinoco Gómez
Tipo de documento	DNI
Número de documento de identidad	08606920
<b>Miembro del jurado 1</b>	
Nombres y apellidos	Jorge Enrique Soto Yen
Tipo de documento	DNI
Número de documento de identidad	03493146
<b>Miembro del jurado 2</b>	
Nombres y apellidos	Raymundo Erazo Erazo
Tipo de documento	DNI
Número de documento de identidad	08439329
<b>Datos de investigación</b>	

Línea de investigación	C.0.2.6. Tecnología limpia y medio ambiente en metalurgia
Grupo de investigación	No aplica.
Agencia de financiamiento	Sin financiamiento.
Ubicación geográfica de la investigación	País: Perú Departamento: Junín Provincia: Yauli Distrito: La Oroya Avenida: Horacio Zeballos Gámez 424 Latitud: -11.52407 Altitud: -75.89923
Año o rango de años en que se realizó la investigación	2012 - 2021
URL de disciplinas OCDE	Ciencias del medio ambiente: <a href="http://purl.org/pe-repo/ocde/ford#1.05.08">http://purl.org/pe-repo/ocde/ford#1.05.08</a>  Minería, procesamiento de minerales: <a href="http://purl.org/pe-repo/ocde/ford#2.07.05">http://purl.org/pe-repo/ocde/ford#2.07.05</a>



## ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS

### SUSTENTACIÓN PÚBLICA

En la Universidad Nacional Mayor de San Marcos - Lima, a los veintiséis días del mes de julio del año dos mil veintitres, siendo las quince horas, se reúnen los suscritos Miembros del Jurado Examinador de Tesis, nombrado mediante Dictamen N° 000431-2023-UPG-VDIP-FIGMMG/UNMSM del 12 de julio del 2023, con la finalidad de evaluar la sustentación oral de la siguiente tesis:

#### TÍTULO

**«LIXIVIACIÓN ÁCIDA OXIDATIVA DE ARSENIUROS PARA DISMINUIR LAS EMISIONES ARSENICALES DE UNA FUNDICIÓN, LA OROYA, PERÚ, 2012 - 2021»**

Presentado por el Mg. **LUIS AMÉRICO RIVERA DEL VALLE**, para optar el **GRADO ACADÉMICO DE DOCTOR** en **CIENCIAS AMBIENTALES**.

El Secretario del Jurado Examinador de la Tesis, analiza el expediente N° 06254/FIGMMG/2019 de fecha 22 de julio del 2019, en el marco legal y Estatutario de la Ley Universitaria, acreditando que tiene todos los documentos y que cumplió con las etapas del trámite según el «Reglamento General de Estudios de Posgrado», aprobado con Resolución Rectoral N° 04790-R-18 del 08 de agosto del 2018.

Luego de la Sustentación, se procede con la calificación de la Tesis, de acuerdo al procedimiento respectivo y se registra en el acta correspondiente de conformidad al Art. 72 del precitado Reglamento, correspondiéndole al graduando la siguiente calificación:

*MUY BUENO (18)*

Habiendo sido aprobada la sustentación de la Tesis, el Presidente recomienda a la Facultad se le otorgue el **GRADO ACADÉMICO DE DOCTOR** en **CIENCIAS AMBIENTALES** al Mg. **LUIS AMÉRICO RIVERA DEL VALLE**.

Siendo las 16:00 horas, se dio por concluido al acto académico.

DR. OSCAR RAFAEL TINOCO GÓMEZ  
Presidente

DR. JORGE ENRIQUE SOTO YEN  
Secretario

DR. RAYMUNDO ERAZO ERAZO  
Miembro

DR. VIDAL SIXTO ARAMBURÚ ROJAS  
Asesor



### CERTIFICADO DE SIMILITUD

Yo Dr. VIDAL SIXTO ARAMBURÚ ROJAS en mi condición de asesor acreditado con el Número de Dictamen N°000345-2022-UPG-VDIP-FIGMMG/UNMSM de la tesis, cuyo título es «LIXIVIACIÓN ÁCIDA OXIDATIVA DE ARSENIUROS PARA DISMINUIR LAS EMISIONES ARSENICALES DE UNA FUNDICIÓN, LA OROYA, PERÚ, 2012 - 2021» presentado por el Magister LUIS AMÉRICO RIVERA DEL VALLE para optar el grado de Doctor en Ciencias Ambientales CERTIFICO que se ha cumplido con lo establecido en la Directiva de Originalidad y de Similitud de Trabaos Académicos, de investigación y producción Intelectual. Según la revisión, análisis y evaluación mediante el software de similitud textual, el documento evaluado cuenta con el porcentaje de 17 % de similitud, nivel **PERMITIDO** para continuar con los trámites correspondientes y para su **publicación en el repositorio institucional.**

Se emite el presente certificado en cumplimiento de lo establecido en las normas vigentes, como uno de los requisitos para la obtención del grado correspondiente.

Firma del Asesor: .....

DNI: ..... 08608364 .....

Nombres y apellidos del asesor:  
Vidal Sixto ARAMBURU ROJAS .....

Huella Digital



## **DEDICATORIA**

A la memoria de mi madre, a mi familia en general, especialmente a mi esposa y a mis hijos, por el apoyo incansable que me brindan en este reto.



## **AGRADECIMIENTO**

Agradecer a Dios por haberme iluminado en todo momento, al Ing. Javier Tovar, en nombre de los directivos de la empresa que administra el Complejo Metalúrgico de La Oroya (CMLO), por haberme permitido la realización de este trabajo; al Dr. Vidal Aramburú, asesor del presente trabajo de investigación; al profesor Jorge Jave Nakayo y a mis compañeros doctorandos por sus aportes invaluable, siempre estarán en mí corazón.

Finalmente, al personal empleado y obrero del área de Investigación y Desarrollo, que me ayudaron a llevar a cabo los experimentos de este trabajo de tesis.

## ÍNDICE

DEDICATORIA .....	i
AGRADECIMIENTO .....	ii
RESUMEN.....	viii
ABSTRACT .....	ix
RÉSUMÉ.....	x
NOMENCLATURA.....	xi
INTRODUCCIÓN .....	1
1.1. Situación Problemática .....	1
1.2. Formulación Del Problema .....	2
1.2.1. Problema General.....	2
1.2.2. Problemas Específicos.....	2
1.3. Justificación De La Investigación.....	3
1.3.1. Justificación Teórica .....	3
1.3.2. Justificación Práctica.....	3
1.4. Objetivos De La Investigación.....	4
1.4.1. Objetivo General .....	4
1.4.2. Objetivos Específicos.....	4
MARCO TEÓRICO.....	5
2.1. Marco Epistemológico .....	5
2.2. Antecedentes Del Problema .....	6
2.2.1. Nivel Internacional.....	6

2.2.2.	Resumen De Procesos Comerciales Relacionados.....	10
2.2.3.	Nivel Nacional.....	17
2.3.	Bases Teóricas .....	19
2.3.1.	Lixiviación .....	19
2.3.1.1.	Definición.....	19
2.3.1.2.	Características Del Agente Lixivante.....	19
2.3.1.3.	Principales Agentes Lixivantes .....	20
2.3.1.3.1.	Ácido Sulfúrico .....	20
2.3.1.3.2.	Agentes Oxidantes.....	21
2.3.1.4.	Tipos De Lixiviación.....	22
2.3.1.4.1.	Percolación (Lixiviación Estática) .....	22
2.3.1.4.2.	Agitación (Lixiviación Dinámica) .....	22
2.3.1.5.	Eliminación De Arsénico De Los Efluentes .....	24
2.3.1.5.1.	Tostación De Sulfuros.....	25
2.3.1.6.	Termodinámica De Tostación .....	26
2.3.1.7.	Tostación De Complejos .....	27
2.3.1.8.	Tostación De Arseniuros.....	28
2.3.2.	Termodinámica Metalúrgica De La Lixiviación.....	29
2.3.2.1.	Energía Libre Y Condiciones Estándar.....	29
2.3.2.1.1.	Coeficientes De Actividad .....	31
2.3.2.1.2.	Energía Libre En Condiciones No-Estándares.....	33
2.3.2.1.3.	Energía Libre En Condiciones De Equilibrio .....	33
2.3.2.1.4.	Solubilidad De Gases En Medios Acuosa.....	34

2.3.2.1.5.	Cálculo De La Solubilidad De Compuestos.....	37
2.3.2.1.6.	Producto De Solubilidad .....	38
2.3.2.1.7.	Efectos De La Temperatura Y Presión En Las Variables Termodinámicas.....	40
2.3.2.1.8.	Principio De Correspondencia .....	42
2.3.2.1.9.	Especiación De Metal – Ligandos.....	46
2.3.2.1.10.	Diagramas Eh – pH .....	47
2.3.2.1.11.	Hidrolisis de iones metálicos.....	52
2.3.2.1.12.	Termodinámica de soluciones.....	55
2.3.2.1.13.	Escala $p_e$ .....	56
2.4.	Marco conceptual.....	59
METODOLOGÍA	.....	61
3.1.	Hipótesis General.....	61
3.2.	Hipótesis Específicas .....	61
3.3.	Identificación de Variables .....	61
3.3.1.	Variable Independiente (VI).....	61
3.3.2.	Disolución Del Arsénico (VD).....	63
3.4.	Tipo De Investigación.....	66
3.4.1.	Proceso De Lixiviación Acida Oxidativa.....	66
3.5.	Unidad De Análisis .....	68
3.5.1.	Generación De Arseniuros .....	68
3.5.1.1.	Horno Reverbero .....	68
3.5.2.	Población De Estudio.....	70

3.5.3.	Tamaño De Muestra .....	71
3.5.4.	Selección De Muestra.....	72
3.5.5.	Técnica De Recolección De Datos.....	72
3.6.	Análisis E Interpretación De La Información.....	72
RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....		73
4.1.	Características De Los Arseniuros.....	73
4.2.	Análisis Químico .....	73
4.3.	Análisis Mineralógico.....	74
4.4.	Pruebas Exploratorias .....	77
4.4.1.	Materiales Y Equipos.....	77
4.4.2.	Efecto Del Tipo De Tostación.....	78
4.4.3.	Pruebas De Lixiviación .....	78
4.4.3.1.	Efecto De La Fuerza Oxidante Del Peróxido De Hidrógeno (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ).....	78
4.5.	Pruebas En Detalle.....	82
4.5.1.	Efecto De La Fuerza Oxidante Del Peróxido De Hidrógeno (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ).....	82
4.5.2.	Efecto De La Relación Molar As/Fe En La Filtrabilidad .....	84
4.5.3.	Efecto De La Concentración Final De Ácido Sulfúrico (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) .....	85
4.5.4.	Efecto De La Relación Liquido/Solido (L/S).....	86
4.5.5.	Efecto De Materiales Aportantes De Hierro .....	87
4.6.	Resultados De La Lixiviación Ácida Oxidativa (LAO) .....	89
4.7.	Resultados De Las Pruebas De Precipitación De Escorodita .....	90
4.8.	Procedimiento Operativo - Prueba Piloto .....	91

4.8.1. Lixiviación Ácida Fuerte (LAF) .....	92
4.8.2. Etapa De Neutralización (TK 6).....	92
4.9. Diseño Experimental.....	93
4.10. Análisis Factorial.....	94
4.10.1. Contrastación De Las Hipótesis .....	99
4.10.1.1. Hipótesis Específica 1 .....	99
4.10.1.2. Hipótesis Específica 2 .....	99
4.10.1.3. Hipótesis específica 3.....	100
4.11. Discusión de resultados.....	100
IMPACTO ECONÓMICO .....	102
5.1. Propuesta del Proceso .....	102
5.2. Valorización del Arseniuro .....	102
5.3. Costos de tratamiento.....	103
5.4. Flujo de caja.....	103
CONCLUSIONES .....	105
RECOMENDACIONES.....	106
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	107
ANEXOS.....	114

## RESUMEN

La presencia de arsénico en niveles tóxicos en las emisiones gaseosas de una fundición, se reportan en el aire y acuíferos representando un grave riesgo a la salud de la población expuesta que, en muchos casos, tiene como única fuente de abastecimiento un agua contaminada.

Dentro de las operaciones de una fundición, aparte de las emanaciones arsenicales de chimenea, se generan productos con alto contenido de arsénico tales como los arseniuros, que recirculan indefinidamente en lugar de ser drenados, incrementándose su concentración en las emisiones gaseosas contaminantes.

Con la finalidad de proporcionar una alternativa ambiental de remoción de arsénico de los arseniuros, componente principal de los recirculantes en una fundición de plomo, éste trabajo de investigación evalúa el proceso de Lixiviación Ácida Oxidativa (LAO), que emplea la mezcla  $H_2SO_4 - H_2O_2$  para disolver los arseniuros, seguido de la remoción ambiental del arsénico por precipitación como Escorodita; proceso conocido y de aceptación mundial.

Se concluye que la lixiviación ácida oxidativa de los arseniuros disminuye las emisiones arsenicales, puesto que disuelve el 56 % del As que es drenado (no recirculado a los hornos), el 90 % de Cu disuelto, es fácilmente recuperado, el consumo de  $H_2O_2$  fue optimizado a 240 kg/t, con 80 g/L de  $H_2SO_4$ , 80 °C y relación L/S de 9. La relación molar As/Fe >26 se logra con el uso relaves de cobre, como mejor aportante de Fe.

**Palabras claves:** Lixiviación ácida oxidativa, arsénico, arseniuros, precipitación, escorodita.

## ABSTRACT

The presence of arsenic at toxic levels in gaseous emissions from a smelter is reported in the air and aquifers, representing a serious risk to the health of the exposed population, which in many cases has contaminated water as its only source of supply.

Within the operations of a foundry, apart from the arsenical fumes from the chimney, products with a high content of arsenic are generated, such as arsenides, which recirculate indefinitely instead of being drained, increasing their concentration in polluting gaseous emissions.

In order to provide an environmental alternative for the removal of arsenic from arsenides; main component of the recirculating material in a lead smelter, this research work evaluates the process of Oxidative Acid Leaching (OAL), which uses the mixture  $H_2SO_4 - H_2O_2$  to dissolve the arsenides, followed by the environmental removal of arsenic by precipitation as Scorodite; well-known and globally accepted process.

It is concluded that oxidative acid leaching of arsenides decreases arsenical emissions, since it dissolves 56% of As; which is drained; it is not recirculated to the furnaces, 90% of dissolved Cu is easily recovered,  $H_2O_2$  consumption was optimized at 240 kg/t, with 80 g/L of  $H_2SO_4$ , 80 °C and L/S ratio of 9. The As/Fe molar ratio  $>26$  is achieved with the use of copper tailings, as the best contributor of Fe.

**Key words:** Acid oxidative leaching, arsenic, arsenides, precipitation, scorodite.



## RÉSUMÉ

La présence d'arsenic à des niveaux toxiques dans les émissions gazeuses d'une fonderie est signalée dans l'air et les aquifères, représentant un risque sérieux pour la santé de la population exposée, qui dans de nombreux cas a l'eau contaminée comme seule source d'approvisionnement.

Dans les opérations d'une fonderie, outre les fumées d'arsenic de la cheminée, des produits à haute teneur en arsenic sont générés; comme les arséniures, qui recirculent indéfiniment au lieu d'être drainés, augmentant leur concentration en émissions gazeuses polluantes.

Afin de fournir une alternative environnementale pour l'élimination de l'arsenic des arséniures; composant principal de la matière recirculant dans une fonderie de plomb, ce travail de recherche évalue le procédé de Lixiviation Acide Oxydative (LAO), qui utilise le mélange  $H_2SO_4$  -  $H_2O_2$  pour dissoudre les arséniures, suivi de l'élimination environnementale de l'arsenic par précipitation sous forme de Scorodite; processus bien connu et mondialement accepté.

On en conclut que la lixiviation acide oxydative des arséniures diminue les émissions d'arsenic, puisqu'elle dissout 56 % d'As; qui est drainé, il n'est pas recirculé vers les fours, 90 % du Cu dissous est facilement récupéré, la consommation de  $H_2O_2$  a été optimisée à 240 kg/t, avec 80 g/L de  $H_2SO_4$ , 80 °C et un rapport L/S de 9. Le rapport molaire As/Fe > 26 est obtenu avec l'utilisation de résidus de cuivre, en tant que meilleur contributeur de Fe.

**Mots clés:** Lixiviation oxydante acide, arsenic, arséniures, précipitation, scorodite.

**NOMENCLATURA**

g/L	Gramos por litro
% V	Porcentaje en volumen
% W	Porcentaje en peso
pH	-Log de la concentración de [H <sup>+</sup> ]
ml/min	Mililitros por minuto
l/hN	Litros normales por hora
μ	Micras
mm	Milímetros
cm	Centímetros
m	Metros
US\$	Dólares americanos
L/S	Relación líquido-sólido
ppm	Partes por millón
kg	Kilogramos
t	Toneladas métricas
g/t	Gramos por tonelada métrica
kg/t	Kilogramos por tonelada métrica
°C	Grados centígrados
K	Kelvin

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1	Tipos de agentes lixiviantes .....	20
Tabla 2	Métodos de Lixiviación Frecuentemente Utilizados .....	22
Tabla 3	Constantes de la Ley de Henry a 25 °C .....	35
Tabla 4	Constantes de Solubilidad KSP para varias especies iónicas .....	36
Tabla 5	Volumen iónico molal parcial.....	41
Tabla 6	Relación $k_p/k_l$ para presiones altas.....	42
Tabla 7	Constantes de Entropía aT y bT en Cal/mol.K .....	44
Tabla 8	Valores aT, bT, $\alpha T$ , y $\beta T$ Para Varios Iones .....	44
Tabla 9	Datos Termodinámicos Para Temperaturas Elevadas.....	58
Tabla 10	Matriz Consistencia .....	64
Tabla 11	Operacionalización de Variables .....	65
Tabla 12	Análisis Granulométrico del arseniuro .....	70
Tabla 13	Análisis Químico del Arseniuro.....	73
Tabla 14	Análisis Mineralógico del Arseniuro .....	74
Tabla 15	Distribución Mineralógica del As en el Arseniuro .....	74
Tabla 16	Pruebas de Tostación del Arseniuro .....	80
Tabla 17	Pruebas de LAO de las calcinas vs. lixiviación directa del arseniuro .....	81
Tabla 18	Condiciones y resultados empleando materiales Aportantes de Hierro. ....	88
Tabla 19	Precipitación de Arseniatos utilizando Relave de Cobre .....	91
Tabla 20	Variables y niveles de evaluación para el diseño factorial .....	94
Tabla 21	Matriz diseño .....	95

Tabla 22	Determinación de los efectos de las variables. ....	95
Tabla 23	Cálculo de los parámetros $a_1$ y $b_1$ .....	96
Tabla 24	Validación del modelo matemático. ....	96
Tabla 25	Validación del modelo matemático segunda parte .....	98
Tabla 26	Valorización del Arseniuro tratado por lixiviación ácida oxidativa .....	103
Tabla 27	Costos de tratamiento del Arseniuro.....	103

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Zonas de predominio; diagrama de Kellogg, para el sistema Me-S-O .....	27
Figura 2	Zonas de Predominio a Temperatura Variable del Sistema Fe-As-S-O .....	29
Figura 3	Solubilidad de Oxígeno.....	37
Figura 4	Especiación: Sistema sulfato/agua .....	45
Figura 5	Diagrama de Especiación del Zn en Soluciones Acuosas .....	47
Figura 6	Diagrama de Potencial – pH, para el Agua.....	48
Figura 7	Diagramas de Pourbaix del Fe – H <sub>2</sub> O .....	51
Figura 8	Diagramas de Eh – pH .....	52
Figura 9	Hidrolisis de Iones Metálicos.....	53
Figura 10	Diagrama de Potencial – pH Para Metal/Agua a 25°C .....	54
Figura 11	Esquema para la Lixiviación Acida Oxidativa de los Arseniuros .....	67
Figura 12	Generación del Arseniuro en el Horno Reverbero.....	69
Figura 13	Distribución de las Fases Luego de la Fusión de las Espumas .....	69
Figura 14	Ubicación del Complejo Metalúrgico de La Oroya (CMLO).....	71
Figura 15	Foto A 100 aumentos de la constitución total del Arseniuro.....	76
Figura 16	Foto a 1880 aumentos de los mayores constituyente del arseniuro .....	76
Figura 17	Horno Hoskins y Mufla eléctrica para las pruebas de tostación.....	79
Figura 18	Equipo de Lixiviación.....	79
Figura 19	Efecto de la dosificación de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en Arseniuro sin moler .....	83
Figura 20	Efecto de la dosificación de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en el Arseniuro molido a -100# mallas .....	84
Figura 21	Efecto de la relación molar As/Fe en la filtrabilidad de la pulpa de LAO.....	85

Figura 22	Efecto de la concentración final de $H_2SO_4$ en la filtrabilidad de la pulpa .....	86
Figura 23	Efecto de la relación L/S en la filtrabilidad de la pulpa.....	87
Figura 24	Efecto del dosaje de Pirita como aportante de Fe .....	88
Figura 25	Superficie respuesta del % de disolución de As en función del consumo de $H_2O_2$ y la relación L/S.....	98

## INTRODUCCIÓN

### 1.1. Situación Problemática

La presencia de arsénico en niveles tóxicos en el aire o en los acuíferos representa un grave riesgo a la salud de la población expuesta. Los habitantes de las zonas adyacentes a las zonas mineras constituyen el grupo más vulnerable, el cual, en muchos casos, tiene como única fuente de abastecimiento un agua contaminada. El alto nivel de exposición al arsénico (100-1000  $\mu\text{g/L}$ ) se ha asociado a graves riesgos para la salud, manifestándose en enfermedades de la piel, cardiovasculares, hígado, riñón, vejiga y cáncer.

La mayor parte del arsénico se presenta en minerales como la arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ), oropimente ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ), rejalgar ( $\text{As}_4\text{S}$ ), o asociada a otros sulfuros (Llerena, 2017); tales minerales se encuentran casi siempre asociados a las especies mineralógicas de cobre, que después de la flotación dan lugar a concentrados con altos contenidos de arsénico, por la fusión de estos concentrados gran parte del arsénico se volatiliza formando parte de los humos del horno.

Los minerales de cobre como la Tennantita ( $(\text{Cu, Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_3$ ); encontrado en venas hidrotermales y depósitos metamórficos de contacto en asociación con otros sulfuros y sulfosales de Cu-Pb-Zn-Ag, como la Enargita  $\text{Cu}_3\text{AsS}$ ; mineral secundario en la zona de óxido, en los depósitos minerales tipo Co-Ni-As, todos ellos, se comportan similarmente a los sulfuros primarios durante el proceso de flotación (Sergeeva et al., 2019).

Para evitar las emisiones contaminantes y cumplir con la reglamentación ambiental, es necesario la instalación de plantas de captura y limpieza de los humos vía la producción de ácido sulfúrico, las cuales captan los gases como anhídrido sulfuroso ( $\text{SO}_2$ ); a partir del cual se produce ácido sulfúrico, en el proceso previo de limpieza se remueve una parte del arsénico como trióxido

de arsénico ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) que es destinado a un depósito ambiental, sin embargo, la mayor parte de arsénico es recirculada indefinidamente en el proceso pirometalúrgico, quitándole capacidad de tratamiento y, lo que es peor, contaminándolo.

Las modificatorias sufridas en los estándares (ECAs) del aire, generaron la sensación de que existía una contradicción intrínseca entre el cuidado del ambiente y la salud de los peruanos, por un lado, y el bienestar económico por el otro, pues no se logró la tan ansiada reactivación, durante casi 13 años, en los afanes de impulsar la subasta del complejo metalúrgico La Oroya, son la muestra de que la empresa privada nunca va a apostar por un desarrollo técnico, rol que debe asumir el estado, la respuesta técnica, debe ser el reemplazo paulatino del proceso convencional Pirometalúrgico por el Hidrometalúrgico, que debe comenzar por tratar los recirculantes, como los arseniuros, el cual, se muestra en este trabajo de investigación.

## **1.2. Formulación Del Problema**

### ***1.2.1. Problema General***

- ¿En qué condiciones la lixiviación ácida oxidativa de los arseniuros disminuye las emisiones arsenicales en una fundición, La Oroya 2012-2021?

### ***1.2.2. Problemas Específicos***

- ¿Cómo influye el consumo de peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) en la lixiviación ácida oxidativa de arseniuros que disminuye las emisiones arsenicales en una fundición, La Oroya 2012-2021?
- ¿Cómo influye la concentración de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) en la lixiviación ácida oxidativa de arseniuros que disminuye las emisiones arsenicales en una fundición, La Oroya 2012-2021?



- ¿Cómo influye la relación L/S en la lixiviación ácida oxidativa de arseniuros que disminuye las emisiones arsenicales en una fundición, La Oroya 2012-2021?

### **1.3. Justificación De La Investigación**

#### ***1.3.1. Justificación Teórica***

Es urgente el reemplazo paulatino de la tecnología convencional Pirometalúrgica por procesos hidrometalúrgicos que no producen emanaciones gaseosas.

La lixiviación ácida oxidativa de los arseniuros, como todo proceso hidrometalúrgico, sólo maneja soluciones acuosas, a partir de los cuales, por procesos menos contaminantes, son más fáciles de remover elementos tóxicos como el arsénico, como parte de una alternativa, en creciente desarrollo, de procesos hidrometalúrgicos más amigables con el medio ambiente.

#### ***1.3.2. Justificación Práctica***

Actualmente en el Perú, por DS No 003-2017- MINAM, las fundiciones están siendo fiscalizadas por la autoridad ambiental, que fija un ECA para el aire de 250  $\mu\text{g}$  de  $\text{SO}_2/\text{m}^3$  de aire; que exige además, reducir su contenido de arsénico en el material particulado (MP), lo que resulta positivo para proteger la salud humana y el medio ambiente, sin embargo, las exigencias técnicas muy elevadas para el sector en un plazo relativamente corto podrían significar medidas excesivamente restrictivas, tomando en cuenta las deficiencias técnicas de un proceso pirometalúrgico.

Esta alternativa hidrometalúrgica, que requiere de un periodo de desarrollo para su aplicación (Shi et al., 2020), es urgente para el desarrollo socio económico del sector. En los últimos 12 años el superávit minero, a costa de la exportación de concentrados sin un tratamiento metalúrgico, que daría como resultado un mayor valor agregado y puestos de trabajo que tanto

requiere el país, por la falta, de una política clara que proteja nuestros recursos, que son estratégicos en otros, son exportados al extranjero como materias primas que coadyuvan a su enriquecimiento, entre ellas, las empresas de los países del primer mundo, que sacan el máximo provecho de ello (Shibata, 2020).

## **1.4. Objetivos De La Investigación**

### ***1.4.1. Objetivo General***

- Fundamentar la lixiviación ácida oxidativa de los arseniuros para disminuir las emisiones arsenicales en una fundición, La Oroya Perú 2012-2021.

### ***1.4.2. Objetivos Específicos***

- Establecer el consumo óptimo de  $H_2O_2$  en la lixiviación ácida oxidativa de arseniuros que disminuye las emisiones arsenicales en una fundición, La Oroya Perú 2012-2021.
- Determinar la concentración de  $H_2SO_4$  en la lixiviación ácida oxidativa de arseniuros que disminuye las emisiones arsenicales en una fundición, La Oroya Perú 2012-2021.
- Determinar la relación L/S en la lixiviación ácida oxidativa de arseniuros que disminuye las emisiones arsenicales en una fundición, La Oroya Perú 2012-2021.

## MARCO TEÓRICO

### 2.1. Marco Epistemológico

Se sustenta que, las ciencias medioambientales basados en principios epistemológicos pueden ser capaces de construir ciencias transescalares en coordinación con objetivos descoloniales del saber, mejorando de esta manera la capacidad de agenda institucional, Dentro del marco filosófico materialista, se aduce que los criterios de verificabilidad y sus diálogos con el pensamiento descolonial son realmente posibles, siempre y cuando exista un enfoque vitalista del pensamiento crítico.

Cuando se trata de explicar problemas medioambientales, las prolepsis y las operatividades de los argumentos científicas son criterios seguros de evaluación de la “validez”; a escalas subglobales, y a una escala más amplia como los problemas medioambientales mundiales (Martínez, 2020).

Una interpretación de ese enfoque epistemológico del cuidado del ambiente se dirige a, replantear la visión del ser humano sobre ella, elaborando una estrategia que permita relacionar a un alto nivel organizacional, tomando como ejemplo la relación entre la ética con la ciencia. El enfoque epistemológico del cuidado del ambiente se dirige a mejorar la conducta del hombre frente a ella mediante un plan de relaciones de un nivel organizacional a otro, como lo hay en el de la ética con el de la ciencia.

Una de las soluciones para que pueda funcionar la explicación basada en supuestos epistémicos de la nueva Ecología Profunda es desconociendo la gran dificultad existente, si se omitiría esto, supondría el planteamiento de una nueva corriente basada en la ética relacionada con

la naturaleza, la cual tiene fundamento a partir del avance de las tecnologías, así como el deterioro del ecosistema.

(Argota, 2018), sugiere cimentarse en una ética de la incertidumbre, la cual dice ser la actitud más coherente, ante este conflicto, una forma más viable para seguir mejorando la actitud del ser humano, la ciencia y la técnica con la naturaleza al daño medioambiental (Sols, 2021).

Esta investigación, emplea una alternativa Hidrometalúrgica, que protege al ser humano y al medio ambiente y reemplaza a la convencional, Pirometalúrgica; que emite gases contaminantes en una fundición de plomo.

## **2.2. Antecedentes Del Problema**

### **2.2.1. Nivel Internacional**

Los primeros estudios de procesos hidrometalúrgicos se muestran a continuación:

**La patente ES524825** (Limited, 1983); Broken Hill Associated Smelters Proprietary describe el método para recuperar metales valiosos a partir de los sulfuros que los contienen, por la vía hidrometalúrgica (medio clorurado), proceso bastante costoso por su corrosividad y por el empleo de oxígeno a presión y temperaturas mayores a la ebullición (autoclaves).

**La patente mexicana MX246, 361** (Outokumpu Oy, 2007); solicitud internacional WO 0250319, desarrolló un método para la disolución de cobre a partir de sus concentrados, empleando sales clorurantes, logrando recuperar hierro y azufre elemental en forma de precipitados. La reacción del proceso de lixiviación, toma un periodo de 10 horas, a presión atmosférica, logrando recuperar hierro en forma de hematita. El uso de cloruros en el proceso limita su uso, dado que incrementa notoriamente el costo de los equipos necesarios, pues requiere de materiales que resisten a la corrosión.

**La solicitud de patente** de los Estados Unidos publicada con el N°**20090078086** (Outotec, 2009), describe un método para recuperar cobre desde un mineral de sulfurado asociado a la pirita, en donde el mineral se reduce de tamaño y se lixivia con ácido sulfúrico en condiciones de ambiente y usando  $\text{Fe}^{+3}$  como oxidante. El proceso se lleva a cabo en un reactor sistema sólido-gas-liquido (SGL), la cual opera a presión reducida de oxígeno.

(Voigt et al., 2018) “Ramp-up and long-term performance of the Albion Process™ plant at GeoProMining (GPM) Gold Armenia” en este trabajo se expone los datos de operación, en un periodo largo, del proceso Albión en la mina de oro Sotk (Zod) de Armenia, que incluyen el rendimiento del concentrado, tonelaje de tratamiento, % de  $\text{S}^{2-}$  en el concentrado, razón de oxidación total de azufre y recuperación de oro, a partir de los cuales se evalúa la eficacia de la puesta en marcha y el funcionamiento del Proceso Albión. Las pruebas de referencia (de laboratorio realizadas por GPM) evaluó cuatro tecnologías de oxidación como: tostación-lixiviación, oxidación a presión (POX), oxidación biológica (BiOX) y la lixiviación oxidativa atmosférica Albión. El principal factor impulsor para seleccionar el Proceso Albión fue su menor costo de capital y menor tiempo de aplicación. La mineralogía preponderante fue arsenopirita y pirita. El oro se asocia preferentemente con la arsenopirita y, en menor medida, con la pirita. El oro se produce en la molienda libre y se dispersa finamente a través de sulfuros y telururos arsenicales. (La energía específica de diseño para lograr que el 80 % pase  $10\mu$  fue de 59,0 kWh). Las pruebas se desarrollaron con 600 kg de mineral, el diagrama de flujo final consistió en la molienda intensiva y la flotación de sulfuros para generar un concentrado, que luego se trató en una planta de lixiviación oxidativa por el Proceso Albión. Los reactores de lixiviación trabajan cerca a al punto de ebullición del agua. El uso de la tecnología de inyección de gas supersónico HyperSparge™, tuvo una utilización conservadora del oxígeno entre 80-90 %. La oxidación de la

arsenopirita y la pirita, antes de la cianuración del residuo fue satisfactoria y las recuperaciones de oro pasaron de 30% a más del 90%.

(Meiner et al., 2021) “Alkaline Sulfide Leaching and Partial Roasting for Treatment of As-rich Concentrates” en su artículo de investigación sustenta el desarrollo de pruebas hidrometalúrgicas de lixiviación de 2 tipos de concentrados, con alto y bajo contenido de azufre denominados tipo A y tipo B, empleando soluciones con concentraciones de NaOH y NaHS. Los ensayos de mineralogía demostraron que los principales minerales que se observaron fueron pirita, enargita, tennantita y calcopirita y, en menor proporción, minerales como la calcantita, melanteritas, cuarzo y talco. Los autores evaluaron el tiempo de disolución, la relación sólido/líquido, la concentración de reactivos y el tamaño de partícula. Sus resultados demostraron que 95% de remoción de arsénico para la muestra tipo A se logró a 2.5 M de NaOH, 2.0 M de NaHS a 80°C y una relación sólida/líquido de 1 a 10. De igual manera, bajo estas mismas condiciones lograron remover 80 % de As para la muestra B1. En su artículo, los autores resaltan el mayor grado de eficiencia del proceso de tostado para eliminar contaminantes.

La lixiviación con hipoclorito da una pobre selectividad, sin embargo, la lixiviación con ácido sulfúrico promete a niveles de remoción >40 g/L As, resultados similares se obtuvieron durante la lixiviación de concentrados de calcopirita (Sokić et al., 2019). Finalmente, lo que es una realidad, es que, los sistemas de lixiviación por oxidación a presión, ya patentados, tienen el potencial de extraer eficientemente casi todos los elementos penalizables y optimizar la recuperación de cobre en el concentrado.

(Znamenáčková et al., 2021) “Effect of Microwave Pretreatment on Leaching of Tetrahedrite” investigaron el efecto de la radiación por microondas en la lixiviación de arsénico, antimonio y mercurio en mineral con contenido de tetraedrita y en un concentrado de este mineral,

para lo cual expusieron las muestras a una irradiación de microondas a 900 w durante 30 segundos en recipientes cerrados en atmosfera de nitrógeno, para tamaños de partículas inferiores a los 0.2 mm. Sus procedimientos de lixiviación alcalina emplearon 10 gramos de muestra con 200 ml de  $\text{Na}_2\text{S}$  a una concentración de 300 gr/l. Sustentaron el efecto positivo de la irradiación con microondas, para la remoción de antimonios luego de 15 minutos de lixiviación, logrando remover 2.4 veces más la disolución de arsénico con respecto a una muestra sin irradiación, así mismo lograron un aumento de 1.2 veces la solubilidad de antimonio, con respecto, a una muestra sin pretratamiento de irradiación. Demostraron que, para la remoción de mercurio, la irradiación no presentaba efecto alguno.

(Bogdanovic et al., 2020) “Chalcopyrite leaching in acid media: a review”. Este trabajo de investigación, pone atención a los minerales de sulfurados de baja ley, no apto para los procesos convencionales, enmarcados en los conocimientos existentes de lixiviación de la calcopirita y los fenómenos que acompañan a su oxidación en soluciones ácidas de sulfato y cloruro.

Puesto que los sulfuros de cobre y hierro (calcopirita), son los más abundantes, gran parte éste trabajo se centra en el estudio de su comportamiento en el proceso de lixiviación, ya que los resultados de estos estudios pueden abarcar los procesos de extracción de cobre a partir de materias primas muy pobres. Por lo cual, el objetivo principal de esta investigación es examinar la cinética y su mecanismo de oxidación bajo la influencia de diversos oxidantes ( $\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , iones clorato, etc.) y así satisfacer a criterios tecnológicos, económicos y ambientales cada vez más estrictos.

### **2.2.2. Resumen De Procesos Comerciales Relacionados**

Los procesos comerciales: Activox, Nenatech, Dynatec, AAC/UBC, Placer Dome process, Biocop, Bactech/Mintek y Geocoat, son estudios, que van del nivel de laboratorio a plantas comerciales, de aplicación a concentrados y/o minerales de cobre que tienen como principal componente a la calcopirita. Hay también, plantas para especies mineralógicas de cobre más lixiviables como calcocitas, por ejemplo: Las Cruces en España, Mt. Gordon Process en Australia (Conner & Anderson, 2015).

(Wu et al., 2019) University of Arizona. “Comparative Leaching Study on Conicalcrite and Chalcopyrite Under Different Leaching Systems”, evaluaron diferentes condiciones en la lixiviación de cobre de baja ley de dos minas en los Estados Unidos, utilizando ácido sulfúrico y ácido metanosulfónico (MSA). La muestra de conicalcrite está compuesto de hidróxido de arsenito de calcio y cobre  $[CaCu(AsO_4)(OH)]$  con una pequeña cantidad de oro y otros metales, la cual ensayó una ley de 0,41% de cobre, 0,48% de arsénico y 2,04% de azufre, y la muestra de calcopirita ensayo una ley de 0,60% de cobre, 0,73% de azufre y 0,032% de molibdeno. Realizaron pruebas metalúrgicas de lixiviación en botella con un porcentaje de sólidos de 6,25 % para un tiempo de 24 horas, empleando oxidantes tipo ion férrico y peróxido de hidrógeno para ambas muestras. Sustentaron la recuperación de aproximadamente 60% de cobre para la muestra de conicalcrite, con una solución de ácido sulfúrico/MSA, y que el efecto de los oxidantes es insignificante para dicha muestra. Así mismo la recuperación de cobre con el mismo sistema de lixiviación para la muestra de calcopirita aumenta hasta un 80% para concentraciones de peróxido de 3,0 mol/L, con cualquiera de los agentes lixiviantes. Los autores concluyen que el cobre asociado a la pirita es insoluble y no fue oxidado por ningún oxidante durante el desarrollo de las pruebas metalúrgicas.



(Armijo, 2017) Universidad De Chile. “Caracterización de la Cinética de Reacción y Desactivación del Proceso de Lixiviación No-Oxidativa de Calcopirita a 70 °C” Chile. El autor realizó un estudio de la reacción de la calcopirita en su lixiviación a en medio no-oxidativo, 70 °C y en atmosfera inerte (N<sub>2</sub>), se caracteriza la cinética de pasivación de la Calcopirita. Las pruebas se emplearon soluciones de 50 g/L y 100 g/L de ácido sulfúrico en 3 etapas. Se instaló una celda electroquímica, en la cual se sumergió un electrodo de calcopirita durante 5 horas, obteniéndose datos de impedancia electroquímica, ajustados por modelos de circuitos equivalentes. Este modelo logra desarrollar un circuito equivalente que reproduce resultados de experimentación, dándole un enfoque fenomenológico para la producción de sulfuros de cobre secundarios (Covelina y calcosina), la cual manifiesta un cambio en la superficie del electrodo debido a otras propiedades de resistencia y semiconducción, siendo éste, la respuesta del modelo. En adición, se verifica la emanación de ácido sulfhídrico y azufre elemental como en estudios previos.

(Benavente et al., 2020) Universidad Católica del Norte. “Stabilizing Arsenic in Copper Heap Leaching Residues” evaluaron el comportamiento del arsénico y el hierro en los efluentes de una fundición de cobre cuando se incorpora a un proceso industrial de lixiviación, para lo cual desarrollaron pruebas metalúrgicas de lixiviación en columnas de 48 cm de altura y 9,5 cm de diámetro, para 6 tipos de muestra. Sustentaron, en base al análisis de difracción de rayos X, que las muestras estaban compuestas principalmente de cobres secundarios y asociaciones mineralógicas de tipo calcocita-bornita, calcocita-covelita y calcopirita-covelita, así también determinaron que la muestra estaba compuesta principalmente de minerales tipo cuarzo, albita, ortoclasa, clorita, moscovita y en menor cuantía calcocita, goethita, calcopirita, molibdenita y crisocola. Prepararon una solución mixta de PLS-P y solución de lixiviación con 1 g/L de arsénico, pH inicial de 0.8 y 510 mV de potencial en la solución, regulando dicho potencial con la inyección

de ozono durante 5 minutos. El proceso de lixiviación en columnas completó un ciclo de 94 días, demostrando que a pH 0.8 se retuvo 20% de arsénico y 40% de hierro, debido a la precipitación de arseniato férrico ( $\text{FeAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), un precursor amorfo de la escorodita, mientras que a pH 2 el As disminuyó 57% y el Fe 40%. Los autores demostraron que a pH de 0.8 el relave de lixiviación incrementó la concentración de arsénico de 0,03 g/kg contenido de mineral a 1,5 g/kg, y 6,1 g/kg a un pH de 2, concluyendo que el nivel de pH juega un papel importante ya que, a mayor pH, disminuye la presencia de arsénico y hierro en la solución, incrementándose, por lo tanto, en el residuo sólido.

(Velásquez et al., 2021) Universidad de Talca. “The enhancement of enargite dissolution by sodium hypochlorite in ammoniacal solutions” investigaron los parámetros de temperatura, pH, concentración de sales amoniacales, dosificación de hipoclorito de sodio, pretratamientos con cloruro de sodio y tiempo de curado, para la disolución de cobre y arsénico a partir de una muestra de concentrado de cobre de una planta de flotación en Chile, cuya composición química fue de 36,2% de Cu, 14,9% de Fe y 4,3% de As. Con la finalidad de saber las especies de minerales presentes en el concentrado realizaron un análisis QEMSCAN, determinando que las principales especies mineralógicas correspondían a la pirita, enargita y calcocita. El total de las pruebas metalúrgicas de lixiviación que realizaron fue en matraces de agitación de 250 mL a 25°C hasta 35°C con velocidad de agitación de 140 rpm, durante 8 h, para 10 gramos de muestra, empleando agentes lixiviantes como las sales:  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  y  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , en una concentración de 1,5 M. Los autores demostraron que el incremento de la temperatura mejora la lixiviación de cobre manteniendo mínimas cantidades de arsénico en solución. Con respecto al curado con 15 g/L de cloruro de sodio durante 72 horas antes de lixiviar con carbonato de amonio, logró una recuperación de 35% de Cu y 3,3% de As, así mismo los resultados que obtuvieron demostraron

que la dosificación de hipoclorito de sodio en la solución de carbonato de amonio logró disolver 50% de cobre y 25% de arsénico.

(Kuranga et al., 2022) en el artículo “Assessment of a nigerian chalcopryrite ore dissolution in sulfuric acid medium” evaluaron un mineral de calcopirita que se obtuvo de Akiri, área del gobierno local de Awe del estado de Nassarawa, Nigeria, cuyos ensayos químicos indican una ley de  $24,16 \pm 0,01$  % Cu,  $36,53 \pm 0,04$  % Fe y  $2,02 \pm 0,01$  % Mn, como elementos principales, también demuestran que el análisis XRF indicó la presencia de especies de minerales como calcopirita, pirita, pirrotita, sílice, galena, siderita, hausmanita y fukuchilita. Realizaron pruebas metalúrgicas de lixiviación en un reactor de vidrio de 250 mL con agitador mecánico, la cual aforaron con 100 ml de ácido sulfúrico y 10 gramos de calcopirita por litro de solución. Los resultados más representativos que sustentan los autores, es la disolución de 91.6% de cobre a una temperatura de 80°C en un tiempo de 120 minutos para un tamaño de partícula de  $-90+75$   $\mu\text{m}$ . Los autores sostienen que el valor de la energía de activación calculado fue de 44,9 kJ/mol.

(Kobylyanski et al., 2021) Universidad Minera de San Petersburgo. “Recent technologies in selective removal of arsenic in copper ore processing” , investigaron una muestras de medio y concentrado de cobre de la planta de procesamiento Uchalinskiy de aproximadamente 1,36% de As y 19,2% de Cu, con la finalidad de remover el arsénico con solución de hidróxido de sodio y sulfuro de sodio, para lo cual sostienen que desarrollaron pruebas por lotes en vaso de precipitados de 300 ml bajo presión atmosférica, evaluando la cinética de disolución de arsénico a temperaturas de 85, 90 y 95°C. Los resultados más representativos demostraron casi un 100% de remoción de arsénico con 4 M NaOH y 1,5 M Na<sub>2</sub>S, en un periodo de 4.5 horas, 600 rpm y una temperatura de 95°C.

