

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-UNIDAD IZTAPALAPA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA**



Estudio de la lixiviación oxidativa de calcopirita con etilenglicol

Tesis que presenta

M. en C. Angel Ruiz Sánchez

Para obtener el grado

Doctor en Ciencias (Ingeniería Química)

Asesora

Dra. Gretchen Terri Lapidus Lavine

Comité evaluador

Dra. María Isabel Lázaro Báez

Dra. Rosa Elva Rivera Santillán

Dr. Ignacio González Martínez

Dr. Guadalupe Ramos Sánchez

Dr. Alejandro Rafael Alonso Gómez

Área de Ingeniería de Minerales, Instituto de Metalurgia, UASLP.

Departamento de Ingeniería Metalúrgica. Fac. de Química, UNAM.

Departamento de Química, UAM-I.

Cátedra CONACyT.

Cátedra CONACyT.

Ciudad de México, 14 de mayo de 2019

Agradecimientos

A la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa por permitirme continuar con mi preparación profesional.

A los miembros del jurado, por el tiempo dedicado en la revisión del escrito, y por sus valiosas observaciones y recomendaciones que enriquecieron este trabajo.

Dra. María Isabel Lázaro Báez
Dra. Rosa Elva Rivera Santillán
Dr. Ignacio González Martínez
Dr. Guadalupe Ramos Sánchez
Dr. Alejandro Rafael Alonso Gómez

A Dra. Gretchen Terri Lapidus Lavine, por la confianza depositada en mi persona para el desarrollo y conclusión de este trabajo. Por el apoyo incondicional en todo momento para tratar asuntos académicos, y por la innumerable cantidad de horas en las que olvidó su papel de asesor académico para convertirse en una amiga. Por el apoyo económico en la realización de estancias académicas a nivel nacional e internacional, y por la oportunidad de permitirme vivir una de las experiencias más hermosas en mi vida, llevando a cabo una estancia académica en la Universidad de Murdoch para colaborar con el Dr. M.J Nicol y el Dr. Gamini Senanayake.

A la Dra. María Isabel Lázaro Báez, directora del Instituto de Metalurgia de San Luis Potosí, por darme la oportunidad de realizar una estancia académica y por brindarme la facilidad de utilizar el Microscopio electrónico de Barrido para enriquecer la discusión de resultados en este trabajo.

Al M. en I. Francisco Galindo Murillo, por el apoyo en la caracterización de la muestra mineral y residuos de lixiviación a través de Microscopia Electrónica de Barrido.

Al M. en C. Filiberto Martínez , por su apoyo y consejos. Gracias amigo.

Al Dr. César Alberto Roldan, por su amistad, apoyo y consejos. Muchas gracias amigo.

A los ingenieros Marcos García Sibaja y Arturo Matus Gutiérrez, por apoyarme durante este proceso de preparación académica y por compartir en sus consejos una filosofía de vida. Gracias amigos.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico otorgado para la realización de los estudios de posgrado (Doctorado) a través de la beca con número de registro 284302.

A todos mis amigos del laboratorio T-255, con quienes compartí alegrías y tristezas. Por cobijarme durante cuatro años y contribuir en el desarrollo y conclusión de este trabajo. Gracias Lucía Gregorio , Lizet Alvarado, Brenda Anahí Segura, Robinson Torres y Jorge Mancilla.

A todos mis amigos del Instituto de Metalurgia, por brindarme su apoyo desinteresado durante el tiempo de estancia académica y por continuar con la amistad. Gracias Víctor Manuel Scott, Martha Imelda Franco, Sarahí Martínez y Néstor Ricardo Magallanes.

Dedicatorias

A Dios por permitirme concluir este proyecto de investigación.

A mi madre María Magdalena Ruiz Sánchez, por ser el pilar principal durante los estudios de posgrado, por tu apoyo incondicional en todo momento, por creer en mí y por hacerme sentir en casa a pesar de estar lejos. Te quiero mucho mamá.

A mis hermanos David, Carolina y Abel. Por creer en mí y por hacerme sentir su cariño en cada período de vacaciones que compartimos en familia.

A mis sobrinos Isaías, Daniel, David, Alex, Monserrat. Por alegrar mi vida y por expresarme su cariño en cada uno de los dibujos que me regalaron durante los viajes que hice.

A Pamela Vargas, por tu cariño y amor. Por compartirme palabras de aliento en los innumerables momentos de frustración en el proceso de escritura y revisión de este trabajo. Por compartir conmigo parte de tu vida y tiempo.

Resumen

Se ha demostrado que la adición de etilenglicol a soluciones acuosas de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno mejora el proceso de lixiviación de cobre a partir de calcopirita. A pesar del aumento en los porcentajes de cobre obtenidos en el sistema lixiviación ácido sulfúrico-peróxido de hidrógeno-etilenglicol, no ha sido posible proponer las condiciones óptimas de operación, debido a que se desconoce el papel que desempeña el etilenglicol en este proceso. Por lo tanto, en este trabajo se llevó a cabo un estudio sistemático, dividido en dos partes, para determinar el papel del etilenglicol en la lixiviación de cobre utilizando un concentrado mineral con 69% de calcopirita, 28% de silicatos de hierro, 1.17% de ZnS, 0.65% PbS y 1% SiO₂.

En la primera parte del estudio se evaluó la electroactividad de la calcopirita en soluciones de ácido sulfúrico y ácido sulfúrico-etilenglicol, utilizando la técnica de voltamperometría cíclica y un electrodo de pasta de carbón preparado con 20% de muestra mineral y 80% de grafito. En la segunda parte del estudio se midió la influencia de la concentración de peróxido de hidrógeno, el potencial de óxido reducción y el pH de la solución durante la lixiviación para establecer una relación con el porcentaje de cobre disuelto.

Los resultados de voltamperometría cíclica confirmaron que el etilenglicol no favorece los procesos de oxidación de la calcopirita, por lo tanto, la mejora en el proceso de lixiviación de cobre para el sistema ácido sulfúrico-peróxido de hidrógeno-etilenglicol, se debe al comportamiento del peróxido de hidrógeno en la solución de lixiviación.

En las pruebas de lixiviación con 0.7 M H₂SO₄ y 1 M H₂O₂ se encontró que el peróxido de hidrógeno se descompone como consecuencia de la reacción tipo Fenton (reacción entre el hierro disuelto y el peróxido de hidrógeno) catalizada por el ion cúprico. En cambio, en las pruebas de lixiviación con 0.7 M H₂SO₄, 1 M H₂O₂ y 3.5 M etilenglicol (EG), el etilenglicol inhibió la reacción tipo Fenton a través de la formación de interacciones con los iones metálicos disueltos, permitiendo de esta manera, la persistencia de un elevado porcentaje de peróxido de hidrógeno en la solución de lixiviación; lo que favoreció el aumento en la lixiviación de cobre y hierro.

En las condiciones experimentales de 0.7 M H₂SO₄ y 1 M H₂O₂, la disminución de la concentración para etilenglicol de 3.5 M a 0.11 M, no afectó los porcentajes de lixiviación

de cobre, lo cual indicó que fue suficiente la concentración de 0.11 M EG para evitar la reacción tipo Fenton y el papel catalítico del ion cúprico.

En las pruebas de lixiviación con 0.7 M H₂SO₄, 1 M H₂O₂ y 3.5 M EG, la disolución de la calcopirita siguió un comportamiento descrito por el modelo de partícula decreciente con control por reacción química, con una cinética de pseudo-primer orden y una energía de activación de 66.5 kJ/mol. En estas condiciones experimentales, a temperaturas mayores de 40°C, se encontró una alta descomposición de peróxido de hidrógeno por efecto térmico.

Abstract

The addition of ethylene glycol to aqueous solutions of sulfuric acid and hydrogen peroxide has been shown to improve the copper leaching process from chalcopyrite. Despite the increase in copper percentages in the sulfuric acid-hydrogen peroxide-ethylene glycol leaching system, it has not been possible to propose optimum operating conditions, due to the unknown role of ethylene glycol in this process. Therefore, in this investigation, a systematic study was carried out, divided into two parts, to determine the role of ethylene glycol in copper leaching in this leaching system, using a mineral concentrate with 69% chalcopyrite, 28% iron silicates, 1.17% ZnS, 0.65% PbS and 1% SiO₂.

In the first part of the study, the electroactivity of chalcopyrite in sulfuric acid and sulfuric acid-ethylene glycol solutions was evaluated, using the cyclic voltammetry technique on a carbon paste electrode, prepared with 20% mineral sample and 80% graphite. In the second part of the study, the influence of the hydrogen peroxide concentration, the potential of oxide reduction and the pH during the leach was evaluated to establish a relationship with the percentage of copper dissolved.

The results of cyclic voltammetry confirmed that ethylene glycol does not favor the oxidation processes of chalcopyrite and, therefore, the improvement in the copper leaching in the sulfuric acid-hydrogen peroxide-ethylene glycol system, may be attributed to the behavior of peroxide of hydrogen in the leaching solution.

In leaching tests with 0.7 M H₂SO₄ and 1 M H₂O₂, it was found that hydrogen peroxide decomposes as a consequence of the Fenton reaction (reaction between dissolved iron and hydrogen peroxide), catalyzed by the cupric ion. Whereas, in the leaching tests with 0.7 M H₂SO₄, 1 M H₂O₂ and 3.5 M ethylene glycol (EG), the ethylene glycol inhibited the Fenton type reaction through the formation of interactions with the dissolved metal ions, thus contributing to the permanence of a high hydrogen peroxide concentration in the leaching solution, which favored the increase in copper and iron leaching.

Under the experimental conditions of 0.7 M H₂SO₄ and 1 M H₂O₂, the decrease in the concentration for the ethylene glycol from 3.5 M to 0.11 M did not affect the percentages of copper leaching, which indicated that 0.11 M EG was sufficient to avoid the Fenton-type reaction and the catalytic role of the cupric ion.

In the leaching tests with 0.7 M H₂SO₄, 1 M H₂O₂ and 3.5 M EG, chalcopyrite dissolution behavior could be described by the chemical reaction controlled Shrinking Particle Model, with pseudo-first order kinetics and an activation energy of 66.5 kJ / mol. However, under these conditions at temperatures above 40°C, a high decomposition rate of hydrogen peroxide was observed, due to thermal effects.

Publicaciones

Parte de los resultados obtenidos en esta investigación fueron publicados en los siguientes artículos.

- Ruiz-Sánchez, Á., & Lapidus, G. T. (2017). Study of chalcopyrite leaching from a copper concentrate with hydrogen peroxide in aqueous ethylene glycol media. *Hydrometallurgy*, 169, 192-200.
- Ruiz-Sánchez, Á., & Lapidus, G. T. (2018). Improved Process for Leaching Refractory Copper Sulfides with Hydrogen Peroxide in Aqueous Ethylene Glycol Solutions. In *Extraction 2018*, The Minerals, Metals & Materials Series, pp. 1289-1298. Springer, Cham.

