



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA
DIVISIÓN DE CIENCIA BÁSICA E INGENIERÍA

**Lixiviación oxidativa de calcopirita
con compuestos orgánicos**

Tesis que presenta

M. en C. Oscar Joaquín Solís Marcial

Para obtener el grado de

Doctor en Ciencias en Ingeniería Química

ASESORA: Dra. GRETCHEN LAPIDUS LAVINE

Jurado Calificador:

Presidente: Dra. ELSA MIRIAM ARCE ESTRADA

IPN

Secretario: Dra. GRETCHEN T. LAPIDUS LAVINE

UAM-I

Vocal: Dra. ISABEL LÁZARO BÁEZ

UASL

Vocal: Dra. DORA NAVA GÓMEZ

UAM-I

Vocal: Dr. ROBERTO ZÁRATE GUTIÉRREZ

IPN

México, D.F. DICIEMBRE 2014

AGRADECIMIENTOS

AGRADEZCO A:

Primeramente a Dios por permitirme y ayudarme a llegar a éste momento.

Al CONACYT por el apoyo económico brindado para la realización de este trabajo, por medio de la beca No. 221802.

A la UAM-I por permitirme seguir creciendo profesionalmente y ampliar mis conocimientos.

A mis Padres; Ma. Jesús y Tomás por su entrega total hacia mí, y por confiar en todo momento sin importar las circunstancias

A mi asesora Dra. Gretchen por su amistad, cariño, confianza y comprensión, y sobre todo por creer en mí, ya que en todo momento me tuvo paciencia, y por saberme escuchar y aconsejar en cualquier situación, y por ser parte fundamental en la realización de este trabajo.

A Lorena por su amor, apoyo y comprensión que me ha dado en todo el tiempo que llevamos juntos y aún más por la parte esencial en nuestras vidas; Miranda una parte fundamental en mi vida.

A mis hermanas y sus familias Alicia, Cecilia y Socorro por su cariño y apoyo en todo en momento.

A mis sobrinas y sobrinos que me incitan a seguirme preparando en la vida.

A mi tía Teresa por su enorme apoyo que me ha dado a lo largo de mi vida.

Al Dr. Benito por su apoyo a lo largo de mi vida, que sus consejos me han orientado a ser una mejor persona y por su gran cariño que para mí va más allá de una amistad.

Al Dr. Roberto Zarate, por su amistad y su apoyo en estos años, así también por sus valiosos comentarios sobre este trabajo.

A la Dra. Lázaro por sus enseñanzas que me brindo en sus clases y también con sus comentarios que enriquecieron este trabajo.

A la Dra. Arce por sus valiosos comentarios sobre este trabajo lo cual ayudo a mejorarlo muchísimo.

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Nava por sus comentarios acerca de este trabajo que permitió corregir varios errores en este trabajo.

A los Dres. Fuentes y Gómez por haberme brindado un espacio para trabajar, así como sus valiosos consejos.

A mis amigos Alfonso, Pablo, Alfredo, Moreira, Maru, Jacqui, Ricardo por todo su apoyo, amistad y tolerancia brindada en todo este tiempo. Ya que la convivencia que establecimos hizo más ameno el trabajo.

A mis compañeros y amigos del equipo de trabajo del laboratorio 255, Alejandro, Alex, Liz, Eleazar, por su ayuda, amistad y apoyo que me han brindado durante este tiempo. Ya que sin su ayuda hubiera sido más difícil realizar este trabajo.

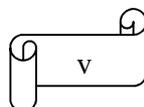
RESUMEN

Las rutas de tratamiento hidrometalúrgico de calcopirita se han diversificado debido a la complejidad de las menas y los problemas ambientales causados por los procesos pirometalúrgicos. Sin embargo, los métodos hidrometalúrgicos no han encontrado gran aceptación. En el caso de la calcopirita, por la naturaleza refractaria que presenta este mineral ante estos procesos. Se necesita romper la capa pasivante formada por los productos intermedios de oxidación y obtener altos porcentajes de disolución, requiriendo de temperaturas y presiones de moderadas a altas. Como una ruta alterna se ha propuesto utilizar la adición de catalizadores, como pirita y/o iones de plata, que han mostrado ser una opción prometedora en la lixiviación, ya que su uso modifica la capa pasivante. Sin embargo, las mejoras han sido mínimas, ya que aún se requiere de tiempos largos de procesamiento. Una ruta que ha obtenido resultados promisorios es el uso del ion cloruro; la mejora se ha atribuido a que el ion cuproso (Cu(I)) es estabilizado con este ion, el cual reduce la calcopirita a fases menos refractarias, como covelita y bornita. En este sentido, se ha demostrado que solventes orgánicos polares, como la acetona, metanol, etanol, 2-propanol y ácido acético, pueden tener este mismo efecto, de reducir a la calcopirita por medio de la estabilización del ion cuproso, pero sin los problemas de corrosión que se tienen con los iones cloruro.

En la presente investigación, se estudió la oxidación de calcopirita en mezclas de solvente orgánico/acuosos en medio ácido, variando la concentración y tipo de solvente orgánico (Acetona, Etilenglicol, Etanol, Metanol, 2-Propanol, ácido

RESUMEN

Acético y ácido Fórmico), así como el uso de un oxidante (H_2O_2 , CuSO_4 y O_3). En primer término, se estudió el comportamiento redox de la calcopirita mediante voltamperometría cíclica en los diferentes medios para poder evaluar cualitativamente las mejoras energéticas y cinéticas en los procesos oxidativos causadas por la presencia de los solventes en las soluciones de ácido sulfúrico. Posteriormente, en pruebas de lixiviación se mostró el efecto benéfico de los solventes en la extracción de hierro y cobre, utilizando diferentes oxidantes (H_2O_2 , O_3 , CuSO_4) y combinaciones de ellos a temperaturas relativamente bajas (20, 25, 30, 40 y 50°C), logrando altos porcentajes de disolución de calcopirita. Se observaron similitudes entre los resultados electroquímicos y de lixiviación, mostrando que con la adición de solventes se mejora la disolución de calcopirita. Incluso, para el caso de 2-propanol empleando H_2O_2 , los datos obtenidos de extracción de cobre se ajustaron al modelo de núcleo decreciente con control por reacción química. A los residuos sólidos de la lixiviación se les realizó análisis de difracción de rayos X, y para el caso donde se usó metanol se observó solo la presencia de Troilita (FeS) y de Azufre elemental (S). A su vez se apreció la formación de un intermediario roxbita ($\text{Cu}_2\text{S}_2\cdot 6\text{Cu}_2\text{S}$) cuando se utilizaba ion cúprico como oxidante. Con estos compuestos se obtuvo evidencia para sustentar el esquema de reacción y las reacciones de la lixiviación utilizando algunos solventes orgánicos polares.



NOMENCLATURA

b	Coeficiente estequiométrico para la reacción de oxidación
C_A	Concentración del oxidante
C_B	Densidad molar de calcopirita en el concentrado mineral
CPE	Electrodo de pasta de carbón
Ccp	Electrodo de pasta de carbón con calcopirita
Cu-R	Cobre (I) estabilizado en el solvente orgánico polar
d	Diámetro de la partícula sólida
k	Constante cinética
PM10	Partículas menores a 10 micras
SSE	Electrodo de Sulfatos Saturado
X	Fracción de cobre extraído
ρ	Densidad del concentrado mineral

INDICE

AGRADECIMIENTOS	ii
RESUMEN	iv
NOMENCLATURA	vi
INDICE	0
INDICE DE FIGURAS	3
1 INTRODUCCIÓN.....	9
2 ANTECEDENTES.....	12
3 HIPOTESIS.....	18
OBJETIVO.....	19
OBJETIVOS PARTICULARES	19
4 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	20
VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA.....	21
PRUEBAS DE LIXIVIACIÓN	23
5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	28
5.1 ACETONA.....	28
5.1.1 VOLTAMETRÍA CÍCLICA	28
5.1.2 PRUEBAS DE LIXIVIACIÓN	32
5.1.2.1 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE H ₂ SO ₄	34
5.1.2.2 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE ACETONA	36
5.1.2.3 EFECTO DE LA TEMPERATURA.....	38
5.1.2.4 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE H ₂ O ₂	39
5.1.2.5 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE CuSO ₄	45
5.2 ETILENGLICOL.....	50
5.2.1 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE H ₂ SO ₄	53
5.2.2 DISOLUCIÓN DE MINERALES CON BAJO CONTENIDO DE MINERALES CALCOPIRITICOS CON LOS SOLVENTES ORGÁNICOS POLARES.....	55
5.2.2.1 MINERAL AMENWORK	55

INDICE

5.2.2.2.- MINERAL SABINAS	58
5.3 ÁCIDOS ORGÁNICOS	64
5.3.1.-VOLTAMPEROMETRIA CICLICA	64
5.3.2 PRUEBAS DE LIXIVIACIÓN.....	66
5.4 ALCOHOLES.....	71
5.4.1. 2-PROPANOL.....	71
5.4.1.1.-CuSO ₄ y O ₃ como Oxidantes.....	76
5.4.2.-METANOL Y ETANOL.....	79
5.5 COMPARACIÓN DE LA EFICACIA ENTRE LOS SOLVENTES	92
6 CONCLUSIONES.....	97
TRABAJO A FUTURO	100
7 REFERENCIAS.....	101

INDICE DE TABLAS

Tabla 4-1. Características de los minerales a lixiviar.....	20
Tabla 4-2. Condiciones de los experimentos realizados con acetona.....	24
Tabla 4-3. Condiciones de los experimentos realizados con etilenglicol.....	25
Tabla 4-4. Condiciones de los experimentos realizados con alcoholes.....	26

INDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Representación esquemática de la estructura de calcopirita. 13

Figura 4.1 Esquema del equipo empleado para llevar a cabo los experimentos de voltamperometría cíclica. 22

Figura 4.2 Esquema del equipo utilizado en los experimentos de lixiviación. 23

Figura 5.1 Voltamperogramas del electrodo de pasta de carbón-concentrado de cobre (CPE-Ccp 80-20%) en una solución de 2.5 M H₂SO₄ y una mezcla de 2.5 M H₂SO₄ (80 %) y acetona (20%), iniciado en el OCP hacia dirección anódica a una velocidad de 30 mV/s. En la Figura interna se muestra una magnificación de la zona donde la disolución inicia entre 0.45 y 1.05 V/SHE. Además, se muestra el voltamperograma de una pasta de carbón sin calcopirita en el medio mezclado (CPE 80-20%, en azul) 30

Figura 5.2 Voltamperograma de electrodo de pasta de carbón-calcopirita pura (CPE-Ccp) en 2.5 M H₂SO₄ y en la mezcla de 2.5 M H₂SO₄-Acetona (80-20%) (v/v), iniciando en el OCP y barrido en dirección anódica a 30 mV/s. En la Figura interna se muestra una magnificación de la zona donde la disolución inicia, entre 0.4 y 1.2 V/SHE. 31

Figura 5.3.- Extracción de cobre versus tiempo para una solución de 2.5 M H₂SO₄ con y sin la adición de acetona (20% v/v) de 10 g de concentrado de calcopirita con un tamaño de partícula promedio de 165 μm en 220 mL de la solución a 25°C y [oxidante]: 0.9 M H₂O₂ 33

Figura 5.4.- Potencial redox (vs SHE) como una función del tiempo para soluciones de 2.5 M H₂SO₄ con y sin la adición de acetona (20% v/v) conteniendo 10 g de concentrado con

INDICE DE FIGURAS

un tamaño partícula promedio de 165 μm . Condiciones 220 mL de la solución a 25°C con 0.9 M H_2O_2	34
Figura 5.5. Extracción de cobre vs tiempo de 10 g de concentrado, en 60 mL de acetona, 20 mL de H_2O_2 , a 25°C, con 140 mL de H_2SO_4 a diferentes concentraciones.	36
Figura 5.6.- Extracción de cobre versus tiempo de 10 g de concentrado con un tamaño partícula promedio de 165 μm variando la proporción de acetona en 1 M H_2SO_4 con 0.68 M de H_2O_2 a 25°C.....	37
Figura 5.7 Extracción de cobre versus tiempo de 10 g de concentrado con un tamaño de partícula de 165 μm a diferentes temperaturas, con 140 mL de 1 M H_2SO_4 , 60 mL de acetona y 20 mL de 30% H_2O_2 (0.9 M).....	39
Figura 5.8. Extracción de cobre versus tiempo de 10 g de concentrado con un tamaño de partícula promedio de 165 μm con 140 mL de 2.5 M H_2SO_4 , 60 mL acetona, variando la concentración de H_2O_2 a 25°C, en cada experimento el volumen total fue ajustado a 280 mL con agua.	41
Figura 5.9.-Potencial vs tiempo, en los experimentos de lixiviación de 10 g de concentrado con un tamaño promedio de partícula de 165 μm , 2.5 M H_2SO_4 , acetona, agua y diferentes concentraciones de H_2O_2 a 25°C.	43
Figura 5.10.- Difractograma de rayos X del residuo sólido del experimento usando 2.1 M H_2O_2	45
Figura 5.11 Extracción de cobre vs tiempo de 3 g de calcopirita pura con 140 mL de 2.5 M de H_2SO_4 , 60 mL Acetona y 30 mL H_2O a 50°C, con diferentes concentraciones de CuSO_4	47
Figura 5.12 Extracción de cobre de 10 g de concentrado de calcopirita con un tamaño de partícula de 165 μm versus tiempo para diferentes sistemas de lixiviación. H es 2.5 M de	

INDICE DE FIGURAS

ácido sulfúrico, C3 representa la acetona, CuSO ₄ es sulfato cúprico pentahidratado y O ₃ denota al ozono a 40°C.....	48
Figura 5.13 Difractograma de rayos X del residuo de una muestra de calcopirita pura parcialmente lixiviada en el sistema H ₂ SO ₄ /CuSO ₄ /O ₃ /Acetona	49
Figura 5.14 Extracción de cobre versus tiempo de 10 g de concentrado, con 140 mL de 2.5 M H ₂ SO ₄ , 60 mL de etilenglicol, variando la concentración de H ₂ O ₂ a 25°C; en cada experimento, el volumen total fue ajustado a 280 mL con agua.	51
Figura 5.15 Potencial vs tiempo, en los experimentos de lixiviación de 10 g de concentrado, 140 mL 2.5 M H ₂ SO ₄ , 60 mL etilenglicol, agua y diferentes concentraciones de H ₂ O ₂ a 25°C.....	52
Figura 5.16.- Extracción de cobre vs tiempo de 10 g de concentrado con 140 mL con diferentes concentraciones de H ₂ SO ₄ , 60 mL de etilenglicol y 1.4 M H ₂ O ₂ a 25°C.....	54
Figura 5.17. Extracción de cobre versus tiempo de 40 g de mineral Amenwork, variando la proporción de etilenglicol en 1 M de H ₂ SO ₄ con 12 g CuSO ₄ y 0.0181 g O ₃ /min, a 40°C..	56
Figura 5.18 Extracción de cobre versus tiempo de 40 g de mineral Amenwork a diferentes temperaturas con 1 M H ₂ SO ₄ -Etilenglicol 70-30%, 12 g CuSO ₄ , y 0.0181 g O ₃ /min.	58
Figura 5.19 Extracción de cobre versus tiempo de 31 g de mineral de sabinas con la mezcla de 1 M H ₂ SO ₄ -Etilenglicol 70-30%, variando el agente oxidante a 40°C.	60
Figura 5.20 Extracción de cobre versus tiempo de 31 g de mineral Sabinas con un tamaño de partícula de 165 µm, a diferentes temperaturas, con 140 mL 1 M H ₂ SO ₄ , 60 mL de Etilenglicol, 12 g CuSO ₄ y 0.0181 g O ₃ /min.....	61
Figura 5.21.- Datos experimentales de la Figura 5.20 graficados como una función del modelo de núcleo decreciente controlado por reacción química.....	62
Figura 5.22 Gráfico de Arrhenius para la determinación de la energía de activación.	63

INDICE DE FIGURAS

Figura 5.23 Voltamperograma de electrodo de pasta de carbón-calcopirita (CPE-Ccp 80-20%) en soluciones de 1 M H ₂ SO ₄ , con y sin 20% de ácido orgánico (v/v), iniciado en el OCP y escaneado en dirección positiva a 30 mV/s. Los valores del OCP fueron: 0.49 V en H ₂ SO ₄ , 0.46 en los ácidos acético y fórmico.....	66
Figura 5.24.- Extracción de cobre versus tiempo para una solución 1 M H ₂ SO ₄ con y sin la adición de ácido orgánico (70-30%), de 3 g de calcopirita pura con un tamaño de partícula de 165 µm en 357 mL de solución a 40 °C, Oxidantes: 0.2 M CuSO ₄ y 0.035 g O ₃ /min....	67
Figura 5.25 Porcentaje de extracción de cobre vs tiempo de 10 g de concentrado de calcopirita en 140 mL de H ₂ SO ₄ 2.5 M, 60 mL ácido acético, con diferentes concentraciones iniciales de H ₂ O ₂ a 50°C.....	69
Figura 5.26.- Potencial redox vs tiempo de 10 g de concentrado de calcopirita en 140 mL de H ₂ SO ₄ 2.5 M, 60 mL ácido acético, con diferentes concentraciones iniciales de H ₂ O ₂ a 50°C.....	70
Figura 5.27.- Porcentaje de extracción de cobre vs tiempo de 3 g de calcopirita utilizando 140 mL de H ₂ SO ₄ , 60 mL 2-propanol, a 50°C, con diferentes concentraciones iniciales de H ₂ O ₂	72
Figura 5.28.- Porcentaje de extracción de cobre vs tiempo de 3 g de calcopirita utilizando 140 mL de H ₂ SO ₄ , 60 mL de 2-propanol, a 40°C con diferentes concentraciones iniciales de H ₂ O ₂	73
Figura 5.29.- Extracción de cobre de 3 g de calcopirita versus el tiempo para soluciones de 1M H ₂ SO ₄ con 2-propanol (70-30%), y 3 M de H ₂ O ₂ a diferentes temperaturas.	74
Figura 5.30.- Modelo de núcleo decreciente controlado por la reacción $[1-(1-X)^{1/3}]$ como una función del tiempo a varias temperaturas. Condiciones: 1M H ₂ SO ₄ con 2-propanol (70-30%) y 3M de H ₂ O ₂	75

INDICE DE FIGURAS

Figura 5.31.- Grafico de Arrhenius (ln K versus 1/T). Condiciones: 1M H ₂ SO ₄ con 2-propanol (70-30%), y 3 M de H ₂ O ₂	76
Figura 5.32.-Extracción de cobre de 3 g de calcopirita versus tiempo para una solución 1M H ₂ SO ₄ con 2-propanol (70-30%), con diferentes concentraciones de CuSO ₄ y un flujo de ozono de 0.035 g min ⁻¹ a 40°C.	78
Figura 5.33.- Voltamperograma de electrodo de pasta de carbón- calcopirita (CPE-Ccp 80-20%) en una solución 1 M de H ₂ SO ₄ , con y sin 20% de alcohol (v/v), iniciado en el OCP y escaneado en la dirección anódica a 30 mV/s. Los valores del OCP: 0.49 V en H ₂ SO ₄ , 0.46 V en etanol y 0.39 V en metanol.	80
Figura 5.34.- Extracción de cobre versus tiempo para una solución de 1 M de H ₂ SO ₄ con y sin la adición de alcohol (70-30%), de 3 g de calcopirita pura con un tamaño de partícula promedio de 165 µm en 357 mL de la solución a 40°C, Oxidantes: 0.2 M CuSO ₄ y 0.035 g O ₃ /min.....	81
Figura 5.35.- Extracción de cobre de 3 g de calcopirita versus tiempo con una solución de 1 M de H ₂ SO ₄ con metanol (70-30%), y 0.18 M CuSO ₄ y 0.035 g O ₃ /min, a diferentes temperaturas.....	82
Figura 5.36 Extracciones de hierro y cobre versus tiempo con una solución de 1 M H ₂ SO ₄ con metanol (70-30%), de 3 g de calcopirita pura con un tamaño de partícula promedio de 165 µm en 357 mL de la solución a 40°C, Oxidantes: 0.2 M CuSO ₄ y 0.035 g O ₃ /min.....	83
Figura 5.37 Difractograma de rayos X del residuo de lixiviación del experimento usando la mezcla de 1 M H ₂ SO ₄ y metanol (70-30%), de 3 g de calcopirita pura con un tamaño promedio de partícula de 165 µm en 357 mL de la solución a 40°C, Oxidantes: 0.2 M CuSO ₄ y 0.035 g O ₃ /min.	85

INDICE DE FIGURAS

Figura 5.38.- Extracción de cobre de 3 g de calcopirita versus tiempo con una solución de 1 M H ₂ SO ₄ con metanol (70-30% v/v), y 0.2 M CuSO ₄ , con diferentes flujos de ozono a 40C.	86
Figura 5.39 Curva de calibración del ion cuproso a diferentes concentraciones de cloruro cuproso en ácido hidroclicóric.....	87
Figura 5.40 Espectro Uv de la solución de lixiviación a diferentes tiempos de la solución preñada, con una disolución 1:100, de la lixiviación usando 1 M de H ₂ SO ₄ con metanol (70-30%), y 0.2 M CuSO ₄ , con 0.035 g O ₃ /min a 40°C.....	89
Figura 5.41 Difractograma de rayos X del residuo sólido después de 20 minutos de lixiviación usando 1 M de H ₂ SO ₄ con metanol (70-30%), y 0.2 M CuSO ₄ con 0.035 g O ₃ /min. a 40°C.....	90
Figura 5.42.- Porcentaje de extracción de cobre versus tiempo de 3 g de calcopirita en 140 mL 1 M H ₂ SO ₄ , 2.7 M H ₂ O ₂ a 40 °C, con 60 mL de diferentes ligantes.	93
Figura 5.43 Porcentaje de extracción de cobre de 3 g de calcopirita versus tiempo, con 210 mL 1M H ₂ SO ₄ , 57 mL Agua, 18 g CuSO ₄ , 0.035 g O ₃ /min, a 40°C, con 90 mL de diferentes ligantes orgánicos.	95

1 INTRODUCCIÓN

En años recientes los minerales con alto contenido de metales valiosos han disminuido drásticamente, debido a la sobreexplotación de fuentes minerales naturales (Feng y Col., 2012), lo que ha vuelto indispensable obtener procesos eficientes para el tratamiento de minerales con baja ley. Un ejemplo es la calcopirita (CuFeS_2), la cual presenta una estructura cristalina isoestructural a la esfalerita (ZnS). La celda unitaria de dicho mineral consiste de 4 átomos de Zn y 4 átomos de S. La distancia entre el Zn y el S es de 2.34 Å y la distancia más corta entre dos átomos equivalentes al Zn y el S es de 3.83 Å. En contraste la celda unitaria de calcopirita contiene 4 átomos de Cu, 4 átomos de Fe y 8 átomos de S. En cada mitad de la celda unitaria de calcopirita a lo largo del parámetro C, los 4 átomos de Zn de la esfalerita son remplazados por 2 átomos de Cu y 2 átomos de Fe en intertice tetrahedral del marco de S. Cada átomo de S es coordinado por tetraedro de átomos metálicos (2 de Cu y 2 de Fe), mientras cada átomo metálico es coordinado por un tetraedro de átomos de S, pero los átomos de S son desplazados ligeramente del centro del tetraedro metálico hacia el borde Fe-Fe. Acerca de los estados de oxidación de los elementos presentes en la calcopirita existe controversia, ya que algunos afirman que son $\text{Cu}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{S}^{2-}$, pero existen varios estudios con técnicas de caracterización superficial muy poderosas, tal como XPS, XANES, absorción de rayos X, UPS, entre otros que han demostrado que el estado de oxidación es $\text{Cu}^+\text{Fe}^{3+}\text{S}^{2-}$. (Li y col., 2013; Nava y col., 2008) Actualmente el comportamiento de la disolución de calcopirita representa uno de

INTRODUCCIÓN

los grandes desafíos de los investigadores en las tecnologías hidrometalúrgicas, ya que es uno de los minerales más difíciles de disolver a condiciones ambientales (Ghahremaninezhad y col., 2010). Dicho mineral constituye la principal reserva mundial de cobre (Nazari y col., 2011; Majuste y col., 2012; Padilla y col., 2003). El cobre presente en este mineral actualmente se extrae mediante un proceso pirometalúrgico, el cual presenta varios inconvenientes, como la emisión de gases tóxicos (SO_2), de efecto invernadero y partículas PM10 (Padilla y col., 2003). Aunque este problema se ha disminuido drásticamente con la implementación de plantas productoras de ácido sulfúrico. Todavía se emite una parte de los gases generados en la pirometalúrgia, ya que la captación de los gases en campanas es de alrededor del 90% (Codelco 2009). Este aspecto ha sido regulado en la mayoría de los países por las dependencias gubernamentales.

Aún otro inconveniente es el consumo energético por vía térmica (Havlik y Skrobjan, 1990), por lo que resulta atractiva la búsqueda de rutas hidrometalúrgicas (Dressinger y Abed, 2002). Sin embargo, este mineral, en general presenta el fenómeno de pasivación, tanto en lixiviación ácida a baja presión como con temperatura (McMillan y col., 1982; Hackl y col., 1995, Dong y col., 2009). Existen varias teorías acerca de la causa de la pasivación de este mineral, siendo la más aceptada, la de formación de una capa superficial que impide que los reactivos lleguen a la superficie de la calcopirita. La composición de dicha capa aún sigue en debate. Algunos investigadores concluyeron que la capa es debido a la formación de azufre elemental (Dutrizac y col., 1978; Muñoz y col., 1979) mientras que otros la atribuyen a la formación de compuestos precipitados de hierro (Fe) (Nazari y col., 2011). En ambos casos, se forma una interface sólida

INTRODUCCIÓN

electrolítica poco conductora, haciendo más lenta la transferencia de electrones (Mcmillan y col., 1982).

Por lo anterior, varios grupos de investigadores han propuesto y estudiado el efecto de la composición de la solución sobre la formación de esta capa pasiva (Nazarí y col., 2011; Dreisinger, 2013) Otros estudios se han enfocado en la minimización de la formación de dicha capa. En este sentido, se ha mostrado que tanto el uso de pirita como el de iones cloruro disminuye la formación de dicha capa. En 2010, Solis y Lapidus encontraron que la adición de solventes orgánicos polares a soluciones de ácido sulfúrico mejoraron apreciablemente la cinética de disolución de cobre a partir de concentrados de calcopirita.

Por lo anterior, en este trabajo se estudió el papel del solvente sobre la lixiviación de calcopirita e implementar estos sistemas, como posible método para aminorar ó prevenir la formación de las capas pasivas. Este documento tiene el siguiente contenido: una sección de antecedentes, métodos experimentales, resultados y discusión, conclusiones y sugerencias para continuar esta investigación interesante.

2 ANTECEDENTES

La extracción hidrometalúrgica del cobre presente en la calcopirita se considera más económica y amigable con el medio ambiente, que la pirometalúrgica, especialmente cuando los compuestos de sulfuros de cobre están presentes en el mineral en una concentración baja (Pradhan y col., 2008). Los procesos de biolixiviación son los que se han aplicado satisfactoriamente a óxidos de cobre y sulfuros de cobre, pero éstos no han sido aplicados a la calcopirita en una escala industrial para menas de elevada ley (Watling 2006). Los procesos de lixiviación de calcopirita a presión ambiental y temperaturas moderadas no se han adoptado a la industria, debido a la cinética extremadamente lenta (Hiroyoshi y col., 2002). Para lograr remediar dicho problema es necesario entender el mecanismo de lixiviación de calcopirita.

En este sentido, han surgido varios estudios principalmente en medios de H_2SO_4 y HCl, los cuales sugieren que el proceso de lixiviación es inhibido por la formación de una capa pasivante (Ghahremaninezhad y col., 2010), pero aún existe controversia acerca de la naturaleza de capa formada en la superficie durante el proceso de lixiviación. Algunos estudios concluyen que dicha capa puede ser azufre (Muñoz y col., 1979), otros que son precipitados de compuestos de hierro (Dutrizac 1978); también se propone la formación de una interface electrolítica sólida que disminuye la transferencia de electrones (Mcmillan y col., 1982).

Para entender el mecanismo de lixiviación y la formación de capas pasivantes se comienza con el análisis de la estructura de la calcopirita. La estructura cristalina de la CuFeS_2 calcopirita fue inicialmente determinada por Burdick y Ellis en 1917, la cual es un sulfuro de cobre covalente que es isoestructural con la esfalerita (ZnS), en el que dos átomos de zinc, son remplazados por átomos de hierro y cobre (Fig. 2.1). Cada átomo metálico se encuentra rodeado por el átomo de azufre en intersticios tetrahedrales (Habashi, 1978).

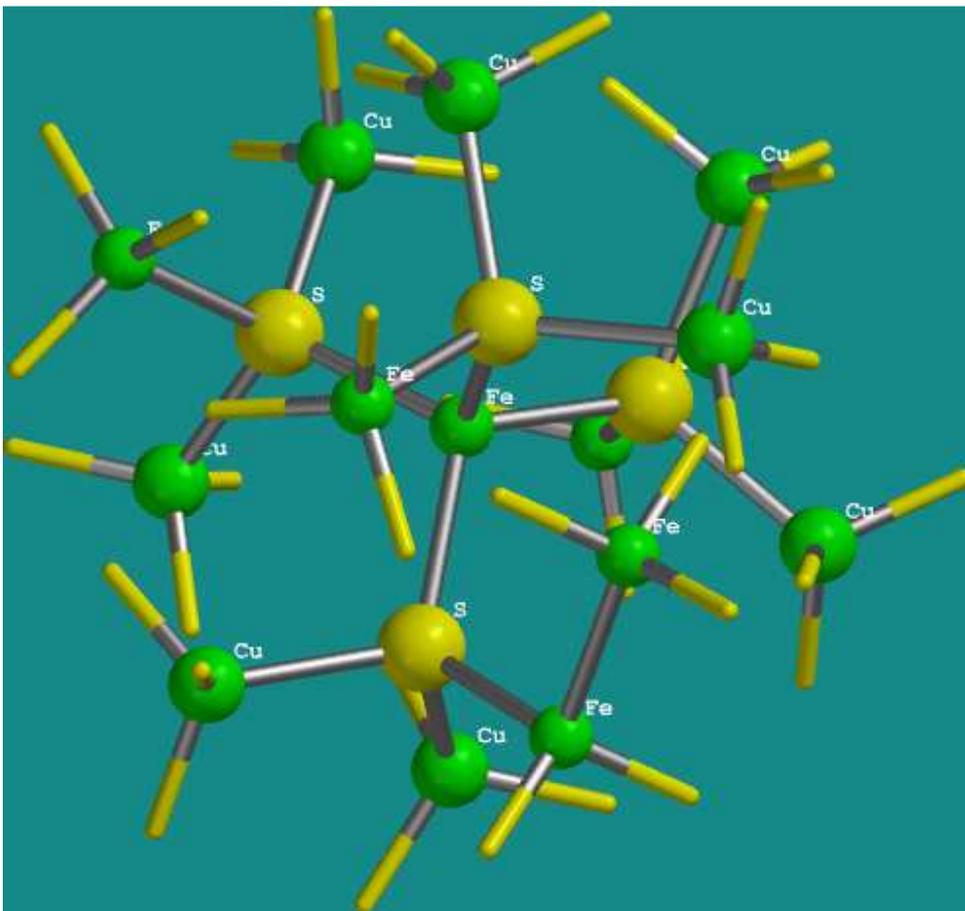


Figura 2.1. Representación esquemática de la estructura de calcopirita.