(Hwang & Yao, 2021) Universiti Tunku Abdul Rahman (UTAR). “A combined hydro-pyrometallurgical process for zinc oxide and iron oxide extraction from electric arc furnace dust waste” desarrollaron un proceso hidro pirometalúrgico combinado para extraer tanto el óxido de zinc como el óxido de hierro del polvo EAF, la cual se genera durante el proceso de fabricación de acero y se presenta en forma de ferrita de zinc. Utilizaron la metodología de espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), las cuales demostraron que los contenidos de zinc y hierro en el polvo EAF son de alrededor del 26 % en peso. Así también los autores caracterizaron las especies mediante la técnica de difracción de rayos X (XRD), la cual demostró la presencia de ferrita de zinc ( $ZnFe_2O_4$ ), óxido de zinc ( $ZnO$ ), magnetita ( $Fe_3O_4$ ) y dióxido de silicio ( $SiO_2$ ) son las fases principales del polvo EAF. Sostienen que las pruebas metalúrgicas más representativas las realizaron con una concentración de 10 M de ácido clorhídrico (HCl) a 25°C, logrando una tasa de disolución de 92% de zinc y 91% de hierro. Posterior a la mejor prueba de lixiviación, los autores evaluaron el secado del licor rico en hierro y zinc, a la temperatura de 250°C, la cual les permitió mantener el cloruro de zinc, para ser tratado con NaOH y  $HNO_3$ , y precipitar el óxido de zinc y trióxido de hierro. El análisis XRF demostró que la pureza del Fe extraído es 87%, mientras que para ZnO es 98%.

(Karimov et al., 2019) El'tsin Ural Federal University “Oxidation Sulfuric Acid Autoclave Leaching of Copper Smelting Production Fine Dust”, evaluaron la lixiviación de polvo fino producidos durante la fusión de cobre, cuyo objetivo principal fue la extracción de arsénico, zinc, cobre y cadmio en solución, dejando una torta con características adecuadas para la producción de plomo. Los autores señalaron que la composición de los polvos contenía en %: Cu:10-11, Zn: 10-11, Pb: 13-15, Fe: 15, S: 8 y As: 5-8, los cuales se encontraron en forma de sulfatos, óxidos y sulfuros. Los autores experimentaron en una autoclave de titanio con un volumen de 1 litro de

construcción Gironikel con velocidad de rotación del agitador controlada de  $1000 \text{ min}^{-1}$ , cargando una muestra de polvo de  $600 \text{ cm}^3$  de la composición anteriormente descrita. Demostraron que la lixiviación en autoclave de los polvos realizada con una relación L/S de 6/1, temperatura 120-180°C, concentración de ácido 24-130 g/L; presión de oxígeno 0,5 MPa, para un tiempo de 2 horas, permitió extraer hasta un 89% de cobre y 92% de zinc. Los autores concluyen que el arsénico se transfiere a la torta en forma de arseniato de hierro, la cual complica su tratamiento.

(Tanaydin et al., 2022) en su artículo “Optimization of process parameters and kinetic modelling for leaching of copper from oxidized copper ore in nitric acid solutions” aplicaron el método de diseño compuesto central para optimizar la lixiviación de malaquita de la zona de Ovacık, región de Tunceli, Turquía, en soluciones de ácido nítrico, evaluando las variables independientes de concentración de ácido nítrico, la temperatura, la relación L/S y la velocidad de agitación. La caracterización mineralógica de la muestra la realizaron utilizando un difractómetro de rayos X modelo Rigaku RadB-DMX II, la cual sostiene que la muestra contenía principalmente especies como malaquita, cuarzo, smithsonita, siderita y berlinita.

Sustentaron que la optimización de las variables anteriormente descritas fueron 0,5 mol/L, 50 °C, 0,004 g/mL y 500 rpm, respectivamente. Con las variables optimizadas lograron una tasa de lixiviación del 99% de cobre durante 120 min de proceso. Así también comprobaron que la cinética de disolución de la malaquita para la recuperación de cobre aumentó con el aumento de la temperatura, la concentración de ácido y la velocidad de agitación, y con la disminución del tamaño de partícula y la relación L/S. Observaron que la cinética de lixiviación seguía el modelo cinético mixto, y la energía de activación calculada fue de 36,23 kJ/mol.

En la operación de una fundición convencional, si el arsénico que ingresa en los concentrados es mayor a 2,0%, no sólo va a ocasionar problemas ambientales, sino también el

deterioro de la calidad del cobre que produce. El estudio de métodos no convencionales para la disolución del arsénico es la primera alternativa (Aracena et al., 2020) para sulfuros como la enargita ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ), que también es una especie mineralógica de cobre muy recurrente, en medio  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NaCl-O}_2$ , que disolvió 6 % del arsénico en 7 horas de lixiviación a 100 °C con 0,25 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , con un flujo de oxígeno de 0,3 l/min. Aunque, en términos generales, la disolución sigue siendo lenta (Bogdanovic et al., 2020), la lixiviación selectiva del arsénico del concentrado de enargita, utilizando lixiviación alcalina en presencia de piritita, es un tratamiento prometedor para extraer el arsénico, ya que se alcanzó a eliminar más del 99%. Una caracterización de los residuos de lixiviación mostró que la enargita se convirtió en sulfuros de cobre no arsenicales tipo  $\text{Cu}_x\text{S}_y$  (Li et al., 2018); sin embargo, resulta poco conveniente pasar del tratamiento básico al ácido, medio en el cual usualmente se recuperan los demás elementos valiosos del mineral.

De los conocimientos adquiridos a la fecha, puede asegurarse que la mejor respuesta a la lixiviación asistida por oxidantes es la aplicada a un producto *intermedio* del proceso pirometalúrgico, tales como: metales, aleaciones, Inter metálicos, arseniuros, matas, escorias, polvos y cenizas, en comparación a los minerales sulfurados naturales que contienen arsénico. Por ejemplo, la lixiviación oxidativa en autoclave de una aleación de Au-Sb, con menos de 25 % de Cu y Ni, difíciles de disolver a presión atmosférica y en medio sulfúrico, reportó 99 % de disolución de Cu y Ni, pero se tiene que aplicar una segunda lixiviación con ácido clorhídrico para eliminar más de 92% Sb, lográndose enriquecer el residuo en Au en 66%. Otro ejemplo de lixiviación oxidativa en autoclave de las cenizas de fundición de plomo alcanzan extracciones de As, Cd, In, Zn y Sb del 98,19%, 98,98%, 91,72%, 95,32% y 24,23% respectivamente (Han et al., 2021).

(Wang et al., 2019). De otro lado, la separación S/L de la pulpa de lixiviación da lugar al residuo Pb/Ag de mejor calidad, que es devuelto a la Fundición de Plomo para su eficiente recuperación.

El objetivo de la presente investigación es determinar los parámetros óptimos de consumo  $H_2O_2$ , concentración de  $H_2SO_4$  y relación L/S en la lixiviación ácida oxidativa (LAO) de los arseniuros para evitar las emisiones arsenicales de una fundición, producto de su retratamiento pirometalúrgico. Teniendo en cuenta el marco teórico actual, el proceso que plantea esta investigación utiliza la mezcla de  $H_2SO_4$  y  $H_2O_2$ , que da lugar a la formación del ácido de Caro ( $H_2SO_5$ ) de alto poder oxidante. En resultados concretos de disolución de As, Cu y Fe, compete con la lixiviación en autoclave, de altos costos de inversión, resultando ser la alternativa de menor inversión y con buen retorno de capital, ya que a partir de la solución se produce cobre catódico o sulfato de cobre, previa precipitación del arsénico y fierro como escorodita

### **2.2.3. Nivel Nacional**

(Zamalloa, 2017) Universidad Nacional de Trujillo, tesis de maestría, “Influencia de la concentración de hidróxido de sodio y tiempo de lixiviación sobre el porcentaje de eliminación de arsénico presente en minerales auríferos refractarios usando lixiviación alcalina”. Investigó la influencia de la concentración de soda caustica y el tiempo del proceso para la remoción de arsénico a partir de minerales refractarios auríferos en la zona norte del Perú mediante el proceso de lixiviación alcalina. Las pruebas hidrometalúrgicas de lixiviación las realizó con 200 g de concentrado en 1L de solución con un tamaño de partícula de 45  $\mu m$  y una temperatura de 80°C, con aeración y agitación constante sometidas a distintas concentraciones de hidróxido de sodio y tiempos de operación. Sostuvo que las mejores pruebas metalúrgicas fueron con una concentración

de 1.25M de soda caustica en un tiempo de 3.5 horas, logrando remover 59.78% del arsénico. El autor afirmó que el concentrado aurífero de la lixiviación ensayó 2.18% de arsénico.

(Obando, 2020) Universidad Peruana Cayetano Heredia, tesis de maestría, “Lixiviación de arsénico a partir de arsenopirita mediada por *Streptomyces*”. Estudió el efecto de la cepa *Streptomyces* la cuál aislaron a partir de los concentrados mineros, los autores caracterizaron fenotípicamente el crecimiento de la cepa y su metabolismo usando los genes 16 ARNr y *gyrB*. Así mismo demostraron que la lixiviación con estas cepas a un pH de 5, 5% de NaCl y a una temperatura de 28°C, las pruebas más representativa de lixiviación con las cepas de nombres K1B y AB5 bajo las mismas condiciones de control, logrando disolver el 2% de arsénico a dichas condiciones. El autor recomienda estudiar las variables de concentración de las cepas, aeración del medio y diferentes metodologías de esterilización.

(Aguilar, 2019) Universidad Nacional de Trujillo, tesis de maestría, “Lixiviación de mineral de cobre usando soluciones acuosas de urea y ácido cítrico”. El autor estudió la lixiviación de cobre con urea y ácido cítrico en cloruro de sodio acuoso para la disolución de cobre para un mineral tipo crisocola, la cual afirma se encontró en una matriz de cuarcita con alto porcentaje de Pb, Sb, Zn y Fe, y bajo contenido de As. Indicó que la mejor prueba de lixiviación fue con una relación de 4:6 de urea: ácido cítrico en una solución al 2.5% de cloruro de sodio, alcanzando una extracción de 35.14% de cobre a un pH que varió entre 2 y 2.5.

(Llerena, 2017) Universidad nacional de San Agustín de Arequipa. “Eliminación de arsénico desde concentrados de cobre, en minera Nasca – Perú”. Investigó la disolución de arsénico de los concentrados de cobre en la zona de Nasca mediante el proceso hidrometalúrgico de lixiviación alcalina. Dicho concentrado presentó una granulometría de 80% - malla 150 y las leyes variaron desde 10% hasta 40% de cobre, con contaminante de arsénico desde 0.8% hasta 14%,



siendo la enargita el principal componente que aporta el contaminante. Planteo el desarrollo de pruebas por lotes de concentrados en un tanque de agitación de 50 litros y 0.5 HP de potencia, para 10 kilos de concentrado de mineral y 20 litros de agua, los tiempos de lixiviación variaron con respecto a la ley de arsénico, siendo de 1 a 3 horas para leyes de 0.8 a 4 % de arsénico, de 3 a 6 horas para concentrados de 4 a 10 % de arsénico, y de 6 a 10 horas para leyes de 10 a 14%. Sustentó la mejora del proceso al aumentar la dilución de pulpa inicialmente de 1/2 a 1/3. La mejor prueba que realizó fue para un concentrado de 12% de arsénico, lixivándolo con 25% de solución (20% de hidróxido de sodio y 5% de sulfuro ácido de sodio) en un tiempo de 10 horas, a la temperatura de 80°C a 12.5 de pH, logrando un concentrado de 0.5% en peso de arsénico.

## **2.3.Bases Teóricas**

### **2.3.1. Lixiviación**

#### **2.3.1.1. Definición**

El proceso metalúrgico de lixiviación puede definirse como la solubilidad de las especies metálicas de interés comercial, en un medio acuoso con una determinada concentración de un agente lixivante

La lixiviación, en general (visto como proceso de transferencia de masa: extracción sólida – líquido), es un proceso selectivo en el cual se recupera el elemento de interés soluble a partir de un material sólido inerte por un reactivo que solubiliza las especies solubles. (Ubaldini, 2021).

#### **2.3.1.2. Características Del Agente Lixivante**

Solubilidad: debe ser alta.

Costo: debe ser barato, porque las pérdidas durante su manejo representan mayores costos.

Corrosividad: si el agente de lixiviación es corrosivo debe ser manejado en recipientes de aceros especiales, como las aleaciones super especiales con contenido de titanio (Hastelloy). Por lo tanto, los costos de capital pueden ser altos.

Selectividad: disuelve sólo el componente deseado.

Regeneración: la capacidad de reciclar el reactivo, lo cual baja su consumo.

Los tipos de agentes de lixiviación más usados son mostrados en la tabla 1:

*Tabla 1* .....

### **Tipos de agentes de lixiviación**

Anión /Elemento valioso	Agente lixivante en medio acuoso
Sulfatos	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Sulfitos	H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Óxidos	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
Cu, Ni	NH <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> CO <sub>3</sub>
Al(OH) <sub>3</sub>	NaOH
Au, Ag	NaCN

*Fuente: (Habashi, 2009)*

### **2.3.1.3. Principales Agentes Lixivantes**

#### **2.3.1.3.1. Ácido Sulfúrico**

Este ácido se obtiene por la oxidación de SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub>, y es el más empleado en la lixiviación de menas polimetálicas. Dicho compuesto, es catalizado por V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a 400°C, seguido de absorción del SO<sub>3</sub> en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 96%, para aumentar su concentración a 98%. El SO<sub>2</sub> se obtiene por la oxidación del azufre de los sulfuros de metales no ferrosos.

El ácido sulfúrico en la electrolisis es dispuesto generalmente en tanques con cubierta de aleaciones de Pb-Sb, la cual permite formar una capa protectora de sulfato de plomo.

### 2.3.1.3.2. *Agentes Oxidantes*

A veces durante la lixiviación, se requiere de un agente oxidante para solubilizar las especies mineralógicas más refractarias o de difícil disolución. Los compuestos o elementos que se usan para ejercer la oxidación de las especies son: oxígeno (o aire), ozono, peróxido de hidrógeno, ion férrico, dióxido de manganeso, nitrato de sodio y clorato de sodio.

- ***Oxígeno***

Es el oxidante ideal y el más empleado, debido a que no necesita ser regenerado para su uso. Puede emplearse en un medio ácido o medio alcalino.

- ***Peróxido De Hidrógeno***

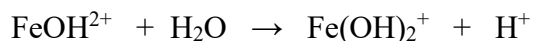
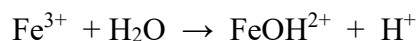
Es preparado con una solución de ácido sulfúrico frío, a una concentración de 30% de peróxido de hidrógeno. Se descompone fácilmente para liberar oxígeno, propiedad que debe tenerse en cuenta para aprovechar sus propiedades oxidantes.

- ***Ion Férrico***

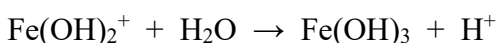
Como sulfato o cloruro férricos, es utilizado como material oxidante en los procesos hidrometalúrgicos de lixiviación de minerales sulfurados.



A condiciones normales, el catión trivalente de hierro reacciona con el agua, formando compuestos menos estables.



Además, durante la reacción de hidrolisis, ocurre la precipitación de compuesto hidróxido de hierro



Se debe mantener a un pH de solución menor a 3, la cual permite evitar la formación de sales de hidróxidos férricas en forma de precipitados.

#### 2.3.1.4. Tipos De Lixiviación

Considerando la estabilidad del proceso, podemos definir los siguientes tipos:

##### 2.3.1.4.1. Percolación (*Lixiviación Estática*)

- In-situ.
- En botaderos y en pilas.
- Percolación en bateas.

##### 2.3.1.4.2. Agitación (*Lixiviación Dinámica*)

- A Presión.
- Neumáticamente agitada.
- Mecánicamente agitada.

En la tabla 2, se muestran los métodos de lixiviación frecuentemente utilizados en función de parámetros metalúrgicos y económicos.

Tabla 2 .....

#### Métodos de Lixiviación Frecuentemente Utilizados

Método de Lixiviación	Tamaño del Mineral	Rangos de Recuperación	Tiempo	CAPEX	OPEX
Agitación	<0.5 mm (-30 mallas)	90-95 %	24 horas	Alto	Alto
Percolación	< 10 mm	80-90 %	1 semana	Alto	-
En pilas	Mineral chancado	40-60 %	6 meses	Bajo	Bajo
In - situ	Roca fragmentada	30-50 %	1-2 años	Bajo	Bajo

Fuente: (Habashi, 2009)

La agitación en tanques, de la práctica industrial, utiliza:

- ***Tanques Pachuca***

La agitación del material molido es por la inyección de aire a presión en la parte inferior cónica del tanque que, además, sirve para canalizar la pulpa hacia la entrada de aire. Frecuentemente, varios tanques trabajan en serie para completar el tiempo de residencia requerido. Tienen la desventaja de pérdida de tiempo productivo cuando ocurren los cortes de energía imprevistos y la carga sólida sedimentada en la parte cónica tiene que ser evacuada con trabajo arduo.

- ***Agitadores De Baja Velocidad***

Son empleadas cuando no es necesario una agitación intensa, generalmente son rastrillos de gran diámetro (también llamados paletas), las cuales tienen la función de mantener la pulpa en movimiento.

- ***Agitadores De Alta Velocidad***

Se emplea cuando se requiere una buena difusión de los reactivos en la pulpa, las cuales se determinan a nivel de laboratorio.

Dichos tanques de agitación están provistos de paletas, las cuales permite mejorar la turbulencia del fluido.

Una de las variables más importantes a controlar, es la concentración de ácido, la cual es bastante variable y depende del tipo de mineral a tratar. Para casos de lixiviación en pilas, se conoce proceso que emplean diluciones de 1 a 5 g/l de ácido, y para el caso de tanques de agitación se emplea una concentración mucho mayor (mayor a 50 g/l).

La biolixiviación de sulfuros emplea el uso de bacterias que necesitan azufre y hierro para su metabolismo. Las más comunes son las llamadas bacterias de hierro - Thiobacillus oxidantes,

las cuales son capaces de oxidar el  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ , impidiendo la solubilización del hierro y favoreciendo la disolución de cobre hasta 100 veces. La elección de un determinado proceso de lixiviación está sujeta a factores como: Granulometría del mineral, producción proyectada, mineralogía de la muestra y procesos posteriores de tratamiento. Una de las limitaciones, están sujetas a la disposición de equipos de alta tecnología y producción, que puede variar hasta emplear el mismo lugar para realizar el proceso (lixiviación In-Situ). Este último proceso de biolixiviación es aplicable para materiales de baja ley

Una etapa intermedia puede ser la lixiviación en pilas del mineral (sobre una superficie impermeable), pero que también pueden ser de relaves acumulados por antiguas explotaciones mineras.

#### **2.3.1.5. Eliminación De Arsénico De Los Efluentes**

Por lo general este metal, viene a ser considerado como impureza de otro metal, generalmente cobre, la cual se presenta como un problema durante su disolución, manejo y disposición final sostenible

Los efluentes, con alto contenido de dicho contaminante, requieren de un tratamiento previo ser reutilizado en el proceso. Los procesos que se emplean para eliminar arsénico son la son la precipitación química, que usualmente incluyen:

- Precipitación del arseniato cálcico ( $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ )
- Precipitación del arsenito cálcico ( $\text{Ca}_3(\text{AsO}_3)_2$ )
- Precipitación de arseniato férrico básico ( $\text{FeAsO}_4 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_3$ )
- Precipitación de escorodita ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

La precipitación de arsénico con cal es el método de menor costo para eliminar el arsénico disuelto. Sin embargo, la estabilidad de los compuestos de arseniatos producidos es pobre. Otra alternativa que, es empleada es la precipitación férrica ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ), la cual genera compuestos conocidos como lodos de arseniato férrico y escorodita cristalina, el cual en su forma más estable se manifiesta como arseniato férrico deshidratado ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Sin embargo, la precipitación de la escorodita requiere de condiciones muy controladas. Cualquiera que sea el método empleado basado en la formación de un precipitado debe disponer de equipos sofisticados, como los equipos de micro dispersión HyperSparger (Voigt et al., 2018) combinados con un eficiente control de procesos, las cuales permiten un funcionamiento rentable y seguro del proceso. Los beneficios de un correcto diseño del proceso incluyen:

- Menor consumo de químicos,
- Reducido costo de mantenimiento
- Alta sensibilidad en la medición del pH, lo cual va a permitir que las reacciones de precipitación sean monitoreadas a pHs cercanos a 2.3; para precipitación eficiente de la escorodita.
- Almacenamiento seguro con composición uniforme del producto a largo plazo.
- Sólidos residuales de excelente calidad, las cuales presentan mínima humedad, las cuales les permite ser más estables.
- Reducidas concentraciones de arsénico residual en los efluentes, así mismo presentan bajo arrastre de sólidos.

#### **2.3.1.5.1. Tostación De Sulfuros**

La tostación es la oxidación de sulfuros de metal para dar óxidos y dióxido de azufre.

Según la siguiente reacción:  $\text{MeS} + \text{O}_2 = \text{MeO} + \text{SO}_2$

Además, otras reacciones pueden tener lugar: la formación de  $\text{SO}_3$ , sulfatos y la formación de óxidos complejos.

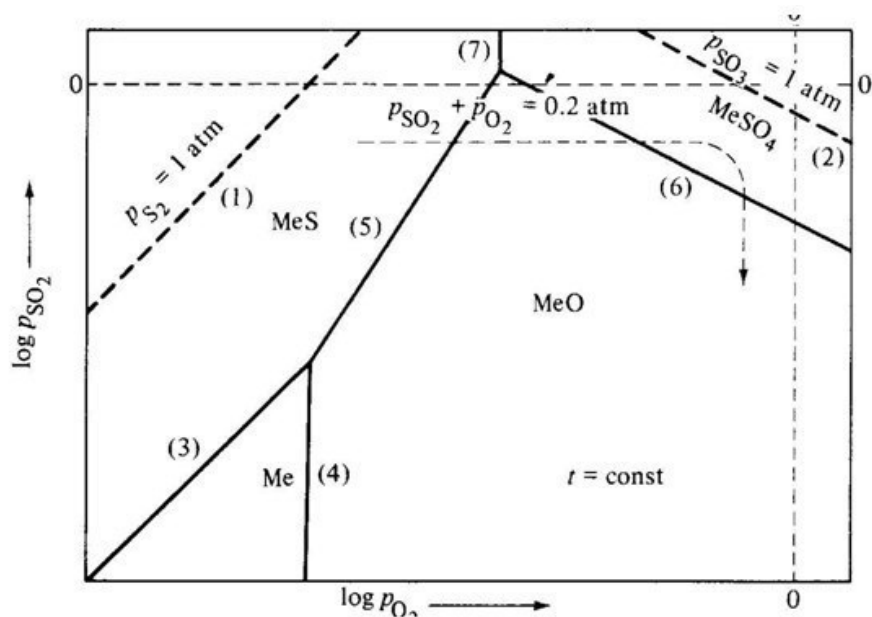
El objetivo principal es convertir los sulfuros, en parte o totalmente, a óxidos y sulfatos para su posterior lixiviación. Generalmente se realiza por debajo del punto de fusión de los sulfuros y óxidos involucrados, por lo general por debajo de  $900^\circ\text{C}$ ; y con el fin de que las reacciones ocurran con suficiente velocidad, la temperatura tiene que estar por encima de  $500^\circ\text{C}$ .

#### **2.3.1.6. Termodinámica De Tostación**

Para procesos isotérmicos, los porcentajes de la mezcla de gases queda determinada por las presiones parciales  $P_{\text{O}_2}$  y  $P_{\text{SO}_2}$ . Para una relación constante de gas, la composición de las fases condensadas es fija; por lo tanto, las relaciones de fase en el sistema ternario a temperatura constante se pueden reducir a un diagrama de dos dimensiones, en el cual las dos coordenadas son las presiones parciales de los dos componentes gaseosos. En la Fig. 1 se presenta un diagrama para un metal  $M_e$ , donde se escogen como coordenadas las presiones parciales de  $\text{O}_2$  y  $\text{SO}_2$ . Para la reacción de oxidación de los sulfuros ( $M_e\text{S}$ ), la pendiente de las líneas llenas es la misma. Sólo el valor de las constantes de equilibrio puede diferir de un metal a otro, esto significa que las posiciones de las líneas de equilibrio pueden cambiar.



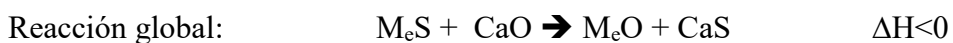
Figura 1 .....

**Zonas de predominio; sistema Metal-Azufre-Oxígeno (Diagrama de Kellog)**

Fuente: *Metalurgia Extractiva (Rosenqvist, 1990)*

**2.3.1.7. Tostación De Complejos**

La tostación de los sulfuros en atmósfera oxidante se efectúa convencionalmente con aire, sin embargo, recientes investigaciones han propuesto el uso de cal en presencia de vapor de agua a temperaturas  $>500$  °C. El vapor de agua oxida el sulfuro y, el sulfuro de hidrógeno producido reacciona con la cal para formar sulfuro de calcio, de acuerdo con las siguientes reacciones:



El valor del  $\Delta H$  es menor a 0; por lo tanto, el  $\Delta G^\circ$  de la reacción global es negativa para varios sulfuros tales como ZnS, FeS, etc.; pero es positivo para el PbS, lo que permitiría realizar

una oxidación selectiva. En el caso de la calcopirita, ésta se transforma en bornita, que es mucho más lixiviable.

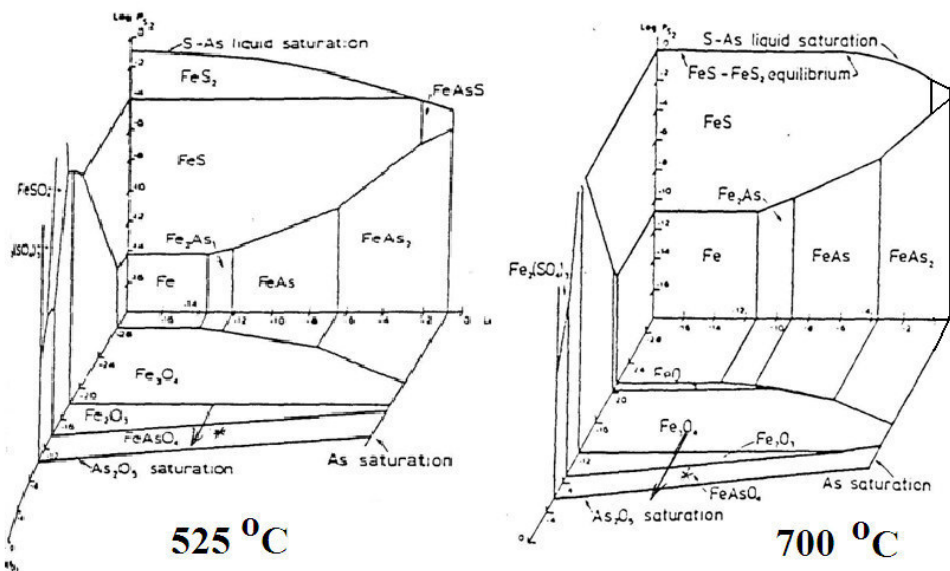
### **2.3.1.8. Tostación De Arseniuros**

El arsénico es un elemento que ocasiona muchos problemas en la metalurgia extractiva, al contrario de los sulfuros y de los óxidos, que generalmente son insolubles en las fases metálicas en fusión. Los arseniuros fundidos presentan una solubilidad en todas las fases fundidas, desde los más altos contenidos de arsénico en los arseniuros y matas, hasta menores en los metales puros y, como consecuencia de ello, los productos arsenicales obtenidos por la vía pirometalúrgica, como los arseniuros, pueden contener cantidades importantes de metales como Cu, Pb, Fe, Zn y metales preciosos.

Desde el punto de vista termodinámico de los diagramas de las áreas de predominio de Kellogg para el sistema Fe-As-S-O, a diferentes temperaturas, en la Fig. 2 se detallan los compuestos del arsénico que podrían formarse y ser responsables de la retención de valores en la calcina final. Teniendo en cuenta la atmósfera gaseosa oxidante que se encuentra comúnmente en los hornos de tostación, solo el arseniato  $\text{FeAsO}_4$  sería estable. Este compuesto, si se forma, va a cubrir las partículas de sulfuros con una capa no porosa, bloqueando la reacción durante la lixiviación posterior. Por esta razón, se prefiere evitar la formación del arseniato y promover la volatilización del arsénico, utilizando condiciones reductoras a temperaturas que no sean demasiado altas. Además, los compuestos volátiles del arsénico, al condensarse, se humedecen y solidifican, formando grumos que dificultan la fluidez del material en su tratamiento posterior, si se emplean hornos de pisos múltiples como el Wedge, habría el peligro de romper los brazos de remoción e incrementar así, los costos por mantenimiento.

Figura 2 .....

### Zonas de Predominio a Temperatura Variable del Sistema Fe-As-S-O



Fuente: Elaboración Curso MAPR – UCL Bélgica (DCuyper, 1991)

### 2.3.2. Termodinámica Metalúrgica De La Lixiviación

#### 2.3.2.1. Energía Libre y Condiciones Estándar

Se le conoce como la variación de energía, la cual emite o es necesaria para que ocurra la reacción, así, podemos decir que, un sistema que libera energía presenta un valor de variación de energía libre negativa. En la práctica, es preferible que una reacción ocurra de forma natural, es decir aquellas que liberan energía libre. Por otro lado, existen sistemas de reactantes que requieren de energía externa para que se lleve a cabo la reacción, las cuales son desfavorables.

Las condiciones del sistema y sus componentes determinan la variación de energía libre en un sistema. Se sabe que las moléculas de los gases presentan valores más altos de energía libre a 1000 Kpa que a 100 Kpa, de la misma manera, podemos decir que, las moléculas de agua contienen

mayor energía libre a 99°C que a 1°C. Entonces, podemos decir que la temperatura del medio y la presión ejercida determinan los valores de energía libre de un sistema.

Por convención, se determinaron condiciones estándares, las cuales permiten comparar valores de variación de energía libre uniformes. Dichos valores son 25.15°C y 0.987 atm, las cuales son usadas universalmente.

Para cálculos industriales, estos valores estándares no se consideran, dado que la geografía del lugar presenta un clima variado, difiriendo de los valores estándares anteriormente descritos.

Los componentes de las fases de un sistema ejercen influencia sobre la energía libre del sistema. Por ejemplo, los valores de energía libre del vapor de agua a 100°C son mayores que la energía libre que posee el agua líquida a 100°C.

Los valores de referencia se basan en condiciones estables a CNPT. Por ejemplo, los valores estándar de referencia a CNPT son los correspondientes al agua líquida, por otro lado, se sabe que el vapor de agua a CNPT coexiste con el agua en estado líquido.

Otro de los factores que es determinante para la energía libre es la actividad del sistema.

Esta es, esencialmente, la concentración efectiva. Las reacciones frecuentemente requieren un nivel umbral de la actividad del reactante y se establece, por conveniencia, como uno. La actividad de referencia para un líquido puro también es la unidad.

Para un gas ideal la actividad de referencia es 1 bar a condiciones normales.

La actividad de referencia de un gas ideal puro es 1 bar a CNPT, las cuales incluyen al hidrógeno, oxígeno y nitrógeno. Para un compuesto con estándar líquido, sus vapores presentan componentes puros de presión de vapor. Por lo tanto, a condiciones normales, 0.026 bar tienen una actividad de 1.

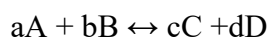
Para compuestos en solución ideal de 1 M, la actividad de referencia se le asume un valor de 1, donde M= Moles por kilogramo de solvente.

Los valores de energía libre en sistema de reactantes son relativos, pero es necesario adoptar un sistema referencial. La energía libre de Gibbs de compuestos químicamente puros son valores a 25°C

Los elementos puros, en su estado estándar de referencia, tienen cero de energía libre de formación. El estándar de energía libre de un elemento o un compuesto es la energía libre de formación de un material a partir de los elementos puros en sus condiciones estándares, bajo condiciones estándares.

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln Q$$

Si,  $\Delta G_r$  presenta un valor negativo, la reacción ocurre de izquierda a derecha, y ocurre de forma espontánea; por otro lado, si es positivo, entonces ocurre la reacción reversa. La reacción global del sistema de reactantes es:



$$\Delta G_r = (\Delta G_r^\circ \text{ productos}) - (\Delta G_r^\circ \text{ reactantes}) = c\Delta G^\circ_C + d\Delta G^\circ_D - a\Delta G^\circ_A - b\Delta G^\circ_B$$

### **2.3.2.1.1. Coeficientes De Actividad**

El potencial químico  $\mu_i$ , de una especie i, está dado por:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

Donde  $\mu_i^0$ , es el potencial químico estándar,

R, valor constante universal de gases

T, grados Kelvin del sistema (temperatura) y

$a_i$  es el coeficiente de actividad de la especie  $i$ .

La actividad  $a_i$  de la especie  $i$ , representa una concentración termodinámica y es expresada como  $a_i = \gamma C_i$  para solutos donde:

$C_i$  es la concentración molar de la especie  $i$ , y  $\gamma$  es el coeficiente de actividad.

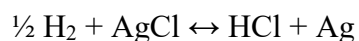
Cuando la solución es muy diluida (por ejemplo  $10^{-3}$  mol/L), el coeficiente de actividad se aproxima a uno. Para solventes  $a_i = \gamma X_i$

Donde  $X_i$  representa la fracción molar.

El estándar de Raoult describe que El coeficiente de actividad se aproxima a uno.

Para el caso de iones individuales, se hace imposible poder calcular los coeficientes de actividad. Por otro lado, para el caso de compuestos disueltos en un medio si pueden ser medidos.

Uno de los ejemplos que describe el cálculo del coeficiente de actividad, es el caso del ácido clorhídrico, tal como lo representa la siguiente ecuación electroquímica



$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln(a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} / P_{\text{H}_2}^{1/2}) = \Delta G^0 + RT \ln a^{\pm 2}$$

Para dicho calculo, se asume que la presión parcial del hidrogeno gaseoso es 1, y  $a^{\pm} = \sqrt{a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}}$ . Dicho valor representado por  $a^{\pm}$ , representa el coeficiente de actividad y se mide electroquímicamente. De la misma manera, la ecuación  $\Delta G = -nFE$ , expresa la variación de energía libre de Gibbs, donde  $n$  representa el número de electrones,  $F$  es el valor que se asume para la constante de Faraday, y  $E$  el potencial eléctrico

$$E = E^0 - 2.303RT/nF \cdot \log \gamma^{\pm 2} \cdot m^{\pm 2}$$

Dónde:

$\gamma^{\pm}$  es el coeficiente de actividad medio y

$m^{\pm}$  es la molalidad media del HCl.

### 2.3.2.1.2. *Energía Libre En Condiciones No-Estándares*

Es inusual que una reacción ocurra bajo condiciones de referencia estándar. Por consiguiente, es necesario determinar la energía libre del sistema bajo condiciones reales de operación, tomando en cuenta la actividad química de las especies acompañantes

Con la finalidad de reducir o controlar las desviaciones del estado de referencia de las actividades, se usa el término logarítmico de la ecuación:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln Q$$

El término logarítmico es cero bajo condiciones estándares de actividad.

### 2.3.2.1.3. *Energía Libre En Condiciones De Equilibrio*

Cuando el valor de energía libre es igual a cero, se dice que el sistema no gana, ni pierde energía libre en el equilibrio de la reacción, es decir que no existe un esfuerzo motriz que permita realizar un cambio significativo en el sistema. Esto ocurre cuando el término logarítmico presenta el mismo valor que la energía libre estándar. El equilibrio de la reacción es relevante para determinar la especiación del sistema o la configuración final.

Para varias aplicaciones en ingeniería, las condiciones del sistema final tienden a ser casi similar a las condiciones de equilibrio

En la práctica, el estado final de un sistema tiende a valores cercanos al equilibrio. Así, los valores de equilibrio de las especies proporcionan información relevante. Se sabe que para que un sistema se encuentre en equilibrio  $\Delta G_r = 0$ , cuyo valor estándar se usa generalmente para determinar los componentes en equilibrio del sistema:

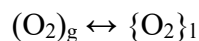
$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln Q = \Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln K$$

Los valores de la constante de equilibrio (K) puede tener valores distintos de Q (coeficiente de acción de masas). El valor que asume Q es para condiciones no estándar, el cual se logra calcular al final de la reacción, independientemente del inicio de la reacción. Podemos definir a la constante de equilibrio k, como la relación que existe entre las actividades de los productos con respecto a la actividad de los reactantes, aplicable solo para sistemas en equilibrio.

Cuando un sistema en equilibrio es expuesto a perturbaciones externas, este responderá de tal manera que pueda restablecer el equilibrio de Le Chatelier. Podemos decir que, si dosificamos reactivos químicos a un sistema en equilibrio, estos formaran nuevos compuestos hasta alcanzar el equilibrio. Lo mismo ocurre al añadir productos, la cual generará reactantes a fin de equilibrar el sistema.

#### **2.3.2.1.4. Solubilidad De Gases En Medios Acuosa**

En los procesos hidrometalúrgicos, el oxígeno es uno de los principales oxidantes, así como también, el amonio, dióxido de carbono, dióxido de azufre e hidrogeno. Para tal caso, podemos definir el estado de equilibrio del oxígeno disuelto en agua, de tal manera que:



El potencial químico del oxígeno gaseoso:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i / p_i^0 = \mu_i^0 + RT \ln p_i$$

$\mu_i$  es el potencial estándar del oxígeno de la especie gaseosa i (oxígeno), y

$p_i^0$  es la presión parcial estándar de la especie gaseosa i, el cual es 1 atm.

El potencial químico del oxígeno disuelto es:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i m_i$$

$\mu_i$  es el coeficiente de actividad de oxígeno en agua, y

$m_i$  es la molaridad del oxígeno disuelto.



En equilibrio se puede igualar las dos ecuaciones:

$$\mu_i^0 - \mu_i^0 = -\Delta G_{R0} = RT \ln \gamma_i m_i / p_i$$

El potencial químico estándar para el oxígeno disuelto es 3,900 cal/mol y para el gaseoso es cero. Por tanto:

$$m_i = 0.0013 \times p_i$$

Donde i representa al oxígeno a 25 °C, ya que:

$$X_i = m_i / 55.56,$$

$$p_i = 4.27 \times 10^4 X_i,$$

Debe observarse que la molalidad del agua es aproximadamente 55.56 y el coeficiente de actividad del oxígeno en solución se asume como valor 1. Según la ley de Henry, este valor de la constante es de  $4.38 \times 10^4$  atm, la cual presenta valores muy cercanos al calculado ( $4.27 \times 10^4$ ) (Perry, 1992).

Para el caso del dióxido de carbono, la ley de Henry establece que, a partir de los valores del potencial químico del dióxido gaseosos y disuelto, son -94.26 y -92.31 kcal/mol, respectivamente. De la misma manera, los valores encontrados ( $1.5 \times 10^3$  atm) son muy similares a los valores calculados por medición ( $1.64 \times 10^3$ ) la cual se representa en la tabla 3:

*Tabla 3 .....*

**Constantes de la Ley de Henry a 25 °C**

<b>Gas</b>	<b>Constante de Henry (atm)</b>
O <sub>2</sub>	$4.38 \times 10^4$
CO <sub>2</sub>	$1.64 \times 10^3$
CO	$5.80 \times 10^4$
N <sub>2</sub>	$8.65 \times 10^4$

*Fuente: Uceda, 2016, pag 137*

Cuando las soluciones son muy diluidas, es razonable asumir que la actividad de los compuestos gaseosos es la unidad, la cual puede ser adoptada de forma segura el estándar de Henry. Para los cálculos, es razonable asumir que los elementos gaseosos no se presentan de forma única, es decir que coexisten diferentes gases con distintas composiciones atómicas. Así, podemos decir que esto no se aplica con gases como  $\text{SO}_2$  o  $\text{H}_2\text{S}$ , por lo contrario, si es aplicable para gases como oxígeno o nitrógeno.

La solubilidad de los mencionados gases se aplica para su solubilidad sobre agua. La constante de Henry depende de la resistencia iónica y el tipo de medio electrolito empleado en agua. Se ha observado, que a medida que aumenta la concentración del electrolito, la solubilidad de los gases en agua disminuye. Dicho fenómeno anteriormente mencionado, se conoce como salificación (salting out) o precipitación por cristalización.

*Tabla 4 .....*

#### **Constantes $K_{SP}$ para varias especies iónicas**

<b>Especies</b>	<b><math>K_{SP}</math></b>	<b>Especies</b>	<b><math>K_{SP}</math></b>
$\text{H}^+$	0	$\text{NO}_3^-$	0.013
$\text{NH}_4^+$	0.033	$\text{Cl}^-$	0.029
$\text{K}^+$	0.099	$\text{HSO}_4^-$	0.069
$\text{Na}^+$	0.107	$\text{OH}^-$	0.081
$\text{Zn}^{++}$	0.108	$\text{HCO}_3^-$	0.083
$\text{Mg}^{++}$	0.119	$\text{SO}_4^{=}$	0.121
$\text{NH}_3$	0.007		

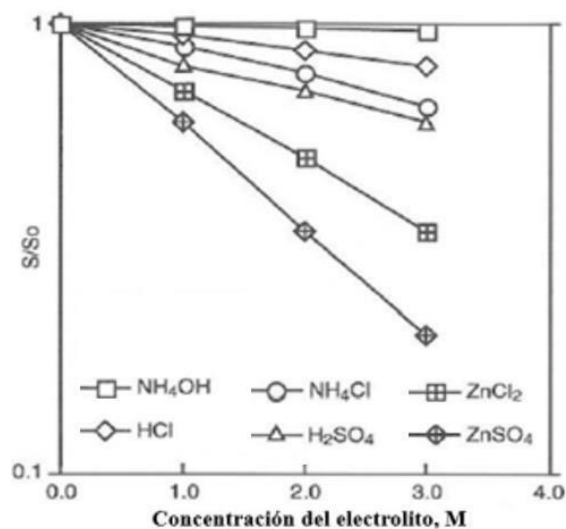
*Fuente: Uceda, 2016, pag 137*

La Figura 3, representa la solubilidad del oxígeno gaseoso en un medio de agua con sales

Podemos mencionar el ejemplo de la solubilidad del oxígeno en una concentración de 3 mol/L de sulfato de zinc, la cual tiene un valor de solo el 20 % del agua pura. Para el caso de moléculas neutras, como es el caso del amonio, presentan el mismo efecto, mientras que, para compuestos divalentes, como los sulfatos, favorecen la solubilidad del oxígeno en agua.

Figura 3 .....

### Solubilidad de Oxígeno



Fuente: Kennet, 1990

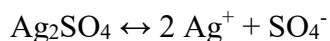
S es la solubilidad del oxígeno en el electrolito, y  $S^0$  en agua pura.

La solubilidad de un compuesto iónico está representada por  $K_{sp}$ , y cuando asume un valor bajo, menor será la solubilidad que presente el compuesto (ver tabla 4).

#### 2.3.2.1.5. Cálculo De La Solubilidad De Compuestos

Para efectos del cálculo de la extensión de la disolución de compuestos, es necesario conocer los valores de formación de los compuestos y de aquellos componentes disueltos. Para tal

efecto, presentamos el caso del  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , tomando en cuenta que los únicos componentes que se encuentran presentes en el agua son dos iones de plata y uno de sulfato, tal como lo indica la reacción:



De los valores de la energía libre de formación estándar de los tres componentes a  $25^\circ\text{C}$ , se puede calcular  $6,690 \text{ cal/mol}$ ; por tanto,  $-\Delta G_R^0_{,25^\circ\text{C}} = 6,690 = -RT \ln K_{eq}$ , de donde se calcula  $K_{eq} = 1.25 \times 10^{-5}$ ; además, por estequiometria:  $\{\text{SO}_4^-\} = 1/2 \{\text{Ag}^+\}$ .

$$K_{eq} = \frac{\{\text{Ag}^+\}^2 \{\text{SO}_4^-\}}{\{\text{Ag}_2\text{SO}_4\}} = \frac{\{\text{Ag}^+\}^2 \{\text{SO}_4^-\}}{\{\text{Ag}^+\}^2 * 1/2 \{\text{Ag}^+\}} = 1.25 \times 10^{-5} = 1/2 \{\text{Ag}^+\}^3$$

Por tanto:

$$\{\text{Ag}^+\} = 2.92 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Este simple cálculo indica que la cantidad de sulfato de plata disuelto sería la mitad de la concentración del ion plata, esto es  $1.46 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ . Dicho cálculo presentado se asume erróneo, dado que toma en cuenta la unidad para los valores de coeficientes de actividad tanto para la plata como para el sulfato.

La corrección indica que es necesario calcular ambos coeficientes de actividad; luego, la fuerza iónica que es:  $4.38 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ , permite calcular la actividad para los distintos iones mencionados; proceso que se repite en iteraciones hasta que la concentración de Ag converge en:  $\{\text{Ag}^+\} = 4.68 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ .

#### **2.3.2.1.6. Producto De Solubilidad**

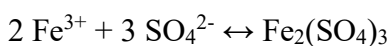
La combinación de las especies frecuentemente forma precipitados; estos se generan cuando la actividad de los compuestos reactantes es mayor que el producto de solubilidad. Dicho valor queda expresado como  $K_{SP}$ . Las reacciones químicas con el precipitado que se generan en el

lado izquierdo de la reacción se denominan reacciones de disociación, la cual viene a ser el producto de solubilidad.

Las reacciones químicas que se llevan a cabo con el precipitado, en lado derecho, son llamadas reacciones de formación, cuyas constantes de equilibrio de las reacciones son del valor  $1/K_{SP}$ . Por consecuencia, las reacciones químicas del tipo disociativas son más certeras para la evaluación de precipitados. De tal manera que se sabe, que, en el equilibrio químico, solo es válido el producto de solubilidad. Para la formación de un precipitado, es necesario que el producto de la actividad de los iones presentes exceda el valor de  $K_{SP}$ , de tal manera que los iones excedentes de los productos son los encargados de formar los precipitados. De lo contrario, el precipitado se volverá a disolver, así, la solubilidad en equilibrio de los reactantes asociados puede ser calculado de  $K_{SP}$ . Para los casos que involucren de precipitados, el producto de dichas actividades es usado para determinar la precipitación de ciertos compuestos.