Índice general

Resumen	4
Abstract.....	6
Publicaciones	8
Índice general	9
Índice de Figuras	11
Índice de tablas	15
Capítulo 1. Introducción y antecedentes.....	16
1.1 Introducción	16
1.2 Antecedentes	18
1.2.1 Disolución de calcopirita en medio ácido	19
1.2.2 Disolución de calcopirita en presencia de ion férrico	20
1.2.3 El peróxido de hidrógeno y sus aplicaciones	22
1.2.4 Efecto de los sustratos orgánicos en la reacción tipo Fenton	25
1.2.5 Uso del peróxido de hidrógeno en la lixiviación de calcopirita	26
1.2.6 Lixiviación oxidativa de calcopirita.....	30
1.2.7 Modelos cinéticos para la disolución de calcopirita.....	31
1.3 Planteamiento y justificación del problema.....	34
1.4 Hipótesis	34
1.5 Objetivos	34
1.5.1 Objetivo general	34
1.5.2 Objetivos específicos.....	35
Capítulo 2. Metodología experimental	36
2.1 Composición metálica y fases presentes en la muestra mineral	36
2.2 Estudio electroquímico	37
2.3 Estudio hidrometalúrgico.....	38
Capítulo 3. Discusión de resultados	42
3.1 Caracterización del concentrado mineral.....	42

3.2	Estudio electroquímico	45
3.3	Estudio hidrometalúrgico.....	49
3.3.1	Estudio de la solución de lixiviación con y sin etilenglicol	51
3.3.2	Efecto de los iones metálicos en la concentración de peróxido de hidrógeno ...	58
3.3.3	Efecto del diámetro de partícula en la lixiviación de cobre	63
3.3.4	Efecto de la concentración de etilenglicol en la lixiviación de cobre	65
3.3.5	Efecto de la concentración de ácido sulfúrico en la lixiviación de cobre	67
3.3.6	Mineralización de etilenglicol en las soluciones de lixiviación.....	72
3.3.7	SEM a diferentes concentraciones de ácido sulfúrico y etilenglicol.....	72
3.3.8	Estado de oxidación del hierro lixiviado.....	75
3.3.9	Orden de reacción y energía de activación.....	77
Capítulo 4.	Conclusiones y perspectivas	81
4.1	Conclusiones.....	81
4.2	Perspectivas	82
4.3	Referencias bibliográficas	83
Apéndices	87
Apéndice A.	Modelo de partícula decreciente.....	87
Apéndice B.	Interacción partícula-fluido	92
Apéndice C.	Valoración de peróxido de hidrógeno con permanganato de potasio.....	95
Apéndice D.	Análisis cualitativo de radicales hidroxilo	97
Apéndice E.	Análisis cuantitativo de ácido sulfúrico.....	98
Apéndice F.	Análisis cuantitativo de ion ferroso	99
Apéndice G.	Determinación cualitativa de la mineralización de etilenglicol	100

Índice de Figuras

Figura 1. Diagrama Eh-pH para el sistema $\text{CuFeS}_2\text{-H}_2\text{O}$ a 25°C (Garrels y Christ, 1965).	19
Figura 2. (a) Representación de la formación de una capa pasiva (Cp) y el azufre elemental (S^0) en medio de cloruro férrico. (b) Modelo para la disolución de calcopirita con formación de una capa porosa de azufre (Hackl et al., 1995).....	21
Figura 3. Mecanismos de formación de radicales hidroxilo (Mwebi, 2005).....	23
Figura 4. Reacciones químicas entre radicales hidroxilo y sustratos orgánicos (Jacobsen et al., 1998; Salgado et al., 2013).	26
Figura 5. (a) Fotomicrografía de SEM correspondiente a la muestra de mineral malla -100 + 200 (174-149 μm) sin tratamiento. Y espectros EDS correspondientes a la fase (b) S1 y (c) S2.....	43
Figura 6. Difractograma correspondiente al concentrado mineral con tamaño de malla (i) - 300 + 400 y (ii) -100 +200.	44
Figura 7. (a) Voltamperograma para el electrodo de pasta de carbón en 0.7M H_2SO_4 . Amplificación de la Figura 7a para el intervalo de potencial (b) 0.4-1V y (c) 1.0-1.3V. El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva a potenciales de inversión de 1.4 y 1.8 V vs SHE.	45
Figura 8. (a) Voltamperograma para el electrodo de pasta de carbón en 0.7 M H_2SO_4 + 3.5 M EG. Amplificación de la figura 8a para el intervalo de potencial (b) 0.4-1 V y (c) 1.0-1.3 V. El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva a potenciales de inversión de 1.4 y 1.8 V vs SHE.	48
Figura 9. Voltamperograma comparativo para el electrodo de pasta de carbón obtenido con 0.7 M H_2SO_4 y 0.7 M H_2SO_4 + 3.5 M EG, en un potencial de inversión de 1.8 V vs SHE. El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva.	48
Figura 10. Amplificación de la Figura 9 en el intervalo de 1-1.3V.....	49
Figura 11. Efecto de la velocidad de agitación mecánica en el porcentaje de lixiviación de cobre. (a) Malla -100 + 200 y (b) malla -400. $[\text{H}_2\text{SO}_4]=0.7$ M, $[\text{H}_2\text{O}_2]=1$ M y $[\text{EG}]= 3.5$ M. Densidad de pulpa igual a 3.75 g/L de mineral y temperatura de 20°C	50
Figura 12. Porcentaje de lixiviación de cobre obtenido en la solución de lixiviación (ai) con etilenglicol y (aii) sin etilenglicol. ORP en la solución acuosa de lixiviación (bi) con etilenglicol y (bii) sin etilenglicol. $[\text{H}_2\text{SO}_4]=0.7\text{M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=1\text{M}$ y $[\text{EG}]= 0$ y 3.5M. Densidad	

de pulpa igual a 3.75 g/L de mineral (malla -400), temperatura de 20°C y una velocidad de agitación de 400 rpm. 50

Figura 13. (a) Porcentaje de lixiviación de cobre y hierro. Moles de cobre y hierro lixiviados en la solución acuosa (b) con etilenglicol y (c) sin etilenglicol, y (d) relación molar Fe/Cu disuelto en la solución acuosa con etilenglicol y sin etilenglicol. $[H_2SO_4]=0.7$ M, $[H_2O_2]=1$ M y $[EG]=0$ y 3.5 M..... 52

Figura 14. (a) Perfil de concentración de H_2O_2 en la solución de lixiviación con y sin etilenglicol. (b) Identificación de radicales hidroxilo en diferentes soluciones acuosas: (I) Solución de lixiviación sin etilenglicol a seis horas de lixiviación. (II) Radicales hidroxilo preparados con sulfato ferroso y peróxido de hidrógeno. (III) Solución de lixiviación con etilenglicol sin mineral. (IV) Solución de lixiviación con etilenglicol a seis horas de lixiviación. (c) ORP en la solución de lixiviación (i) con etilenglicol y (ii) sin etilenglicol. (d) Concentración total de ácido sulfúrico en las soluciones de lixiviación. 54

Figura 15. Diámetro promedio de partícula correspondiente a los residuos sólidos después de 24 horas de lixiviación en una solución (a) sin etilenglicol (b) con etilenglicol. (c) Mineral sin tratamiento malla -300 +400 (34-50 μ m). Las imágenes se tomaron mediante una cámara Axiocam ERc5s ZEISS con una magnificación total 10x. $[H_2SO_4] =0.7$ M , $[H_2O_2] =1$ M y $[EG] = 0$ y 3.5 M. 57

Figura 16. Difractogramas correspondientes a los residuos sólidos de lixiviación después 24 horas obtenidos en una solución de lixiviación (i) con etilenglicol y (ii) sin etilenglicol, en comparación con el difractograma correspondiente (iii) a la muestra sin tratamiento. $[H_2SO_4] =0.7$ M, $[H_2O_2] =1$ M y $[EG] = 0$ y 3.5 M..... 58

Figura 17. (a y b)Perfil de concentración para H_2O_2 en una solución de lixiviación sin etilenglicol, en presencia de ion férrico, ferroso y cúprico, aportados en forma de $Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ y $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ a una concentración inicial de 400 mg de /L para cada ion. $[H_2SO_4] =0.7$ M , $[H_2O_2] =1$ M y $[EG] = 0$ M..... 59

Figura 18. Perfil de concentración para H_2O_2 en un solución de lixiviación con etilenglicol en presencia de ion férrico, ferroso y cúprico, aportados en forma de $Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ y $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ a una concentración inicial 400 mg/L para cada ion. $[H_2SO_4] =0.7$ M , $[H_2O_2] =1$ M y $[EG] = 3.5$ M..... 60

Figura 19. (a y b) Perfil de ORP en una solución de lixiviación sin etilenglicol en presencia de ion férrico, ferroso y cúprico, aportados en forma de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a una concentración inicial 400 mg/L para cada ion. (ai) Cu^{2+} , (aii) Fe^{2+} , (aiii) Fe^{3+} , (aiv) $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, (bv) $\text{Fe}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$, (bvi) $\text{Fe}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$, (bvii) $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ y (bviii) lixiviación sin etilenglicol a una concentración de $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.7 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ M}$ y $[\text{EG}] = 0 \text{ M}$	62
Figura 20. Perfil de ORP en una solución de lixiviación con etilenglicol en presencia de ion férrico, ferroso y cúprico, aportados en forma de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a una concentración inicial 400 mg/L para cada ion. (i) $\text{Fe}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$, (ii) $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ y (iii) lixiviación con etilenglicol a una concentración $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.7 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ M}$ y $[\text{EG}] = 3.5 \text{ M}$	63
Figura 21. (a) Datos experimentales para el porcentaje de lixiviación de cobre obtenidos con diferentes fracciones de partículas y graficados empleando el modelo de partícula decreciente. $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.7 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ M}$ y $[\text{EG}] = 3.5 \text{ M}$	64
Figura 22. Influencia de la concentración de etilenglicol en la lixiviación de (a) cobre, (b) Hierro (b) y (c) en el ORP a (i) 3.5M EG, (ii) 0.875M EG, (iii) 0.437M EG y (iv) 0.11M EG. $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.7 \text{ M}$ y $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ M}$. Muestra mineral con malla -100 +200.....	66
Figura 23. Influencia de la concentración de ácido sulfúrico en el porcentaje de lixiviación de (a) cobre y (b) hierro. (c) Concentración de peróxido de hidrógeno en la solución de lixiviación. (d) ORP en la solución de lixiviación con (i) 0.7 M, (ii) 0.07 M, (iii) 0.035 M y (iv) 0.007 M de H_2SO_4 , y (e) Relación molar de Fe/Cu lixiviado. $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ M}$ y $[\text{EG}] = 0.11 \text{ M}$. Concentrado mineral con malla -100 +200.....	68
Figura 24. Porcentaje de lixiviación para (a) cobre (a) y (b) hierro. (c) pH, (d) ORP y (e) concentración de peróxido de hidrógeno, en la solución de lixiviación. $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.007 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ M}$. Muestra mineral con malla -100 +200.....	70
Figura 25. Fotomicrografías obtenidas por SEM correspondientes a los residuos sólidos de las pruebas de lixiviación: (a) 0.7 M H_2SO_4 (con 3% de cobre disuelto) y (b) 0.7 M H_2SO_4 y 1 M H_2O_2 (con 9% de cobre disuelto). Los residuos sólidos corresponden a un tiempo de 12 horas de lixiviación para la muestra con malla -100 +200.....	73
Figura 26. Fotomicrografías obtenidas por SEM correspondientes a los residuos sólidos de las pruebas de lixiviación: (a) 0.7 M H_2SO_4 , 1 M H_2O_2 y 3.5 M EG (con 16% cobre disuelto).	