ANTECEDENTES

La mayoría de los investigadores proponen que la calcopirita posee una estructura antiferromagnética en la que sugiere que existen dos estados iónicos posibles $\text{Cu}^+\text{Fe}^{3+}(\text{S}^{2-})_2$. Por otra parte, también se ha propuesto que la estructura sea $\text{Cu}^{2+}\text{Fe}^{2+}(\text{S}^{2-})_2$ (Lazaro y Nicol, 2006). Alrededor de esta controversia Li y col., (2013) realizaron una revisión extensa, donde los resultados de la mayoría de las técnicas de caracterización realizadas apoyan la propuesta que la estructura de la calcopirita es $\text{Cu}^+\text{Fe}^{3+}(\text{S}^{2-})_2$, lo cual coincide con lo observado en el trabajo realizado por Nava y col., (2008).

Recientemente se ha propuesto al potencial de la solución como una variable importante en la pasivación de calcopirita. En este sentido, Viramontes-Gamboa y col., (2010), mostraron transiciones de activo a pasivo en un cierto intervalo de potencial, dependiendo de la temperatura. También, estos autores y otros proponen regiones teóricas de estabilidad de las fases individuales del sistema de calcopirita, con base en el diagrama de Pourbaix (Eh-pH), concluyendo que para evitar el fenómeno de pasivación en condiciones ácidas el potencial de solución debe encontrarse en valores superiores de 0.7 V vs SHE (Havlik y Skrobian, 1990). Otros investigadores concluyen que altos potenciales son desfavorables para la lixiviación de calcopirita y por lo cual recomiendan no exceder de 0.635 V vs SHE (Third y col., 2002). En este sentido, Nava y González (2006) proponen diferentes etapas de disolución de calcopirita dependiendo del potencial, concluyendo que en un rango de 0.615-1.015 V vs SHE ocurre la disolución inicial, formando principalmente polisulfuros de cobre no-estequiométricos; en el rango de 1.015-1.085 V vs SHE el proceso está gobernado por la tasa de

descomposición de la capa pasivante. En la región de 1.085-1.165 V vs SHE existen altos estados de oxidación en la calcopirita, liberando completamente al hierro, favoreciendo la formación de covelita. A potenciales superiores de 1.165 V vs SHE, la covelita es inestable, lo cual lleva a una disolución completa de calcopirita, pero también señalan que un potencial alto inhibe la disolución de calcopirita, lo cual es atribuido a la precipitación de jarosita. Estos estudios generan mayor incertidumbre en el rol del potencial en la disolución de calcopirita.

Se han sugerido en la literatura variadas innovaciones para ayudar a la disolución de calcopirita. En este sentido Dong y col. (2009) realizaron estudios con líquidos iónicos, concluyendo que ellos se desempeñan como un ácido en la lixiviación de calcopirita. Además encontraron que el uso de ellos no tiene aplicación comercial trascendente, debido a que sus mejores resultados de lixiviación alcanzaron un 66% de disolución de calcopirita en 25 horas. Otra alternativa que se estudió fue el uso de ozono en medio ácido, debido a su alto poder oxidante (Havlik y Skrobjan, 1990). Se obtuvieron resultados interesantes ya que logran un porcentaje de extracción de cobre de alrededor del 80% con una temperatura de 22°C. El inconveniente mayor es que el sistema presenta una cinética lenta, ya que dicho porcentaje se logró en 36 horas.

Para evitar la pasivación de calcopirita se ha propuesto pretratar el mineral, formando fases de cobre que sean más fáciles de lixiviar. En este sentido, existen varios procesos conocidos que realizan dicha función, tal como la activación de calcopirita, la cual involucra calcinación de calcopirita en presencia de azufre. Los

productos obtenidos dependen de la cantidad de azufre en la calcinación ya que en condiciones deficientes de azufre se obtiene bornita (Cu_5FeS_4) y pirita (FeS_2):

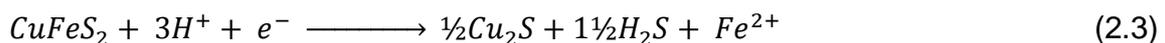


A condiciones con mayor cantidad de azufre los productos son idaita (Cu_5FeS_6) y pirita (FeS_2) (Parker y col., 1975).



Sin embargo, este método de calcinación también involucra una cantidad considerable de energía y además la necesidad de una etapa subsecuente de lixiviación para las fases formadas en la tostación.

Otra alternativa es pretratar la calcopirita por el método de electroreducción en medio ácido, donde el hidrógeno monoatómico formado sobre el cátodo inicia la transformación a fases menos refractarias (Ec. 2.3), las cuales son lixiviadas en una etapa subsecuente (Lapidus y Doyle, 2006).



Aunque este proceso produce elevadas extracciones de cobre (~98%), la baja eficiencia y el requerimiento de las dos etapas afectan seriamente su viabilidad.

Por otra parte, Dixon y col. (2008) proponen el uso de pirita como catalizador para la lixiviación oxidativa de calcopirita, obteniendo un alto grado de disolución a condiciones relativamente moderadas. El principal inconveniente de este proceso es la gran cantidad de pirita requerida, que adicionalmente debe ser pretratada con plata (Ag), lo cual encarece el proceso.

ANTECEDENTES

Uno de los procesos que ha mostrado mejoras sustanciales emplea soluciones conteniendo iones cloruro. Su efectividad es asociada a la estabilización del Cu(I) (Winand, 1991; Parker y col., 1977). En este sentido se ha mostrado que la calcopirita es fácilmente transformada a sulfuros de cobre más fáciles de lixiviar (Cu_2S y Cu_5FeS_4), en presencia de soluciones acidificadas de sales de Cu(I) (Avraamides y col., 1980). Además, una ventaja adicional del Cu(I) es que favorece la formación de radicales hidroxilo con algunos oxidantes como peróxidos y ozono, los cuales poseen un alto poder oxidante (Urbanski y col., 2000). No obstante, las soluciones son sumamente corrosivas y los mejoramientos no son tan grandes como para justificar el cambio del sistema. Otra desventaja del uso del cloruro es que el ion Cu(I) experimenta una complejación fuerte, disminuyendo su actividad. Lo anterior no es recomendable, debido a que es necesario que el ion Cu(I) tenga actividad alta para obtener una reducción completa de calcopirita (Avraamides y col., 1980).

En cambio, una ruta poca explorada es el uso de solventes orgánicos líquidos como auxiliares en la lixiviación de minerales refractarios. En compuestos orgánicos polares y alcoholes como alil-alcohol, 1-propanol, 2-propanol, acetona, etanol, acetyl-acetona, ácido acético ó nitritos orgánicos, el ion cuproso está estabilizado, debido a una mayor energía de solvatación de este ion comparada a la del ion cúprico, (Nelson y col., 1961). En este sentido solventes orgánicos polares han mostrado tener la propiedad de estabilizar el Cu(I) y no tanto de complejación, lo cual brindaría una mayor actividad del Cu(I).

3 HIPOTESIS

Este trabajo propone que la pasivación de calcopirita puede disminuirse con el uso de solventes orgánicos polares en medio ácido, aprovechando que promueven un efecto similar al de los iones cloruro, al estabilizar el ion cuproso, como auxiliar en la transformación de la calcopirita a sulfuros de cobre menos refractarios. Además, la presencia del ion cuproso con algunos oxidantes limpios (peróxido de hidrógeno u ozono) favorece la generación de radicales con alto poder oxidante que pueden oxidar a las fases generadas. Lo anterior puede proporcionar un sistema de lixiviación oxidativa de calcopirita viable ya que por un lado, se minimizarían problemas asociados con la corrosión por el ion cloruro y, por el otro podría disminuir en gran medida la pasivación en el proceso oxidativo.

OBJETIVO

Estudiar el comportamiento a través del cual los solventes orgánicos polares (acetona, ácido acético, etilenglicol, metanol y etanol), disminuyen la pasivación de calcopirita, lo cual mejora su disolución en medio ácido, a condiciones moderadas.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Evaluar el efecto de la adición de solventes orgánicos polares a soluciones acuosas de ácido sulfúrico sobre el comportamiento de óxido-reducción de calcopirita por medio de voltamperometría cíclica y compararlo con los resultados de lixiviaciones en estos medios.
- Determinar el efecto de la concentración de diferentes alcoholes (2-propanol, metanol, etanol y etilenglicol) y ácidos orgánicos (acético y fórmico), así como la concentración de ácido sulfúrico y la temperatura sobre el comportamiento disolutivo de calcopirita.
- Determinar el rol que desempeña el tipo de oxidante (H_2O_2 , O_3 y $CuSO_4$) en la lixiviación de calcopirita con soluciones acuosas de ácido sulfúrico con solventes orgánicos, proponiendo esquemas de reacción para la disolución de calcopirita en sistemas con y sin ion cúprico.
- Estudiar el efecto de los medios ácidos con aditivos orgánicos sobre la velocidad y grado de lixiviación de la calcopirita contenido en concentrados complejos de sulfuros y en minerales de baja ley, para poder sugerir la implementación de un proceso de extracción de cobre usando compuestos orgánicos polares.

4 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En los experimentos se utilizaron varios minerales todos con un tamaño de partícula promedio de 165 μm : calcopirita pura de Messina Transvaal, R.S.A. (Ward Natural Science Establishment, Inc.); una mena de Amenwork proveído por Great Point Ventures con un contenido de cobre del 1.3%, principalmente como calcopirita; un concentrado de calcopirita suministrado por Servicios Administrativos Peñoles, S.A., proveniente de la mina de Sabinas ubicada en Sombrerete Zacatecas, México, con la siguiente composición mineralógica 60-62% de calcopirita, 12-14% pirita, 10% esfalerita y 6% galena; y una mena de la mina de Sabinas suministrado por Peñoles con un contenido de cobre del 3.5 %, mayormente como calcopirita. Esta última mena también contiene otros sulfuros en la forma de pirrotita, esfalerita, pirita y arsenopirita. Los minerales empleados son resumidos en la tabla 4.1.

Tabla 4-1. Características de los minerales a lixiviar

Mineral	Tamaño de partícula	Procedencia	Proveedor	Contenido de Cobre (%)
Calcopirita pura (Calcopirita)	165 μm	Messina Transvaal, R.S.A.	Ward Natural Science Establishment, Inc	33
Concentrado de calcopirita (Concentrado)	165 μm	Mina de Sabinas	Grupo Peñoles	20
Amenwork (Amenwork)	165 μm		Great Point Venture	1.3
Mena Sabinas (Sabinas)	165 μm	Mina de Sabinas	Grupo Peñoles	3.5

VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

Se realizaron dos tipos de experimentos: voltamperometría cíclica sobre electrodos de pasta de carbón (CPE-Ccp) y pruebas de lixiviación usando los diferentes materiales. Los electrodos fueron construidos empleando un concentrado de calcopirita o calcopirita pura (0.1 g), polvo de grafito (0.4 g de Alfa Aesar 2-15 μm) y 0.15 mL de aceite de silicón (Sigma-Aldrich, $\rho = 0.96 \text{ g/mL}$) como aglomerante. Los dos sólidos fueron mezclados con el aceite en un mortero de ágata hasta formar una pasta homogénea, la cual fue introducida en una jeringa de plástico (3 cm de largo X 0.2 cm de diámetro) y compactada. Se utilizó un alambre de platino soldado a uno de cobre para establecer el contacto eléctrico. La celda electroquímica (Fig. 4.1) consta de tres electrodos, CPE-Ccp como electrodo de trabajo, una barra de grafito (99.99% Alfa Aesar) como contraelectrodo y electrodo de referencia saturado de sulfato mercuroso ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$, SSE) (Radiometer Analytical)

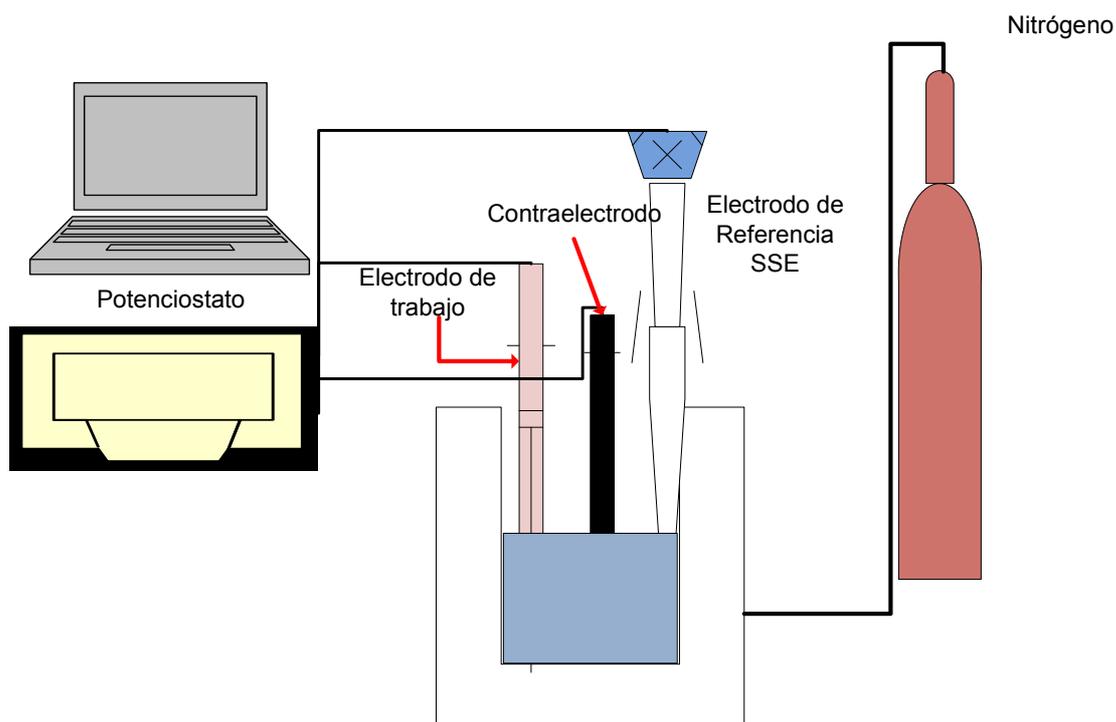


Figura 4.1 Esquema del equipo empleado para llevar a cabo los experimentos de voltamperometría cíclica.

Se utilizaron dos concentraciones de ácido sulfúrico 1 M y 2.5 M, para el caso de la acetona se utilizó H_2SO_4 2.5 M, para los otros compuestos orgánicos se empleó H_2SO_4 1M. Las pruebas se desarrollaron de forma similar para todos los compuestos orgánicos, en dos medios con solo H_2SO_4 y una mezcla de H_2SO_4 /compuesto orgánico; para el caso de solo ácido sulfúrico primeramente se introdujeron 50 mL del H_2SO_4 o para el caso de la mezcla 40 mL de H_2SO_4 y 10 mL de solvente orgánico polar, en la celda electroquímica y se burbujeó nitrógeno en la solución por 30 minutos para eliminar la mayoría de oxígeno y CO_2 . Después de este tiempo el CPE-Ccp fue colocado en la celda y conectado con un

potenciostato (PAR 263A). Los voltamperogramas se generaron, iniciando desde el potencial de circuito abierto (OCP), y escaneado en dirección positiva a una velocidad de 30 mV/s, hasta 2.2 V vs SHE, después el barrido fue invertido a un potencial de -0.6 V vs SHE, regresando al OCP.

PRUEBAS DE LIXIVIACIÓN

Para los estudios de lixiviación se utilizó un reactor de 1L Pyrex® equipado con un condensador, empleando un agitador magnético (Fig. 4.2). Los reactivos fueron grado reactivo de J.T. Baker, y el agua desionizada para preparar las soluciones.

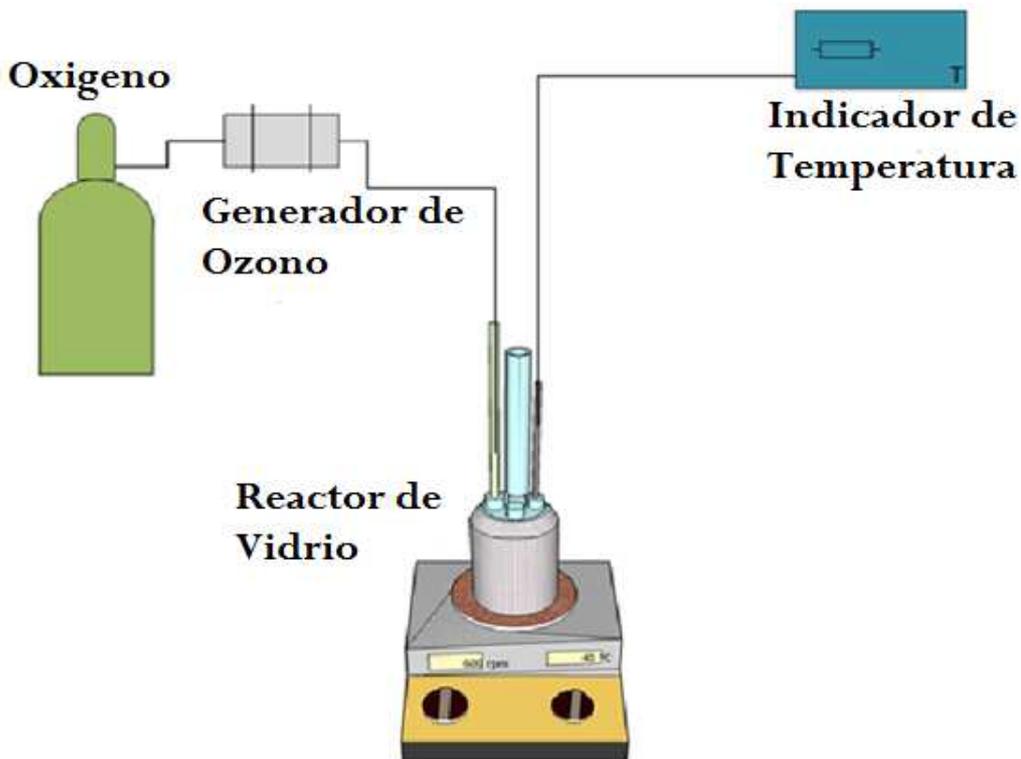


Figura 4.2 Esquema del equipo utilizado en los experimentos de lixiviación.

ACETONA

Se realizaron pruebas de lixiviación con la mezcla de ácido sulfúrico y acetona como medio, en la mayoría de los casos la relación ácido sulfúrico-acetona fue de 70:30 y se agregó peróxido de hidrógeno (30% v/v), como agente oxidante. En algunos otros casos se sustituyó el peróxido por una mezcla de CuSO_4 en conjunto con el burbujeo de ozono. El ozono fue producido en un equipo Biozon, suministrando oxígeno medicinal ó aire extraseco para la formación del ozono. El H_2SO_4 se estudió en concentraciones de 0.5, 1, 1.5 y 2.5 M. La acetona fue grado reactivo de 99.6% marca J. T. Baker. Primeramente se preparó la solución de lixiviación, añadiendo el ácido en la concentración deseada y después se agregaron la acetona y el agente oxidante. Después de ello la solución de lixiviación es llevada a la temperatura deseada; una vez alcanzada la temperatura se agrega el mineral a lixiviar (10 g de concentrado de calcopirita (Concentrado) y 3 g de Calcopirita pura (Calcopirita)). La cuantificación se describirá más adelante, ya que es el mismo para todos los casos. Las condiciones de los experimentos son resumidas en la Tabla 4.2.

Tabla 4-2. Condiciones de los experimentos realizados con acetona.

Mineral	H_2SO_4 2.5 M (mL)	H_2SO_4 1M (mL)	Oxidante	Agua (mL)	Acetona (mL)	T (°C)
10 g Concentrado	140		H_2O_2 (20 mL)		40	25
10 g Concentrado		140	H_2O_2 (20 mL)		60	25, 40, 50
10 g Concentrado	140		Diferente H_2O_2	Dependiente del $[\text{H}_2\text{O}_2]$	60	25
3 g Calcopirita	140		Diferente $[\text{CuSO}_4]$		60	50

10 g Concentrado	140		mezclas	dependiente acetona	Variable	25
---------------------	-----	--	---------	------------------------	----------	----

ETILENGLICOL

Los minerales Amenwork y Sabinas, de baja ley, descritos anteriormente fueron lixiviados en una solución de 1M H₂SO₄/Etilenglicol, variando la relación (v/v). En este caso se usó la mezcla de CuSO₄ y O₃ como agente oxidante, variando las concentraciones y proporciones. También se realizaron pruebas de lixiviación con este compuesto orgánico con el concentrado de calcopirita (Concentrado). Las cantidades de los minerales fueron 40 g Amenwork, 31 g Sabinas y 10 g Concentrado. Las condiciones de lixiviación son resumidas en la Tabla 4.3. La preparación de la solución lixiviante se efectuó en forma similar a la realizada con acetona.

Tabla 4-3. Condiciones de los experimentos realizados con etilenglicol.

Mineral	H ₂ SO ₄ 2.5 M (mL)	H ₂ SO ₄ 1 M (mL)	Oxidante	Agua (mL)	Etilen- glicol (mL)	T (°C)
10 g Concentrado	140		H ₂ O ₂ Diferentes	Dependiente H ₂ O ₂	60	25
10 g Concentrado	Diferentes	Concen- traciones	H ₂ O ₂ 30 mL	30 mL	60	25
40 g Amenwork		140	12 g CuSO ₄ /0.0181 g/min O ₃	Dependiendo del Etilenglicol	Variable	
40 g Amenwork		140	12 g CuSO ₄ /0.0181 g/min O ₃	80	60	20, 30, 40
31 g Sabinas		140	CuSO ₄ /O ₃	80	60	20, 40, 50

ALCOHOLES

Las pruebas de lixiviación con alcoholes se llevaron a cabo con 3 g de calcopirita pura (calcopirita) utilizando 2-propanol, etanol y metanol, todos de grado reactivo J. T. Baker. La solución lixivante fue una mezcla de 1M H₂SO₄/Alcohol, con una relación 70:30 (v/v) y como agentes oxidante se usaron H₂O₂ a diferentes concentraciones. Se restituyó el volumen con agua desionizada, para no tener diferentes densidades de pulpa en los experimentos. La mezcla de CuSO₄ y O₃ también fue utilizada como agente oxidante. El desarrollo de las pruebas de lixiviación se realizó de manera similar a las de la acetona. Las condiciones empleadas son resumidas en la Tabla 4.4.

Tabla 4-4. Condiciones de los experimentos realizados con alcoholes.

Mineral	H ₂ SO ₄ 1 M (mL)	Oxidante	Agua (mL)	Alcohol (mL)	T (°C)
3 g Calcopirita	140 y 210	H ₂ O ₂ , CuSO ₄ y 0.0353 g/ min O ₃	ajustado	60 y 90	25, 30, 40, 50

Para todos los casos durante el experimento, el potencial de solución se midió por medio de un microprocesador medidor de pH (HANNA HI4212), usando un electrodo de referencia Ag/AgCl con anillo de platino (HANNA HI1131). Se tomaron alícuotas del licor de lixiviación a tiempos pre-establecidos, para determinar el hierro y cobre disuelto, por espectrometría de absorción atómica (AAS, Varian SpectrAA 220FS). Una vez finalizado el experimento, el residuo fue filtrado y dejado secar al aire, para determinar las fases formadas durante la

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

lixiviación. Los residuos sólidos fueron analizados por Difracción de Rayos X (D8 Advanced), usando un paso de 0.1 grados por segundo a 25°C.

En el caso de metanol se determinó la concentración del ion cuproso, por medio de un espectrofotómetro Varian Cary5000. Esto se realizó con muestras tomadas de la solución de la lixiviación, las cuales fueron diluidas 1:100, siendo analizadas en celdas de cuarzo en un rango de 200 a 800 nm.

La cuantificación de acetona en la solución lixivante fue realizada por medio de la técnica de cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC). Usando un cromatógrafo ICS 3000 Dionex, con una columna Zorbax ODS, usando una mezcla de eluente de 75% de Acetonitrilo y 25 % Agua, con un flujo de 1 mL/min. La detección se llevó a cabo con un detector de Uv a una longitud de onda de 360 nm.

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 ACETONA

5.1.1 VOLTAMETRÍA CICLICA

Para el diseño de un proceso hidrometalúrgico, es aconsejable entender cada paso de las reacciones de disolución. Estas reacciones heterogéneas normalmente son de naturaleza electroquímica, combinada con reacciones químicas. Para establecer la cinética, interviene el estado de oxidación de los reactivos y productos de la reacción, fenómenos de adsorción y transporte. Por lo anterior, los métodos electroquímicos son adecuados para la investigación de esos fenómenos. Sin embargo, es necesario simular condiciones parecidas a las de lixiviación. Los minerales deben estar en un estado similar al que van a ser lixiviados. Los electrodos de pasta de carbón, conteniendo el material electroactivo, se acercan a esos requerimientos (Gerlach y col., 1983).

En la técnica de voltamperometría cíclica se le aplicó un barrido de potencial al electrodo de trabajo, tanto en oxidación (sentido directo) como en reducción (sentido inverso), realizando lo que se denomina un barrido triangular de potencial. Este barrido de potencial se inicia en el valor de potencial de equilibrio establecido por el electrodo sin pasar corriente y que se denomina potencial de circuito abierto (OCP, por sus siglas en inglés) hasta un valor de inversión E_{λ} , tanto en el sentido positivo como el negativo (Holgún y col., 1988). Se empleó dicha técnica en la presente investigación para estudiar el comportamiento del concentrado de calcopirita y calcopirita pura a diferentes potenciales en distintos medios. En la

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Figura 5.1 se muestra un voltamperograma usando dos medios: una solución acuosa de ácido sulfúrico y en una mezcla de ácido sulfúrico con acetona. Para el caso de únicamente ácido sulfúrico, iniciando en dirección positiva, solamente se observa una pequeña respuesta arriba de un potencial de 1.0 V vs SHE (ampliación de la Figura 5.1 (línea negra)); después de ello la calcopirita presenta el fenómeno de pasivación, probablemente causado por la formación de polisulfuros no estequiométricos (Arce y González, 2002; Nava y González 2006). A potenciales superiores a 1.4 V, la oxidación se resume a una zona de transpasivación, o una pre-onda, la cual indica la etapa inicial de disolución de calcopirita y además determina las propiedades de la superficie del mineral durante el resto del proceso de disolución. (Ghahremaninezhad y col., 2010) En cambio, con la solución ácido-acetona a un potencial de 1.1 V vs SHE (ampliación de la Figura 5.1), la intensidad de corriente muestra un cambio mayor con el potencial, indicando que la pasivación no ocurre o es disminuida en este medio y que probablemente la lixiviación pueda ser favorecida.

Esta respuesta de mejoramiento puede ser atribuida a la electroactividad de la acetona. Es por ello que se obtuvo un voltamperograma de pasta de carbón (CPE) sin calcopirita en la mezcla del solvente, mostrando una actividad limitada.

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

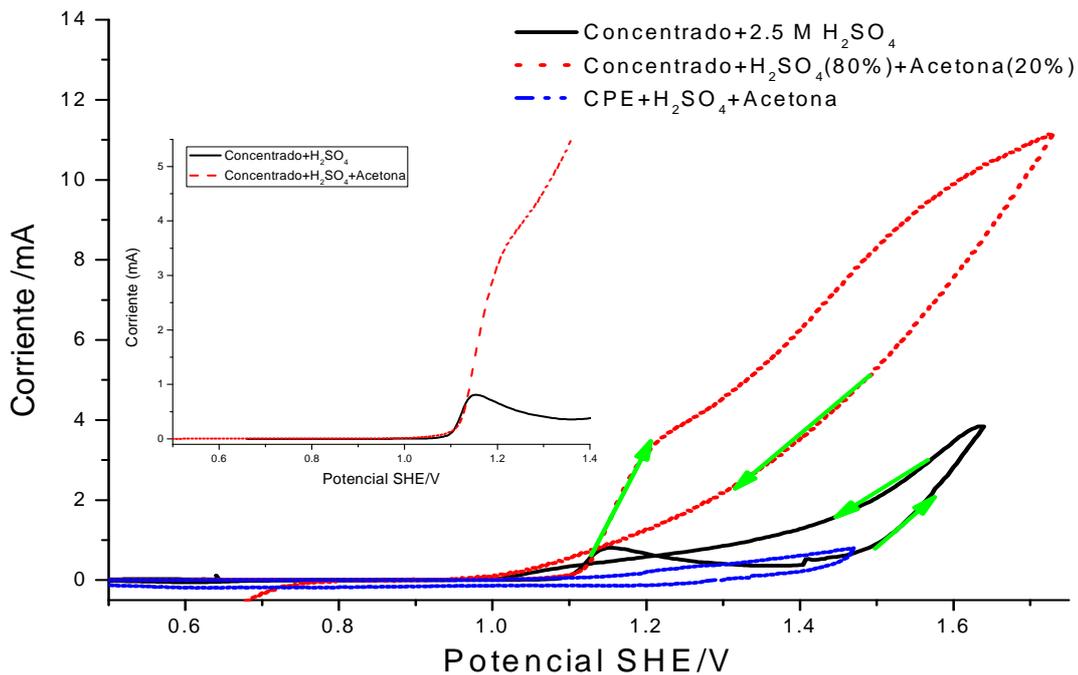


Figura 5.1 Voltamperogramas del electrodo de pasta de carbón-concentrado de cobre (CPE-Ccp 80-20%) en una solución de 2.5 M H₂SO₄ y una mezcla de 2.5 M H₂SO₄ (80 %) y acetona (20%), iniciado en el OCP hacia dirección anódica a una velocidad de 30 mV/s. En la Figura interna se muestra una magnificación de la zona donde la disolución inicia entre 0.45 y 1.05 V/SHE. Además, se muestra el voltamperograma de una pasta de carbón sin calcopirita en el medio mezclado (CPE 80-20%, en azul)

Se realizó la voltamperometría cíclica también con un electrodo de pasta de carbón de calcopirita pura, para eliminar cualquier respuesta que pueda ser atribuida a otros materiales presentes en el concentrado de cobre. En la Figura 5.2 se muestra el voltamperograma de la calcopirita pura en los medios evaluados, donde se puede observar que en el medio que contiene solamente el de ácido sulfúrico, la calcopirita comienza a reaccionar a un potencial de 0.45 V vs SHE; sin embargo, se pasiva hasta alcanzar 1.1 V, similar a la respuesta vista en el concentrado de calcopirita (Fig. 5.1 línea negra). Para la mezcla de solución ácido-acetona, la corriente comienza a incrementarse a un potencial de 0.6 V vs SHE

(ampliación Figura 5.2), con una pendiente más pronunciada que la obtenida en H_2SO_4 . Tanto en el concentrado como en la calcopirita pura, el proceso de disolución se activa por la presencia de acetona, reafirmando el beneficio de usar solventes orgánicos polares.

