

# Termodinámica de la estabilización del arsénico

**Luis Cervando Chambi Viraca**

Instituto de Investigaciones en Metalurgia y Materiales, IIMETMAT-UMSA  
vando\_vch@yahoo.es

**Ronandt Carballo Fernández**

Carrera de Ingeniería Metalúrgica-UMSA

**Evelyn Rocío Ticona Ortiz**

IIMETMAT-UMSA

## Resumen

En el presente trabajo se analiza la formación de arseniatos de hierro y de calcio. Se consideran las bases termodinámicas de formación de estos compuestos, y se estudia de forma experimental la estabilización del arsénico como arseniato.

Los resultados de las pruebas experimentales indican que la formación de arseniato de calcio desde los 600 °C, llega aproximadamente a valores del 65% y al 48% como arseniato férrico. Las variables estudiadas fueron: la razón molar de compuestos sintéticos, la temperatura y el flujo de gas nitrógeno. Las pruebas experimentales fueron realizadas a nivel de laboratorio en una termobalanza.

**Palabras clave:** Contaminación atmosférica, termogravimetría, arsénico, arseniato de calcio, arseniato férrico.

## Thermodynamics of stabilization of arsenic

### Abstract

In this paper, the formation of arsenates of iron and calcium is studied. The thermodynamic bases in the formation of these compounds are considered, and the stabilization of arsenic as arsenate is studied in a experimental way.

The experimental test results indicate that the formation of calcium arsenate from 600 °C reaches values of approximately 65% and 48% as ferric arsenate. The variables studied were the molar ratio of synthetic compounds, the temperature and flow of nitrogen gas. The experimental tests were carried out at a laboratory level in a thermobalance.

**Keywords:** Atmospheric pollution, termogravimetry, arsenic, calcium arsenate, ferric arsenate.

## Termodinâmica de estabilização de arsênio

### Resumo

Neste artigo se analisa a formação de arseniatos de ferro e cálcio. As bases termodinâmicas da formação destes compostos são consideradas, e se estuda experimentalmente a estabilização de arsênio como arseniato.

Os resultados dos ensaios experimentais indicam que a formação de arseniato de cálcio a partir de 600 °C atinge valores de aproximadamente 65% e 48%, como arseniato de ferro. As variáveis estudadas foram: a razão molar de compostos sintéticos, a temperatura e fluxo de gás nitrogênio. Os ensaios experimentais foram realizados num nível de laboratório numa termobalança.

**Palavras chave:** Contaminação atmosférica, termogravimetria, arsênio, arseniato de cálcio, arseniato de ferro.

## Introducción

El arsénico junto con el nitrógeno, fósforo, antimonio y bismuto pertenecen al grupo V de la Tabla Periódica de Mendeleev. Ambientalmente este grupo está considerado como un grupo peligroso por la formación de compuestos tóxicos, NOx, fosfaminas, arsenaminas, gases de antimonio y polvos de bismuto, los cuales producen graves enfermedades a las personas [1]. Según la Agencia Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer (IARC), el arsénico está clasificado en el grupo 1 de riesgo cancerígeno en los pulmones con un riesgo unitario de 0.004 (que supone una exposición de toda una vida a una concentración de 1 mg. por m<sup>3</sup> de aire) [2].

Por otra parte, el cambio en el comportamiento desde el estado no metálico al metálico, se debe principalmente al aumento de tamaño en los átomos, debido a su electronegatividad y según Sienko y Plane [3], es mucho más difícil arrancar electrones a los pequeños átomos de nitrógeno que a los átomos de bismuto cuyos átomos son más grandes.

Los minerales bolivianos por su característica compleja, traen en su composición cantidades de arsénico como arsenopirita FeAsS<sub>2</sub> o como sulfuro de arsénico As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. En el proceso de tostación, la separación del arsénico se efectúa oxidando los

sulfuros y según su valencia, pueden formar especies como As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, As<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, etc.

Un esquema de distribución de la eliminación de compuestos de arsénico en plantas metalúrgicas según Hesse [4], se muestra en la figura 1. Las cantidades de óxidos de arsénico en los gases de escape de hornos de tostación se muestran en la tabla 1.

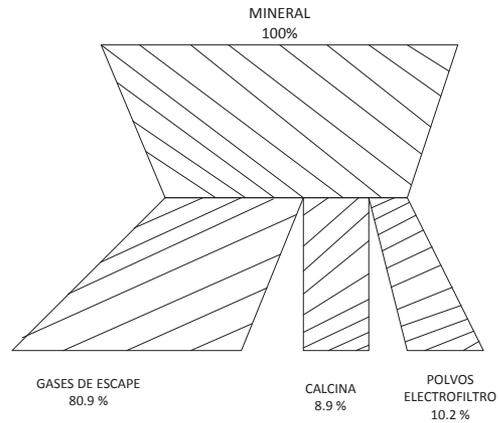


Figura 1. Distribución de arsénico en productos de la etapa de tostación.

Tabla 1. Gases y polvos de los hornos de tostación con flujo de 2,800 m<sup>3</sup>/h, (Giproniquel, [5]).

	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	SO <sub>2</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Polvos
% Volumen	7.4	11.0	0.2	1.25			
g/s					1.15	0.35	19.5 g/mm <sup>2</sup>

El año 1988, el Ministerio de Minería y Metalurgia de Bolivia solicitó a Berzelius Metallhuten GMBH Duisburg, realizar el trabajo de consultoría “Estudio de Optimización para la Empresa Metalúrgica Vinto”, consultora que estudió la remoción del arsénico de gases por dos alternativas: la vía hidrometalúrgica, mediante lavaderos (para formar ácido arsénico y precipitarlo como arseniato de calcio), y la vía pirometalúrgica con filtros de mangas de mayor capacidad y de tipo jet. Adicionalmente, esta consultora indicó que la inyección de polvo de cal en los conductos bajó la concentración del arsénico de los gases.

Debido a lo anterior, estudiar la estabilización de arsénico a temperaturas altas en la forma de los compuestos estables FeAsO<sub>4</sub>, Ca<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Ca(AsO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, es una alternativa que intenta resolver el problema del efecto del arsénico y se consideró estudiar los sistemas Ca-As-O y Fe-As-O

## Consideraciones termodinámicas Volatilización de arsénico

Los datos termodinámicos del arsénico y sus compuestos fueron informados por Barin et al. [6] y Lynch [7]. Éste último investigador, también Dittmer & Niemann (1982), Behrens & Rosenblatt (1972), analizaron la termodinámica del arsénico. Al respecto ha existido mucha imprecisión, motivo por el cual fueron publicados varios trabajos de investigación para sustentar la concordancia de la información termodinámica. Los datos termodinámicos se recopilan en la tabla 2

Con los datos de Lynch [7], se dibujó el diagrama mostrado en la figura 2.