La precipitación de compuestos no llega a ocurrir, si el producto de las actividades no excede el producto de solubilidad, para tal caso, la ecuación de formación queda invalidada.

Por ejemplo, para determinar si la precipitación de sulfato férrico ( $Fe_2(SO_4)_3$ ):



Ocurre a 298.15 K, con una actividad del ion ( $Fe^{+3}$ ) de 0.7 y una actividad del ion ( $SO_4^{2-}$ ) de 0.3, se determina de la ecuación:

$$\Delta Gr^0 = -RT \ln K$$

$$K = \exp(-\Delta Gr^0/RT) = \exp[-(-6,465)/(8.314)(298)] = 13.59$$

Debido a que el precipitado ocurre en el lado derecho de la ecuación, el producto de solubilidad es  $1/k$  (si la reacción se escribe en la dirección reversa,  $K = K_{SP}$ ).

$$K_{SP} = 1/K = 1/13.59 = 0.07358$$

Comparando el producto de las actividades de los iones necesarios para formar el precipitado:

$$\Pi_{\text{productos}} = (a_{\text{Fe}^{3+}})^2 (a_{\text{SO}_4^{2-}})^3 = (0.7)^2(0.3)^3 = 0.0132$$

Queda demostrado que el precipitado llega a formarse, dado que el producto de las actividades es menor que  $K_{\text{SP}}$

### 2.3.2.1.7. Efectos De La Temperatura Y Presión En Las Variables Termodinámicas

- **Efecto De La Temperatura En  $\Delta G_r^0$**

$$\Delta G_r^0 \approx \Delta H_r(298)^0 - T\Delta S_r(298)^0$$

- Ecuación de compensación con respecto a los efectos de temperatura en  $\Delta G_r^0$
- Considera que, tanto los reactantes como los productos, presentan las mismas capacidades caloríficas.
- Los valores termodinámicos de entropía y entalpía son calculados por:

$$\Delta S_r(298)^0 = \sum S_{\text{productos}}(298)^0 - \sum S_{\text{reactantes}}(298)^0$$

$$\Delta H_r(298)^0 = \sum H_{\text{productos}}(298)^0 - \sum H_{\text{reactantes}}(298)^0$$

- **Efecto De La Presión En La Constante De Equilibrio**

Queda definida por la ecuación planteada por Van't Hoff:

$$d \ln K_{eq} / dT = \Delta H_T^0 / RT^2$$

Donde,  $\Delta H_T$  es el valor de la entalpía a temperatura distinta a la del ambiente (25°C), quedando definidas las capacidades caloríficas de los reactantes y productos como:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta H_R + \Delta H_P$$

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int [\sum (\mu_i C_{pi})_P + (\mu_i C_{pi})_R] dT$$

$\mu_i$  : Valor del coeficiente estequiométrico.

$C_{pi}$  es la capacidad calorífica de la especie  $i$ .

Substituyendo en la ecuación de Van't Hoff:

$$\ln K_T = \ln K_{298} + \int [\Delta H_{298}^0 + \int [\sum (\partial_i C_{Pi})_P + (\partial_i C_{Pi})_R] / RT^2] dT$$

La ecuación representada anteriormente nos permite determinar la constante de equilibrio para temperaturas distintas al ambiente.

La relación de la presión con la constante de equilibrio queda definida por la ecuación:

$$(d \ln k / dp)_T = -\Delta v^0 / RT$$

Para presiones distintas a 1 atm, dicha ecuación queda determinada como.

$$\ln K_{eq,P} = \ln K_{eq,1 atm} - \Delta v^0 / RT(p - 1)$$

Tabla 5 .....

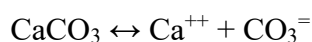
#### Volumen iónico molal parcial

Ión	$v^0(\text{cm}^3)$	Ión	$v^0(\text{cm}^3)$
$\text{Na}^+$	-6.1	$\text{Cl}^-$	23.7
$\text{H}^+$	-5.6	$\text{NO}_3^-$	34.8
$\text{NH}_4^+$	9.6	$\text{HCO}_3^-$	28.5
$\text{Ca}^{2+}$	-25.5	$\text{SO}_4^{2-}$	27
$\text{Ni}^{2+}$	-33.6	$\text{CO}_3^{2-}$	5.5
$\text{Co}^{2+}$	-38.4		
$\text{Al}^{3+}$	-46.7	$\text{Mg}^{++}$	-26.5

Fuente: Uceda, 2016, Pag. 148

En la tabla 5 se representan los valores del volumen parcial molar para distintas especies iónicas a condiciones normales (1 atm). Para la mayoría de compuestos de carga positiva (catiónicos), el valor del volumen molar es negativo, dado que dicho volumen es reducido cuando se disuelve en agua. Para el caso de los aniones, ocurre todo lo contrario, es decir los volúmenes

para los aniones son positivos. Para tal efecto, representamos a continuación el efecto de la presión sobre la disociación del carbonato de calcio, en agua



Los cálculos indican que los volúmenes parciales molares tanto para los iones y carbonato son  $25.5 \text{ cm}^3$  y  $5.5 \text{ cm}^3$ , respectivamente.

La tabla 6, muestra la relación  $k_p/k_1$  para presiones muy altas.

*Tabla 6 .....*

**Relación  $k_p/k_1$  para presiones altas**

<b>p (Atm)</b>	<b><math>k_p/k_1</math></b>
500	3.2
1000	10.2

*Fuente: Uceda, 2016, Pag. 148*

Sin embargo, las presiones encontradas en la hidrometalurgia no son tan altas. Tal es el caso de la presión del vapor de agua a temperaturas de a  $100^\circ\text{C}$ ,  $200^\circ\text{C}$  y  $300^\circ\text{C}$ , las cuales toman valores de 1 atm, 15.3 atm y 85 atm, respectivamente.

**2.3.2.1.8. Principio De Correspondencia**

Para medir la influencia de la temperatura en equilibrio iónico en una determinada solución, se asume la siguiente ecuación:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0$$

En el caso de especies no iónicas, se asume la siguiente ecuación:



$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \Delta S_{298}^0 - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT + \int_{1 \text{ atm}}^P V_T dP$$

Si el valor de la presión final no es mayor a las 100 atm, el valor de la presión no se toma en cuenta, por lo tanto, la ecuación para estos casos queda determinada como:

$$\Delta G_T^0 = \Delta G_{298}^0 + 298 \Delta S_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 + \Delta C_p \int_{298}^T dT - T \Delta C_p \int_{298}^T \frac{dT}{T}$$

Reemplazando el valor de la capacidad calorífica a 298°C, queda la siguiente ecuación:

$$\Delta S_T^0 - \Delta S_{298}^0 = \Delta C_p \int_{298}^T \ln \frac{dT}{T} \quad \Delta C_p \int_{298}^T = \frac{\Delta S_T^0 - \Delta S_{298}^0}{\ln \frac{T}{298}}$$

Finalmente, para las especies iónicas:

$$\Delta S_T^0 = a_T + b_T \Delta S_{298}^0 \quad y \quad \Delta C_p \int_{298}^T = \frac{a_T + (b_T - 1) \Delta S_{298}^0}{\ln \frac{T}{298}}$$

Donde  $\Delta S_{298}^0$  es un ajuste, consecuencia de la substracción de un valor de (5xz) de  $S_{298}^0$ . El valor de z; la carga iónica, incluye el signo; por ejemplo,  $S_{298}^0$  para  $H^+$  es -5 ue (unidades de entropía) y para el ion  $Ni^{++}$  resulta  $-25.5 - 5 \times 2 = -35.5$  ue. Por lo tanto, el valor de la capacidad media para los iones será:

$$\Delta C_p \int_{298}^T = \frac{a_T + (b_T - 1) \Delta S_{298}^0}{\ln \frac{T}{298}} \quad \Delta C_p \int_{298}^T = \frac{\alpha_T + (\beta_T - 1) \Delta S_{298}^0}{\ln \frac{T}{298}}$$

Los valores  $a_T$ ,  $b_T$ ,  $\alpha_T$ , y  $\beta_T$  para otros iones se listan en la tabla 7:

Tabla 7 .....

**Valores de las constantes de Entropía  $a_T$  y  $b_T$  en Cal/mol.K**

Temperatura °C	Cationes		Aniones simples $X^-$ y $OH^-$		Oxi-Aniones $XO^n$		Hidroxi-Aniones $XO_n(OH)^{f^n}$		Entropía $H^+$
	$a_T$	$b_T$	$a_T$	$b_T$	$a_T$	$b_T$	$a_T$	$b_T$	
25	0.0	1.00	0.0	1.00	0.0	1.00	0.0	1.00	-5.0
60	3.9	0.955	-5.1	0.969	-14	1.217	-13.5	1.380	-2.5
100	10.3	0.876	-13	1.000	-31	1.476	-30.3	1.894	2.0
150	16.2	0.792	-21.3	0.989	-46.4	1.687	-50	2.381	6.5
200	23.3	0.711	-30.2	0.981	-67	2.020	-70	2.960	11.1
250	29.9	0.63	-38.7	0.978	-86.5	2.320	-90	3.530	16.1

Fuente: Uceda, 2016, Pag. 149

Tabla 8 .....

**Valores  $\alpha_T$ , y  $\beta_T$  Para Varios Iones**

Temperatura °C	Cationes		Aniones simples $X^-$ y $OH^-$		Oxi-Aniones $XO^n$		Hidroxi-Aniones $XO_n(OH)^{f^n}$		Entropía $H^+$
	$\alpha_T$	$\beta_T$	$\alpha_T$	$\beta_T$	$\alpha_T$	$\beta_T$	$\alpha_T$	$\beta_T$	
60	35	-0.41	-46	-28	-127	1.96	-122	3.44	23
100	46	-0.55	-58	0.00	-138	2.24	-135	3.97	31
150	46	-0.59	-61	-0.03	-133	2.27	-143	3.95	33
200	50	-0.63	-65	-0.04	-145	2.53	-152	4.24	35

Fuente: Uceda, 2016, Pag 149

- **Diagramas De Especiación**

Dichos gráficos son necesarios para calcular la influencia de la distribución de las especies en una determinada solución. Por ejemplo, en un sistema agua/sulfato, para conocer la disponibilidad y la concentración de los aniones divalentes de sulfato, en función del pH. Para

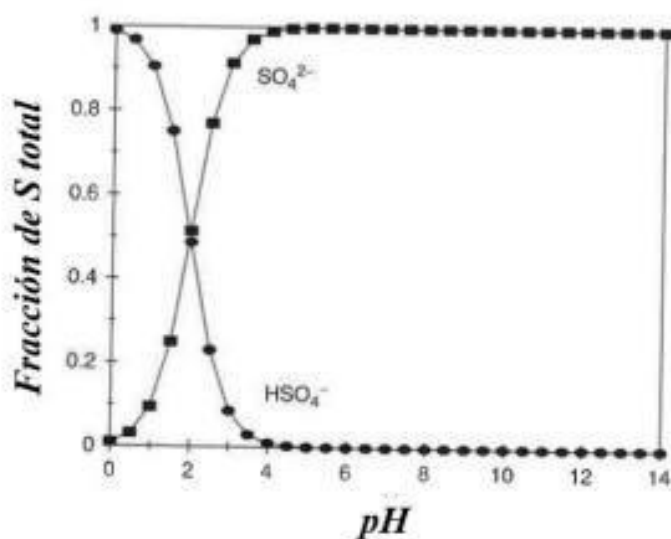
valores de pH bajos, los iones de sulfato se encuentran como compuestos complejos de hidrógeno. Por otro lado, para valores altos de pH, la totalidad de los iones de sulfato se encuentran disociados del hidrogeno, quedando dispuesto para reaccionar y formar otros compuestos.

Por lo consiguiente, un diagrama de especiación proporciona una determinación cuantitativa y visual de los compuestos presentes, los cuales pueden ser elaborados a partir de datos termodinámicos.

El sistema de ecuaciones, en función de las concentraciones iónicas, tiene solución empleando un método numérico o usando un programa básico de Excel; por ejemplo, para un sistema acuoso de ácido sulfúrico, los resultados se representan en la figura 4:

Figura 4 .....

#### Especiación: Sistema sulfato/agua



Fuente: Uceda, 2016, Pag 152

### 2.3.2.1.9. *Especiación De Metal – Ligandos*

La metodología para la gráfica de estos diagramas se asemeja a los cálculos representados en los ejemplos anteriores, donde además se incluyen simplificaciones matemáticas. Los elementos o compuestos cargados eléctricamente (iones) por lo general se tratan de una manera distinta, debido a que ya no formaran compuestos con el ion hidrogeno. Como consecuencia, los gráficos resulten incluyen el ligando. Es necesario conocer algún termino para poder explicar esta metodología. Así, podemos decir,  $\beta_n$  es la constante de formación de los iones fundamentales, la cual es un valor idéntico a la constate de formación de equilibrio. A diferencia, los valores de dichas constantes representan las reacciones de disociación, así como también para aquellas reacciones de formación con números de coordinación y transición variable. Usándose de una forma coherente,  $\beta_n$  es igual a  $1/K_{SP}$ . Se aplica  $\beta_n$  para números de coordinación de “n” de las unidades de ligando.

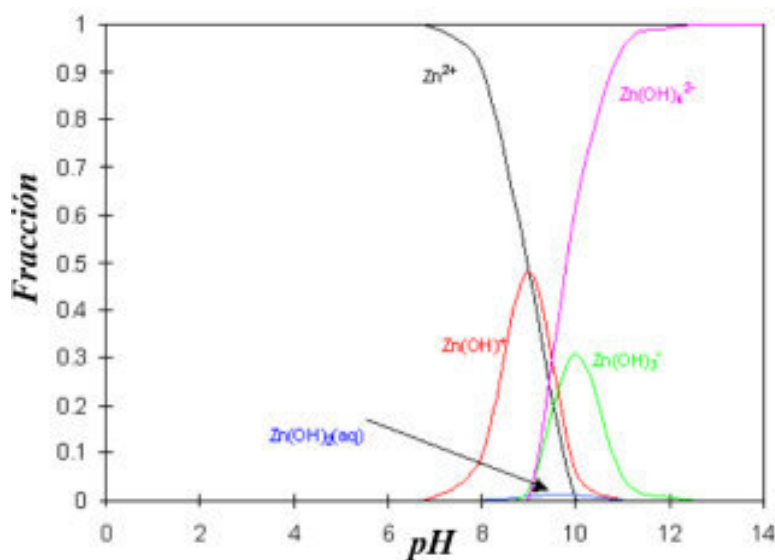
$$\beta_n = a_{ML_n} / a_L^n a_M \approx [ML_n] / [L]^n [M]$$

De la ecuación anterior, “L” representa al ligando, la cual queda definida como una especie con la capacidad de formar complejos con otras especies. Así pues, el ligando se define como una asociación de elementos y/o compuestos, las cuales forman complejos. Un ejemplo claramente definido es el caso del  $Cu(Cl)_2^-$ . Para casos de formulación de ligandos se asume la nomenclatura es  $ML_n$ , donde n es el número de coordinación y L representa la especie ligando.

La fracción de la especie es  $\alpha_n$  y es definido como la fracción de la especie  $ML_n$  relativa a  $M_{total}$ ; de esta manera, el gráfico de las especies, como función del pH del Zn en soluciones acuosas, se presenta en la Fig. 5:

Figura 5 .....

### Gráfico de Especiación del Zn en medio Acuoso



Fuente: Uceda, 2016, Pag 155

#### 2.3.2.1.10. Diagramas Eh – pH

En la mayoría de sistemas redox, las cuales incluyen iones de hidrogeno e hidroxilo, además de compuestos químicos y/ reacciones electroquímicas, ocurren de tal manera que el potencial del electrodo queda definido como una función de potencial de hidrógeno (Beverkog & Puigdomenech, 1997); la cual se tiene que graficar para visualizar el potencial del electrodo en función del potencial hidrogeno, la cual resume el comportamiento del sistema con agua.

Para tal caso, proponemos el ejemplo del agua (hidrogeno – oxigeno).

Al equilibrio entre el elemento oxígeno y el agua e hidrogeno con agua se le conoce como la ecuación de Nernst, la cual da como resultado líneas paralelas (2) en el diagrama potencial – pH, siendo el compuesto agua estable dentro del rango de las dos líneas.

El mencionado diagrama es el que determina la descomposición del agua en oxígeno, a potenciales sobre la línea superior; y reducción a hidrogeno, a potenciales menores de la línea inferior. Las líneas para el oxígeno/agua e hidrogeno/agua no coinciden debido a que:

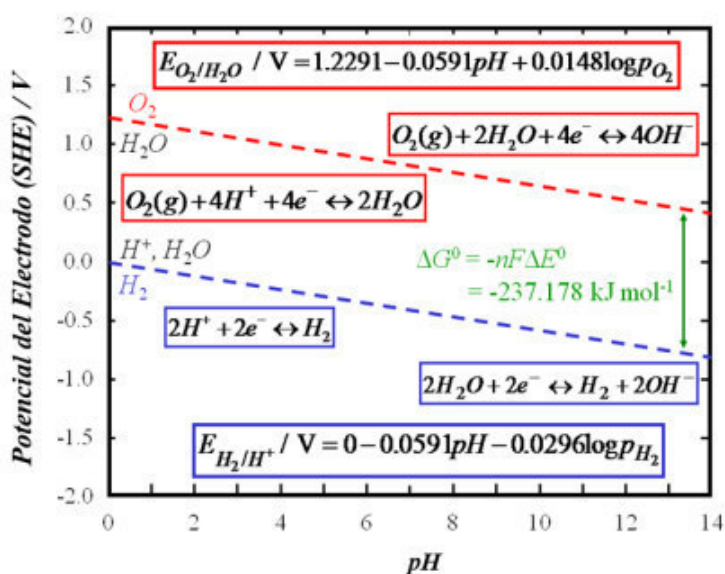
$$\Delta E^0 = (E^0_{O_2/H_2O} - E^0_{H_2O/H_2}) = 1.2291 \text{ V}$$

$$\Delta G^0 = -nF\Delta E^0 = -2 \cdot 96,484 \cdot 1.2291 = -237,178 \text{ J/mol}$$

La Figura 6, muestra esta diferencia (-237,178 J/mol) entre las dos líneas.

Figura 6 .....

### Diagrama de Potencial – pH, para el Agua



Fuente: Uceda, 2016, Pag 156

Los diagramas Eh – pH, facilitan un gráfico, las cuales, representan el comportamiento termodinámico del sistema metal – agua, pero, no proporcionan información acerca de la cinética de la reacción. Cuando un diagrama Eh-pH indica la formación de nuevos compuestos, el equilibrio queda definido por las líneas verticales. Para el caso de las reacciones químicamente

puras, se hace necesario especificar la actividad de los elementos en solución, así como los valores de presión y la temperatura del sistema.

- ***Línea Horizontal***

Por ejemplo:



$$E = E^\circ - RTnf \ln a_{\text{Fe}^{2+}}/a_{\text{Fe}^{3+}}$$

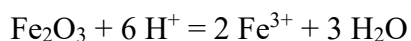
Asumiendo que la concentración de la totalidad de los iones es igual a su concentración molar  $\approx 10^{-6}$  M.

$$E = 0.77 - 8.314 \times 2 \times 981 \times 96500 \ln a_{\text{Fe}^{2+}}/a_{\text{Fe}^{3+}}$$

- ***Línea Vertical***

Son aquellas reacciones donde no existe transferencia de electrones, por lo tanto, no hay cambio de potencial, quedando definida solo por los valores del potencial de hidrógeno.

Por ejemplo:



$$K = [\text{Fe}^{3+}]^2/[\text{H}^+]^6$$

$$\text{Log}K = 2\text{log}a_{\text{Fe}^{+3}} - 6\text{log}a_{\text{H}^+}$$

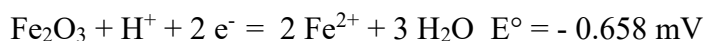
$$\text{Log}K = 2\text{log}a_{\text{Fe}^{+3}} + 6\text{pH}$$

Quiere decir que, para ciertos valores de concentración del ion férrico trivalente, se puede definir el pH en equilibrio para la reacción.

- ***Línea Con Pendiente***

Son aquellas donde las reacciones quedan definidas tanto para el potencial, como para el pH del medio.

Por ejemplo:



Asumiendo que los valores de concentración de los iones son iguales a su concentración molar; por ejemplo, de  $10^{-6}$  M, el sistema queda definido como:

$$E = 0.658 - \frac{RT}{2F} \times \ln \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{H}^+]^6}$$

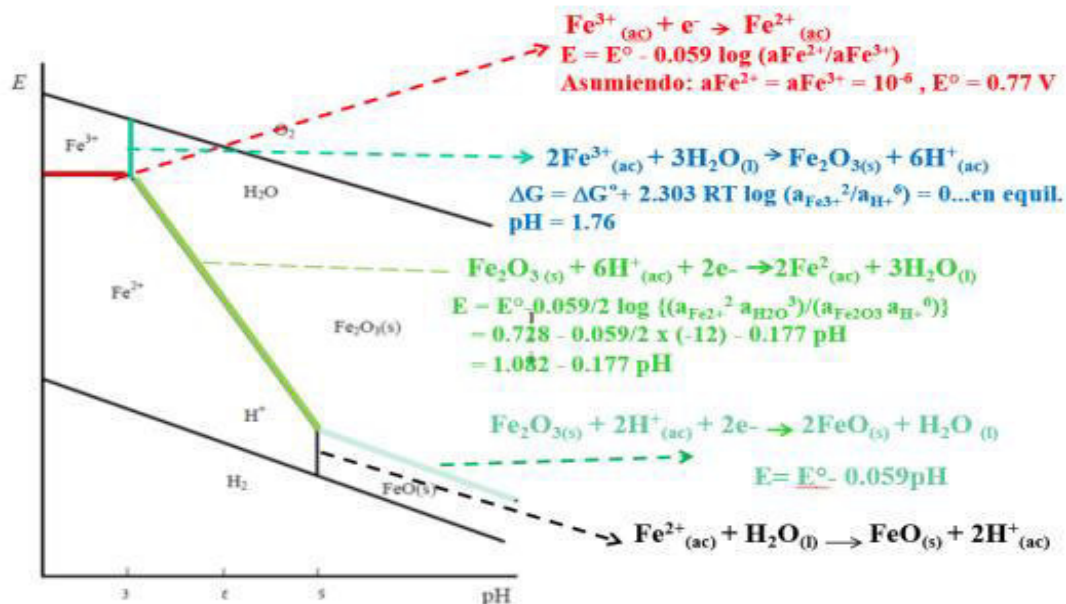
$$E = 0.658 - 0.0592 \log[\text{Fe}^{2+}] - 0.178\text{pH}$$

$$E = 1.01 - 0.178\text{pH}$$

Los resultados de esta ecuación se representan en la figura 7. Cabe mencionar que la información que proporcionan los diagramas, son acerca de las regiones de la especie dominante, así también, estas gráficas no representan alguna información sobre las especies no dominantes. Es importante resaltar, que para un sistema que no se encuentra en equilibrio, los diagramas proporcionan información errónea.



Figura 7 .....

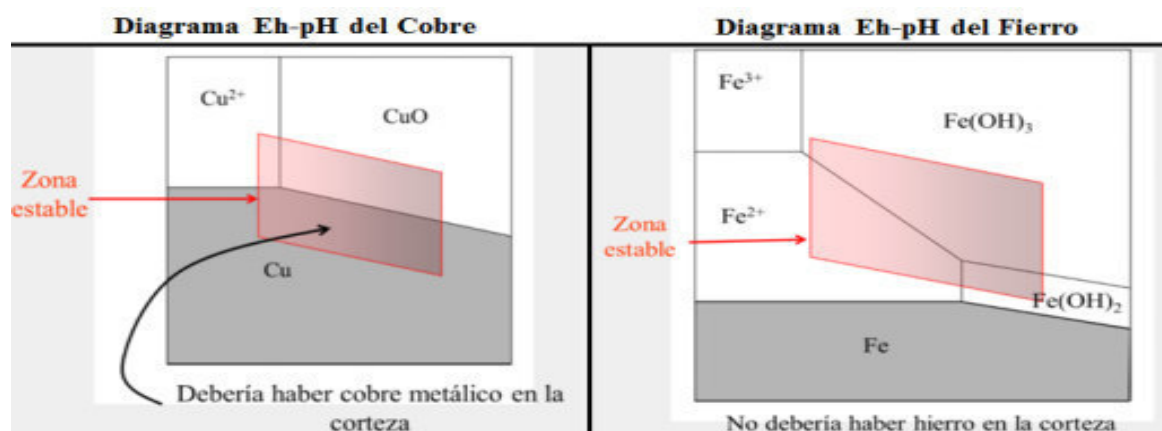
Diagramas de Pourbaix del Fe – H<sub>2</sub>O

Fuente: Uceda, 2016, Pag 158

De los dos diagramas de estabilidad que se muestran a continuación (Fig. 8); en el primero (Eh – pH del cobre), se demuestra que el cobre puede existir en la naturaleza como cobre nativo estable, lo que no ocurre para el caso de hierro, ya que, este elemento es bastante ávido del oxígeno a condiciones normales.

Figura 8 .....

### Diagramas de Eh – pH



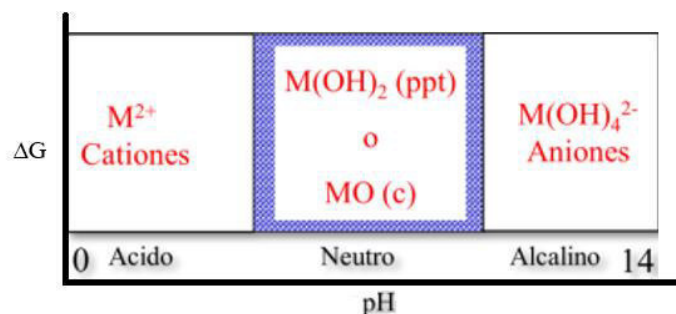
Fuente: Uceda, 2016, Pag 158

#### 2.3.2.1.11. Hidrolisis de iones metálicos

En los procesos hidrometalúrgicos a nivel industrial por lo general se emplea oxígeno como oxidante, así pues, las reacciones que ocurren dependen del pH, tal y como se representa en la figura 9. En condiciones de pH ácidos pueden existir cationes divalentes ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  .....); por otro lado, en condiciones neutras se logran formar óxidos e hidróxidos de dichos metales, formando fases condensadas no solubles, es por ello que, las condiciones de neutralidad de una solución, es no deseable. Así también, cuando las condiciones son de alta alcalinidad, se logra la formación de aniones de hidróxidos metálicos solubles, por lo que, se puede afirmar, que la lixiviación se intensifica a condiciones ácidas y/o alcalinas.

Figura 9 .....

### Hidrolisis de Iones Metálicos



Fuente: Uceda, 2016, Pag 159

El sufijo (c) se refiere a la fase cristalina, la cual presenta una baja energía; la cual es más estable que el compuesto precipitado (ppt).

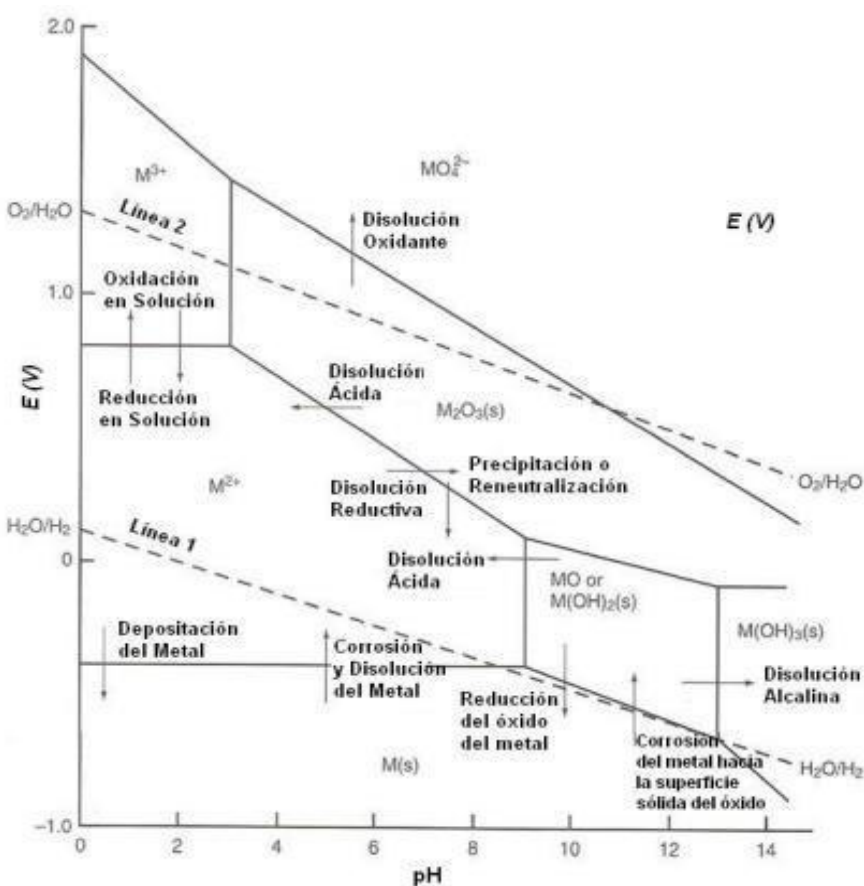
Para el caso metal – agua tal y como se representa en la figura 10, podemos afirmar que:

- Un aumento del potencial genera especies oxidadas, y por otro lado, a niveles de pH más altos se generan especies con mayor cantidad de oxígeno en su estructura molecular.
- Los compuestos de metales oxidados pueden transformarse a compuestos más solubles a distintitos niveles de alcalinidad del medio.
- Con un aumento del potencial o un cambio de pH, los metales pueden ser transformados a su estado de óxido.
- El diagrama especifica las condiciones bajo las cuales se logra la corrosión de las especies metálicas.
- Aumentando los valores de pH a niveles intermedios, estos pueden convertirse a óxidos o hidróxidos, que por lo general no presentan solubilidad, es decir que, no se pueden lixiviar.

- El catión metálico se puede oxidar a un pH de 1, logrando formar un catión trivalente; así también, para un nivel de pH de 7, se logra formar un precipitado de composición ( $M_2O_3$ )
- El trióxido metálico ( $M_2O_3$ ), solo se puede solubilizar en condiciones muy ácidas y en potenciales altos, formando el catión trivalente ( $M^{3+}$ ); mientras que, bajo condiciones reducidas, se disuelve como  $M^{2+}$  en valores de pH tan altos como 8. En la práctica, este factor podría reducir el consumo ácido del proceso.

Figura 10.....

### Diagrama de Potencial – pH Para Metal/Agua a 25°C



Fuente: Uceda, 2016, Pag 162

### 2.3.2.1.12. Termodinámica de soluciones

Para la construcción de gráficas de áreas donde la temperatura es mayor a los 298 K, es necesario calcular la variación de la energía libre de Gibbs para las reacciones en equilibrio, empleando las energías de formación a las temperaturas de requerimiento. Estos valores se obtienen a partir de los datos de energía libre, variación de entropía, y capacidades caloríficas a 298°K.

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p^0 dT \quad (1)$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p^0 dT}{T} \quad (2)$$

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0 \quad (3)$$

Si los valores de la capacidad calorífica presentan valores poco diferentes entre 298 K y la temperatura de requerimiento, entonces es posible tomar el valor promedio de estos.

$$\Delta G_T^0 = \Delta G_{298}^0 + \Delta S_T^0(T - 298) + C_p^0/_{298}^T (T - 298) - T\Delta C_p^0/_{298}^T \ln \frac{T}{298} \quad (4)$$

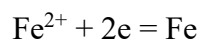
$$\Delta G_T^0 = \Delta G_{298}^0 + \Delta S_T^0(T - 298) + C_p^0/_{298}^T (T - 298) - T\Delta C_p^0/_{298}^T \ln \frac{T}{298} \quad (4)$$

Los valores de  $C_p^0/_{298}^{373}$  y  $C_p^0/_{298}^{423}$  se dan en la Tabla 9, para todas las especies que son necesarias considerar para diagramar el sistema S – H<sub>2</sub>O; Cu – S – H<sub>2</sub>O y Fe – S – H<sub>2</sub>O a 298 K, tomando en cuenta los datos tabulados de  $\Delta G^\circ$  a 423 K

Calculando, usando la ecuación (4), en la cual, si se tiene como referencia T = 298 K y para T = 423, se obtiene:

$$\Delta G_{423}^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta S_{298}^0 125 + C_p^0/_{298}^{423} (125) - 423\Delta C_p^0/_{298}^{423} \times 0.3503$$

Usualmente, se dice que las reacciones de media celda a temperaturas mayores a la del ambiente (298 K), las cuales son usadas en los diagramas predominantes, dan como resultado valores de  $\Delta G^\circ$  incorrectos, debido a que no se toma en cuenta la energía libre de la formación de electrones.



$$\Delta G^0 = \Delta G_{\text{Fe}}^0 - \Delta G_{\text{Fe}^{2+}}^0 - 2\Delta G_e^0$$

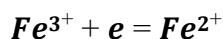
Si se asume, temporalmente, que  $2\Delta G_e^0 = 0$ , se tiene:

$$\Delta G^0 = 0 - 78.90 - 0 = 78.90 \text{ kJ}$$

$$\Delta G^0 = -nFE^0$$

$$E^0 = -78.90 \text{ kJ} / (2 * 96.487 \text{ kJ}V^{-1}) = -0.409 \text{ V}$$

Para la reacción de óxido - reducción:



$$\Delta G^0 = -78.90 + 4.7 = -74.2 \text{ kJ}$$

$$E^0 = -(-74.2 \text{ kJ} / (1 * 96.487 \text{ kJ}V^{-1})) = 0.769 \text{ V}$$

### 2.3.2.1.13. Escala $p_e$

Los valores de  $p_e$ , se definen como el logaritmo decimal de la concentración efectiva; es decir, de su “actividad” de electrones en agua a pesar del hecho de que los electrones libres no existen en disolución (igual que los protones  $\text{H}^+$ ). Cuando los electrones de los compuestos disueltos se encuentran como disponibles fácilmente, se dice que tienen bajos valores de  $p_e$ , por consecuencia se puede decir que el medio es muy reductor. Por otro lado, para valores altos de  $p_e$  significan que las sustancias dominantes son agentes oxidantes, encontrando pocos electrones disponibles para la reducción.

Se considera para fines didácticos, la siguiente ecuación redox



La constante de equilibrio:

$$K = \frac{\{\text{Red}\}}{\{\text{Ox}\}\{\text{e}\}^z} \Rightarrow \{\text{e}\} = \left[ \frac{1}{K} \frac{\{\text{Red}\}}{\{\text{Ox}\}} \right]^{1/z} \Rightarrow \ln\{\text{e}\} = \frac{1}{z} \left[ -\ln K + \ln \frac{\{\text{Red}\}}{\{\text{Ox}\}} \right]$$

$$zE^0F = RT \ln K \frac{\{\text{Red}\}}{\{\text{Ox}\}} \Rightarrow E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{\{\text{Red}\}}{\{\text{Ox}\}} = \frac{RT}{zF} \ln K - \frac{RT}{zF} \ln \frac{\{\text{Red}\}}{\{\text{Ox}\}}$$

$$E = \frac{RT}{zF} \left[ \ln K - \ln \frac{\{\text{Red}\}}{\{\text{Ox}\}} \right] \Rightarrow E = -\frac{RT}{F} \ln\{\text{e}\} = \frac{2.303RT}{F} \log\{\text{e}\} = \frac{2.303RT}{F} p_e$$

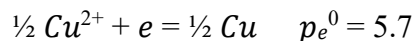
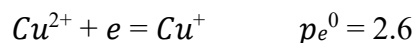
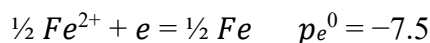
A 25°C (298 K):  $E = 0.05917 p_e$

La actividad en equilibrio de un electrón es definida por:

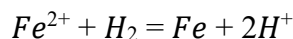
$$K = \{\text{Red}\} / \{\text{Ox}\} \{\text{e}\}^z$$

Los valores de  $p_e$  son adimensionales y queda definido como  $p_e = -\log\{\text{e}\}$ . Se puede nombrar ciertos ejemplos de reacciones redox denotadas en escala  $p_e$ .

Donde  $E^0$  no es igual a  $0.05917 p_e^0$ , se han usado valores diferentes de formación para  $\Delta G^\circ$  de  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  en los cálculos:



Para la reacción de reducción:



Con  $P_{H_2} = 1$  atm. La cantidad de cationes divalentes de hierro son abastecidos por  $H_2$ , el cual logra oxidarse a  $2H^+$ . La tabulación y la gráfica a elevadas temperaturas incluyen las reacciones que lleva a cabo el hidrógeno (Uceda, 2016).

Los potenciales calculados están en la escala de hidrógeno. En la definición de  $\Delta G^\circ$  y de  $\Delta S^\circ$  de formación de H son cero a todas las temperaturas y  $E^\circ$  del electrodo normal de hidrogeno es considerado cero a todas las temperaturas. Sin embargo, la entropía de  $H_2$  es  $S_{298} = 130.684$   $kJmol^{-1}K^{-1}$  y ambos  $H^+$  e  $H_2$  tienen energía calorífica. Usando los datos termodinámicos de  $H_2$  e  $H^+$ , corregidos a elevadas temperaturas, se obtienen diagramas de estabilidad correctos (tabla 9).

Tabla 9 .....

### Datos Termodinámicos Para Temperaturas Elevadas

Fórmula	Descripción	State	$\Delta H^\circ$ KJmol <sup>-1</sup>	$\Delta G^\circ$ KJmol <sup>-1</sup>	$S^\circ$ Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$C_p$ Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$\Delta C_p$ (298-373)	$\Delta C_p$ (298-423)	$\Delta G^\circ$ KJmol <sup>-1</sup>
			298 K	298 K			Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	423 K
H <sup>+</sup>		acuoso	0	0	0	0	130	138	65.59
H <sub>2</sub> O		líquido	-285.830	-237.12	69.91	75.291	75.44	75.9	-249.76
H <sub>2</sub>		gas	0	47.53	130.684	28.824	28.9	28.9	13.74
OH <sup>-</sup>		acuoso	-229.994	-277.45	-10.75	-148.5	-243	-255	-351.19
O <sub>2</sub>		gas	0	70.18	206.138	29.356	34.7	34.7	16.49
Fe		Cristalino	0	15.61	27.28	25.1			
Fe <sup>2+</sup>		acuoso	-89.1	-130.13	-137.7		276	285	46.35
Fe <sup>3+</sup>		acuoso	-48.5	-142.64	-315.9		389	402	142.56
Fe <sub>0.947</sub>	wustita	Cristalino	-266.27	-234.81	57.46	48.12			-266.27
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hematita	Cristalino	-824.2	-767.21	87.4	103.85	110.9	113.8	-770.11
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Magnetita	Cristalino	-1118.4	-1032.03	146.4	143.43	159.4	164.4	-1040.26
Fe(OH) <sub>3</sub>	Precipitado	Cristalino	-823	-791.20	106.7				
Fe <sub>1.000</sub> S	Pirrotita- $\alpha$	Cristalino	-100	-66.97	60.29	50.54	63.6	64.9	-69.15
FeS <sub>2</sub>	Pirita	Cristalino	-178.2	-143.90	52.93	62.17	63.6	65.3	-147.16
S	rómbico	Cristalino	0	16.22	31.8	22.64	24.7	26.8	12.74
S <sup>2-</sup>		acuoso	0	-4.35	-14.6				
HS <sup>-</sup>		acuoso	0	18.71	62.8		-243	-259	-123.10
H <sub>2</sub> S		acuoso	-39.7	-3.64	121		268	255	81.50
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>		acuoso	-887.34	-873.10	131.8	-84	-42	-75	-922.99
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		acuoso	-909.27	-990.59	20.1	-293	-452	-439	-1117.92
Cu		Cristalino	0	17.16	33.15	24.435	24.73	24.85	11.81
Cu <sup>+</sup>		acuoso	71.67	83.77	40.6		218	222	177.18
Cu <sup>2+</sup>		acuoso	64.77	35.09	-99.6		268	276	195.95
CuO		Cristalino	-157.3	-131.99	42.63	42.3	45.48	46.02	-135.43
Cu <sub>2</sub> O		Cristalino	168.6	215.32	93.14	63.64	70.33	70.92	202.31
HCuO <sub>2</sub> <sup>-</sup>		acuoso		12.46	41.8		-530.5	-509	-241.92
CuO <sub>2</sub> <sup>2-</sup>		acuoso		-28.67	-96.2		-699	-680	-323.19
CuS		Cristalino	-53.1	-19.03	66.5	47.82	48.07	48.32	-30.13
Cu <sub>2</sub> S		Cristalino	-79.5	-20.73	120.9	76.32	81.59	89.96	-36.74

Fuente: Uceda, 2016, Pág. 165



## 2.4. Marco conceptual

Ácido Sulfúrico: Agente de lixiviación más común,

Agitadores de hélice: Reactores donde el porcentaje de recuperación de los elementos de interés depende de la difusión de los reactivos sobre la superficie del mineral; diseñados para mantener la pulpa suspendida.

Arsénico: Elemento tóxico para el ser humano, que, además, ocasiona muchos problemas en el proceso metalúrgico.

Energía libre: Las reacciones que liberan energía libre, o sea que tienen signo negativo, son naturalmente favorables

Lixiviación: Disolución de los elementos metálicos valiosos del mineral por un agente lixivante: Es un proceso selectivo en el cual, las especies metálicas de interés comercial son solubilizadas por la dosificación de un disolvente, a partir de un material sólido.

Lixiviación ácida oxidativa: Proceso que emplea la mezcla de  $H_2SO_4$  y  $H_2O_2$  para dar lugar a la formación de ácido de caro ( $H_2SO_5$ ), de gran poder energético, que disuelve las especies minerales más refractarias.

Oxígeno: Es un oxidante importante en hidrometalurgia, por su bajo costo de utilización

Peróxido de Hidrógeno: Agente oxidante fuerte, se descompone fácilmente para liberar oxígeno, propiedad que debe tenerse en cuenta para aprovechar sus propiedades oxidantes.

Precipitación: Es la formación de un compuesto a partir de los reactantes, de carácter sólido, es decir, se pueden precipitar los metales como sulfuros, hidróxidos u otros.

Producto de solubilidad: los precipitados ocurren cuando las actividades de los reactantes exceden el producto de solubilidad.

Separación sólido - líquido (S/L): Operación de segregación de los sólidos a partir de una pulpa, que suele ser el siguiente paso crucial en el proceso hidrometalúrgico, porque, en el pasado, era muy difícil lograrlo.

Subproductos pirometalúrgicos:

Calcina: Producto de la tostación de los sulfuros, por ejemplo, una calcina de zinc es producto de la tostación de un concentrado de  $ZnS$ .

Mata: Fase independiente, formada debajo la escoria, producto de la fusión de concentrados sulfurosos, por ejemplo, la mata, producto de la fusión de la calcopirita es  $Cu_2S \cdot FeS$ . Otras matas, como las de níquel contienen además cobalto, las matas sódicas; producto de procesos en los cuales se emplea  $NaCO_3$  como fundente.

Speiss: Fase independiente, formado entre la mata y el metal que, usualmente contiene arseniuros de Cu, Fe, Pb, Ni, etc.

Sulfato o cloruro férrico: Oxidantes usados en la lixiviación de minerales sulfurados.

Tanques Pachuca: Reactores donde la agitación del material molido es por insuflación de aire por la parte inferior cónica del tanque

## METODOLOGÍA

### 3.1. Hipótesis General

- La lixiviación ácida oxidativa de los arseniuros disminuye las emisiones arsenicales en una fundición, La Oroya 2012-2021

### 3.2. Hipótesis Específicas

- La dosis óptima de  $H_2O_2$  tiene la mayor influencia en la lixiviación ácida oxidativa de los arseniuros, que disminuye las emisiones arsenicales en una fundición, La Oroya Perú 2012-2021
- La concentración de  $H_2SO_4$  tiene influencia en la lixiviación ácida oxidativa de los arseniuros, disminuyendo las emisiones arsenicales en una fundición, La Oroya Perú 2012-2021
- El incremento de la relación L/S influye positivamente en la lixiviación ácida oxidativa de los arseniuros, que disminuye las emisiones arsenicales en una fundición, La Oroya Perú 2012-2021

### 3.3. Identificación de Variables

#### 3.3.1. Variable Independiente (VI)

##### Variables activas

$X_1$ : Consumo de  $H_2O_2$  del arseniuro en kilogramos por tonelada de arseniuro (Kg/t)

Es la variable independiente que se debe optimizar al inicio. Con las pruebas exploratorias se tenían consumos prohibitivos de 1000 kg/t, lo cual hacía inviable el proyecto. Luego de la etapa de optimización fue bajado a 240 kg/t.

La dosificación de  $H_2O_2$  al 50 % v/v al vaso de prueba fue realizado por intermedio de una bomba peristáltica en flujos de 4 ml/min, en tiempos de 1 a 2,5 horas.

*X<sub>2</sub>: Concentración de  $H_2SO_4$  en gramos/litro (g/L)*

Se evaluaron concentraciones de 80, 100 y 120 g/L de  $H_2SO_4$ .