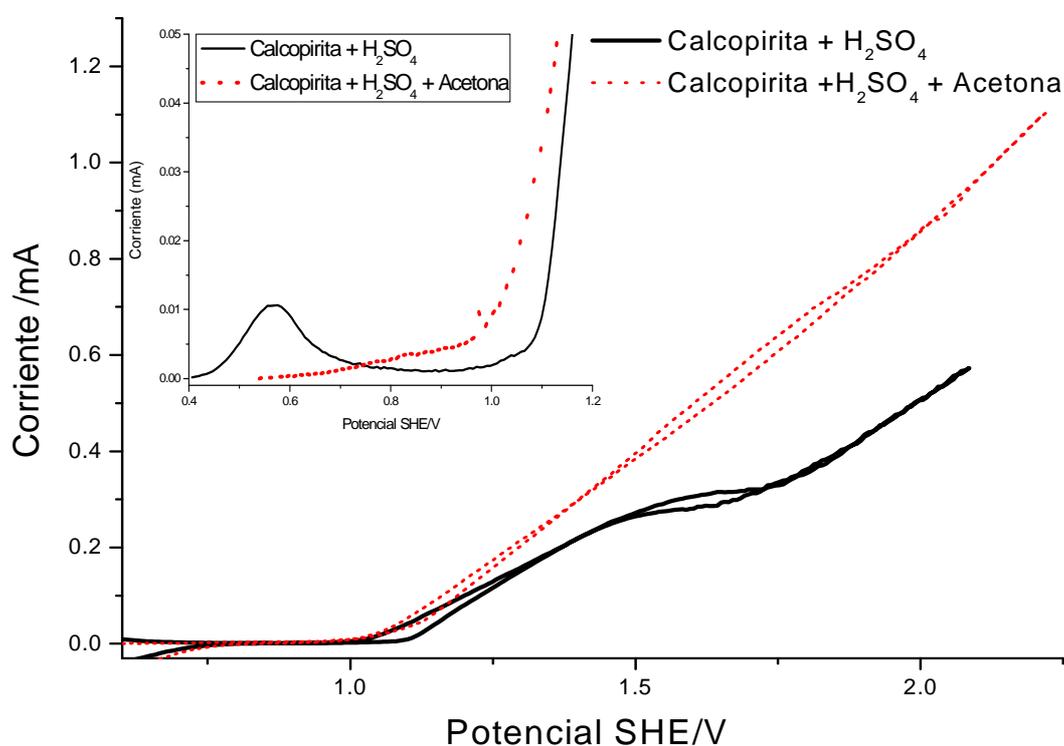


Figura 5.2 Voltamperograma de electrodo de pasta de carbón-calcopirita pura (CPE-Ccp) en 2.5 M H_2SO_4 y en la mezcla de 2.5 M H_2SO_4 -Acetona (80-20%) (v/v), iniciando en el OCP y barrido en dirección anódica a 30 mV/s. En la Figura interna se muestra una magnificación de la zona donde la disolución inicia, entre 0.4 y 1.2 V/SHE.

5.1.2 PRUEBAS DE LIXIVIACIÓN

En la sección anterior los voltamperogramas mostraron que la presencia de acetona mejora la electroactividad de la calcopirita en el concentrado a potenciales arriba de 0.45 V vs SHE. Los experimentos de lixiviación se realizaron en los mismos medios empleando peróxido de hidrógeno como agente oxidante, para poder alcanzar ese potencial. En la Figura 5.3 se ve que la extracción de cobre a partir del concentrado muestra un efecto positivo del solvente desde el comienzo. Mientras la extracción de cobre en la mezcla del solvente-ácido tiene una tendencia creciente aún después de 5 horas, la lixiviación del concentrado en solo ácido se para a los 20 minutos. Es importante mencionar que en todos los experimentos en donde se utilizó peróxido de hidrógeno como agente oxidante, la cantidad de extracción de hierro es semejante a la obtenida con el cobre, independientemente del solvente.

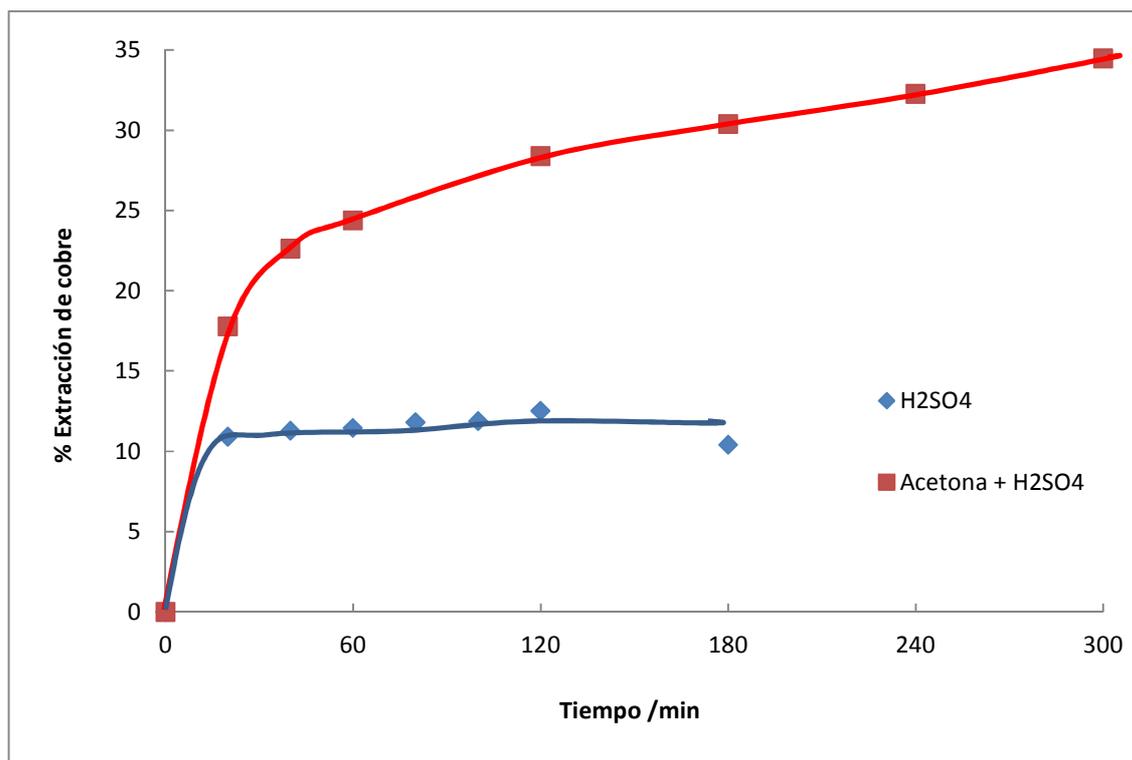


Figura 5.3.- Extracción de cobre versus tiempo para una solución de 2.5 M H_2SO_4 con y sin la adición de acetona (20% v/v) de 10 g de concentrado de calcopirita con un tamaño de partícula promedio de 165 μm en 220 mL de la solución a 25°C y [oxidante]: 0.9 M H_2O_2

En estudios electroquímicos de disolución de calcopirita, el potencial es una variable importante, ya que dependiendo de ella se determina si la calcopirita se encuentra en la zona de pasivación o de transpasivación. (Viramontes-Gamboa y col., 2010; Ghahremaninezhad y col., 2010). Por esta razón el potencial fue medido en todos los experimentos. En la Figura 5.4 se muestra la evolución del potencial de los experimentos de la Figura 5.3. Aunque el comportamiento inicial es consistente con el incremento en la extracción de cobre en los primeros 40 minutos, se debe enfatizar que la magnitud del potencial en el equilibrio no explica la diferencia en el subsecuente comportamiento de la lixiviación. Esto indica que

quizá el potencial no es la variable más importante en este caso. Para poder obtener una mayor eficiencia en el proceso es necesario conocer las variables que puedan modificarlo en mayor medida. Es por ello que se estudió el efecto de la concentración de acetona y ácido.

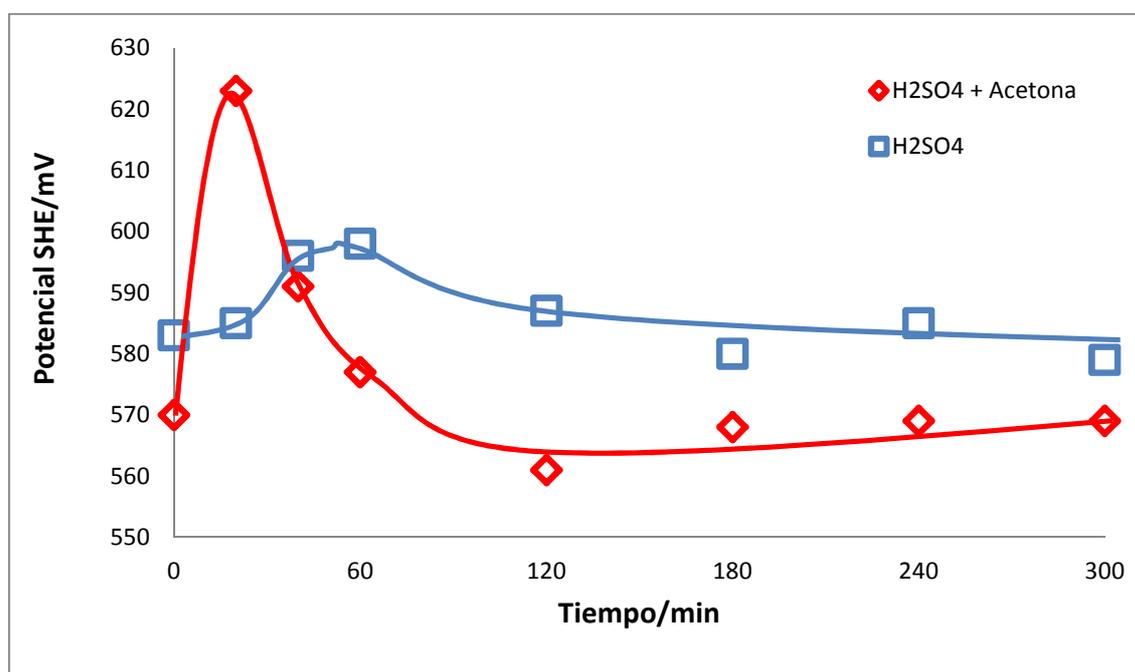


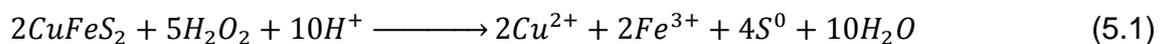
Figura 5.4.- Potencial redox (vs SHE) como una función del tiempo para soluciones de 2.5 M H_2SO_4 con y sin la adición de acetona (20% v/v) conteniendo 10 g de concentrado con un tamaño partícula promedio de 165 μm . Condiciones 220 mL de la solución a 25°C con 0.9 M H_2O_2 .

5.1.2.1 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE H_2SO_4

Las reacciones de lixiviación de calcopirita se basaron en el consumo de H_2SO_4 (Ecuación 5.1) (Vilcáez y col., 2009). También se ha observado que

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

incrementando la concentración de H_2SO_4 acelera la oxidación de calcopirita (Antonijevic y col., 2004).



Es por ello que se determinó estudiar el efecto de la concentración de H_2SO_4 . En la Figura 5.5 se muestra el porcentaje de extracción de cobre de 10 g de concentrado de calcopirita en función del tiempo, en 60 mL de acetona, 20 mL H_2O_2 , 60 mL agua desionizada, 140 mL de H_2SO_4 a diferentes concentraciones (0.5, 1, 1.5 y 2.5 M) a una temperatura de 25°C. En esta figura se aprecia que no hay un cambio importante en la extracción de cobre, variando la concentración de H_2SO_4 . No obstante eso, se observa que al incrementar la concentración de 0.5 a 1 M, se mejora ligeramente la disolución de calcopirita, mostrando que debe tener un mínimo de acidez (Antonijevic y col., 2004). Es por ello que en la mayoría de los experimentos siguientes se usó una concentración de 1M de H_2SO_4 .

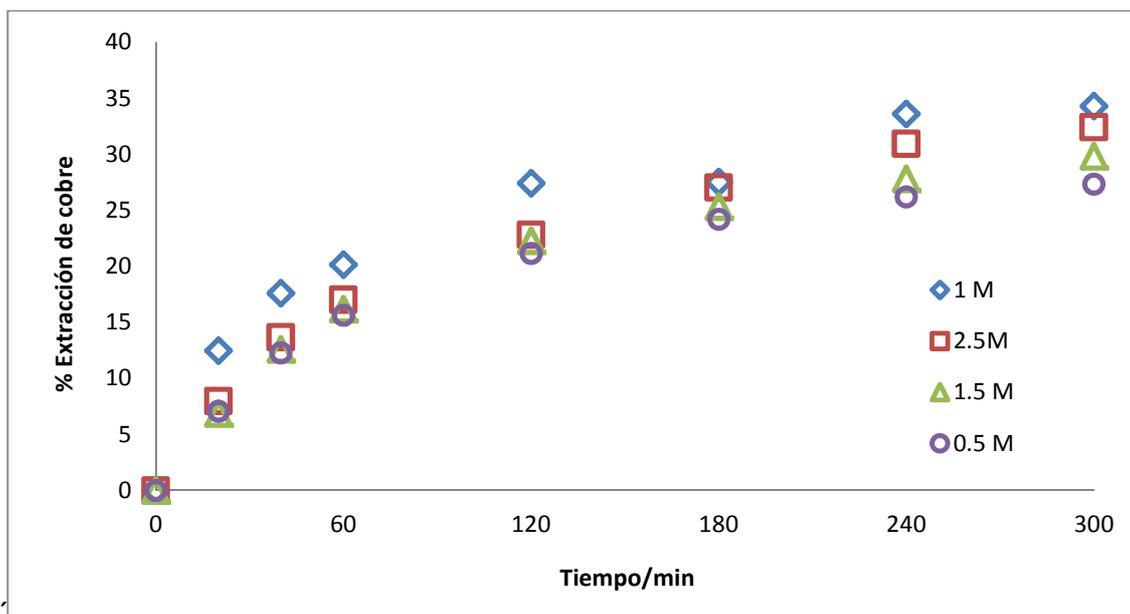


Figura 5.5. Extracción de cobre vs tiempo de 10 g de concentrado, en 60 mL de acetona, 20 mL de H₂O₂, a 25°C, con 140 mL de H₂SO₄ a diferentes concentraciones.

5.1.2.2 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE ACETONA

Una vez determinado el efecto de la concentración del H₂SO₄ se decide estudiar el efecto de la concentración de acetona. Se estudiaron cuatro concentraciones de acetona en 1 M H₂SO₄: 10, 20, 30 y 40% v/v. En la Figura 5.6 se muestra el porcentaje de cobre extraído de 10 g concentrado con 15 mL de H₂O₂ al 30% (0.68 M), variando el porcentaje de acetona (Volumen total = 220 mL). La solución con 10% de acetona produce una extracción de cobre similar a la observada con solo ácido sulfúrico, presentando una pasivación desde la etapa inicial de lixiviación. Cuando la proporción de acetona se incrementó a un 30%, se mejoró el comportamiento de lixiviación. Sin embargo a una concentración de 40% de acetona, la tendencia es revertida, probablemente debido a la carencia de acidez, ya que a una menor concentración del ácido en la solución lixivante disminuye la

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

disolución de calcopirita, lo cual fue observado en el estudio de la concentración de H_2SO_4 . En este conjunto de experimentos, se aumentó el porcentaje de acetona a un volumen de solución constante, o sea la concentración de H_2SO_4 disminuyó (para el caso del 40% v/v, la concentración final de H_2SO_4 fue únicamente de 0.55 M). Por esta razón, es posible que la concentración de H^+ no sea la suficiente para poder disolver la calcopirita, aunque otro aspecto que debe ser considerado, es la disminución de la solubilidad de cobre en la acetona, ya que puede ser un factor influyente. Por lo anterior, en los experimentos subsecuentes se emplearon soluciones con una relación de 30% acetona y 70% ácido.

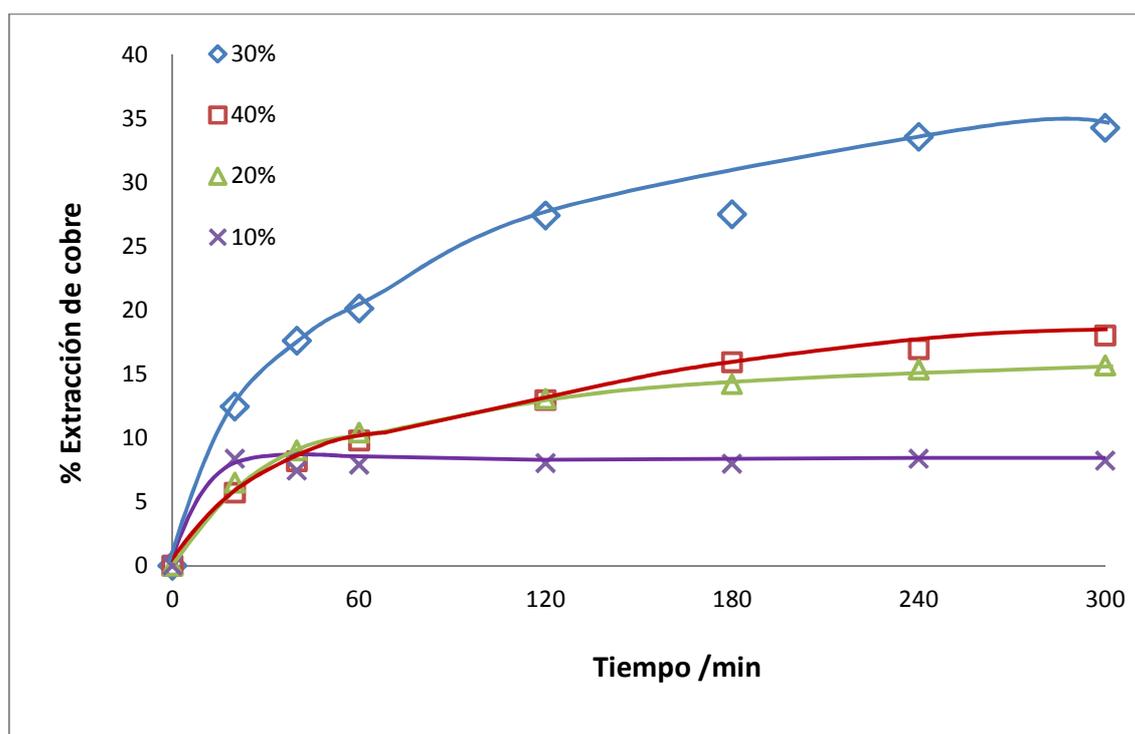


Figura 5.6.- Extracción de cobre versus tiempo de 10 g de concentrado con un tamaño partícula promedio de 165 μm variando la proporción de acetona en 1 M H_2SO_4 con 0.68 M de H_2O_2 a 25°C.

5.1.2.3 EFECTO DE LA TEMPERATURA

La temperatura es una variable importante que debe ser considerada en los procesos de lixiviación, ya que los procesos que operan a altas temperaturas resultan ser costosos. Por lo tanto, se busca que los procesos sean operables a condiciones ambiente y también que tengan altos porcentajes de extracción del metal de interés. Es por ello que en este proceso se estudió su efecto. Se realizaron experimentos con 10 g de concentrado a 25, 40 y 50 °C, usando 200 mL de una mezcla de 30-70% acetona- 1M ácido sulfúrico con 20 mL de H₂O₂ al 30% (0.9 M). En la Figura 5.7 se muestra la extracción de cobre como una función del tiempo a las tres temperaturas, donde se puede observar que la temperatura tiene un efecto importante en la cinética de lixiviación y sobre el fenómeno de pasivación. A 25°C, el cobre se lixivia lentamente, pero continuamente, mientras a mayores temperaturas, la extracción es inicialmente rápida, pero alcanza un nivel estable, donde la disolución de calcopirita se detiene, dependiendo de la temperatura (30% a 40°C, 40% a 50°C). Este comportamiento puede atribuirse a la pérdida de acetona por evaporación u oxidación, la cual es relativamente inestable, especialmente a mayor temperatura y potencial de solución. Este punto va a ser discutido más adelante en este trabajo.

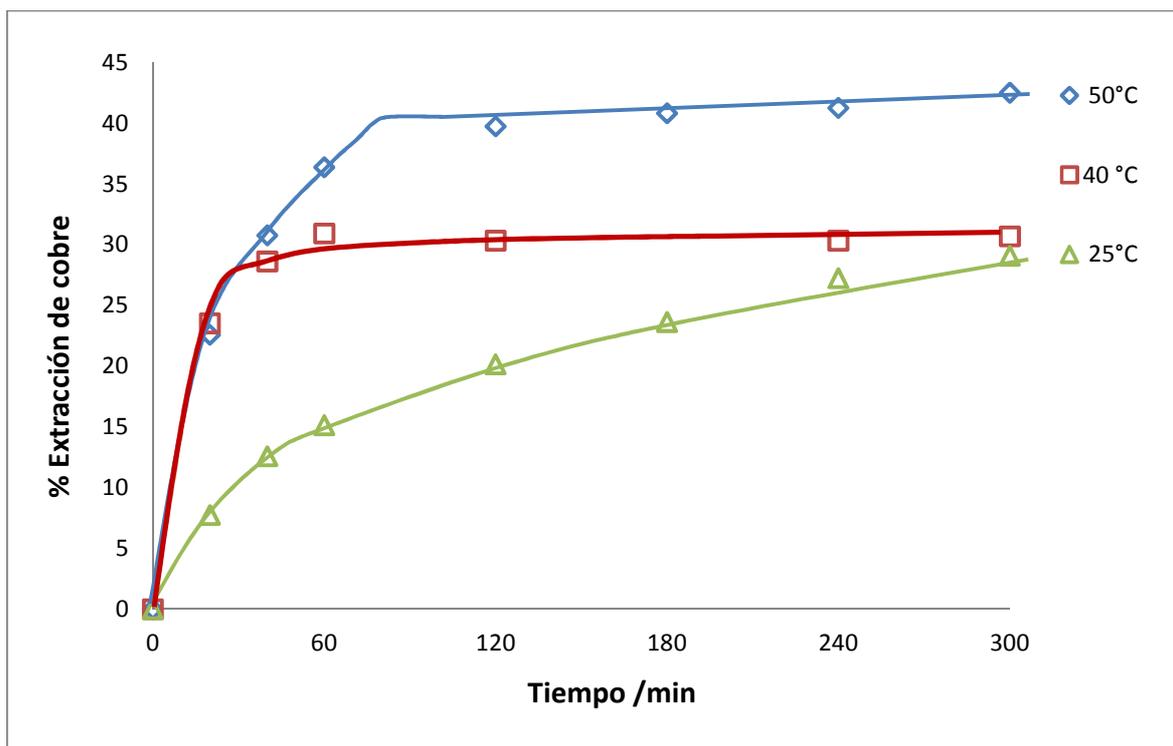


Figura 5.7 Extracción de cobre versus tiempo de 10 g de concentrado con un tamaño de partícula de 165 μm a diferentes temperaturas, con 140 mL de 1 M H_2SO_4 , 60 mL de acetona y 20 mL de 30% H_2O_2 (0.9 M).

5.1.2.4 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE H_2O_2

La concentración inicial de peróxido influye en el potencial redox de la solución lixivante. Por esa razón, se realizaron un conjunto de experimentos a 25°C empleando diferentes concentraciones de H_2O_2 , entre 0.7 y 2.8 M, en 200 mL de la mezcla 30-70% acetona-2.5M H_2SO_4 , esta concentración fue elegida para asegurar que la descomposición de peróxido brinde el mayor potencial, ya que la cantidad de protones afecta el potencial estándar de reducción. (Petri y col., 2011) Los resultados se muestran en la Figura 5.8, como porcentaje de extracción de

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

cobre contra tiempo. Como se puede notar, durante la primera hora la cinética de extracción de cobre mejora con el incremento en la concentración de peróxido, el cual se relaciona con el potencial de solución, (Fig. 5.9) como ha sido observado por otro grupo de investigadores. (Antonijevic y col., 2004; Majuste y col., 2012). Sin embargo, después de este tiempo, la extracción de cobre no parece seguir una tendencia ascendente, especialmente en el caso de 2.8 M H_2O_2 , donde la disolución se detiene abruptamente. Este comportamiento contrasta con los observados en las otras concentraciones, donde las extracciones de cobre continúan después de los primeros 60 minutos. Después de los 120 minutos, con 2.1 M H_2O_2 (Figura 5.8 línea roja) la calcopirita no continúa reaccionando, pero con las dos concentraciones menores, el proceso de disolución sigue. El comportamiento de lixiviación con las concentraciones más altas de peróxido de hidrógeno, puede ser causado por su rápida descomposición, ya que esto, se favorece cuando se encuentra a altas concentraciones (Adebayo y col., 2003).

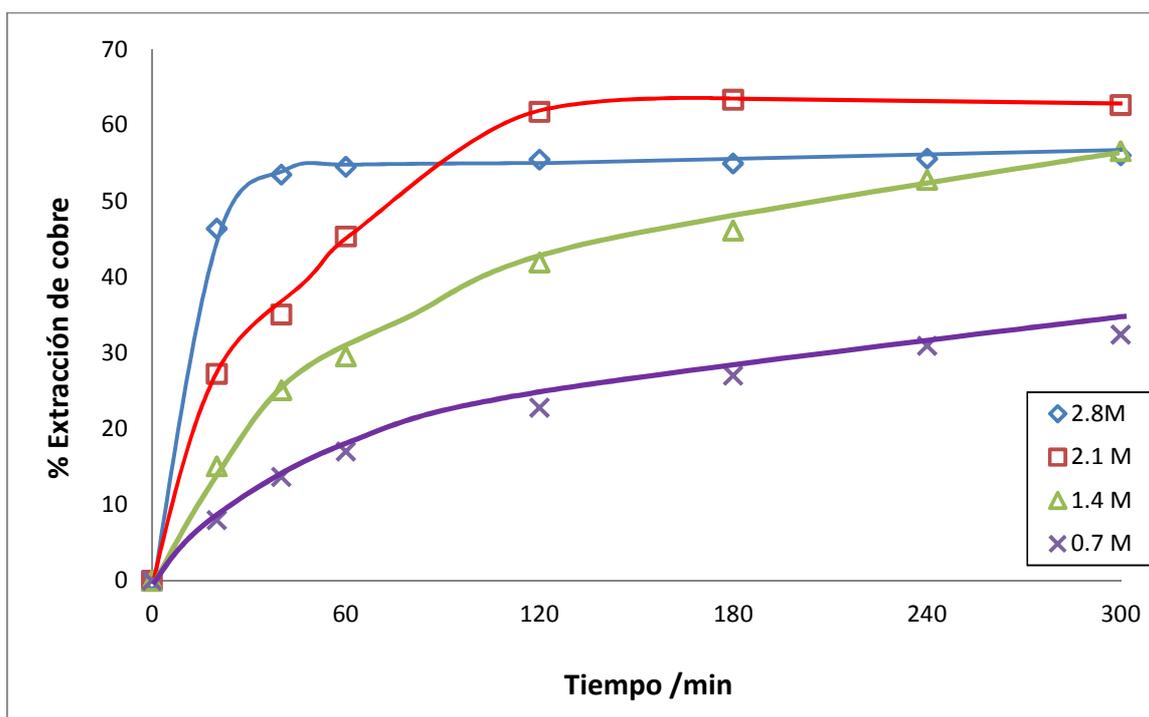


Figura 5.8. Extracción de cobre versus tiempo de 10 g de concentrado con un tamaño de partícula promedio de 165 μm con 140 mL de 2.5 M H_2SO_4 , 60 mL acetona, variando la concentración de H_2O_2 a 25°C, en cada experimento el volumen total fue ajustado a 280 mL con agua.

Recientemente varios autores se han enfocado en relacionar la disolución de calcopirita con el potencial de solución. (Velázquez-Yévenes y col., 2010, parte I)

La mayoría concuerdan que las fases formadas en la superficie de la calcopirita dependen fuertemente del potencial de solución. La Figura 5.9 muestra el gráfico de potencial contra tiempo de los experimentos anteriores con diferentes concentraciones de peróxido. Es notable que la tendencia a tiempo corto (< 60 minutos) es consistente con los resultados de lixiviación. En este sentido, Majuste y col., (2012) y Cordoba y col., (2008) encontraron que a bajos potenciales, la calcopirita es fácilmente lixiviada a azufre elemental, polisulfuros de cobre no estequiométricos y covelita; esta última fase libera la mitad del cobre original. Para

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

el caso de la solución con 2.8 M de H_2O_2 , el potencial incrementa de 577 mV a 655 mV en los primeros 20 minutos, durante el cual, aproximadamente la mitad del cobre es lixiviado; sin embargo, después de este tiempo disminuye a valores relativamente bajos de alrededor de 600 mV. Es importante recordar que el comportamiento de lixiviación sigue la misma tendencia. En la lixiviación con 2.1 M, el potencial de solución y el porcentaje de extracción de cobre se incrementan gradualmente con el tiempo hasta los 120 minutos, después de este tiempo el potencial disminuye y el proceso de la lixiviación es detenido. Con la concentración de 1.4 M de peróxido, (Figura 5.8, línea verde) la cantidad de cobre disuelto aumenta de manera lenta, pero con un comportamiento ascendente, consistente con el bajo potencial de solución. Previas observaciones muestran que la lixiviación de calcopirita depende del potencial de solución en el rango de 440-560 mV vs SHE, lo cual coincide con los resultados de otros autores (Majuste y col., 2012; Viramontes-Gamboa y col., 2010) y los resultados de este estudio (Figura 5.1).

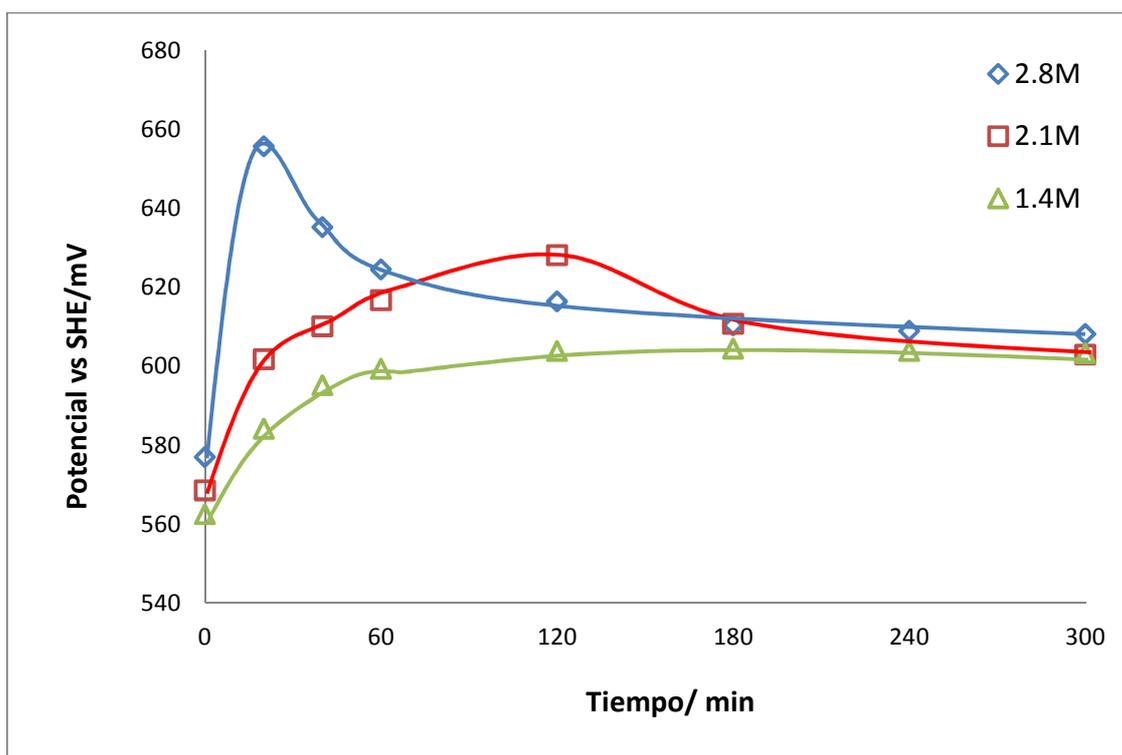


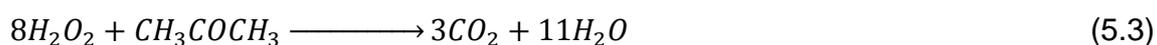
Figura 5.9.-Potencial vs tiempo, en los experimentos de lixiviación de 10 g de concentrado con un tamaño promedio de partícula de 165 μm , 2.5 M H_2SO_4 , acetona, agua y diferentes concentraciones de H_2O_2 a 25°C.