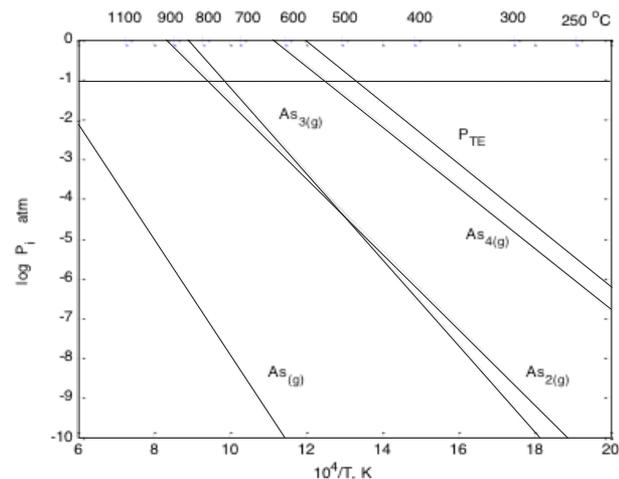


Figura 2. Presiones de vapor de As y presión total efectiva.

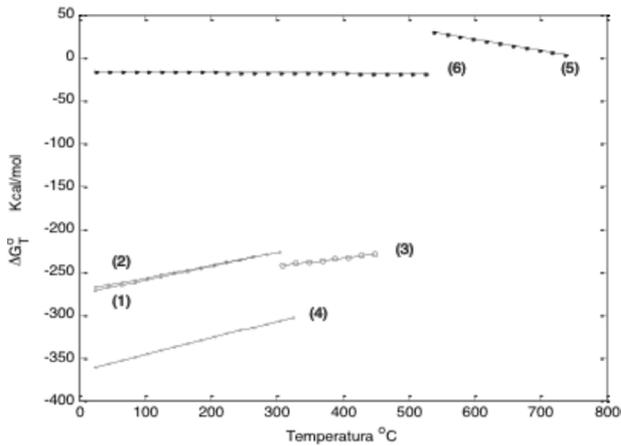
En la figura anterior, se observa que el polímero As<sub>4</sub>, alcanza una presión de vapor igual a una atmósfera a 610 °C (10<sup>4</sup>/T = 11.32), los polímeros As<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>, y As(g), volatilizan después del As<sub>4</sub> y la presión total efectiva indica que el arsénico volatiliza a 560 °C.

**Tabla 2.** Energías libres para las especies de óxidos de arsénico, según Lynch [7].

Reacción	$\Delta G^{\circ}_T$ (cal/mol)	$K_{600^{\circ}\text{C}}$	
$4\text{As}_{(s)} + 3\text{O}_{2(g)} = 2\text{As}_2\text{O}_3(s, a) *$	$-320,117.6 + 162.8 T$	$3.65 \times 10^{44}$	(1)
$4\text{As}_{(s)} + 3\text{O}_{2(g)} = 2\text{As}_2\text{O}_3(s, c) *$	$-312,350.7 + 147.6 T$	$8.58 \times 10^{45}$	(2)
$4\text{As}_{(s)} + 3\text{O}_{2(g)} = 2\text{As}_2\text{O}_3(l)$	$-296,431.6 + 92.7 T$	$8.81 \times 10^{52}$	(3)
$4\text{As}_{(s)} + 5\text{O}_{2(g)} = 2\text{As}_2\text{O}_5(s)$	$-419,294.0 + 194.8 T$	$2.53 \times 10^{62}$	(4)
$2\text{As}_2\text{O}_5(s) = \text{As}_4\text{O}_6(g) + 2\text{O}_{2(g)}$	$138,841.1 - 134.4 T$	$4.17 \times 10^{-6}$	(5)
$\text{As}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{AsO}(g)$	$-13,972.5 - 6.4 T$	$7.79 \times 10^4$	(6)
$\text{As}_4\text{O}_6(g) + 6\text{CaO} + 2\text{O}_{2(g)} = 2\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$	$-377,807 + 137.33 T$	$3.69 \times 10^{64}$	(7)
$\text{As}_4\text{O}_6(g) + 2\text{CaO} = 2\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2$	$-135,033 + 41.08 T$	$6.70 \times 10^{24}$	(8)
$2\text{AsO}(g) + 3\text{CaO} + 1.5\text{O}_{2(g)} = \text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$	$-437,804 + 189.64 T$	$1.42 \times 10^{68}$	(9)
$\text{As}_4\text{O}_6(g) + 2\text{CaO} + 2\text{O}_{2(g)} = 2\text{Ca}(\text{AsO}_3)_2$	$-27,706 + 152.24 T$	$2.79 \times 10^{-27}$	(10)
$\text{As}_4\text{O}_6(g) + 4\text{CaO} + 2\text{O}_{2(g)} = 2\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7$	$-339,925 + 152.82 T$	$5.01 \times 10^{51}$	(11)
$\text{As}_{4(g)} + 8\text{Fe} = 4\text{Fe}_2\text{As}$	$-38,517 - 14.62 T$	$6.91 \times 10^{12}$	(12)
$\text{As}_{4(g)} + 4\text{Fe} = 4\text{FeAs}$	$-50,753 + 4.12 T$	$6.41 \times 10^{11}$	(13)
$\text{As}_{4(g)} + 2\text{Fe} = 2\text{FeAs}_2$	$-54,799 + 23.192 T$	$4.47 \times 10^8$	(14)
$\text{As}_{4(g)} + 3\text{O}_{2(g)} = \text{As}_4\text{O}_6(g)$	$-314,713 + 97.854 T$	$2.56 \times 10^{57}$	(15)
$2\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{As}_4\text{O}_6(g) + 2\text{O}_{2(g)} = 4\text{FeAsO}_4$	$-119,825 + 74.173 T$	$6.14 \times 10^{12}$	(16)
$4\text{Fe} + \text{As}_{4(g)} + 8\text{O}_{2(g)} = 4\text{FeAsO}_4$	$-821,978 + 294.11 T$	$1.96 \times 10^{146}$	(17)
$4\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{As}_4\text{O}_6(g) + 7\text{O}_{2(g)} = 12\text{FeAsO}_4$	$-478,715 + 289.76 T$	$3.34 \times 10^{56}$	(18)

