Tecnologías Limpias en la Metalurgia de Sulfuros: Producción de Cobre por Sulfurización y Lixiviación

Dr. Rafael Padilla

Profesor Titular, Departamento de Ingeniería Metalúrgica
Universidad de Concepción
Edmundo Larenas 285, Concepción, Chile
rpadilla@udec.cl

Resumen

La producción de cobre metálico a partir de concentrados de sulfuros de cobre, principalmente calcopirita ($CuFeS_2$), se efectúa por la vía convencional de fusión-conversión. Sin embargo, al presente las empresas productoras de cobre enfrentan serias dificultades para cumplir con normas ambientales de creciente severidad, tanto respecto a las emisiones de SO_2 como de productos volátiles de metales tóxicos, principalmente arsénico.

En este trabajo se presentan resultados de investigaciones realizadas en los últimos años, concernientes al desarrollo de un método alternativo para tratar concentrados de calcopirita ($CuFeS_2$), con o sin contenido de enargita (Cu_3AsS_4). El método desarrollado consiste esencialmente de cuatro etapas: i). Sulfurización de calcopirita, etapa en la que se transforma la calcopirita en una mezcla de covelina (CuS), y pirita (FeS_2) mediante tostación en presencia de azufre elemental (sulfurización) en el rango 300 a 400 °C. Se determinó que la sulfurización de calcopirita es rápida, mientras que otros sulfuros como la enargita permanecen inertes. ii) Lixiviación selectiva de la covelina formada, compuesto que es mucho más reactivo que calcopirita, lo que facilita la disolución del cobre desde el material sulfurizado dejando la mayor parte del hierro y el arsénico en los residuos de lixiviación, iii). Purificación de la solución de lixiviación y iv) Recuperación del cobre por electro-obtención. La electro-obtención de cobre es una tecnología standard de amplio uso industrial en el procesamiento de minerales oxidados de cobre.

Adicionalmente, en este trabajo se discute la cinética de las reacciones de sulfurización y lixiviación que son indicadores fundamentales de la factibilidad técnica de producción de cobre por este nuevo método.

Palabras Clave: Metalurgia extractiva. hidrometalurgia, tecnologías limpias, sulfuros de cobre.

Abstracts

The production of metallic copper from copper sulfide concentrates, mainly chalcopyrite ($CuFeS_2$), is done by the conventional process of smelting-converting. However, actually the copper producing enterprises are facing serious difficulties to fulfill the environmental norms of growing strictness for the SO_2 emissions as the fuming of toxic metals mainly arsenic.

In this work, the results of the research done during the last years, is concerning with the development of an alternative method to treat chalcopyrite concentrates ($CuFeS_2$) with or without enargite (Cu_3AsS_4). The developed method consists basically of four stages: i). Chalcopyrite sulfurization, stage where the chalcopyrite is transformed in a mixture of covellite (CuS) and pyrite (FeS_2) by the roasting, with the presence of the elemental sulfur (sulfurization) in the range of 300 to 400 ^{o}C. It was found, that the chalcopyrite sulfurization is fast, while other sulfides as the enargite remains inert. ii). Selective leaching of the formed covellite, compound that is more reactive than chalcopyrite, which enhances the dissolution of copper from the sulfurous material, leaving the biggest part of iron and arsenic in the leaching residues. iii). Purification of the leaching solution and iv). Recovery of copper by electrowinning. The electrowinning of copper is a standard technology of widespread use in industry in the processing of copper oxides minerals.

Besides, in this work, the kinetics of the sulfurization and leaching are discussed, which are fundamental indicators of the technical feasibility of copper production by this new process.

Key works: Extractive metallurgy, hydrometallurgy, clean technologies, copper sulphides.

Resumo

A produção de cobre metálico a partir de concentrados de sulfetos de cobre, principalmente calcopirita ($CuFeS_2$), é realizada de forma convencional de fusão-conversão. No entanto, atualmente as empresas produtoras de cobre enfrentan sérias dificuldades para cumprir com normas ambientais de crescente severidade, tanto em relação às emissões de SO_2, como às de produtos voláteis de metais tóxicos, principalmente arsênico.