El fenómeno que requiere una explicación mayor, es el comportamiento descendente del potencial de solución con el tiempo, con las diferentes concentraciones de H_2O_2 y su relación con la inhibición del proceso de lixiviación en presencia de acetona. Hay indicios que la pasivación se debe a la destrucción del medio oxidante o bien del solvente mismo. El incremento del potencial es probablemente debido a la reacción del peróxido de hidrógeno con el cobre contenido en el mineral para formar radicales hidropoxi en una reacción tipo Fenton (Ecuación 5.2) (Urbanski y Beresewicz 2000).

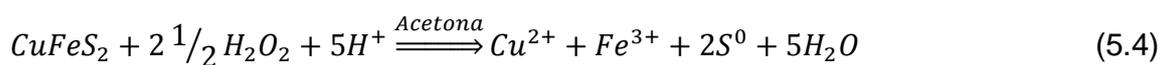


5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Sin embargo, como el potencial de solución se incrementa, la reacción de este fuerte oxidante con acetona es inevitable, causando una rápida disminución en dicho potencial (Stefan y col., 1996). La completa mineralización de la acetona es confirmada en los experimentos por la observación de la disminución en el volumen de la solución (Ecuación 5.3), lo que detiene a la extracción de cobre.



La difracción de rayos X del residuo sólido con la más elevada extracción de cobre (2.1 M H_2O_2) puede proporcionar información acerca de la reacción química junto con la acetona. El difractograma (Fig. 5.10) muestra la presencia de solamente calcopirita sin reaccionar, esfalerita, azufre elemental y oxisulfato de plomo. Ni covelita, ni sulfuros de cobre no estequiométricos fueron identificados. Se confirmó la co-disolución de hierro y cobre por análisis de absorción atómica y las especies detectadas indican que el proceso puede ser representado por la siguiente ecuación (Ec. 5.4):



La presencia del azufre elemental es consistente con lo encontrado por otros autores, quienes concluyeron que es la fase formada en el rango de potencial entre 0.5 y 1.5 V vs SHE. (Ammou-Chokroum y col., 1981; Cordoba y col., 2008; Viramontes-Gamboa y col., 2007).

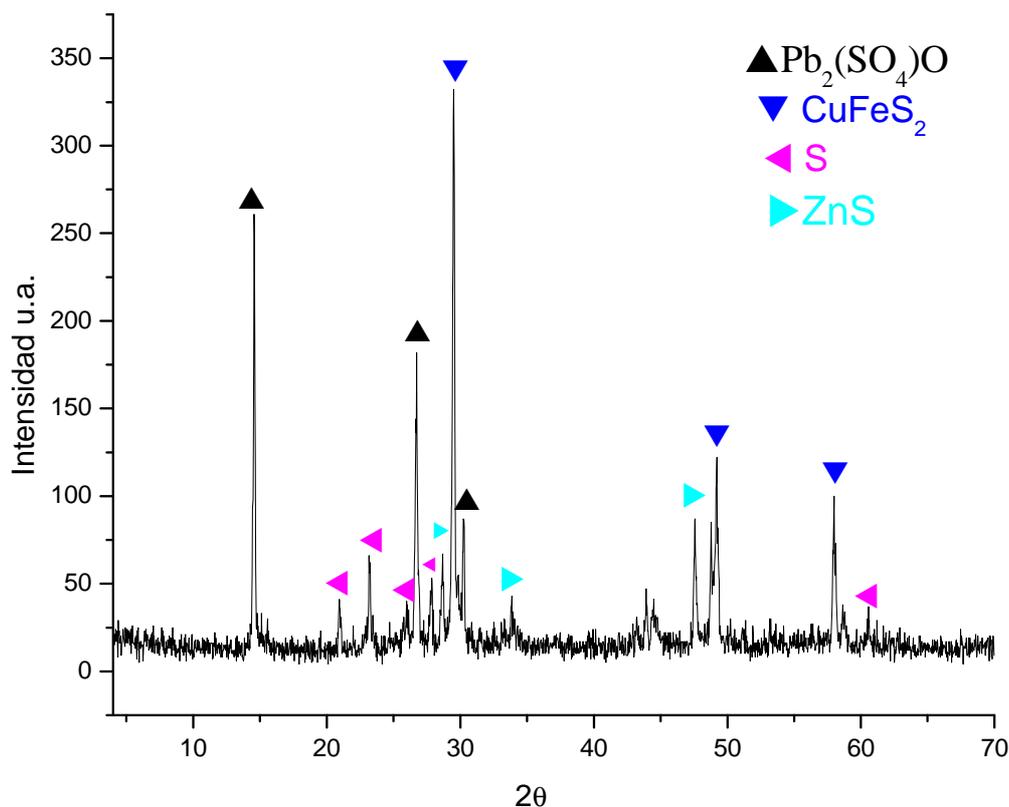


Figura 5.10.- Difractograma de rayos X del residuo sólido del experimento usando 2.1 M H_2O_2 .

5.1.2.5 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE $CuSO_4$

Una de las desventajas del peróxido de hidrógeno es su alto costo. Es por ello que se hace una búsqueda de un oxidante que sea industrialmente viable, el sulfato cúprico ha mostrado actividad razonable en presencia de ligantes que son capaces de complejar al $Cu(I)$ (Parker y col., 1975). Aunque la existencia de ion cuproso en una mezcla acuosa/orgánico sin formar un complejo fue reportada hace aproximadamente 50 años (Nelson y col., 1961), el uso del par redox

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Cu(II)/Cu(I) no ha sido explotado en este medio mixto. La Figura 5.11 muestra la extracción de cobre como función del tiempo para un concentrado de calcopirita, en un medio de mezcla acetona/H₂SO₄ a 50°C, variando la concentración de CuSO₄ (sin otro oxidante). Se puede apreciar que a la menor concentración de CuSO₄ hay poco cobre lixiviado (<10%). Sin embargo, cuando se incrementa la concentración, la extracción de cobre también se mejora. Es interesante notar que las cinéticas iniciales son similares en las concentraciones de 0.2 M y 0.3 M de CuSO₄; sin embargo, después de una hora la lixiviación cesa para el caso de mayor concentración con un 45% y continúa hasta un 77% de extracción de cobre para el caso de la concentración de 0.2 M. Este comportamiento es probablemente debido a la destrucción oxidativa de la acetona por el par redox Cu(II)/Cu(I). Para confirmar esta hipótesis, la concentración de acetona en la solución de lixiviación fue determinada por cromatografía de líquidos para las solución de 0.3 M de CuSO₄ y se encontró una cantidad despreciable después de 1 hora, significando que el par redox ya no existía en tiempos superiores a 60 minutos. Por lo anterior, era lógico que la lixiviación cesara.

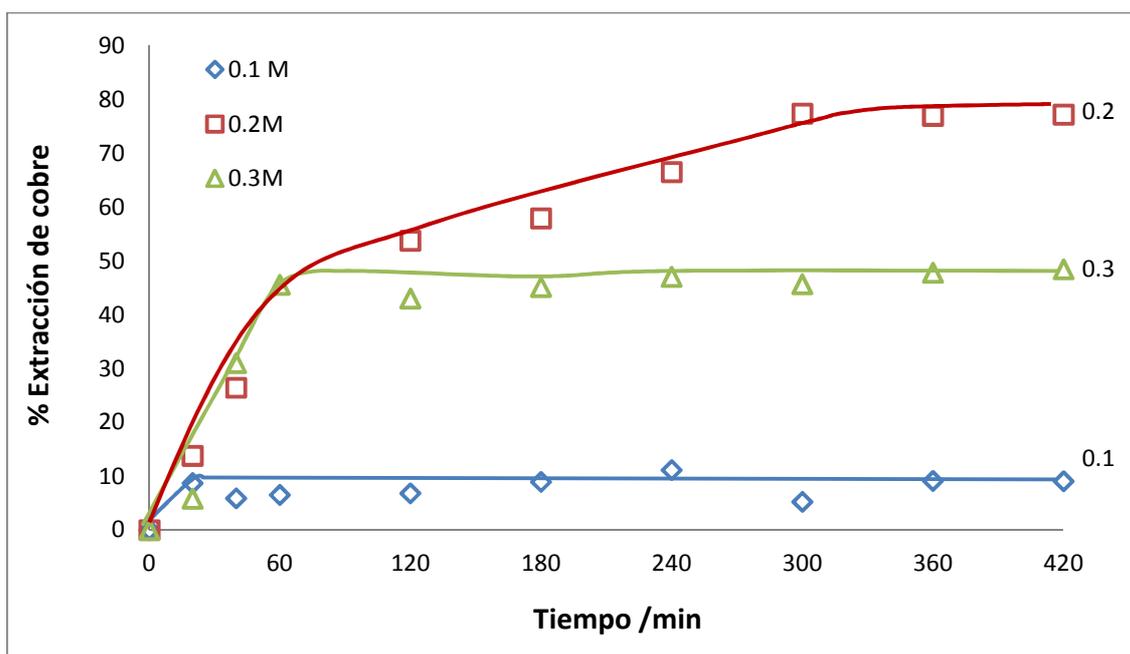


Figura 5.11 Extracción de cobre vs tiempo de 3 g de calcopirita pura con 140 mL de 2.5 M de H_2SO_4 , 60 mL Acetona y 30 mL H_2O a 50°C , con diferentes concentraciones de CuSO_4 .

Después de demostrar la importancia del potencial de solución, se probaron otros agentes oxidantes: sulfato cúprico (CuSO_4), ozono (O_3) y mezclas de los dos, usando acetona como compuesto estabilizante del ion cuproso. En la Figura 5.12, se muestra la extracción de cobre como función del tiempo en esos sistemas oxidantes, donde puede ser observado que el mejor sistema es la mezcla de sulfato de cobre (CuSO_4), ácido sulfúrico (H), acetona (C3) y ozono (O_3), con una extracción de cobre del 100% en 240 minutos. Los iones cúpricos y cuprosos combinados con peróxido de hidrógeno y ozono han resultado ser un poderoso oxidante (Valko y Morrisand, 2005), lo cual explica el comportamiento observado. Sin embargo, esto es solamente efectivo para la lixiviación de calcopirita cuando

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

se utiliza la mezcla de ácido-acetona, como puede ser percibida por la diferencia en la extracción de cobre con y sin acetona (Figura 5.12, marcadores de rombos y triángulos, respectivamente). La lixiviación de calcopirita con solo el sulfato de cobre demuestra una tendencia similar al de peróxido (Figura 5.8). El ozono por sí mismo, aún en la mezcla ácido-acetona, difícilmente extrae el cobre.

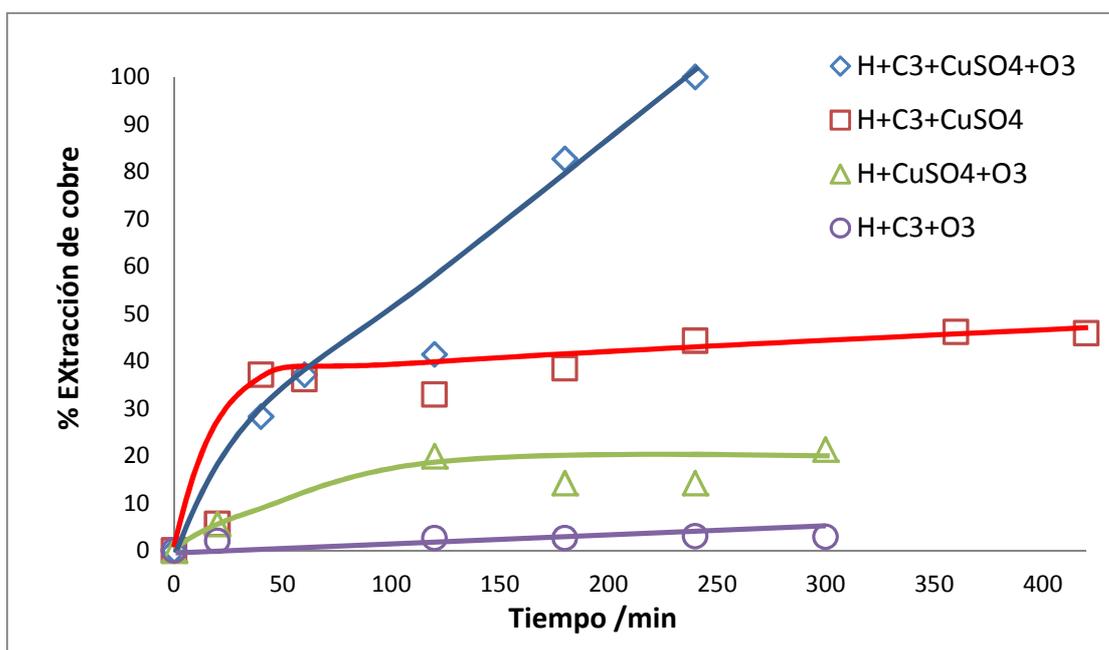


Figura 5.12 Extracción de cobre de 10 g de concentrado de calcopirita con un tamaño de partícula de 165 μm versus tiempo para diferentes sistemas de lixiviación. H es 2.5 M de ácido sulfúrico, C3 representa la acetona, CuSO_4 es sulfato cúprico pentahidratado y O_3 denota al ozono a 40°C .

Se analizó por difracción de rayos X (XRD) el residuo sólido de una muestra de calcopirita pura parcialmente lixiviada en el sistema $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CuSO}_4/\text{O}_3/\text{acetona}$; se muestra en la Figura 5.13, donde se observa la presencia de calcopirita sin reaccionar, azufre elemental y óxido de hierro son las fases presentes. En

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

consecuencia, se propone la siguiente reacción química para el proceso de lixiviación (Ec. 5.5) en este sistema.

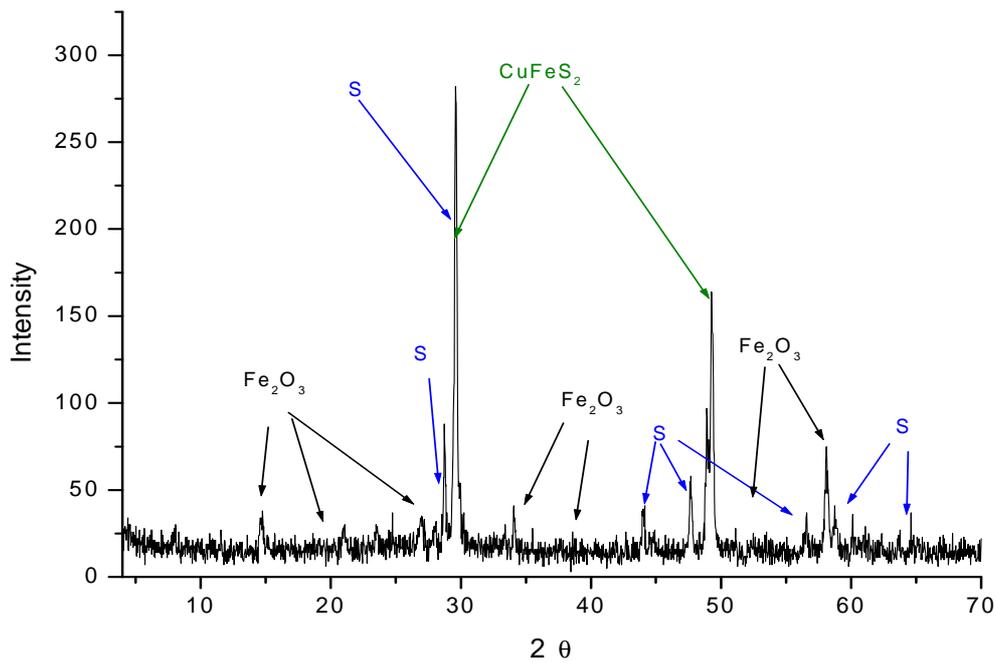
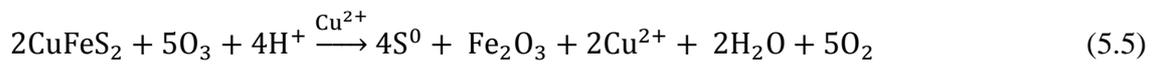


Figura 5.13 Difractograma de rayos X del residuo de una muestra de calcopirita pura parcialmente lixiviada en el sistema $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CuSO}_4/\text{O}_3/\text{Acetona}$

5.2 ETILENGLICOL

En la sección previa se mostró que la combinación de acetona con ácido sulfúrico en presencia de un agente oxidante mejora la disolución de calcopirita a condiciones cercanas a las ambientales. Sin embargo, este sistema tiene varios inconvenientes, como lo es el alto costo de los reactivos, ya que la acetona y, en su caso el peróxido de hidrógeno, son consumidos en la reacción. Además, existe la posibilidad de formar un poderoso explosivo a tiempos largos (Jensen y col., 2009). Por esta razón, se buscó un solvente orgánico polar más estable que la acetona, preferentemente con un alto punto de ebullición. Una opción que cumple esos requerimientos es el etilenglicol. En las Figuras 5.14 y 5.15 se muestran resultados de la extracción de cobre y la variación en el potencial de solución, respectivamente, en pruebas realizadas bajo condiciones similares a las usadas en pruebas con acetona (140 mL de 2.5 M H_2SO_4 , 60 mL del etilenglicol) para diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno (0.7, 1.4 y 2.1 M). Las tendencias son similares: las concentraciones más elevadas de H_2O_2 llevan a altos potenciales, incrementando las tasas de lixiviación iniciales.

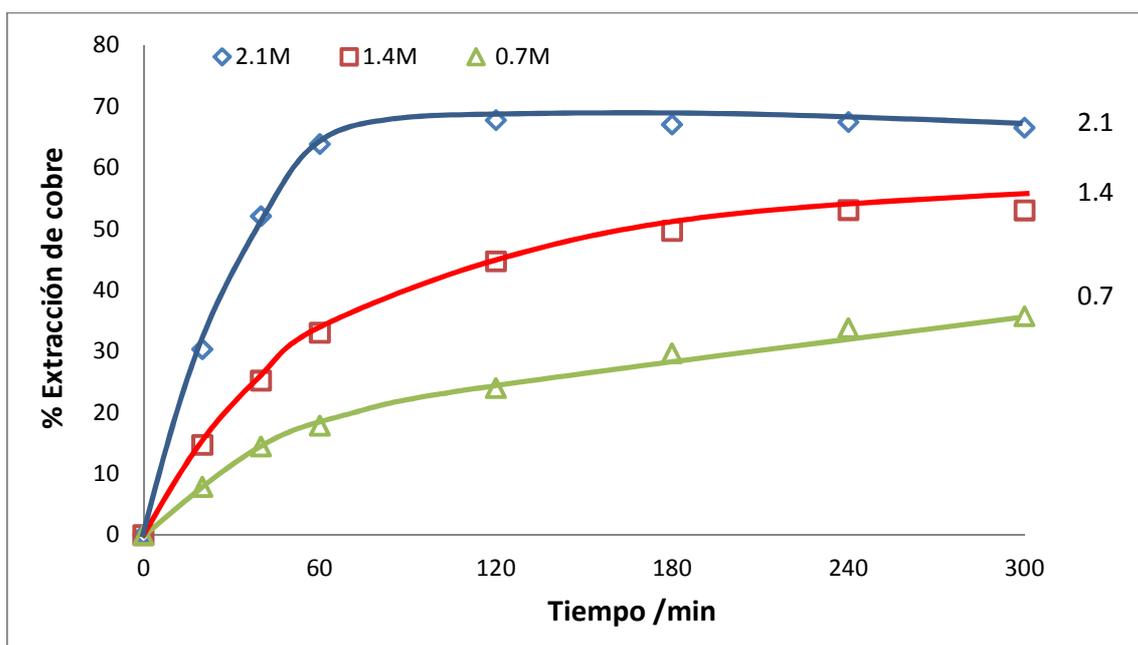


Figura 5.14 Extracción de cobre versus tiempo de 10 g de concentrado, con 140 mL de 2.5 M H_2SO_4 , 60 mL de etilenglicol, variando la concentración de H_2O_2 a 25°C ; en cada experimento, el volumen total fue ajustado a 280 mL con agua.

En la Figura 5.15 es aún más evidente que una pequeña diferencia de potencial en este rango causa un cambio mayor en la cinética de lixiviación inicial, como ha sido encontrado por varios autores (Hiroshi y col., 2001, Majuste y col., 2012, Third y col., 2002). Sin embargo, esto solamente se cumple hasta los 60 minutos para la solución de 2.1 M; después de ese tiempo, la lixiviación de cobre se detiene probablemente debido a la ausencia de oxidante.

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

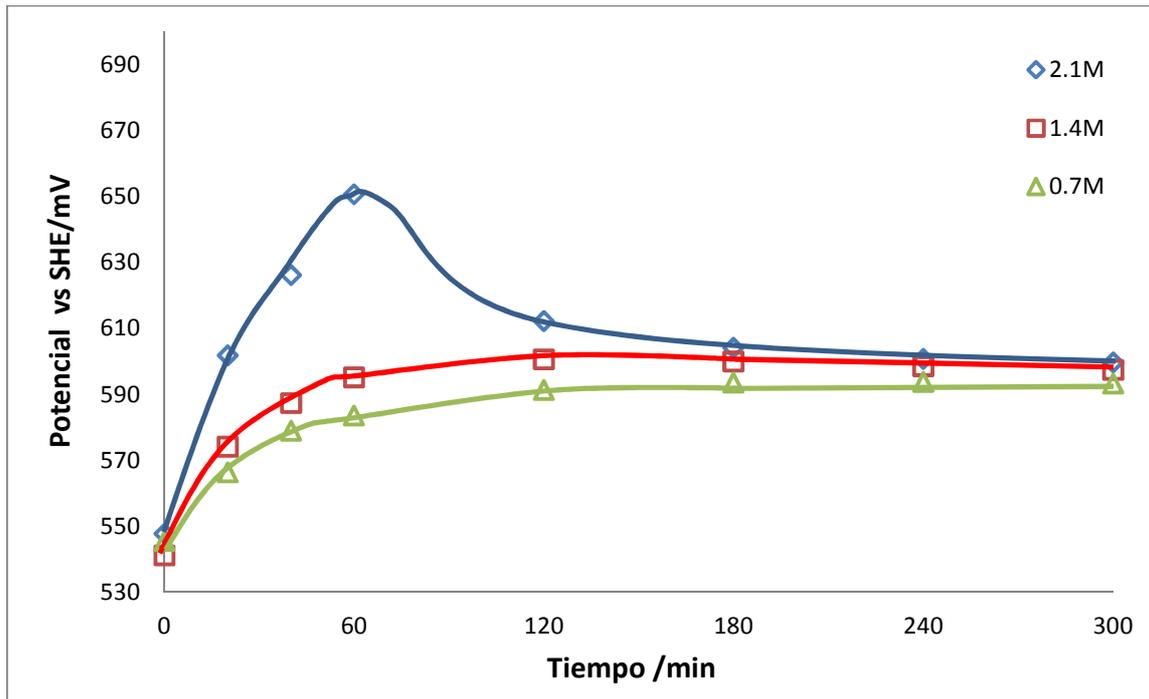


Figura 5.15 Potencial vs tiempo, en los experimentos de lixiviación de 10 g de concentrado, 140 mL 2.5 M H_2SO_4 , 60 mL etilenglicol, agua y diferentes concentraciones de H_2O_2 a 25°C.

5.2.1 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE H₂SO₄

Se investigó la influencia de la concentración de H₂SO₄, en el intervalo de 0.5-2.5 M, sobre la tasa de lixiviación con etilenglicol y 1.4 M de H₂O₂ a temperatura ambiente (Figura 5.16). Como se puede observar, la disolución de calcopirita es igual para una concentración de ácido igual o mayor de 1 M. Con la cantidad de mineral empleada en esos experimentos, 0.5 M de H₂SO₄ fue insuficiente para completar la reacción (5.5) de todo el mineral; sin embargo, esta serie de experimentos muestran que la cinética de reacción no es influenciada por el pH de la solución. Los resultados de las Figuras 5.14 y 5.15 también indican que después de 1 hora, el peróxido mantiene solamente un bajo nivel de la actividad de lixiviación de calcopirita (Antonijevic y col., 2004).

Adebayo y col., (2003) también estudiaron los efectos del H₂SO₄ y concentración de H₂O₂, pero en ausencia de solvente orgánico. En contraste al presente estudio, ellos vieron un efecto marcado de ambos reactivos en la lixiviación de calcopirita. Adicionalmente, se obtuvo la misma conversión que la alcanzada en el presente estudio, pero sus tiempos fueron más prolongados. Los comportamientos mencionados anteriormente demostraron que la naturaleza de la capa pasiva es probablemente diferente con la presencia de un solvente orgánico.

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

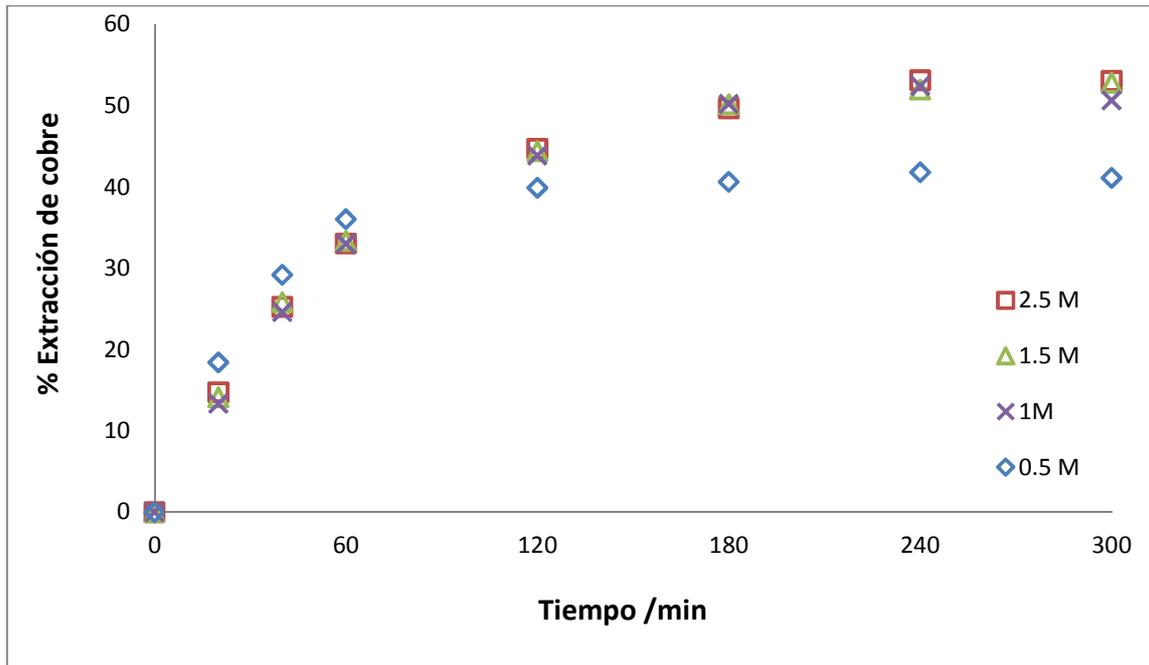


Figura 5.16.- Extracción de cobre vs tiempo de 10 g de concentrado con 140 mL con diferentes concentraciones de H_2SO_4 , 60 mL de etilenglicol y 1.4 M H_2O_2 a 25°C.

5.2.2 DISOLUCIÓN DE MINERALES CON BAJO CONTENIDO DE MINERALES CALCOPIRITICOS CON LOS SOLVENTES ORGÁNICOS POLARES

5.2.2.1 MINERAL AMENWORK

Los procesos hidrometalúrgicos han carecido de un desarrollo superior al de escala piloto, debido principalmente a que la mayoría de esos procesos no son viables con minerales con un contenido de cobre menor al 10%. En este sentido el sistema de lixiviación con la mezcla de etilenglicol en medio ácido ofrece una alternativa. Es por ello que se estudió la eficacia de este sistema con minerales con contenidos de cobre menores al 10%. Anteriormente se observó que la concentración de solventes orgánicos es una variable importante en la extracción de cobre. Se realizaron pruebas con dos de las concentraciones de etilenglicol (20 y 30% v/v) en 1 M H_2SO_4 , ya que previamente se determinó que ni bajo ni elevados porcentajes de solvente ocasionan una mejora en la solución de puro ácido sulfúrico. En la Figura 5.17 se grafica el porcentaje de extracción de cobre de 40 g de mineral de Amenwork, variando el porcentaje de etilenglicol a una temperatura de 40°C, con 12 g de $CuSO_4$ y 0.0181 g O_3/min . Es importante mencionar que el nivel de incertidumbre en estos experimentos es alto (~20%) debido a la baja ley de cobre en la mena y la presencia de una concentración elevada de cobre en la solución lixivante. No obstante lo anterior, es fácil apreciar que la extracción de cobre es mejor, en comparación con la extracción alcanzada a las mismas condiciones sin etilenglicol, que fue solamente de alrededor de entre 15 y 20% después de 2 horas; ambas concentraciones de etilenglicol logran

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

extracciones de cobre cercanas al 100%, solamente a diferentes tiempos. Aunque la tasa de reacción fue inicialmente más rápida, la solución con una concentración del 30% de etilenglicol tardó 2 horas (Fig. 5.17 línea azul) para lograr una conversión cercana al 100%, mientras que la del 20% tomó solamente 45 minutos. Además, la solución con 20% (Fig. 5.17 línea roja) aparentemente favorece la cinética de oxidación. Este fenómeno fue también observado en el caso cuando se utilizó acetona en la lixiviación de la calcopirita pura.