\* a, arsenolita; c, claudetita

## Volatilización de óxidos de arsénico

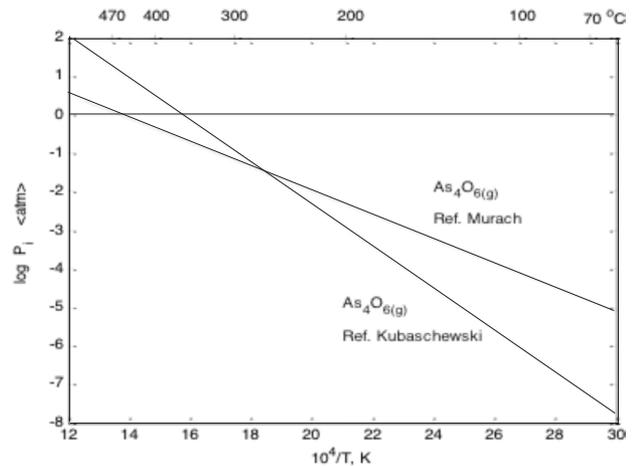

**Figura 3.** Energías libres de Gibbs para óxidos de arsénico, con datos de Lynch [7].

Con referencia a los datos termodinámicos de los óxidos de arsénico, la incertidumbre es aún mayor debido a que no hay acuerdo con respecto a la cantidad de especies oxidadas de arsénico. Según Lynch [7], se identificaron las especies  $\text{AsO}$ ,  $\text{As}_4\text{O}_6$ ,  $\text{As}_4\text{O}_5$ ,  $\text{As}_4\text{O}_4$ ,  $\text{As}_3\text{O}_4$ ,  $\text{As}_4\text{O}_{10}$ , y  $\text{AsO}_2$ ; este autor también consideró la termoquímica de  $\text{As}_2\text{O}_3$  (arsenolita),  $\text{As}_2\text{O}_3$  (claudetita),  $\text{As}_4\text{O}_5(s)$  y  $\text{As}_4\text{O}_6(g)$ . La arsenolita es el óxido de arsénico más común respecto a la claudetita, porque es estable en un amplio rango de temperaturas. Estas reacciones y sus energías libres de Gibbs fueron presentadas en la tabla 2, en base a las cuales se graficó el diagrama de energías libres de la figura 3.

Otro aspecto que se debe considerar, es la presión de vapor de  $\text{As}_4\text{O}_6(g)$ , cuyas ecuaciones (19 y 20), fueron tomadas de distintas fuentes. El diagrama de presiones se muestra en la figura 4.

$$\text{Murach: } \log P = -\frac{3130}{T(K)} + 7.16 \quad (\text{mm Hg}), \quad (19)$$

$$\text{Kuwachevski: } \log P = -\frac{5452}{T(K)} + 11.468 \quad (\text{mm Hg}), \quad (20)$$

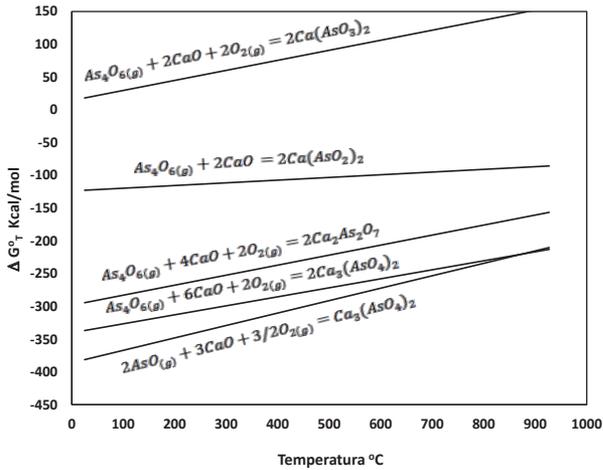

**Figura 4.** Presión de vapor de  $\text{As}_4\text{O}_6(g)$ , con datos de distintas referencias.

La figura 4, muestra la volatilización de  $\text{As}_4\text{O}_6(g)$ , que alcanza la presión de vapor de 1 atm a 462 °C, según Murach; y 366 °C de acuerdo a Kubaschewski et al. [9]. Esta información revela la discordancia de los datos termodinámicos. Sin embargo

presenta una mayor volatilidad respecto a las especies  $As_4(g)$ ,  $As_3(g)$ ,  $As_2(g)$  y  $As(g)$ , indicadas en la figura 2.

### Estabilización de arsénico con óxido de calcio

Para la termodinámica del sistema Ca-As-O, se tomaron los datos de Lynch [7] y Roine, et al. [10], indicados en la tabla 2.

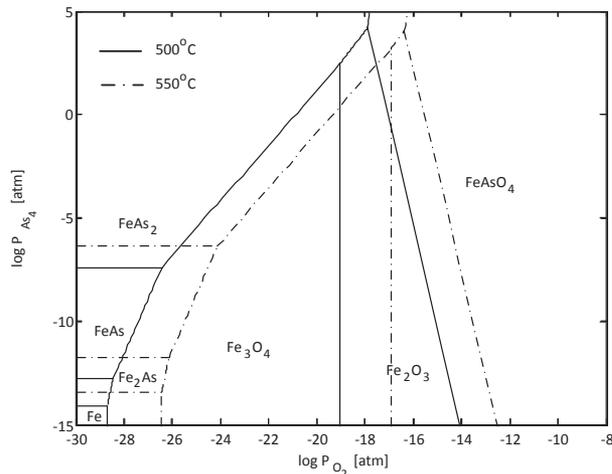


**Figura 5.** Diagrama de energías libres de Gibbs para el sistema Ca-As-O.

El diagrama de energías libres de Gibbs de la figura 5, muestra la estabilidad de los compuestos  $Ca_3(AsO_4)_2$ ,  $Ca(AsO_2)_2$  y  $Ca_2As_2O_7$ , con energías libres de Gibbs muy negativas, lo que implica constantes de equilibrio muy grandes a 600 °C.

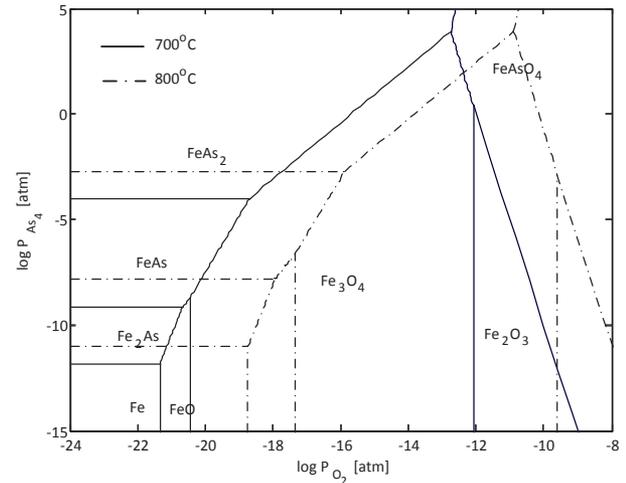
### Estabilización de arsénico con hierro

Para los diagramas de Kellogg mostrados en las figuras 6 y 7, se consideraron los datos termodinámicos de Lynch [7], Kubaschewski et al. [10] y Skeaff [11], de la tabla 2.



**Figura 6.** Diagrama de Kellogg para el sistema Fe-As-O a 500 y 550 °C.

Al analizar la figura 6, se observa que las fases más significativas son:  $FeAs_2$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $Fe_2O_3$  y  $FeAsO_4$ , con áreas de predominancia significativas; esto indicaría que a temperaturas en el orden de 500 a 550 °C, la formación de arseniato férrico provendrá de considerar las especies  $Fe_2O_3$  y  $As_4O_6(g)$  mediante la reacción (16) de la tabla 2.