Neste trabalho são apresentados resultados de pesquisas realizadas nos últimos anos, focadas no desenvolvimento de um método alternativo para tratar concentrados de calcopirita ($CuFeS_2$), com ou sem conteúdo de enargita (Cu_3AsS_4). O método desenvolvido consiste essencialmente de quatro etapas: i) Sulfurização de calcopirita, etapa em que a calcopirita é transformada numa mistura de covelina (CuS) e pirita (FeS_2), mediante tostação em presença de enxofre elementar (sulfurização) na faixa de 300 a 400 °C. Determinou-se que a sulfurização de calcopirita é rápida, enquanto que outros sulfetos como a enargita permanecem inertes. ii) Lixiviação seletiva da covelina formada, composto que é bem mais reativo que a calcopirita, o qual facilita a dissolução do cobre desde o material sulfurado, deixando a maior parte do ferro e o arsênico nos resíduos de lixiviação. iii) Purificação da solução de lixiviação. iv) Recuperação do cobre por eletro-obtenção. A eletro-obtenção do cobre é uma tecnologia padrão de amplo uso industrial no processamento de minerais oxidados de cobre.

Adicionalmente, neste trabalho é discutida a cinética das reações de sulfurização e lixiviação que são indicadores fundamentais da viabilidade técnica da produção de cobre por este novo método.

Palavras- chave: Metalurgia extractiva, hidrometalúrgia, tecnologias limpas, sulfeto de cobre.

Introducción

Tradicionalmente, la producción de cobre a partir de sus minerales sulfurados (principalmente calcopirita) es por vía pirometalúrgica que involucra las etapas de fusión, conversión y refinación. Estos procesos son generalmente muy eficientes por las siguientes razones:

i. Usan los concentrados que tratan como combustible para calentar los reactores de fusión usando como oxidante el oxígeno barato del aire.

ii. Separan el material sin valor del concentrado, especialmente el hierro, como producto inerte listo para ser descartado (escoria).

iii. Convierten el SO_2 producido por la oxidación de los sulfuros en ácido sulfúrico, que es un subproducto rentable en algunos casos.

iv. Finalmente, tienen una recuperación del metal cercana al 100%.

Sin embargo, al presente, las empresas productoras de cobre por esta tecnología enfrentan crecientes restricciones en las emisiones de gas SO_2 y compuestos tóxicos en los polvos de fundición. A pesar de que las fundiciones han realizado grandes avances en la captura del SO_2 contenido en los gases y su transformación a ácido sulfúrico,[1,2] la producción de cobre desde concentrados calcopiríticos por fusión-conversión presenta todavía problemas serios de contaminación ambiental. Los mayores problemas se relacionan con la etapa de conversión, donde la captura de SO_2 no es completa debido a la naturaleza discontinua de este proceso, que genera fuentes de emisión difíciles de controlar como son los puntos de sangrado y transporte de sulfuros metálicos fundidos, emisiones fugitivas de campanas, etc. Como consecuencia, al presente, las fundiciones que usan la tecnología de fusión-conversión en reactores Peirce-Smith tienen dificultades para cumplir con las normas ambientales sobre emisiones de SO_2 a la atmósfera.

A la situación anterior, se suma también el problema grave de la creciente presencia de arsénico en los concentrados. La tecnología convencional de fusión-conversión no es apropiada para tratar minerales que contienen arsénico, porque los minerales de arsénico reaccionan o se descomponen muy fácilmente formando sulfuros y óxidos que tienen presiones de vapor altas a temperaturas relativamente bajas, por lo tanto, la mayor parte del arsénico pasa junto con el SO_2 a la fase gaseosa y una fracción importante termina contaminando la atmósfera con los gases no tratados y emisiones fugitivas.[3] Aunque se han estudiado diversas alternativas, como incluir una etapa de eliminación del arsénico por volatilización previa a la fusión[4], en la actualidad el tratamiento de concentrados calcopiríticos con contenidos de arsénico constituye un problema no resuelto.

Por otro lado, la vía hidrometalúrgica ha sido considerada por muchos años como una alternativa viable y menos contaminante que la pirometalúrgica para procesar concentrados de cobre. Sin embargo, la lixiviación directa de los concentrados calcopiríticos presenta problemas relacionados con la baja cinética de disolución de la calcopirita [5,6] y también problemas relacionados con la precipitación y descarte de gran cantidad de hierro que se disuelve junto con el cobre.