*X<sub>3</sub>: Relación L/S en gramos de líquido por gramos de sólido (g/g)*

Se evaluaron relaciones L/S de 3, 6 y 9.

*X<sub>4</sub>: Temperatura en grados centígrados (°C)*

Se evaluaron temperaturas de 60 y 80 °C.

*X<sub>5</sub>: Tiempo de proceso en minutos (min)*

A nivel de laboratorio, se evaluaron tiempos de proceso de 60 a 150 minutos, mientras que a nivel piloto se evaluaron tiempos de 8 y 9 horas.

*X<sub>6</sub>: Tiempo de filtración en minutos (min)*

Se evaluaron tiempos de filtración de 5, 10, 30, 60 y 120 min.

### **Variables de atributo**

*X<sub>7</sub>: Tamaño de partícula en # mallas*

Se evaluaron arseniuros en su granulometría original -#28 y molidos a -#100 mallas.

*X<sub>8</sub>: Aportante de Fe en kilogramos por tonelada de arseniuro (Kg/t)*

Se evaluaron como materiales aportantes de hierro a: soda mata, pirita, relaves de cobre y concentrado de plomo.

### 3.3.2. *Disolución Del Arsénico (VD)*

#### **Indicadores**

*Análisis químico de las soluciones:*

g/L As, g/L Cu, g/L Fe, g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

*Análisis químico de los residuos de lixiviación*

% As, % Cu, % Fe.

Tabla 10 .....

**Matriz Consistencia**

<b>Título</b>	<b>PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN</b>	<b>OBJETIVO DE LA INVESTIGACIÓN</b>	<b>HIPÓTESIS</b>	<b>VARIABLES</b>
	<b>Problema General</b>	<b>Objetivo General</b>	<b>Hipótesis General</b>	<b>Independiente</b>
	¿Cómo la lixiviación ácida oxidativa de los arseniuros disminuye las emisiones arsenicales en una fundición, La Oroya Perú 2012-2021?	Fundamentar el proceso de Lixiviación Ácida oxidativa de los arseniuros, que disminuye las emisiones arsenicales en una fundición, La Oroya Perú 2012-2021	La lixiviación ácida oxidativa de los arseniuros disminuye las emisiones arsenicales en una fundición, La Oroya Perú 2012-2021	Lixiviación ácida oxidativa de los arseniuros
	<b>Problemas Específicos</b>	<b>Objetivos Específicos</b>	<b>Hipótesis Específicas</b>	<b>Dependiente</b>
<b>LIXIVIACIÓN ACIDA OXIDATIVA DE LOS ARSENIUROS PARA DISMINUIR LAS EMISIONES ARSENICALES EN UNA FUNDICION, LA OROYA PERU, 2012-2021</b>	<p>1. ¿Cuál es el consumo óptimo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la lixiviación ácida oxidativa de arseniuros, que disminuye las emisiones arsenicales en una fundición, La Oroya Perú 2012-2021?</p> <p>2. ¿Cómo influye la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en la lixiviación ácida oxidativa de arseniuros, que disminuye las emisiones arsenicales en una fundición, La Oroya Perú 2012-2021</p> <p>3. ¿En qué medida el incremento de la relación L/S en la lixiviación ácida oxidativa de los arseniuros, disminuye las emisiones arsenicales en una fundición, La Oroya Perú 2012-2021?</p>	<p>1. Establecer el consumo óptimo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la lixiviación ácida oxidativa de arseniuros que disminuye las emisiones arsenicales en una fundición, La Oroya Perú 2012-2021</p> <p>2. Determinar la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en la lixiviación ácida oxidativa de arseniuros, que disminuye las emisiones arsenicales en una fundición, La Oroya Perú 2012-2021</p> <p>3. Determinar el incremento de la relación L/S en la lixiviación ácida oxidativa de los arseniuros, que disminuye las emisiones arsenicales en una fundición, La Oroya Perú 2012-2021</p>	<p>1. El consumo óptimo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tiene la mayor influencia lixiviación ácida oxidativa de arseniuros, que disminuye las emisiones arsenicales en una fundición, La Oroya Perú 2012-2021</p> <p>2. La concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tiene influencia en la lixiviación ácida oxidativa de arseniuros disminuye las emisiones arsenicales en una fundición, La Oroya Perú 2012-2021</p> <p>3. El incremento de la relación L/S en la lixiviación ácida oxidativa de los arseniuros, disminuye las emisiones arsenicales en una fundición, La Oroya Perú 2012-2021</p>	Disolución de arsénico

Tabla 11 .....

## Operacionalización de Variables

VARIABLE INDEPENDIENTE	DEFINICIÓN CONCEPTUAL	DEFINICIÓN OPERACIONAL	DIMENSIONES	INDICADORES	UNIDAD DE MEDIDA	ESCALA	VALOR FINAL	
Lixiviación ácida oxidativa de arseniuros	El proceso de lixiviación ácida oxidativa: Proceso que emplea la mezcla de peróxido de Hidrógeno (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) y ácido sulfúrico (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) solvente de sub-productos fundidos, como los arseniuros, Neustroev et al (2015).	Mediante la lixiviación ácida oxidativa se disuelve los arseniuros	Análisis mineralógico del arseniuro. Determina cuales son los componentes mineralógicos que contienen arsénico .....	Inter metálicos As-Cu Consumo de Oxidante Conc. Inicial de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; Relación Molar As/Fe Relación L/S Temperatura; tamaño de partícula tiempo de proceso Aportante de Fierro	% V/V	0-100	48	
	Consumo de Oxidante H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , es el reactivo que va a elevar el potencial oxidante del proceso; para disolver las especies más refractarias del arseniuro						240	
	Concentración de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; es el reactivo que va a disolver el arsénico y cobre de los arseniuros, junto con el H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> darán lugar H <sub>2</sub> SO <sub>5</sub> de gran poder oxidante						120	
	Concentración de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Final; es el medio acuoso, en el cual se van a estabilizar los componentes Fe/As						9	
	Relación molar As/Fe: la cual tiene repercute en la mejor filtrabilidad de la pulpa						80	
	Relación L/S; que va a potenciar las concentraciones de As y Cu en la solución						100	
	Temperatura; variable que va a mejorar la cinética del proceso						120	
	Aportante de Fierro: que va a posibilitar las mejores relaciones molares As/Fe para potenciar las disoluciones de As y Cu						175	
VARIABLE DEPENDIENTE	DEFINICIÓN CONCEPTUAL	DEFINICIÓN OPERACIONAL	DIMENSIONES	INDICADORES	UNIDAD DE MEDIDA	ESCALA	VALOR FINAL	
Disolución de arsénico	Para poder eliminar el arsénico de la constitución de los arseniuros primeramente es necesario disolverlo; por la lixiviación ácida oxidativa, luego una vez en solución, se aplica la tecnología, ya conocida, de precipitación de escorodita, y que, finalmente, pueda ser aislado en un depósito ambientalmente seguro.	La solución final contiene los cationes As <sup>+5</sup> Fe <sup>+3</sup> y Cu <sup>+2</sup> , de los cuales el cobre es recuperado como cátodo o sulfato de cobre, luego de la precipitación selectiva del FeAsO <sub>4</sub> .	Separación S/L de los productos de lixiviación: Solución arsenical .....	Análisis químico de la solución: Y <sub>1</sub> : g/l de As, Y <sub>2</sub> : g/l de Fe, Y <sub>3</sub> : g/l de Cu Análisis químico del residuo: % As, % Cu Ingresos mensuales	% de disolución de As.....	0-100	60-80 %	
							% de disolución de Fe.....	0-100
							% de disolución de Cu	0-100

### 3.4. Tipo De Investigación

El tipo de investigación realizada es experimental aplicada, porque se evalúan las condiciones más importantes del proceso planteado (VI): consumo de oxidante  $H_2O_2$ , concentración de  $H_2SO_4$  en el lixivante, temperatura de lixiviación, tiempo de lixiviación, relación líquido/sólido L/S, con el fin de disolver el arsénico y cobre (VD). La manipulación experimental de las variables independientes (activas) de consumo de  $H_2O_2$ , concentración de  $H_2SO_4$ , relación L/S, temperatura y tiempo, se evalúan como efectos sobre la disolución de As y Cu, mientras que las variables que no se manipulan (de atributo), como la granulometría y aportantes de Fe, pueden ser considerados como parámetros, de acuerdo a la metodología empleada (Kerlinger, 2002).

La primera parte del trabajo de investigación, la parte exploratoria, que tiene el objetivo de examinar el proceso de tostación, campo poco conocido, tema novedoso (Hernandez, 2010), fueron realizadas en las diversas formas de tostación: oxidante, clorurante, sulfatante, con cal hidratada, con piritas, con agentes secuestrantes para evaluar la respuesta de los arseniuros a los procesos mencionados.

#### 3.4.1. *Proceso De Lixiviación Ácida Oxidativa*

El proceso de lixiviación ácida oxidativa (LAO) de arseniuros utiliza la mezcla de peróxido de Hidrógeno ( $H_2O_2$ ) y ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), para dar lugar a la formación del ácido de Caro ( $H_2SO_5$ ) de alto poder oxidante, y que va a disolver principalmente los arseniuros como  $As^{+5}$ ; por lo cual, será necesario encontrar las variables óptimas para la eficiente disolución.

Una vez disuelto el arsénico, se debe efectuar la separación S/L: el sólido, que contiene los valores insolubles como plomo y plata, es devuelto a la Fundición de Plomo; mientras que la



solución es sometida a la etapa de precipitación del arsénico, proceso ampliamente conocido que no es objeto de este trabajo de investigación.

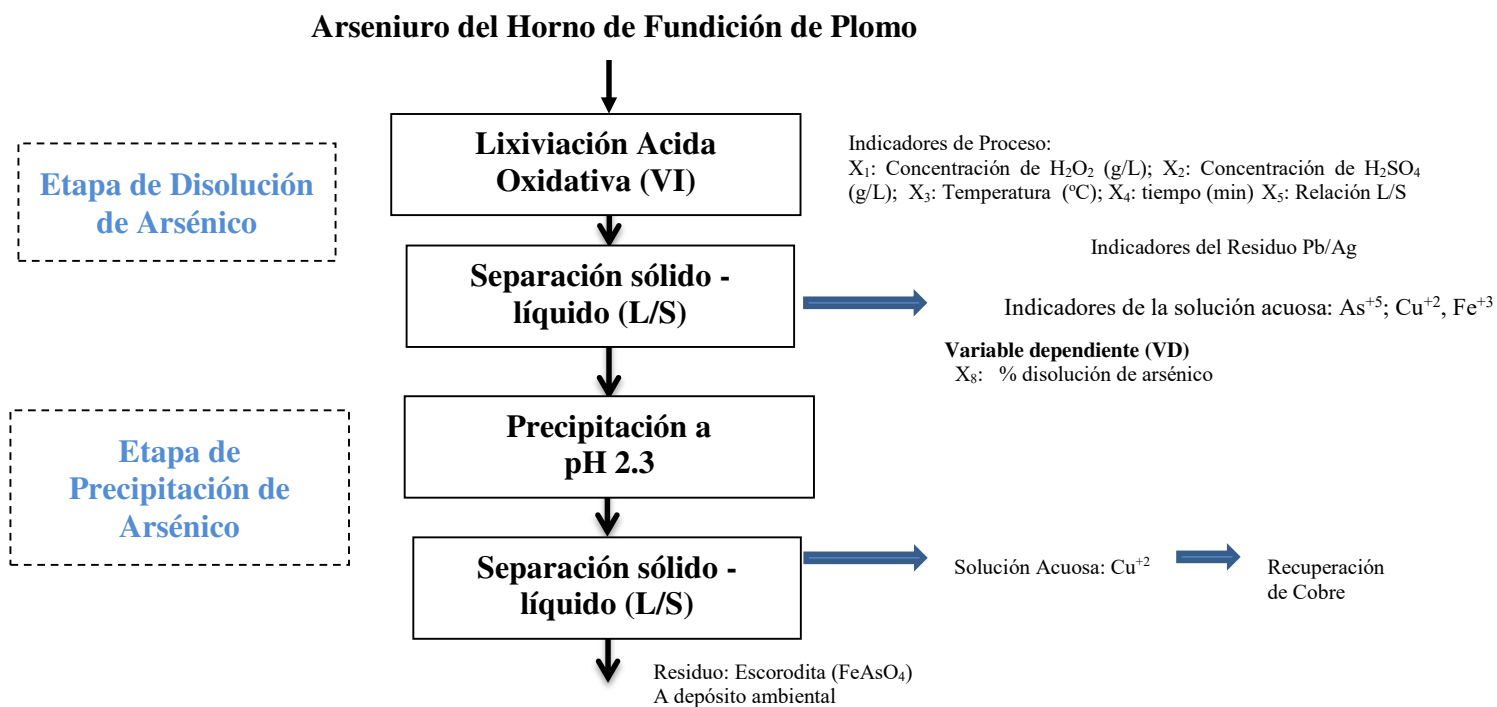
Las etapas del proceso global incluyen, la molienda del arseniuro a -#100 mallas, lixiviación, precipitación del arseniato de hierro por neutralización y recuperación del cobre.

La Figura 11 muestra la secuencia global de proceso, poniendo de manifiesto las dos etapas por la cual se logra disolver y precipitar el arsénico.

La aplicación del proceso de lixiviación ácida oxidativa de arseniuros permite, por un lado, recuperar el cobre, reciclar el residuo con bajo arsénico a la fundición de plomo, para su eficiente recuperación de plomo y plata y, remover definitivamente el arsénico como escorodita, el cual se mezcla con cemento y cal para su encapsulamiento en un depósito ambiental, bajo las normas EPA USA.

Figura 11.....

### Esquema para la Lixiviación Ácida Oxidativa de los Arseniuros



### **3.5. Unidad De Análisis**

#### **3.5.1. Generación De Arseniuros**

Los arseniuros provienen de los contenidos de arsénico de los concentrados de plomo que, al pasar por una etapa previa de sinterización, pasan a formar parte del sinter que ingresa al horno manga, donde se realiza una fusión reductora de los óxidos de plomo; aquí se obtienen escorias y un plomo de obra que al enfriarse produce espumas o costras sobrenadantes.

##### **3.5.1.1. Horno Reverbero**

Las espumas que contienen la mayor parte de las impurezas se tratan en el horno reverbero (Fig. 12) por el proceso de fusión reductora, donde además ingresan las espumas recirculadas de las ollas de decoperizado. Los reactivos para la fusión reductora son  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y coque. El proceso se realiza normalmente entre  $900\text{ }^\circ\text{C}$  y  $1150\text{ }^\circ\text{C}$ , con una duración de 6 a 7 horas. Los productos son soda mata, arseniuro y plomo (Fig. 13). La soda mata usualmente recircula a convertidores de cobre; los arseniuros recirculan a las camas de cobre y; la fase metálica de plomo, que contiene niveles 90 % de distribución de plata ( $\sim 0.7\%$  Ag), pasa a la etapa de decoperizado junto con el plomo suavizado, obteniéndose finalmente el Pb bullón para el moldeo de ánodos.

Debido a que las operaciones del circuito de cobre del CMLO estuvieron paralizadas por resolución del Ministerio de Asuntos Ambientales, los arseniuros se estuvieron almacenando y acumulándose; hasta el punto en que, cuando hubo la oportunidad de venderse, se hizo mezclado a concentrados de cobre para evitar su alta penalización, por su alto contenido de arsénico.

Figura 12.....

### Generación del Arseniuro en el Horno Reverbero

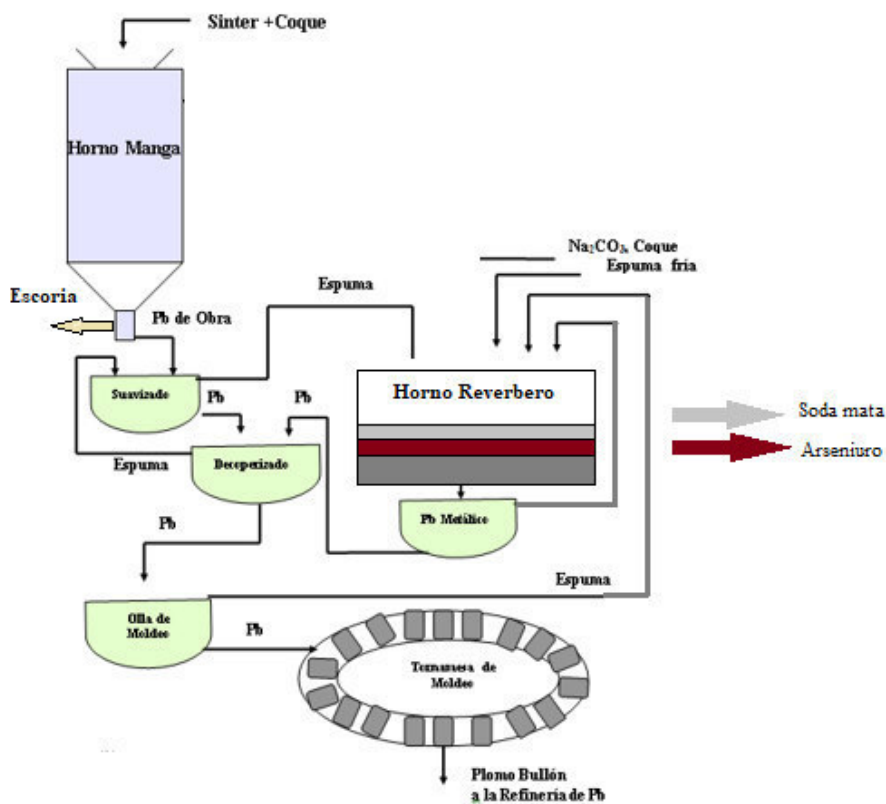
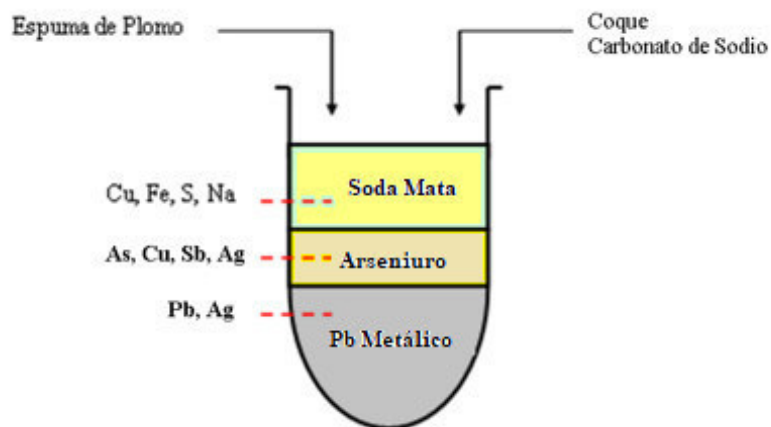


Figura 13.....

### Distribución de las Fases Luego de la Fusión de las Espumas



El arseniuro se drena en fase fundida, que al contacto con un chorro de agua se granula. La tabla 12 muestra su granulometría.

Tabla 12.....

#### **Análisis Granulométrico del arseniuro**

<b>µm</b>	<b>Malla #</b>	<b>Peso</b>	<b>P Ac.</b>	<b>% Ac.</b>
	3/8	4.8	4.8	0.5
	3	3.8	8.6	0.9
	4	25.6	34.2	3.4
3327	6	93.4	127.6	12.8
2362	8	120.2	247.8	24.9
1651	10	92.8	340.6	34.3
1168	14	288.9	629.5	63.3
833	20	125.2	754.7	75.9
645	28	77.9	832.6	83.8
417	35	57.3	889.9	89.5
295	48	32.8	922.7	92.8
200	65	24.4	947.1	95.3
147	100	10.9	958.0	96.4
104	150	10.6	968.6	97.4

Para aplicar el proceso de lixiviación ácida oxidativa, se requiere moler el arseniuro, a fin de liberar de arsénico de sus componentes mineralógicos.

#### **3.5.2. Población De Estudio**

La toma de la muestra representativa fue encargada al Área de Control de Calidad y se realizó en el stock antiguo del CMLO, almacenado desde antes del año 2012, de aproximadamente de 400 toneladas.

Figura 14.....

### Ubicación del Complejo Metalúrgico de La Oroya (CMLO)



La caracterización de la muestra de arseniuro es mostrada en cada una de las tablas 13, 14 y 15.

#### 3.5.3. Tamaño De Muestra

La cantidad de muestra destinada para los estudios correspondientes fue de 400 kg, de la cual ya se ha utilizado 180 kg para las pruebas de laboratorio; para las pruebas piloto, que consumen más de 1 t/prueba, se tomó del stock de 400 t.

#### **3.5.4. Selección De Muestra**

De la muestra destinada, aplicando técnicas de cuarteo y obtención de muestra representativa, se dividió en porciones de 0,2 kg para cada prueba exploratoria y 0,5 kg para cada prueba en detalle, de 1 a 2 kg para los análisis granulométricos. Se tiene previsto la realización de 70 pruebas de laboratorio y 50 pruebas piloto.

#### **3.5.5. Técnica De Recolección De Datos**

Se obtienen directamente de la observación experimental a las condiciones previstas para cada prueba. Los detalles son mostrados desde el anexo 1 al 6.

### **3.6. Análisis E Interpretación De La Información**

Una vez recogida, registrada y organizada la información de cada *prueba experimental*, con la muestra representativa, se continuó con el análisis de los datos y su interpretación para dar respuesta a las hipótesis planteadas. Finalmente, se discuten los resultados.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. Características De Los Arseniuros

La generación de aproximadamente 13 t/día de arseniuro granulado fresco, reporta pequeñas variaciones en su composición química respecto al del stock de 400 t, debido a condiciones de intemperismo a la cual estuvo expuesto.

### 4.2. Análisis Químico

Para conocer la composición química de la muestra de arseniuro se ordenó su análisis químico, el cual se presenta en la tabla 13:

*Tabla 13.....*

#### Análisis Químico del Arseniuro

Composición % (* g/t)														
Cu	Pb	Bi	Sb	Zn	Fe	S	As	Ins.	CaO	Cd	Se	Te	*Ag	*Au
41	19	0.59	4.45	0.59	2.95	2.62	15	5.17	0.52	0.07	0.07	0.13	5170	2.60

*Fuente. Datos tomados del Laboratorio Analítico DRP*

De la tabla 13 se puede apreciar como elementos valorizables al Cu, Pb, Ag y Au, es decir que pueden ser recuperados como productos vendibles y que representarán ingresos económicos; mientras que el As y, en menor medida el Sb, representan a los elementos nocivos que deben ser removidos, los cuales requieren de un gasto su disposición ambiental.

### 4.3. Análisis Mineralógico

Para el adecuado planteamiento del proceso metalúrgico es necesario conocer la composición mineralógica del arseniuro, por lo que se encargó este trabajo a un laboratorio externo.

En las tablas 14 y 15 se muestran la composición y distribución mineralógica del arseniuro, apreciándose que los mayores componentes son los intermetálicos: arseniuro de cobre (As-Cu) y Cu-Pb.

Tabla 14.....

#### Análisis Mineralógico del Arseniuro

Compuesto	% Mineralógico	% distribución de Cu
Arseniuro de Cobre	42	60
Intermetálicos Cu-Pb	36	26
Pb Metálico	14	
Antimoniuro de Cobre	3	6
Cu Metálico	3	8
Insolubles	2	

Tabla 15.....

#### Distribución Mineralógica del As en el Arseniuro

Especies sintéticas	% Mineralógico	% As
Intermetálicos As-Cu	42	98.5
Intermetálicos Pb-Cu	36	1.5

De la tabla 15 se aprecia que el mayor constituyente mineralógico, el arseniuro de cobre, contiene casi la totalidad del arsénico (98.5 % As) y los intermetálicos Cu-Pb y que contienen juntos el 86 % del cobre total, de otro lado, se tiene disponible 34 % de metálicos (8 % Cu metálico



y 26 % de Intermetálicos Cu-Pb; relativamente más fáciles de recuperar por lixiviación ácida con el empleo de oxidantes (Sun et al., 2020).

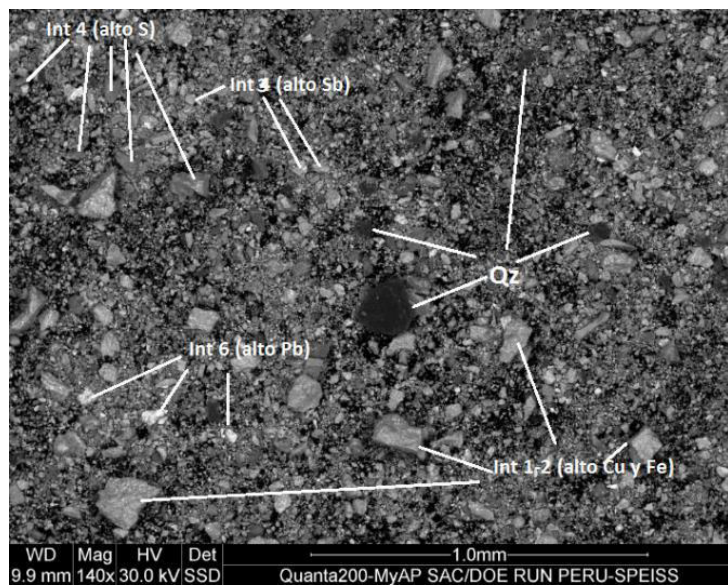
Para el adecuado planteamiento del proceso metalúrgico, es necesario conocer la composición mineralógica del arseniuro que se produce en La Oroya, por lo cual se ordenó su análisis mineralógico en el prestigioso laboratorio MyAP.

El análisis global (cuya microfotografía por MEB se presenta en la Fig. 15) mostró a una gran cantidad de fragmentos brillantes, caracterizados por su alto contenido de metálicos; y que sólo ~2 % corresponde a una mezcla silicatos en una matriz de cuarzo (fragmentos negros). Además, se aprecia a 140 aumentos una gran variedad de tonalidades que representan a compuestos de transición que van desde grises claros (intermetálicos Cu-Pb con alto contenido de Cu), luego Intermetálicos As-Cu, hasta brillantes (de alto contenido de Pb metálico), todos con textura metálica.

En la Fig. 16 se muestra una foto a 1880 aumentos de un fragmento de 150  $\mu\text{m}$ , que corresponde a un intermetálico Cu-Pb con alto S; dentro del cual, se aprecia una nube brillante de Pb. En el Anexo 9 se muestra el detalle del análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) del arseniuro.

Figura 15.....

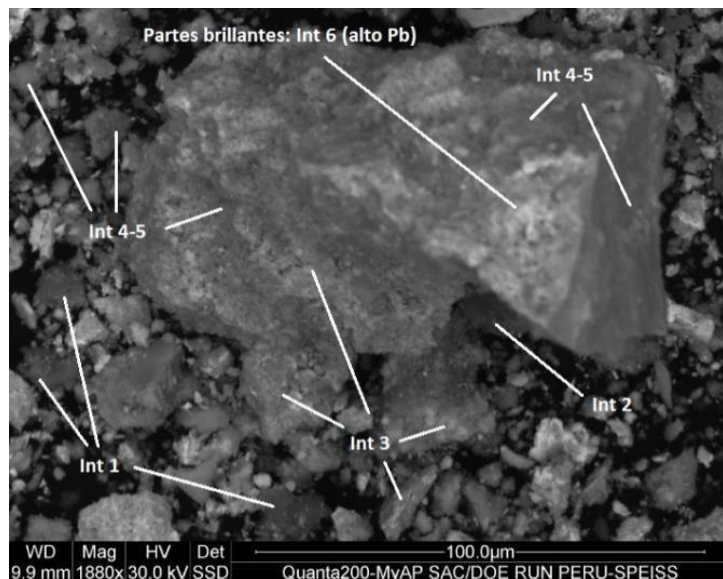
**Foto A 100 aumentos de la constitución total del Arseniuro**



Fuente: Laboratorio MyAP

Figura 16.....

**Foto a 1880 aumentos de los mayores constituyentes del arseniuro**



Fuente: Laboratorio MyAP

En la Fig. 16 se muestra un fragmento gris claro de 150  $\mu\text{m}$ ; constituyente mayoritario del arseniuro; un intermetálico de alto contenido de Pb metálico

La composición mineralógica de la muestra corresponde a: Intermetálicos As-Cu (42%), Intermetálicos Cu-Pb (36%), Pb metálico (14%), Antimoniuro de Cobre (3%), Cu metálico (3%) y cuarzo (2%).

Analizando la distribución mineralógica se puede concluir que el arsénico está ligado, casi en su totalidad, al cobre en el intermetálico As-Cu; por lo cual, la estrategia del diseño se ha dirigido a disolver este compuesto.

#### **4.4. Pruebas Exploratorias**

##### **4.4.1. *Materiales Y Equipos***

La evaluación de los distintos procesos de tostación de los arseniuros, a nivel de laboratorio, se llevaron a cabo empleando horno Hoskins (empleo entre 100 y 200 g de muestra), priorizando la formación de una calcina manejable (evitando la formación de grumos o sinterizaciones locales). Pasada esta prueba, se continúan a nivel de mufla eléctrica para la obtención de mayor peso (1-2 kg), necesario para las pruebas de lixiviación.

Las pruebas de lixiviación fueron realizadas empleando ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) y peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) para solubilizar la mayor cantidad de arsénico, el cual está principalmente asociado al cobre; el residuo de Pb/Ag queda limpio de arsénico y cobre y recircula al circuito pirometalúrgico de plomo para su eficiente tratamiento.

#### **4.4.2. Efecto Del Tipo De Tostación**

Previo a las pruebas de lixiviación, se efectuó un primer grupo de pruebas de tostación, con el objetivo de mejorar su lixiviabilidad, tal como ocurre con los sulfuros. Se evaluaron los tipos de tostación oxidante, reductora, sulfatante, clorurante y con cal hidratada. Las calcinas obtenidas mostraron una fuerte aglomeración, propios de los materiales con alto arsénico, la cual imposibilita su tratamiento industrial en los hornos Wedge, que requiere de una calcina en polvo. Las condiciones experimentales, así como los resultados de remoción de As se muestran en la tabla 15; en la Fig. 17 se muestran los hornos Hoskins y muflas eléctricas donde se realizaron las pruebas de tostación.

Las más altas remociones de arsénico en tostación (93 %), se dan cuando se ingresan al proceso la mezcla de arseniuros, pirita y polvos recirculantes, tal como se puede apreciar en la tabla 18; sin embargo, se deben descartar estas mezclas ya que darán calcinas con contenidos altos de As, que entorpecerán el proceso de purificación del cobre luego de la lixiviación posterior. La tostación de la mezcla de arseniuro con pirita da el mejor resultado (82 % de remoción de As) pero es de imposible aplicación práctica, por producir calcinas aglomeradas.

Pese a las dificultades técnicas, evaluar la alternativa de tostación fue necesario, a fin de compararlo con el proceso hidrometalúrgico, que se evalúa en este trabajo de investigación.

#### **4.4.3. Pruebas De Lixiviación**

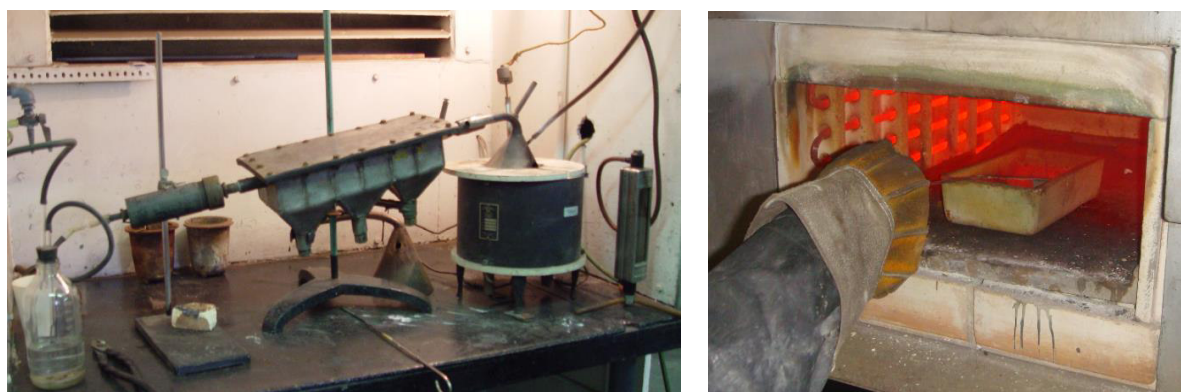
##### **4.4.3.1. Efecto De La Fuerza Oxidante Del Peróxido De Hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)**

Se efectuó un primer grupo de pruebas que sirvió de línea de base. Inicialmente sin oxidante, para lo cual se realizó la lixiviación sulfúrica en caliente, empleando 50 g de arseniuro por prueba, una temperatura de proceso de 80°C, 120 minutos de agitación, una relación L/S =

3/1, 130 g/l de concentración inicial de ácido sulfúrico durante 2 horas; y luego, un grupo de pruebas a las mismas condiciones, pero empleando, además, oxidante peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ). El equipo de laboratorio es mostrado en la Fig. 18; las condiciones experimentales, así como los resultados obtenidos, se detallan en la tabla 17.

Figura 17.....

### Horno Hoskins y Mufla eléctrica para las pruebas de tostación



Fuente: Laboratorio de R&D de La Oroya, Perú

Figura 18.....

### Equipo de Lixiviación



Fuente: Laboratorio de R&D de La Oroya, Perú

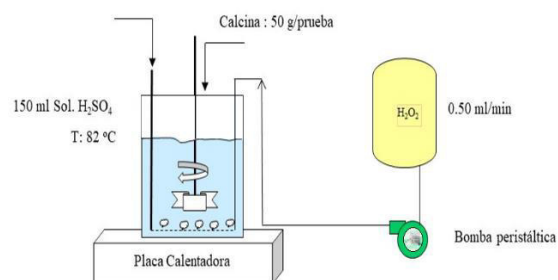


Tabla 16.....

**Pruebas de tostación del arseniuro**

Prueba	% Reactivos de tostación de arseniuros Temperatura: 500 °C, Flujo de aire 230 l/hN							% de Remoción	
	No	Pirita	Cal	Carbón	Agua	NaCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Otros	As
1	100		10	10					64
2			10	10					7
3	100							As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	93
4	100							LAP	83
5	100		1.3	1.3					82
6	100		10	10	10	4.0	4.0		66
7			10	10	10	10	10.0		20
8			10	10	10				12

Tabla 17.....

**Pruebas de LAO de las calcinas vs. lixiviación directa del arseniuro**

<b>Condiciones de lixiviación</b>	50 g	L/S	3/1	80 °C	2 h	H <sub>i</sub> = 130 g/l	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
<b>Calcinas de tostación</b>	100 g	500 °C	60	min			

Prueba	Condiciones de tostación del arseniuro						Lixiviación		% de disolución				
	No	Pirita	Cal	Carbón	Agua	Aire (l/hN)	CaCl <sub>2</sub>	NaCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ml/min)	As	Cu	Fe
9	100	10	10			230				0.0	<b>3</b>	<b>6</b>	<b>6</b>
10		10	10			230				0.0	3	<b>6</b>	87
11		10	10	10		230		10	10	0.0	2	<b>5</b>	91
12		10	10	10		230				0.0	3	<b>6</b>	87
13	100	1	1			-				0.5	16	<b>39</b>	23
14	100	10	10			230				0.5	18	<b>42</b>	31
15		10	10			230				0.5	10	<b>24</b>	55
16		10	10			230	20			0.5	27	<b>65</b>	38
17	100	10	10	20		230		4	4	0.5	15	<b>35</b>	19
18		10	10	10		230		10	10	0.5	2	<b>5</b>	35
19		10	10	10		230				0.5	11	<b>25</b>	35
20		10	10	10		-			3	0.5	17	<b>40</b>	0
21										0.0	<b>3</b>	<b>6</b>	<b>22</b>
22										0.5	<b>21</b>	<b>49</b>	<b>0</b>

Bajo el razonamiento de que una buena extracción de As conduce a una buena extracción de cobre, se puede apreciar de la tabla 17, que la lixiviación sulfúrica de las calcinas de tostación, empleando sólo ácido sulfúrico, da extracciones de 6 % de Cu, incrementándose con el empleo de peróxido a niveles promedio de 40 %. Se aprecia también que para la prueba 10 se extrajo 65 % de Cu, esto fue a partir de la calcina de tostación clorurante (con 20 % en peso de  $\text{CaCl}_2$ ), que tuvo una alta sinterización a sólo 5 minutos; razón por la cual no debe tomarse en cuenta, puesto que este material no podría obtenerse en los tostadores Wedge que se tiene a disposición. La tostación altamente sulfatante, a pesar de otorgar una calcina manejable, no logra mejores resultados (5-35 % de extracción de Cu).

Los mejores resultados, luego de las pruebas de tostación, fueron obtenidos en la lixiviación *directa del arseniuro*, donde se alcanzó disoluciones de 49 % Cu, que corresponde a una disolución promedio de 42 % de As que se corrobora con los resultados obtenidos con matas (Sun et al., 2020); lo cual todavía se pudo mejorar con el incremento de la dilución a mayores valores, con el incremento de materiales mejores aportantes de fierro, con la separación S/L en caliente, etc.

Ponderando los buenos resultados preliminares de lixiviación ácida oxidativa directa de los arseniuros, el tratamiento previo de tostación fue descartado.

## **4.5. Pruebas En Detalle**

### ***4.5.1. Efecto De La Fuerza Oxidante Del Peróxido De Hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )***

Las evaluaciones preliminares de laboratorio identificaron al  $\text{H}_2\text{O}_2$  como el reactivo limitante del proceso y que se dependía de él para alcanzar las mayores tasas de disolución de As. La prueba de LAO empleó arseniuro molido y sin moler, las condiciones experimentales fueron:



200 g de arseniuro disuelto en 600 ml de agua, con 120 g/l de  $H_2SO_4$ , Relación L/S de 3/1, a 80 °C durante 120 minutos. En las Fig. 19 y 20 se muestra el efecto de la dosificación de  $H_2O_2$  en el arseniuro sin moler, así como en del molido a -100#mallas. Siendo la molienda importante para liberar los arseniuros, aunque ésta es dificultosa porque, conforme se muele, el arseniuro molido se lamina; dado su composición mineralógica, basada en intermetálicos, lo más acertado, en este caso, fue moler moderadamente (hasta -100#mallas). Cuando se lixivía al material grueso, sólo se puede alcanzar buenas recuperaciones con consumos de  $H_2O_2$  prohibitivos, ya que éste reactivo es muy caro (US\$ 800/t en el 2014); por lo cual, la viabilidad de este proceso apunta a un consumo menor de 0.5 t/t de  $H_2O_2$ , lo cual se consigue con una molienda “moderada” del arseniuro.

Figura 19.....

#### Efecto de la dosificación de $H_2O_2$ en Arseniuro sin moler

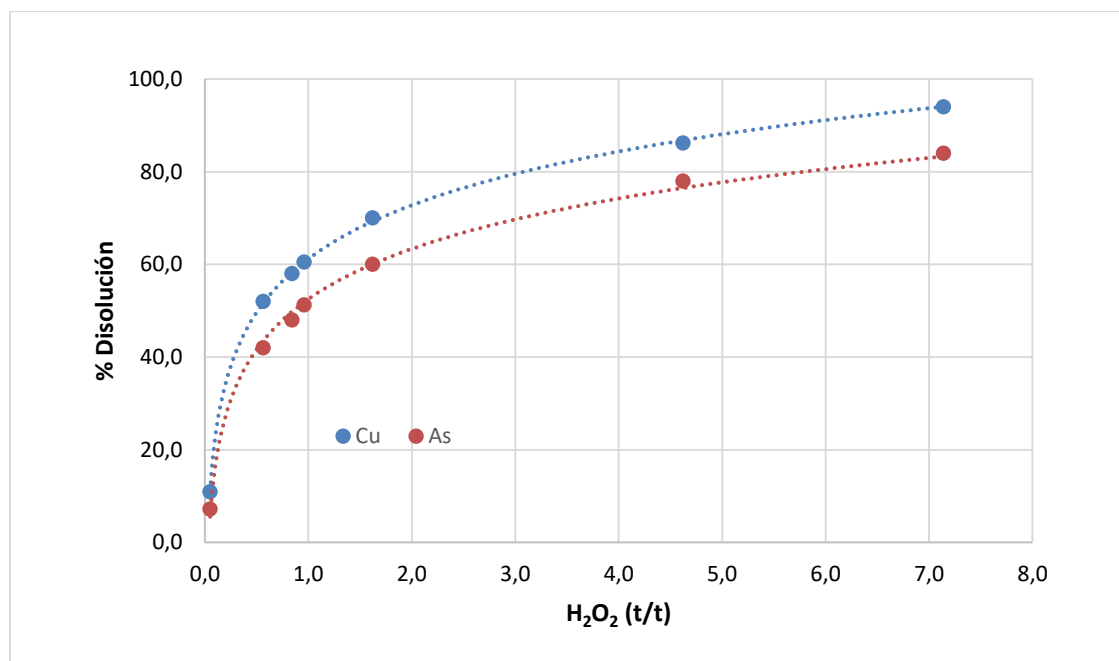
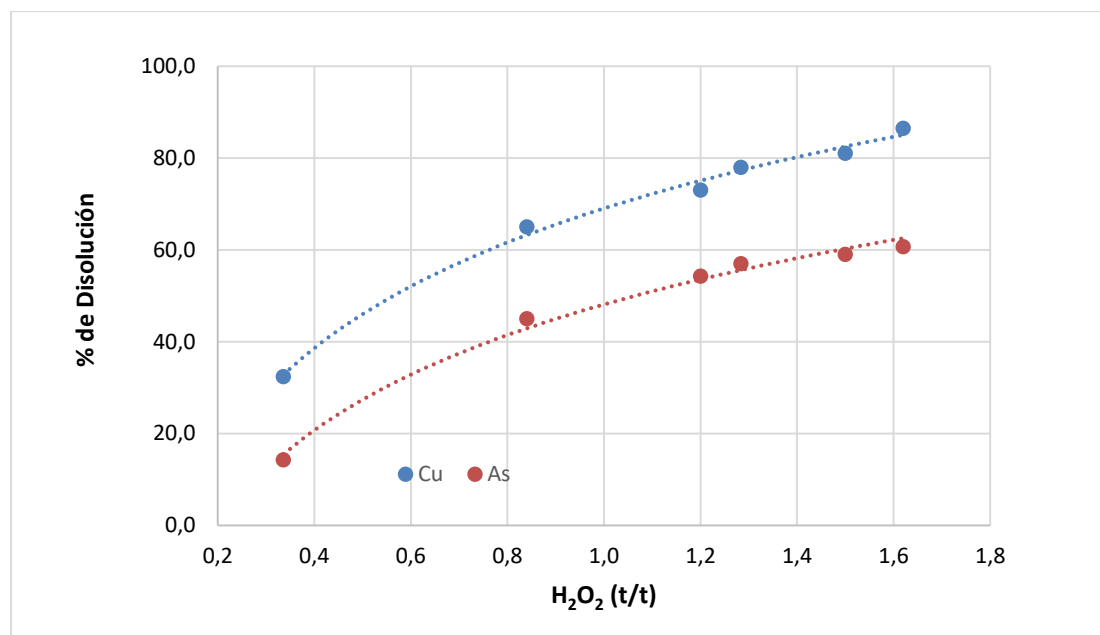


Figura 20.....

### Efecto de la dosificación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en el Arseniuro molido a -100# malla

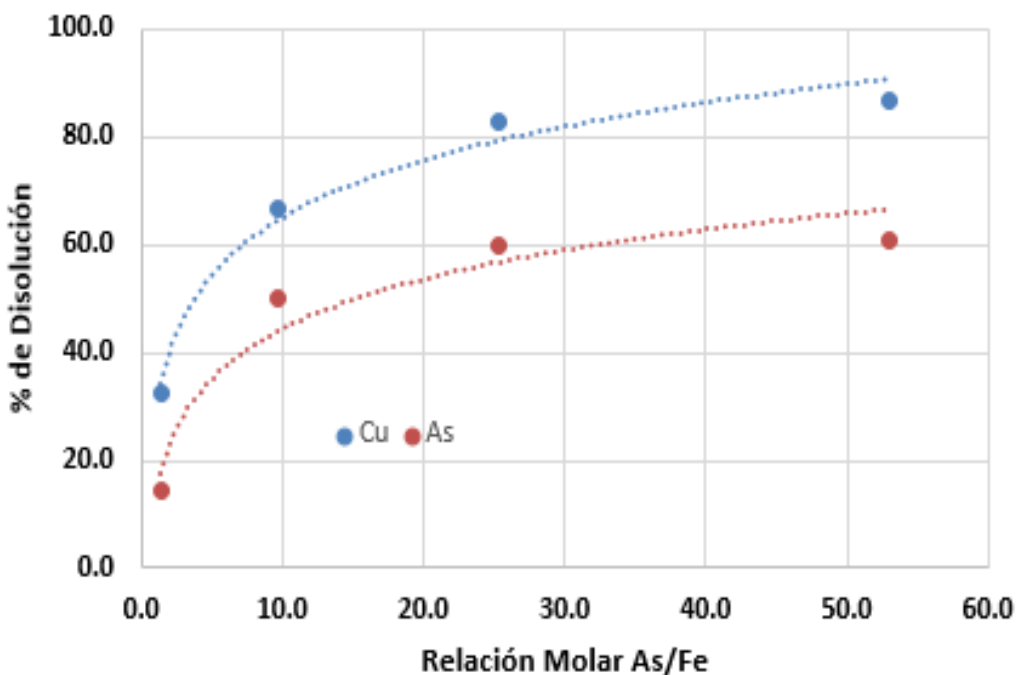


#### 4.5.2. Efecto De La Relación Molar As/Fe En La Filtrabilidad

La filtrabilidad de la pulpa de LAO se desmejora en la medida que baja la relación molar As/Fe. Se evaluaron diferentes niveles finales de As y Fe. Las condiciones operativas empleadas fueron: 200 g de arseniuro molido a -100#mallas, 600 ml de agua, relación L/S de 9/1, a 80 °C durante 120 minutos. En la Fig. 21 se muestra que a una relación molar As/Fe<10 la disolución de As y Fe baja dramáticamente; por lo cual, para mejorar la separación S/L, se tuvo que emplear en los materiales ingresantes, relaciones molares As/Fe>26 y por ende obtener disoluciones > 60 % de As y > 80 % Cu.