(b) 0.007 M H₂SO₄, 1 M H₂O₂ y 3.5 M EG (con 46% cobre disuelto). La muestra de residuo de lixiviación corresponde a la malla -100 +200..... 73

Figura 27. Fotomicrografías obtenidas por SEM correspondientes a los residuos sólidos de las pruebas de lixiviación: (a y b) 0.007 M H₂SO₄, 1 M H₂O₂ y 0.11 M EG (con 44% de cobre disuelto). (c) Espectro de EDS correspondiente a la fase formada en el contorno de las partículas de calcopirita. La muestra de residuo de lixiviación corresponde a la malla -100 +200..... 74

Figura 28. Porcentaje de lixiviación para hierro total, y su distribución en forma de ion ferroso y férrico, obtenido a las condiciones experimentales (a) 0.007M H₂SO₄ ,1M H₂O₂ y 0.11M EG, y (b) 0.7M H₂SO₄, 1M H₂O₂ y 3.5M EG. 76

Figura 29. Espectros de Uv-vis correspondiente a (a) una solución con 4 ppm de ion ferroso y 4 ppm de ion cúprico y (ii) una solución con 2 ppm de hierro y 2 ppm de cobre preparada a partir del licor de lixiviación obtenido a 0.7M H₂SO₄ , 1M H₂O₂ y 3.5M EG..... 77

Figura 30. (a) Efecto de la concentración de peróxido de hidrógeno en la fracción reaccionada de calcopirita, considerando válido el modelo de partícula decreciente. (b) Ajuste lineal para la obtención del pseudo orden de reacción. [H₂SO₄] =0.7M y [EG] =3.5M. 78

Figura 31. (a) Fracción reaccionada de calcopirita obtenida a partir del porcentaje de lixiviación de cobre a diferentes temperaturas. (b) Pendientes obtenidas a partir de la fraccionada de calcopirita a 10°C, 20°C y 30°C. (c) Ajuste lineal para la obtención de la energía de activación. [H₂SO₄] =0.7 M, [H₂O₂]=1 M y [EG] =3.5 M. 80

Índice de tablas

Tabla 1. Composición metálica del concentrado mineral.....	42
Tabla 2. Pendientes m para el modelo de partícula decreciente, obtenidas de la Figura 21 y tiempo (m^{-1}) para la disolución completa del mineral.....	65
Tabla 3. Variables presentes en el modelo de partícula decreciente para la estimación de la pseudo-constante de velocidad superficial.	78

Capítulo 1. Introducción y antecedentes

1.1 Introducción

La calcopirita (CuFeS_2) es el mineral de cobre más abundante en la naturaleza (Córdoba et al., 2008) y la fuente más importante para la producción de cobre, representando más del 70% de las reservas de cobre en el mundo (Rivadeneira, 2006). La obtención de cobre a partir de este mineral se lleva a cabo en procesos pirometalúrgicos que operan a temperaturas superiores a 950°C . Además, estos procesos son costeables únicamente para el procesamiento de minerales puros o concentrados minerales con alta ley de cobre (aproximadamente 20-30% de Cu), debido al consumo de altas cantidades de energía (Fuentes-Aceituno et al., 2008). Aunado a esto, los minerales existentes para la obtención de cobre presentan asociaciones naturales con otras fases minerales tóxicas que contienen metales como el antimonio, plomo y bismuto; volátiles a la temperatura de operación de los procesos pirometalúrgicos. Por consiguiente, el procesamiento de estos minerales está sujeto a regulaciones ambientales y penalizaciones en forma económica; lo que ha provocado una disminución en los volúmenes de procesamiento para este tipo de minerales. Por lo anterior, surge la necesidad de estudiar y proponer procesos de lixiviación alternativos para la recuperación de cobre a partir de fuentes minerales con baja ley de cobre y con presencia de fases tóxicas.

Una alternativa a la situación antes mencionada consiste en el desarrollo e innovación de procesos hidrometalúrgicos que permitan la disolución de minerales en soluciones acuosas ácidas con agentes oxidantes, que operen a condiciones moderadas de temperatura y presión. Aunque los procesos hidrometalúrgicos para la recuperación de cobre tienen la ventaja de procesar minerales con baja ley de cobre y un mejor control de los residuos generados, no existe un proceso hidrometalúrgico capaz de sustituir por completo el proceso pirometalúrgico, debido a que, en condiciones moderadas de temperatura y presión, la calcopirita es poco reactiva. Aunado a esto, los procesos de lixiviación oxidativa a temperaturas elevadas no permiten la obtención de licores de lixiviación selectivos a cobre, lo que obliga a la instalación de sistemas de extracción por solventes para la purificación de las soluciones ricas en cobre (Bravo, 2006).

Se han estudiado múltiples procesos hidrometalúrgicos para la lixiviación de cobre, empleando diferentes ácidos y agentes oxidantes, incluyendo oxígeno, ozono, peróxido de

hidrógeno, ácido de peroxosulfúrico, sulfato y cloruro férrico en medios de sulfato, cloruro y nitrato (Córdoba et al., 2008a, b y c; Antojievic et al., 1997; Antojievic et al., 2004; Olubambi y Potgieter, 2009; Agacayak et al., 2014; Mahajan et al., 2007); sin embargo, hasta el momento ninguno de estos sistemas ha mostrado viabilidad económica. Entre los oxidantes menos tóxicos, el peróxido de hidrógeno ha recibido mucha atención dado su elevado potencial estándar ($E^\circ = 1.77$ vs SHE, por sus siglas en inglés: Standard Hydrogen Electrode) y su eficiencia para oxidar otros sulfuros refractarios, tales como esfalerita (ZnS) y piritita (FeS₂) (Antojievic et al., 1997; Antojievic et al., 2004), no obstante, en los procesos de lixiviación con peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico se ha encontrado que el cobre y hierro disueltos, favorecen la descomposición del peróxido de hidrógeno (Adebayo, 2003; Olubambi y Potgieter, 2009; Agacayak et al., 2014).

En los últimos 12 años se ha demostrado que la adición de solventes orgánicos (específicamente el etilenglicol), en las soluciones acuosas ácidas con peróxido de hidrógeno, aumenta la disolución de calcopirita en condiciones moderadas de temperatura y presión (Mahajan et al., 2007; Solís y Lapidus, 2012, 2013 y 2014); pero no existe un consenso que permita explicar con mayor profundidad el papel que desempeña este solvente orgánico en el proceso. Por lo tanto, en este trabajo se llevó a cabo una propuesta experimental, que tiene como finalidad la búsqueda de la función del etilenglicol en el proceso de lixiviación de cobre a partir de calcopirita, y de esta manera, proponer las condiciones experimentales más adecuadas para este proceso.

El presente trabajo está dividido en cuatro capítulos. En el capítulo uno, se presenta los antecedentes bibliográficos desde el punto de vista electroquímico e hidrometalúrgico para el tema en cuestión. Asimismo, se presenta el planteamiento del problema, los objetivos y la hipótesis. En el capítulo dos se presenta la metodología experimental, y se indican los reactivos y equipos empleados en el desarrollo de los experimentos, las técnicas analíticas y las condiciones experimentales en cada uno de los análisis. En el capítulo tres, se presenta una discusión de resultados correspondientes a un concentrado mineral específico, y los estudios electroquímico e hidrometalúrgico, respectivamente. En el estudio electroquímico se discute el efecto del etilenglicol en la electroactividad de la calcopirita a partir de la técnica de voltamperometría cíclica. En el estudio hidrometalúrgico se presentan los resultados relacionados con el efecto de las concentraciones de etilenglicol, ácido sulfúrico y peróxido

de hidrógeno en la lixiviación de cobre. Asimismo, se presenta el orden de reacción, la energía de activación y una expresión cinética para la velocidad superficial. Por último, en capítulo cuatro se presentan las conclusiones, perspectivas y los apéndices que permiten profundizar algunos aspectos analíticos y técnicos.

1.2 Antecedentes

La calcopirita es un sulfuro de cobre con una estructura cristalina tetragonal, caracterizada por enlaces covalentes metal-azufre. Sus propiedades semiconductoras indican que no todos los electrones corresponden a un cristal covalente sencillo, debido a que la sustitución de cobre y hierro por otros átomos metálicos en la red cristalina conduce a la formación de estructuras semiconductoras tipo *n* y tipo *p* (Torma, 1991).

Las características semiconductoras de la calcopirita le otorgan una estructura antiferromagnética (Nikiforov, 1999) con dos posibles estados iónicos $\text{Cu}^+\text{Fe}^{3+}(\text{S}^{2-})_2$ y $\text{Cu}^{2+}\text{Fe}^{2+}(\text{S}^{2-})_2$ (Hall y Stewart, 1973), no obstante, el desarrollo de las técnicas de análisis XPS (por sus siglas en inglés: X-Ray Photoelectron Spectroscopy) y XANES (por sus siglas en inglés: X-Ray Absorption Spectroscopy Near-Edge Structure) han demostrado que el estado iónico más probable es $\text{Cu}^+\text{Fe}^{3+}(\text{S}^{2-})_2$ (Li et al., 2013).

De acuerdo con el diagrama Eh vs pH de la Figura 1, la disolución de la calcopirita (en iones de Cu^{2+} y Fe^{2+}) puede ocurrir a partir de su transformación a diferentes intermediarios como bornita (Cu_5FeS_4), covelita (CuS) y calcocita (Cu_2S). La disolución de este mineral es posible desde el punto de vista termodinámico en los siguientes intervalos: $0.4 < \text{Eh} < 0.9$ y $0 < \text{pH} < 4$ para potencial Eh y pH, respectivamente. Para lograr las condiciones de Eh y pH se han propuesto diversos sistemas de lixiviación ácida (ácido sulfúrico, nítrico y clorhídrico) en combinación con alguno de los siguientes agentes oxidantes: sulfato férrico, cloruro férrico, ozono, peróxido de hidrógeno y oxígeno a elevada presión.

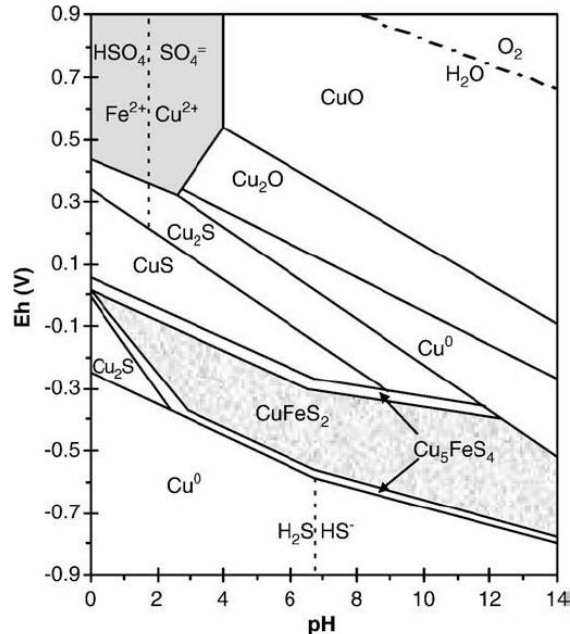


Figura 1. Diagrama Eh-pH para el sistema $\text{CuFeS}_2\text{-H}_2\text{O}$ a 25°C (Garrels y Christ, 1965).