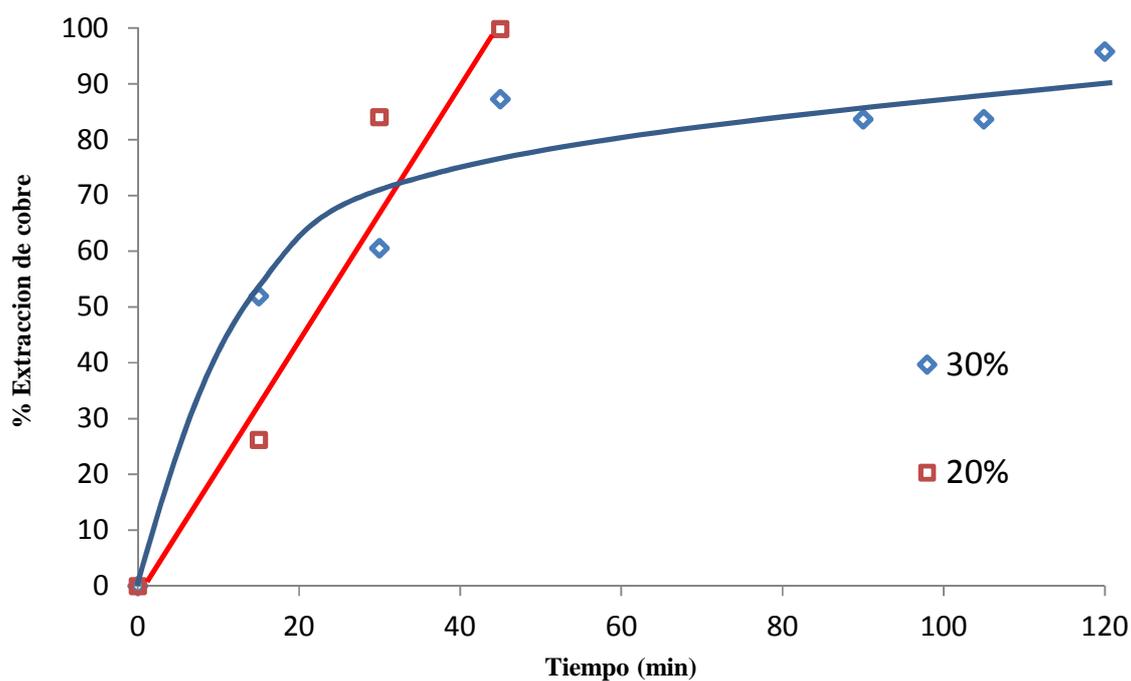


Figura 5.17. Extracción de cobre versus tiempo de 40 g de mineral Amenwork, variando la proporción de etilenglicol en 1 M de H_2SO_4 con 12 g $CuSO_4$ y 0.0181 g O_3/min , a $40^\circ C$.

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se realizaron experimentos con 40 g de mineral Amenwork, variando la temperatura, usando una mezcla de 280 mL con 30-70% etilenglicol-1 M H_2SO_4 con CuSO_4 y O_3 como oxidantes. La Figura 5.18 muestra el porcentaje de extracción de cobre como una función del tiempo, a tres diferentes temperaturas (20, 30 y 40°C), donde puede ser observado el efecto de la temperatura sobre la cinética de lixiviación y el fenómeno de pasivación. Los experimentos a 20°C tienen la velocidad más lenta de las tres temperaturas, pero es interesante notar que aún logra una extracción de cobre de aproximadamente 80% en 120 minutos, con una tendencia ascendente. No es de sorprender, que los experimentos con la mayor temperatura tienen la cinética más rápida, logrando porcentajes de extracción de casi 100%. A pesar del error medible involucrado con los minerales de tan bajo contenido de cobre, el incremento en la temperatura de 30 a 40 °C no tiene un efecto significativo sobre la tasa de extracción. Este comportamiento puede ser debido a la descomposición o disminución en la solubilidad del ozono a mayor temperatura. (Oyama, 2000)

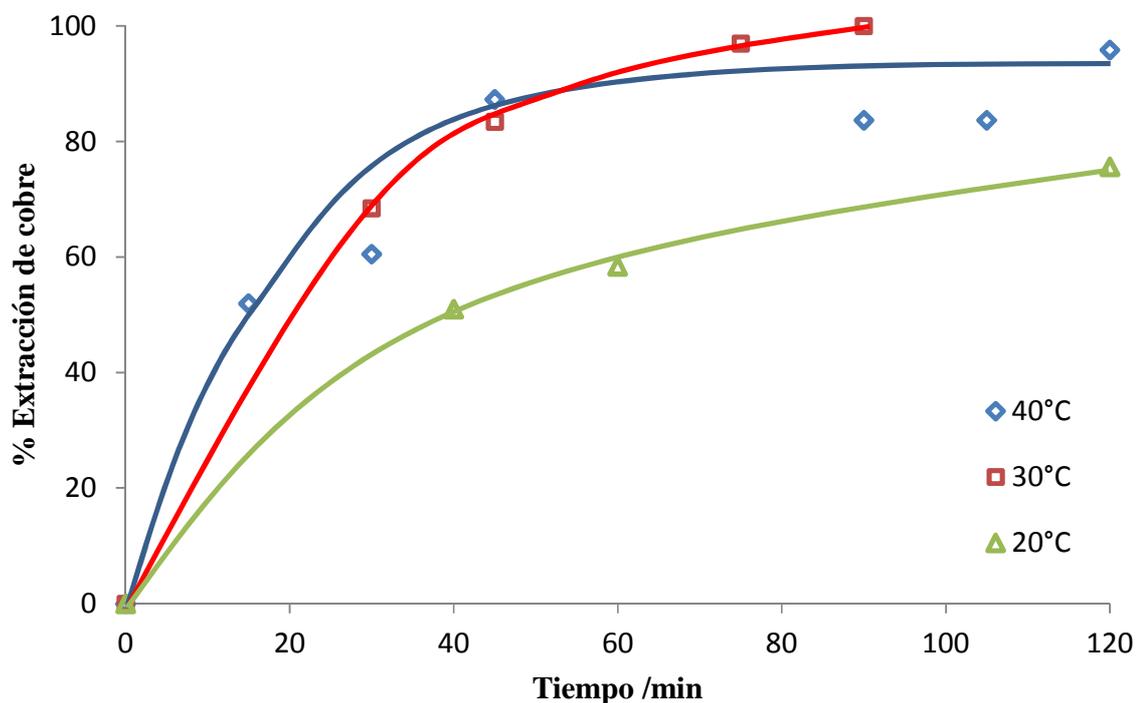


Figura 5.18 Extracción de cobre versus tiempo de 40 g de mineral Amenwork a diferentes temperaturas con 1 M H_2SO_4 -Etilenglicol 70-30%, 12 g $CuSO_4$, y 0.0181 g O_3 /min.

5.2.2.2.- MINERAL SABINAS

En la sección previa se demostró que el uso de solventes puede beneficiar la eficiencia de lixiviación de minerales refractarios con bajo contenido de cobre. Para confirmar esto, se hicieron pruebas con la mezcla etilenglicol-ácido sulfúrico en una mena sulfurada, bien caracterizada, proveniente de la mina Sabinas. En este caso, el cobre contenido en el mineral se encuentra en mayor proporción como calcopirita, aunque también se encuentran pequeñas cantidades de bornita (Cu_5FeS_4) y skinnerita (Cu_3SbS_3) (10-15%).

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para la calcopirita, varios autores han encontrado una fuerte relación entre el potencial de solución en soluciones acuosas con el porcentaje de disolución de cobre (Viramontes-Gamboa y col., 2010). En este trabajo, se realizaron experimentos empleando dos tipos de agentes oxidantes: solamente CuSO_4 y una combinación de ozono- CuSO_4 con 30 g de mineral de Sabinas en una mezcla de 30-70% etilenglicol-1M H_2SO_4 . Para mezclas acuosas con solventes orgánicos, se observó que la cinética de lixiviación depende del tipo de oxidante empleado. La Figura 5.19 muestra el porcentaje de extracción de cobre como una función del tiempo con los dos tipos de agentes oxidantes, donde se observa que con solamente CuSO_4 , las cinéticas de lixiviación son más lentas comparadas con la combinación de ozono- CuSO_4 . A pesar de esta diferencia, la extracción de cobre de 90 y 100%, respectivamente, fueron alcanzadas en 120 minutos. Este resultado probablemente está relacionado al potencial de solución, debido a que se espera los valores altos favorezcan la extracción de cobre. Adicionalmente, se debe considerar que la mezcla de ozono y el ion cuproso puede promover la reacción tipo Fenton.

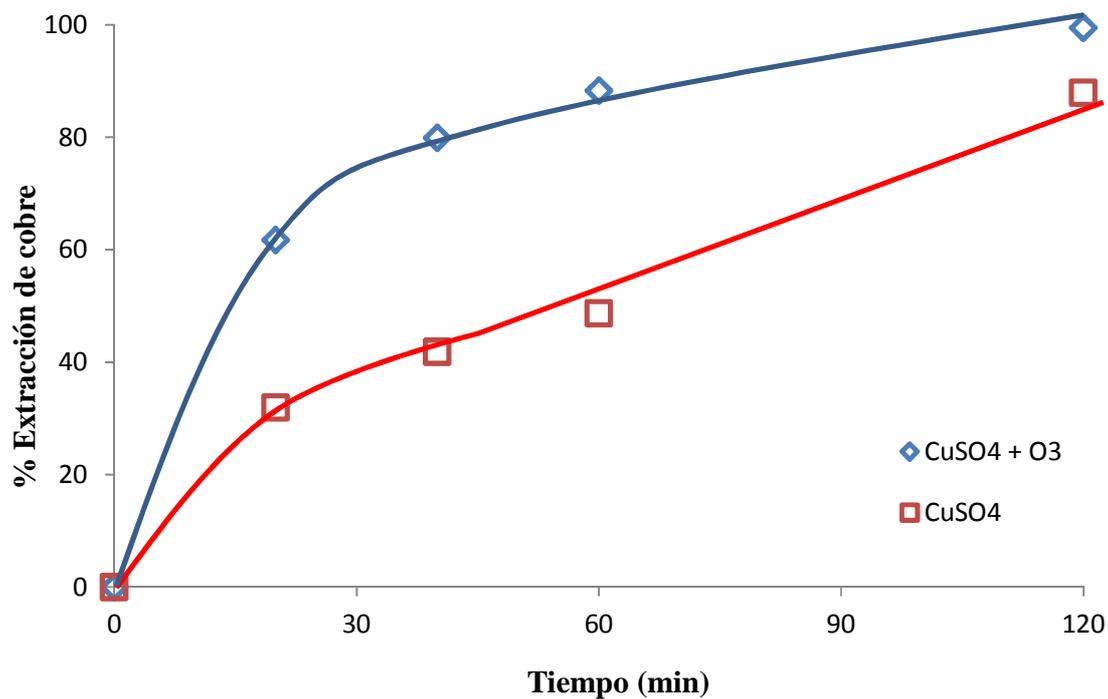


Figura 5.19 Extracción de cobre versus tiempo de 31 g de mineral de sabinas con la mezcla de 1 M H_2SO_4 -Etilenglicol 70-30%, variando el agente oxidante a 40°C .

En una sección previa, la temperatura fue identificada como una variable muy importante. Se llevaron a cabo experimentos con 31 g del mineral de sabinas en tres temperaturas diferentes (20 , 40 y 50°C). La Figura 5.20 muestra el porcentaje de extracción de cobre como una función del tiempo; donde a 50°C , la velocidad es superior.

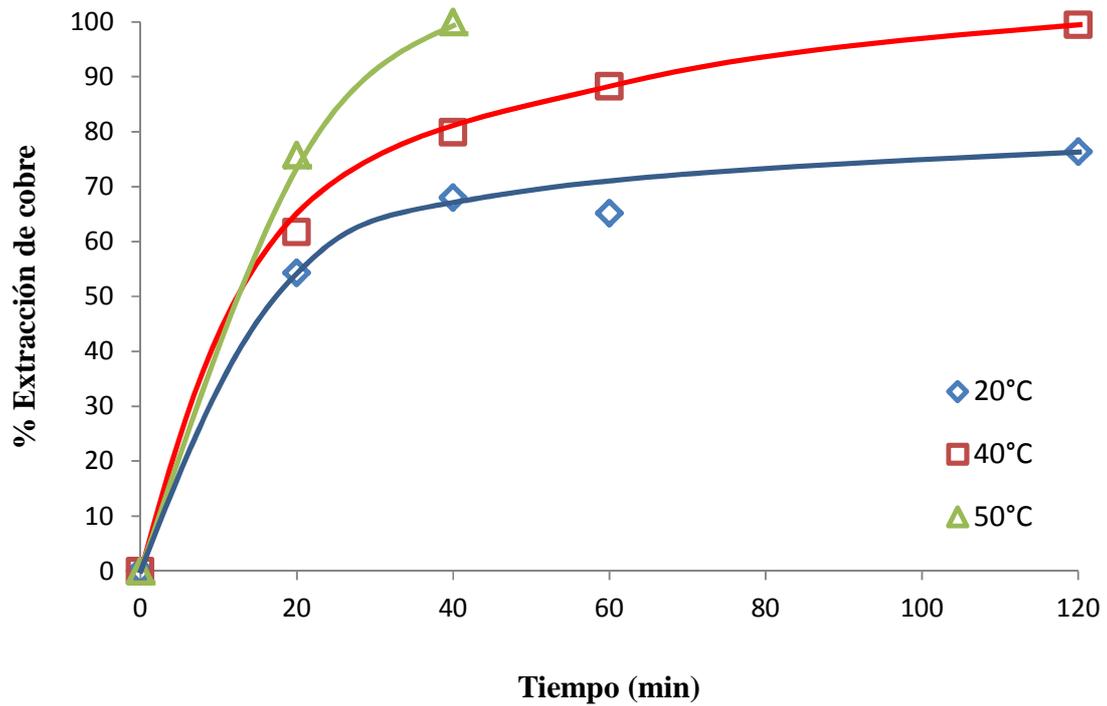
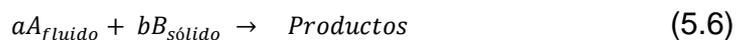


Figura 5.20 Extracción de cobre versus tiempo de 31 g de mineral Sabinas con un tamaño de partícula de 165 μm , a diferentes temperaturas, con 140 mL 1 M H_2SO_4 , 60 mL de Etilenglicol, 12 g CuSO_4 y 0.0181 g O_3/min .

En este caso, se aplicó un análisis cinético de acuerdo al modelo de núcleo decreciente para este tipo de reacciones heterogéneas (Levenspiel 1972).



Cuando la velocidad de extracción es la controlada por la reacción, la expresión integrada es:

$$1 - (1 - x)^{1/3} = f(X) = \frac{bk_C A t}{C_B d} \quad (5.7)$$

Donde X es la fracción de cobre extraído, t es el tiempo de lixiviación, C_B es la concentración promedio aparente del mineral (mol m^{-3}), d es el diámetro de la

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

partícula sólida, b es el coeficiente estequiométrico del sólido (fase de cobre) reaccionado con el oxidante fluido, k es el coeficiente cinético para la reacción superficial (m s^{-1}) y C_A es la concentración del oxidante (s) (mol m^{-3})

Se graficaron los resultados mostrados en la Figura 5.20 a diferentes temperaturas como $f(X)$ de la ecuación 5.7, con respecto al tiempo de lixiviación, mostrando un ajuste aceptable al modelo (Figura 5.21) con una interceptación de 0.05, correspondiendo al cobre soluble en la solución ácida sin etilenglicol. Es importante mencionar que, a pesar del gran error en esos cálculos debido a las pequeñas cantidades de cobre en el mineral, el efecto de la temperatura es evidente.

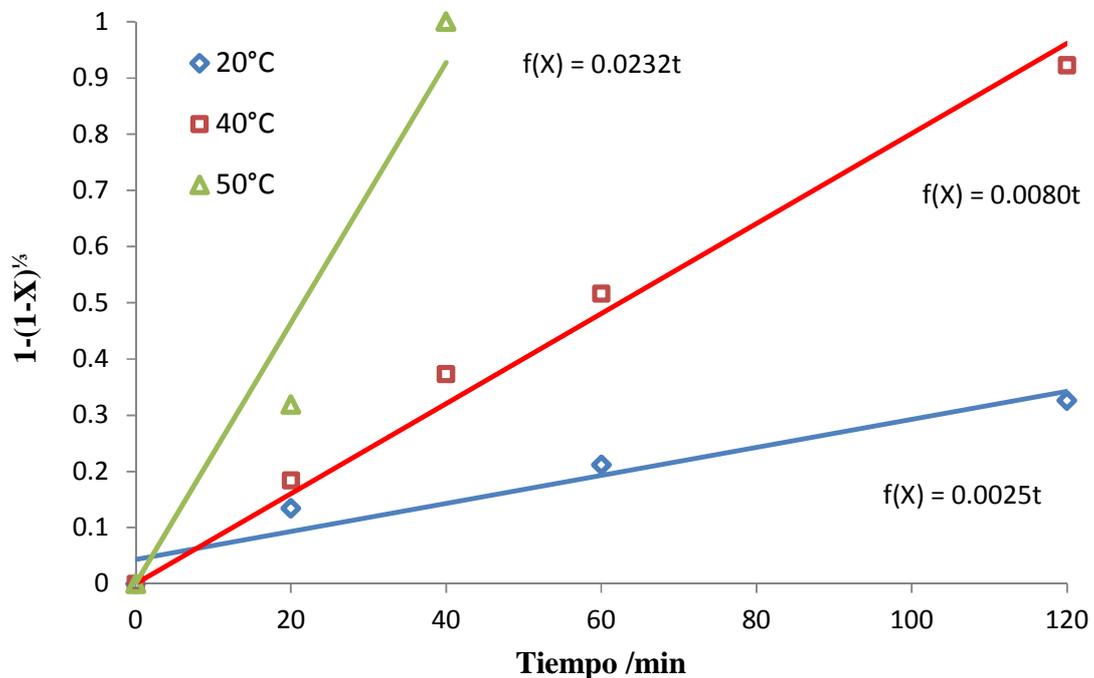


Figura 5.21.- Datos experimentales de la Figura 5.20 graficados como una función del modelo de núcleo decreciente controlado por reacción química.

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los logaritmos de las pendientes de las líneas obtenidas en la Figura 5.21 fueron graficados como una función del valor inverso de la temperatura en la Figura 5.22 para obtener la energía de activación (Ecuación de Arrhenius). Utilizando la pendiente (E_a/R), se estimó una energía de activación de 55.6 kJ/mol, la cual indica que el proceso está controlado por reacción química. (Levenspiel, 1972) Este resultado es consistente con el modelo elegido.

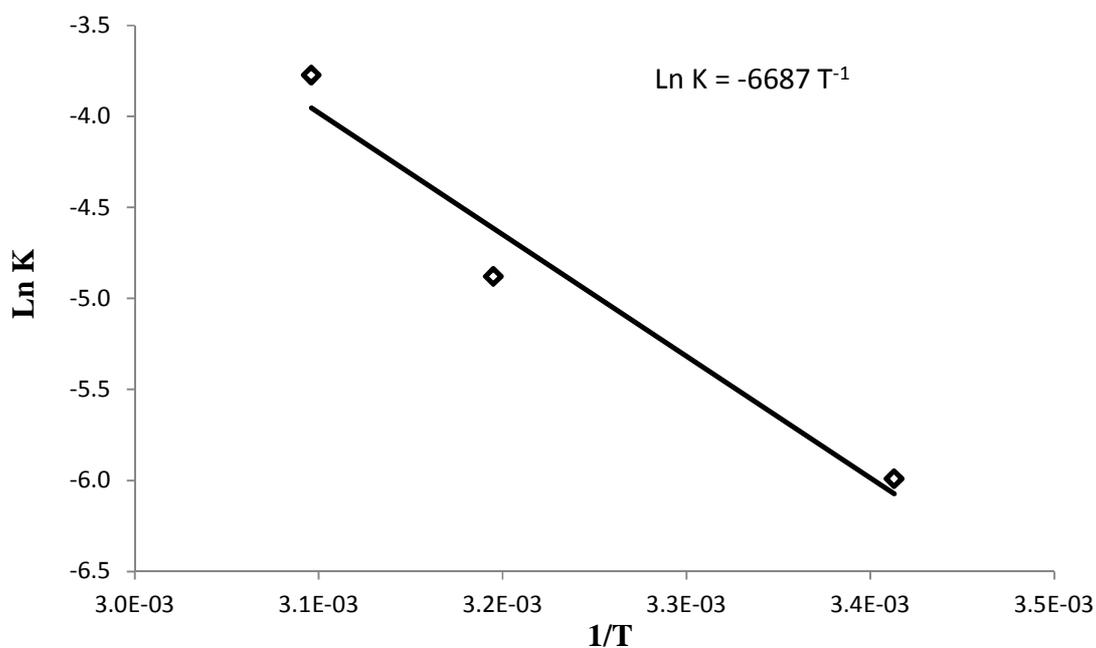
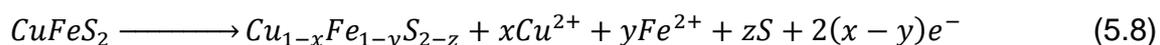


Figura 5.22 Gráfico de Arrhenius para la determinación de la energía de activación.

5.3 ÁCIDOS ORGÁNICOS

5.3.1.-VOLTAMPEROMETRIA CICLICA

Otros compuestos que tienen estructura química similar a la de los solventes orgánicos propuestos como estabilizadores del ion Cu(I), son los ácidos orgánicos. Dos de los dos ácidos más comúnmente utilizados son el fórmico y el acético. En la Figura 5.23 se muestra el voltamperograma del electrodo de calcopirita pura (CPE-Ccp), iniciado en dirección positiva a una velocidad de 30 mV/s en diferentes medios: con solamente ácido sulfúrico y mezclas de H₂SO₄-ácido acético y H₂SO₄-ácido fórmico. Para el caso de ácido sulfúrico puro, no se aprecia cambio en la intensidad hasta un potencial de 1.1 V vs SHE, donde se forma un hombro, que es asociado a otro estado de pasivación proveniente de la oxidación de la calcopirita (Arce y González, 2002; Nava y González, 2006). Cuando el barrido es invertido, describe los picos de reducción asociados a los producidos en la oxidación, lo que indica que la superficie está pasivada. En cambio, en los casos donde se agrega un solvente orgánico, la intensidad cambia bruscamente a casi el mismo potencial, pero continúa ascendiendo después de ello. El área bajo la curva de oxidación es significativamente mayor comparada con la que se muestra sin los solventes, lo cual indica una intensificación de la actividad oxidativa. Una vez que el potencial es invertido, se pueden observar tres picos de reducción. El pico I se relaciona con la reducción de las fases formadas en el barrido anódico, identificadas como sulfuros de cobre no estequiométricos, que fueron generados por la ecuación 5.8 (Arce y González, 2002; Lázaro y col., 1995).



Nava y González (2006) encontraron que a potenciales más grandes de 1.17 V/SHE pueden formarse especies más oxidadas que pasivan la superficie (ecuación 5.9).



Azufre elemental producido en la oxidación, puede ser reducido y combinado con Cu^{2+} formando covelita, la cual es identificada en el pico II (Ec. 5.10) (Gerlach y Kuzeci 1983).



El pico III es asociado a la formación de calcocita (Ec. 5.11), el cual varios grupos de investigadores coinciden en que es la principal fase generada a potenciales catódicos (Gerlach y Kuzeci, 1983; Fuentes-Aceituno y col., 2008; Arce y González, 2002).



Cerca del fin del barrido catódico, la calcocita sufre un proceso de reducción a cobre metálico, evidenciado por una ligera reducción a -0.25 V.

De esta manera, el efecto benéfico de los ácidos orgánicos sobre la oxidación de calcopirita se pone en evidencia y se probaron en experimentos de lixiviación, como se muestra a continuación.

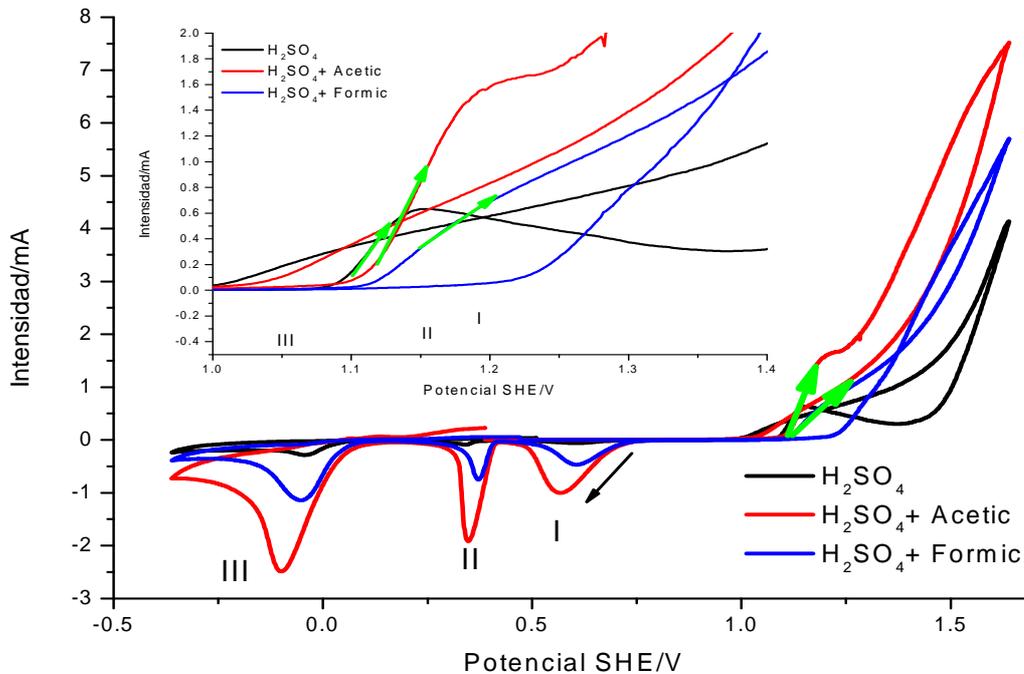


Figura 0.23 Voltamperograma de electrodo de pasta de carbón-calcopirita (CPE-Ccp 80-20%) en soluciones de 1 M H_2SO_4 , con y sin 20% de ácido orgánico (v/v), iniciado en el OCP y escaneado en dirección positiva a 30 mV/s. Los valores del OCP fueron: 0.49 V en H_2SO_4 , 0.46 en los ácidos acético y fórmico.

5.3.2 PRUEBAS DE LIXIVIACIÓN

El estudio electroquímico demostró que el uso de ácidos orgánicos disminuye la pasivación de la superficie de calcopirita, que experimenta en condiciones oxidantes. Consecuentemente, el siguiente paso es probar la hipótesis en pruebas de lixiviación. La Figura 5.24 muestra la extracción de cobre de 3 g de calcopirita en medio acuoso de ácido sulfúrico, con y sin ácido orgánico, usando una

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

combinación de sulfato cúprico y ozono como agentes oxidantes a 40°C; en el caso sin solvente orgánico, una cantidad equivalente de agua fue agregada para mantener una concentración similar de ácido sulfúrico. Con ácido fórmico, la extracción de cobre fue casi tan baja como con el experimento de solo ácido sulfúrico. Esto es probablemente debido a la degradación del ácido fórmico por los oxidantes (CuSO_4 y ozono), anulando la ventaja inicial obtenida. Por otra parte, en presencia de ácido acético se disminuye la pasivación, permitiendo una disolución de cobre del 65% en solamente 5 horas con una tendencia ascendente.

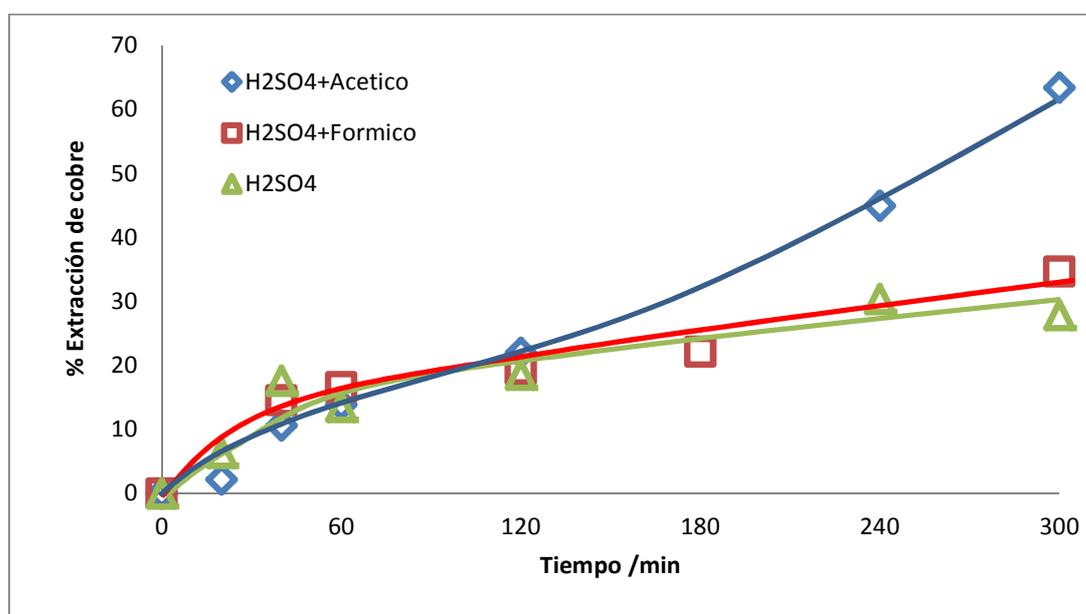


Figura 5.24.- Extracción de cobre versus tiempo para una solución 1 M H_2SO_4 con y sin la adición de ácido orgánico (70-30%), de 3 g de calcopirita pura con un tamaño de partícula de 165 μm en 357 mL de solución a 40 °C, Oxidantes: 0.2 M CuSO_4 y 0.035 g O_3/min .

De los ácidos orgánicos el que produjo mayor disolución de cobre fue el ácido acético, es por ello que se realizaron pruebas con él para observar su comportamiento con diferentes agentes oxidantes. En la Figura 5.25 se muestra el

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

porcentaje de extracción de cobre vs tiempo de 10 g de concentrado de calcopirita en 140 mL de 2.5 M H_2SO_4 , 60 mL de ácido acético, con H_2O_2 como agente oxidante, en un rango de concentración de 1.8 a 3.6 M. El volumen total fue ajustado con agua para obtener la concentración requerida de H_2O_2 , para tener siempre 280 mL, a una temperatura de 50°C . En ella se puede observar que para el caso de 1.8 y 2.7 M de H_2O_2 el comportamiento de disolución de calcopirita es muy similar entre ambas, con una rápida cinética al inicio, logrando porcentajes de extracción del 32 y 36%, respectivamente. Después de este tiempo se observa un ligero incremento hasta los 60 minutos, alcanzando porcentajes de extracción de cobre de 37 y 42%, respectivamente. A partir de este tiempo la lixiviación se detiene en ambos casos. Para la concentración de 3.6 M de H_2O_2 el porcentaje de extracción de cobre es igual al de la concentración de 2.7 M. Esto puede deberse a la rápida descomposición de peróxido de hidrógeno originada por la temperatura, además que a altas concentraciones se favorece su descomposición. (Adebayo y col., 2003).