Figura 21.....

### Efecto de la relación molar As/Fe en la filtrabilidad de la pulpa de LAO

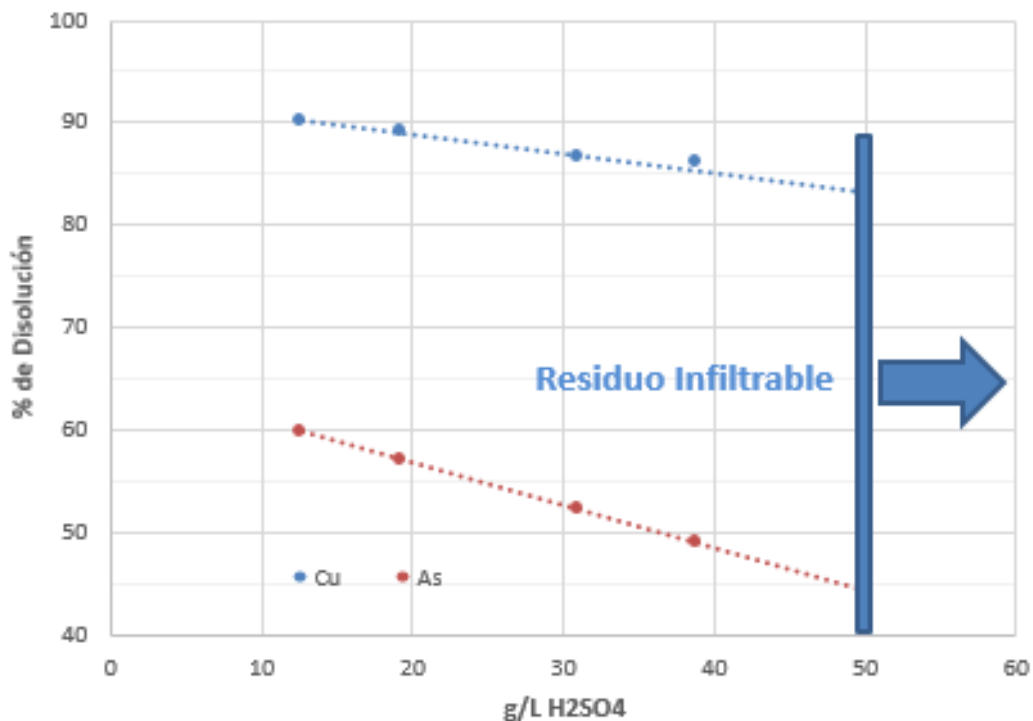


#### 4.5.3. Efecto De La Concentración Final De Ácido Sulfúrico ( $H_2SO_4$ )

Para todas las pruebas se buscó elevar la fuerza lixivante que da la mezcla de  $H_2SO_4$  y oxidante, pues se verificó que los residuos de la LAO fueron difícilmente filtrables cuando la concentración final de  $H_2SO_4$  fue  $>50$  g/l; por lo que resulta conveniente emplear una concentración inicial  $H_2SO_4$  menor; por ejemplo, de 80 frente a 120 g/L. Las condiciones operativas empleadas fueron: 200 g de arseniuro molido a -100#mallas, 600 ml de agua, relación L/S de 3/1, a 80 °C durante 120 minutos. En la Fig. 22 se muestra el efecto de la concentración final del  $H_2SO_4$  del arseniuro, donde se aprecia que la separación S/L mejora cuando se está por debajo de 20 g/L de ácido (tiempos de filtración de sólo 10 minutos), en las cuales se logran disoluciones  $> 85$  % As y  $> 90$  % Cu.

Figura 22.....

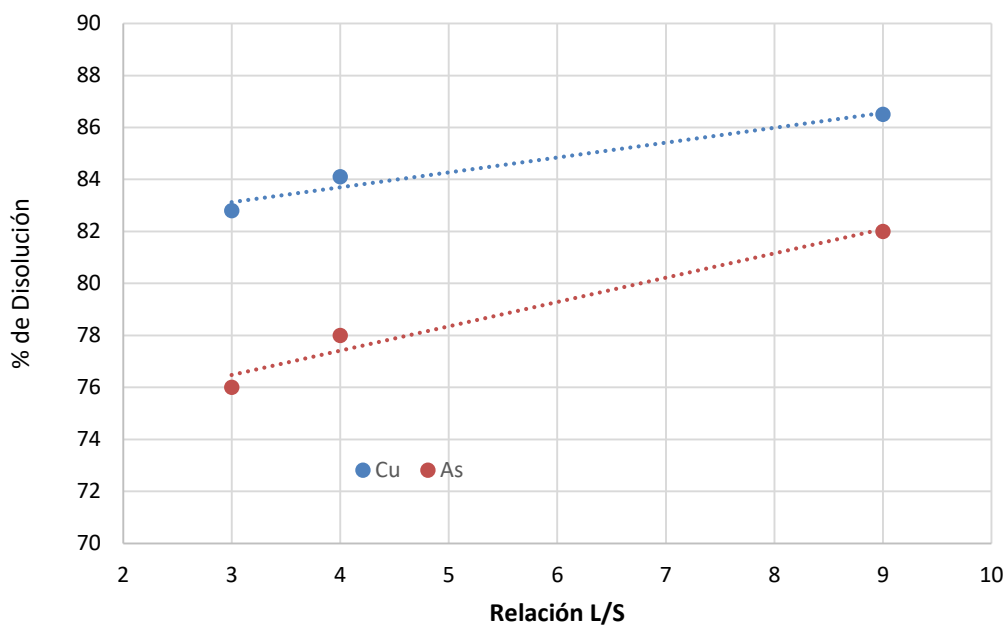
### Efecto de la concentración final de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en la filtrabilidad de la pulpa



#### 4.5.4. Efecto De La Relación Líquido/Sólido (L/S)

Una mayor dilución dio como resultado una mayor disolución del Cu y As. Las condiciones operativas empleadas fueron: 200 g de arseniuro disuelto en 600, 2400 y 3000 mL de agua, con 100 g/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 80 °C durante 120 minutos. En la Fig. 23 se muestra el efecto de la relación L/S de la solución lixivante y el arseniuro.

Figura 23.....

**Efecto de la relación L/S en la filtrabilidad de la pulpa****4.5.5. Efecto De Materiales Aportantes De Hierro**

En las evaluaciones anteriores de LAO del arseniuro se obtuvieron bajas disoluciones de As, debido a la falta de Fe en el sistema, a su vez debido a la precipitación de parte del Cu disuelto en la lixiviación como arseniato de cobre ( $\text{CuAsO}_4$ ); por lo que se evaluó el empleo de materiales aportantes de hierro, entre ellos: soda mata, pirita, relaves de cobre (>contenido de pirrotita) y concentrado de plomo (>contenido de galena). Las condiciones experimentales y resultados obtenidos de detallan en la tabla 18.

Tabla 18 .....

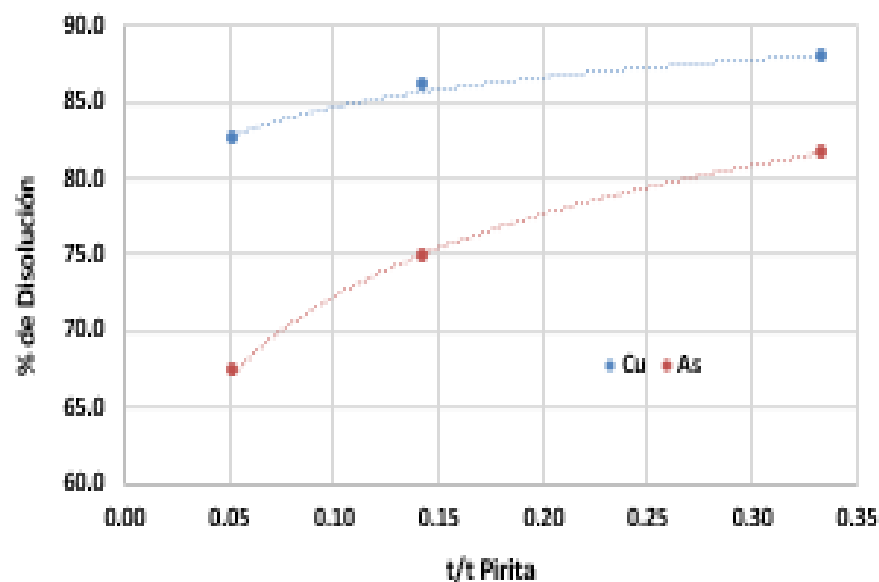
**Condiciones y resultados empleando materiales Aportantes de Hierro.**

Parámetros	Soda Mata	Pirita	Relave de Cobre	Concentrado de Plomo
Arseniuro (g)	50	175	170	175
Fuente de Fe (g)	150	25	30	25
Flujo de O <sub>2</sub> (min)	-	-	240	120
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (kg/t)	1500	1620	240	540
% Disolución As	65	62	56	68
% Disolución Cu	86	83	90	88

Por la disposición casi inmediata de pirita, se realizó un grupo de evaluaciones en detalle, empleando las condiciones operativas siguientes: 170 g de Arseniuro, 30 g de material aportante pirita #100 mallas, uso adicional de oxígeno (O<sub>2</sub>) para mantener la actividad oxidante del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, disminuyendo así su consumo. En la fig. 24, se aprecia el efecto del uso de pirita que utilizó consumos muy altos de 1.64 t/t de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Figura 24.....

**Efecto del dosaje de Pirita como aportante de Fe**



De la tabla 18 se aprecia, de manera comparativa, las diversas alternativas de uso de material aportante de Fe, que dan lugar a altas disoluciones de As y Cu, siendo la mejor alternativa la mezcla arseniuro/relave de Cobre 170/30 que logra 56 % de disolución de As y que además logra la mayor disolución de Cu (90 %); puesto que también recupera el cobre contenido en el relave, además ofrece las ventajas de su bajo costo de obtención, ya que sólo se considera su traslado desde la relavera. Así, se evita su molienda, puesto que ya está molido, y su bajo consumo de  $H_2O_2$  (240 kg/t).

Cada aportante de fierro debe considerarse como una alternativa de tratamiento potencial, dado que ofrece ventajas propias de su contenido metálico; siendo muy interesante el tratamiento de concentrados de plomo, puesto que en este caso se debe valorizar este otro elemento a separarse y concentrarse por vía Hidrometalúrgica, debe ser motivo de más trabajos de investigación para profundizar en los resultados.

Cabe recalcar que la dosificación de oxígeno por 240 minutos (insuflando desde 10 min antes de la adición de peróxido) contribuyó a reducir el consumo de  $H_2O_2$  a 0.24 t/t de arseniuro.

#### **4.6. Resultados De La Lixiviación Ácida Oxidativa (LAO)**

Debido a que el proceso en medio de ácido sulfúrico emplea el oxidante fuerte  $H_2O_2$ , el cual previamente reacciona con el  $H_2SO_4$  generando una alta energía, para la formación del ácido  $H_2SO_5$  de alto potencial de oxidación, que actúa en la disolución del arsénico contenido de las especies intermetálicas del arseniuro. La presencia de materiales aportantes de Fe, como el relave de cobre, es potenciada por el sinergismo del  $H_2O_2$  y  $Fe^{+3}$  como oxidantes (Nicol, 2020).

Es importante mencionar que la mayoría de las especies intermetálicas pueden ser lixiviadas con sólo con  $H_2SO_4$  y oxígeno (Neustroev, 2015), dejando las más refractarias para el

proceso de LAO, que esencialmente consume de  $H_2O_2$ , reactivo limitante del proceso por su alto costo. El consumo de  $H_2SO_4$  para la LAO oscila entre 200-300 kg/t de arseniuro y remueve cerca al 70 % de As a partir del arseniuro molido ( $-145 \mu m$ ). Otro aspecto importante del proceso es la separación sólido-líquido (S/L) posterior, la cual está condicionada a la concentración de ácido sulfúrico en la solución final, ya que el As en solución acuosa existe en forma de oxianiones (estados de oxidación trivalentes o pentavalentes) dependiendo del potencial de oxidación-reducción y del pH del medio (Jana, 2012). Lo más recomendable ha sido filtrar, manteniendo el arsénico y hierro en solución a concentraciones de  $H_2SO_4$  menores a 50 g/L, lo que se consigue con una concentración  $< 80$  g/L de  $H_2SO_4$  inicial. El residuo Pb/Ag obtenido así es más libre de As y Cu, siendo provechoso su retorno al circuito pirometalúrgico de plomo, para su eficiente recuperación. El As de la solución se inmoviliza por precipitación del arseniato de hierro  $FeAsO_4$  (escorodita); compuesto estable que, para extremar las medidas de seguridad, debe ser encapsulado en un depósito ambiental (Zerené, 2019), el cual adicionalmente puede ser estabilizado (Mondal et al., 2019) y puede convertirse en un recurso estratégico para la fabricación de superconductores en base a Fe-As, cuyo conocimiento está en continuo crecimiento (Zhao et al., 2020), (Llovo et al., 2021), (Cao et al., 2021), (Rasaki et al., 2020), (Seitz et al., 2017).

A partir de la solución ya purificada, se aplica la cristalización del sulfato de cobre o producción de cátodos de cobre en instalaciones ya existentes de SX/EW (Chambers, 2012); en el caso de La Oroya, en instalaciones de electro refinación (ER).

#### **4.7. Resultados De Las Pruebas De Precipitación De Escorodita**

Las pruebas de precipitación de arsénico como escorodita, empleando primero un micro dispersor de aire en laboratorio; luego a nivel piloto, con el uso de 3 toberas de  $0.544 \text{ mm } \Phi$ ;



simulando la tecnología HyperSparger, la oxidación de  $\text{As}^{+3}$  a  $\text{As}^{+5}$  y de  $\text{Fe}^{+2}$  a  $\text{Fe}^{+3}$ , por adición 350 y 550 kg/t de Relave de cobre, 35 kg de Cemento de cobre como neutralizante; bajándose la acidez desde 100 g/L hasta 17 g/L de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (pH 2.3), con lo cual, se incrementa la remoción de As por encima del 90 %. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 19.

Tabla 19.....

#### Precipitación de Arseniatos utilizando Relave de Cobre

Prueba	1	2
AS <sub>Inicial</sub> (g/l)	16.4	11.7
AS <sub>final</sub> (g/l)	5.1	3.2
As Residuo (%)	17.6	16.9
% Remoción As	>90	>90

De la tabla 19 se aprecia que las soluciones finales obtenidas en las pruebas piloto 1 y 2 reportan niveles entre 3.2 y 5.1 g/l de As y entre 17 y 25 g/l de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , que representan remociones mayores al 90 % de As obtenidos con consumos de 500 a 940 Kg/t cemento de cobre y entre 350 y 550 Kg/t de relave de cobre, lo cual debe ser mejorado aún más con el empleo del micro dispersor HyperSparger patentado por (Voigt et al., 2018).

#### 4.8. Procedimiento Operativo - Prueba Piloto

A partir de los resultados obtenidos a nivel de laboratorio, se elaboró un procedimiento operativo para corroborar los resultados. Después de la realización de trabajos de adaptación de equipos y varias pruebas en blanco, se pudo reproducir casi todas las condiciones operativas empleadas; excepto la variable tiempo, que lógicamente se vio incrementado por los volúmenes de tratamiento de 1 t/batch empleados, tanques agitados y pachucas de  $10 \text{ m}^3$  que alargaron la

duración del proceso, sumados al mayor tiempo requerido para el carguío, calentamiento y filtración.

#### **4.8.1. Lixiviación Ácida Fuerte (LAF)**

El proceso total tomó de 8 a 9 horas:

- Cargar la solución de electrolito al TK 7, hasta 178 cm del borde del Tk (30 min)
- Calentar hasta 80 °C (abrir la válvula del vapor por 90 min)
- Tomar la muestra de solución inicial para el laboratorio general
- Cargar 1.0 t de Arseniuro y 120-190 kg de relave de cobre (30 min), agitando continuamente
- Sacar la muestra para control de Cu y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (que se realiza en la misma planta)
- Adicionar 200 - 300 litros de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (60 min)
- Cada 30 min sacar la muestra para el control de Cu y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- En base a los resultados de análisis, decidir el tiempo adicional (4-5 horas) para finalizar el proceso
- Medir la altura final del TK 7 (para cuantificar su volumen final) y tomar la muestra de la solución final para el laboratorio general
- Filtrar la pulpa
- Sacar la muestra de residuo del filtro para el laboratorio general
- La solución se bombea al TK 6

#### **4.8.2. Etapa De Neutralización (TK 6)**

El proceso total tomó de 6 a 7 horas:

- Llenar el Tk 6 hasta 178 cm del borde del Tk, con solución filtrada y agua madre de ajuste (30 min)
- Calentar hasta más de 75 °C (60 min)
- Tomar la muestra de solución inicial para enviar al laboratorio
- Adicionar 300 - 400 kg cemento de cobre y 200 kg relave (30 min), agitando continuamente
- Adicionar 50 L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 min)
- Sacar la muestra para control Cu y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (que se realiza en la misma planta)
- En base a la acidez (pH < 4), decidir la 2da. adición de relave de cobre (100-200 kg)
- En base a los resultados de análisis, decidir el tiempo adicional para finalizar el proceso (~90 min)
- Medir la altura final del TK 6, tomar la muestra de solución para enviar al laboratorio
- Filtrar la pulpa
- Sacar la muestra de residuo del filtro para para enviar al laboratorio.
- Se envía la solución a la planta de cristalización.

#### 4.9. Diseño Experimental

Una vez determinados las variables más importantes del proceso de Lixiviación ácida oxidativa, como son: el consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, la relación L/S, manteniendo constantes los parámetros, como tamaño de partícula (-145 μm), la temperatura; 80 °C, relave de cobre como material aportante de Fe (mezcla arseniuro/relave de cobre = 170/30; que va a determinar el control de las variables de relación molar As/Fe, y por ende de la filtrabilidad de la pulpa, se procedió a su optimización.

#### 4.10. Análisis Factorial

Este método permite detectar la influencia de las variables individuales que se estima importantes, así como las interacciones entre ellas; su aplicación permite prescindir del método clásico de investigar las variables una a una, con lo cual sería necesario correr más pruebas.

El Análisis Factorial empleado fue de:  $2^3 = 8$  (método de Yates)

Donde 3 es el número de variables establecidas entre un nivel bajo y alto, las cuales están basadas en las pruebas anteriores, a partir del cual se elaboró la tabla 20 de las variables y niveles de evaluación.

*Tabla 20.....*

#### **Variables y niveles de evaluación para el diseño factorial**

	<b>Bajo</b>	<b>Alto</b>
<b>A= Dosificación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (t/t)</b>	0.06	0.24
<b>B= Concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (g/L)</b>	80	130
<b>C= Relación L/S</b>	3	9

En la tabla 20 se resume el conjunto de pruebas, que abarca las combinaciones de los niveles bajo y alto de evaluación, con el respectivo resultado medido como % de disolución de arsénico. Seguidamente se presenta la matriz diseño (tabla 21):

Tabla 21.....

**Matriz diseño**

Prueba N°	Combinación	A	B	C	% Disolución de As
1	1	0.06	3	80	42.50
2	a	0.24	3	80	44.86
3	b	0.06	9	80	47.23
4	ab	0.24	9	80	48.00
5	c	0.06	3	130	51.95
6	ac	0.24	3	130	55.69
7	bc	0.06	9	130	56.68
8	abc	0.24	9	130	59.05

La determinación de los efectos de las variables se muestra en la tabla 22

Tabla 22.....

**Determinación de los efectos de las variables.**

Prueba N°	I	II	III	IV	Efecto
1	42.50	87.36	182.58	<b>405.95</b>	-
A	44.86	95.23	223.37	9.23	2.31
B	47.23	107.64	3.14	15.96	3.99
Ab	48.00	115.73	6.09	-2.96	-0.74
C	51.95	2.36	7.87	40.79	10.20
Ac	55.69	0.77	8.09	2.96	0.74
Bc	56.68	3.73	-1.59	0.22	0.06
Abc	59.05	2.36	-1.37	0.22	0.06
		Disol. Prom.		<b>B<sub>0</sub>=</b>	<b>50.74</b>
		Efecto de A		<b>B<sub>1</sub>=</b>	<b>1.15</b>
		Efecto de B		<b>B<sub>2</sub>=</b>	<b>1.99</b>
		Efecto de C		<b>B<sub>3</sub>=</b>	<b>5.10</b>

El diseño factorial dio como resultado el siguiente modelo lineal.

$$Y = 50.64 + 0.19 X_1 + 2.76 X_2 + 4.95 X_3 + \text{error}$$

En los cuales se reemplaza los valores calculados de  $a_1$  y  $b_1$  de la tabla 22.

Tabla 23 .....

### Cálculo de los parámetros $a_1$ y $b_1$

	Mínimo M	Máximo M	$a_1$	$b_1$
A= Dosificación H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (t/t)	0.06	0.24	0.15	0.09
B= Concentración H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/L)	80	130	105	25
C= Relación L/S	3	9	6	3

$$Y = 50.64 + 0.19 X_1 + 2.76 X_2 + 4.95 X_3$$

Estos resultados, contrastados con los valores reales obtenidos en las pruebas metalúrgicas (ver tabla 23):

Tabla 24.....

### Validación del modelo matemático

Prueba	Peróxido	Acido Su	Rel L/S	Rec. real	Rec. calc.	Efecto A	A <sup>2</sup>
1	0.06	80	3	52.85	52.99	-	-
a	0.24	80	3	54.46	54.93	0.38	0.28
b	0.06	80	9	57.90	58.30	5.51	60.79
ab	0.24	80	9	59.51	60.25	-0.96	1.8365
c	0.06	130	3	58.10	57.43	9.90	195.85
ac	0.24	130	3	61.06	59.37	1.05	2.22
bc	0.06	130	9	62.62	62.75	-1.26	3.15
abc	0.24	130	9	64.21	64.69	0.10	0.02

Sustituyendo la codificación:

$$Y = 50.74 + 0.19 (\text{Per}-a_1)/b_1 + 2.76 (\text{Ac}-a_1)/b_1 + 4.95 (\text{Rel}-a_1)/b_1$$

Finalmente:  $Y = 30.25 + 12.82 \text{ Per} + 0.08 \text{ Ac} + 1.70 \text{ Rel}$

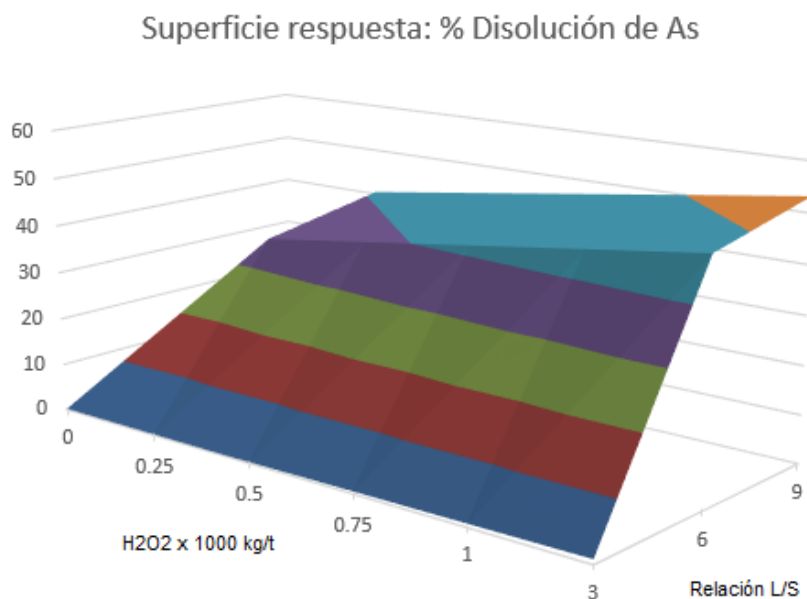
De la tabla 24, se cuantifica los efectos:

- El efecto del incremento en el dosaje de  $H_2O_2$  en la lixiviación Acida Oxidante, aumenta también la disolución 0.38 % la disolución del arsénico
- El efecto del aumento en la concentración de  $H_2SO_4$  produce también un incremento de 5.51 % la disolución del arsénico
- Aumentar la relación L/S se produce un incremento en la disolución de 9.90 % de arsénico
- El incremento simultáneo del dosaje de  $H_2O_2$  y concentración de  $H_2SO_4$  tiene un mínimo efecto, ya que baja la disolución de 0.96 % de arsénico
- El incremento simultáneo del dosaje de  $H_2O_2$  y la relación L/S tiene un mínimo efecto, ya que, produce un aumento de 1.05 % en la disolución del arsénico
- El incremento simultáneo en la concentración de  $H_2SO_4$  y la relación L/S tiene un mínimo efecto, ya que, produce un aumento de 1.05 % en la disolución del arsénico
- El incremento de las 3 variables evaluadas tiene un efecto insignificante, ya que, produce incremento de tan solo 0.10 % la disolución del arsénico
- La superficie respuesta, sin considerar el menor efecto del  $H_2SO_4$ , estará dada por la Fig. 25

Figura 25.....

**Superficie respuesta del % de disolución de As en función del consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y la relación**

**L/S**



Los resultados del modelo matemático obtenido pueden ser contrastados con los valores reales obtenidos en las pruebas metalúrgicas, tal como se presenta en la tabla 25.

Tabla 25.....

**Validación del modelo matemático-segunda parte**

Prueba	Fuentes	Suma de Cuadrados	Grados de L	Varianza	Fo
a	efectos	10.66	1	10.66	19.40
b	efectos	31.83	1	31.83	57.94
ab	interacciones	1.0925	1	1.0925	
c	efectos	207.93	1	207.93	378.46
ac	interacciones	1.09	1	1.09	
bc	interacciones	0.01	1	0.01	
abc	interacciones	0.01	1	0.01	
	ERROR	0.55			



Comparando con el F de tablas:  $F(1,4) 95\% = 7.71$

Se aprecia que  $F_0 > F$  tablas; para las tres variables.

Por lo cual, el modelo factorial muestra que existe un efecto significativo del consumo de  $H_2O_2$ , Relación L/S y concentración de  $H_2SO_4$ , siendo así validado el modelo, en un 95 % de significancia y un error cuadrático medio de tan solo 0.55%.

#### ***4.10.1. Contrastación De Las Hipótesis***

##### **4.10.1.1. Hipótesis Específica 1**

Ho: El consumo de  $H_2O_2$ , no tiene la mayor influencia en la lixiviación ácida oxidativa de los arseniuros que disminuye las emisiones arsenicales en una fundición de Plomo.

Ha: El consumo de  $H_2O_2$  tiene la mayor influencia en la lixiviación ácida oxidativa de los arseniuros, ya que, al incrementar el consumo de 0.06 a 0.24 t/t de  $H_2O_2$  se incrementa 0.38 % la disolución del arsénico, precipitándose luego como escorodita, para su disposición ambiental, disminuyéndose así, las emisiones gaseosas arsenicales en la fundición de Plomo.

##### **4.10.1.2. Hipótesis Específica 2**

Ho: La concentración de  $H_2SO_4$  no influye en la lixiviación ácida oxidativa de los arseniuros que disminuye las emisiones arsenicales en una fundición de Plomo.

Ha: La concentración del  $H_2SO_4$ , influye en la lixiviación ácida oxidativa de los arseniuros, ya que, al incrementar la concentración del  $H_2SO_4$  de 80 a 130 g/L, aumenta 5.51 % la disolución del arsénico, precipitándose luego como escorodita, para su disposición ambiental, disminuyéndose así, las emisiones gaseosas arsenicales en la fundición de Plomo.

#### 4.10.1.3. Hipótesis específica 3

Ho: El incremento de la relación L/S no influye positivamente en la lixiviación ácida oxidativa de los arseniuros, que disminuye las emisiones arsenicales en una fundición de Plomo.

Ha: El incremento de la relación L/S influye positivamente en la lixiviación ácida oxidativa de los arseniuros, ya que, al incrementarse la relación L/S de 3/1 a 9/1, se incrementa la disolución de arsénico en 9.90 %, precipitándose luego como escorodita para su disposición ambiental, disminuyéndose así, las emisiones gaseosas arsenicales en la fundición de Plomo.

#### 4.11. Discusión de resultados

Pruebas preliminares:

- De las pruebas exploratorias de tostación realizadas preliminarmente, a fin de definir la ruta de proceso de los arseniuros, resultó conveniente realizar la lixiviación directa del arseniuro; que es un producto intermetálico sintético de la Fundición de Plomo (Neustroev, 2015). La tostación con  $\text{CaCl}_2$ , aunque mejora ligeramente la disolución de As en la lixiviación posterior, produce una calcina aglomerada que debe ser molida, adicionándose una etapa más al proceso. Razón por la cual no se siguió esta alternativa.
- La molienda de los arseniuros, por tratarse de intermetálicos, es dificultosa; puesto que conduce al laminado de las partículas molidas. En la práctica conviene moler sólo a -100 #mallas para lograr una eficiente liberación de los intermetálicos AsCu de los arseniuros; a partir de ello, se optimiza el consumo de oxidante.

#### Pruebas en detalle:

- Debido a que una acidez final elevada (mayor de 50 g/L) complicó el procesamiento posterior al obtenerse residuos de difícil filtración, se optó por utilizar soluciones menos ácidas, a fin de que la acidez final esté por debajo de 20 g/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
- Para obtener altas eficiencias de disolución de As y buena filtrabilidad, es necesario el uso de materiales aportantes de Fe; con lo cual, la relación As/Fe en la solución final debe estar por encima de 26, ya que por debajo de 10 la eficiencia de disolución del As cae fuertemente, verificándose potenciales de oxidación mayores a 440 mV, correspondientes a las interacciones galvánicas generadas por los iones  $\text{Fe}^{+3}$  y  $\text{Cu}^{+2}$  (Mosweu, 2014).
- En la separación S/L del proceso, se obtiene el residuo Pb/Ag, que es devuelto a la Fundición de Plomo para su eficiente recuperación; mientras que la solución es utilizada para la producción de cobre catódico o sulfato de cobre, previa precipitación del arsénico y fierro como escorodita (Wang et al., 2019).

#### Diseño experimental aplicado a la Lixiviación Ácida Oxidativa de los arseniuros:

- El efecto del incremento del consumo de 60 a 240 kg/t de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , aumenta 0.38 % la disolución del arsénico
- La variable más significativa, por supuesto lograda después de la disolución ácida oxidativa del  $\text{H}_2\text{O}_2$ , fue la Relación L/S; ya que al aumentar éste de 1/3 a 1/9, produce un incremento en la disolución de 9.90 % de arsénico.
- El incremento simultáneo de combinación de las variables principales no repercute significativamente en la remoción de As.

## IMPACTO ECONÓMICO

### 5.1. Propuesta del Proceso

El tratamiento hidrometalúrgico de los arseniuros es una alternativa no muy explorada en nuestro país, siendo el circuito de Plomo de La Oroya el único complejo metalúrgico que tiene como práctica recircularlo al circuito de Cobre para recurrir sus valores, esta alternativa ha sido objeto de estudio antes de su liquidación, para formar parte de solución al tratamiento ambiental de recirculantes contaminados.

Este estudio realizado a nivel de laboratorio y piloto dio como resultado su proyección al nivel industrial, ya que se encargó realizar los estudios de ingeniería y comisionado a la empresa COPRIM INGENIERIA S.A; Chile, quienes, en el 2013, estimaron una inversión de 58 millones de soles para la instalación de una planta de 13 t/día de arseniuros.

Considerando que los productos valorizables representan ingresos económicos, éstos deben ser cuantificados; mientras que el As y, en menor medida, el Sb, representan a los elementos nocivos que deben ser removidos y que requieren de un gasto para su disposición ambiental.

### 5.2. Valorización del Arseniuro

Teniendo en cuenta a los elementos valorizables: Cu, Pb, Ag y Au y los precios LME correspondientes al 1 de agosto del 2022, se ha calculado su valorización tomando en cuenta las recuperaciones obtenidas en el proceso de lixiviación ácida oxidativa (90 % para Cu) y el correspondiente a los de Pb, Ag y Au (obtenido en el proceso pirometalúrgico corriente; de 95 % para cada uno). En la tabla 26, se aprecia que la venta de sulfato de cobre y plata representan más del 90 % del valor unitario del arseniuro, que es de 6 561 US\$/t.

Tabla 26.....

### Valorización del Arseniuro tratado por lixiviación ácida oxidativa

Producción de Arseniuro t/año		4 680		
		(US\$/lb,onz)	(US\$)	(US\$/t)
CuSO <sub>4</sub> . 5H <sub>2</sub> O Producido t/año	6908	0.873925	13 280 947	2 838
Ag Producida Onz/año	739 094	20.34	15 033 170	3 212
Pb Producido t/año	845	0.9275	1 723 692	368
Au Producido Onz/año	372	1 795	667 186	143
			30 037809	6 418

### 5.3. Costos de tratamiento

Los costos de tratamiento incluyen los costos de reactivos y los de labor, cuyos detalles se muestran en el anexo 10.

En la tabla 27 se muestra que el mayor costo es de labor, por los altos pagos que efectúa esta empresa, que está por encima de los promedios del sector minero. Finalmente, el costo unitario de tratamiento es de US\$ 503/t, que representa el 7.7 % de los ingresos por el tratamiento de 1 tonelada de arseniuro.

Tabla 27.....

### Costos de tratamiento del Arseniuro

	(US\$/t Arseniuro)
Reactivos US\$/t	235
Labor US\$/t	268
Unitario US\$/t	503

### 5.4. Flujo de caja

Para determinar los ingresos por ventas, en base a los resultados de este estudio, se estimó recuperaciones de Ag, Cu y Pb superiores al 90,0 %.

Tomando como base, la generación de 13 t/día de arseniuros de la fundición de plomo, su valorización representa un ingreso por ventas de 6 561 US\$/t (3 212 US\$ por el sulfato de cobre, 2 838 US\$ por la plata refinada, 368 US\$ por el plomo refinado y 143 US\$ por el oro refinado). Tomando en cuenta los costos operativos, de 235 US\$/t de costos por el uso de reactivos y 268 US\$/t de costos de labor, que representa un costo unitario de 503 US\$/t, el flujo de caja entrega un VAN de 282.3 MUS\$ con un TIR de 65 % (Ver Anexo 12).

En la etapa de evaluación económica del proyecto se detectó, como punto clave, el consumo de peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$  al 50%); corresponde al ítem de mayor valor en los costos de reactivos (860 US\$/t), que debe ser continuamente optimizado.

## CONCLUSIONES

- La lixiviación ácida oxidativa de los arseniuros disminuye las emisiones arsenicales; puesto que al aplicarse este proceso hidrometalúrgico se disuelve 56 % de As, que luego es enviado al depósito ambiental; *ya no será recirculado a los hornos* y el 90 % de Cu, que también se disuelve, es eficientemente recuperado.
- El consumo del peróxido de hidrógeno, reactivo limitante del proceso de lixiviación ácida oxidativa, fue optimizada desde 1000 kg/t, que tuvo al inicio del proyecto, hasta 240 kg/t de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, consumo que hace factible el proceso.
- La temperatura inicial del proceso está por debajo de 80 °C, evitándose llegar a la ebullición, la cual ocasiona riesgos indeseables de rebalses.
- La concentración inicial de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> debe ser moderada: 80 g/L; ya que se requiere una baja acidez final (menor a 40 g/l), una relación L/S de 9, que permita una buena separación S/L, y finalmente una relación molar As/Fe mayor a 26, que es lograda con el uso de aportantes de Fe muy baratos como los relaves de cobre.

## RECOMENDACIONES

- Es interesante evaluar el uso de cada aportante de fierro, por ejemplo: concentrados de plomo; piritas auríferas, por las ventajas propias de su contenido metálico, lo cual abre las posibilidades de tratar concentrados de plomo con alto Cu; concentrados bulk Cu-Pb, que produce la pequeña minería; y que además contienen metales preciosos, de alto valor económico que debe ser motivo de más investigación.
- El proceso de lixiviación ácida oxidativa, por este estudio, ha demostrado ser muy eficiente para tratar productos pirometalúrgicos; por lo cual debe probarse para el tratamiento de polvos metalúrgicos y demás recirculantes, reemplazando de manera paulatina dichos procesos que generan emisiones gaseosas contaminantes.



**REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS**

- Aguilar, P. (2019). Lixiviación de mineral de cobre usando soluciones acuosas de urea y ácido cítrico. Tesis de maestría, Universidad Nacional de Trujillo, Trujillo.
- Aracena, A., Rodríguez, E., & Jerez, O. (2020). Enargite leaching under ammoniacal media with sodium persulfate and consecutive precipitation of As/Cu with Na<sub>2</sub>S/NaHS. *Hydrometallurgy*, 192. doi:<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105290>
- Argota, G. (2018). Ética ecológica: una reconfiguración cultural del sentido de la naturaleza. *Utopía y Praxis Latinoamericana*, 23(83), 183-193. doi:<https://doi.org/10.5281/zenodo.1439066>
- Armijo. (2017). Caracterización de la cinética de reacción y desactivación del proceso de lixiviación no-oxidativa de calcopirita a 70 °c. Santiago de Chile: universidad de Chile.
- Benavente, O., Hernández, M., Melo, E., Quezada, V., Sepúlveda, Y., & Zepeda, Y. (2020). Stabilizing Arsenic in Copper Heap Leaching Residues. *Metals*, 10(9). doi:<https://doi.org/10.3390/met10091242>
- Beverkog, B., & Puigdomenech, I. (1997). Revised Pourbaix diagrams for nickel at 25-300°C. *Corrosion Science*, 39(5), 969–980. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(97\)00002-4](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(97)00002-4)
- Bogdanovic, G., Petrovic, S., Sokić, M., & Antonijevic, M. (2020). Chalcopyrite leaching in acid media: a review. *Hydrometallurgical operations and processes*, 26(2). doi:<https://doi.org/10.30544/526>.
- Cao, L., Song, Y., Liu, Y. Bin, Zheng, Q., Han, G., Liu, W., Li, M., Chen, H., Xing, Y., Cao, G. H., Ding, H., Lin, X., Du, S., Zhang, Y. Y., Li, G., Wang, Z., & Gao, H. J. (2021). The As-

- surface of an iron-based superconductor  $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ . *Nano Research*, 14(11), 3921–3925.  
<https://doi.org/10.1007/s12274-021-3316-0>
- Conner, K. D., & Anderson, C. G. (2015). Pressure oxidation of enargite concentrates containing gold and silver (Patent No. US2015123030 (A1)). [https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=20150507&DB=EPODOC&locale=en\\_EP&CC=US&NR=2015123030A1&KC=A1&ND=4#](https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=20150507&DB=EPODOC&locale=en_EP&CC=US&NR=2015123030A1&KC=A1&ND=4#)
- DCuyper, J. (1991). *Curso MAPR – UCL Bélgica*.
- Habashi, F. (2009). Recent trends in extractive metallurgy. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*, 45(1), 1–13. <https://doi.org/10.2298/JMMB0901001H>
- Han, J., Liu, W., Jiao, F., Wang, H., & Qin, W. (2021). Separation of arsenic from lead smelter ash by acid leaching combined with pressure oxidation. *Separation and Purification Technology*, 273. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118988>
- Hernandez. (2010). *Metodología de la investigación*. (pp. 169–172).
- Hwang, L., & Yao, T. (2021). A combined hydro-pyrometallurgical process for zinc oxide and iron oxide extraction from electric arc furnace dust waste. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. doi:10.1088/1755-1315/945/1/012027
- Karimov, K., Naboichenko, S., Kritskii, A., Tret'yak, M., & Kovyazin, A. (2019). Oxidation Sulfuric Acid Autoclave Leaching of Copper Smelting Production Fine Dust. *Metallurgist*, 62, 1244-1249. doi:<https://doi.org/10.1007/s11015-019-00781-3>
- Kennet, H. (1990). *Termodinámica*.
- Kobylyanski, A., Zhukova, V., Grigoreva, V., & A., B. (2020). Recent technologies in selective removal of arsenic in copper ore processing. *Advances in raw material industries for sustainable development goals*.