1.2.1 Disolución de calcopirita en medio ácido

La calcopirita es un mineral que en soluciones acuosas ácidas presenta el fenómeno de pasivación o resistencia a su disolución; debido a las diferentes transformaciones que ocurren en la superficie de contacto con la solución ácida, donde se generan productos más estables, compactos y poco conductores, que dificultan la transferencia de electrones (Córdoba et al., 2008a), disminuyendo su disolución. La naturaleza del fenómeno de pasivación en la calcopirita forma parte de la discusión de diferentes estudios electroquímicos y de lixiviación de minerales. Asimismo, las diferentes condiciones experimentales y composición química de las soluciones acuosas en las que se han realizado las pruebas experimentales no permiten generalizar una explicación sobre este fenómeno, aun cuando se ha reportado que este fenómeno depende de diversos factores tales como: concentración y tipo de ácido, y el potencial redox de la solución (Córdoba et al., 2008b).

Con respecto a la pasivación de la calcopirita Nava y González (2006) han realizado un estudio electroquímico para la disolución de calcopirita en un electrolito de 1.7 M ácido sulfúrico (H_2SO_4), utilizando un sistema de tres electrodos y la técnica de voltamperometría cíclica con electrodos de pasta de carbón (con 20% masa de calcopirita pura). A partir de los estudios de voltamperometría cíclica dichos autores encontraron que en el intervalo de potencial $0.615\text{V} < E < 1.015\text{V}$ vs. *SHE* existe un comportamiento resistivo debido a una

disolución lenta de productos transitorios que denominaron *polisulfuros no estequiométricos de carácter pasivo* ($\text{Cu}_{1-r}\text{Fe}_{1-s}\text{S}_{2-t}$, donde $s > r$), mientras que en el intervalo de potencial $1.015\text{V} < E < 1.085\text{V}$ vs. *SHE* encontraron una zona transpasaiva donde la calcopirita se oxida parcialmente a través de la descomposición de un *polisulfuro no estequiométrico de comportamiento activo* ($\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_{2-z}$).

Solís y Lapidus (2012, 2014) también han estudiado el comportamiento electroquímico de un concentrado de calcopirita (62% de calcopirita, 12-14% de pirita, 10% de esfalerita y 6% de galena) utilizando electrodos de pasta de carbón (preparados con 20% de concentrado) en dos soluciones electrolito preparadas con 80% volumen de 1 M H_2SO_4 y 20% volumen de solvente orgánico (acetona, 2-propanol, metanol y etanol); y 80% volumen de 2.5 M H_2SO_4 con 20% volumen de acetona. A partir de los resultados de voltamperometría cíclica Solís y Lapidus (2012, 2014) concluyeron que, la adición de solventes orgánicos en una solución de ácido sulfúrico disminuye la pasivación de la calcopirita, y de esta manera, se obtiene una mejora en el proceso de lixiviación de cobre.

1.2.2 Disolución de calcopirita en presencia de ion férrico

La lixiviación de calcopirita en medio ácido y presencia de ion férrico (en forma de cloruro férrico, sulfato férrico o una mezcla de estas sales) es uno de los sistemas más estudiados y con mayor certeza acerca de la naturaleza de la capa de pasivación, la estequiometría de las reacciones y el efecto del potencial de óxido-reducción (Córdoba et al., 2008a). Al respecto, Ammou-Chokroum et al. (1977) describen que la velocidad de la disolución de calcopirita en cloruro férrico está controlada por la formación y evolución de una capa compacta (C_p) de polisulfuro de cobre con baja solubilidad, menos reactiva que la calcopirita original y con menor contenido de hierro. De acuerdo con estos autores, el espesor de esta capa compacta depende de los siguientes fenómenos: la formación de una capa de pasivación provocada por la baja difusión de cobre con respecto al hierro (polisulfuro no estequiométrico); y por la formación de azufre elemental (S^0) poroso sobre la superficie de la calcopirita, el cual se convierte en una resistencia al transporte de reactivos y productos en la disolución de la calcopirita (Figura 2a).

En este mismo sistema, Hackl et al. (1995) han propuesto que el hierro se disuelve de manera preferente a un polisulfuro intermediario de $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_2$, para después formar el

polisulfuro de cobre $\text{Cu}_{1-x-z}\text{S}_2$ o CuS_n , responsable de la pasivación de la calcopirita, caracterizado por una lenta descomposición en ion cúprico y azufre elemental (Figura 2b).

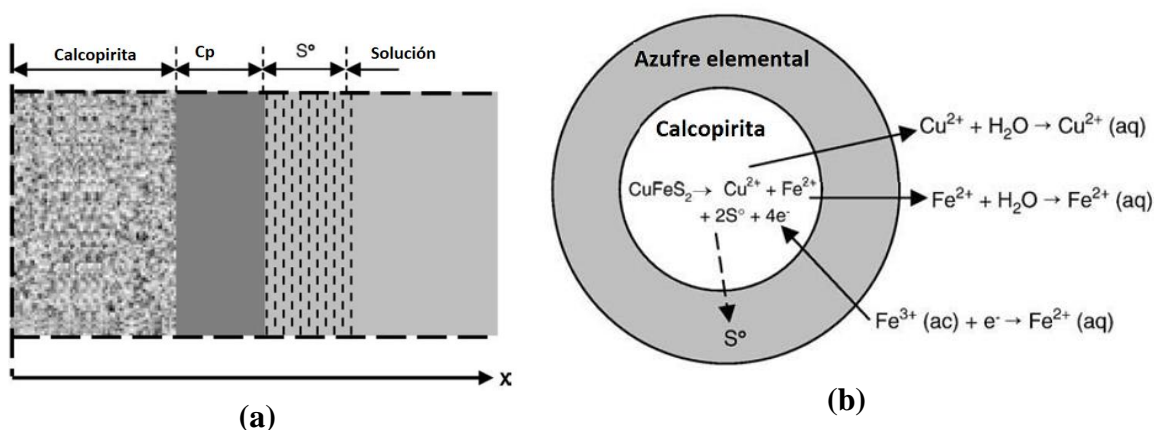


Figura 2. (a) Representación de la formación de una capa pasiva (Cp) y el azufre elemental (S^0) en medio de cloruro férrico. (b) Modelo para la disolución de calcopirita con formación de una capa porosa de azufre (Hackl et al., 1995).

Córdoba et al. (2008a, 2008b, 2008c) han presentado una revisión completa acerca de las diferentes condiciones experimentales para la disolución de cobre a partir de calcopirita en sistemas de lixiviación con el ion férrico. Los resultados de Córdoba et al. (2008a) muestran que la cinética de lixiviación de cobre en cloruro férrico crece lentamente a medida que transcurre el tiempo, debido a la formación de azufre elemental poroso sobre la superficie de la calcopirita. Mientras que, en medio de sulfato férrico, la cinética de lixiviación de cobre es del tipo parabólico debido a la formación de polisulfuros de cobre caracterizados por una lenta disolución. Por lo tanto, a partir de estos resultados el medio de cloruro férrico ha sido considerado como el mejor sistema de lixiviación de cobre en comparación con el medio de sulfato férrico. Además, en el medio de cloruro férrico ocurre la hidrólisis de los iones férricos, lo que representa una ventaja para los proceso de purificación porque parte del hierro en solución acuosa se precipita.

A pesar de los altos porcentajes de cobre obtenidos para la lixiviación de cobre a partir de calcopirita en los sistemas con cloruro férrico, estos no se han aplicado a nivel industrial por las siguientes razones: en primer lugar, porque el ion cloruro presenta una alta afinidad hacia los iones metálicos obtenidos en la disolución de la calcopirita, complicando de esta

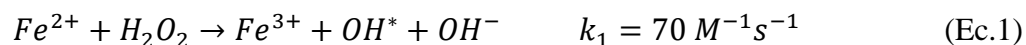
manera, la purificación de la solución de cobre. En segundo lugar, por los elevados niveles de corrosión de estas soluciones acuosas.

Por lo antes mencionado, las nuevas alternativas para los procesos de lixiviación están dirigidas hacia la búsqueda de agentes oxidantes que no sólo permitan establecer los potenciales necesarios para llevar a cabo la oxidación de la calcopirita, sino que además los productos de reducción de estos oxidantes tengan bajos niveles de toxicidad. En este sentido, el peróxido de hidrógeno cumple con tales características, teniendo como productos principales de oxidación y reducción, el oxígeno y agua, respectivamente.

1.2.3 El peróxido de hidrógeno y sus aplicaciones

El peróxido de hidrógeno (H_2O_2) es un oxidante fuerte utilizado principalmente en el tratamiento de contaminantes orgánicos e inorgánicos; por ejemplo, fenoles, sulfitos, hipocloritos y nitritos. Se utiliza también en la síntesis orgánica, en el blanqueo de pasta de papel, en el tratamiento industrial de superficies (limpieza, decoración y grabado de metales) y como desinfectante para el control del crecimiento de microorganismos indeseables. Además, es ampliamente utilizado en los procesos de biorremediación para proporcionar oxígeno a los microorganismos a partir de la descomposición química del peróxido de hidrógeno por medio de rutas enzimáticas y no enzimáticas; así como en la mineralización de contaminantes altamente recalcitrantes como cianuro y compuestos aromáticos clorados, en donde se combina con el ozono para generar radicales hidroxilo (Venkatadri y Peters, 1993).

La reacción tipo Fenton fue descubierta hace más de 100 años por H.J. Fenton, al llevar a cabo la oxidación de ácido tartárico en una solución de peróxido de hidrógeno con sulfato ferroso (Fenton, 1984). La reacción tipo Fenton consiste en la generación de radicales hidroxilo (OH^*) a partir de la reacción (ecuación 1) entre el ion ferroso (en forma de sulfato ferroso) y el peróxido de hidrógeno. Estos radicales se caracterizan por sus elevados potenciales redox ($E^\circ = 2.8$ vs SHE) y por sus bajos tiempos de vida media (alrededor de 1×10^{-9} segundos).



La formación de los radicales hidroxilo ocurre por transferencia de carga de acuerdo con alguno de los siguientes mecanismos: transferencia de carga de la esfera externa y transferencia de carga de la esfera interna (Figura 3). El primer mecanismo implica la

transferencia de carga desde el ion ferroso hacia el peróxido de hidrógeno en una reacción sin interacción de enlace. El segundo mecanismo considera un enlace directo entre el ion ferroso y el peróxido de hidrógeno, produciendo un complejo metal-peroxo (Fe(II)OOH), intermediario que permite la transferencia de una carga o la formación de la especie ferril FeO^{2+} por la transferencia de dos cargas.