En relación al descarte del hierro, además de la carga económica que impone a los procesos, las grandes cantidades de precipitados de hierro que se producen en la lixiviación directa de calcopirita tienen un alto potencial de contaminación ambiental.[7,8]

Por lo expuesto, los procesos hidrometalúrgicos de lixiviación de concentrados de calcopirita han alcanzado una limitada

aplicación industrial. El ejemplo más significativo es el reciente proceso de la mina Baghdad (Phelps Dodge) en Arizona, USA; que lixivia un concentrado de calcopirita por oxidación total a presión. Sin embargo, las soluciones obtenidas en este proceso de lixiviación no se tratan separadamente, sino que se combinan con las de una operación de lixiviación en pilas donde se aprovecha el ácido sulfúrico generado en la lixiviación a presión.[9]

Por otro lado, la disolución de los sulfuros secundarios de cobre, como calcocina y covelina, es mucho más rápida que la disolución de calcopirita. Por esta razón, la lixiviación de menas de sulfuros secundarios es una práctica común en la industria, mediante técnicas como la lixiviación bacterial en pilas para material triturado[10,11] o lixiviación a presión para material molido fino.[12]

Esto significa que un tratamiento que cambie la mineralogía de la calcopirita para convertirla en sulfuros simples de cobre y hierro facilitaría mucho su tratamiento por lixiviación.

Considerando lo anterior, en este trabajo se discuten los resultados de investigaciones efectuadas en los últimos años por el grupo de trabajo, relacionadas al desarrollo de un proceso integral de tratamiento de concentrados calcopiriticos, como una alternativa al proceso pirometalúrgico de fusión-conversión.

El proceso consiste fundamentalmente de las siguientes etapas:

1. Tostación sulfurizante (sulfurización) del concentrado de calcopirita con azufre elemental.
2. Lixiviación selectiva del cobre desde el concentrado sulfurizado (calcina)
3. Purificación de la solución de lixiviación
4. Electro-obtención del cobre desde la solución purificada.

Resultados y Discusiones

1. Sulfurización del concentrado con azufre elemental

En esta primera etapa se contacta el concentrado de calcopirita con azufre elemental, bajo condiciones de temperatura y presión controladas con el objeto de transformar químicamente la calcopirita en sulfuros simples de cobre y hierro.

En los estudios básicos realizados por Padilla et al.[13-14] sobre el proceso de sulfurización de calcopirita, se determinó que en el rango de temperatura de 300 a 400 °C, es posible transformar completamente la calcopirita en covelina y pirita según la siguiente reacción:

$$CuFeS_2 + S = CuS + FeS_2 \quad (1)$$

También se determinó que si la sulfurización se realiza a temperaturas mayores a 400 °C, los productos de reacción son idaita y pirita según:

$$5CuFeS_2 + 4\,S = Cu_5FeS_4 + 4\,FeS_2 \quad (2)$$

Esta última reacción (2) es menos deseable que la reacción (1), ya que el cobre permanece como un sulfuro mixto aunque con menos hierro que la calcopirita original.

Los resultados de análisis por rayos X de los productos de sulfurización, que se muestran en la figura 1, ilustran la formación de covelina y pirita a 400 °C, e idaita y pirita a 450 °C.

La morfología de los productos de reacción se ilustra en la figura 2, donde se puede apreciar la formación de dos fases separadas de covelina y pirita. La mayor parte de la covelina se encuentra formando la capa externa de las partículas, mientras que la pirita permanece en el centro. Esto significa que en un proceso de lixiviación de mineral sulfurizado sería posible disolver con mucha facilidad el sulfuro de cobre con poca disolución de sulfuro de hierro.