- Kuranga, A., Alafara, B., Fausat, A., Amos, A., & Folahan, A. (2022). Assessment of a Nigerian chalcopyrite ore dissolution in sulfuric acid medium. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 36(1). doi:10.4314/bcse.v36i1.15
- Li, T., Zhang, Y., Zhang, B., Zhang, J., & Qin, W. (2018). Selective leaching of arsenic from enargite concentrate using alkaline leaching in the presence of pyrite. *Hydrometallurgy*, 181, 143–147. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.09.010>
- Limited, B. H. A. S. P. (1983). Patente es524825 leaching chloride medium.
- Llerena, J. (2017). Eliminación de arsénico desde concentrados de cobre, en minera Nasca – Perú. Tesis de licenciatura, Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa, Arequipa.
- Llovo, I. F., Carballeira, C., Sónora, D., Pereiro, A., Ponte, J. J., Salem-Sugui, S., Sefat, A. S., & Mosqueira, J. (2021). Multiband effects on the upper critical field angular dependence of 122-family iron pnictide superconductors. *Scientific Reports*, 11(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-021-90858-4>
- Martínez Rivillas, A. (2020). Elementos para una epistemología ambiental descolonial. *El Ágora USB*, 20(1), 226–245. <https://doi.org/10.21500/16578031.4191>
- Meiner, K., Weigelt, A., Charitos, A., Schimpf, C., Stelter, M. W., Förster, K., Parra, R. (2021). Alkaline Sulfide Leaching and Partial Roasting for Treatment of As-rich Concentrates. *Proceedings of EMC 2021*.
- Mondal, M., Manoli, K., & Ray, A. K. (2019). Removal of arsenic(III) from aqueous solution by concrete-based adsorbents. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*.
- Mosweu, G. (2014). a Study of Flotation and Leaching Behaviour of Chalcopyrite. <http://www.collectionscanada.gc.ca/obj/thesescanada/vol2/OKQ/TC-OKQ-5071.pdf>

- Neustroev. (2015). Autoclave Leaching of Arsenic from Copper Concentrate and Matte. Metallurgist.
- Nicol, M. J. (2020). The role and use of hydrogen peroxide as an oxidant in the leaching of minerals. II. alkaline solutions. Hydrometallurgy, 194. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105365>
- Obando, P. (2020). Lixiviación de arsénico a partir arsenopirita mediada por Streptomyces. Tesis de maestría, Universidad Peruana Cayetano Heredia, Lima.
- Outokumpu Oy. (2007). solicitud de Patente WO 0250319.
- Outotec. (2009). Solicitud de patente N°20090078086; leaching sulfuric medium.
- Perry, R. (1992). Perry's chemical engineers' handbook.
- Rasaki, S. A., Thomas, T., & Yang, M. (2020). Iron based chalcogenide and pnictide superconductors: From discovery to chemical ways forward. Progress in Solid State Chemistry, 59. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2020.100282>
- Rosenqvist, T. (1990). Fundamentos de metalurgia extractiva.
- Seitz, A. E., Eckhardt, M., Sen, S. S., Erlebach, A., Peresypkina, E. V., Roesky, H. W., Sierka, M., & Scheer, M. (2017). Different Reactivity of As<sub>4</sub> towards Disilenes and Silylenes. Angewandte Chemie - International Edition, 56(23), 6655–6659. <https://doi.org/10.1002/anie.201701740>
- Sergeeva, I. A., Perova, E. N., & Schlothauer, T. (2019). Resistance of Fe–Ni–Co Arsenides under Oxidizing Conditions, Schlema–Alberoda Deposit, Saxony, Germany. Geology of Ore Deposits, 61(7), 663–670. <https://doi.org/10.1134/S1075701519070109>

- Shi, G., Liao, Y., Su, B., Zhang, Y., Wang, W., & Xi, J. (2020). Kinetics of copper extraction from copper smelting slag by pressure oxidative leaching with sulfuric acid. *Separation and Purification Technology*, 241. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116699>
- Shibata. (2020). Tratamiento de concentrados complejos de Sudamérica, japon. *Metallurgist*.
- Sokić, M., Marković, B., Stanković, S., Kamberović, Ž., Štrbac, N., Manojlović, V., & Petronijević, N. (2019). Kinetics of Chalcopyrite Leaching by Hydrogen Peroxide in Sulfuric Acid. *Metals*, 9(11). doi:<https://doi.org/10.3390/met9111173>
- Sols, J. (2021). *Ética de la Ecología Integral*. Barcelona: Herder.
- Sun, Q., Cheng, H., Mei, X., Liu, Y., Li, G., Xu, Q., & Lu, X. (2020). Efficient Synchronous Extraction of Nickel, Copper, and Cobalt from Low-Nickel Matte by Sulfation Roasting–Water Leaching Process. *Scientific Reports*, 10(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-020-66894-x>
- Tanaydin, M., Tanaydin, Z., & Demirkiran, N. (2022). Optimization of process parameters and kinetic modelling for leaching of copper from oxidized copper ore in nitric acid solutions. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 32(4), 1301-1313. doi:[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(22\)65875-8](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(22)65875-8)
- Ubal dini, S. (2021). *Leaching Kinetics of Valuable Metals*. Roma: Mdpi AG.
- Uceda, D. (2016). *Hidrometalurgia química e ingeniería 1ª edición*, marzo 2016, Hecho el Depósito Legal en la Biblioteca Nacional del Perú N° 2016-04708.
- Velásquez-Yévenes, L., Álvarez, H., Quezada, V., & García, V. (2021). The Enhancement of Enargite Dissolution by Sodium Hypochlorite in Ammoniacal Solutions. *Materials*, 14(16). doi:[10.3390/ma14164529](https://doi.org/10.3390/ma14164529)

- Voigt, P., Walker, D., Kloiber-Deane, O., & Tsvetkov, A. (2017). Ramp-up and long-term performance of the Albion Process™ plant at GeoProMining (GPM) Gold Armenia. 14th AusIMM Mill Operators' Conference 2018.
- Wang, Y., Rong, Z., Tang, X., Cao, S., Chen, X., Dang, W., & Wu, L. (2019). The design of scorodite@FeOOH core-shell materials and its stability treatment for arsenide. *Applied Surface Science*, 496. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143719>
- Wu, J., Ahn, J., & Lee, J. (2019). Comparative Leaching Study on Conichalcite and Chalcopyrite Under Different Leaching Systems. *Korean Journal of Metals and Materials*, 57(4), 245-250. doi:<http://dx.doi.org/10.3365/KJMM.2019.57.4.245>
- Zamalloa, J. (2017). Influencia de la concentración de hidróxido de sodio y tiempo de lixiviación sobre el porcentaje de eliminación de arsénico presente en minerales auríferos refractarios usando lixiviación alcalina. Tesis de maestría, Universidad Nacional de Trujillo, Trujillo.
- Zerené, N. (2019). Estudio de estabilización de arsénico del botadero Montecristo a la forma de scorodita. In *Hydrometallurgy* (Vol. 0, Issue 0). <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.09.001><http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.031><http://repositorio.udec.cl/jspui/handle/11594/2893><http://www.material-es-sam.org.ar>[http://www.revistasbolivianas.org.bo/pdf/rmuto/n34/n34\\_a01.pdf](http://www.revistasbolivianas.org.bo/pdf/rmuto/n34/n34_a01.pdf)
- Zhao, K., Mu, Q. G., Ruan, B. Bin, Liu, T., Pan, B. J., Zhou, M. H., Zhang, S., Chen, G. F., & Ren, Z. A. (2020). Synthesis and superconductivity of a novel quasi-one-dimensional ternary molybdenum pnictide  $\text{Cs}_2\text{Mo}_3\text{As}_3$ . *APL Materials*, 8(3). <https://doi.org/10.1063/1.5139472>

Znamenácková, I., Dolinská, S., & Hredzák, S. C. (2021). Effect of Microwave Pretreatment on Leaching of Tetrahedrite. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science.

doi:10.1088/1755-1315/906/1/012111

**ANEXOS**



**ANEXO 1 – Balance de materia - Dosificación de peróxido, en arseniuro sin moler**

**N° prueba: Lix – 22Per1**

**Fecha: 3/6/2012**

**Parámetros Operativos:**

<b>Muestra:</b>	<b>Arseniuro</b>			
Relación L/S	3	Tiempo de reacción	120	min
Dosificación H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.45 ml/min	Velocidad de agitación	300	rpm
Granulometría	Sin moler	Consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :	0.05	t/t
Concentración H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	80 g/l	Consumo de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :	0.1	m <sup>3</sup> /t
Temperatura	80 °C	Tiempo de Filtración:	10	min

ENTRADAS	g ó L	ENSAYES (% , g/l)			CONTENIDO (gr)			DISTRIBUCION (%)		
		Cu	Fe	As	Cu	Fe	As	Cu	Fe	As
Arseniuro 106	600	34.2	4.8	18.4	205	29	110	100	100	100
Solución Acida Inicial	1,800									
<b>SALIDAS</b>										
Residuo de lixiviación	581.0	32.0	2.0	18.8	186	12	109	90.6	40.3	98.9
Solución de lixiviación	1,710	15	4.5	3.0	25	8	5	12.3	26.7	4.6
Solución de lavado	418	0.6	0.3	1.0	0	0	0	0.1	0.4	0.4
Pérdidas (*) ó – Ganancias (*)					-6	9	-4	-3.1	32.6	-4.0
<b>Total</b>					205	29	110	100.0	100.0	100.0

**RESULTADOS: % Disolución de As 2.9**

**% Disolución de Cu 10.9**

Fecha: 4/6/2012 N° prueba: **Lix - 22 Per2**

**Parámetros Operativos:**

<b>Muestra:</b>	<b>Arseniuro</b>			
Relación L/S	3	Tiempo de reacción	120	min
Dosificación H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.45 ml/min	Velocidad de agitación	300	rpm
Granulometría	Sin moler	Consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :	0.6	t/t
Concentración H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	130 g/l	Consumo de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :	0.7	m <sup>3</sup> /t
Temperatura	80 °C	Tiempo de Filtración:	11	min

<b>ENTRADAS</b>	<b>g ó L</b>	<b>ENSAYES (% , g/l)</b>			<b>CONTENIDO (gr)</b>			<b>DISTRIBUCION (%)</b>		
		<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>As</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>As</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>As</b>
Arseniuro 106	600	34.2	4.8	18.4	205	29	110	100	100	100
Solución Acida Inicial	1,800									
<b>SALIDAS</b>										
Residuo de lixiviación	458.9	30.3	2.0	16.9	139	9	78	67.8	31.9	70.2
Solución de lixiviación	1,709	59.2	7.2	21.5	101	12	37	49.3	42.7	33.3
Solución de lavado	417	0.6	0.3	1.0	0	0	0	0.1	0.4	0.4
Pérdidas (*) ó – Ganancias (*)					-35	7	-4	-17.2	25.0	-3.9
<b>Total</b>					205	29	110	100.0	100.0	100.0

**RESULTADOS: % Disolución de As 31.5**

**% Disolución de Cu 40.8**

Fecha: 5/6/2012 N° prueba: **Lix - 22 Per3**

**Parámetros Operativos:**

**Muestra: Arseniuro**

Relación L/S	3	Tiempo de reacción	120	min
Dosificación H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.45 ml/min	Velocidad de agitación	300	rpm
Granulometría	Sin moler	Consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :	0.8	t/t
Concentración H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	130 g/l	Consumo de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :	1.6	m <sup>3</sup> /t
Temperatura	80 °C	Tiempo de Filtración:	11	min

ENTRADAS	g ó L	ENSAYES (% , g/l)			CONTENIDO (gr)			DISTRIBUCION (%)		
		Cu	Fe	As	Cu	Fe	As	Cu	Fe	As
Arseniuro 106	600	34.2	4.8	18.4	205	29	110	100	100	100
Solución Acida Inicial	1,800									
<b>Total</b>					205	29	110	100	100	100
<b>SALIDAS</b>										
Residuo de lixiviación	556.0	10.6	2.0	5.9	59	11	33	28.7	38.6	29.7
Solución de lixiviación	1,760	80.20	3.40	27.50	141	6	48	68.8	20.8	43.8
Solución de lavado	413	1.2	0.3	1.0	0	0	0	0.2	0.4	0.4
Pérdidas (*) ó – Ganancias (*)					5	12	29	2.2	40.3	26.1
<b>Total</b>					205	29	110	100.0	100.0	100.0

**RESULTADOS: % Disolución de As 57.1**

**% Disolución de Cu 70.0**

Fecha: 6/6/2012      N° prueba:      **Lix - 22 Per4**

**Parámetros Operativos:**

<b>Muestra:</b>	<b>Arseniuro</b>				
Relación L/S	3	Tiempo de reacción	120	min	
Dosificación H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.45 ml/min	Velocidad de agitación	300	rpm	
Granulometría	Sin moler	Consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :	1.0	t/t	
Concentración H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100 g/l	Consumo de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :	2	m <sup>3</sup> /t	
Temperatura	80 °C	Tiempo de Filtración:	15	min	

<b>ENTRADAS</b>	<b>g ó L</b>	<b>ENSAYES (% , g/l)</b>			<b>CONTENIDO (gr)</b>			<b>DISTRIBUCION (%)</b>		
		<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>As</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>As</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>As</b>
Arseniuro 106	600	34.2	4.8	18.4	205	29	110	100	100	100
Solución Acida Inicial	1,800									
<b>Total</b>					205	29	110	100	100	100
<b>SALIDAS</b>										
Residuo de lixiviación	500.0	13.0	2.0	5.9	65	10	29	31.7	34.7	26.7
Solución de lixiviación	1,800	62.00	1.50	18.0	112	3	32	54.4	9.4	29.3
Solución de lavado	413	1.2	0.3	1.0	0	0	0	0.2	0.4	0.4
Pérdidas (*) ó – Ganancias (*)					28	16	48	13.7	55.5	43.6
<b>Total</b>					205	29	110	100.0	100.0	100.0

**RESULTADOS:**      % Disolución de As      **51.3**      % Disolución de Cu      **61.4**

Fecha: 7/6/2012

N° prueba:

**Lix - 22 Per5****Parámetros Operativos:**

<b>Muestra:</b>	<b>Arseniuro</b>				
Relación L/S	3	Tiempo de reacción	120	min	
Dosificación H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.45 ml/min	Velocidad de agitación	300	rpm	
Granulometría	Sin moler	Consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :	1.0	t/t	
Concentración H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100 g/l	Consumo de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :	2	m <sup>3</sup> /t	
Temperatura	80 °C	Tiempo de Filtración:	15	min	

ENTRADAS	g ó L	ENSAYES (% , g/l)			CONTENIDO (gr)			DISTRIBUCION (%)		
		Cu	Fe	As	Cu	Fe	As	Cu	Fe	As
Arseniuro 106	600	34.2	4.8	18.4	205	29	110	100	100	100
Solución Acida Inicial	1,800									
<b>Total</b>					205	29	110	100	100	100
<b>SALIDAS</b>										
Residuo de lixiviación	500.0	13.0	2.0	5.9	65	10	29	31.7	34.7	26.7
Solución de lixiviación	1,800	62.00	1.50	18.0	112	3	32	54.4	9.4	29.3
Solución de lavado	413	1.2	0.3	1.0	0	0	0	0.2	0.4	0.4
Pérdidas (*) ó – Ganancias (*)					28	16	48	13.7	55.5	43.6
<b>Total</b>					205	29	110	100.0	100.0	100.0
<b>RESULTADOS:</b>	<b>% Disolución de As</b>	<b>39.8</b>	<b>% Disolución de Cu</b>	<b>61.8</b>						

Fecha: 8/6/2012

N° prueba:

**Lix - 22 Per6****Parámetros Operativos:**

<b>Muestra:</b>	<b>Arseniuro</b>				
Relación L/S	3	Tiempo de reacción	120	min	
Dosificación H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.45 ml/min	Velocidad de agitación	300	rpm	
Granulometría	Sin moler	Consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :	4.6	t/t	
Concentración H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	80 g/l	Consumo de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :	9.3	m <sup>3</sup> /t	
Temperatura	80 °C	Tiempo de Filtración:	5	min	

<b>ENTRADAS</b>	<b>g ó L</b>	<b>ENSAYES (% , g/l)</b>			<b>CONTENIDO (gr)</b>			<b>DISTRIBUCION (%)</b>		
		<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>As</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>As</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>As</b>
Arseniuro 106	600	34.2	4.8	18.4	205	29	110	100	100	100
Solución Acida Inicial	1,800									
<b>Total</b>					205	29	110	100	100	100
<b>SALIDAS</b>										
Residuo de lixiviación	445.0	4.9	2.0	2.0	22	9	9	10.6	30.9	8.1
Solución de lixiviación	1,895	90.0	0.30	55.5	171	1	105	83.1	2.0	95.3
Solución de lavado	335	1.2	0.3	1.0	0	0	0	0.2	0.3	0.3
Pérdidas (*) ó – Ganancias (*)					12	19	-4	6.1	66.8	-3.6
<b>Total</b>					205	29	110	100.0	100.0	100.0
<b>RESULTADOS:</b>	<b>% Disolución de As</b>	<b>93.6</b>			<b>% Disolución de Cu</b>	<b>86.2</b>				

**Lix - 22 Per7**

Fecha: 9/6/2012

N° prueba:

**Parámetros Operativos:**

<b>Muestra:</b>	<b>Arseniuro</b>			
Relación L/S	3	Tiempo de reacción	120	min
Dosificación H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.45 ml/min	Velocidad de agitación	300	rpm
Granulometría	Sin moler	Consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :	7.1	t/t
Concentración H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100 g/l	Consumo de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :	14.4	m <sup>3</sup> /t
Temperatura	80 °C	Tiempo de Filtración:	3	min

<b>ENTRADAS</b>	<b>g ó L</b>	<b>ENSAYES (% , g/l)</b>			<b>CONTENIDO (gr)</b>			<b>DISTRIBUCION (%)</b>		
		<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>As</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>As</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>As</b>
Arseniuro 106	600	34.2	4.8	18.4	205	29	110	100	100	100
Solución Acida Inicial	1,800									
<b>Total</b>					205	29	110	100	100	100
<b>SALIDAS</b>										
Residuo de lixiviación	406.0	3.1	2.0	5.9	13	8	24	6.1	28.2	21.7
Solución de lixiviación	1,895	102.0	0.37	39.7	193	1	75	94.2	2.4	68.1
Solución de lavado	335	1.2	0.3	1.0	0	0	0	0.2	0.3	0.3
Pérdidas (*) ó – Ganancias (*)					-1	20	11	-0.5	69.1	9.9
<b>Total</b>					205	29	110	100.0	100.0	100.0

**RESULTADOS: % Disolución de As 73.2****% Disolución de Cu 94**

**ANEXO 2 - Balance de materia - Dosificación de peróxido en arseniuro -100#mallas**

Fecha: 11/6/2012

N° prueba:

**Lix – 23Per1**

**Parámetros Operativos:**

<b>Muestra:</b>	<b>Arseniuro</b>			
Relación L/S	3	Tiempo de reacción	120	min
Dosificación H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.25 ml/min	Velocidad de agitación	300	rpm
Granulometría	- 100 #mallas	Consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :	0.3	t/t
Concentración H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	80 g/l	Consumo de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :	0.7	m <sup>3</sup> /t
Temperatura	80 °C	Tiempo de Filtración:	13	min

ENTRADAS	g ó L	ENSAYES (% , g/l)			CONTENIDO (gr)			DISTRIBUCION (%)		
		Cu	Fe	As	Cu	Fe	As	Cu	Fe	As
Arseniuro 106	600	34.2	4.8	18.4	205	29	110	100	100	100
Solución Acida Inicial	1,800									
<b>Total</b>					205	29	110	100	100	100
<b>SALIDAS</b>										
Residuo de lixiviación	581.3	24.0	2.0	16.5	140	12	96	68.0	40.4	86.9
Solución de lixiviación	1,710	39.2	5.2	10.0	67	9	17	32.7	30.9	15.5
Solución de lavado	418	0.6	0.3	1.0	0	0	0	0.1	0.4	0.4
Pérdidas (*) ó – Ganancias (*)					-2	8	-3	-0.8	28.4	-2.7
<b>Total</b>					205	29	110	100.0	100.0	100.0

**RESULTADOS:      % Disolución de As      14.3**

**% Disolución de Cu      32.3**



Fecha: 12/6/2012

N° prueba:

**Lix – 23Per2****Parámetros Operativos:**

<b>Muestra:</b>	<b>Arseniuro</b>			
Relación L/S	3	Tiempo de reacción	120	min
Dosificación H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.25 ml/min	Velocidad de agitación	300	rpm
Granulometría	- 100 #mallas	Consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :	0.8	t/t
Concentración H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	80 g/l	Consumo de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :	1.7	m <sup>3</sup> /t
Temperatura	80 °C	Tiempo de Filtración:	13	min

<b>ENTRADAS</b>	<b>g ó L</b>	<b>ENSAYES (% , g/l)</b>			<b>CONTENIDO (gr)</b>			<b>DISTRIBUCION (%)</b>		
		<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>As</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>As</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>As</b>
Arseniuro 106	600	34.2	4.8	18.4	205	29	110	100	100	100
Solución Acida Inicial	1,800									
<b>Total</b>					205	29	110	100	100	100
<b>SALIDAS</b>										
Residuo de lixiviación	580.9	2.1	2.0	2.8	12	12	16	5.9	40.3	14.7
Solución de lixiviación	1,850	107.0	5.2	48.0	198	10	89	96.5	33.4	80.4
Solución de lavado	418	0.6	0.3	1.0	0	0	0	0.1	0.4	0.4
Pérdidas (*) ó – Ganancias (*)					-5	7	5	-2.5	25.9	4.5
<b>Total</b>					205	29	110	100.0	100.0	100.0

**RESULTADOS: % Disolución de As 82.9****% Disolución de Cu 95.3**

Fecha: 13/6/2012

N° prueba:

**Lix – 23Per3****Parámetros Operativos:**

<b>Muestra:</b>	<b>Arseniuro</b>			
Relación L/S	9	Tiempo de reacción	120	min
Dosificación H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.25 ml/min	Velocidad de agitación	300	rpm
Granulometría	- 100 #mallas	Consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :	1.2	t/t
Concentración H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	80 g/l	Consumo de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :	2.4	m <sup>3</sup> /t
Temperatura	80 °C	Tiempo de Filtración:	5	min

<b>ENTRADAS</b>	<b>g ó L</b>	<b>ENSAYES (% , g/l)</b>			<b>CONTENIDO (gr)</b>			<b>DISTRIBUCION (%)</b>		
		<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>As</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>As</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>As</b>
Arseniuro 106	200	34.2	4.8	18.4	68	10	37	33	33	33
Solución Acida Inicial	1,800									
<b>Total</b>					68	10	37	33	33	33
<b>SALIDAS</b>										
Residuo de lixiviación	120.0	19.0	2.0	5.5	23	2	7	11.1	8.3	6.0
Solución de lixiviación	1,823	25.1	5.2	9.0	46	9	16	22.3	32.9	14.9
Solución de lavado	406	0.6	0.3	1.0	0	0	0	0.1	0.4	0.4
Pérdidas (*) ó – Ganancias (*)					0	-2	13	-0.2	-8.3	12.1
<b>Total</b>					68	10	37	33.3	33.3	33.3

**RESULTADOS: % Disolución de As 54.4****% Disolución de Cu 66.8**

Fecha: 14/6/2012

N° prueba:

**Lix – 23Per4****Parámetros Operativos:**

<b>Muestra:</b>	<b>Arseniuro</b>			
Relación L/S	9	Tiempo de reacción	120	min
Dosificación H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.25 ml/min	Velocidad de agitación	300	rpm
Granulometría	- 100 #mallas	Consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :	1.2	t/t
Concentración H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	80 g/l	Consumo de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :	2.4	m <sup>3</sup> /t
Temperatura	80 °C	Tiempo de Filtración:	5	min

<b>ENTRADAS</b>	<b>g ó L</b>	<b>ENSAYES (% , g/l)</b>			<b>CONTENIDO (gr)</b>			<b>DISTRIBUCION (%)</b>		
		<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>As</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>As</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>As</b>
Arseniuro 106	200	34.2	4.8	18.4	68	10	37	100	100	100
Solución Acida Inicial	1,800									
<b>Total</b>					68	10	37	100	100	100
<b>SALIDAS</b>										
Residuo de lixiviación	125.0	5.0	2.0	3.8	6	3	5	9.1	26.0	12.9
Solución de lixiviación	1,860	33.0	5.2	13.8	61	10	26	89.7	100.8	69.8
Solución de lavado	398	0.6	0.3	1.0	0	0	0	0.3	1.0	1.1
Pérdidas (*) ó – Ganancias (*)					1	-3	6	0.8	-27.8	16.3
<b>Total</b>					68	10	37	100.0	100.0	100.0

**RESULTADOS: % Disolución de As 78.4****% Disolución de Cu 90.3**

Fecha: 15/6/2012

N° prueba:

**Lix – 23Per5****Parámetros Operativos:**

<b>Muestra:</b>	<b>Arseniuro</b>			
Relación L/S	9	Tiempo de reacción	120	min
Dosificación H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.25 ml/min	Velocidad de agitación	300	rpm
Granulometría	- 100 #mallas	Consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :	1.5	t/t
Concentración H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	80 g/l	Consumo de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :	3.0	m <sup>3</sup> /t
Temperatura	80 °C	Tiempo de Filtración:	5	min

<b>ENTRADAS</b>	<b>g ó L</b>	<b>ENSAYES (% , g/l)</b>			<b>CONTENIDO (gr)</b>			<b>DISTRIBUCION (%)</b>		
		<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>As</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>As</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>As</b>
Arseniuro 106	200	34.2	4.8	18.4	68	10	37	100	100	100
Solución Acida Inicial	1,800									
<b>Total</b>					68	10	37	100	100	100
<b>SALIDAS</b>										
Residuo de lixiviación	108.0	17.0	2.0	14.5	18	2	16	26.8	22.5	42.6
Solución de lixiviación	1,900	26.0	0.3	7.0	49	1	13	72.2	5.9	36.1
Solución de lavado	401	0.6	0.3	1.0	0	0	0	0.3	1.0	1.1
Pérdidas (*) ó – Ganancias (*)					0	7	7	0.6	70.5	20.2
<b>Total</b>					68	10	37	100.0	100.0	100.0

**RESULTADOS: % Disolución de As 46.8****% Disolución de Cu 72.7**

Fecha: 16/6/2012

N° prueba:

**Lix – 23Per6****Parámetros Operativos:**

<b>Muestra:</b>	<b>Arseniuro</b>			
Relación L/S	9	Tiempo de reacción	120	min
Dosificación H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.25 ml/min	Velocidad de agitación	300	rpm
Granulometría	- 100 #mallas	Consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :	1.6	t/t
Concentración H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	80 g/l	Consumo de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :	3.3	m <sup>3</sup> /t
Temperatura	80 °C	Tiempo de Filtración:	4	min

ENTRADAS	g ó L	ENSAYES (% , g/l)			CONTENIDO (gr)			DISTRIBUCION (%)		
		Cu	Fe	As	Cu	Fe	As	Cu	Fe	As
Arseniuro 106	200	34.2	4.8	18.4	68	10	37	100	100	100
Solución Acida Inicial	1,800									
<b>Total</b>					68	10	37	100	100	100
<b>SALIDAS</b>										
Residuo de lixiviación	106.0	10.0	2.0	16.0	11	2	17	15.5	22.1	46.1
Solución de lixiviación	1,803	33.5	0.2	13.8	60	0	25	88.3	3.8	67.6
Solución de lavado	401	0.6	0.3	1.0	0	0	0	0.3	1.0	1.1
Pérdidas (*) ó – Ganancias (*)					-3	7	-5	-4.1	73.1	-14.8
<b>Total</b>					68	10	37	100.0	100.0	100.0

**RESULTADOS: % Disolución de As 60.8****% Disolución de Cu 86.4**

### ANEXO 3 - Balance de materia - Efecto de la acidez final

Fecha: 20/6/2012

N° prueba:

**Lix – 22Ac41**

#### Parámetros Operativos:

<b>Muestra:</b>	<b>Arseniuro</b>			
Relación L/S	9	Tiempo de reacción	120	min
Dosificación H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.45 ml/min	Velocidad de agitación	300	rpm
Granulometría	- 100 #mallas	Consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :	0.05	t/t
Concentración H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	130 g/l	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Final	50	g/L
Temperatura	80 °C	Tiempo de Filtración:	5	min

ENTRADAS	g ó L	ENSAYES (% , g/l)			CONTENIDO (gr)			DISTRIBUCION (%)		
		Cu	Fe	As	Cu	Fe	As	Cu	Fe	As
Arseniuro 106	200	34.2	4.8	18.4	68	10	37	100	100	100
Solución Acida Inicial	1,800									
<b>Total</b>					68	10	37	100	100	100
<b>SALIDAS</b>										
Residuo de lixiviación	178.6	6.0	2.0	4.0	11	4	7	15.7	37.2	19.4
Solución de lixiviación	1,750	32	4.5	12.3	56	8	22	81.4	82.0	58.5
Solución de lavado	418	0.6	0.3	1.0	0	0	0	0.4	1.1	1.1
Pérdidas (*) ó – Ganancias (*)					2	-2	8	2.6	-20.3	21.0
<b>Total</b>					68	10	37	100.0	100.0	100.0

**RESULTADOS:**      % Disolución de As **69.5**

% Disolución de Cu **82.8**

Fecha: 21/6/2012

N° prueba:

**Lix – 22Ac42****Parámetros Operativos:**

Muestra:	Arseniuro			
Relación L/S	3	Tiempo de reacción	120	min
Dosificación H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.45 ml/min	Velocidad de agitación	300	rpm
Granulometría	- 100 #mallas	Consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :	0.25	t/t
Concentración H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100 g/l	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Final	39	g/L
Temperatura	80 °C	Tiempo de Filtración:	5	min

ENTRADAS	g ó L	ENSAYES (% , g/l)			CONTENIDO (gr)			DISTRIBUCION (%)		
		Cu	Fe	As	Cu	Fe	As	Cu	Fe	As
Arseniuro 106	600	34.2	4.8	18.4	205	29	110	100	100	100
Solución Acida Inicial	1,800									
<b>Total</b>					205	29	110	100	100	100
<b>SALIDAS</b>										
Residuo de lixiviación	485.0	4.0	2.0	5.0	19	10	24	9.5	33.7	22.0
Solución de lixiviación	1,780	104	4.5	48.8	184	8	87	89.8	27.8	78.7
Solución de lavado	418	0.6	0.3	1.0	0	0	0	0.1	0.4	0.4
Pérdidas (*) ó – Ganancias (*)					1	11	-1	0.6	38.1	-1.0
<b>Total</b>					205	29	110	100.0	100.0	100.0

**RESULTADOS: % Disolución de As 78.4****% Disolución de Cu 90.2**

Fecha: 22/6/2012

N° prueba:

**Lix – 22Ac43****Parámetros Operativos:**

<b>Muestra:</b>	<b>Arseniuro</b>			
Relación L/S	9	Tiempo de reacción	120	min
Dosificación H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.45 ml/min	Velocidad de agitación	300	rpm
Granulometría	- 100 #mallas	Consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :	0.05	t/t
Concentración H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	80 g/l	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Final	31	g/L
Temperatura	80 °C	Tiempo de Filtración:	6	min

	g ó L	ENSAYES (% , g/l)			CONTENIDO (gr)			DISTRIBUCION (%)		
		Cu	Fe	As	Cu	Fe	As	Cu	Fe	As
<b>ENTRADAS</b>										
Arseniuro 106	200	34.2	4.8	18.4	68	10	37	100	100	100
Solución Acida Inicial	1,800									
<b>Total</b>					68	10	37	100	100	100
<b>SALIDAS</b>										
Residuo de lixiviación	175.2	5.0	2.0	5.9	9	4	10	12.8	36.5	27.9
Solución de lixiviación	1,780	33	4.5	10.2	59	8	18	85.9	83.4	49.3
Solución de lavado	418	0.6	0.3	1.0	0	0	0	0.4	1.1	1.1
Pérdidas (*) ó – Ganancias (*)					1	-2	8	1.0	-21.0	21.7
<b>Total</b>					68	10	37	100.0	100.0	100.0

**RESULTADOS: % Disolución de As 60.7****% Disolución de Cu 86.5**



Fecha: 23/6/2012

N° prueba:

**Lix – 22Ac44****Parámetros Operativos:**

<b>Muestra:</b>	<b>Arseniuro</b>				
Relación L/S	9	Tiempo de reacción	120	min	
Dosificación H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.45 ml/min	Velocidad de agitación	300	rpm	
Granulometría	- 100 #mallas	Consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :	0.05	t/t	
Concentración H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100 g/l	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Final	19	g/L	
Temperatura	80 °C	Tiempo de Filtración:	4	min	

<b>ENTRADAS</b>	<b>g ó L</b>	<b>ENSAYES (% , g/l)</b>			<b>CONTENIDO (gr)</b>			<b>DISTRIBUCION (%)</b>		
		<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>As</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>As</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>As</b>
Arseniuro 106	200	34.2	4.8	18.4	68	10	37	100	100	100
Solución Acida Inicial	1,800									
<b>Total</b>					68	10	37	100	100	100
<b>SALIDAS</b>										
Residuo de lixiviación	175.2	2.4	2.0	3.5	4	4	6	6.0	36.5	16.9
Solución de lixiviación	1,780	36	4.5	13.0	64	8	23	93.9	83.4	62.8
Solución de lavado	418	0.6	0.3	1.0	0	0	0	0.4	1.1	1.1
Pérdidas (*) ó – Ganancias (*)					0	-2	7	-0.3	-21.0	19.2
<b>Total</b>					68	10	37	100.0	100.0	100.0

**RESULTADOS: % Disolución de As 73.0****% Disolución de Cu 94.0**

Fecha: 24/6/2012      N° prueba:      **Lix – 22Ac45**

**Parámetros Operativos:**

<b>Muestra:</b>	<b>Arseniuro</b>				
Relación L/S	9	Tiempo de reacción	120	min	
Dosificación H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.45 ml/min	Velocidad de agitación	300	rpm	
Granulometría	- 100 #mallas	Consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :	0.05	t/t	
Concentración H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	130 g/l	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Final	12.7	g/L	
Temperatura	80 °C	Tiempo de Filtración:	5	min	

<b>ENTRADAS</b>	<b>g ó L</b>	<b>ENSAYES (% , g/l)</b>			<b>CONTENIDO (gr)</b>			<b>DISTRIBUCION (%)</b>		
		<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>As</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>As</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>As</b>
Arseniuro 106	200	34.2	4.8	18.4	68	10	37	100	100	100
Solución Acida Inicial	1,800									
<b>Total</b>					68	10	37	100	100	100
<b>SALIDAS</b>										
Residuo de lixiviación	171.6	5.5	2.0	2.0	9	3	3	13.8	35.8	9.3
Solución de lixiviación	1,780	33	4.5	20.0	59	8	36	86.2	83.4	96.8
Solución de lavado	418	0.6	0.3	1.0	0	0	0	0.4	1.1	1.1
Pérdidas (*) ó – Ganancias (*)					0	-2	-3	-0.4	-20.3	-7.3
<b>Total</b>					68	10	37	100.0	100.0	100.0

**RESULTADOS:      % Disolución de As      93.8**

**% Disolución de Cu      86.2**

## ANEXO 4 - Balance de materia - Efecto de la dilución L/S

Fecha: 25/6/2012      N° prueba:      **Lix – 22Dil51**

**Parámetros Operativos:**

<b>Muestra:</b>	<b>Arseniuro</b>				
Relación L/S	3	Tiempo de reacción	120	min	
Dosificación H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.45 ml/min	Velocidad de agitación	300	rpm	
Granulometría	- 100 #mallas	Consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :	0.24	t/t	
Concentración H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	130 g/l	Consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :	0.49	m <sup>3</sup> /t	
Temperatura	80 °C	Tiempo de Filtración:	15	min	

<b>ENTRADAS</b>	<b>g ó L</b>	<b>ENSAYES (% , g/l)</b>			<b>CONTENIDO (gr)</b>			<b>DISTRIBUCION (%)</b>		
		<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>As</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>As</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>As</b>
Arseniuro 106	600	34.2	4.8	18.4	205	29	110	100	100	100
Solución Acida Inicial	1,800									
<b>Total</b>					205	29	110	100	100	100
<b>SALIDAS</b>										
Residuo de lixiviación	420.0	5.8	2.0	1.0	24	8	4	11.9	29.2	3.7
Solución de lixiviación	1,780	89	4.5	26.3	159	8	47	77.5	27.8	42.4
Solución de lavado	418	0.6	0.3	1.0	0	0	0	0.1	0.4	0.4
Pérdidas (*) ó – Ganancias (*)					21	12	59	10.5	42.7	53.5
<b>Total</b>					205	29	110	100.0	100.0	100.0

**RESULTADOS:**      % Disolución de As      **69.3**

% Disolución de Cu      **82.8**

Fecha: 26/6/2012

N° prueba:

**Lix – 22Dil52****Parámetros Operativos:**

<b>Muestra:</b>	<b>Arseniuro</b>				
Relación L/S	4	Tiempo de reacción	120	min	
Dosificación H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.45 ml/min	Velocidad de agitación	300	rpm	
Granulometría	- 100 #mallas	Consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :	1.18	t/t	
Concentración H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	157 g/l	Consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :	2.40	m <sup>3</sup> /t	
Temperatura	80 °C	Tiempo de Filtración:	15	min	

<b>ENTRADAS</b>	<b>g ó L</b>	<b>ENSAYES (% , g/l)</b>			<b>CONTENIDO (gr)</b>			<b>DISTRIBUCION (%)</b>		
		<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>As</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>As</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>As</b>
Arseniuro 106	450	34.2	4.8	18.4	154	22	83	100	100	100
Solución Acida Inicial	1,800									
<b>Total</b>					154	22	83	100	100	100
<b>SALIDAS</b>										
Residuo de lixiviación	308.0	8.0	2.0	1.0	25	6	3	16.0	28.5	3.6
Solución de lixiviación	1,640	79	4.5	32.1	130	7	53	84.2	34.2	63.6
Solución de lavado	418	0.6	0.3	1.0	0	0	0	0.2	0.5	0.5
Pérdidas (*) ó – Ganancias (*)					-1	8	27	-0.4	36.8	32.3
<b>Total</b>					154	22	83	100.0	100.0	100.0

**RESULTADOS: % Disolución de As 80.0****% Disolución de Cu 84.1**

Fecha: 27/6/2012      N° prueba:      **Lix – 22Dil53**

**Parámetros Operativos:**

<b>Muestra:</b>	<b>Arseniuro</b>			
Relación L/S	9	Tiempo de reacción	120	min
Dosificación H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.45 ml/min	Velocidad de agitación	300	rpm
Granulometría	- 100 #mallas	Consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :	1.18	t/t
Concentración H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	157 g/l	Consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :	2.40	m <sup>3</sup> /t
Temperatura	80 °C	Tiempo de Filtración:	15	min

<b>ENTRADAS</b>	<b>g ó L</b>	<b>ENSAYES (% , g/l)</b>			<b>CONTENIDO (gr)</b>			<b>DISTRIBUCION (%)</b>		
		<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>As</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>As</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>As</b>
Arseniuro 106	200	34.2	4.8	18.4	68	10	37	100	100	100
Solución Acida Inicial	1,800									
<b>Total</b>					68	10	37	100	100	100
<b>SALIDAS</b>										
Residuo de lixiviación	128.0	7.5	2.0	15.0	10	3	19	14.1	26.7	52.0
Solución de lixiviación	1,800	33	4.5	15.0	60	8	27	87.1	84.4	73.4
Solución de lavado	418	0.6	0.3	1.0	0	0	0	0.4	1.1	1.1
Pérdidas (*) ó – Ganancias (*)					-1	-1	-10	-1.6	-12.1	-26.5
<b>Total</b>					68	10	37	100.0	100.0	100.0

**RESULTADOS:**      % Disolución de As      **60.7**      % Disolución de Cu      **86.5**

## ANEXO 5 - Balance de materia - Efecto de la relación molar

Fecha: 28/6/2012

N° prueba:

**Lix – 22RM61****Parámetros Operativos:**

<b>Muestra:</b>	<b>Arseniuro</b>				
Relación L/S	9	Tiempo de reacción	120	min	
Dosificación H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.45 ml/min	Velocidad de agitación	300	rpm	
	- 100				
Granulometría	#mallas	Consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :	0.24	t/t	
Concentración H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	80 g/l	Relación Molar	56.0		
Temperatura	80 °C	Tiempo de Filtración:	6	min	

<b>ENTRADAS</b>	<b>g ó L</b>	<b>ENSAYES (% , g/l)</b>			<b>CONTENIDO (gr)</b>			<b>DISTRIBUCION (%)</b>		
		<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>As</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>As</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>As</b>
Arseniuro 106	200	34.2	4.8	18.4	68	10	37	100	100	100
Solución Acida Inicial	1,800									
<b>Total</b>					68	10	37	100	100	100
<b>SALIDAS</b>										
Residuo de lixiviación	121.0	7.3	2.0	15.5	9	2	19	12.8	25.2	51.0
Solución de lixiviación	1,780	33	0.2	15.0	59	0.4	27	85.9	3.7	72.6
Solución de lavado	418	0.6	0.3	1.0	0	0	0	0.4	1.1	1.1
Pérdidas (*) ó – Ganancias (*)					1	7	-9	0.9	70.0	-24.7
<b>Total</b>					68	10	37	100.0	100.0	100.0
<b>RESULTADOS:</b>	<b>% Disolución de As</b>	<b>60.8</b>			<b>% Disolución de Cu</b>	<b>86.5</b>				

Fecha: 29/6/2012

N° prueba:

**Lix – 22RM62****Parámetros Operativos:**

<b>Muestra:</b>	<b>Arseniuro</b>			
Relación L/S	9	Tiempo de reacción	120	min
Dosificación H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.45 ml/min	Velocidad de agitación	300	rpm
Granulometría	- 100 #mallas	Consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :	0.24	t/t
Concentración H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	80 g/l	Relación Molar	56.0	
Temperatura	80 °C	Tiempo de Filtración:	6	min

ENTRADAS	g ó L	ENSAYES (% , g/l)			CONTENIDO (gr)			DISTRIBUCION (%)		
		Cu	Fe	As	Cu	Fe	As	Cu	Fe	As
Arseniuro 106	200	34.2	4.8	18.4	68	10	37	100	100	100
Solución Acida Inicial	1,800									
<b>Total</b>					68	10	37	100	100	100
<b>SALIDAS</b>										
Residuo de lixiviación	121.0	7.3	2.0	15.5	9	2	19	12.8	25.2	51.0
Solución de lixiviación	1,780	33	0.2	15.0	59	0.4	27	85.9	3.7	72.6
Solución de lavado	418	0.6	0.3	1.0	0	0	0	0.4	1.1	1.1
Pérdidas (*) ó – Ganancias (*)					1	7	-9	0.9	70.0	-24.7
<b>Total</b>					68	10	37	100.0	100.0	100.0

**RESULTADOS: % Disolución de As 55.2****% Disolución de Cu 83.0**

Fecha: 30/6/2012

N° prueba:

**Lix – 22RM63****Parámetros Operativos:**

<b>Muestra:</b>	<b>Arseniuro</b>				
Relación L/S	9	Tiempo de reacción	120	min	
Dosificación H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.45 ml/min	Velocidad de agitación	300	rpm	
Granulometría	- 100 #mallas	Consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :	0.24	t/t	
Concentración H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	80 g/l	Relación Molar	25.4		
Temperatura	80 °C	Tiempo de Filtración:	6	min	

<b>ENTRADAS</b>	<b>g ó L</b>	<b>ENSAYES (% , g/l)</b>			<b>CONTENIDO (gr)</b>			<b>DISTRIBUCION (%)</b>		
		<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>As</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>As</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>As</b>
Arseniuro 106	200	34.2	4.8	18.4	68	10	37	100	100	100
Solución Acida Inicial	1,800									
<b>Total</b>					68	10	37	100	100	100
<b>SALIDAS</b>										
Residuo de lixiviación	118.0	10.0	2.0	13.2	12	2	16	17.3	24.6	42.3
Solución de lixiviación	1,900	30	0.3	10.2	57	0.6	19	83.3	5.9	52.7
Solución de lavado	418	0.6	0.3	1.0	0	0	0	0.4	1.1	1.1
Pérdidas (*) ó – Ganancias (*)					-1	7	1	-0.9	68.4	3.9
<b>Total</b>					68	10	37	100.0	100.0	100.0

**RESULTADOS: % Disolución de As 57.1****% Disolución de Cu 67.4**



Fecha: 1/7/2012      N° prueba:      **Lix – 22RM64**

**Parámetros Operativos:**

<b>Muestra:</b>	<b>Arseniuro</b>			
Relación L/S	9	Tiempo de reacción	120	min
Dosificación H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.45 ml/min	Velocidad de agitación	300	rpm
Granulometría	- 100 #mallas	Consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :	0.24	t/t
Concentración H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	80 g/l	Relación Molar	25.4	
Temperatura	80 °C	Tiempo de Filtración:	6	min

ENTRADAS	g ó L	ENSAYES (% , g/l)			CONTENIDO (gr)			DISTRIBUCION (%)		
		Cu	Fe	As	Cu	Fe	As	Cu	Fe	As
Arseniuro 106	200	34.2	4.8	18.4	68	10	37	100	100	100
Solución Acida Inicial	1,800									
<b>Total</b>					68	10	37	100	100	100
<b>SALIDAS</b>										
Residuo de lixiviación	118.0	10.0	2.0	13.2	12	2	16	17.3	24.6	42.3
Solución de lixiviación	1,900	30	0.3	10.2	57	0.6	19	83.3	5.9	52.7
Solución de lavado	418	0.6	0.3	1.0	0	0	0	0.4	1.1	1.1
Pérdidas (*) ó – Ganancias (*)					-1	7	1	-0.9	68.4	3.9
<b>Total</b>					68	10	37	100.0	100.0	100.0

**RESULTADOS:**      % Disolución de As      **18.4**

**% Disolución de Cu      32.0**

**ANEXO 6 - Balance de materia - Pruebas de diseño experimental**

**N° prueba: Lix – 30 - Condiciones Operativas:**

Muestra:	Arseniuro	Tiempo de reacción	120	min
Relación L/S	3	Velocidad de agitación	300	rpm
Dosificación H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.25 ml/min	Consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :	0.3	t/t
Granulometría	-100 # mallas	Consumo de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :	0.68	m <sup>3</sup> /t
Concentración H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	80 g/l	Tiempo de Filtración:	10	min
Temperatura	80 °C			

ENTRADAS	g ó L	ENSAYES (% , g/l)			CONTENIDO (gr)			DISTRIBUCION (%)		
		Cu	Fe	As	Cu	Fe	As	Cu	Fe	As
Arseniuro 106	600	34.2	4.8	18.4	205	29	110	100	100	100
Solución Acida Sintética	1,800									
<b>Total</b>					205	29	110	100	100	100
<b>SALIDAS</b>										
Residuo de lixiviación	473.0	29.4	2.0	20.2	139	9	96	67.8	32.8	86.5
Solución de lixiviación	1,770	37.8	5.2	9.4	67	9	17	32.6	32.0	15.1
Solución de lavado	440	0.6	0.3	1.0	0	0	0	0.1	0.4	0.4
Pérdidas(*) ó - Ganancias(*)					-1	10	-2	-0.5	34.8	-2.0
<b>Total</b>					205	29	110	100.0	100.0	100.0

**RESULTADOS: % Disolución de As 14.3**

**% Disolución de Cu 32.4**

**N° prueba: Lix – 31**

Condiciones Operativas:

Muestra:	Arseniuro				
Relación L/S	3	Tiempo de reacción	120	min	
Dosificación H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.8 ml/min	Velocidad de agitación	300	rpm	
Granulometría	-100 # mallas	Consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :	0.8	t/t	
Concentración H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	80 g/l	Consumo de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :	0.68	m <sup>3</sup> /t	
Temperatura	80 °C	Tiempo de Filtración:	10	min	

ENTRADAS	g ó L	ENSAYES (% , g/l)			CONTENIDO (gr)			DISTRIBUCION (%)		
		Cu	Fe	As	Cu	Fe	As	Cu	Fe	As
Arseniuro 106	200	34.2	4.8	18.4	68.40	9.6	36.80	100.0	100.0	100.0
Solución Acida Inicial	1,800									
<b>Total</b>					68.40	9.6	36.80	100.0	100.0	100.0
<b>SALIDAS</b>										
Residuo de lixiviación, gr	107.8	18.0	1.2	15.2	19.40	1.3	16.39	28.4	13.5	44.5
Solución de lixiviación, ml	1,850	21.8	3.8	7.0	40.33	7.0	12.95	59.0	73.2	35.2
Solución de lavado, ml	440	0.6	0.3	1.0	0.26	0.1	0.44	0.4	1.1	1.2
Pérdidas(*) ó - Ganancias(*)					8.41	1.2	7.02	12.3	12.2	19.1
<b>Total</b>					68.40	9.6	36.80	100.0	100.0	100.0

**RESULTADOS: % Disolución de As 45.0****% Disolución de Cu 65.0**

**N° prueba: Lix – 32****Condiciones Operativas:**

Muestra:	Arseniuro				
Relación L/S	3	Tiempo de reacción	120	min	
Dosificación H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4 ml/min	Velocidad de agitación	300	rpm	
Granulometría	-100 # mallas	Consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :	1.2	t/t	
Concentración H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	80 g/l	Consumo de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :	0.68	m <sup>3</sup> /t	
Temperatura	80 °C	Tiempo de Filtración:	10	min	