Las especies intermediarias que se forman en la reacción tipo Fenton son un tema con muchas controversias, debido a las diferentes condiciones experimentales (valores de pH entre 2 y 4) a las cuales se han realizado las investigaciones. Al respecto, los trabajos de Eary (1985) y Kremer (1962, 2006) proponen la formación de ferril (FeO^{2+}) como especie predominante, mientras que Barb et al.(1951) y Pestovsky y Bakac. (2006) sugieren la formación de radicales hidroxilo.

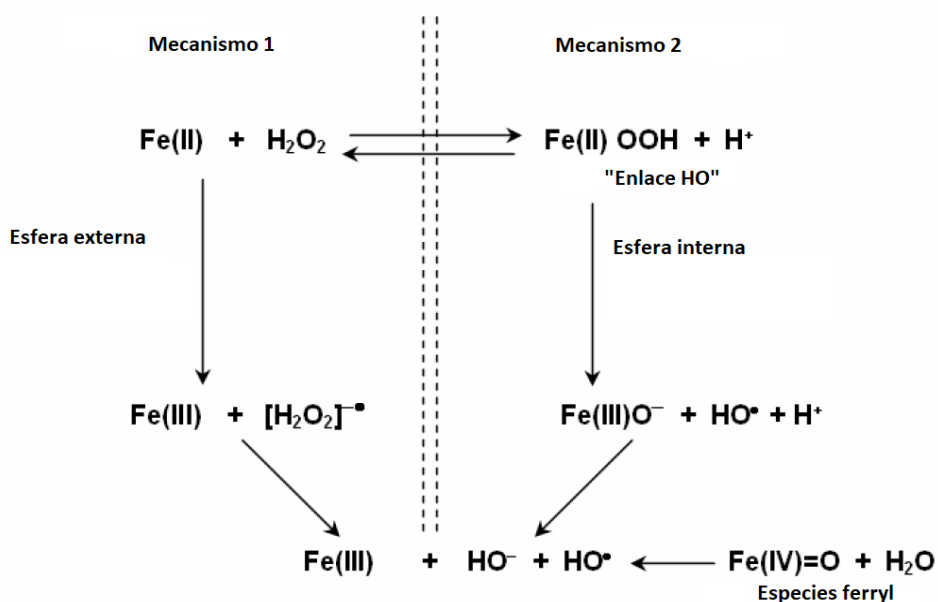
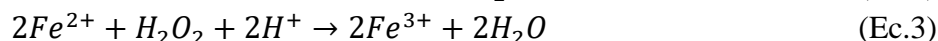
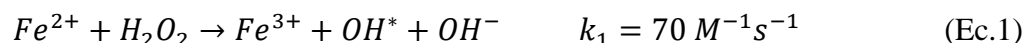


Figura 3. Mecanismos de formación de radicales hidroxilo (Mwebi, 2005).

La reacción tipo Fenton es un tema importante en este trabajo debido a que el proceso de lixiviación de estudio implica el uso de peróxido de hidrógeno para la obtención de iones metálicos de cobre y hierro, los cuales, pueden dar lugar a la reacción tipo Fenton. Por lo tanto, se presenta un breve resumen relacionado con las diferentes reacciones que se han propuesto para explicar la formación de radicales hidroxilo.

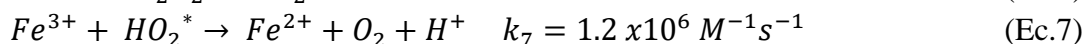
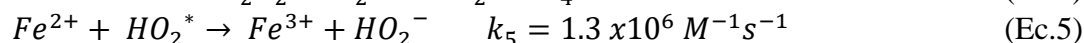
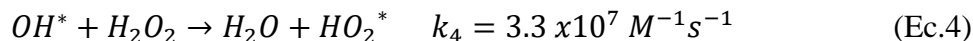
Las ecuaciones 1 y 2 representan las reacciones de iniciación y terminación para los radicales hidroxilo OH* (Neyens y Baeyens, 2003).



A partir de las ecuaciones 1 y 2 se obtiene una ecuación general (ecuación 3) para describir el proceso la oxidación de ion ferroso en presencia de peróxido de hidrógeno. En la ecuación 3 se observa claramente que la presencia de iones H⁺ es muy importante para favorecer la reacción entre el ion ferroso y el peróxido de hidrógeno. Algunos estudios termodinámicos han demostrado que la especie Fe(II)OOH (sugerida por el mecanismo de la Figura 3) predomina en el intervalo de 2<pH<4 (Gallard et al., 1998) . Por lo tanto, en este intervalo de pH, se ha sugerido y comprobado que la reacción tipo Fenton alcanza su mayor efectividad (Arnold et al.,1995).

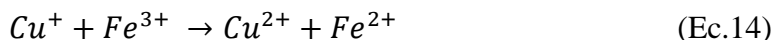
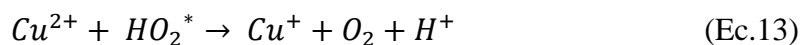
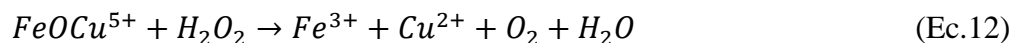
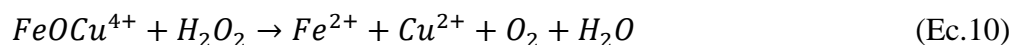
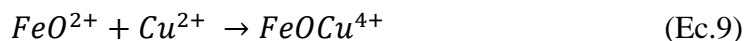
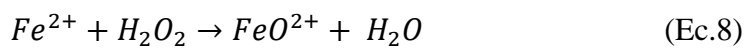
El peróxido de hidrógeno en la reacción tipo Fenton juega un papel dual, debido a que puede actuar como generador de radicales hidroxilo (ecuación 1) y como secuestrador de los radicales hidroxilo para formar radicales perhidroxilo (HO₂*, E°=1.7 V vs SHE, ecuación 4). Los radicales perhidroxilo pueden reaccionar con el ion ferroso de acuerdo con la ecuación 5 para formar ion férrico, que puede reaccionar con el peróxido de hidrógeno para formar más radicales HO₂* (ecuación 6); los cuales, pueden reducir el ion férrico a ferroso (ecuación 7) para reaccionar con peróxido de hidrógeno (ecuación 1).

Las ecuaciones 1-7 describen el proceso de formación de radicales hidroxilo y perhidroxilo a partir de hierro (ferroso y férrico) y peróxido de hidrógeno, en ausencia de compuestos orgánicos y otros iones metálicos disueltos.



También se ha reportado que el ion cúprico cataliza la reacción tipo Fenton favoreciendo un alto consumo de peróxido de hidrógeno. Para el entendimiento de este papel catalítico, Kremer (2006) propuso la formación de la especie ferril FeO²⁺ (ecuación 8) , de la especie binuclear FeOCu⁴⁺(ecuación 9) así como la formación de la especie FeOCu⁵ (obtenida a partir de la reacción entre el ion férrico y la especie binuclear FeOCu⁴⁺ , ecuación

11). De acuerdo con Kremer (2006) las especies $FeOCu^{4+}$ y $FeOCu^{5+}$, son las responsables del consumo de peróxido de hidrógeno para la formación de oxígeno (ecuaciones 10 y 12). Aun cuando la propuesta de Kremer (2006) ha sido aceptada para explicar el papel catalítico del ion cúprico en la reacción tipo Fenton a partir de la especie ferril y especies polinucleares, los trabajos de Pestovsky y Bakac. (2006) han demostrado que la especie ferril FeO^{2+} únicamente se forma en sistemas que contienen ozono y sulfato ferroso, y no en los sistemas sulfato ferroso y peróxido de hidrógeno; por lo tanto, Pestovsky y Bakac. (2006) proponen que el papel catalítico del ion cúprico en las reacciones tipo Fenton consiste en favorecer la cinética de la reacción correspondiente a la ecuación 7, en donde se produce ion ferroso, que favorece la formación de radicales hidroxilo a partir de la ecuación 1. Esta propuesta también fue planteada por Barb et al.(1951) quienes propusieron que radicales HO_2^* reducen el ion cúprico a ion cuproso (ecuación 13), que inmediatamente se oxida por la presencia de ion férrico (ecuación 14), produciendo ion ferroso necesario para la reacción tipo Fenton. Es importante observar que la ecuación 7 corresponde a la suma de las ecuaciones 13 y 14, respectivamente.



1.2.4 Efecto de los sustratos orgánicos en la reacción tipo Fenton

Una de las principales aplicaciones de la reacción tipo Fenton es el tratamiento de contaminantes orgánicos e inorgánicos. Por ello, la producción de los radicales hidroxilo es muy importante, debido a que estos radicales son los responsables de la degradación de los sustratos orgánicos a partir de reacciones por adición electrofílica y por sustracción de hidrógenos (Figura 4).

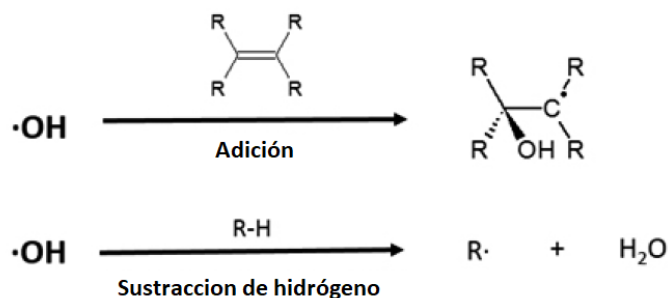
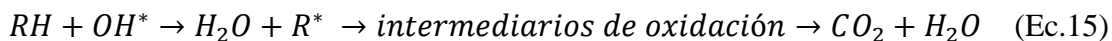


Figura 4. Reacciones químicas entre radicales hidroxilo y sustratos orgánicos (Jacobsen et al., 1998; Salgado et al., 2013).

Dependiendo de la concentración y grupo funcional de los sustratos orgánicos (RH), así como de la concentración del ion ferroso y peróxido de hidrógeno; es posible llevar a cabo la mineralización parcial o total (ecuación 15) de los sustratos orgánicos (Yoon et al., 2000). Además, es muy importante mencionar que la mayoría de los estudios relacionados con la mineralización de contaminantes orgánicos se llevan a cabo en presencia de hierro y peróxido de hidrógeno, potencializando la obtención de los radicales hidroxilo mediante la aplicación de luz (proceso foto Fenton) o mediante la adición de ozono en el sistema peróxido de hidrógeno-ion ferroso; pero en ninguno de estos estudios se ha discutido si el ion cúprico desempeña un papel importante durante la mineralización de compuestos orgánicos contaminantes.