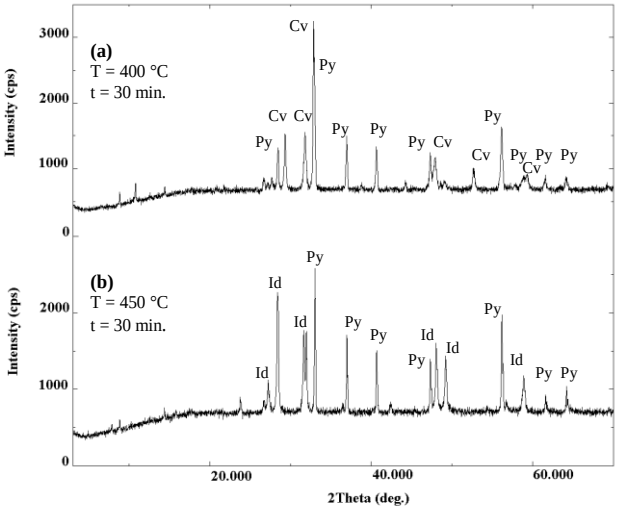
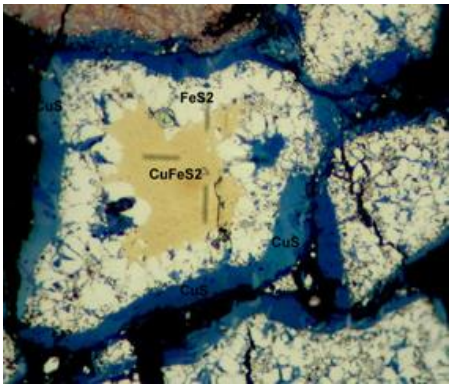
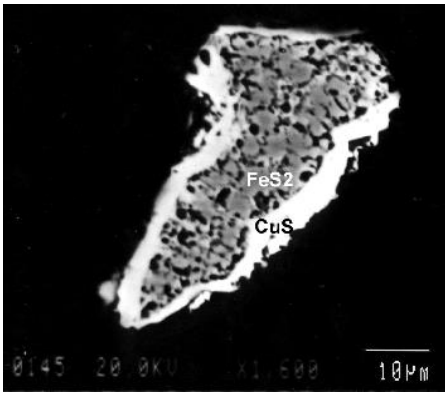


Figura 1. Difracción de rayos – X de calcopirita sulfurizada con azufre elemental. (a) 400°C y (b) 450 °C. Cp = $CuFeS_2$; Py = FeS_2; Cv = CuS.

Las pruebas experimentales mostraron que la sulfurización de calcopirita, reacción (1), es rápida en el rango de temperatura de 350 a 400 °C. A 400 °C la sulfurización se completa en menos de 30 minutos y no se observa el período de inducción que caracteriza la reacción a menores temperaturas. Esto se ilustra en la figura 3, que muestra datos de sulfurización de calcopirita pura en el rango 325-400 °C.



(a)



(b)

Figura 2. (a) Imagen de microscopio óptico 400X de calcopirita parcialmente sulfurizada a 375°C. (b) Imagen composicional BEI (Backscattered Electron Image) de una partícula totalmente sulfurizada a 350 °C.

El análisis de los datos experimentales mostró que si se toma en consideración la existencia de un período de inducción, la cinética de la sulfurización de calcopirita ajusta bien el modelo del núcleo recesivo para una esfera con control por reacción química. La expresión cinética integrada es:

$$1-(1-X)^{1/3} = \frac{k}{d_0}(t-t_0) \qquad \textbf{(3)}$$

Donde X es la fracción reaccionada, d_0 es el diámetro original de la partícula, t_0 el tiempo de inducción y k es la constante cinética de la reacción química superficial que ocurre en la interfase $CuFeS_2$-FeS_2.

La figura 4, presenta un gráfico de $1-(1-X)^{1/3}$ versus $(t-t_0)$ para partículas -75+53 µm que muestra una excelente dependencia lineal de acuerdo a ecuación (3) a todas las temperaturas experimentales. Las constantes cinéticas, k, obtenidas de las pendientes de la figura 4 se utilizaron para determinar un gráfico de Arrhenius que se ilustra de la figura 5. La energía de activación calculada de la pendiente de la recta fue de 98.4 kJ/mol.

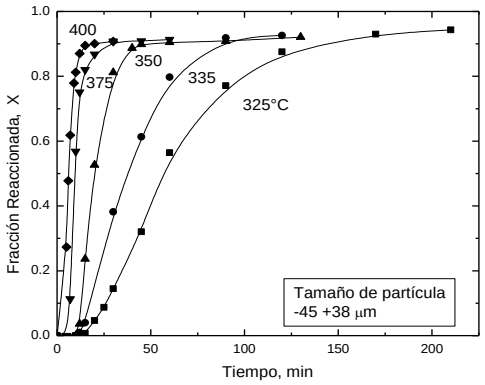


Figura 3. Efecto de la temperatura y tiempo en la sulfurización de calcopirita con azufre elemental.