ENTRADAS	g ó L	ENSAYES (% , g/l)			CONTENIDO (gr)			DISTRIBUCION (%)		
		Cu	Fe	As	Cu	Fe	As	Cu	Fe	As
Arseniuro 106	200	39.0	3.6	19.0	78.00	7.2	38.00	68.4	100.0	100.0
Solución Acida Inicial	1,800	20.0			36.00			31.6		
<b>Total</b>					114.00	7.2	38.00	100.0	100.0	100.0
<b>SALIDAS</b>										
Residuo de lixiviación, gr	144.2	12.5	2.8	16.1	18.03	4.0	23.22	15.8	56.1	61.1
Solución de lixiviación, ml	1,850	48.5	1.1	14.3	89.73	2.0	26.46	78.7	28.3	69.6
Solución de lavado, ml	410	3.4	0.3	1.0	1.39	0.1	0.41	1.2	1.4	1.1
Pérdidas(*) ó - Ganancias(*)					4.86	1.0	-12.08	4.3	14.2	-31.8
<b>Total</b>					114.00	7.2	38.00	100.0	100.0	100.0

**RESULTADOS: % Disolución de As 54.3****% Disolución de Cu 73.0**

**N° prueba: Lix – 33**

Condiciones Operativas:

Muestra:	Arseniuro				
Relación L/S	3	Tiempo de reacción	120	min	
Dosificación H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4 ml/min	Velocidad de agitación	300	rpm	
Granulometría	-100 # mallas	Consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :	1.3	t/t	
Concentración H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	80 g/l	Consumo de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :	0.68	m <sup>3</sup> /t	
Temperatura	80 °C	Tiempo de Filtración:	10	min	

ENTRADAS	g ó L	ENSAYES (% , g/l)			CONTENIDO (gr)			DISTRIBUCION (%)		
		Cu	Fe	As	Cu	Fe	As	Cu	Fe	As
Arseniuro 106	200	39.0	3.6	19.0	78.00	7.2	38.00	68.4	100.0	100.0
Solución Acida Inicial	1,800	20.0			36.00			31.6		
<b>Total</b>					114.00	7.2	38.00	100.0	100.0	100.0
<b>SALIDAS</b>										
Residuo de lixiviación, gr	144.2	10.9	2.8	15.0	15.65	4.0	21.63	13.7	56.1	56.9
Solución de lixiviación, ml	1,850	51.5	1.1	14.6	95.28	2.0	26.92	83.6	28.3	70.8
Solución de lavado, ml	410	3.4	0.3	1.0	1.39	0.1	0.41	1.2	1.4	1.1
Pérdidas(*) ó - Ganancias(*)					1.69	1.0	-10.96	1.5	14.2	-28.8
<b>Total</b>					114.00	7.2	38.00	100.0	100.0	100.0

**RESULTADOS: % Disolución de As: 57.0****% Disolución de Cu: 78.0**

**N° prueba: Lix – 34****Condiciones Operativas:**

Muestra:	Arseniuro				
Relación L/S	3	Tiempo de reacción	120	min	
Dosificación H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4.17 ml/min	Velocidad de agitación	300	rpm	
Granulometría	-100 # mallas	Consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :	1.5	t/t	
Concentración H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	80 g/l	Consumo de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :	0.68	m <sup>3</sup> /t	
Temperatura	80 °C	Tiempo de Filtración:	10	min	

ENTRADAS	g ó L	ENSAYES (% , g/l)			CONTENIDO (gr)			DISTRIBUCION (%)		
		Cu	Fe	As	Cu	Fe	As	Cu	Fe	As
Arseniuro 106	200	39.0	3.6	19.0	78.00	7.2	38.00	68.4	100.0	100.0
Solución Acida Inicial	1,800	20.0			36.00			31.6		
<b>Total</b>					114.00	7.2	38.00	100.0	100.0	100.0
<b>SALIDAS</b>										
Residuo de lixiviación, gr	158.4	8.8	3.6	15.0	13.94	5.7	23.75	12.2	79.2	62.5
Solución de lixiviación, ml	1,900	52.0	0.3	14.0	98.80	0.5	26.60	86.7	6.9	70.0
Solución de lavado, ml	800	19.0	0.2	5.8	15.20	0.1	4.64	13.3	1.8	12.2
Pérdidas(*) ó - Ganancias(*)					-13.94	0.9	-16.99	-12.2	12.2	-44.7
<b>Total</b>					114.00	7.2	38.00	100.0	100.0	100.0

**RESULTADOS: % Disolución de As: 59.0****% Disolución de Cu: 81.0**

**N° prueba: Lix – 35****Condiciones Operativas:**

Muestra:	Arseniuro				
Relación L/S	3	Tiempo de reacción	120	min	
Dosificación H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4.2 ml/min	Velocidad de agitación	300	rpm	
Granulometría	-100 # mallas	Consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :	1.6	t/t	
Concentración H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	80 g/l	Consumo de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :	0.68	m <sup>3</sup> /t	
Temperatura	80 °C	Tiempo de Filtración:	10	min	

ENTRADAS	g ó L	ENSAYES (% , g/l)			CONTENIDO (gr)			DISTRIBUCION (%)		
		Cu	Fe	As	Cu	Fe	As	Cu	Fe	As
Arseniuro 106	200	39.0	3.6	19.0	78.00	7.2	38.00	68.4	100.0	100.0
Solución Acida Inicial	1,800	20.0			36.00			31.6		
<b>Total</b>					114.00	7.2	38.00	100.0	100.0	100.0
<b>SALIDAS</b>										
Residuo de lixiviación, gr	144.2	6.1	3.5	12.1	8.80	5.0	17.45	7.7	70.1	45.9
Solución de lixiviación, ml	1,800	56.5	0.2	14.2	101.70	0.4	25.56	89.2	5.0	67.3
Solución de lavado, ml	450	19.4	7.8	0.2	8.73	3.5	0.09	7.7	48.8	0.2
Pérdidas(*) ó - Ganancias(*)					-5.23	-1.7	-5.11	-4.6	-23.9	-13.4
<b>Total</b>					114.00	7.2	38.00	100.0	100.0	100.0

**RESULTADOS: % Disolución de As: 60.7****% Disolución de Cu: 86.5**

**ANEXO 7 Detalle del Presupuesto de la tesis**

<b>Asumido por Items</b>	<b>Empresa (s/.)</b>	<b>Tesista (s/.)</b>	<b>Total (s/.)</b>
<b>Análisis por MEB (3 muestras) Labo. Externo</b>		5,250.0	5,250.0
<b>Análisis Químico (120 muestras)</b>	12,600.0		12,600.0
<b>Dibujantes</b>	2,500.0		2,500.0
<b>Digitadores</b>	1,000.0		1,000.0
<b>Computadora</b>	16,100.0	5,250.0	21,350.0
<b>Doctorado - Pensión de enseñanza</b>		3,000.0	3,000.0
<b>Pagos Asesor, der. UPG, der. UNMSM</b>		15,000.0	15,000.0
<b>Recursos técnicos para la elaboración</b>		5,000.0	5,000.0
<b>Material bibliográfico y fotocopias</b>		2,000.0	2,000.0
<b>Papelería</b>		500.0	500.0
<b>Viajes de estudio - Movilidad</b>		600.0	600.0
<b>Impresión:</b>		1,000.0	1,000.0
<b>Encuadernación:</b>		700.0	700.0
<b>Pruebas Metalúrgicas (Laboratorio)</b>	35,000.0		35,000.0
<b>Pruebas Metalúrgicas (Piloto)</b>	70,000.0		70,000.0
	105,000.0	28,400.0	133,400.0
<b>Costo Total + IGV</b>	142,898.0	39,707.0	182,605.0

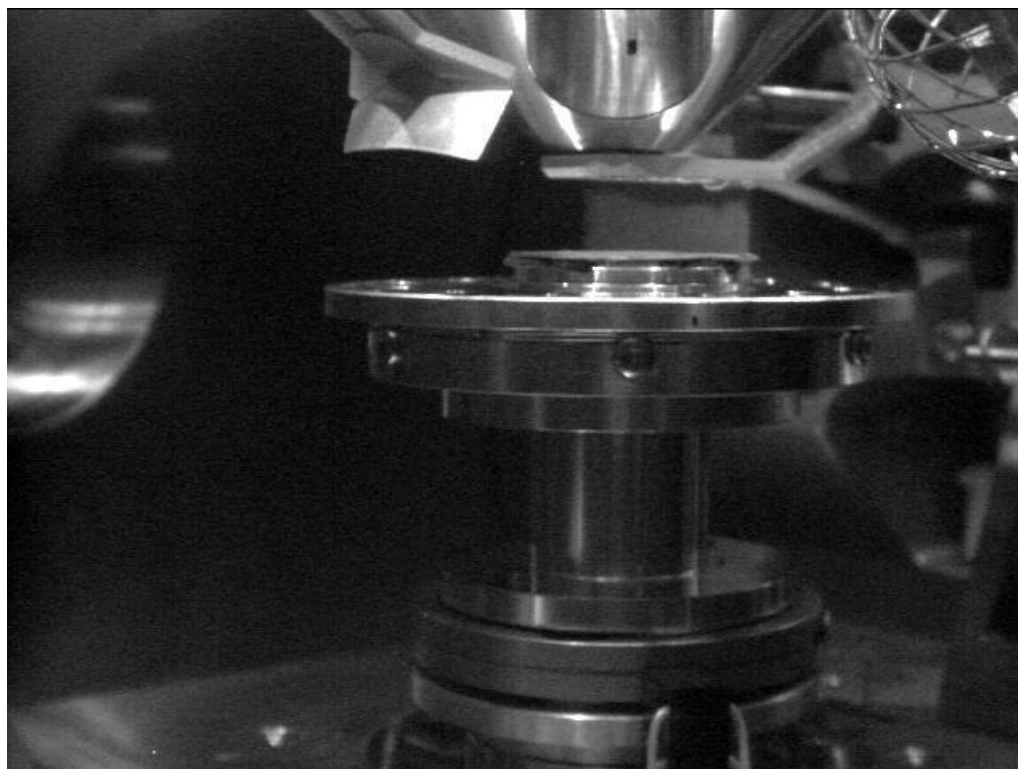




## ANEXO 9 - Análisis por microscopia electrónica de barrido

Estudio Petrográfico – Minerográfico

M y AP Microscopia Electrónica y Aplicaciones en el Perú



### Resumen

Una muestra representativa de arseniuro preparada a -100# mallas fue analizada en un microscopio electrónico de barrido con energía dispersiva Quanta 200 (MEB), obteniéndose la composición mineralógica a partir de los análisis elementales realizados hasta 8000 aumentos.

El análisis elemental global mostró a una gran cantidad de fragmentos brillantes; caracterizados por su alto contenido de Pb y que sólo ~2 % corresponde a una mezcla silicatos en una matriz de cuarzo (fragmentos negros).

En la foto 1 a 140 aumentos se aprecia la gran variedad tonalidades que representan a compuestos de transición, que van desde grises claros (intermetálicos Cu-Pb con alto contenido de Cu) luego Arseniuros de Cu hasta brillantes (de alto contenido de Pb metálico) *todos con textura metálica*.

En la foto 2 a 600 aumentos se aprecian una gran cantidad de fragmentos brillantes dentro de una matriz intermetálica Cu-Pb con alto Sb; se aprecia también un fragmento negro de cuarzo de 180  $\mu\text{m}$  con inclusiones de Pb en tamaños menores a 5  $\mu\text{m}$ .

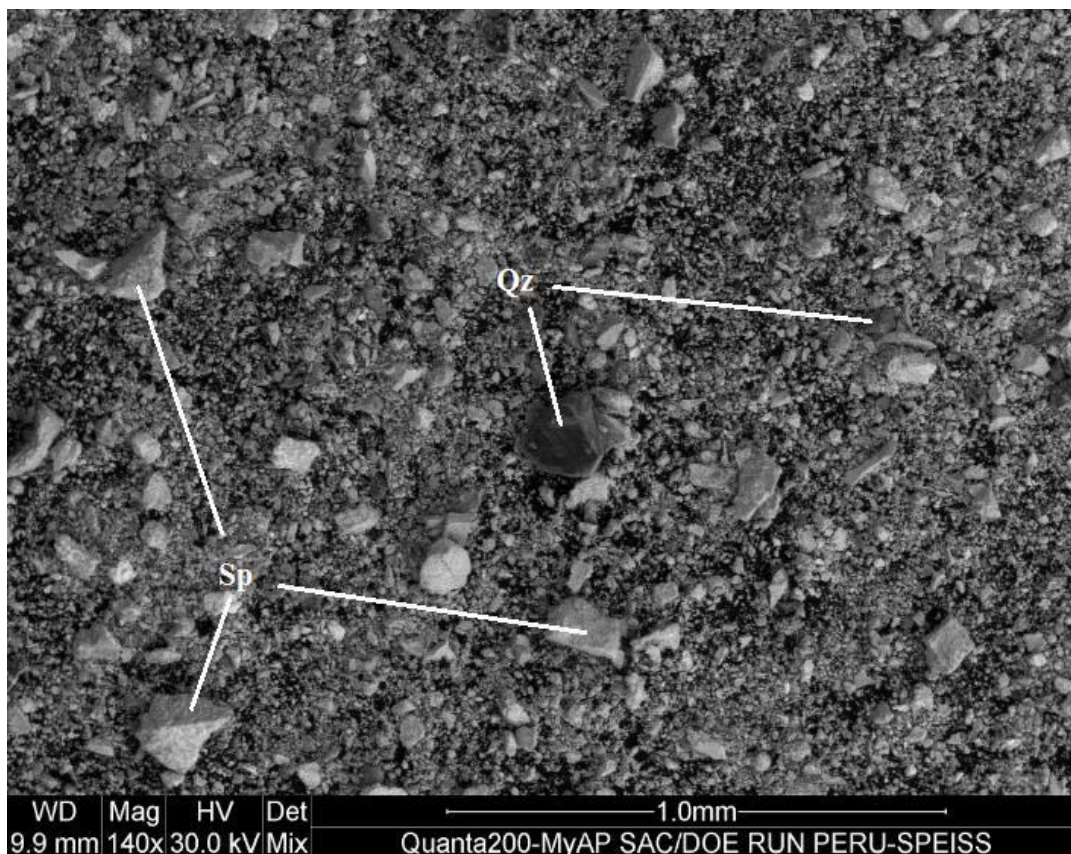
En la foto 3 a 600 aumentos se aprecian algunos fragmentos grises fracturados con una composición Intermetálica Cu-Pb, cuya particularidad es su alto contenido de As.

En la foto 4 a 1880 aumentos se aprecia un fragmento de 150  $\mu\text{m}$ , que corresponde a un intermetálico Cu-Pb con alto S, dentro del cual se aprecia una nube brillante de Pb.

En la foto 5 a 8000 aumentos se aprecian cristales de Pb segregados desde intermetálicos Cu-Pb, su brillantez se debe a su alto contenido de Pb.

*La composición mineralógica* corresponde a: Arseniuro de Cobre (42%), Intermetálicos Cu-Pb(36%), Pb metálico (14%), Antimoniuro de Cobre (3%), Cu metálico (3%) y cuarzo (2%).

Analizando la distribución mineralógica, se puede concluir que la única especie mineralógica que contiene arsénico es el arseniuro de cobre (42 %), por lo que una mayor disolución de cobre también lo es de arsénico.

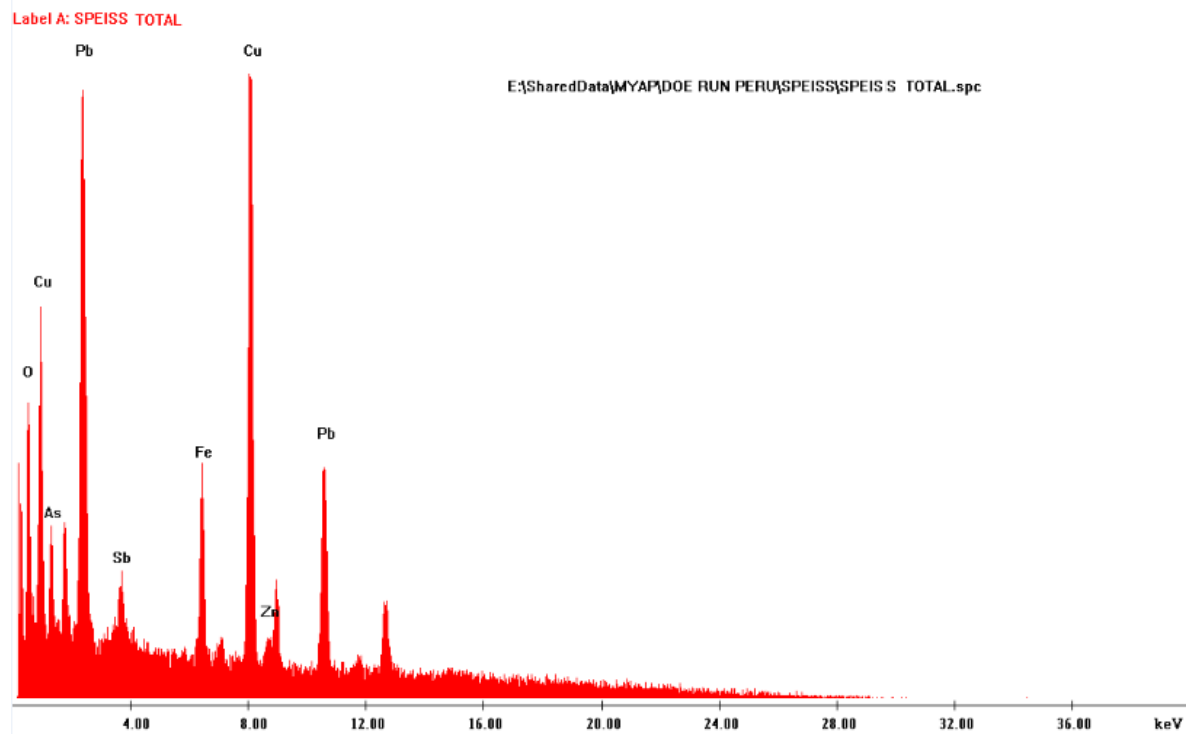
*Microfotos*

Arseniuro: (Sp):  
 Arseniuro de Cu (ArCu)  
 Intermetálico (Cu-Pb)  
 Cobre metálico (Cu)  
 Plomo metálico (Pb)  
 Antimoniuro de Cu (AnCu)  
 Insolubles:  
 Cuarzo (Qz); SiO<sub>2</sub>

Foto 1.- A 140 aumentos se aprecian una gran cantidad de fragmentos brillantes, caracterizados por su alto contenido de Pb, que representan compuestos de transición que van desde el Arseniuro de Cu, Intermetálicos, a Plomo metálico. Las partes grises claras son intermetálicos Cu-Pb con alto Cu.

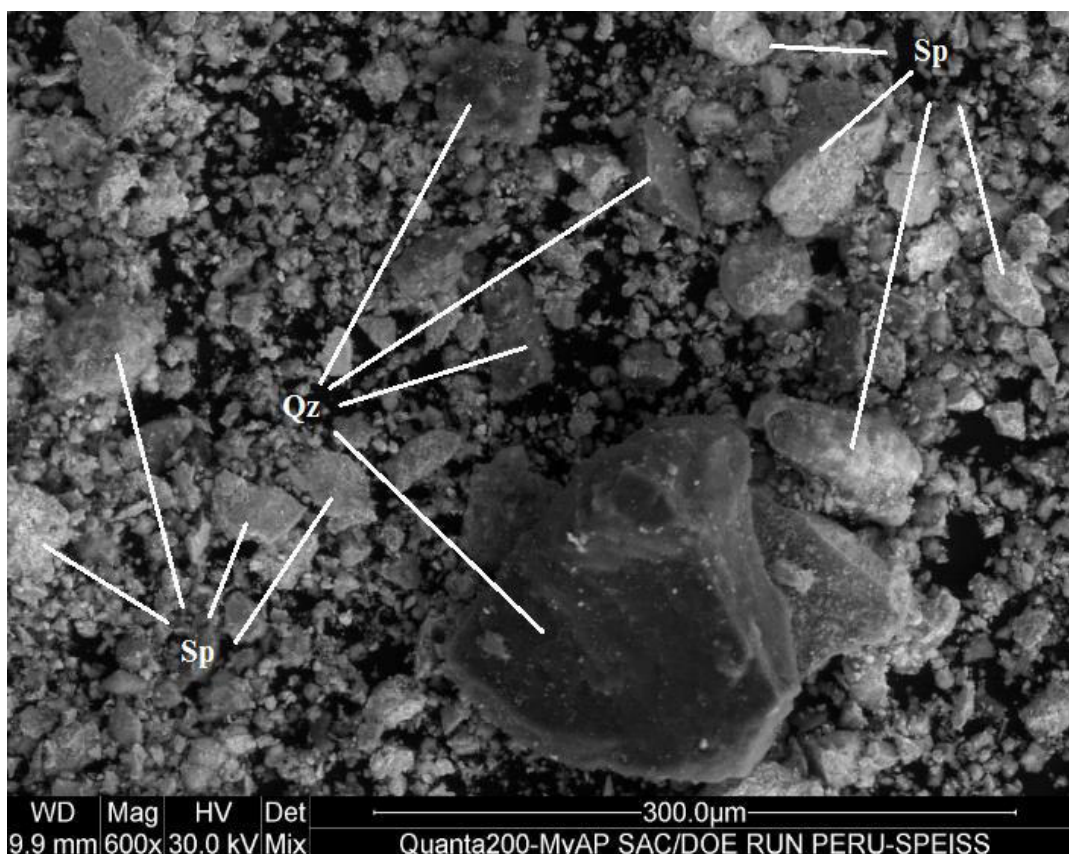
El color oscuro muy diferenciado del cuarzo (SiO<sub>2</sub>) indica una presencia ~ 2 %

El análisis total aproximado es presentado en la página 5, que muestra presencia mayoritaria de Pb, Cu, Fe y óxidos.



### A9-1 Análisis MEB total

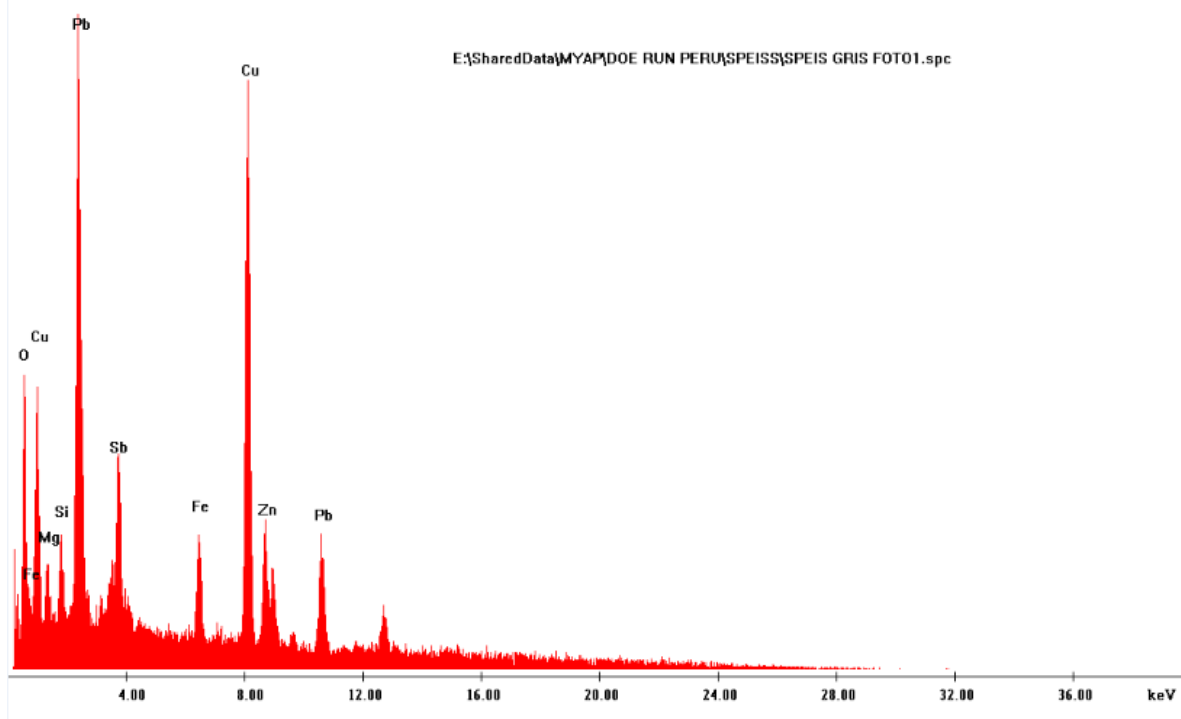
Elemento	wt %
O	16.48
As	7.32
Sb	3.54
Fe	4.75
Cu	22.81
Zn	1.38
Pb	43.72
Total	100.00



Arseniuro: (Sp):  
 Arseniuro de Cu (ArCu)  
 Intermetálico (Cu-Pb)  
 Cobre metálico (Cu)  
 Plomo metálico (Pb)  
 Antimoniuro de Cu (AnCu)  
 Insolubles:  
 Cuarzo (Qz); SiO<sub>2</sub>

Foto 2.- A 600 aumentos se aprecian una gran cantidad de fragmentos brillantes de plomo dentro de una matriz intermetálica Cu-Pb con alto Sb; cuyo análisis se muestra en la página 8. Se aprecia también, un fragmento de cuarzo de 180 μm, con inclusiones de Pb en tamaños menores a 5 μm. El análisis del fragmento de cuarzo se presenta en la página 7, el cual está asociado a 11 % de Pb y 1.4 % de Fe.

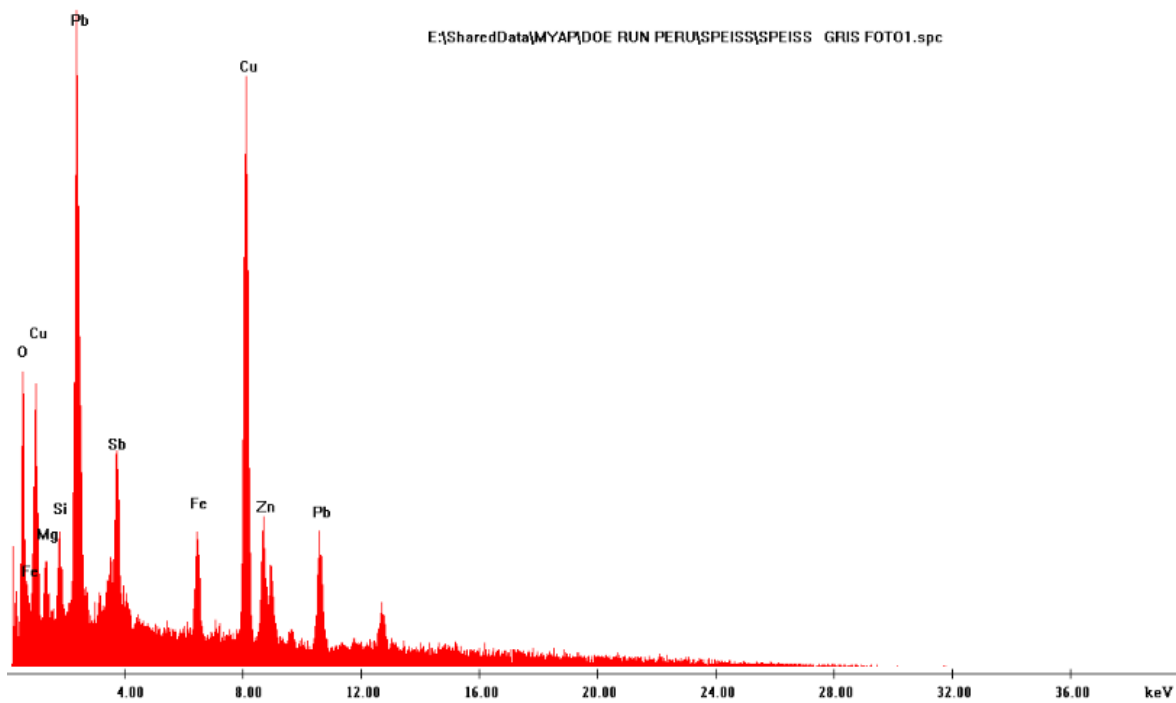
Label A: SPEIS GRIS FOTO1



### A9-2 Fragmento oscuro: Cuarzo (Qz)

Elemento	wt %
O	49.67
Si	33.35
Fe	1.36
Cu	4.49
Pb	11.13
Total	100.00

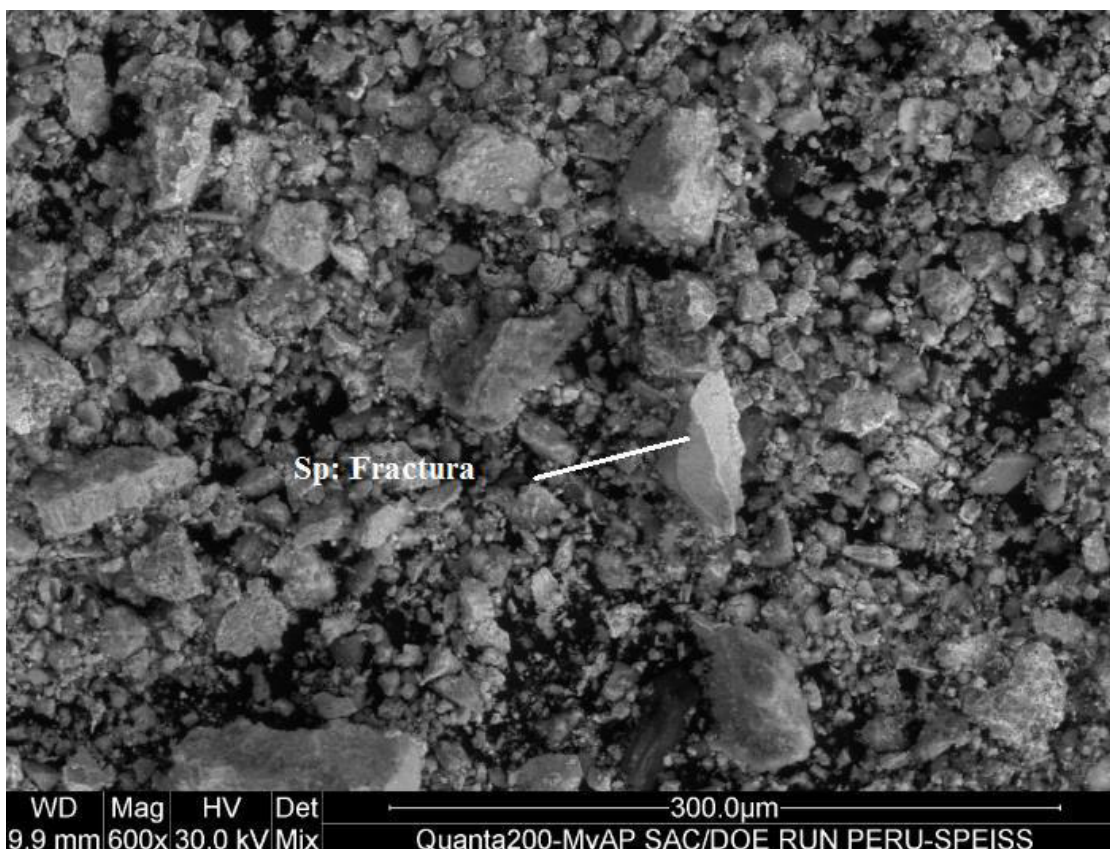
Label A: SPEISS GRIS FOTO1



### A9-3 Fragmentos gris claro: intermetálico Pb-Cu

Elemento	wt %
O	19.70
Mg	3.10
Si	2.39
Sb	<b>6.50</b>
Fe	3.54
Cu	27.32
Zn	7.18
Pb	30.27
Total	100.00



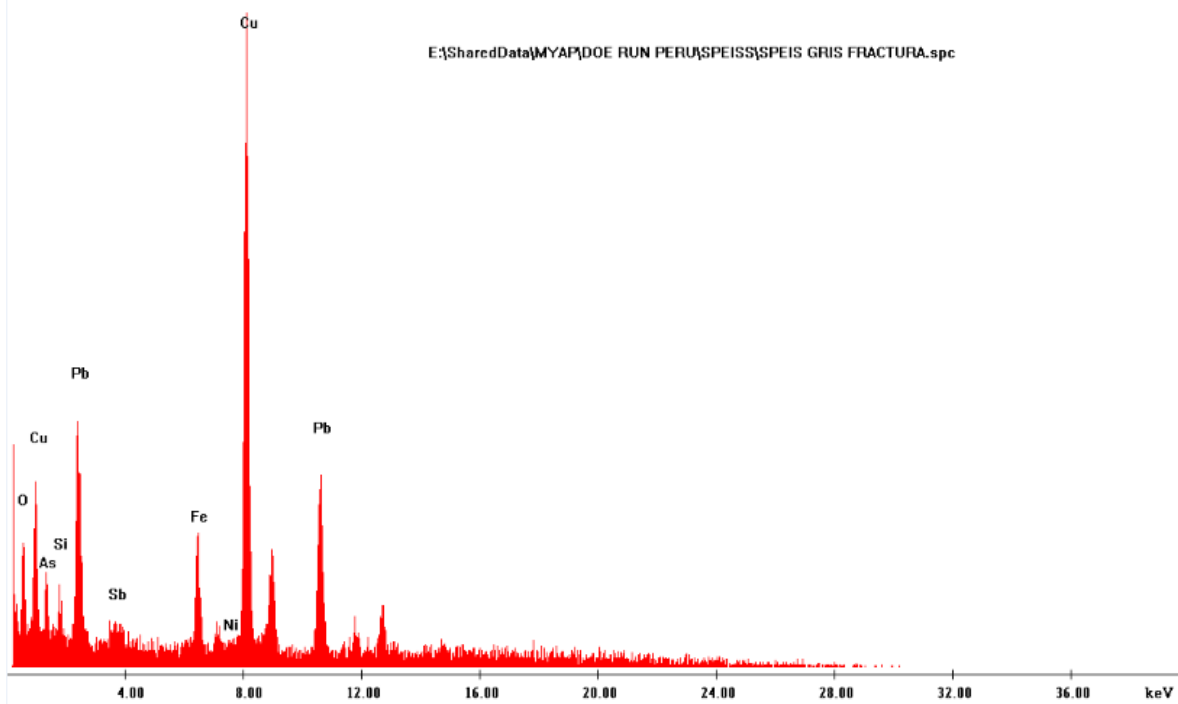


Arseniuro: (Sp):  
 Arseniuro de Cu (ArCu)  
 Intermetálico (Cu-Pb)  
 Cobre metálico (Cu)  
 Plomo metálico (Pb)  
 Antimoniuro de Cu (AnCu)  
 Insolubles:  
 Cuarzo (Qz); SiO<sub>2</sub>

Foto 3.- A 600 aumentos se aprecian fragmentos fracturados de color gris claro con una composición de Intermetálico Cu-Pb, cuya particularidad es su alto contenido de **As**.

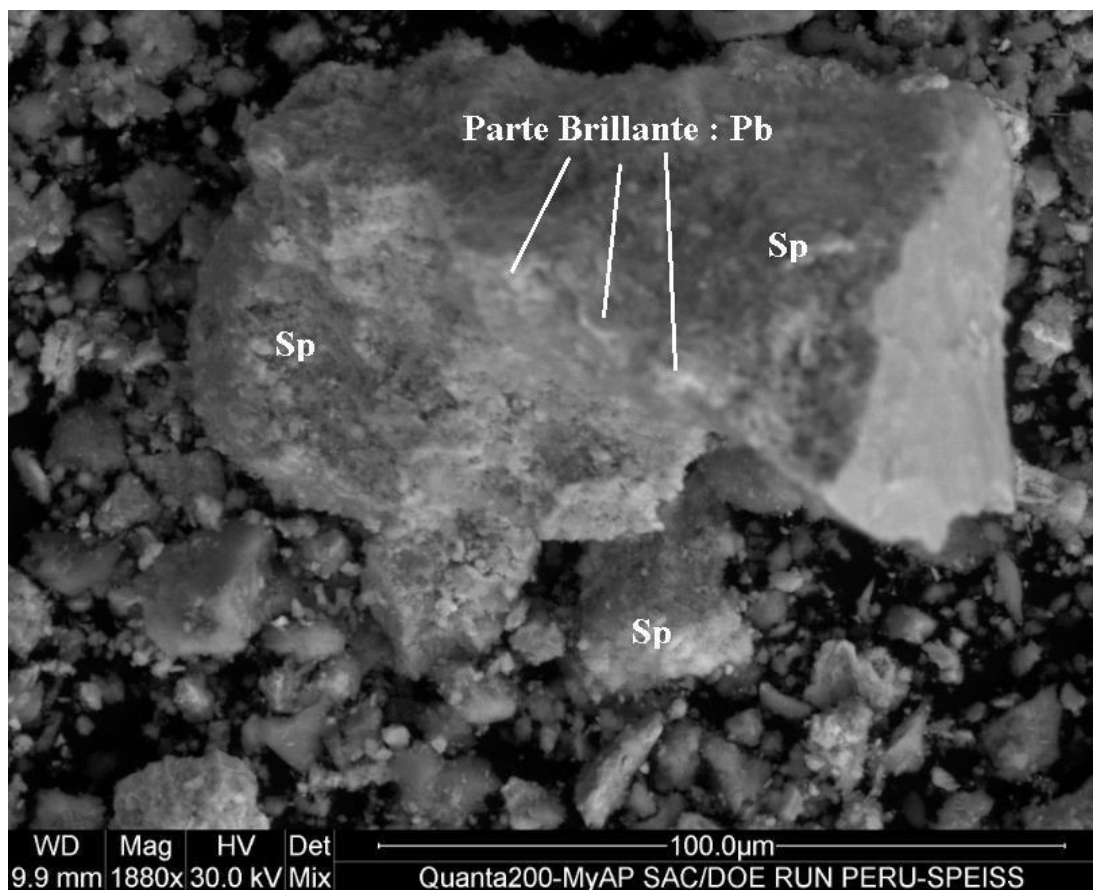
El análisis del fragmento fracturado se presenta en la página 10, con una presencia mayoritaria de Pb (45.3 %), Cu (27.2 %) y As (6.82%), contaminado con pequeñas cantidades de óxidos de Sb, Fe, Ni y cuarzo.

Label A: SPEIS GRIS FRACTURA FOTO2



#### A9-4 Fragmento fracturado

Elemento	wt %
O	12.73
As	<b>6.82</b>
Si	1.45
Sb	2.36
Fe	3.61
Ni	0.52
Cu	27.22
Pb	45.29
Total	100.00



Arseniuro: (Sp):

Arseniuro de Cu (ArCu)

Intermetálico (Cu-Pb)

Cobre metálico (Cu)

Plomo metálico (Pb)

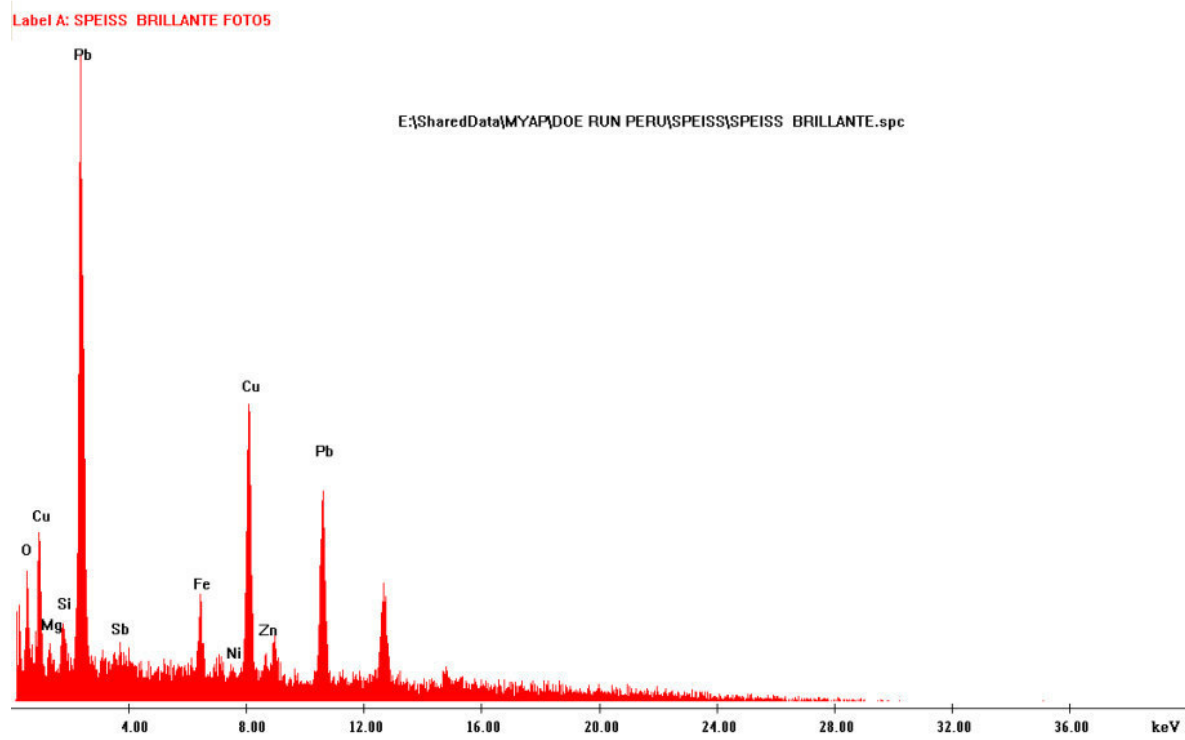
Antimoniuro de Cu (AnCu)

Insolubles:

Cuarzo (Qz); SiO<sub>2</sub>

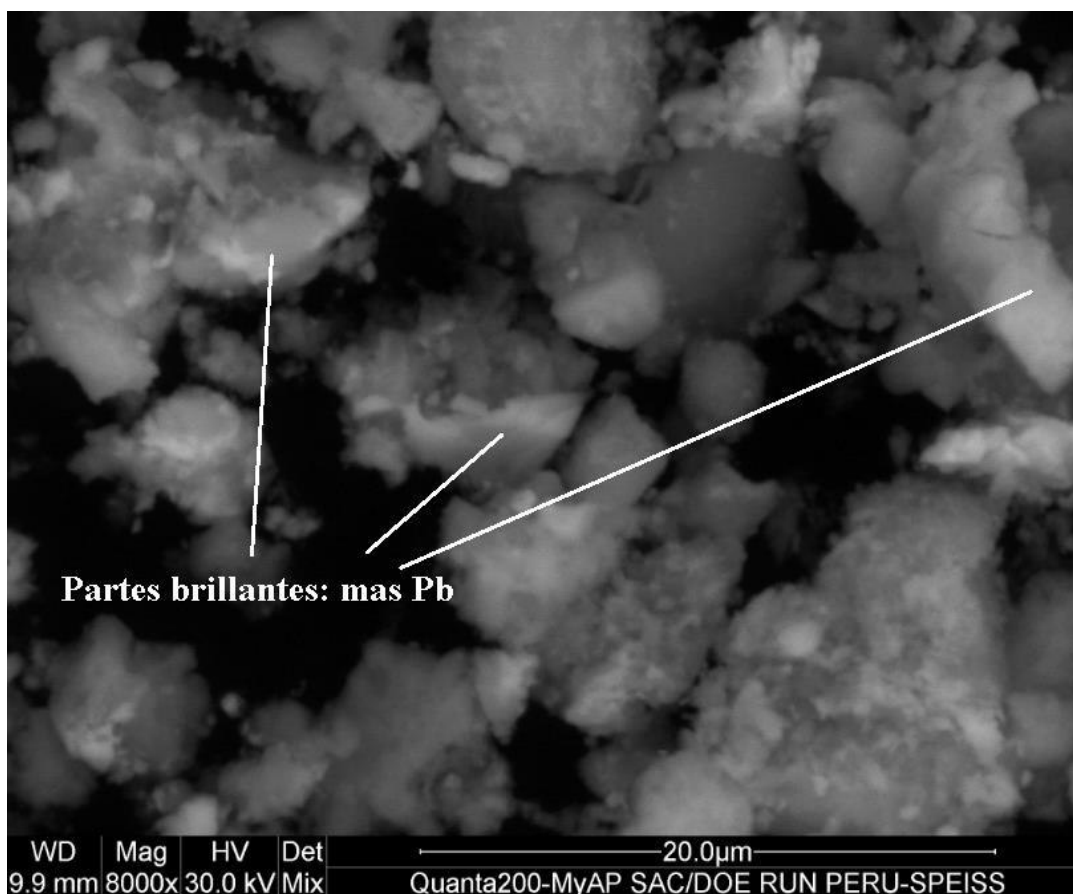
Foto 4.- A 1880 aumentos se aprecia un fragmento de 150 µm que corresponde a un intermetálico Cu-Pb **con alto S**; dentro del cual, se aprecia una nube brillante de Pb. En el entorno hay fragmentos más pequeños de la misma composición.

El análisis de este fragmento se presenta en la página 12, con una presencia mayoritaria de 32 % Pb, 22 % Cu y 9 % S, contaminado con óxidos Fe, Sb, Ni, Mg y cuarzo.