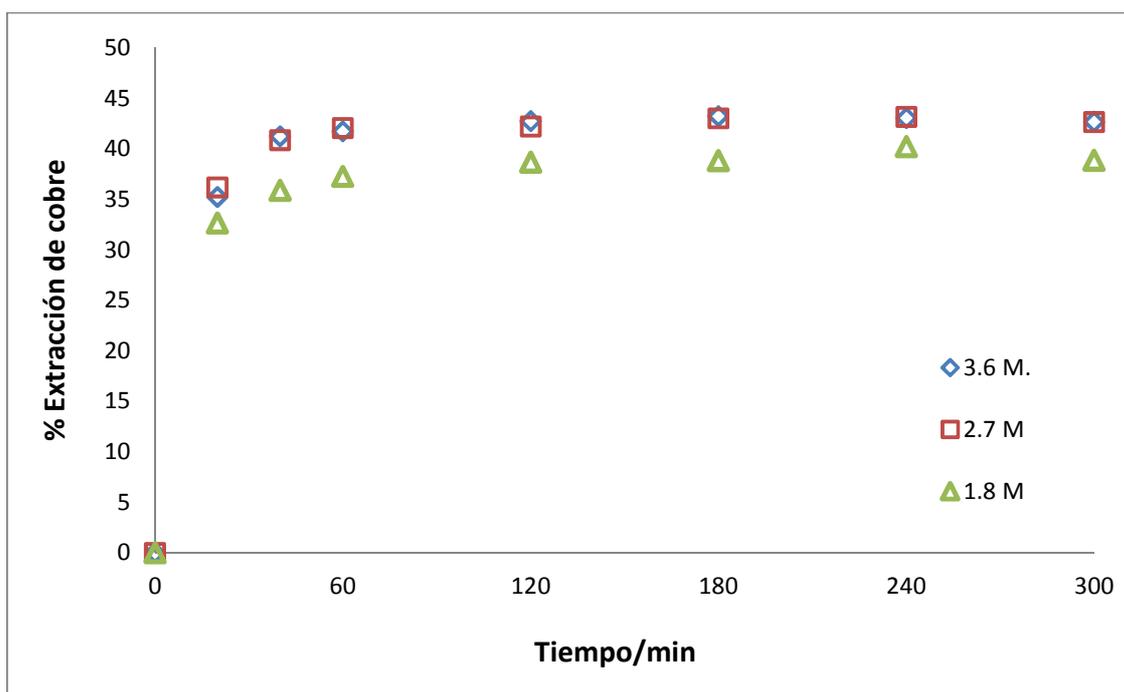


Figura 5.25 Porcentaje de extracción de cobre vs tiempo de 10 g de concentrado de calcopirita en 140 mL de H_2SO_4 2.5 M, 60 mL ácido acético, con diferentes concentraciones iniciales de H_2O_2 a $50^\circ C$.

Una forma de confirmar lo propuesto anteriormente es midiendo el potencial redox de la solución lixiviante con las diferentes concentraciones de H_2O_2 . En la Figura 5.26 se muestra el comportamiento del potencial con el tiempo del experimento anterior. El potencial desciende para todos los casos, lo cual indica que el peróxido de hidrógeno se consume y/o se descompone con el tiempo. En este sentido, se aprecia que en los primeros 60 minutos de lixiviación es donde se encuentra la mayor disminución de potencial, lo cual coincide con lo observado en la disolución de calcopirita. Sin embargo, a pesar de que la disolución de calcopirita se detiene rápidamente, el potencial sigue bajando, demostrando la destrucción del H_2O_2 . A su vez se puede ver que una mayor concentración de

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

peróxido tiene un valor de potencial menor. El caso donde hubo una mayor concentración de H_2O_2 fue el que registró el menor potencial redox, lo cual puede deberse a que una concentración alta de peróxido favorece su descomposición.

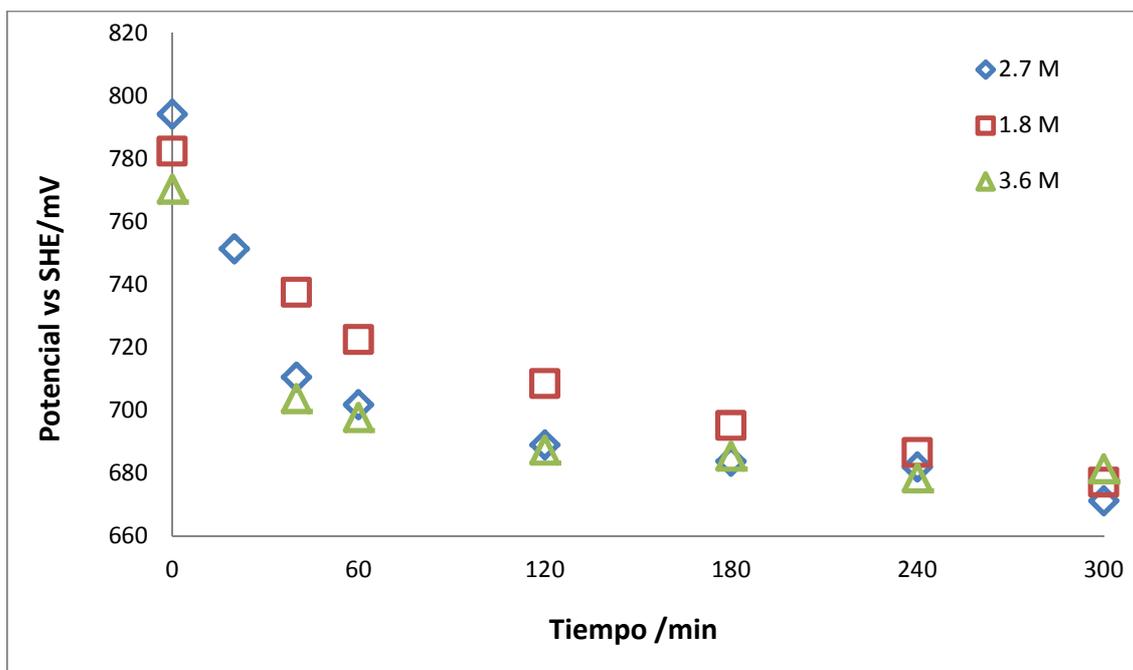


Figura 5.26.- Potencial redox vs tiempo de 10 g de concentrado de calcopirita en 140 mL de H_2SO_4 2.5 M, 60 mL ácido acético, con diferentes concentraciones iniciales de H_2O_2 a 50°C .

5.4 ALCOHOLES

5.4.1. 2-PROPANOL

Como ya se mencionó en la lixiviación de calcopirita con solventes orgánicos se requiere del empleo de un oxidante. En este sentido el peróxido de hidrógeno es uno de los oxidantes más usados debido a su potencial redox (1.77 V vs SHE) en medio ácido (Adebayo y col., 2003).

La concentración inicial de peróxido es una variable importante en los procesos de disolución de minerales. Debido a todo lo comentado anteriormente, se realizaron pruebas de lixiviación con soluciones 2-propanol/ácido sulfúrico, variando la concentración de peróxido de hidrógeno (1, 2 y 3 M) a 50°C. Las extracciones de cobre para esos experimentos son reportadas en la Figura 5.27, en donde se aprecia que para el caso de 1 M, el porcentaje de extracción es bajo (~20%). Mientras que para la concentración 2 M, se observa que el inicio de disolución de CuFeS_2 a una velocidad mayor, obteniendo 30% en 20 minutos; y continúa incrementándose hasta los 40 minutos donde alcanza un porcentaje de extracción de cobre del 50%; después de este tiempo el porcentaje permanece relativamente constante. Cuando se utilizó una concentración de 3 M la cinética inicial fue rápida, logrando una extracción de cobre de ~45% en 20 minutos, a partir de dicho tiempo la calcopirita presenta una pasivación, ya que el porcentaje de extracción de cobre no presenta cambios significativos. La concentración con la que se logra una mayor disolución de calcopirita es la de 2 M, pero con porcentajes bajos de extracción de cobre, lo cual puede deberse a que el peróxido de hidrógeno se

descompone a altas concentraciones y temperaturas superiores a 50°C (Adebayo y col., 2003; Dimitrijevic y col., 1996; Antonijevic y col., 2004).

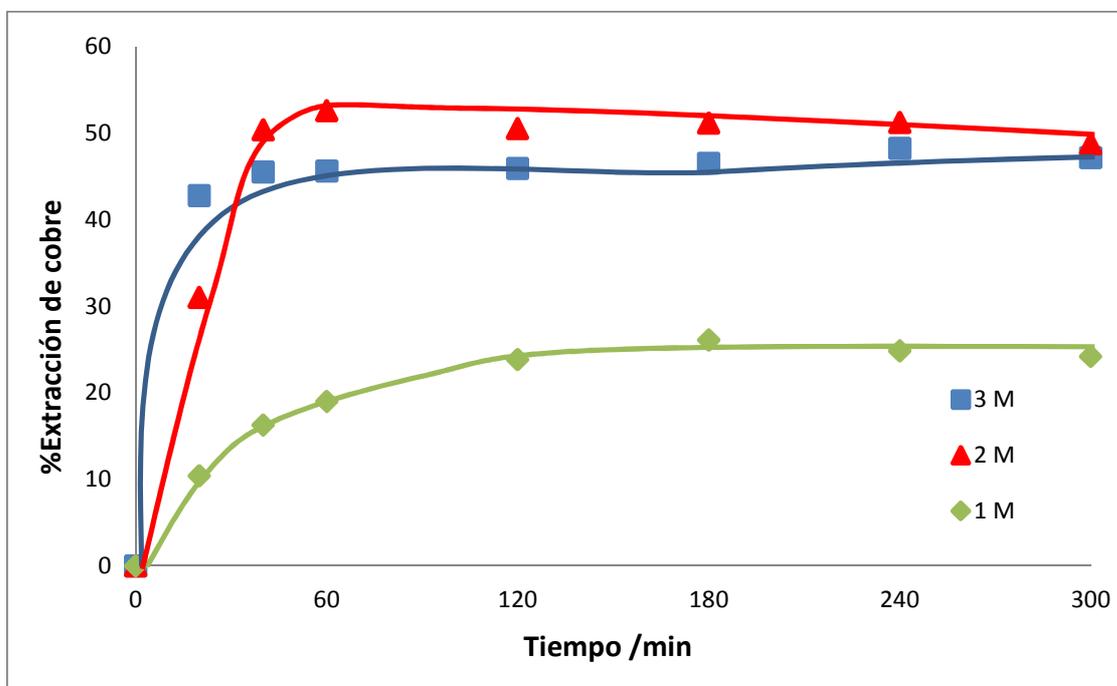


Figura 5.27.- Porcentaje de extracción de cobre vs tiempo de 3 g de calcopirita utilizando 140 mL de H_2SO_4 , 60 mL 2-propanol, a 50°C, con diferentes concentraciones iniciales de H_2O_2 .

Para confirmar que la baja extracción fue debido a la descomposición del peróxido, los mismos experimentos fueron realizados a una temperatura más baja (40°C). La Figura 5.28 muestra la misma tendencia, pero la extracción de cobre continúa aumentando a lo largo de los experimentos hasta la pasivación del mineral o el agotamiento del oxidante, lo cual ocurre después de los 240 minutos. Adebayo y col., (2003) experimentaron con condiciones similares, pero sin solvente orgánico, logrando extracciones significativamente más bajas (~20%). Esto confirma que la adición del alcohol disminuye la pasivación de calcopirita, aunque la cinética es más lenta.

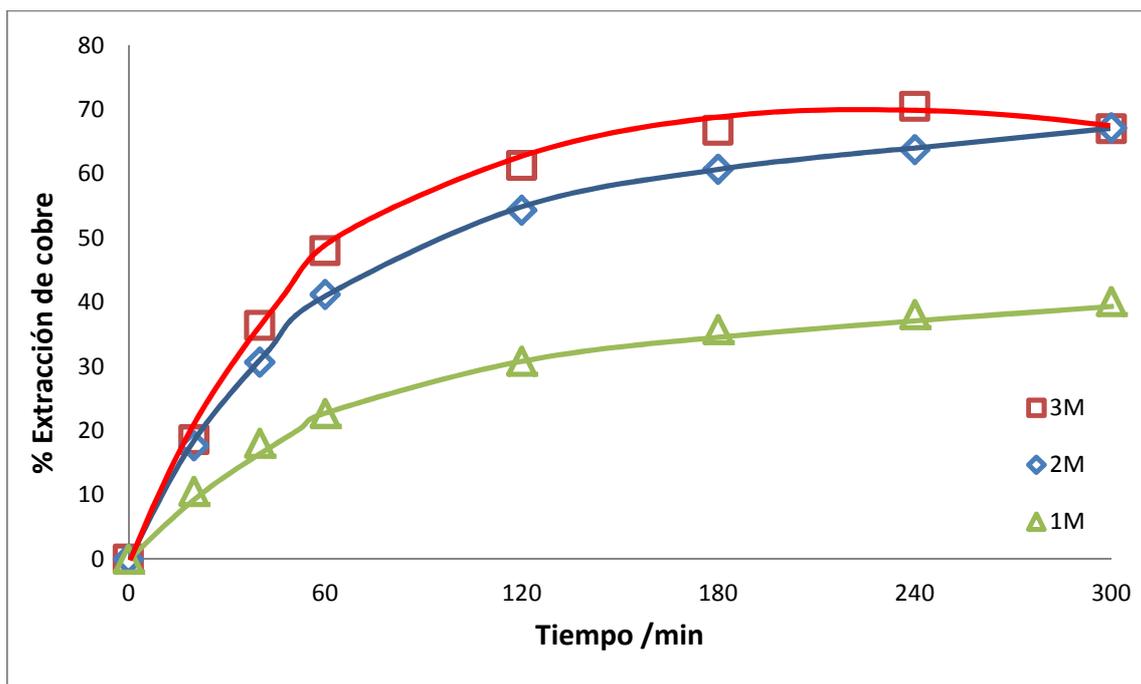


Figura 5.28.- Porcentaje de extracción de cobre vs tiempo de 3 g de calcopirita utilizando 140 mL de H₂SO₄, 60 mL de 2-propanol, a 40°C con diferentes concentraciones iniciales de H₂O₂.

Anteriormente se destacó el efecto de la temperatura en la disolución de calcopirita. Por lo que se realizaron experimentos en el intervalo de temperatura de 20 y 50°C, con una concentración 3 M H₂O₂. La Figura 5.29, muestra que la cinética inicial es incrementada con la temperatura. Sin embargo, como se notó previamente, a 50°C el peróxido se descompone rápidamente, cesando la extracción de cobre. Como una referencia, Adebayo y col., (2003) y Antonijevic y col., (2004) solamente disuelven 30 y 45 % respectivamente, bajo condiciones similares.

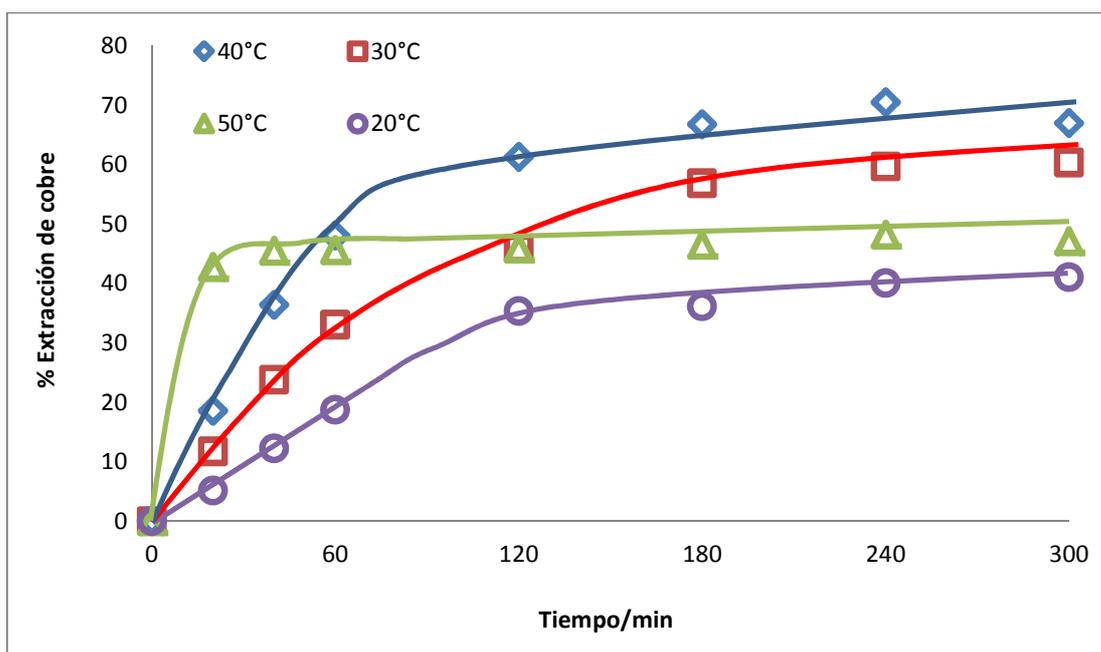
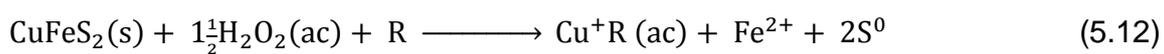


Figura 5.29.- Extracción de cobre de 3 g de calcopirita versus el tiempo para soluciones de 1M H₂SO₄ con 2-propanol (70-30%), y 3 M de H₂O₂ a diferentes temperaturas.

En el caso de acetona se apreció que existe co-disolución de hierro, lo cual indica que la calcopirita reacciona produciendo solamente una capa de azufre elemental muy porosa en su estela (Ec. 5.12).



Donde R es el solvente orgánico polar.

El análisis cinético se realizó de acuerdo al modelo de núcleo decreciente descrito anteriormente cuando se utilizó etilenglicol como solvente orgánico.

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados del experimento anterior fueron ajustados a los modelos de las ecuaciones 5.6 y 5.7, mostrando un ajuste aceptable al modelo controlado por reacción (Figura 5.30).

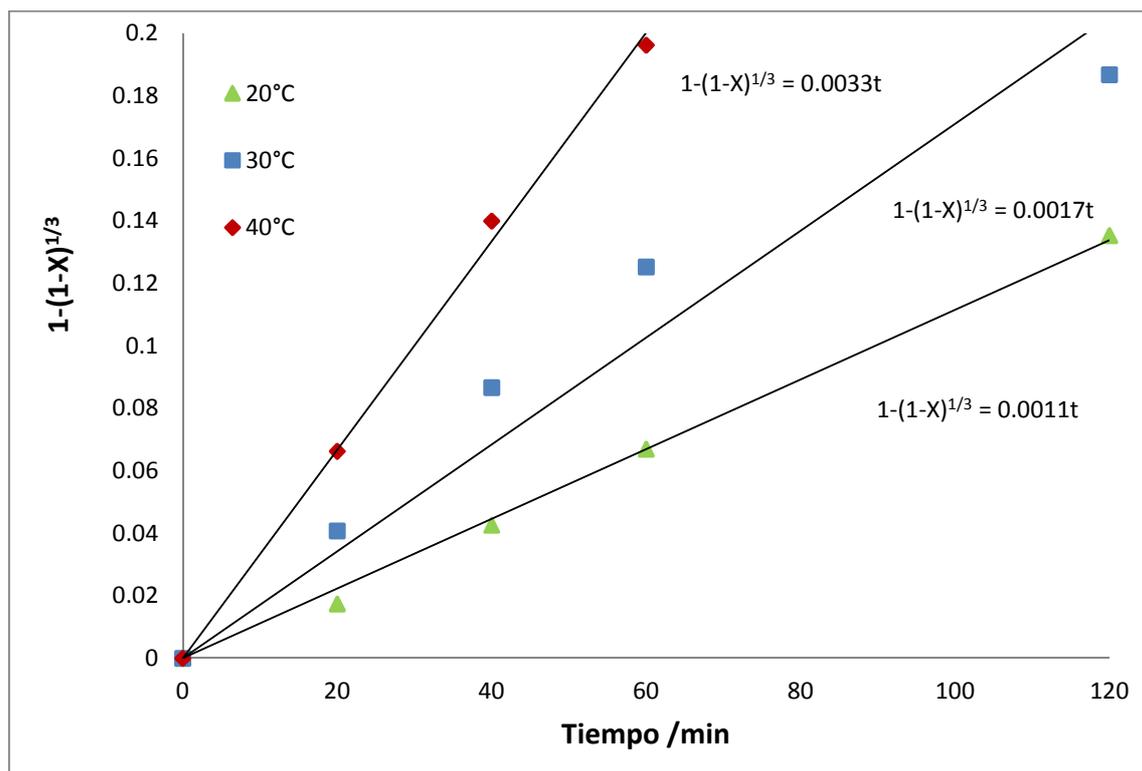


Figura 5.30.- Modelo de núcleo decreciente controlado por la reacción $[1-(1-X)^{1/3}]$ como una función del tiempo a varias temperaturas. Condiciones: 1M H_2SO_4 con 2-propanol (70-30%) y 3M de H_2O_2 .

Con la ecuación de Arrhenius se graficaron el logaritmo de las pendientes de las líneas obtenidas en la Figura 5.30 en función del valor inverso de la temperatura (Figura 5.31), para obtener la energía de activación. Por medio del valor de la pendiente de línea se determinó una energía de activación de 42 kJ mol^{-1} , el cual indica que el control de la velocidad es por reacción química (Levenspiel, 1972).

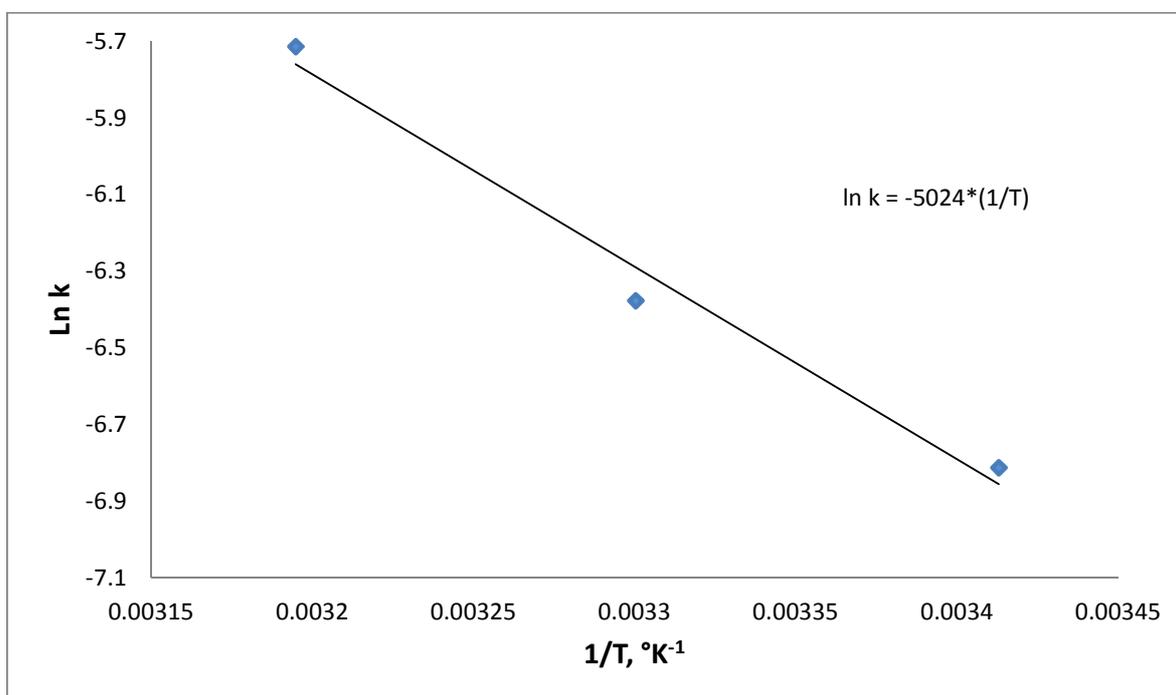


Figura 5.31.- Gráfico de Arrhenius (ln K versus 1/T). Condiciones: 1M H₂SO₄ con 2-propanol (70-30%), y 3 M de H₂O₂.

5.4.1.1.-CuSO₄ y O₃ como Oxidantes

Como se mencionó anteriormente, la principal desventaja de usar peróxido de hidrógeno es su elevado costo y su inestabilidad a altas temperaturas. Por otro lado, para el caso de acetona se mostró que la mezcla oxidante de sulfato cúprico y ozono es eficaz en la disolución de calcopirita. Por esta razón, se probaron los oxidantes CuSO₄ y O₃ en 2-propanol. En el caso de la acetona el sulfato de cobre por si solo mostró ser menos eficiente comparado con la combinación de los dos oxidantes. La Figura 5.32 muestra la extracción de cobre usando la solución de 1 M H₂SO₄/2-propanol con un flujo de ozono de 0.035 g min⁻¹, variando la

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

concentración de sulfato de cobre (0.09, 0.18 y 0.27 M) a 40 °C. El comportamiento observado es completamente diferente del exhibido en las pruebas con peróxido; hay una disminución inicial en la concentración de cobre en la solución, seguido de una tendencia ascendente relativamente lineal para el tiempo restante de lixiviación. La desaparición de cobre probablemente es un indicio de una transformación a una fase sólida rica en cobre, la cual subsecuentemente es más fácil de oxidar. Cuando se incrementa la concentración inicial de sulfato de cobre, una mayor cantidad de cobre disuelto reacciona con la calcopirita y la cinética de disolución de cobre aumenta. Esto implica que la eficiencia de extracción de cobre depende de la cantidad formada de la especie rica en cobre. Este aspecto será analizado más adelante en otra sección. Sin embargo, la conclusión importante es que la combinación de sulfato de cobre con ozono, pueden ser un oxidante tan eficiente como el peróxido de hidrógeno, sin el correspondiente consumo del oxidante.

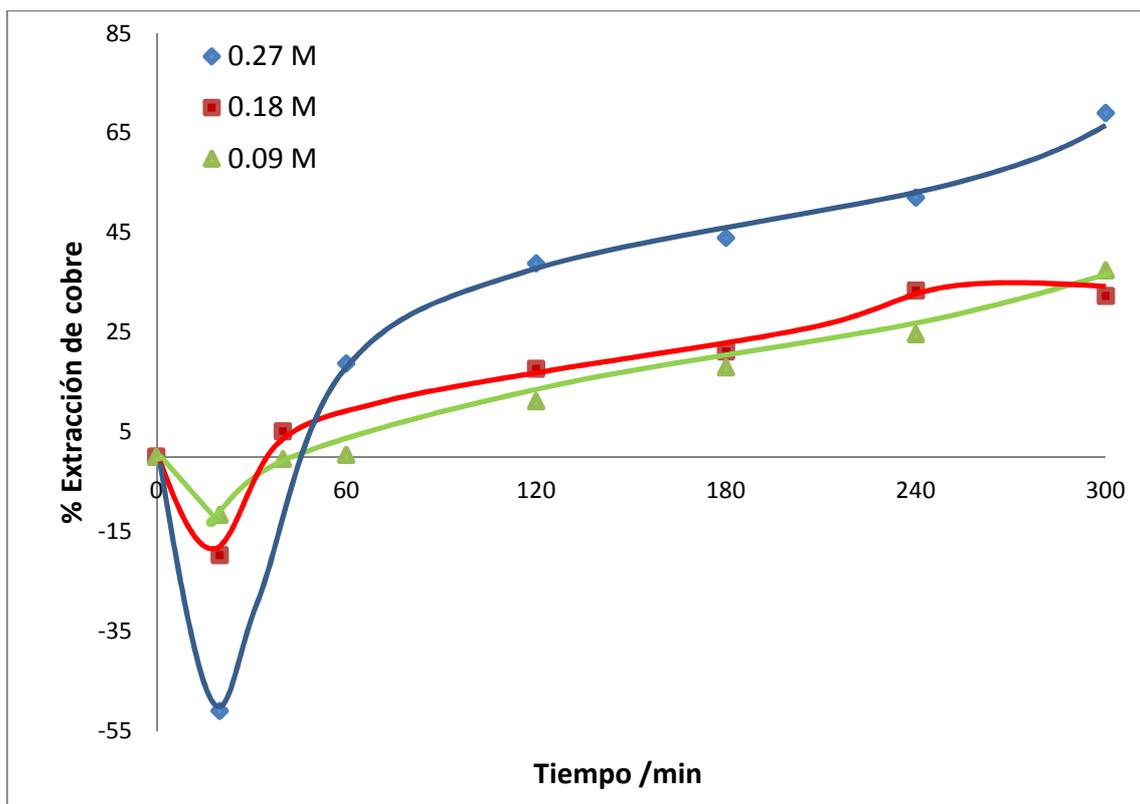


Figura 5.32.-Extracción de cobre de 3 g de calcopirita versus tiempo para una solución 1M H_2SO_4 con 2-propanol (70-30%), con diferentes concentraciones de $CuSO_4$ y un flujo de ozono de 0.035 g min^{-1} a $40^\circ C$.

5.4.2.-METANOL Y ETANOL

Otras sustancias que tienen características químicas similares a los solventes orgánicos mencionados, son los alcoholes; etanol y metanol. La Figura 5.33 muestra un voltamperograma de CPE-Ccp con calcopirita pura, a partir del OCP en dirección positiva, en ácido sulfúrico solo y dos mezclas: H₂SO₄-Metanol y H₂SO₄-Etanol. El comportamiento oxidativo en la mezcla de H₂SO₄-Metanol inicia a un potencial ~100 mV vs SHE más positivo comparado a con solo H₂SO₄; sin embargo el comportamiento catódico fue similar al de los ácidos orgánicos (los mismos tres picos), implicando que las mismas fases son formadas. Con la mezcla H₂SO₄-Etanol, la respuesta de corriente fue menos pronunciada, aunque más grande que para el caso sin la presencia de disolventes. Es interesante notar que a pesar del hecho que en tres picos aún aparecen, las reacciones de reducción toman lugar a potenciales más negativos y los picos son más amplios, implicando que quizá la superficie puede estar ligeramente pasivada.

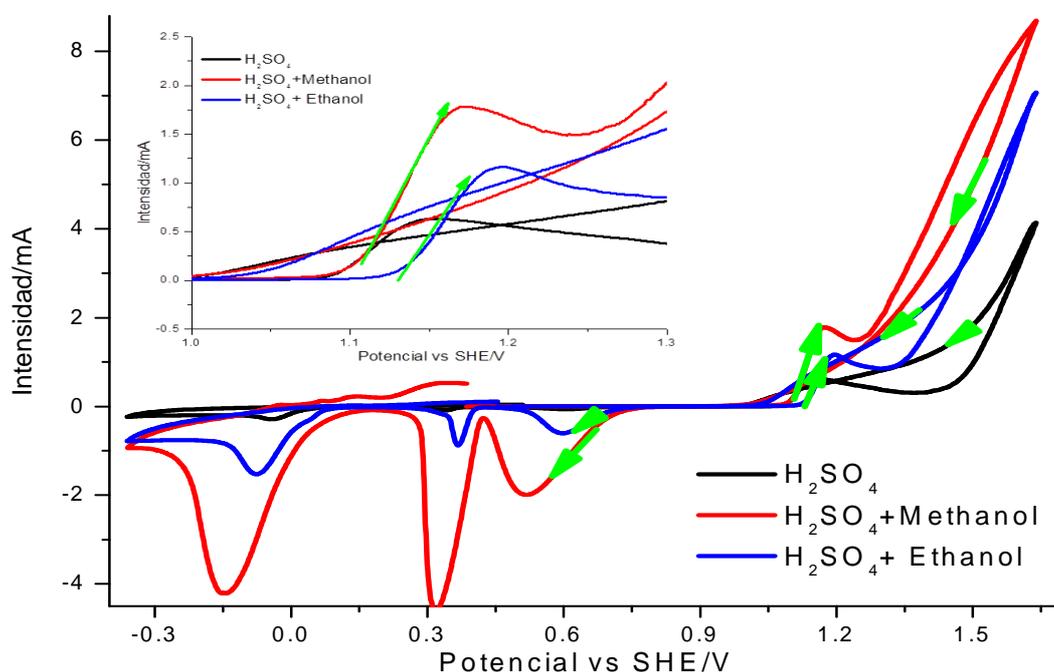


Figura 5.33.- Voltamperograma de electrodo de pasta de carbón- calcopirita (CPE-Ccp 80-20%) en una solución 1 M de H_2SO_4 , con y sin 20% de alcohol (v/v), iniciado en el OCP y escaneado en la dirección anódica a 30 mV/s. Los valores del OCP: 0.49 V en H_2SO_4 , 0.46 V en etanol y 0.39 V en metanol.