**Figura 7.** Diagrama de Kellogg del sistema Fe-As-O a 700 y 800 °C.

En el diagrama de la figura 7, se observa la aparición de la fase FeO, estable desde una temperatura aproximada de 568 °C. La línea mono variante  $Fe_3O_4 - Fe_2O_3$  se desplaza a la derecha del punto invariante  $FeAs_2 - Fe_3O_4 - FeAsO_4$ ; lo anterior indica que la formación de  $FeAsO_4$  proviene de considerar los sistemas  $Fe_2O_3 - As_4O_6$  y  $Fe_3O_4 - As_4O_6$  mediante las reacciones (16) y (18) de la tabla 2. Lo anterior también fue estudiado por Skeaff [11].

### Otros estudios

- En los últimos años fueron realizados varios trabajos de investigación referente al tratamiento de arsénico, entre ellos podemos mencionar:
  - Hydrometallurgical formation of iron-arsenic compounds (Tahija and Haung, [12]).
  - Oxidation of As (III) to As (V) in aqueous solution (Tozawa and Nishimura, [13]).
  - Minor element control by flue dust treatment in copper smelting (Parra and Parada, [14]).
  - Lixiviación de concentrados Pb/Ag con alto contenido de As/Sb (Azn̄ero et al., [15]).
  - The solubility of metal arsenates (Robins, [16]).
  - Estudio básico de producción vía hidrometalúrgica de trióxido de arsénico a partir de los polvos arsenicales de la Empresa Metalúrgica Vinto (Mamani, [17]).

Fisicoquímica de formación de  $\text{FeAsO}_4$  mediante reacciones heterogéneas sólido-gas a alta temperatura (Balladares, [18]).

Estudio termodinámico y experimental para un método directo de fijación de arsénico con formación de  $\text{FeAsO}_4$ , (Wilkomirsky et al., [19]).

## Trabajo experimental

### Materiales

En los experimentos se utilizaron trióxido de arsénico en polvo fino ( $15 \mu\text{m}$ ), con una pureza del 99% de  $\text{As}_2\text{O}_3$ , adquirido de Sigma Aldrich (Life Science) y carbonato de calcio de grado para análisis (Merck Chemicals), con una composición aproximada del 98.5%. Este material se descompuso a  $920^\circ\text{C}$  para obtener el óxido de calcio usado en las pruebas experimentales. Fue necesario realizar un estudio por difracción de Rayos X para corroborar el óxido de calcio formado. Los reactivos  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Fe; y  $\text{As}_2\text{O}_3$  también se estudiaron por difracción de Rayos X. Inicialmente se determinó la humedad de los reactivos.

### Procedimiento experimental

Para el estudio del proceso de estabilización de compuestos de arsénico, se configuró un equipo termogravimétrico (TGA) que estaba compuesto de un horno tubular Thermo Scientific Lindberg BluM, instalado en forma vertical y sostenido por una estructura metálica. En el horno se usó un tubo de alúmina que tenía instalada una termocupla de tipo K. En la parte superior de la estructura, se colocó una balanza electrónica de la marca Ohaus situada a 30 cm por encima del horno. Se usó un computador en el cual fueron instalados los programas Winwedge y Scanlik para el manejo de la información de variaciones de peso y temperatura. Esta información, de acuerdo a los protocolos respectivos de cada equipo, se pudo exportar a una planilla del Excel para ser tabulada y analizada.

Cuando el horno se encontraba a la temperatura programada y estabilizada, se iniciaban los experimentos. El tiempo de prueba fue establecido en 40 min, y dependía del tipo de prueba a realizarse. La información adquirida por el computador se registraba cada 5 segundos, la cantidad de datos por prueba fue 600 a 1,800 lecturas en un experimento típico. Al final de la prueba, se extraía la muestra rápidamente para almacenar en un desecador hasta el momento de la pesada final, algunas muestras fueron destinadas a difracción y fluorescencia de Rayos X para la identificación de las especies formadas y el correspondiente análisis de resultados.

## Resultados y discusión

### Volatilización del trióxido de arsénico

Las pruebas de volatilización del trióxido de arsénico tienen la finalidad de determinar el tiempo de reacción a diferentes temperaturas. Los resultados se muestran en la figura 8.

Las pruebas anteriores fueron realizadas en condiciones isotérmicas y los resultados muestran que el trióxido de

arsénico volatiliza en forma lenta desde  $250^\circ\text{C}$ . A  $500^\circ\text{C}$ , la máxima volatilización se produce en 250 segundos aproximadamente. Cuando la temperatura se eleva a  $600$ ,  $700$  y  $800^\circ\text{C}$ , la máxima volatilización se realiza en tiempos menores a 140 segundos.

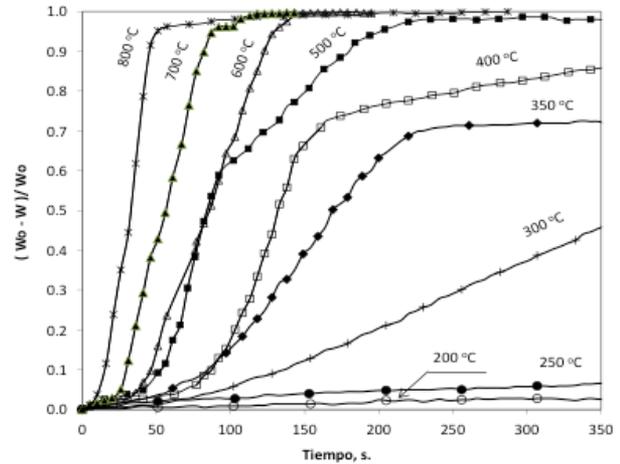


Figura 8. Volatilización de  $\text{As}_2\text{O}_3$  sin flujo de nitrógeno, en condición isotérmica.

También fueron realizadas pruebas en condiciones no isotérmicas con la finalidad de precisar la temperatura a la cual volatiliza el  $\text{As}_2\text{O}_3$ , estos resultados se muestran en la figura 9.

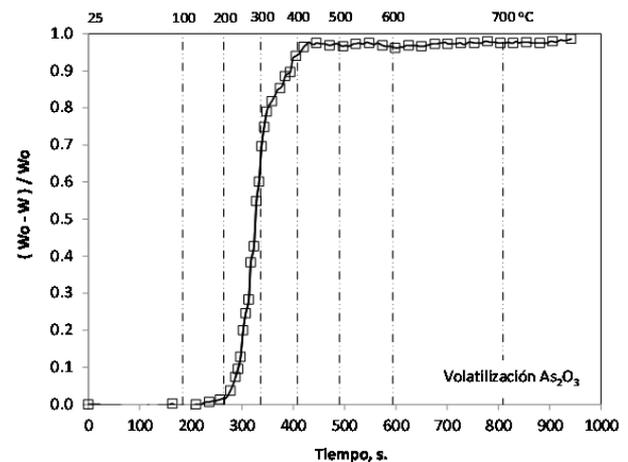


Figura 9. Volatilización de  $\text{As}_2\text{O}_3$  sin flujo de nitrógeno, en condición no isotérmica.