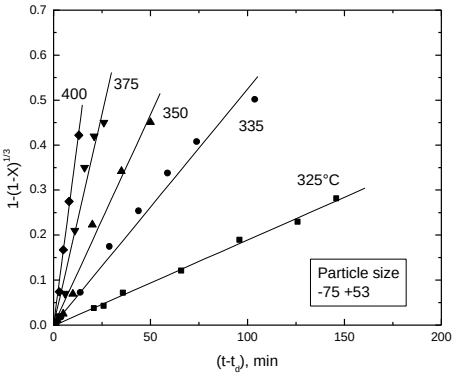


Figura 4. Velocidad de sulfurización de un concentrado de calcopirita con tamaño de partícula -75+ 53 µm.

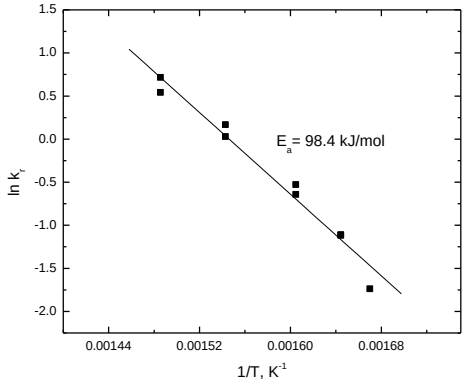


Figura 5. Gráfico de Arrhenius para la sulfurización de calcopirita.

En relación con la sulfurización de compuestos de arsénico presentes en el concentrado, se comprobó que la enargita no se sulfuriza ni tampoco se descompone térmicamente en las condiciones de sulfurización de la calcopirita.[15] Por lo

tanto, el proceso de sulfurización es un proceso efectivo para alterar la mineralogía de la calcopirita sin modificar la enargita.

2. Lixiviación de Concentrado Sulfurizado

La lixiviación del concentrado sulfurizado (mayoritariamente covelina y pirita), es crucial para este proceso, puesto que debe extraerse el cobre en forma rápida y selectiva, dejando la mayor parte del hierro y otras impurezas en los residuos de lixiviación.

En este punto, a continuación se presentan algunos resultados obtenidos en el estudio de lixiviación de calcopirita sulfurizada en medio H_2SO_4-NaCl-O_2 a presión ambiente.[16], que mostraron que es posible disolver selectivamente la covelina, dejando la mayor parte de la pirita en los residuos de lixiviación. La reacción principal que ocurre en este medio es:

$$CuS + ½O_2 + 2H^+ + Cl^- \rightarrow Cu^{2+} + S° + H_2O + Cl^- \qquad (4)$$

La presencia del ión cloruro en la solución de lixiviación acelera la velocidad de reacción con referencia a la disolución en medio sulfúrico puro, como se muestra en la figura 6. Este hecho ocurre principalmente porque en presencia de cloruro no se forma una capa coherente de azufre elemental sobre la superficie de las partículas y, por lo tanto, el azufre no retarda la velocidad de reacción. Se observa además en esta figura, que la cantidad de cloruro necesaria para lograr la máxima aceleración de la cinética es de 0.5 moles/litro (aproximadamente 13 gpl de cloruro).

La figura 7, muestra la disolución de cobre y hierro obtenida en la lixiviación de calcopirita sulfurizada con H_2SO_4-NaCl-O_2. Se puede apreciar en esta figura que la disolución de hierro es mucho menor que la disolución de cobre, es decir se puede lograr una buena selectividad cobre-hierro en este sistema de lixiviación.

Respecto al comportamiento del principal mineral de arsénico, la enargita, en este medio de lixiviación, se determinó experimentalmente [17] que la disolución de arsénico es muy baja, inferior al 3% en dos horas de lixiviación, para todas las condiciones experimentales estudiadas. Por lo tanto, si el concentrado de cobre contiene enargita, esta quedará mayoritariamente en los residuos de lixiviación.

El análisis de los datos experimentales mostró que la cinética de la reacción de disolución del CuS del concentrado sulfurizado ajusta un modelo cinético del núcleo recesivo modificado para tomar en cuenta que el CuS forma una capa externa de las partículas:

$$1-\left[1-0.45X\right]^{1/3} = \frac{k' V C_{O_2}}{r_0} \qquad (5)$$

Donde X es fracción de CuS reaccionada, V es el volumen molar del CuS, r_0 el radio inicial de las partículas y C_{O_2} es la concentración de oxígeno en la solución.