En la Figura 5.34 se presenta la extracción de cobre a partir de 3 g de calcopirita pura en las mezclas de metanol y etanol con 1 M de H_2SO_4 , usando una combinación de $CuSO_4$ y ozono como agente oxidante a $40^\circ C$. Como se puede observar, la cinética de extracción es más rápida en comparación tanto con los ácidos orgánicos como con el ácido sulfúrico solo, logrando 80% en 5 y 7 horas, para el metanol y etanol, respectivamente. Por lo anterior, esos sistemas podrían constituir una alternativa para la lixiviación oxidativa de calcopirita.

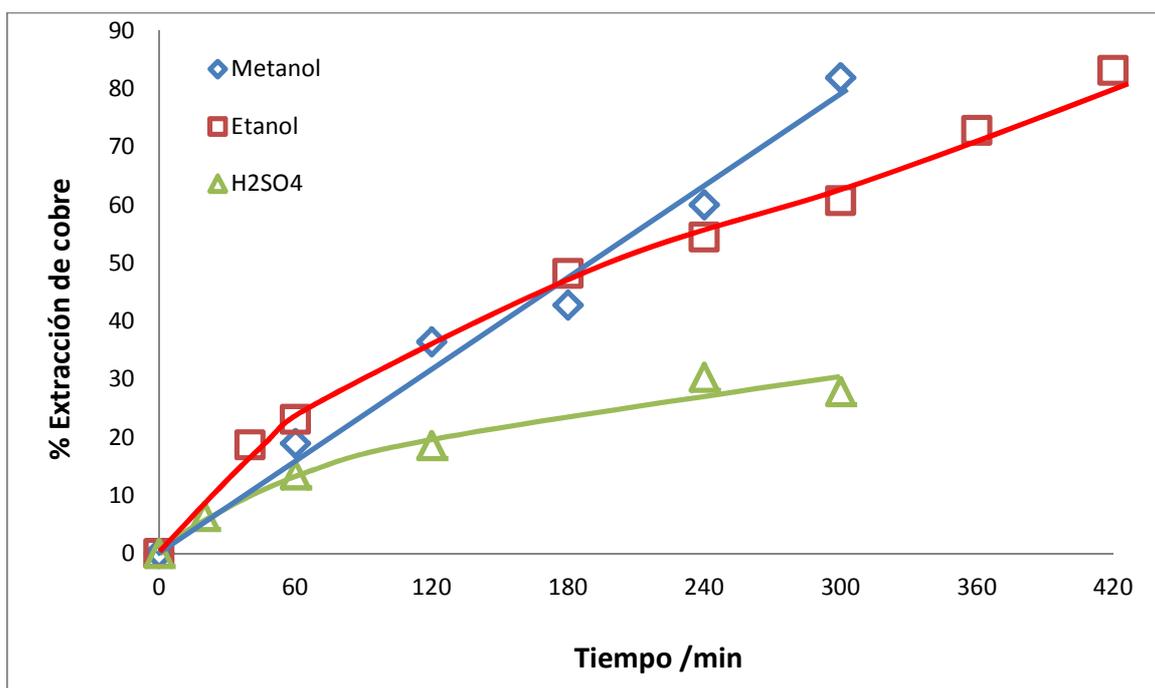


Figura 5.34.- Extracción de cobre versus tiempo para una solución de 1 M de H_2SO_4 con y sin la adición de alcohol (70-30%), de 3 g de calcopirita pura con un tamaño de partícula promedio de 165 μm en 357 mL de la solución a 40°C, Oxidantes: 0.2 M $CuSO_4$ y 0.035 g O_3/min .

El metanol es el alcohol que mostró una mejor cinética, haciéndolo uno de los mejores candidatos para ser empleado en la lixiviación de calcopirita. En la Figura 5.35 se presenta el gráfico de porcentaje de extracción de cobre vs tiempo, de 3 g de calcopirita pura, en un medio de 210 mL de 1 M H_2SO_4 , 90 mL de metanol, 0.18 M de $CuSO_4$, 57 mL de agua desionizada, un flujo de ozono de 0.035 g/min en un rango de temperatura de 30-50°C. En dicha figura se observa un comportamiento ascendente para las tres temperaturas. El menor porcentaje de extracción fue a 30°C con un 32% de extracción de cobre. Para las otras dos temperaturas se aprecian porcentajes de extracción muy similares, además del comportamiento. No obstante, a la temperatura de 40°C se alcanzan porcentajes más elevados que

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

la temperatura de 50°C, con porcentajes de 82 y 73% respectivamente. Este comportamiento probablemente se debe a que la solubilidad y la estabilidad del ozono disminuyen con el aumento de la temperatura. Por lo mismo, no es aplicable ninguno de los modelos comúnmente utilizados.

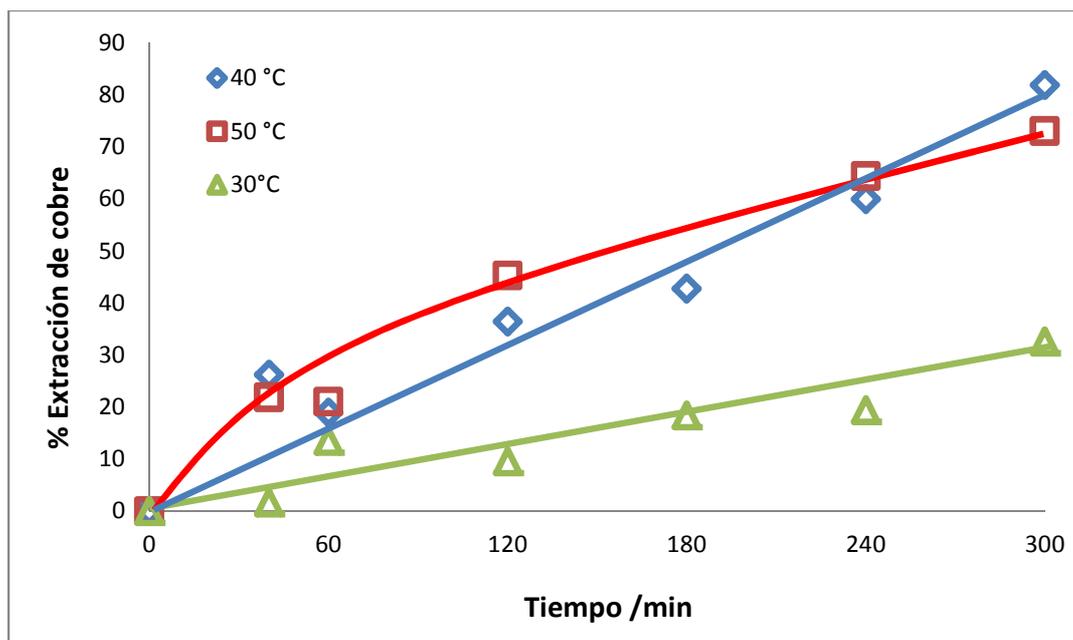


Figura 5.35.- Extracción de cobre de 3 g de calcopirita versus tiempo con una solución de 1 M de H_2SO_4 con metanol (70-30%), y 0.18 M $CuSO_4$ y 0.035 g O_3 /min, a diferentes temperaturas.

Por otro lado, una desventaja que ha limitado la implementación de los procesos hidrometalúrgicos es la co-disolución de hierro y cobre, lo cual implica el requerimiento de etapas adicionales para todo el esquema del procesamiento. Por esta razón, la disolución de hierro fue monitoreada en todos los experimentos. En la Figura 5.36 las extracciones de hierro y cobre son presentadas para el sistema H_2SO_4 -metanol con la mezcla de ozono-sulfato cúprico como oxidante. Aunque ambos tienen tendencias aproximadamente lineales, la disolución de cobre es muy

superior a la del hierro, indicando que mayoritariamente éste último queda en el sólido.

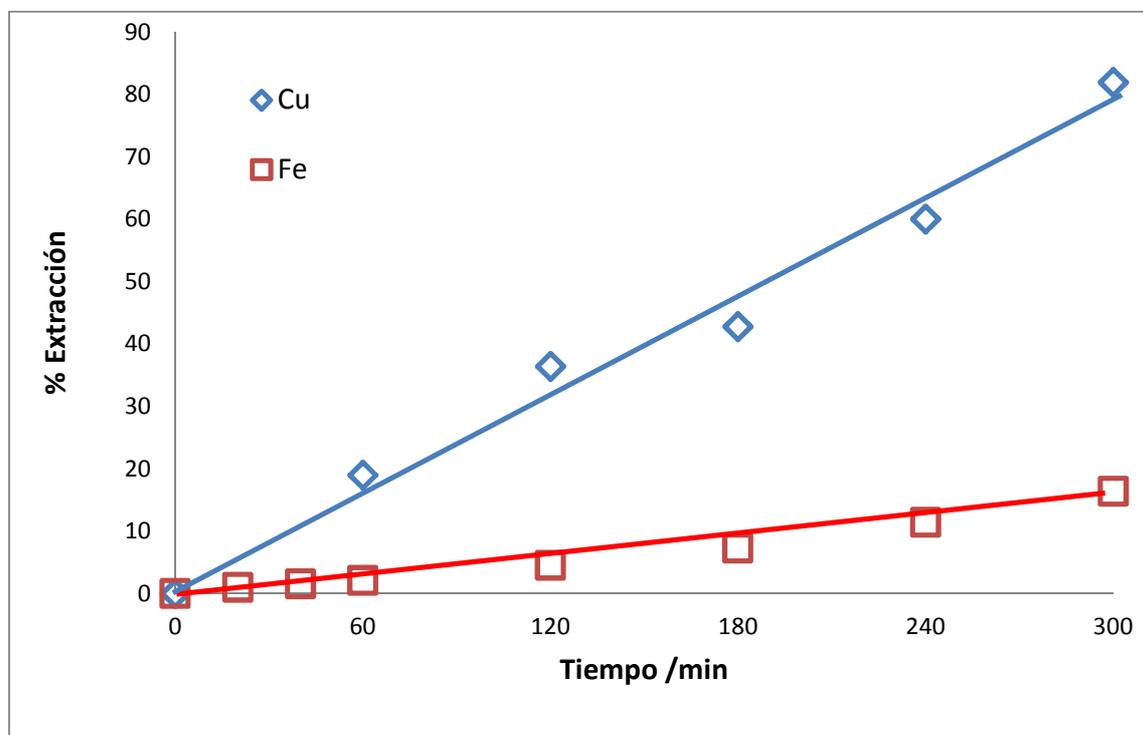


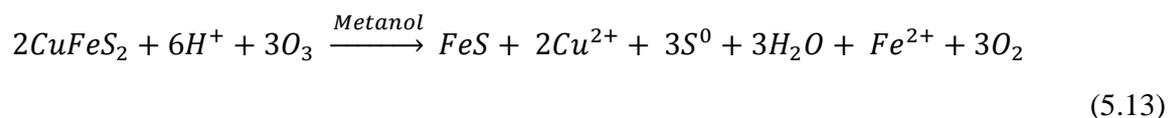
Figura 5.36 Extracciones de hierro y cobre versus tiempo con una solución de 1 M H_2SO_4 con metanol (70-30%), de 3 g de calcopirita pura con un tamaño de partícula promedio de 165 μm en 357 mL de la solución a 40°C, Oxidantes: 0.2 M $CuSO_4$ y 0.035 g O_3/min .

No obstante lo deseable de este resultado, deja dudas en cuanto al mecanismo de reacción. Por lo anterior, se realizó un análisis de difracción de rayos X sobre el residuo sólido de la lixiviación con H_2SO_4 -metanol, para dilucidar la reacción química involucrada. Los patrones de difracción (Figura 5.37) muestran la presencia de calcopirita sin reaccionar, azufre elemental y troilita (FeS). No fueron encontradas fases de cobre no estequiométricas ni de covelita, las cuales son propuestas en la literatura como las principales fases formadas en la lixiviación oxidativa de calcopirita (Majuste y col., 2012; Hackl y col., 1995), Los resultados

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

muestran que el metanol previene la formación de esas fases. Por otra parte, como se ha visto anteriormente los alcoholes poseen la habilidad de estabilizar el ion cuproso (Nelson y col., 1961, Avraamides y col., 1980; Flitman y Frieden 1957), mientras que por otro lado, el ion cuproso coordina como un radical altamente oxidante (Urbanski y Beresewicz, 2000), el cual puede reaccionar tanto con el hierro como con el cobre. De esta manera, la calcopirita puede ser disuelta sin intermediarios refractarios.

Con base en dichos resultados, se puede proponer la siguiente reacción para la lixiviación de calcopirita:



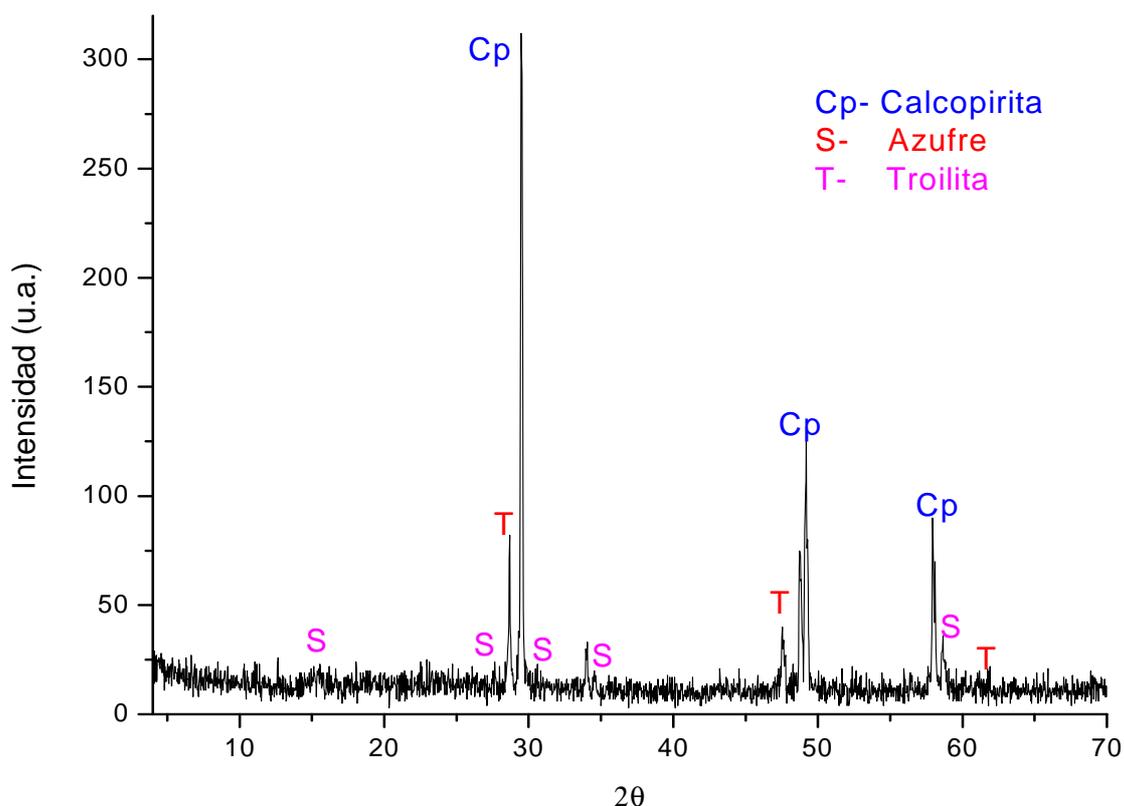


Figura 5.37 Difractograma de rayos X del residuo de lixiviación del experimento usando la mezcla de 1 M H_2SO_4 y metanol (70-30%), de 3 g de calcopirita pura con un tamaño promedio de partícula de 165 μm en 357 mL de la solución a 40°C, Oxidantes: 0.2 M CuSO_4 y 0.035 g O_3/min .

En secciones previas, se mostró que la concentración del oxidante influye de manera importante a la lixiviación de calcopirita. En este sentido se utilizó la misma mezcla de solución a las mismas condiciones, que las utilizadas en la última serie de experimentos (0.2 M CuSO_4), variando solamente el flujo de ozono a 40°C (0.016, 0.021 y 0.035 g O_3/min), para determinar el efecto de la concentración de ozono en la lixiviación. Cabe mencionar que el ozono tiene una solubilidad limitada en fases líquidas y probablemente el aumento de flujo provoca

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

que su concentración sea constante a lo largo del experimento, sin que tenga efecto su consumo o su destrucción. En la Figura 5.38 se observa que la extracción inicial de cobre fluctúa para los tres flujos de ozono, implicando que están ocurriendo varios procesos ocurren de manera simultánea: la formación inicial de la fase rica en cobre y la oxidación de ésta. Conforme el tiempo transcurre, incrementa el porcentaje de extracción de Cu, logrando porcentajes de 35, 55 y 80%, con flujos de 0.016, 0.021 y 0.035 g O₃/min, respectivamente. (Fig. 5.38) Este comportamiento coincide con lo informado por Carrillo-Pedroza y col. (2010) usando ion férrico en combinación con ozono, sin un solvente, aunque estos autores sólo lograron extracciones de cobre de 25%.

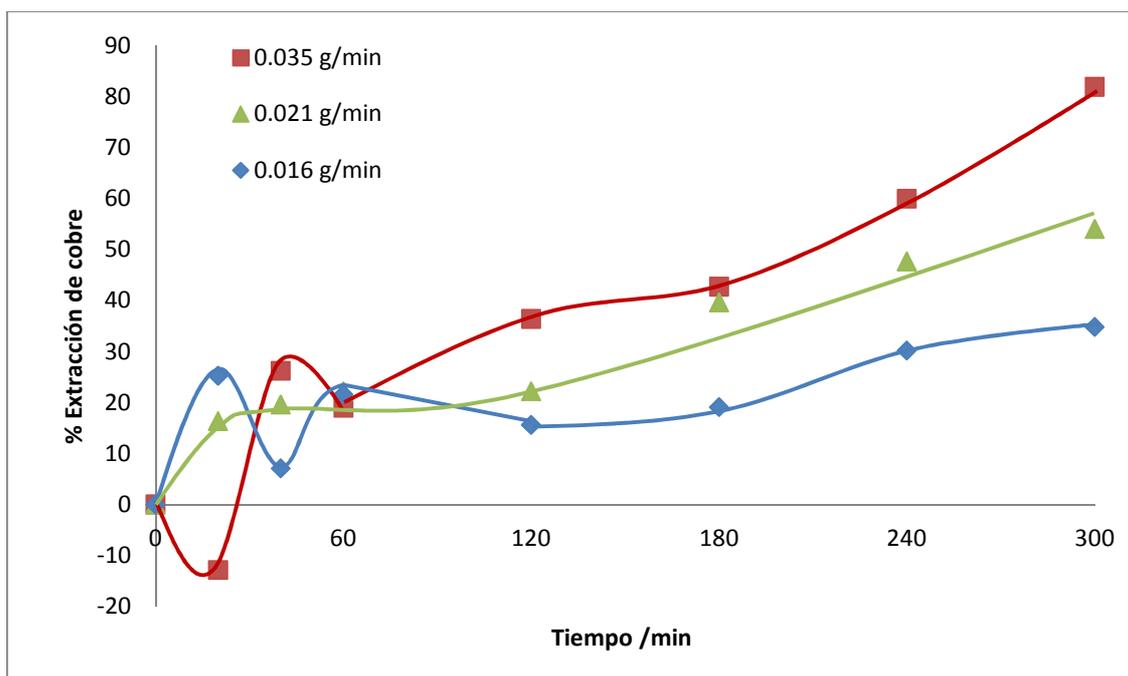


Figura 5.38.- Extracción de cobre de 3 g de calcopirita versus tiempo con una solución de 1 M H₂SO₄ con metanol (70-30% v/v), y 0.2 M CuSO₄, con diferentes flujos de ozono a 40C.

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El mejoramiento en la disolución de calcopirita con solventes orgánicos polares puede ser asociado a la estabilización del ion cuproso. Para verificar su presencia y comprender su papel en el proceso de lixiviación, se utilizó la técnica de espectroscopia ultravioleta para cuantificar su concentración. Bae y Weinberg (1993) concluyeron que el Cu(I) absorbe radiación ultravioleta en un intervalo entre 200 y 300 nm, formando un hombro. Una curva de calibración (Figura 5.39) fue construida con cloruro cuproso en soluciones de ácido clorhídrico (0, 50, 100, 150 y 200 ppm). Las concentraciones diferentes de Cu(I) son percibidas en un intervalo de longitud de onda de 225-300 nm, coincidiendo con lo observado por Bae y Weinberg (1993). Como se puede apreciar, este pico se incrementa con la concentración del cloruro cuproso.

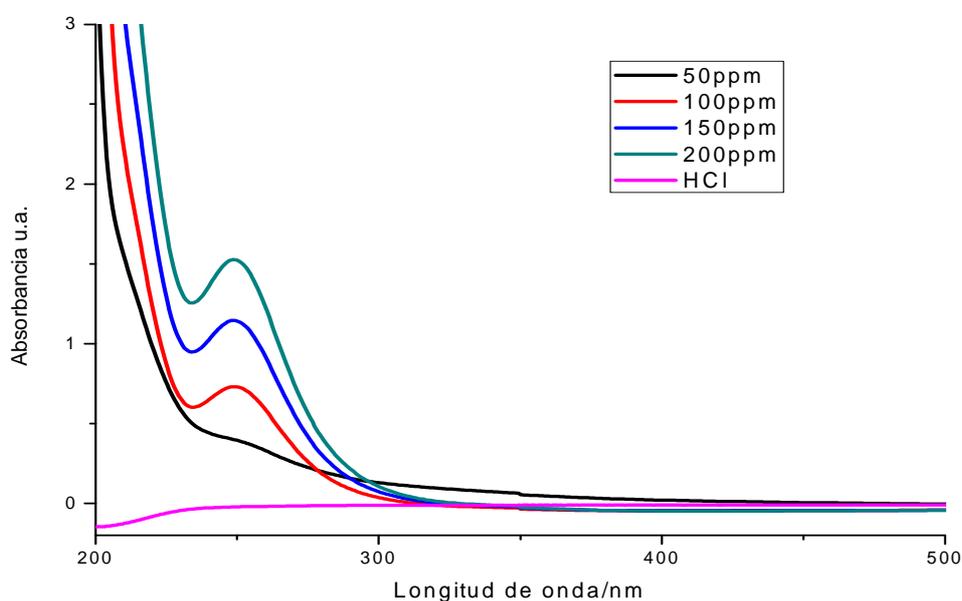


Figura 5.39 Curva de calibración del ion cuproso a diferentes concentraciones de cloruro cuproso en ácido hidroclicórico.

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Muestras de la solución lixiviada a diferentes tiempos usando 3 g de calcopirita pura, 210 mL 1M H_2SO_4 , 90 mL metanol, 57 mL agua desionizada, 0.2 M CuSO_4 y 0.035 g O_3/min a una temperatura de 40°C , fueron analizadas por este método. El espectro obtenido se presenta en la Figura 5.40, donde el hombro característico de Cu(I) aparece cerca de los 300 nm. Además, la altura del hombro incrementa con el tiempo de lixiviación, implicando que la concentración de Cu(I) está aumentando. Esto probablemente indica que el cobre calcopirítico se libera como Cu(I), y es estabilizado por el metanol.

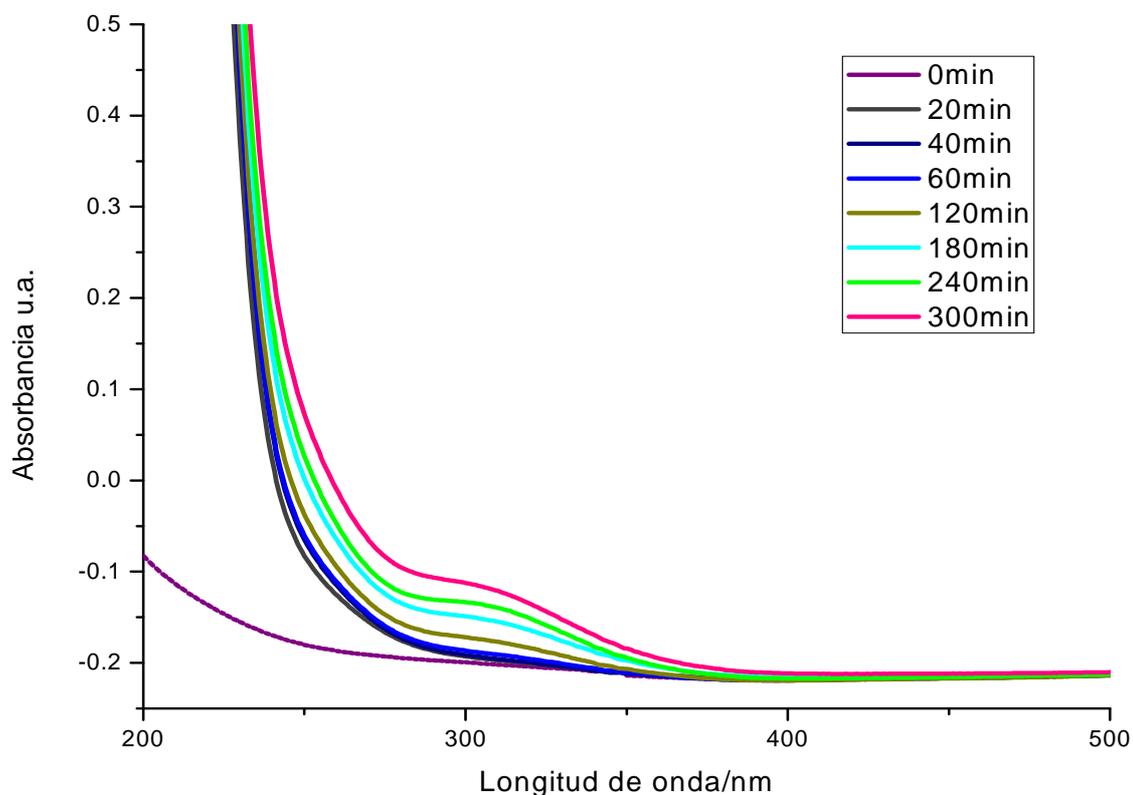


Figura 5.40 Espectro Uv de la solución de lixiviación a diferentes tiempos de la solución preñada, con una disolución 1:100, de la lixiviación usando 1 M de H_2SO_4 con metanol (70-30%), y 0.2 M $CuSO_4$, con 0.035 g O_3 /min a $40^\circ C$.

Como se mencionó previamente, en las Figuras 5.32 y 5.38, donde se empleó la mezcla de sulfato cúprico-ozono como oxidantes, la concentración de cobre disminuye al inicio de la lixiviación, sugiriendo la formación de una fase sólida rica en cobre. Para clarificar este mecanismo, se analizó por difracción de rayos X el residuo sólido producido después de 20 minutos en contacto con la solución lixivante (Figura 5.40). Se identificaron 3 especies minerales: calcopirita sin reaccionar, azufre elemental y roxbyita ($Cu_2S_2 \cdot 6Cu_2S$ o $Cu_{1.75}S$). Esto indica que la calcopirita se transforma a una fase conteniendo solamente Cu(I), eliminado el

hierro de su estructura. Varios grupos de investigadores han propuesto que la disolución de calcopirita en medio ácido toma lugar a través de la formación de una fase intermediaria rica en cobre (Cordoba y col., 2008; Hiroyoshi y col., 2001).

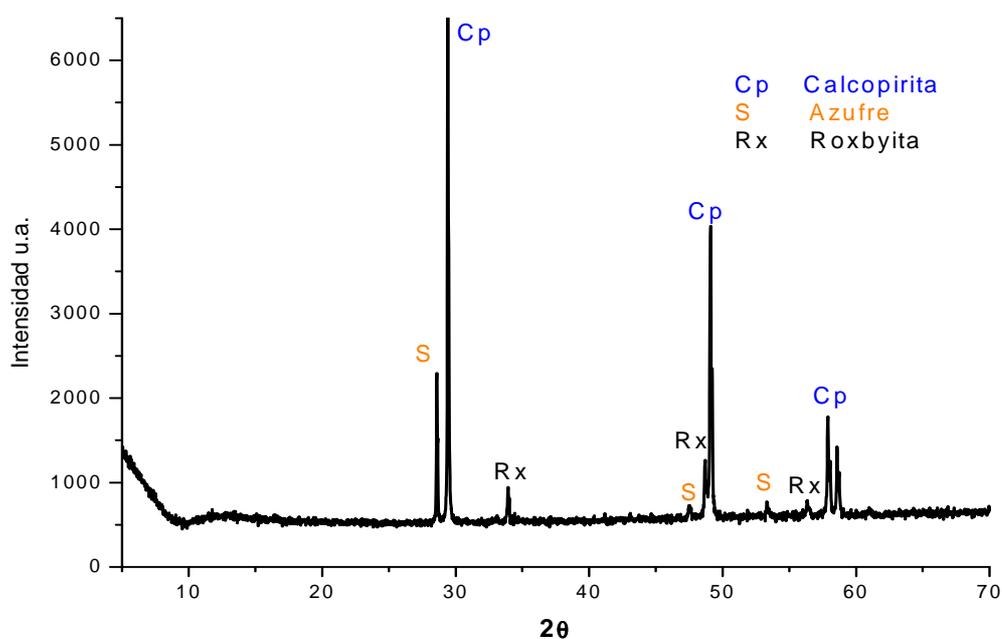
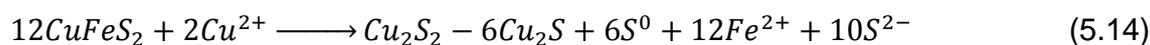


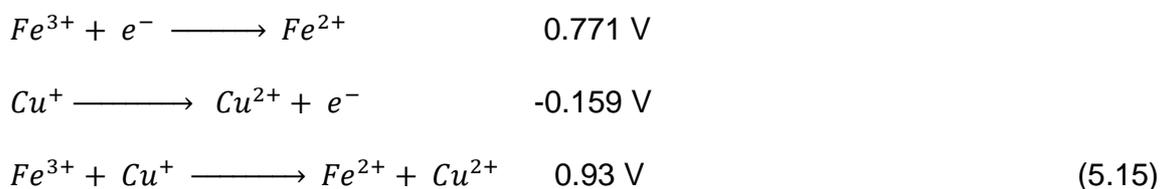
Figura 5.41 Difractograma de rayos X del residuo sólido después de 20 minutos de lixiviación usando 1 M de H_2SO_4 con metanol (70-30%), y 0.2 M $CuSO_4$ con 0.035 g O_3 /min. a $40^\circ C$.

Con la evidencia de esas fases, se propone el siguiente esquema de reacción en tres etapas. En la primer etapa, el ion cúprico oxida un sulfuro de la estructura de la calcopirita, formando la fase rica en cobre roxbyita ($Cu_2S_2 \cdot 6Cu_2S$). Simultáneamente, el Fe(III) es liberado de la matriz y es reducido por otros iones sulfuros, siendo oxidados a azufre elemental (Ec. 5.14).