La figura anterior indica que la volatilización del trióxido de arsénico comienza a  $250^\circ\text{C}$  y termina a  $450^\circ\text{C}$ . A esta temperatura la volatilización alcanza hasta valores del 98%, la diferencia del 2% registrado correspondería a impurezas y humedad del trióxido de arsénico. Estos resultados están de acuerdo con la termodinámica y la ecuación (19) propuesta por Murach, la cual se ajustaría a la volatilización del 98% del trióxido de arsénico. Sin embargo, la ecuación (20) propuesta por Kubaschewski et al. [9], no está muy alejada de los resultados experimentales obteniéndose un ajuste con las pruebas experimentales del 90% aproximadamente.

## Efecto del flujo de nitrógeno en la volatilización del trióxido de arsénico.

Fue necesario analizar la volatilización del trióxido de arsénico con un flujo de nitrógeno, la que fue comparada con la volatilización sin flujo de nitrógeno para observar el efecto y comportamiento del  $As_2O_3$ . Los resultados se muestran en la figura 10.

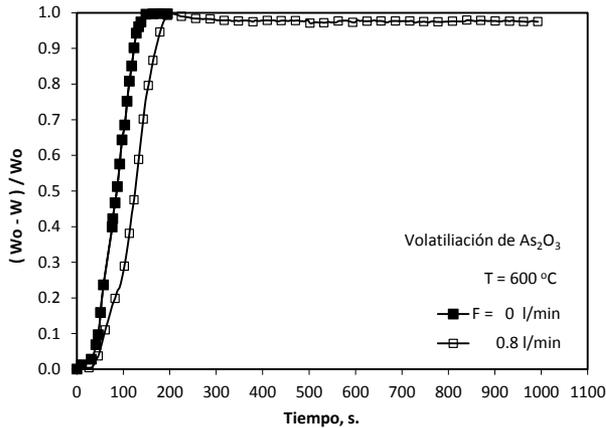


Figura 10. Volatilización de  $As_2O_3$  con distintos flujo de nitrógeno a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ .

Los resultados obtenidos, muestran el efecto del flujo de nitrógeno en la volatilización del trióxido de arsénico y dicen que solo se manifiesta en el tiempo de reacción alcanzando fracciones de peso próximos a cuando se trabajó sin flujo de nitrógeno.

## Formación de compuestos del sistema Ca-As-O

En base a la termodinámica del sistema Ca-As-O fueron realizadas las pruebas experimentales considerando las reacciones (7) y (8). Los resultados se graficaron en las figuras 11 y 12.

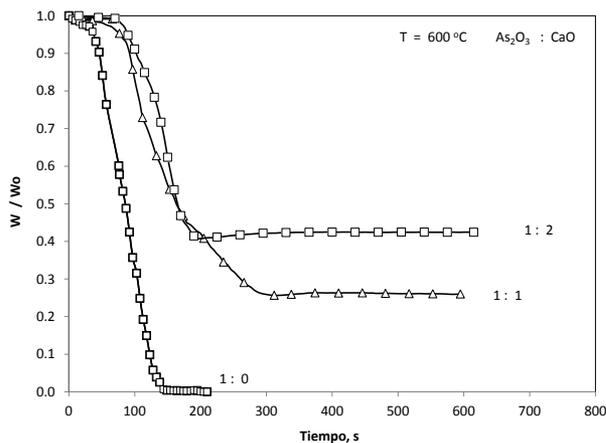


Figura 11. Formación de compuestos del sistema  $As_2O_3$ -CaO a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ .

La figura 11, muestra los resultados de la fracción de pérdida de peso a distintas razones molares e indican que el  $As_2O_3$  ha reaccionado con CaO hasta un 40% a razón molar 1:2.

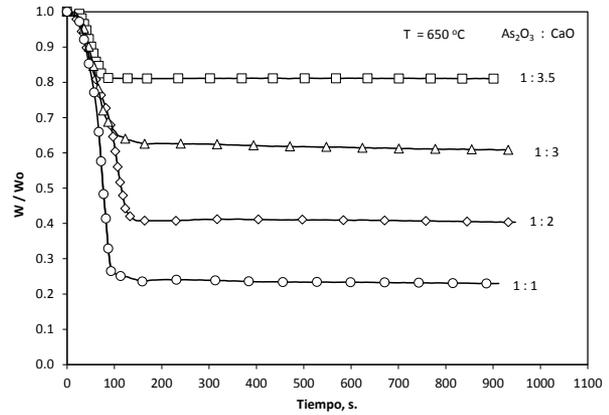


Figura 12. Formación de compuestos del sistema  $As_2O_3$ -CaO a  $650\text{ }^\circ\text{C}$ .

Los resultados de las pruebas a  $650\text{ }^\circ\text{C}$  de la figura 12, muestran que a una razón molar 1:1, la cantidad de trióxido de arsénico que ha reaccionado con el óxido de calcio es del 23%, éste valor se incrementa al 63% cuando la prueba fue realizada a razón molar 1:3, y cuando la cantidad molar de CaO es mayor a 1:3, los resultados alcanzan hasta el 81%. Estos resultados se respaldan con los estudios de difracción y fluorescencia de Rayos X.

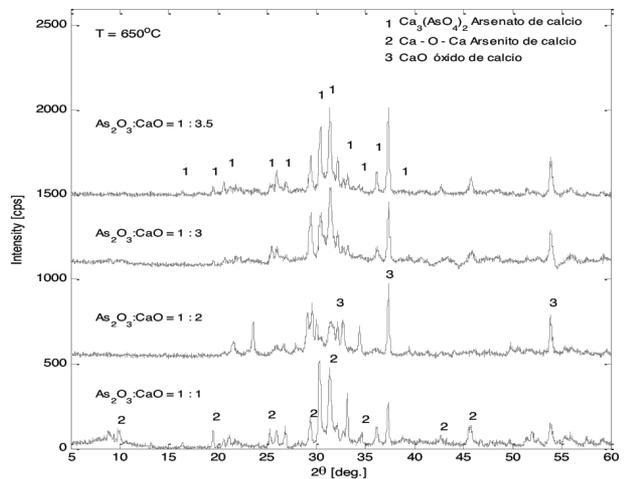
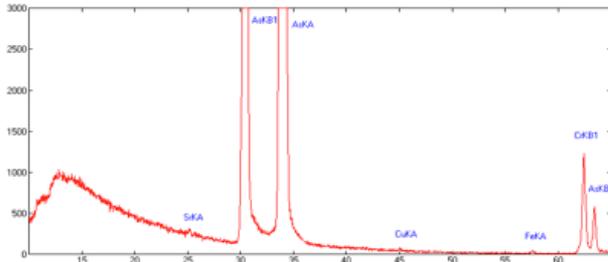


Figura 13. Espectro DRX a  $650\text{ }^\circ\text{C}$  de pruebas termogravimétricas, sistema  $As_2O_3$ -CaO.