1.2.5 Uso del peróxido de hidrógeno en la lixiviación de calcopirita

El peróxido de hidrógeno en solución acuosa o en combinación con ácido sulfúrico, se ha utilizado exitosamente para la lixiviación de minerales sulfurados como la esfalerita (ZnS) y la pirita (FeS₂) (Antojievic et al., 1997; Antojievic et al., 2004). Asimismo, el peróxido de hidrógeno se ha utilizado en los procesos de lixiviación de calcopirita. Al respecto, Agacayak et al. (2014) han estudiado la disolución de un concentrado (23.5% de cobre, 23.2% de hierro, 1% de zinc y 1% de plomo, diámetro de partícula 53-75µm) de calcopirita en soluciones acuosas de peróxido de hidrógeno. Estos autores encontraron un 90% de lixiviación de cobre (después de 1 hora de lixiviación) en una solución acuosa 3 M H₂O₂ con 2 g de concentrado mineral por litro a una temperatura de 40°C. Con la finalidad de aumentar el porcentaje de lixiviación de cobre, incrementaron la temperatura de la

solución de lixiviación en el intervalo de 50-70°C, pero no obtuvieron resultados favorables, por lo tanto, concluyeron que no es posible aumentar el porcentaje de lixiviación de cobre debido a que el peróxido de hidrógeno se descompone por efecto térmico en el intervalo de temperatura de 50-70°C.

Adebayo et al. (2003) también han estudiado la cinética de disolución para un concentrado mineral (32.5% de cobre, 17% de hierro, 14% de SiO₂ y 6% de Al₂O₃, diámetro de partícula 100µm) con calcopirita, en una solución acuosa peróxido de hidrógeno-ácido sulfúrico. En las pruebas de lixiviación variaron el porcentaje volumen de peróxido de hidrógeno y la concentración molar de ácido sulfúrico en el intervalo de 10-30% y 0.1-6.0 M, respectivamente. En las condiciones experimentales con 30% volumen de peróxido de hidrógeno, 10 g/L de concentrado y 50°C; después de 30 minutos, obtuvieron un 80% de lixiviación de cobre y encontraron que el peróxido de hidrógeno se descompone completamente por la presencia de iones metálicos y por la temperatura.

Olubambi y Potgieter (2009) también realizaron estudios cinéticos para la lixiviación de cobre a partir de un concentrado de calcopirita (24% de cobre, 30% de hierro, 14% de SiO₂ y 6% de Al₂O₃, diámetro de partícula 100µm) en una solución acuosa de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno a 25°C. En las pruebas experimentales con 10 g concentrado por litro, 0.5 M H₂SO₄ y concentraciones de 0.5, 1.0 y 1.5 M para H₂O₂, obtuvieron porcentajes de lixiviación de cobre en el intervalo de 40-80%. Asimismo, estos autores encontraron que el peróxido de hidrógeno se descompone rápidamente impidiendo la disolución completa de cobre a partir de calcopirita. Olubambi y Potgieter (2009) también realizaron pruebas de cronoamperometría en la solución electrolito de peróxido de hidrógeno-ácido sulfúrico utilizando electrodos de pasta de carbón elaborados con 30% del concentrado mineral. Los resultados de cronoamperometría reportados por Olubambi y Potgieter (2009) confirmaron que un aumento del potencial en el intervalo 0.6 a 0.90 V vs SHE favorece la disolución de cobre.

Las investigaciones antes mencionadas son algunos trabajos relacionados con la lixiviación de minerales sulfurados de cobre en un medio acuoso de peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico. En estos trabajos se reporta la descomposición del peróxido de hidrógeno como consecuencia del efecto térmico y por la presencia de iones metálicos disueltos, pero no se asocia la cantidad de peróxido de hidrógeno que se descompone como consecuencia de

estos factores. En este sentido, es claro que el peróxido de hidrógeno (utilizado de manera individual o en combinación con ácido sulfúrico) no es una alternativa viable en términos económicos para la lixiviación de cobre a partir de estos minerales sulfurados, debido a su elevado nivel de descomposición como consecuencia de los efectos antes mencionados.

En los últimos doce años se ha encontrado que el uso de solventes orgánicos en combinación con soluciones acuosas de peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico, mejoran de manera importante la lixiviación de cobre a partir de calcopirita, en comparación con una solución de peróxido de hidrógeno-ácido sulfúrico. Por ejemplo, Mahajan et al. (2007) encontraron que la lixiviación de cobre a partir de calcopirita (diámetro de partícula 38-45 μ m, 65°C, 1.25 g/L de calcopirita, tiempo de lixiviación igual a cuatro horas) en una solución acuosa de 1 M H₂SO₄, 0.25 M de H₂O₂ y 0.11 M de etilenglicol, es cuatro veces mayor con respecto a un sistema con únicamente peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico. Además, la cuantificación de la concentración de peróxido de hidrógeno a partir de la técnica de yodometría, les permitió confirmar la descomposición total del peróxido de hidrógeno en las pruebas de lixiviación sin etilenglicol, mientras que en la pruebas de lixiviación con 0.11 M etilenglicol reportaron una descomposición de 20% de peróxido de hidrógeno después de cuatro horas.

Solís y Lapidus (2013) han realizado un estudio extenso acerca del uso de solventes orgánicos (acetona, etilenglicol, metanol, 2-propanol) en combinación con ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno, para la lixiviación de cobre a partir de calcopirita. En sus estudios trabajaron con un concentrado de calcopirita (62% de calcopirita, 12-14% de pirita, 10% de esfalerita y 6% de galena, 35.5 g de concentrado/L a 25°C) y una muestra de calcopirita pura (en los experimentos con calcopirita pura la densidad de pulpa fue 10.5 g calcopirita/L). En la pruebas de lixiviación con el concentrado mineral, Solís y Lapidus (2013) obtuvieron un 35% de cobre disuelto después de seis horas de lixiviación en una solución con 2.9 M de acetona, 2.5 M de ácido sulfúrico y 1 M de peróxido de hidrógeno. En ausencia de acetona el porcentaje de cobre disuelto fue únicamente de 12%. Para las pruebas de lixiviación con acetona encontraron que en el proceso de lixiviación ocurre la mineralización completa de acetona. Asimismo, en una solución acuosa 3.5 M de etilenglicol, 1.25 M de ácido sulfúrico y 0.7 M de peróxido de hidrógeno a 25°C, después de seis horas de lixiviación, obtuvieron un 30% de lixiviación de cobre. El perfil de lixiviación de cobre obtenido con la presencia

de etilenglicol mantuvo en crecimiento constante después de 12 horas de lixiviación, poniendo en evidencia que bajo estas condiciones experimentales existe una mejora importante para el proceso de lixiviación de cobre, mientras tanto, en el sistema con acetona los perfiles de lixiviación alcanzaron el equilibrio después de seis horas, indicando el detenimiento en la lixiviación de cobre.

En las pruebas de lixiviación con calcopirita pura Solís y Lapidus (2013) obtuvieron 38% de cobre para un tiempo de seis horas, en una solución de lixiviación con 6.9 M metanol, 0.5 M de ácido sulfúrico y 2.5 M de peróxido de hidrógeno. El perfil correspondiente para el porcentaje de lixiviación de cobre tuvo un comportamiento creciente similar al comportamiento obtenido con etilenglicol, sin embargo, para la solución de lixiviación con 3.7 M de 2-propanol, 0.5 M de ácido sulfúrico y 1 M de peróxido de hidrógeno, el porcentaje de lixiviación fue únicamente de 20% después de tres horas.

Algunas conclusiones del trabajo de Solís y Lapidus (2013, 2014) son: i) un aumento en la concentración de peróxido de hidrógeno (de 0.7 M a 2.8 M) en presencia de solventes orgánicos no favorece la lixiviación completa de cobre, probablemente por la descomposición de peróxido de hidrógeno como consecuencia del efecto térmico en el intervalo de 30-50°C y por los iones metálicos, ii) en soluciones de lixiviación con 2.9 M acetona o 3.7 M 2-propanol, las cinéticas de lixiviación de cobre tuvieron una tendencia tipo sigmoide, que pone en evidencia el detenimiento de la lixiviación de cobre y iii) en soluciones de lixiviación con 3.5 M etilenglicol o 6.9 M metanol, los perfiles de lixiviación de cobre y hierro mostraron un comportamiento parabólico con el tiempo, por lo que el uso metanol o etilenglicol garantiza una mejora en la lixiviación de cobre.

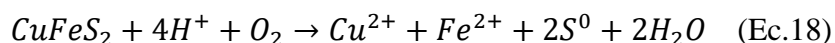
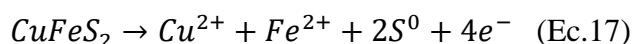
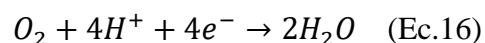
A pesar del aumento en los porcentajes de lixiviación de cobre obtenidos en los sistemas de lixiviación con etilenglicol (Mahajan et al., 2007; Solís y Lapidus ,2013), no se ha esclarecido el papel que juega este solvente orgánico en el proceso de la lixiviación. Por un lado, Mahajan et al. (2007) proponen que el etilenglicol estabiliza el peróxido de hidrógeno evitando su descomposición, lo que favorece un aumento en la lixiviación de cobre; sin embargo, los perfiles de concentración para peróxido de hidrógeno reportados por Mahajan et al (2007) ponen en evidencia una disminución de 20% en la concentración de peróxido de hidrógeno para un tiempo de cuatro horas, lo que contradice la propuesta que el etilenglicol estabiliza el peróxido de hidrógeno.

Por otra parte, Solís y Lapidus (2013) proponen que los solventes orgánicos polares disminuyen en gran medida el fenómeno de pasivación, beneficiando de esta manera la lixiviación de cobre. No obstante, el comportamiento tipo sigmoide para los perfiles de lixiviación de cobre obtenidos con 2.9 M acetona y 3.7 M 2-propanol, contradice esta propuesta, debido a que el uso de elevadas concentraciones de acetona o 2-propanol no permitieron obtener más del 50% de lixiviación de cobre. Además, no es claro el papel del grupo funcional para el solvente orgánico en la lixiviación de cobre, pues el aumento en los porcentajes de lixiviación con alcoholes (etilenglicol, 2-propanol, metanol) ocurrió con 3.5 M de etilenglicol o 6.9 M de metanol.

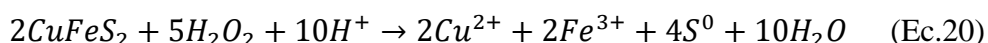
Las contradicciones antes mencionadas muestran la necesidad de estudiar con mayor profundidad el sistema de lixiviación ácido sulfúrico-peróxido de hidrógeno-solventes orgánicos, en particular el sistema ácido sulfúrico-peróxido de hidrógeno-etilenglicol, para entender el papel que desempeña este solvente orgánico.

1.2.6 Lixiviación oxidativa de calcopirita

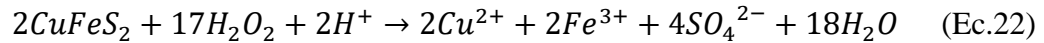
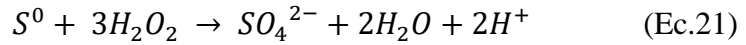
Los procesos de lixiviación oxidativa ocurren por transferencia de cargas, en donde el agente oxidante se reduce para oxidar el mineral. Por ejemplo, en la lixiviación de cobre a partir de calcopirita en una solución concentrada de ácido sulfúrico; el oxígeno se reduce (ecuación 16) para oxidar la calcopirita (ecuación 17). Por lo tanto, el proceso general de lixiviación oxidativa (ecuación 18) se puede obtener a partir de la suma de las reacciones representadas por las ecuaciones 16 y 17.