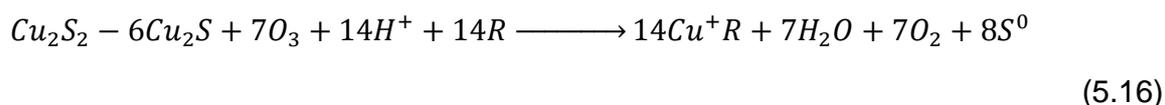
5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Puede parecer extraño que el hierro llegara a ser reducido en un medio oxidante. Sin embargo, la combinación de las reacciones reductivas y oxidativas en las fases de cobre son un fenómeno bien conocido en pirometalurgia, donde la oxidación del azufre a SO_2 ocurre simultáneamente con la reducción de Fe(III) a Fe(II), y también en la etapa de conversión, con la reducción de calcocita a cobre metálico. Consecuentemente, no es sorprendente que esto pueda suceder en hidrometalurgia. Es posible que la estabilización del ion cuproso en solución ayude a la reacción redox, lo cual es termodinámicamente favorable:



Lo anterior da cabida a la especulación, que el metanol en la lixiviación de calcopirita presenta el mismo principio observado en medio de cloruros (Lu y Dreisinger, 2013), excepto que con solventes orgánicos el ion cuproso no es complejoado, y consecuentemente, su actividad es mayor.

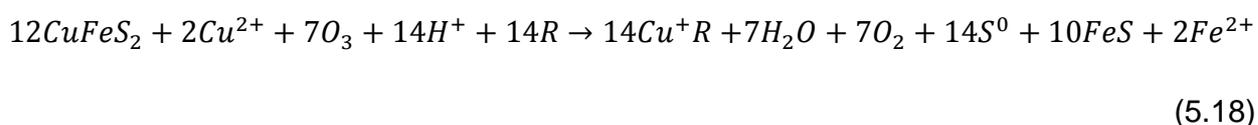
En la segunda etapa, la roxbyita se oxida por el ozono en medio ácido-orgánico, en este caso el metanol. El cobre se disuelve como Cu(I), estabilizado por el metanol. En la siguiente etapa el azufre presente en la estructura de la roxbyita es oxidado a su forma elemental (Ecuación 5.16)



Una vez, o quizá simultáneamente, el ion ferroso se combina con la parte sin reaccionar del ion sulfuro para formar troilita (FeS) (Ec. 5.17).



La reacción completa para este sistema es el resultado de las tres etapas propuestas anteriormente (Ecuación 5.18)



5.5 COMPARACIÓN DE LA EFICACIA ENTRE LOS SOLVENTES

Anteriormente se mostró que el uso de solventes orgánicos polares tiene un efecto benéfico en la lixiviación oxidativa de calcopirita. Ahora es importante hacer una comparación entre ellos, para postular a los mejores solventes para ser utilizados en un proceso de extracción y recuperación de cobre. En primer lugar, el tipo de agente oxidante juega un papel determinante en la disolución de calcopirita con solventes orgánicos. En este sentido los que mostraron mayor eficacia fueron el peróxido de hidrógeno y la mezcla de ozono y sulfato cúprico. En la Figura 5.42 se muestra el porcentaje de extracción de cobre versus tiempo de 3 g de calcopirita con 140 mL de 1 M H₂SO₄, 60 mL del orgánico, 2.7 M de H₂O₂ a 40°C, utilizando etilenglicol, acetona y metanol, que fueron los que obtuvieron mayores porcentajes de extracción con este agente oxidante. El etilenglicol es el que presenta la cinética más rápida, logrando un porcentaje de extracción de cobre de alrededor del 70% en 2 horas, continuando la acetona, con un porcentaje similar pero en un tiempo de 3 horas, el metanol fue el de más lenta cinética, logrando un porcentaje

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

similar al alcanzado en los otros casos, pero en 5 horas. Los resultados obtenidos son deseables, pero el grado de disolución logrado en los tres casos presentados es el mismo, lo cual puede indicar que la calcopirita presenta cierta pasivación en determinado punto del proceso de disolución. Lo anterior puede deberse a varios fenómenos como la formación de una capa pasivante, entre otros. El análisis de la causa de este fenómeno constituye un aspecto interesante, pero fuera del alcance de este trabajo.

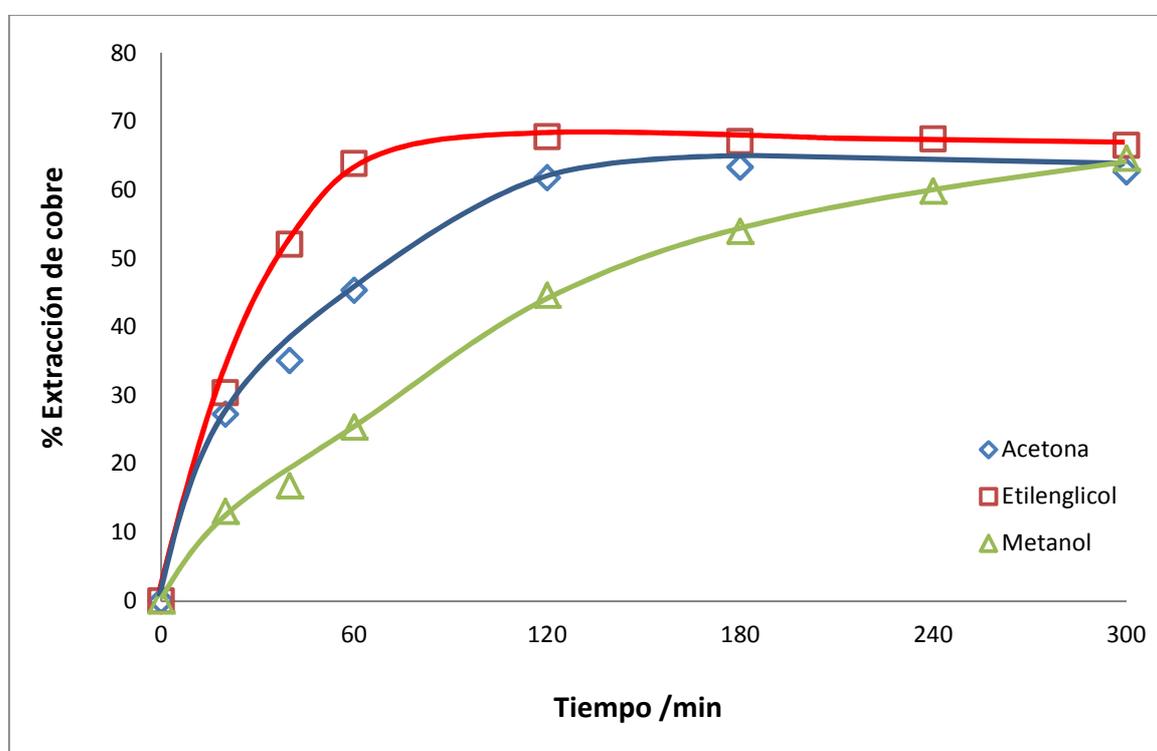


Figura 5.42.- Porcentaje de extracción de cobre versus tiempo de 3 g de calcopirita en 140 mL 1 M H_2SO_4 , 2.7 M H_2O_2 a 40 °C, con 60 mL de diferentes ligantes.

El peróxido de hidrógeno tiene varios inconvenientes para ser utilizado como agente oxidante en la lixiviación de calcopirita. Uno de los principales es la co-

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

disolución de hierro y cobre. En este sentido, la mezcla de ozono y sulfato cúprico minimiza ese problema, ya que promueve la formación de FeS. El sistema de lixiviación oxidativa de calcopirita, en conjunto con solventes orgánicos utilizando la mezcla (CuSO_4 y O_3) como agente oxidante, ha mostrado una efectividad similar a la del H_2O_2 , pero tiene la ventaja de disolver cantidades menores de hierro a niveles similares de extracción de cobre. Por lo tanto, dicha mezcla es un candidato prometedor para ser utilizado en un proceso de lixiviación oxidativa. Es por ello que a continuación se compara la eficacia de varios solventes orgánicos en la lixiviación oxidativa de calcopirita. El análisis incluye la acetona, metanol, etilenglicol y ácido acético, que fueron los que obtuvieron los resultados más altos en la disolución de calcopirita, a las condiciones con las que se lograron los más altos porcentajes de extracción de cobre: 210 mL de 1 M H_2SO_4 , 90 mL del solvente, 18 g CuSO_4 , 57 mL Agua, 0.035 g/min de Ozono. En la Figura 5.43 se muestra la extracción de cobre de 3 g de calcopirita a las condiciones mencionadas anteriormente; en ella se puede apreciar que la acetona es el orgánico que alcanza la mayor disolución de cobre logrando un porcentaje de extracción de cobre del 100% en 4 horas. Continuándole en el metanol con un porcentaje de alrededor del 80 % en 5 horas. El ácido acético produjo un porcentaje de extracción del 63% en 5 horas. Contrario a lo observado cuando se usó peróxido de hidrógeno como agente oxidante, el etilenglicol es el que logra menos extracción de cobre. Para el caso de acetona y metanol inicialmente se presentan porcentajes de extracción de cobre negativos y se comentó anteriormente que este fenómeno indica la formación de una fase rica en cobre, que es más fácilmente lixiviable, sugiriendo que la acetona y el metanol presentan

el mismo esquema de reacción. En cambio, para las soluciones con ácido acético y etilenglicol, no se presentan porcentajes de extracción de cobre negativos al inicio de la lixiviación, lo que coincide con la hipótesis que para obtener altos porcentajes de disolución de calcopirita se requiere la formación de una fase rica en cobre.

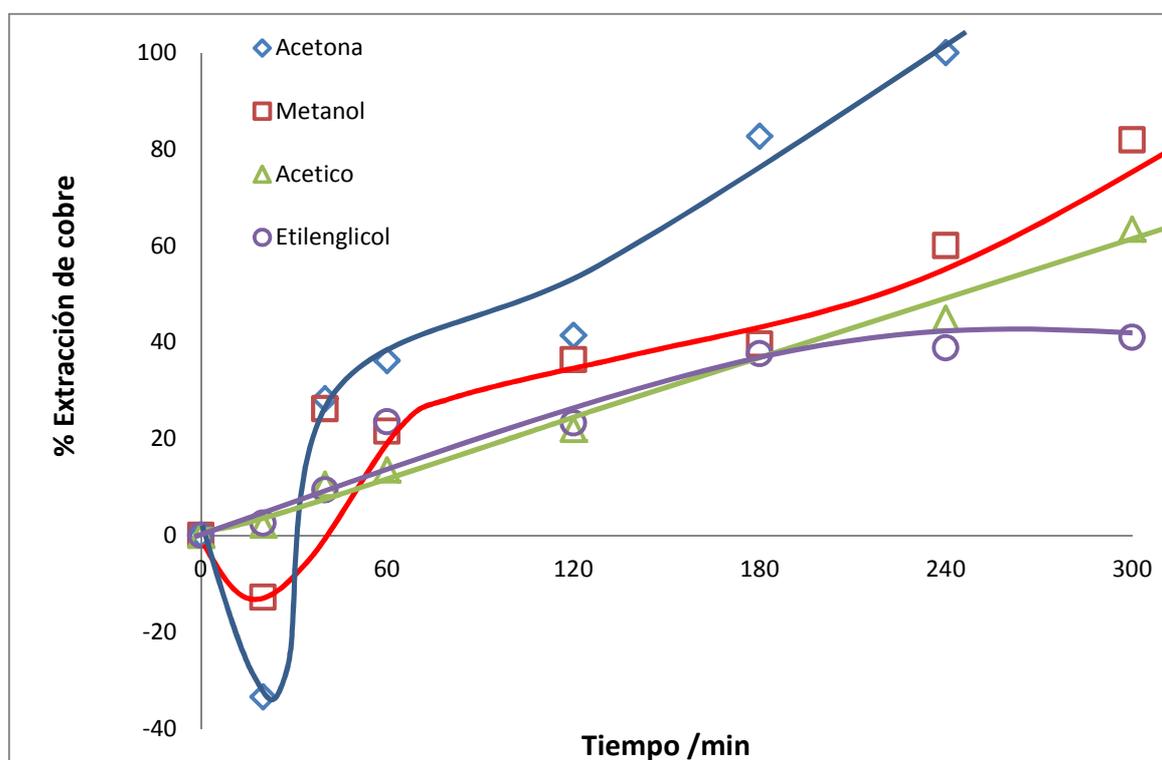


Figura 5.43 Porcentaje de extracción de cobre de 3 g de calcopirita versus tiempo, con 210 mL 1M H_2SO_4 , 57 mL Agua, 18 g $CuSO_4$, 0.035 g O_3/min , a $40^\circ C$, con 90 mL de diferentes ligantes orgánicos.

Los candidatos mas prometedores para ser utilizados como solventes son la acetona y el metanol, y pareciera que el mas ventajoso es la acetona, ya que la proporción estequiométrica de hierro disuelto también es menor (Ec. 5.3 y 5.18). Otra ventaja de la acetona es que origina la cinética más rápida de todos los

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

solventes orgánicos usando la mezcla de ozono-sulfato cúprico como agente oxidante. Sin embargo, este orgánico presenta la mayor cantidad de inconvenientes operacionales en la lixiviación; como su mineralización total, y la formación de explosivos, entre otros. Es por ello que la acetona no es recomendable para ser utilizada en el proceso de lixiviación oxidativa. El metanol produjo la cinética más rápida después de la acetona, y además no se encontró ningún reporte indicando la formación de explosivos con los agentes oxidantes, el hierro disuelto se precipita en forma de troilita, la cual es más fácil de retirar de la solución preñada. Es por ello que el metanol es el más prometedor para utilizar en la lixiviación oxidativa de calcopirita.

6 CONCLUSIONES

El empleo de solventes orgánicos, tal como acetona, alcoholes de cadena corta, ácidos orgánicos y etilenglicol, en conjunto con soluciones de ácido sulfúrico, mostró favorecer la lixiviación oxidativa de calcopirita, obteniendo altos porcentajes de extracción de cobre en tiempos relativamente cortos a condiciones cercanas a las ambientales (<50°C).

La pasivación de calcopirita se disminuye en sistemas de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno, logrando mayores porcentajes de extracción con el uso del solvente, diferenciándose solamente por cada solvente en particular. El mejoramiento en la cinética se debe probablemente al impedimento hacia la formación de fases no estequiométricas, que normalmente afectan el proceso de lixiviación en sistemas puramente acuosos. Utilizando dichos solventes en la lixiviación oxidativa de calcopirita, no fueron encontradas ni covelita, ni fases no estequiométricas de cobre.

Para el caso de 2-propanol cuando se usó peróxido de hidrógeno como agente oxidante, se apreció que los datos de lixiviación se ajustan al modelo de núcleo decreciente controlado por reacción con una energía de activación de 42 kJ/mol. Sin embargo, el uso de H₂O₂ no es conveniente debido a su inestabilidad a temperaturas arriba de 50°C y concentraciones superiores a 2.7 M.

Aunque las concentraciones del ácido en exceso no afectan la cinética, se encontró que la concentración del oxidante y la temperatura influyen enormemente

6 CONCLUSIONES

en las extracciones de hierro y cobre. Se buscaron otros agentes oxidantes tal como el ozono y el sulfato cúprico, los cuales mostraron una efectividad similar al peróxido de hidrógeno, logrando extracciones comparables después de 5 horas (~80%). Sin embargo, a pesar de sus similitudes, el mecanismo de reacción es diferente. Se propuso un esquema de reacción para el sistema de CuSO_4 y O_3 , el cual contempla una transformación inicial de calcopirita a una fase sólida rica en cobre, libre de hierro (Roxbyita, $\text{Cu}_2\text{S}_2 \cdot 6\text{Cu}_2\text{S}$). Subsecuentemente, el cobre es liberado y estabilizado como Cu(I) por el solvente; a su vez una parte del azufre es oxidada a su estado elemental por el ozono. El mecanismo propuesto fue sustentado por diferentes técnicas espectroscópicas.

La estabilización del ion cuproso por los solventes orgánicos probablemente permite la reacción interna entre el Cu(I) y Fe(III) de la calcopirita. En las pruebas de lixiviación, el hierro fue escasamente disuelto, a pesar de extracciones de cobre significativas, lo cual puede minimizar los problemas de purificación de la solución.

El presente estudio muestra el rol benéfico de solventes orgánicos en la lixiviación oxidativa de calcopirita, constituyendo una ruta alterna hidrometalúrgica para obtener cobre de la calcopirita. Además abre una nueva dirección de la orientación de la investigación hacia el desarrollo de una ruta de procesamiento de baja temperatura para la lixiviación de calcopirita.

La mezcla de etilenglicol-ácido sulfúrico mostró ser una alternativa para el tratamiento de minerales con bajo contenido de cobre, obteniendo extracciones del 100% en tiempos relativamente cortos a condiciones cercanas al ambiente.

6 CONCLUSIONES

Utilizando la mezcla de los agentes oxidantes CuSO_4 y O_3 , también un incremento en la temperatura hasta 40°C favorece la cinética de extracción de cobre. En el caso del mineral de Sabinas los datos de lixiviación ajustaron al modelo de núcleo decreciente controlado por la reacción química con una energía de activación de 56 kJ/mol.

Para el caso de la calcopirita el solvente que obtuvo la cinética más rápida fue la acetona, pero este solvente muestra varios inconvenientes para ser empleado en un proceso industrial de lixiviación de calcopirita, como la formación de explosivos, evaporación u oxidación. El metanol fue el solvente más rápido después de la acetona, y además no se encontró reportes de la formación de explosivos con los agentes oxidantes, teniendo varias ventajas adicionales, como no presenta co-disolución de hierro, ya que es precipitado en forma de troilita (FeS), siendo más fácil de retirar de la solución preñada. Es por ello que el metanol es el más prometedor para ser empleado en lixiviación oxidativa de calcopirita.

TRABAJO A FUTURO

El trabajo anterior estudia solo una etapa en la recuperación de cobre a partir de calcopirita; se pretende que el proceso incluya posteriormente una etapa de electrodeposición directa, pudiendo con ello reciclar el medio lixivante. Es por ello que en el futuro se pretende estudiar la electrodeposición, así como la cuantificación del consumo del medio en el proceso integrado. En el trabajo presentado solamente se estudió la relación ácido-solvente con la acetona, determinando que la relación 70:30%v/v como la más adecuada; en el caso de los otros compuestos orgánicos no se realizó dicho estudio, lo cual es otra variable a desarrollar ya que la solvatación del ion Cu(I) es diferente en cada uno de los compuestos. Por lo tanto la investigación del estudio de la solvatación del Cu(I) en los diferentes medios orgánicos es un punto a desarrollar, pretendiendo determinar sus interacciones así como sus constantes de complejación que favorecería su estabilización.

Otro aspecto a estudiar es la lixiviación en estos medios de otros concentrados de sulfuros de cobre y otros minerales que contienen cobre como lo es la molibdenita.

7 REFERENCIAS

Adebayo A.O., Ipinmoroti K.O., Ajayi O.O., 2003, Dissolution Kinetics of Chalcopyrite with Hydrogen Peroxide in Sulphuric Acid Medium, Chem. Biochem. Eng. 17 (3), 213-218.

Ammou-Chokroum M., Sen P.K., Fouques F., 1981, Electrooxidation of Chalcopyrite in Acid Chloride Medium; Kinetic, Stoichiometry and Reaction Mechanism, Mineral Processing, Thirteenth International Mineral Processing Congress In: Laskowski J. (Ed), Warsaw June 4-9, 1979, Proceeding Part A, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam 759-807.

Antonijevic M.M., Jankovic Z.D., Dimitrijevic M.D., 2004, Kinetics of Chalcopyrite Dissolution by Hydrogen Peroxide in Sulphuric Acid, Hydrometallurgy 71, 329-334.

Arce E. M., González I., 2002, A Comparative Study of Electrochemical Behavior of Chalcopyrite, Chalcocite and Bornite in Sulfuric Acid Solution, Int. J. Miner Process, 67, 17-28.

Avraamides J., Muir D. M., Parker A. J., 1980, Cuprous hydrometallurgy Part VI, Activation of chalcopyrite by reduction with copper and solutions of copper(I) salts, Hydrometallurgy, 5, 325-336.

Bae B.B. and Weinberg M.C., 1993, Ultraviolet optical absorptions of semiconducting copper phosphate glasses, J. Appl. Phys., 73, 7760-7766.

Burdick C. L., Ellis J. H., 1917, The crystal structure of chalcopyrite determined by X-rays, J. Am. Chm. Soc., 39, 2518-2525.

Carrillo-Pedroza F.R., Sánchez-Castillo M.A., Soria-Aguilar M.J., Martínez-Luévanos A. and Gutiérrez E.C., 2010, "Evaluation of acid leaching of low grade chalcopyrite using ozone by statistical analysis", Canadian Metallurgical Quarterly, 49 (3), 219-226.

Codelco, 2009, Proyecto aumento de capacidad planta de ácido sulfúrico, Codelco-Chile.

Cordoba E. M., Muñoz J.A., Blázquez M. I. González F., Ballester A., 2008, Leaching of Chalcopyrite with Ferric Ion. Part 1. General Aspects, Hydrometallurgy 93, 81-87.

Dimitrijevic M., Antonijevic M. M. and Jancovic Z., 1996, "Kinetics of pyrite dissolution by hydrogen peroxide in perchloric acid", Hydrometallurgy, 42, 377-386.

- Dixon D. G., Myne D. D., Baxter K. G., 2008, Galvanox – A Novel Galvanically-Assisted Atmospheric Leaching Technology for Copper Concentrates, *Canadian Metallurgical Quarterly*, 47, 327-336.
- Dong T., Hua Y., Zhang Q., Zhou D., 2009, Leaching of Chalcopyrite with Bronsted Acidic Ionic liquid, *Hydrometallurgy* 99, 33-38.
- Dutrillac J. E., 1978, The Kinetics of Dissolution of chalcopyrite in Ferric ion Media, *Metallurgical Transactions B.*, 9B, 431.
- Feng S., Yang H., Xin Y., Zhang L., Kang W., Wang W., 2012, Isolation of an extremely acidophilic and highly efficient strain *Acidithiobacillus* sp. For chalcopyrite bioleaching, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, 39, 1625-1635.
- Flitman R. and Frieden E., 1957, Cuprous Ion Formation in Cupric Ion Catalyzed Oxidations, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 19.
- Fuentes-Aceituno J.C., Lapidus G.T., Doyle F.M., 2008, A Kinetic Study of the Electro-Assisted Reduction of Chalcopyrite, *Hydrometallurgy* 92, 26-33.
- Gerlach J., Kuzeci E., 1983, Application of Carbon Paste Electrodes to Elucidate Hydrometallurgical Dissolution Processes with Special Regard to Chalcocite and Covellite, *Hydrometallurgy*, 11, 345-361.
- Habashi F., 1978, *Chalcopyrite-Its chemistry and metallurgy*, McGraw-Hill, New York.
- Hackl R. P., Dresinger D.B., Peters E., King J.A., 1995, Passivation of Chalcopyrite During Oxidative Leaching in Sulfate Media, *Hydrometallurgy* 39, 25-48.
- Havlik T., Skrobjan M., 1990, Acid Leaching of Chalcopyrite in the Presence of Ozone, *Canadian Metallurgical Quarterly* 29 (2), 133-139.
- Hiroshi N., Miki H., Hirajama T., Tsunekawa M., 2001, Enhancement of Chalcopyrite Leaching by Ferrous Ions in Acidic Ferric Sulfate Solutions, *Hydrometallurgy* 60, 185-197.
- Hiroyoshi N., Arai M., Miki H., Tsunekawa M., Hirajima T., 2002, A new reaction model for the catalytic effect of silver ions on chalcopyrite leaching in sulfuric acid solutions, *Hydrometallurgy* 63, 257-267.
- Holgún Q.S., Montoya V. F., Flores V. E., 1988, *Fundamentos de Electroquímica*, Instituto Politécnico Nacional.

Jensen L., Mortensen P.M., Trane R., Harris P. and Berg R.W., 2009, Reaction Kinetics of Acetone Peroxide Formation and Structure Investigations Using Raman Spectroscopy and Ray X Diffraction, *Applied Spectroscopy* 63 (1), 92-97.

Lapidus G.T. and Doyle F.M., 2006, Reductive Leaching of Chalcopyrite by Aluminum, *Electrochemistry in Mineral and Metal Processing VII*, Eds. F.M. Doyle, G.H. Kelsall and R. Woods ECS Transactions, Volume 2 No. 3, The Electrochemical Society, Pennington N.J., 189-196.

Lazaro I. and Nicol M. J., 2006, A rotating ring-disk study of the initial stages of the anodic dissolution of chalcopyrite in acidic solutions, *Journal of Applied Electrochemistry*, 36, 425-431.

Lazaro I., Martinez-Medina N., Rodríguez I., Arce E., González I., 1995, The Use of Carbon Paste Electrodes with No-conducting Binder for Study of Minerals: Chalcopyrite, *Hydrometallurgy*, 38, 277-287.

Levenspiel O., 1972 *Chemical Reaction Engineering*, 2nd ed. Wiley, New York, NY., Chapter 25, pp. 566-586.

Li Y., Kawashima N., Li J., Chandra A. P., Gerson A. R., 2013, A review of the structure, and fundamental mechanisms and kinetics of the leaching of chalcopyrite, *Advances in colloidal and interface Science*, 197-198, 1-32.

Lu J.M., Dreisinger D., 2013, Copper leaching from chalcopyrite concentrate in Cu(II)/Fe(III) chloride system, *Minerals Engineering* 45 185–190.

Majuste D., Ciminelli V.S.T., Osseo-Asare K., Dantas M.S.S., Magalhaes-Paniago R., 2012, Electrochemical Detection of Chalcopyrite: Detection of Bornite by Synchrotron Small Angle X-ray Diffraction and its Correlation with Hindered Dissolution Process, *Hydrometallurgy*, 111-112, 114-123.

McMillan R.S., MacKinnon D.J., Dutrizac J.E., 1982, Anodic Dissolution of n-type and p-type Chalcopyrite, *Journal of Applied Electrochemistry* 12, 743-757.

Muñoz, P.B., Miller, J.D., Wadsworth, M.E., 1979, Reaction mechanism for the acid ferric sulfate leaching of chalcopyrite., *Metall. Trans. B*, 10B, 149–158.

Nava D., Gonzalez I., Leinen D., Ramos-Barrado J. R., 2008, Surface characterization by X-ray photoelectron spectroscopy and cyclic voltammetry of products formed during potentiostatic reduction of chalcopyrite, *Electrochimia Acta*, 53, 4889-4899.

- Nava D., Gonzalez I., 2006, Electrochemical Characterization of Chemical Species Formed During Electrochemical Treatment of Chalcopyrite in Sulfuric Acid, *Electrochimia Acta*, 51 (25), 5295-5303.
- Nazari G., Dixon D. G., Dreisinger D. B., 2011, Enhancing the kinetics of chalcopyrite leaching in the Galvanox process, *Hydrometallurgy*, 105, 251-258.
- Nelson I.V., Larson R.C., Iwamoto R.T., 1961, Polarographic Evidence for the Stability of Copper(I) ion in some Non-complexing Nonaqueous Solvents, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 22(3-4), 279-284.
- Padilla R., Rodriguez M., Ruiz M. C., 2003, Sulfidation of Chalcopyrite with Elemental Sulfur, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 34B, 15-23.
- Oyama S. T., 2000, Chemical and catalytic properties of ozone, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 42(3), 279-322.
- Parker A. J., Clarke D. A., Couche R.A., Miller G., Tilley R. I., Waghorne W. E., 1977, Solvation of Ions Some Applications, III. Solutions of copper(I) salts in water containing ligands, *Aust. J. Chem.*, 30, 1661-1672.
- Parker A. J., Clauber C., Kougiannos A., Watling H. R., Bronswijk., 2003, An X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of the Mechanism of Oxidative Dissolution of Chalcopyrite, *Hydrometallurgy* 71, 265-276.
- Parker A.J., Muir D., Giles D.E., 1975, The Leaching of Copper from Sulphur Activated Chalcopyrite with Cupric Sulphate in Nitrile-Water Mixtures, *Hydrometallurgy*, 1, 169-181.
- Petri B. J., Watts R. J., Teel A. L., Huling S. G., 2011, Fundamental of ISCO using hydrogen peroxide, In situ oxidation for groundwater remediation, *Springer+Business media*, Chapter 2, pp 33-65.
- Pradhan N., Nathsarma K. C., Srinivasa Rao K., Sukla L. B., Mishra B. K., 2008, Heap bioleaching of chalcopyrite: A review, *Minerals Engineering*, 21, 355-365.
- Stefan M.I., Hoy A.R., Bolton J.R., 1996, Kinetics and Mechanism of the Degradation and Mineralization of Acetone in Dilute Aqueous Solution Sensitized by the UV Photolysis of Hydrogen Peroxide, *Environmental Science and Technology*, 30 (7), 2382–2390.
- Third K.A., Cord-Ruwisch R., Walting H.R., 2002, Control of the Redox by Oxygen Limitation Improves Bacterial Leaching of Chalcopyrite, *Biotechnology and Bioengineering* 78, 433-441.

7 REFERENCIAS

Urbanski N.K., Berêsewicz A., 2000, Generation of $\cdot\text{OH}$ initiated by interaction of Fe^{2+} and Cu^+ with dioxygen; comparison with the Fenton chemistry, *Acta Biochimica Polonica*, 47(4), 952-961.

Valko M., Morrisand H., M.T.D. 2005, Cronin, Metals, Toxicity and Oxidative Stress, *Current Medicinal Chemistry*, 12, 1161-1208 1161.

Velásquez-Yévenes L., Miki H. Nicol M., 2010, The Dissolution of Chalcopyrite in Chloride Solutions Part 1. Effect of Solution Potential, *Hydrometallurgy* 103, 108-113.

Vilcáez J., Yamada R., Inoue C., 2009, Effect of pH reduction and ferric ion addition on the leaching of chalcopyrite at thermophilic temperatures, *Hydrometallurgy*, 96, 62-71.

Viramontes-Gamboa G., Peña-Gomar M., Dixon D.G., 2010, Electrochemical Hysteresis and Bistability in Chalcopyrite Passivation, *Hydrometallurgy* 105, 140-147.

Viramontes-Gamboa G., Rivera-Vazquez B. F. and Dixon D. G., 2007, The Active-Passive Behavior of Chalcopyrite: Comparative Study Between Electrochemical and Leaching Responses, *Journal of the Electrochemical Society*, 154 (6), 299-311.

Watling H. R. 2006, The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides-A review, *Hydrometallurgy*, 84, 81-108.

Winand R., 1991, Chloride hydrometallurgy, *Hydrometallurgy*, 27, 285-316.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00052

Matrícula: 208382199

LIXIVIACION OXIDATIVA DE
CALCOPIRITA CON COMPUESTOS
ORGANICOS

En México, D.F., se presentaron a las 11:00 horas del día 15 del mes de diciembre del año 2014 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

- DRA. ELSA MIRIAM ARCE ESTRADA
- DRA. DORA PATRICIA NAVA GOMEZ
- DRA. ISABEL LAZARO BAEZ
- DR. ROBERTO ZARATE GUTIERREZ
- DRA. GRETCHEN TERRI LAPIDUS LAVINE

Bajo la Presidencia de la primera y con carácter de Secretaria la última, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)

DE: OSCAR JOAQUIN SOLIS MARCIAL

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

APROBAR

Acto continuo, la presidenta del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



OSCAR JOAQUIN SOLIS MARCIAL
ALUMNO

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARAISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISION DE CBI

DR. JOSE GILBERTO CORDOBA HERRERA

PRESIDENTA

DRA. ELSA MIRIAM ARCE ESTRADA

VOCAL

DRA. DORA PATRICIA NAVA GOMEZ

VOCAL

DRA. ISABEL LAZARO BAEZ

VOCAL

DR. ROBERTO ZARATE GUTIERREZ

SECRETARIA

DRA. GRETCHEN TERRI LAPIDUS LAVINE