La figura 13, muestra diferentes pruebas de difracción de Rayos X que corresponden a las pruebas termogravimétricas realizadas a  $650\text{ }^\circ\text{C}$ . Se observa la formación de arseniato de calcio con líneas de difracción claramente definidas a las razones molares estudiadas, también se observa la formación de arsenito de calcio cuando la razón molar es de 1:1. Estas líneas de difracción disminuyen de intensidad cuando se incrementa la cantidad molar de CaO, este efecto se debe a

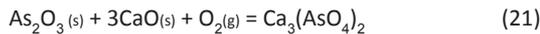
que mayor cantidad de óxido de calcio reacciona con el  $As_2O_3$  para formar  $Ca_3(AsO_4)_2$ . También se muestran líneas de difracción correspondientes al reactivo óxido de calcio sin reaccionar, no se observa  $Ca(OH)_2$ , lo que quiere decir que estos compuestos formados no se hidratan.



**Figura 14.** Espectro de fluorescencia de Rayos X, a 700 °C de pruebas termogravimétricas, sistema  $As_2O_3$ - CaO con  $F_{O_2} = 0.8$  l/min

El espectro de la figura 14, valida los resultados conseguidos en la termobalanza al mostrar las líneas de fluorescencia del sistema Ca-As-O.

Los resultados anteriores indican que la reacción (21) fue la que procedió para la formación de arseniato de calcio:



Esta reacción determinada experimentalmente está apoyada por la termodinámica analizada en los diagramas de la figura 5.

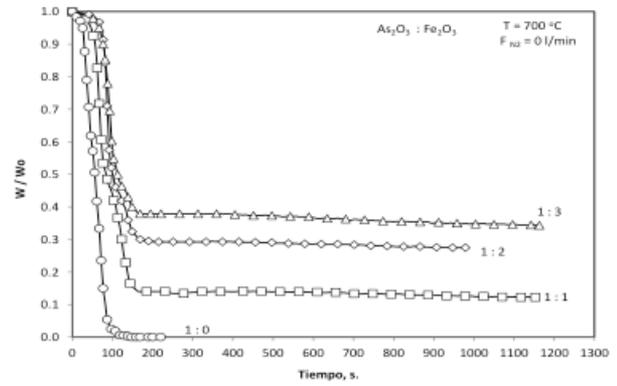
También se puede afirmar que ocurre la formación de arsenitos de calcio y que puede estar regida por la reacción (8). No fue identificada la formación de otros arseniatos en las pruebas de laboratorio; sin embargo, en trabajos a mayor escala la formación de otros arseniatos puede ser posible.

### Formación de compuestos del sistema Fe-As-O

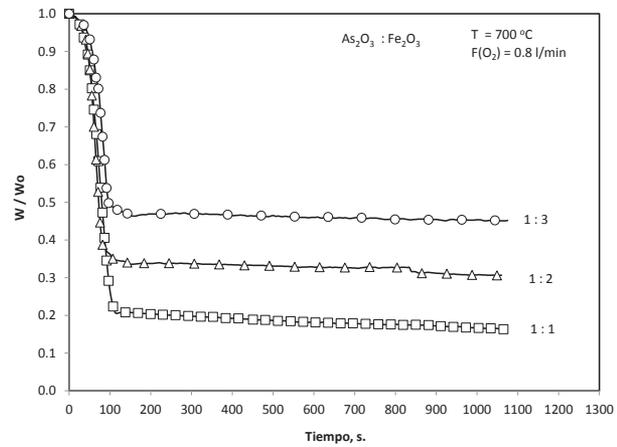
La serie de pruebas correspondientes a este sistema fueron desarrollados en dos modalidades; pruebas sin flujo de nitrógeno ni de oxígeno y pruebas con flujo de oxígeno. Para esta segunda serie de pruebas, el flujo de oxígeno utilizado fue de 0.8 l/min.

En la figura 15, los resultados de las pruebas realizados a la temperatura y razones molares indicadas, dicen que a mayor razón molar en la mezcla (mayor cantidad molar de  $Fe_2O_3$ ), la formación de compuestos del sistema Fe-As-O es mayor, alcanzando al 39% de reacción aproximadamente.

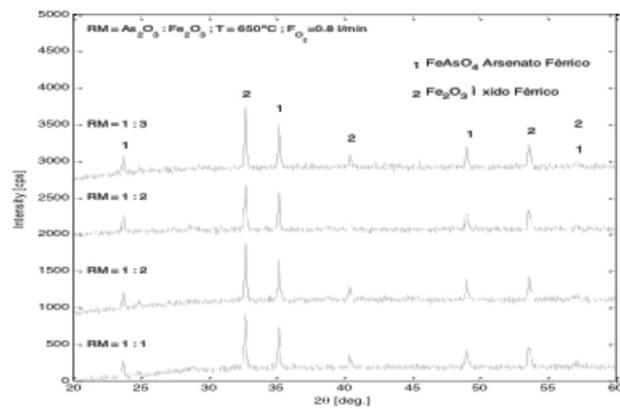
La figura 16, muestra los resultados de las pruebas realizados sin flujo de nitrógeno y con  $F_{O_2} = 0.8$  l/min, incrementando hasta el 48% aproximadamente la formación de compuestos del sistema Fe-As-O, cuando las pruebas fueron realizadas a 700 °C y razón molar 1 : 3 ( $As_2O_3:Fe_2O_3$ ).



**Figura 15.** Formación de compuestos del sistema  $As_2O_3$ - $Fe_2O_3$  a 700 °C, sin flujo de nitrógeno.

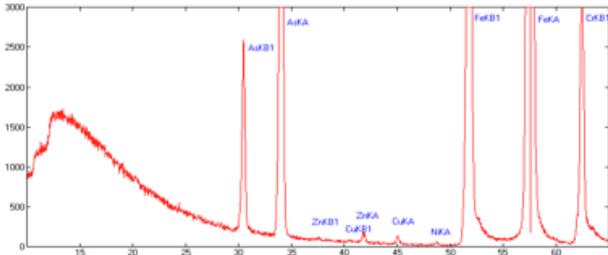


**Figura 16.** Formación de compuestos del sistema  $As_2O_3$ - FeO a 700 °C y  $F_{O_2} = 0.8$  l/min.



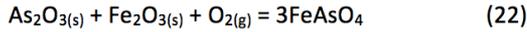
**Figura 17.** DRX de pruebas termogravimétricas, sistema  $As_2O_3$ - $Fe_2O_3$  con  $F_{O_2} = 0.8$  l/min

Los resultados anteriores son validados por los estudios de DRX y FRX que se muestran en las figuras 17 y 18.