La figura 8, muestra un gráfico de $1-\left[1-0.45X\right]^{1/3}$ versus t para partículas -53+45 μm. Como se puede observar hay una buena correlación lineal entre la función de conversión y el tiempo. Los valores de las constantes cinéticas k' se determinaron de las pendientes de la figura 8 y se utilizaron para construir el gráfico de Arrhenius de la figura 9. De la pendiente de la recta se determinó un valor de 76 kJ/mol para la energía de activación.

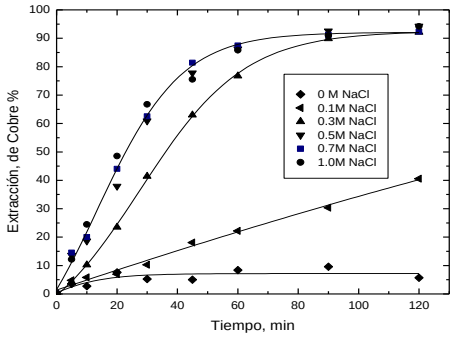


Figura 6. Efecto del ión cloruro en la extracción de cobre de calcopirita sulfurizada. Condiciones: 100 °C, 0.6M H_2SO_4, 0.6 l/min O_2, 600rpm.

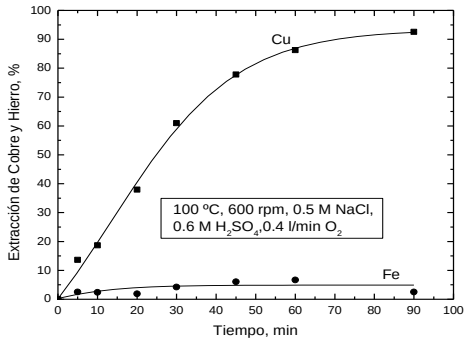


Figura 7. Extracción de cobre y hierro para lixiviación de calcopirita sulfurizada con H_2SO_4-NaCl-O_2 a 100 ºC

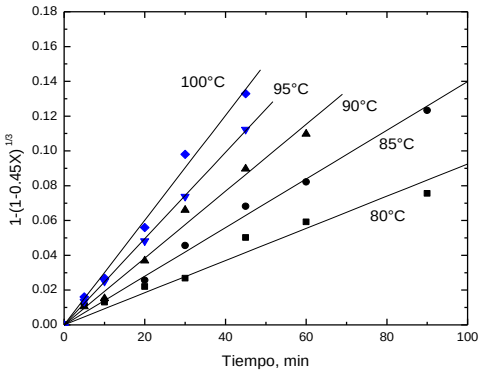


Figura 8. Relación lineal entre la función de conversión y el tiempo de lixiviación.

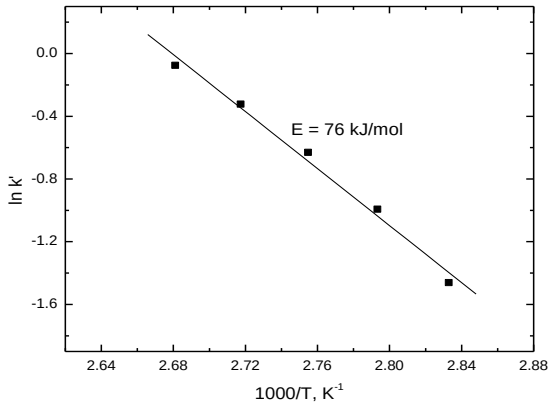


Figura 9. Gráfico de Arrhenius para la lixiviación de calcopirita sulfurizada.

3. Purificación de la solución de lixiviación

El objetivo de esta etapa del proceso es obtener una solución rica purificada que sea apropiada para alimentar el proceso de electro-obtención. El proceso más apropiado para purificar la solución obtenida por lixiviación del concentrado sulfurizado en medio H_2SO_4-NaCl-O_2 es la extracción por solventes (SX) del cobre desde la solución mediante extractantes del tipo hidroxioximas.

Este proceso permite extraer el cobre selectivamente desde la solución impura de lixiviación y transferirlo a una solución pura de ácido sulfúrico desde donde se puede recuperar el cobre por electrólisis obteniéndose cátodos de cobre puro de alto valor comercial.

Pruebas experimentales realizadas sobre extracción de cobre con hidroxioximas desde soluciones de sulfato-cloruro mostraron que el proceso es eficiente y que la presencia de cloruro en la solución no afecta la cinética de extracción del cobre[18]. La única complicación es que pequeñas cantidades de cloruro pasan a la fase orgánica, por lo que es necesario utilizar una etapa de lavado del orgánico previo a la etapa de re-extracción del cobre.