En la lixiviación de cobre a partir de calcopirita en una solución de peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico, el peróxido de hidrógeno se reduce (ecuación 19) y el proceso general de lixiviación oxidativa se puede representar por la ecuación 20, en la cual, la oxidación de la calcopirita genera ion cúprico, ion férrico y azufre elemental (Antonijević et al., 2004).



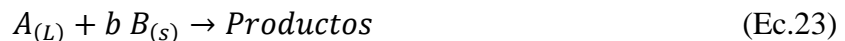
En presencia de elevadas concentraciones de peróxido de hidrógeno, el azufre elemental, producto de la oxidación de la calcopirita, se puede oxidar a sulfatos (Lin y Luong 2004) como se muestra en la ecuación 21. Por lo tanto, el proceso de disolución oxidativa de calcopirita que involucra la formación de sulfato se puede representar por la ecuación 22.



Las ecuaciones 20 y 22 indican que un proceso de lixiviación oxidativa de calcopirita con la formación de azufre elemental necesita una relación estequiométrica para ácido (5 mol de H^+ /mol de calcopirita) mayor con respecto a un proceso en donde los iones sulfuro se oxidan hasta sulfatos (1 mol de H^+ /mol de calcopirita), pero se aumenta la estequiometría para el peróxido de hidrógeno (8.5 mol de H_2O_2 /mol de calcopirita en comparación con 2.5 mol de H_2O_2 /mol de calcopirita).

1.2.7 Modelos cinéticos para la disolución de calcopirita

La disolución de calcopirita es una reacción heterogénea *fluido-partícula sólida* (Levenspiel, 1972), en donde la fase B en estado sólido se pone en contacto con la fase A líquida, que contiene los componentes necesarios para la transformación de la fase B (ecuación 23).



Las características físicas de la fase B son muy importantes, debido a que de esto depende el mecanismo bajo el cual ocurrirá la transformación de esta fase a productos. Por lo tanto, la fase B puede comportarse como:

- Una partícula de composición homogénea que puede reaccionar continuamente, formándose una capa porosa de material inerte que se mantiene adherida en su superficie, favoreciendo a que la partícula conserve su tamaño, permitiendo el transporte de reactivos y productos hacia la fase líquida.
- Una partícula de composición homogénea que puede reaccionar de manera continua, sin la generación de una capa de material inerte en su contorno, por lo que su tamaño disminuye a medida que reacciona; de tal manera, que después de un largo tiempo, la partícula alcanza una conversión completa.

Con base en las características de la fase B, es posible que ocurran las siguientes etapas de proceso:

- Transferencia de los componentes desde el seno de la fase A, hacia la superficie de la fase B, a través de la película de líquido que rodea a la fase B.
- Difusión de los componentes de la fase A hacia la superficie de la fase B que no ha reaccionado, a través de la capa de material inerte poroso que rodea a la fase B.
- Reacción química en la superficie de la fase sólida B.
- Difusión de los productos a través de la capa inerte hacia la superficie externa de la fase B.
- Transferencia de los productos desde la superficie externa de la fase B, hacia el seno de la fase líquida A.

Los puntos antes mencionados han permitido el desarrollo de modelos matemáticos para la representación de la lixiviación de minerales, por ejemplo, *el modelo de núcleo decreciente sin reaccionar y modelo de partícula decreciente*. Estos modelos incluyen las diferentes resistencias correspondientes a las etapas que podrían controlar el proceso de transformación de la fase B en productos. Dichas etapas son las siguientes:

- **Control por transferencia de masa externa:** Difusión de los componentes desde la fase A hacia la superficie de la fase B, a través de la película de líquido que rodea a la fase B.
- **Control por difusión interna:** Difusión de los componentes la fase A hacia la superficie de la fase B que no ha reaccionado, a través de la capa de material inerte que rodea a la fase B.
- **Control por reacción química:** Reacción química en la superficie de la fase sólida B que no ha reaccionado.

La formación de la capa de material inerte puede ocurrir si durante la reacción se favorece la formación de productos sólidos inertes, que se adhieren a la superficie de la fase sólida B, por lo que la velocidad de disolución inicial para B ocurrirá de manera rápida en los primeros instantes debido a que la fase A entra en contacto directo con la fase B. Una vez que los productos sólidos se adhieren a la superficie de la fase B, la velocidad de disolución disminuye debido a que la fase A necesita difundir a través de la fase sólida inerte con una trayectoria cada vez más larga para tener contacto con la fase B que no ha reaccionado.

En algunos procesos de lixiviación de minerales no ocurre la formación de productos sólidos inertes adheridos, por lo que, el proceso de disolución para B se puede describir a partir del *modelo de partícula decreciente* (Apéndice A), controlado por al menos una de las siguientes etapas: control por la reacción química en la superficie o control por transferencia de A en la película de fluido que rodea a la superficie de la fase B. Las expresiones matemáticas correspondiente a estas etapas de control corresponden a las ecuaciones 24 y 25, respectivamente.

$$1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}} = \frac{bk''C_{A_L}}{\rho_B \cdot R_0} t \quad (\text{Ec.24})$$

$$1 - (1 - X_B)^{\frac{2}{3}} = \frac{2\mathfrak{D} \cdot C_{A_L} b}{\rho_B \cdot R_0^2} t \quad (\text{Ec.25})$$

Donde X_B corresponde a la disolución del mineral (numéricamente igual a la fracción de cobre lixiviado), b es el coeficiente estequiométrico para la reacción de disolución, k'' corresponde a la constante cinética de reacción superficial (m/s), ρ_B es la concentración molar de la fase B en el concentrado mineral (mol/m^3), C_{A_L} (mol/m^3) es la concentración molar del agente oxidante, R_0 corresponde al radio inicial de la partícula y \mathfrak{D} es el coeficiente de difusión del agente oxidante (m^2/s).

Algunos resultados experimentales relacionados con los modelos de lixiviación de cobre a partir de calcopirita reportan que la disolución de calcopirita con sólo ácido sulfúrico se puede describir de acuerdo con un modelo de partícula decreciente controlado por la reacción química (Antonijević et al., 2004). Mientras que la lixiviación de cobre en ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno se describe a partir de un modelo de partícula decreciente controlado por difusión externa (Adebayo et al., 2003).

1.3 Planteamiento y justificación del problema

En la mayoría de los procesos oxidativos para la lixiviación de cobre a partir de concentrados de calcopirita se obtienen licores de lixiviación con valores importantes de otros iones metálicos diferentes, provenientes de la disolución de las impurezas (ganga) presentes en el concentrado. La lixiviación de calcopirita en medio ácido sulfúrico-peróxido de hidrógeno-etilenglicol, no es la excepción, sin embargo, los altos porcentajes de lixiviación de cobre y hierro que se han obtenido en este proceso de lixiviación, son el aliciente para llevar a cabo un estudio de la lixiviación de cobre, con la finalidad de entender el papel que desempeña el etilenglicol, y que tal entendimiento, permita establecer las condiciones experimentales favorables para el procesamiento de mayor cantidad de mineral por unidad de volumen de solución de lixiviación.

Por lo antes mencionado, el alcance de esta investigación incluye un estudio electroquímico mediante voltamperometría cíclica (utilizando electrodos de pasta de carbón) para determinar si el etilenglicol favorece la oxidación de la calcopirita. Asimismo, se incluye un estudio para el proceso de lixiviación con la finalidad de establecer la relación entre las concentraciones de peróxido de hidrógeno, ácido sulfúrico, etilenglicol y los porcentajes de lixiviación para cobre y hierro. Por lo tanto, los frutos de la presente investigación ayudarán al establecimiento de un proceso de lixiviación que permita la obtención de altos porcentajes de cobre y hierro.

1.4 Hipótesis

La adición de etilenglicol en una solución de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno inhibe la reacción tipo Fenton y el papel promotor del ion cúprico, favoreciendo de esta manera, la obtención de altos porcentajes de lixiviación de cobre.

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo general

Estudiar la lixiviación de calcopirita en el sistema acuoso de ácido sulfúrico-peróxido de hidrógeno-etilenglicol, para entender el papel que desempeña el etilenglicol en este sistema.

1.5.2 Objetivos específicos

- Comparar la electroactividad de la calcopirita en las diferentes soluciones de lixiviación.
- Determinar la concentración de peróxido de hidrógeno en la solución durante la lixiviación e identificar la formación de radicales hidroxilo.
- Determinar el efecto de la concentración de etilenglicol, ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno, en el porcentaje de lixiviación para de cobre y hierro.
- Determinar el orden de reacción y la constante cinética, para el planteamiento de una ecuación cinética que describa la disolución de calcopirita en el sistema acuoso ácido sulfúrico-peróxido de hidrógeno-etilenglicol.
- Evaluar el efecto de la temperatura en el proceso de lixiviación y obtener la energía de activación.

Capítulo 2. Metodología experimental

La metodología planteada en este trabajo se estableció a partir de los resultados reportados por Solís y Lapidus (2013) para la lixiviación de cobre a partir de un concentrado de calcopirita, en una solución de lixiviación con 0.7 M de ácido sulfúrico (H_2SO_4), 1 M de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y 3.5 M de etilenglicol (EG). Todas las pruebas experimentales se llevaron a cabo a una temperatura de 20°C (con excepción a las pruebas para la obtención de la energía de activación) y presión atmosférica de la Ciudad de México.

2.1 Composición metálica y fases presentes en la muestra mineral

El concentrado mineral que se utilizó en las pruebas experimentales tuvo su origen en la mina Kidd Creek, Ontario, Canadá. La muestra se trituró y molió en un mortero de ágata. La muestra molida se separó por tamaño en un tamizador mecánico que contiene un apilamiento de tamices ordenados de mayor a menor tamaño de abertura. Cada una de las fracciones retenida en los diferentes tamices se recolectaron y guardaron en frascos de vidrio para evitar contacto con el aire.

La digestión de cada una de las muestras (obtenidas por granulometría) se realizó de la siguiente manera: 0.1 g de muestra se puso en contacto con 100 mL de agua regia (ácido nítrico y clorhídrico concentrados en proporción 1:3) a la temperatura de ebullición. La suspensión se mantuvo en agitación magnética constante a 600 revoluciones por minuto (rpm) hasta evaporar las 2/3 partes del volumen inicial. La suspensión resultante se enfrió a temperatura ambiente, para después filtrarse y aforarse a 100 mL. Cada uno de los licores provenientes de la digestión, así como las muestras obtenidas en las pruebas de lixiviación, se analizaron por Espectroscopia de Absorción Atómica (AAS por sus siglas en inglés: Atomic Absorption Spectrometry) en un equipo Varian SpectrAA220fs, utilizando para ello una mezcla acetileno/aire y lámparas de cátodo hueco. La concentración de cada metal disuelto se determinó a partir del método del patrón externo, que consiste en interpolar la concentración para una muestra problema a partir de curva de calibración *absorbancia vs concentración*, obtenida con diferentes soluciones de concentración conocida para el metal de interés.