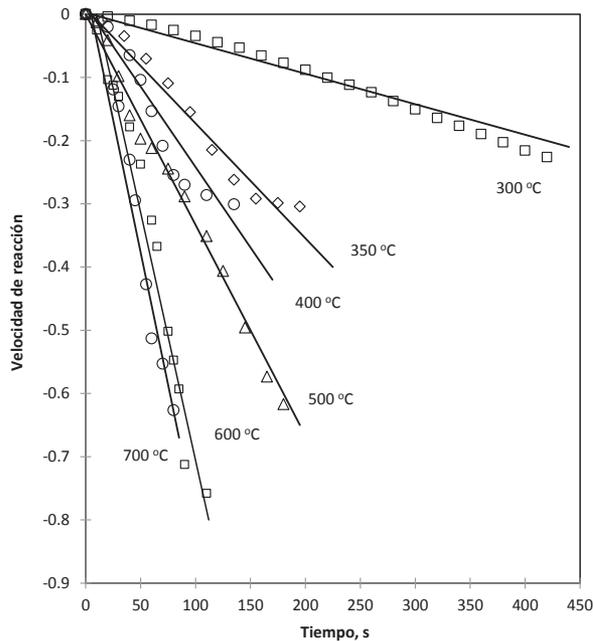
**Figura 18.** Espectro de fluorescencia de Rayos X, a 650 °C de pruebas termogravimétricas, sistema  $As_2O_3$ - $Fe_2O_3$ , con  $F_{O_2} = 0.8$  l/min

Los espectros DRX y FRX de pruebas a 650 °C del sistema  $As_2O_3 - Fe_2O_3$ , validan los resultados obtenidos en las pruebas termogravimétricas y demuestran claramente la formación del arseniato férrico por medio de la reacción:

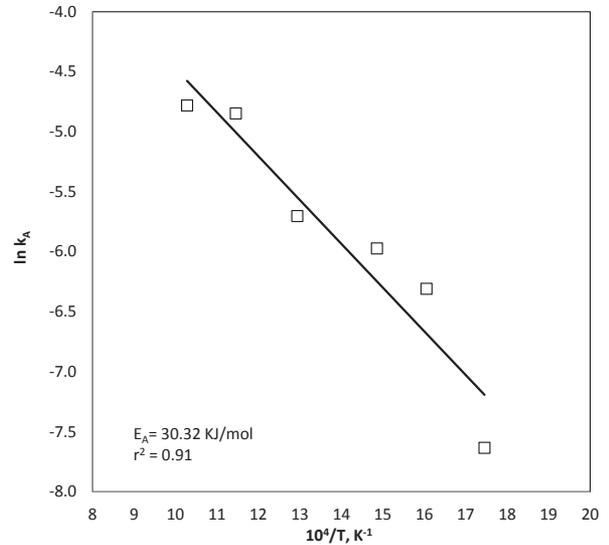


### Cinética y energía de activación de volatilización del trióxido de arsénico

La cinética de volatilización del trióxido de arsénico y la cinética de formación de arseniato férrico están representadas en las figuras 19 y 21, donde se ha graficado la velocidad de reacción en función del tiempo.



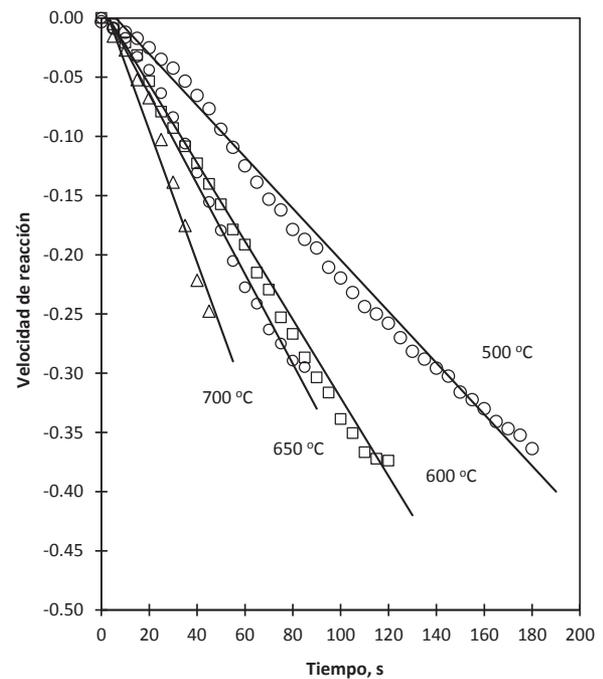
**Figura 19.** Velocidad de reacción de la volatilización del  $As_2O_3$  en función del tiempo.



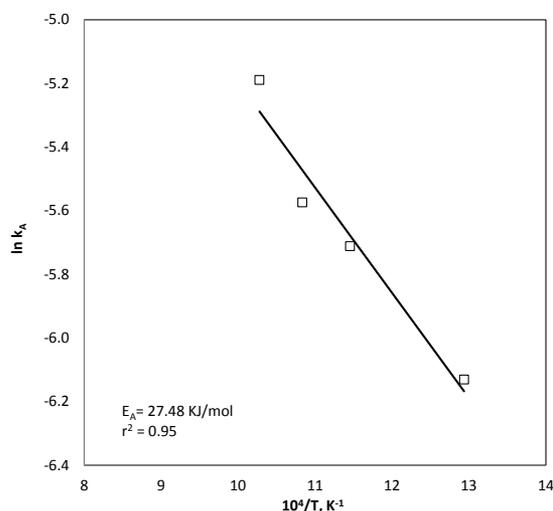
**Figura 20.** Diagrama de Arrhenius, determinación de la energía de activación para la volatilización de  $As_2O_3$ .

De la figura 19, se ha determinado que el orden de reacción fue de 0.75. Sin embargo, todavía existen problemas en la volatilización del  $As_2O_3$  a temperaturas intermedias entre 350 y 400 °C. La figura 20, muestra que para el rango de temperaturas de 300 a 700 °C, la energía de activación determinada para la volatilización de  $As_2O_3$  es de 30.32 kJ/mol. El cálculo de energía de activación fue realizado considerando la ecuación de Arrhenius.

### Cinética y energía de activación del sistema $As_2O_3$ - $Fe_2O_3$



**Figura 21.** Velocidad de reacción de la estabilización de  $As_2O_3$  con  $Fe_2O_3$  en función del tiempo.



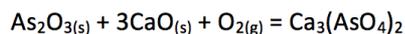
**Figura 22.** Diagrama Arrhenius, determinación de la energía de activación para la estabilización del sistema  $As_2O_3$   $Fe_2O_3$ .