4. Electrodeposición

Esta etapa del proceso es tecnología convencional de amplio uso industrial, por lo que no se consideró ningún trabajo adicional.

5. Tratamiento de Concentrados de Calcopirita por Sulfurización-Lixiviación

En las figuras siguientes se muestran los diagramas de flujos correspondientes para el tratamiento de concentrados de calcopirita con y sin contenidos de enargita por medio de Sulfurización-Lixiviación-Extracción por solventes-Electro-obtención.

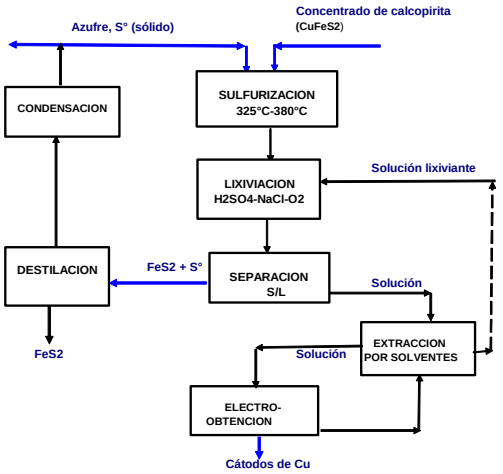


Figura 10. Diagrama de flujos conceptual del proceso de Sulfurización-Lixiviación-Extracción por solventes-Electro-obtención para tratar concentrados de calcopirita.

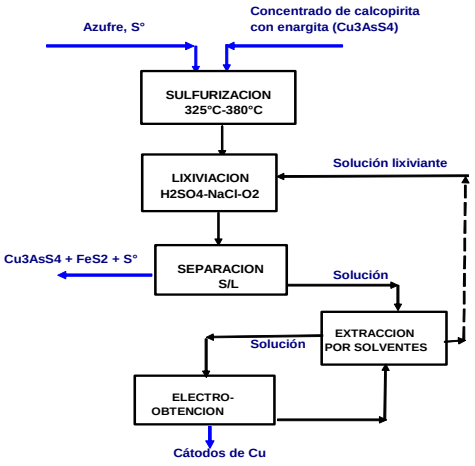


Figura 11. Sulfurización-Lixiviación-Extracción por solventes-Electro-obtención para tratar concentrados de calcopirita contaminados con enargita.

Conclusiones

- La sulfurización de calcopirita con azufre elemental seguido de la lixiviación del producto sulfurizado con H_2SO_4+NaCl-O_2 permite obtener cobre desde concentrados de calcopirita sin contaminación ambiental.
- La calcopirita reacciona rápidamente con azufre elemental en el rango de temperatura 325-400 °C produciendo covelita y pirita según:

$$CuFeS_2 + S = CuS + FeS_2$$

Los dos productos de la reacción forman capas separadas en las partículas sulfurizadas, la covelina forma una

capa externa y la pirita permanece en el interior de las partículas.

- La fase externa de covelina se disuelve rápidamente en soluciones de H_2SO_4-NaCl-O_2 según:

$$CuS + ½O_2 + 2H^+ + Cl^- \rightarrow Cu^{2+} + S° + H_2O + Cl^-$$

La presencia de cloruro hasta 0.5M acelera enormemente la cinética de la reacción de lixiviación del cobre. El hierro en cambio se disuelve muy poco y permanece en los residuos de lixiviación a la forma de pirita.

- La extracción por solventes con hidroxioximas es un método efectivo para purificar la solución de lixiviación permitiendo obtener soluciones puras de sulfato de cobre para recuperar en cobre como cátodos de alta pureza por electro-obtención.

- Las ventajas de este método son: i) tanto la reacción de sulfurización como la reacción de lixiviación del cobre tiene cinéticas muy rápidas, ii) el azufre de la calcopirita se transforma a azufre elemental y iii) el hierro se descarta a la forma de pirita.

Referencias

1. MUÑOZ, G. "Codelco-Chile's Corporate Decontamination Plan for its Smelters". En: SANCHEZ, M. A.; CASTRO, S. H., editores. *Clean Technology for the Copper Industry*. Concepción-Chile: University of Concepción, 1996, pp. 53-64.