### A9-5 Arseniuro gris con puntos brillantes de Pb

Elemento	wt %
O	18.21
Mg	2.44
Si	2.42
<b>S</b>	<b>9.06</b>
Sb	4.76
Fe	8.85
Ni	0.24
Cu	22.11
Pb	31.91
Total	100.00



Arseniuro: (Sp):

Arseniuro de Cu (ArCu)

Intermetálico (Cu-Pb)

Cobre metálico (Cu)

Plomo metálico (Pb)

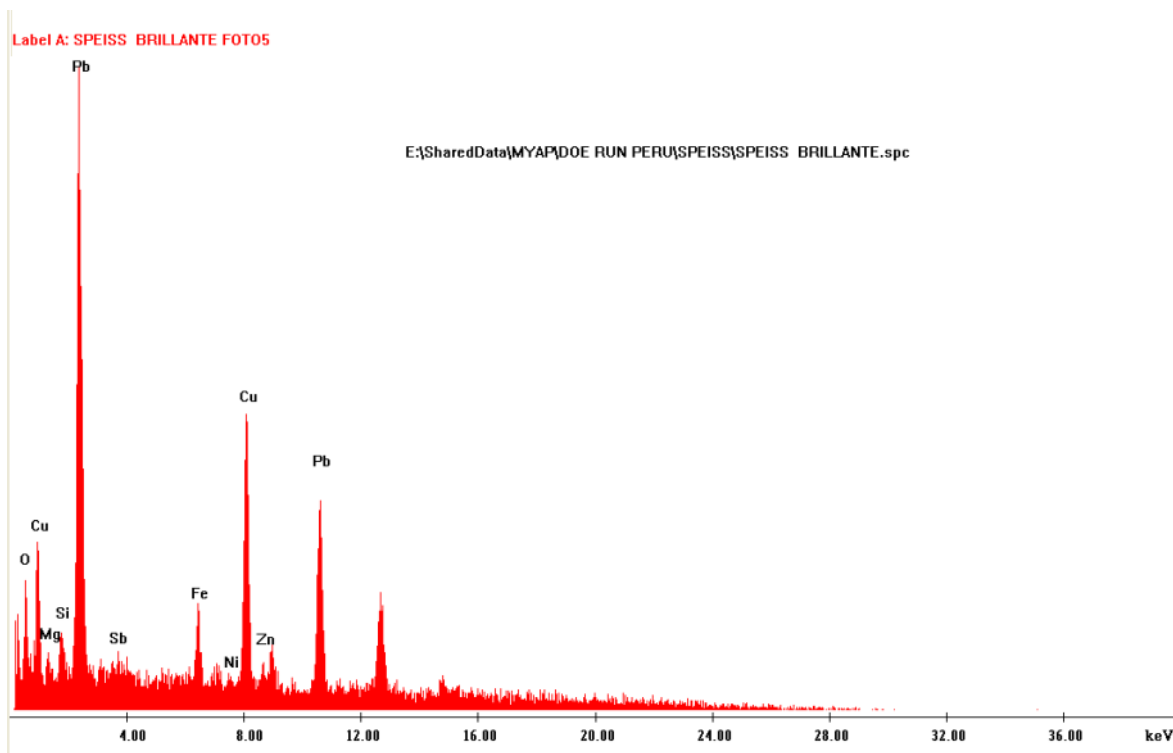
Antimoniuro de Cu (AnCu)

Insolubles:

Cuarzo (Qz); SiO<sub>2</sub>

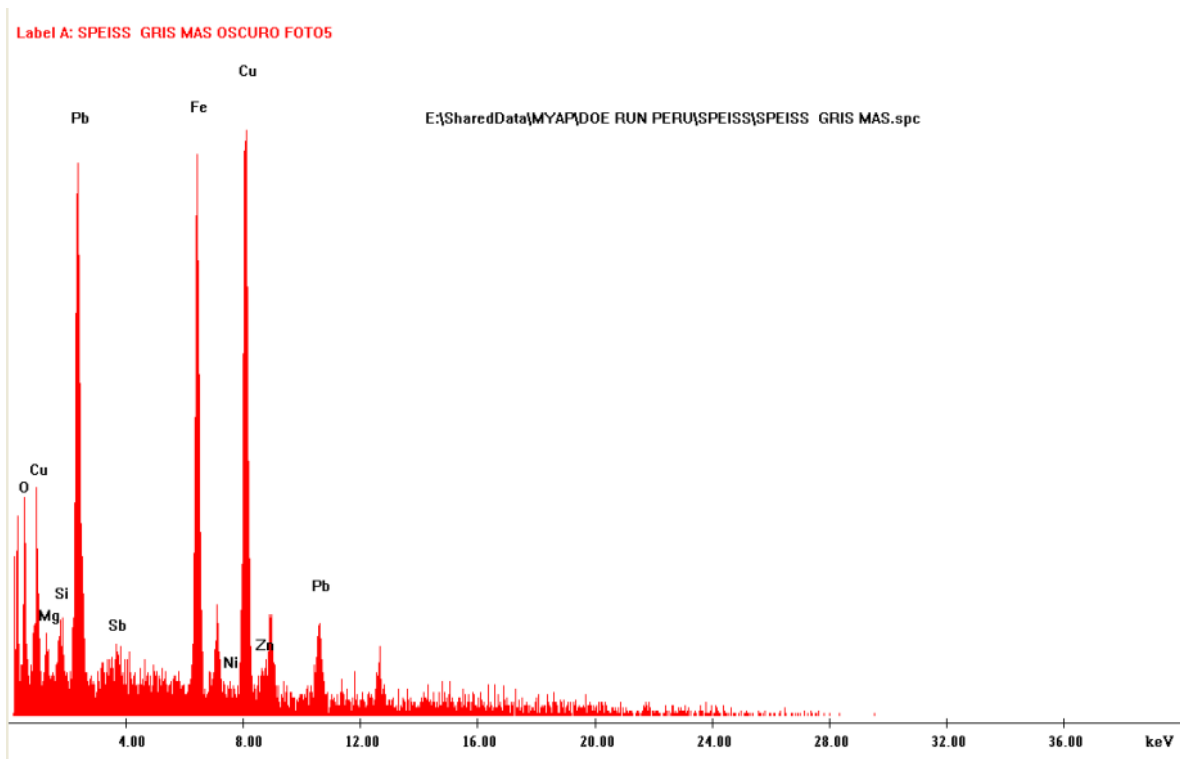
Foto 5.- A 8000 aumentos se aprecian cristales de Pb segregadas de intermetálicos Cu-Pb, su brillantez se debe a su **alto** contenido de **Pb**.

Los análisis de los cristales brillantes se presentan en la página 14, que reportan 59 % de Pb, 16.2 % de Cu. En la página 15 se aprecia la disminución de la brillantez de los intermetálicos Cu-Pb, conforme se incrementa el contenido de Fe.



### A9-6 Cristales brillantes: alto Pb

Elemento	wt %
O	14.70
Mg	1.45
Si	1.20
Sb	2.77
Fe	3.15
Ni	0.00
Cu	16.24
Zn	1.46
<b>Pb</b>	<b>59.03</b>
Total	100.00



#### A9-7 Parte gris más oscura (alto Fe)

Elemento	wt %
O	12.23
Mg	2.35
Si	2.12
Sb	2.98
<b>Fe</b>	<b>18.96</b>
Ni	0.00
Cu	35.20
Zn	1.11
Pb	25.05
Total	100.00

La composición comparativa de los fragmentos encontrados en las fotos es mostrada en la tabla A9-8:

**A9-8 Análisis Comparativo de los Inter metálicos Encontrados**

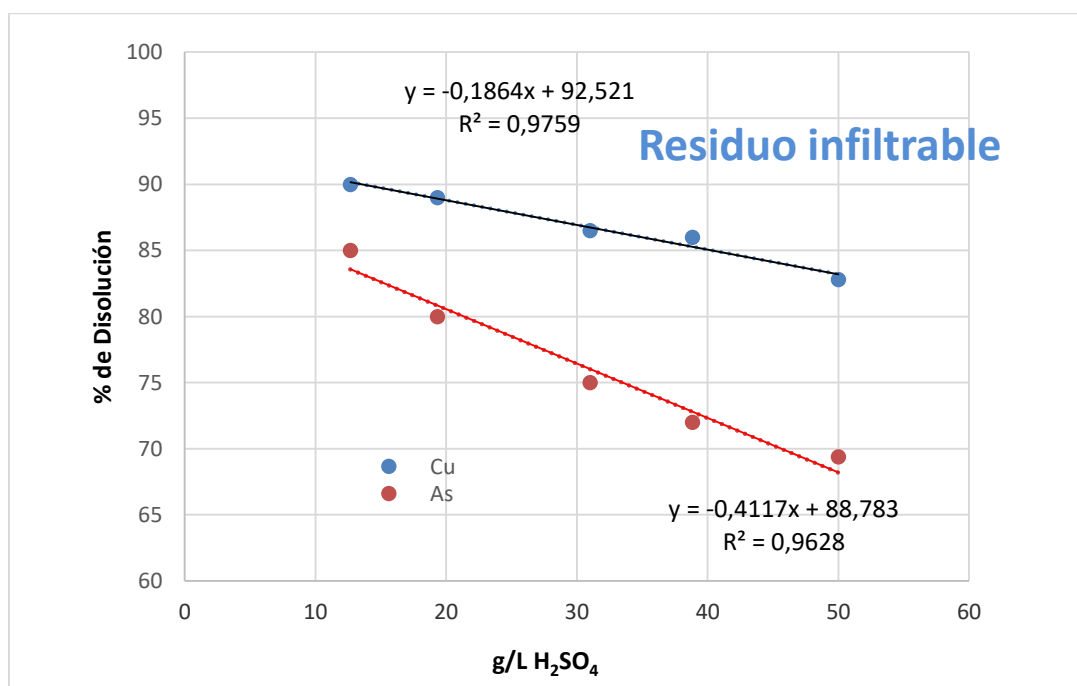
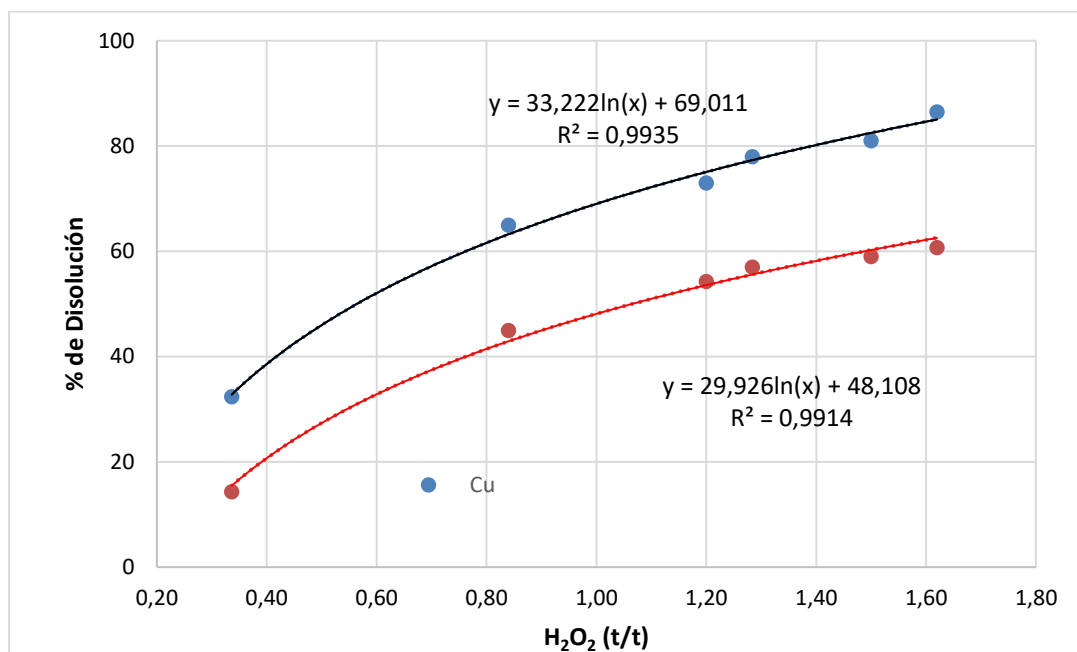
<b>Intermetálicos Característica</b>	<b>Gris oscuro Alto Cu</b>	<b>Gris + Oscuro Alto Fe</b>	<b>Gris Claro Alto Sb</b>	<b>Gris Alto S</b>	<b>Fracturado Alto As</b>	<b>Brillante Alto Pb</b>
<b>Elemento</b>	%					
<b>O</b>	8.84	12.23	10.7	18.21	12.73	14.2
<b>As</b>					<b>6.82</b>	
<b>Mg</b>	1.60	2.35	3.10	2.44		1.45
<b>Si</b>	2.12	2.12	2.39	2.42	1.45	1.20
<b>S</b>				<b>9.06</b>		
<b>Sb</b>	4.02	2.98	<b>6.50</b>	4.75	2.36	2.77
<b>Fe</b>	3.71	<b>18.96</b>	3.54	8.85	3.61	3.15
<b>Ni</b>	0.77			0.24	0.52	
<b>Cu</b>	<b>53.71</b>	35.2	27.32	22.11	27.22	16.24
<b>Zn</b>	1.70	1.11	7.18			1.46
<b>Pb</b>	23.53	25.05	30.27	31.91	45.29	<b>59.03</b>
<b>Total</b>	100	100	100	100	100	100



## CONCLUSIONES DEL ANALISIS POR MEB

- A 140 aumentos del análisis global se aprecia una gran cantidad de brillantes, caracterizados por su alto contenido de Pb y sólo ~2 % corresponde a una mezcla silicatos o cuarzos. Su composición mineralógica es: Intermetálico As-Cu (42%), Intermetálicos Cu-Pb (36%), Pb metálico (14%), Antimoniuro de Cobre (3%), Cu metálico (3%) y cuarzo (2%).
- La gran cantidad de brillantes representan compuestos de transición de Arseniuro de Cu, pasando a intermetálicos y finalmente Plomo metálico; *todos con textura metálica*, las partes grises claras son intermetálicos Cu-Pb con alto Cu.
- A 600 aumentos se aprecian una gran cantidad de fragmentos opacos de plomo dentro de una matriz intermetálica Cu-Pb con alto Sb, se aprecia también un fragmento de cuarzo de 180  $\mu\text{m}$  con inclusiones de Pb en tamaños menores a 5  $\mu\text{m}$ .
- Se aprecia también algunos fragmentos opacos fracturados con una composición Intermetálica Cu-Pb, cuya particularidad es su alto contenido de As.
- A 1880 aumentos se aprecia un fragmento de 150  $\mu\text{m}$ , que corresponde a un intermetálico Cu-Pb con alto S; dentro del cual, se aprecia una nube brillante de Pb, lo cual puede significar que el Pb se originó de un proceso de segregación o que el Pb se disolvió en el intermetálico Cu-Pb.
- A 8000 aumentos se aprecian cristales de Pb segregadas de intermetálicos Cu-Pb, su brillantez se debe a su alto contenido de Pb.

### ANEXO 10 – Ecuación y R<sup>2</sup> de las líneas de tendencia



**ANEXO 11 - Detalle del impacto Económico****Producción de Arseniuro 4680 t/año**

Fuente: Kitko 01/08/22

		<b>Precios</b>	<b>Ingresos</b>	
		<b>US\$/Lb, Oz</b>	<b>(US\$)</b>	<b>US\$/t</b>
CuSO <sub>4</sub> . 5H <sub>2</sub> O t/año	6655	0.873925	<b>12795059</b>	<b>2734</b>
Ag Producida Onz/año	677170	20.34	<b>13773646</b>	<b>2943</b>
Pb Producido t/año	421	0.9275	<b>859459</b>	<b>184</b>
			<b>27428164</b>	<b>5861</b>

**Costos de labor ( lixiviación)**

Número de Supervisores	2
Sueldo de Supervisores (US\$/mes)	5242
Número de Operarios	20
Sueldo de Operarios (US\$/mes)	2345
Total Sueldo (US\$/año)	688608
Costos Administrativos (US\$/año)	103291
Servicios Auxiliares (US\$/año)	63352
Vapor (US\$/año)	342857
Mantenimiento (US\$/año)	55433
Costo Total de Labor (US\$/año)	1253541

**Costos de reactivos**

Variables	Consumo (Kg/t Arseniuro))	(US\$/Kg)	(US\$/t Arseniuro)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (técnico)	200	0.15	29
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (50 %)	240	0.86	206
Total Costo de Reactivos		-	235
Costo de Reactivos US\$/Año		-	1101672

**Costos de tratamiento**

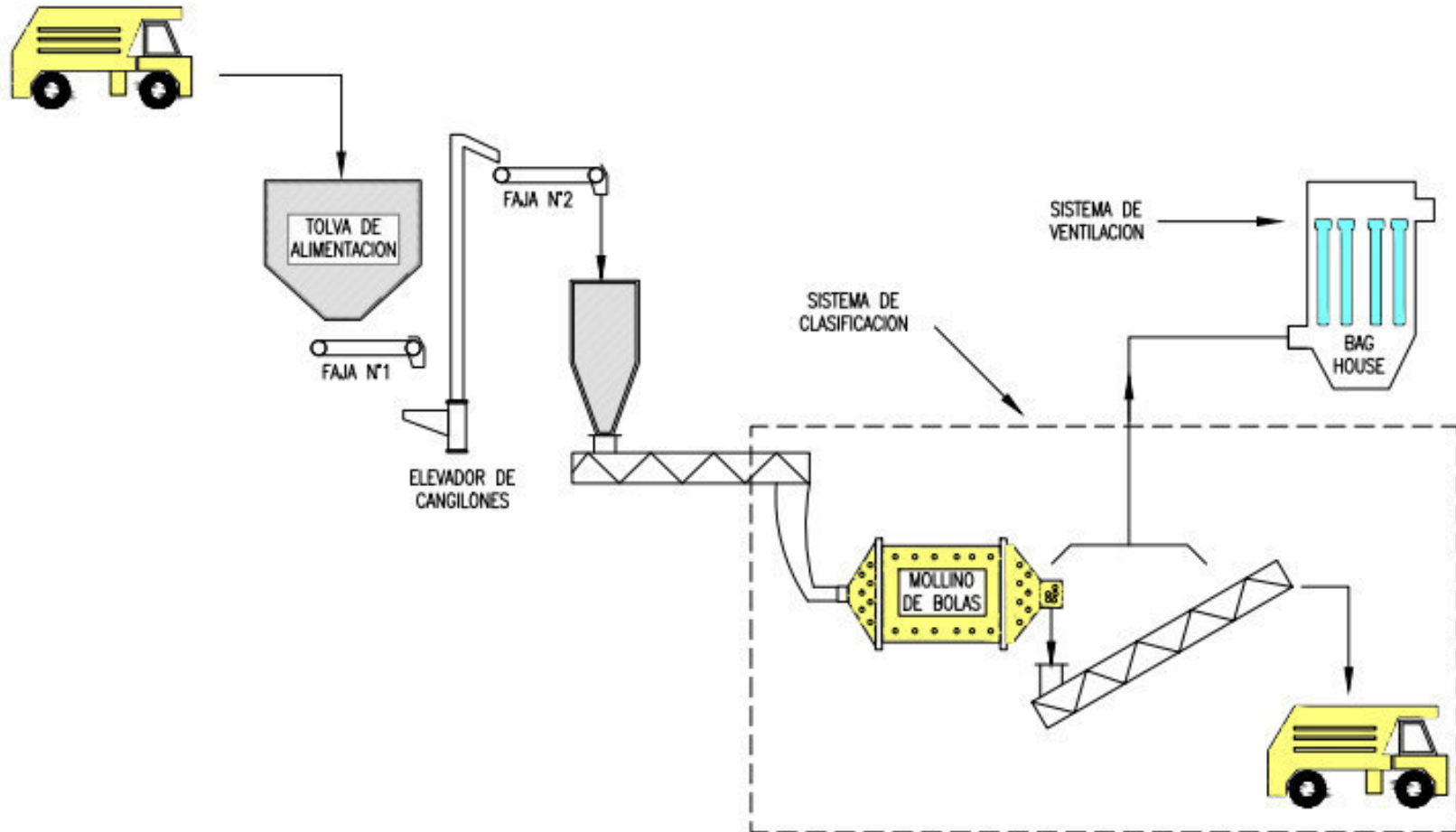
Variables	(US\$/Año)
Costo de reactivos	1101672
Costo de Labor	1253541
Otros	-
Total Costo de Tratamiento	2355213

**Resumen**

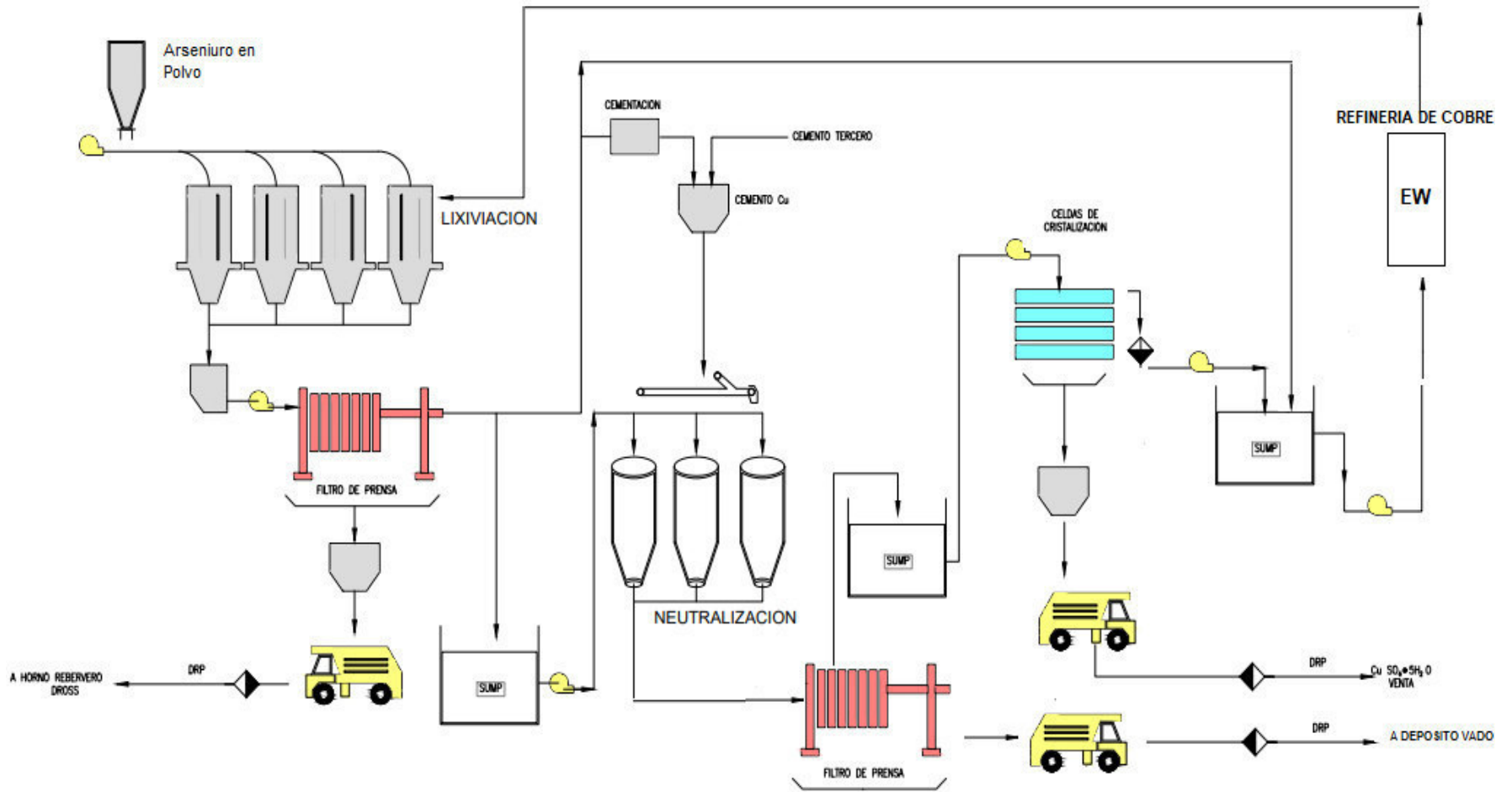
C. Reactivos US\$/t	235
C. Labor US\$/t	268
C. Unitario US\$/t	503



ANEXO 13 – Diagrama de la etapa de molienda de los arseniuros



ANEXO 14 - Diagrama de lixiviación y neutralización de los arseniuros



**ANEXO 15 – Fotos de las pruebas de laboratorio**



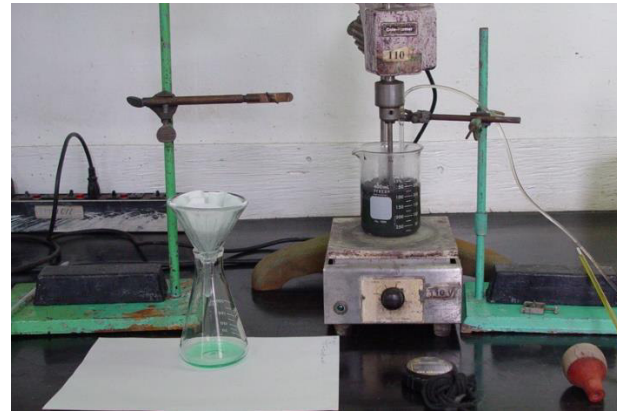
Tostación en mufla eléctrica



Tostación en horno Hoskins

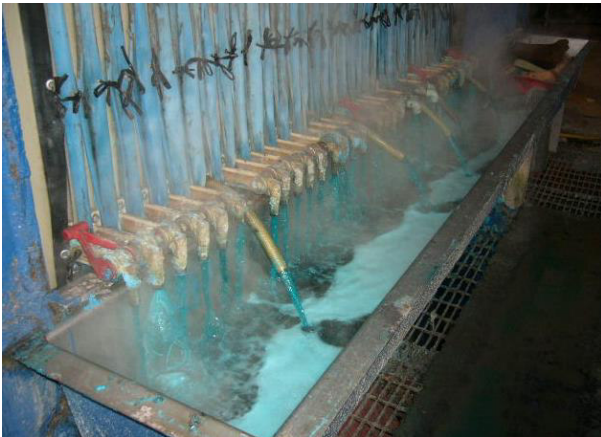


Calcinas de Tostación



Lixiviación de Calcinas



**ANEXO 16 Fotos de las pruebas piloto**Inyectores de  $H_2O_2$  y serpentín de calentamiento -Tanque PachucaSistema de alimentación de  $H_2O_2$ 

Filtrado de la pulpa de Lixiviación LAO



Celdas de producción de sulfato de cobre



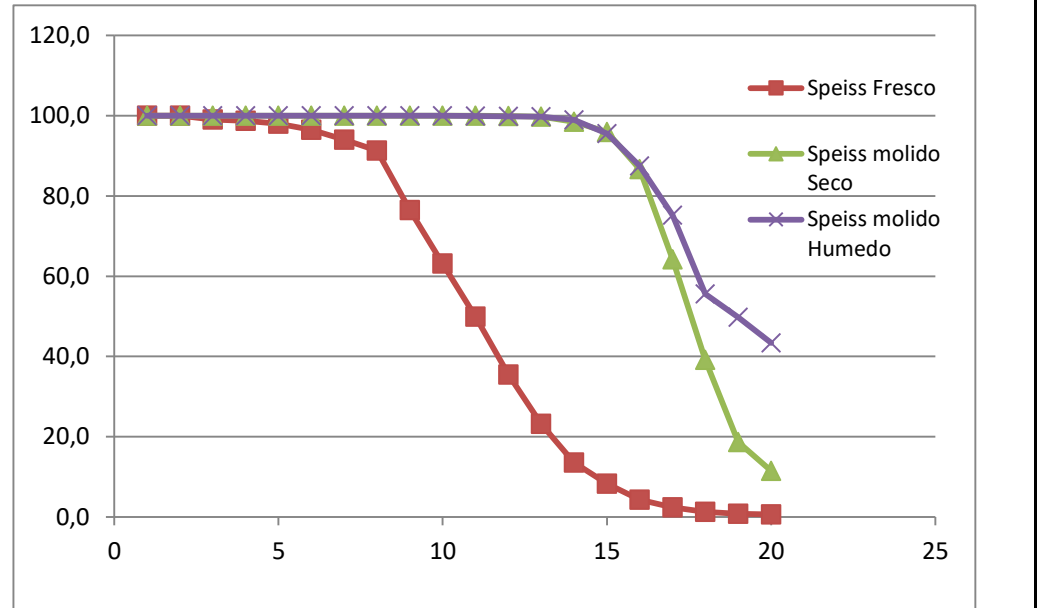
Sulfato de cobre producido a nivel piloto



Arseniato de Fe producido a nivel piloto

**ANEXO 17 – Análisis granulométrico del arseniuro fresco y molido**

Malla	Tamaño µm	Arseniato Fresco	Arseniato molido	
			Seco	Húmedo
+3/4	19050	100.0	100.0	100.0
+1/2	12700	100.0	100.0	100.0
+3/8	9525	99.1	100.0	100.0
+3	6680	98.7	100.0	100.0
+4	4699	98.0	100.0	100.0
+6	3327	96.5	100.0	100.0
+8	2362	94.0	100.0	100.0
+10	1651	91.3	100.0	100.0
+14	1168	76.5	100.0	100.0
+20	833	63.2	100.0	100.0
+28	589	49.9	100.0	99.9
+35	417	35.5	99.9	99.9
+48	295	23.2	99.8	99.7
+65	208	13.6	98.5	99.0
+100	147	8.3	95.9	95.5
+150	104	4.3	86.7	87.5
+200	74	2.4	64.2	75.2
+270	53	1.3	39.2	55.6
+325	43	0.8	18.7	49.8
+400	33	0.6	11.5	43.4

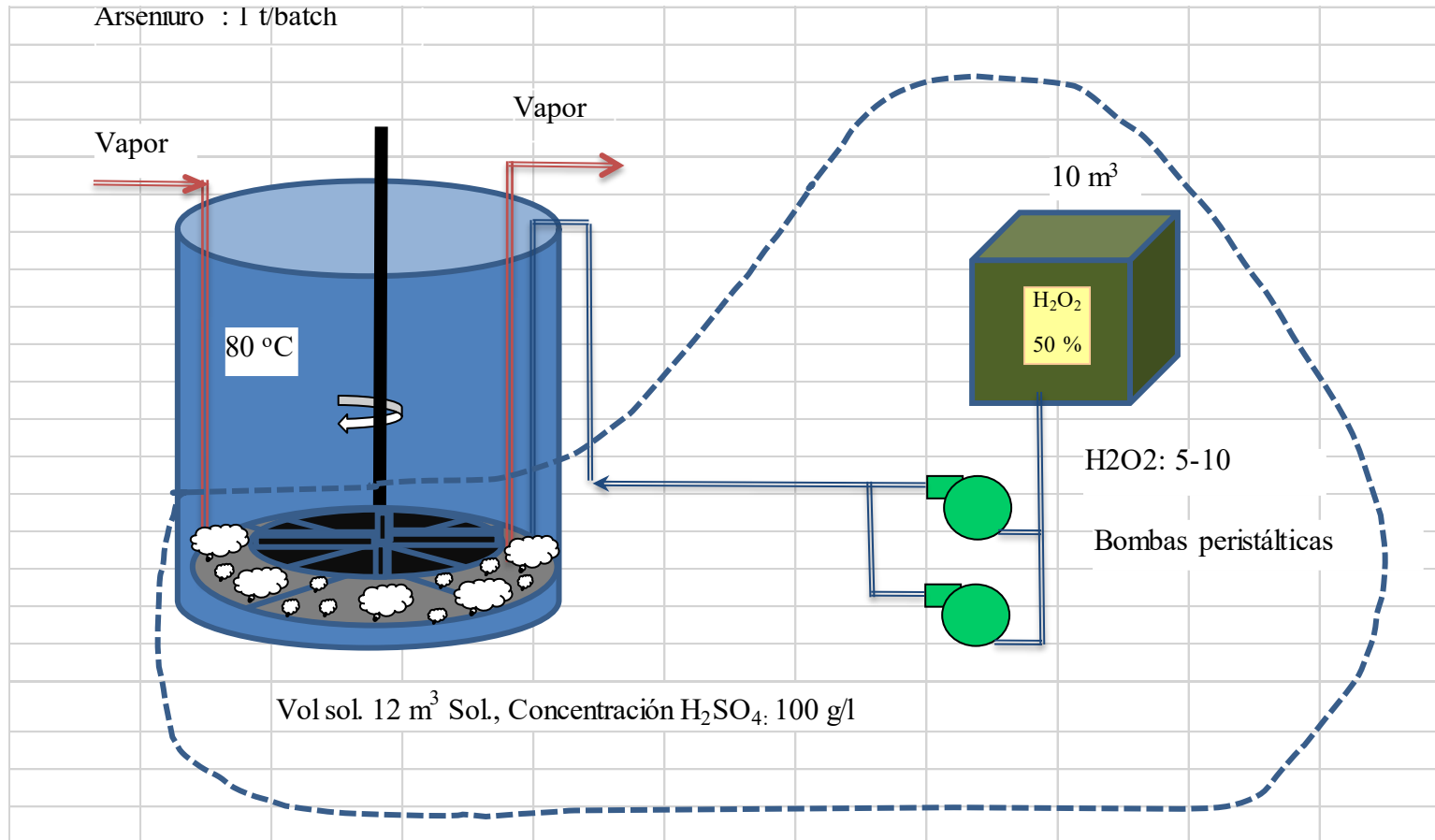


**ANEXO 18 - Determinación de la densidad del arseniuro**

Base: Análisis Químico									% Espacios vacíos	Densidad Calculada	Lab. Ensayes Físicos Densidad Aparente	
Elemento	Cu	Pb	Ag	Sb	Fe	S	As	85.5			1	2
AQ %	41.2	19.0	0.5	4.5	2.9	2.6	14.8	85.5				
Dens	9.0	11.4	10.4	6.7	7.9	2.1	5.7	7.6				
<b>Aporte</b>	3.7	2.2	0.1	0.3	0.2	0.1	0.8	<b>7.3</b>	<b>18</b>	<b>6.0</b>	6.0	6.0

Base: Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido								% Espacios vacíos	Densidad Calculada	Lab. Ensayes Físicos Densidad Aparente	
Elemento	Cu	Pb	Zn	Sb	Fe	As	83.5			1	2
MEB %	22.8	43.7	1.4	3.5	4.8	7.3	83.5				
Dens	9.0	11.4	7.1	6.7	7.9	5.7	8.0				
<b>Aporte</b>	2.0	5.0	0.1	0.2	0.4	0.4	<b>8.1</b>	<b>26</b>	<b>6.0</b>	6.0	6.0

**ANEXO 19 - Sistema de dosificación de peróxido de hidrógeno a nivel piloto**



## **ANEXO 21 - Manejo del trióxido de arsénico en La Oroya**

### Objetivo

Implementación de un sistema para el manejo, transporte y disposición final del trióxido de arsénico, bajo normas EPA – USA. Inversión ejecutada: US\$ 2`419,615

### Descripción

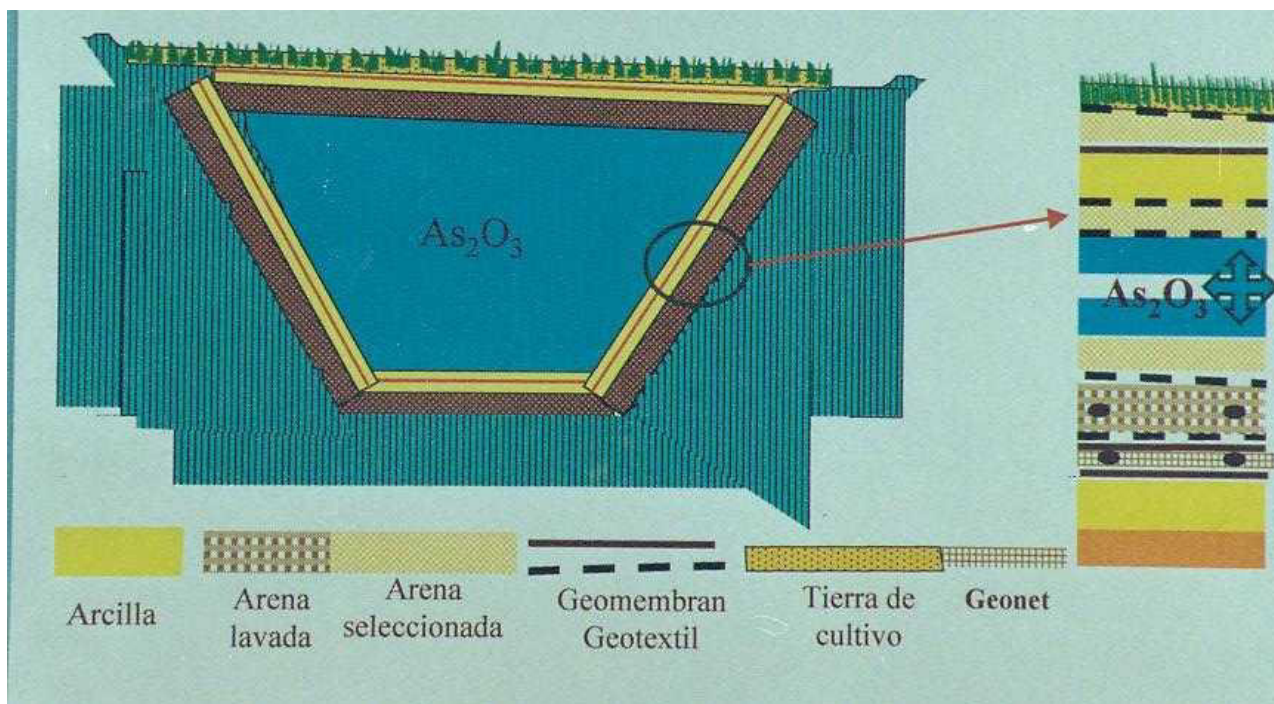
El proyecto consistió en la construcción, en la zona denominada VADO (a 9 km. de La Oroya), de dos pozas de doble capa de impermeabilización sobre una capa de arcilla; una principal para la disposición del trióxido de arsénico y otra para el manejo de líquidos.

Proyecto de filosofía CERO descargas, consideró el manejo del trióxido de arsénico en la planta, la construcción de un carro torpedo para el transporte y la descarga en el depósito. Debe indicarse que el trióxido de arsénico es almacenado con cemento y cal dentro del carro torpedo, antes de ser enviado a Vado. En ese lugar se le adiciona agua, produciéndose una mezcla antes de ser dispuesto en el depósito.

### Logro ambiental

El sistema de impermeabilización y la recirculación de agua generadas por las lluvias, elimina la generación de efluente al río Mantaro y la disposición en pulpa (trióxido de arsénico con cemento y cal) evita la dispersión de material particulado al medio ambiente, ya que, de esta manera, el material tóxico de arsénico es ENCAPSULADO.





Fuente: Gerencia de Asuntos Ambientales DRP

- (1) Poza para almacenar trióxido de arsénico
- (2) Poza para almacenamiento de agua, cubierta con malla de protección.
- (3) carro torpedo.

## ANEXO 22 - Estación de monitoreo/aerofotografía

Objetivo:



Definir la línea base y control de la calidad de aire, contando con mediciones confiables de material particulado PM10 y SO<sub>2</sub>.

#### Descripción

El proyecto consideró la instalación de 5 estaciones de monitoreo de calidad de aire y una estación meteorológica. Estas estaciones fueron ubicadas de acuerdo con los resultados de estudios, aplicando modelos de dispersión en: El Sindicato de Obreros, Hotel Inca, Huanchán, Cushurupampa y Casaraca; y cubren un radio de 10 km. a partir de la chimenea principal. La estación meteorológica se ha instalado en el área de la fundición.

Después de los estudios de dispersión, llevados a cabo el año 2005, se vio por pertinente reubicar la estación de Cushurupampa a Marcavalle y, además, la instalación de dos nuevas estaciones, una en Huaynacancha y otra en Huari. De esta manera, el área de cobertura se ha extendido a un radio de 15 km.



La aerofotografía tiene el objetivo de contar con una herramienta para definir estrategias de ejecución de proyectos ambientales obteniendo información relativa a la topografía de los terrenos, accesos, uso de suelos, áreas disponibles y áreas poblacionales de influencia.

El estudio de áreas del CMLO y su zona de influencia fue cubierto con el levantamiento fotográfico y topográfico aéreo, en una extensión de 560 km<sup>2</sup> (20km. x 28 km.). El proyecto fue concluido en octubre de 1999.

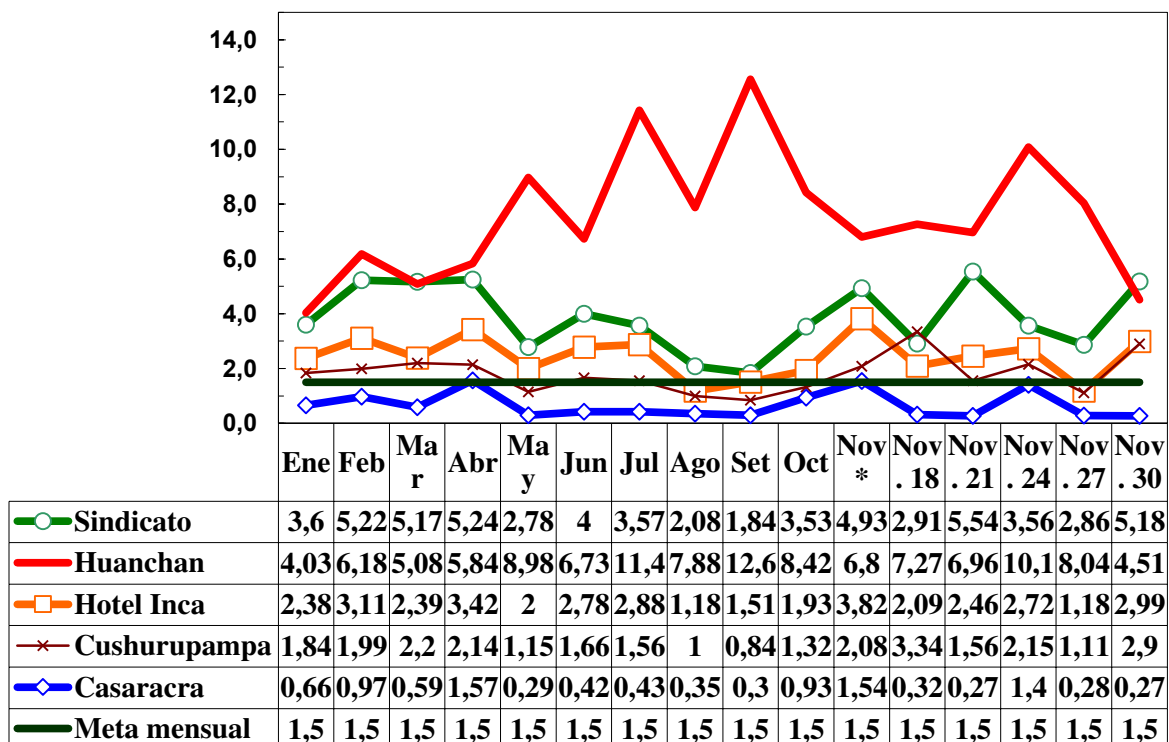
Resultados del proyecto: Disponer de la siguiente información:

- o Datos meteorológicos con información en tiempo real y contar con un sistema de monitoreo visual de gases, para el control de los programas de mitigación, y de alerta, para ejecutar paradas de planta.
- o Información topográfica y geográfica para facilitar la ubicación y construcción de los diferentes proyectos ambientales, considerados en el PAMA.

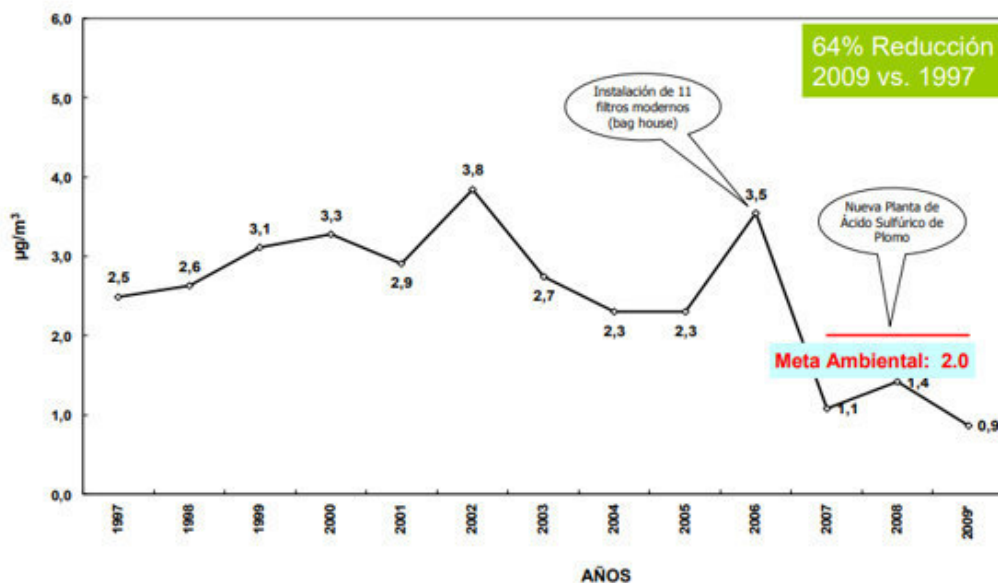
Inversión ejecutada: US\$ 627,906 (no se incluye las nuevas estaciones de monitoreo de Huaynacancha y Huari).





ANEXO 25 - Promedio mensual del Pb del aire ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) CMLO-2006

## ANEXO 26 Reducción de As en la calidad del aire de La Oroya Antigua



Fuente: Official value reported to MEM, OSINERGMIN and DIGESA – Analytical Results by Inspectorate Peru