De la figura 21, se ha determinado que el orden de reacción, en este caso, es de 0.5 y de los resultados de la figura 22, se determinó que la energía de activación es de 27.48 kJ/mol.

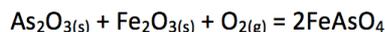
## Conclusiones

Del análisis termodinámico se corroboró que el  $As_2O_3$  volatiliza desde 350 °C, y experimentalmente se demostró que la volatilización es muy rápida y se inicia desde los 250 °C. A 450 °C, la volatilización registró valores del 98%.

A una temperatura de 650 °C, se evidenció la formación de arsenito de calcio como una fase intermedia. La formación de arseniato de calcio a partir de la reacción entre el trióxido de arsénico y óxido de calcio alcanzó el 63%, cuando la razón molar fue de 1:3. A mayores cantidades de óxido de calcio, la formación de  $Ca_3(AsO_4)_2$  alcanzó valores del 81%. Apoyados por la termodinámica, estudios de difracción y fluorescencia de Rayos X, se confirmó que la formación de arseniato de calcio se rige por la reacción:



Cuando el trabajo experimental fue realizado con los reactivos sintéticos  $As_2O_3$  y  $Fe_2O_3$ , la formación de arseniato férrico a 700 °C llegó al 48%; sin embargo, los resultados a 600 °C también se encuentran próximos, no se han observado fases intermedias en el sistema Fe-As-O, lo que garantizó la formación de  $FeAsO_4$  mediante la siguiente reacción:



La cinética de formación de arseniato férrico es dificultosa; sin embargo se ha podido determinar la energía de activación aparente que alcanza valores del 27.48 kJ/mol en el rango de temperatura de 500 a 700 °C.

Los resultados de la investigación demuestran la factibilidad de la formación de arseniato de calcio y arseniato férrico como compuestos estables, lo que permitiría disminuir la emanación de compuestos de arsénico al medio ambiente. La aplicación

de este proceso requeriría que los gases tengan una temperatura entre 600 a 700 °C; si bien éste aspecto elevaría los costos de tratamiento, la formación de estos compuesto ayudaría bastante a la minimización del impacto ambiental. Adicionalmente el presente estudio requiere de un trabajo a escala semi-piloto para obtener mayores parámetros técnicos; complementariamente se podría demostrar la viabilidad económica.

## Agradecimientos

Los autores desean agradecer al DIPGIS por financiar con recursos IDH 2009 el presente Proyecto IDH3002. Se extiende el presente agradecimiento al Ing. Mario Terán y al M. Sc. Ing. Fernando Sanabria, Decano y Vicedecano de la Facultad de Ingeniería por apoyar el trabajo. Al Ing. Federico Yujra y Dr. Rodny Balanza, autoridades de la Carrera de Metalurgia de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Mayor de San Andrés.

## Bibliografía

CÁCERES, V.A. "Arsénico, Normativas y efecto en la Salud". En: XIII Congreso de Ingeniería Sanitaria y Ambiental ADIS. Chile, Antofagasta, Octubre de 1999.

SALINAS, J. Minería y Metalurgia, Medio Ambiente en Bolivia. Liga de defensa del Medio Ambiente, La Paz-Bolivia, 1991.

SIENKO, M. J.; PLANE, R. A. Química. Segunda reimpression. McGraw-Hill, Capítulo 25, Elementos del grupo V, 1971.

HESSE. Estudio sobre el ciclo de arsénico en la fundición de estaño ENAF. Vinto – Bolivia, 1978.

GIPRONIQUEL. Argumentación técnico económica del mejoramiento de la tecnología de producción de Estaño. Memoria descriptiva Empresa Nacional de Fundiciones, Complejo Metalúrgico Vinto Bolivia. Leningrado: URSSV/O Machinoexport, 1978.

BARIN, I.; KNACKE, O.; KUBASCHEWSKI, O. Thermochemical properties of inorganic substances. Supplement 1977. Düsseldorf: Verlag Stahleisen m.b.H. 1977.

LYNCH, D. C. "A Review of the Physical Chemistry of Arsenic as it pertains to primary metals production". En: Arsenic Metallurgy Fundamentals and Applications, Ed. by REDDY, R.; HENDRIX, J.;

QUENEAU, P. TMS Inc., 1987.

MURACH. Metalurgia del estaño.

KUBASCHEWSKI, O.; EVANS, E. LL.; ALCOCK, C. B. Metallurgical Thermochemistry. Cuarta edición. Pergamon Press, 1967.

ROINE, A.; MANSIKKA-AHO, J.; BJÖRKLUND, P.; KENTALA, J. P.; LAMBERG, P. HSC Chemistry 5.1, 6.0 and 7.0. Outokumpu Technology, Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database and Flowsheet Simulation. Outokumpu Research Oy, Agosto, 2006.

SKEAFF, J.M. "Thermochemical arsenate-oxide equilibria in the system Fe-As-O determined electrochemically between 317 and 536 °C". Canadian Metallurgical Quarterly. 1989, Vol.28, No 2, pp. 117-126.

TAHIJA, D.; HAUNG, H. H. "Hydrometallurgical Formation of Iron-Arsenic Compounds". En: Impurity Control and Disposal.

CIM 15th Annual Hydrometallurgical Meeting, Agosto 18-22, 1985.

TOZAWA, K.; NISHIMURA, T. "Oxidation of As(III) in aqueous solution". Metallurgical Review of MMIJ, Vol. 1 No. 1, marzo 1984.

PARRA, R.; PARADA, R. "Minor element control by flue dust treatment in copper smelting".

AZAÑERO, A.; NUÑEZ, P.; FIGUEROA, A.; FERNANDEZ, S.; CABALLERO, M.; CHAVEZ, X.; VALENZUELA, A. "Lixiviación de concentrados Pb/Ag con alto contenido de As/Sb". Revista del Instituto de Investigaciones FIGMMG.

Universidad Nacional de San Marcos. 2004, Vol. 7, No 14, 9-15.

ROBINS, R. G. "The solubility of metal arsenates". Metallurgical Transaction B. Marzo 1981, Volumen 12B.

MAMANI, M. F. "Estudio básico de producción, vía hidrometalúrgica, de trióxido de arsénico a partir de los polvos arsenicales de la Empresa Metalúrgica Vinto". Tesis de Grado de licenciatura. Universidad Mayor de San Andres. 1999.

BALLADARES, E. "Fisicoquímica de formación de  $\text{FeAsO}_4$  mediante reacción sólido-gas a altas temperaturas". M. Sc. Thesis, Universidad de Concepción, 2004.

WILKOMIRSKY, I.; PARRA, R.; PARADA, F.; GUTIERREZ, D. "Ferric arsenate formation by direct reaction between arsenic trioxide and hematite". En: First Meeting on minor element contaminants in copper metallurgy. Concepción – Chile. Octubre 25-26, 2007.