2. LAGOS, G.; LEHUEDÉ, Miguel; ANDIA, M. "Analysis of the Decontamination Plans of the Smelters of: Chuquicamata, Hernán Videla Lira (Paipote), and Ventanas". En: SANCHEZ, M. A.; VERGARA, F.; CASTRO, S. H. editores. *Waste Treatment and Environmental Impact in The Mining Industry.* University of Concepción, 2000, pp. 217, 225.

3. WIERTZ, J. V.; ROZAS, I. "Technological Alternatives for the Reduction of Arsenic Emissions in Chilean Copper Smelters". En: SANCHEZ, M.; VERGARA, F.; CASTRO, S. H., editores. *Clean Technology for the Mining Industry*. Chile: University of Concepción, 1996, pp. 289-297.

4. FAN, Y.; PADILLA, R.; SANCHEZ, M.; WILKOMIRSKY. I. "Arsenic Removal from Copper Concentrate by Neutral and Oxidizing Roasting". En: SANCHEZ, M.; VERGARA, F.; CASTRO, S., editores. *Clean Technologies for the Copper Industry*. Chile: University of Concepción, 1996.

5. ATWOOD, G.E.; LIVINGSTON, R.W., "The Clear Process a Duval Corporation Development". *Erzmetal.* 33, pp. 251-255, 1980.

6. DALTOL, R.F.; DIAZ, G.; ZUNKEL, A.D. "The Cuprex Metal Extraction Process: Recovering Copper from Sulfide Ores", *J. Metals*. 43(8), pp. 51-56, 1991.

7. MONHEMIUS, A.J. "Hydrometallurgy – The Clean Solution for Metal Production?". En: *Clean Technologies for the Mining Industry*. Chile: University of Concepción, 1996, pp. 13-24.

8. ANTHONY, M.T.; FLETT, D.S. "Hydrometallurgy–An Environmental Sustainable Technology?", *Hydrometallurgy' 94*. Chapman & Hall, pp. 13-26, 1994.

9. WILMOT, J.; SMITH, J.; BREWER, R. "Start Up and Operation of the Phelps Dodge Concentrate Leach Facility at the Bagdag Mine". En: *Proceedings of the International Colloquium on Hydrometallurgical Processing of Copper Sulfides (Hydro-Sulfides 2004)*, Santiago, Chile: April 16-19, 2004, pp. 349-361.

10. CANELLO, R.; SCHNELL, H. "Piloting of the Bacterial Leaching Process at Quebrada Blanca". En: *Proceedings of the International Conference Copper 95-Cobre 95*, Vol 3, CIM, 1995, pp. 773-780.

11. MAYTA, P.; CHAVEZ, M.C.; GIRONAS, M.; ANDRADE, R. "El Abra: Aspectos Claves para una Operación Exitosa de Lixiviación". En: PENACHO, J., CASAS DE PRADA, J. M., editores. *Hydrocopper 2005*, J. Universidad de Chile, 2005, pp. 155-164.

12. RICHMOND, G. "The Mount Gordon Copper Process". *Hydro-Sulfides 2004*. University of Chile, pp. 75-88, 2004.

13. PADILLA, R.; RODRIGUEZ, M.; RUIZ, M. C. "Sulfidation of Chalcopyrite with Elemental Sulfur". *Metallurgical and Materials Transactions B.* vol 34B, pp.15-23, February 2003

14. PADILLA, R.; OLIVARES, E.; SOHN, H. Y.; RUIZ, M. C. "Kinetics of the Sulfidation of Chalcopyrite with Gaseous Sulfur". *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol 34B, February 2003, pp.61-89.

15. RODRIGUEZ, M. "Sulfurización de Calcopirita con Azufre Elemental". Memoria de Título, Ingeniero Civil Metalúrgico, Universidad de Concepción.

16. PADILLA, R.; ZAMBRANO, P.; RUIZ, M. C. "Leaching of Sulfidized Chalcopyrite with H_2SO_4-NaCl-O_2". *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol 34B, pp.153-159, April 2003.

17. PADILLA, R.; GIRÓN, D.; RUIZ, M. C. "Leaching of Enargite in H_2SO_4-NaCl-O_2 media", *Hydrometallurgy*, 80, pp. 272- 279, 2005.

18. NAVARRO, C. M. "Extracción de Cobre desde Medio Cloruro con Hydroxioximas", Tesis de Magíster, Universidad de Concepción, 2000.