Algunas muestras correspondientes a las fracciones obtenidas por granulometría y los residuos sólidos provenientes de las pruebas de lixiviación, se analizaron mediante Difracción de Rayos X (XRD, por sus siglas en inglés: X Ray Diffraction). Cada una de las muestras se preparó como lo establece la técnica de difracción para polvos, por lo tanto, fue necesario moler cada una de las muestras en un mortero de ágata hasta obtener una muestra con malla -400. La muestra se compactó firmemente con ayuda de un cubreobjetos para evitar orientaciones preferenciales en el análisis. El portamuestra se introdujo en la rendija de un equipo D8 Advance y el análisis se llevó a cabo en el intervalo de 2° - 90° para en ángulo 2θ , a una velocidad de $8^{\circ}/\text{min}$. Los patrones de difracción se analizaron en el software *High Score Plus* (que contiene una base de datos con los planos de difracción para minerales) para la identificación de las fases presentes.

También se obtuvieron imágenes por medio de SEM y microanálisis para las muestras (antes y después de la lixiviación). La preparación de la muestra se llevó a cabo mediante el montaje de ésta sobre una resina epóxica de baja densidad, seguido de un tratamiento físico que consistió en pulir la superficie de la muestra sobre lijas de carburo de silicio con diferente tamaño de grano (de granos gruesos a granos finos), hasta la obtención de una superficie con un acabado espejo, que se recubrió con grafito. La muestra se analizó en un Microscopio electrónico XL30 Phillips acoplado a un sistema de microanálisis con EDS, haciendo uso de los electrones retrodispersos. Las condiciones del análisis fueron 20kV, SS50 y WD 12mm.

2.2 Estudio electroquímico

Las pruebas por voltamperometría cíclica se obtuvieron en la ventana de potencial -0.6V a 1.8V vs SHE, tal y como se reporta en los trabajos de Solís y Lapidus (2014). En esta prueba se evaluó la electroactividad del concentrado mineral en dos soluciones electrolíticas (0.7 M H_2SO_4 , y 0.7 M H_2SO_4 y 3.5 M EG) libres de peróxido de hidrógeno, mediante el uso de electrodos de pasta de carbón. Previo al comienzo de cada uno de los voltamperogramas, se burbujeó con gas nitrógeno la solución electrolito durante 30 minutos para eliminar el oxígeno disuelto y evitar que dicho oxidante contribuya en las corrientes correspondientes a los procesos de oxidación y reducción. Los electrodos de pasta de carbón se prepararon con 20% de la muestra mineral, 80% de grafito y 0.3 mL de aceite de Silicon (Aldrich, 0.963 g/mL, utilizado como aglomerante no conductor y de carácter hidrofóbico) (Nava, 2008). La pasta preparada fue introducida en una jeringa de plástico con émbolo.

La superficie del electrodo de pasta de carbón fue pulida sobre una lija de carburo de silicio con tamaño de grano 1200, antes de introducirse en la solución electrolítica. Para la obtención de voltamperogramas se utilizó un potenciostato PAR 263A acoplado a una celda externa formada por tres electrodos: un contraelectrodo de grafito puro, un electrodo de referencia de sulfato mercurioso ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$, con un potencial de 0.615V vs SHE) y un electrodo de trabajo (electrodo de pasta de carbón con 20% de la muestra). El contacto eléctrico con el electrodo de trabajo se estableció mediante un alambre de platino unido por una soldadura de plata con un alambre de cobre.

La obtención del voltamperograma (en dirección positiva) se inició a partir del potencial de circuito abierto (OCP, por sus siglas en inglés: Open Circuit Potential) hasta un potencial de inversión $E_{\lambda+}$, en donde el barrido cambió a dirección negativa hasta un segundo potencial de inversión $E_{\lambda-}$, a partir del cual, el voltamperograma se finalizó en el potencial de circuito abierto. La velocidad de barrido fue de 30 mV/s.

Es importante mencionar que después de la obtención de un voltamperograma, la superficie de la pasta de carbón fue renovada ejerciendo un desplazamiento de pasta nueva con ayuda del en émbolo, y esta superficie nueva, fue pulida sobre una lija de carburo de silicio con tamaño de grano 1200 antes de introducirse en una solución electrolítica nuevamente burbujeada con gas nitrógeno.

2.3 Estudio hidrometalúrgico

En las pruebas de lixiviación se utilizó una densidad de pulpa igual a 3.75 g de mineral/L de solución de lixiviación, con la finalidad de evitar una disminución importante en la concentración de peróxido de hidrógeno (Apéndice B). Es decir, en la solución acuosa de lixiviación se mantuvo un exceso de número de moles de peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico (con excepción a dos pruebas experimentales a las concentraciones iniciales de 0.035 M y 0.007 M H_2SO_4) en comparación con las moles de calcopirita presentes en la densidad de pulpa.

Las primeras pruebas de lixiviación se realizaron a diferentes velocidades de agitación mecánica, para asegurar que el proceso de lixiviación no estuviera controlado por el transporte de masa externo de peróxido de hidrógeno hacia la superficie de reacción de la

calcopirita. Estas pruebas se llevaron a cabo con la solución de lixiviación 0.7 M H₂SO₄, 1 M H₂O₂ y 3.5 M de etilenglicol (Solís y Lapidus, 2013), utilizando las fracciones de mineral (por separado) con mayor y menor diámetro de partícula. Además, se realizaron pruebas de lixiviación en las siguientes soluciones: 0.7 M H₂SO₄ y 1 M H₂O₂, y 0.7 M H₂SO₄, 1 M H₂O₂ y 3.5 M EG, en las que se determinó la concentración de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno, las concentraciones de cobre y hierro disuelto, el potencial de ORP (por sus siglas en inglés: Oxidation Reduction Potential) y la identificación cualitativa de radicales hidroxilo.

Para determinar si durante la lixiviación el ion cúprico cataliza la descomposición del peróxido de hidrógeno, se realizaron pruebas con 0.7 M H₂SO₄ y 1 M H₂O₂, y 0.7 M H₂SO₄, 1 M H₂O₂ y 3.5 M EG, sustituyendo el concentrado mineral por sales de sulfato ferroso, sulfato férrico y sulfato cúprico.

También, se evaluó el efecto de la concentración de ácido sulfúrico (0.7 M, 0.07 M, 0.035 M y 0.007 M) y de la concentración de etilenglicol (3.5 M, 0.875 M, 0.437 M y 0.11 M). Finalmente, se determinó el orden de reacción a partir de la lixiviación con 0.5 M, 1 M, 2 M y 3 M de peróxido de hidrógeno, y la energía de activación a temperaturas de 10, 20, 30, 40 y 50°C.

Las pruebas de lixiviación se llevaron a cabo a una presión atmosférica (79 kPa, correspondiente a la Ciudad de México), en un reactor enchaquetado de 500 cm³ de capacidad, marca Pyrex, equipado con una tapa abombada de tres orificios para introducir el electrodo de pH, el electrodo de ORP y para la toma de muestra. El reactor se acopló a un sistema de agitación mecánica regulable (Caframo BDC2002) con agitador tipo propela marina. A través de la chaqueta del reactor se mantuvo en circulación una mezcla de etilenglicol-agua proveniente de un sistema acoplado a un baño recirculador marca Haake15 con controlador de temperatura marca Haake DC 10.

Para el desarrollo de los experimentos de lixiviación se utilizaron los siguientes reactivos: peróxido de hidrógeno (34% p/v, J.T Baker), etilenglicol puro (17.88M, J.T Baker), ácido sulfúrico (98% de pureza, J.T Baker) y agua desionizada Millipore, Milli-Q con una conductividad de 18 MΩ.cm.

Independiente de las condiciones experimentales (concentración de reactivos y temperatura) en el reactor, se agregaron las cantidades necesarias de reactivos de tal manera que se cumplieran las condiciones iniciales establecidas para cada reactivo, en un volumen total de solución de lixiviación igual a 320 mL. En los experimentos libres de etilenglicol, el volumen de éste se substituyó por un volumen igual de agua desionizada, para no afectar los valores iniciales de la densidad de la pulpa y concentración de los reactivos, respectivamente.

Una vez agregados los reactivos, se fijaron las condiciones de agitación mecánica y temperatura de operación. Después de alcanzar la temperatura de operación deseada en la solución de lixiviación, se instalaron los electrodos de pH y ORP, y se programó la adquisición de las lecturas para pH y ORP en un sistema *HI 4112*.

De la solución de lixiviación se tomaron dos alícuotas, una de 200 μ L y otra de 1mL, para determinar la concentración inicial de cobre y hierro (muestra conocida como blanco) así como la concentración de peróxido de hidrógeno, respectivamente. Inmediatamente, se agregó la masa de concentrado mineral. Durante la lixiviación se tomaron muestras de 3 mL en intervalos de cada 30 minutos, en las primeras 2 horas; y cada 60 minutos para las 10 horas restantes. Cada una de las muestras se filtró mediante una septa de polietileno. Un mililitro de la muestra del filtrado se introdujo en un tubo de ensayo para después prepararse y analizarse por AAS, y 0.2 mL adicionales se tomaron para determinar la concentración de peróxido de hidrógeno. El volumen residual del filtrado (en todos los casos) se agregó nuevamente en el reactor de lixiviación, de tal manera, que el volumen de solución de lixiviación al finalizar cada experimento no disminuyera (debido a la toma de muestra) en más de 5.7% con respecto a su volumen inicial.

El porcentaje de lixiviación para cobre y hierro se determinó a partir de la relación de la masa de cobre o hierro presente en la solución a un tiempo establecido, con respecto a la masa inicial de cobre o hierro presente en la densidad de pulpa. Además, en el cálculo del porcentaje de lixiviación de cobre se consideró una corrección para el volumen total del licor de lixiviación debido a la toma de muestras.

Una vez que se finalizó cada una de las pruebas de lixiviación, la suspensión se filtró cuidadosamente y los residuos sólidos se secaron al aire libre. De este residuo sólido se tomaron muestras para análisis por XRD, digestión y SEM.

La concentración de peróxido de hidrógeno se determinó a partir de la valoración óxido-reducción con una solución 0.004 M de permanganato de potasio, utilizando para ello una muestra de 0.2 mL proveniente de la lixiviación y 10 mL de una solución acuosa 4.5 M de ácido sulfúrico (Apéndice C). El análisis cualitativo de los radicales hidroxilo se realizó a partir del contacto con 40 μ L de licor de lixiviación con Azul de Metileno (Apéndice D) impregnado en papel filtro, empleando la metodología experimental de Satoh et al.(2007).

En las pruebas de lixiviación con 0.7 M ácido sulfúrico, la concentración de este ácido en la solución acuosa de lixiviación a través del tiempo se determinó a partir de la titulación ácido-base con hidróxido de sodio (Apéndice E)

En algunos experimentos se cuantificó la concentración de ion ferroso mediante la técnica de Espectrofotometría Uv-vis, utilizando 0.25 mL de solución de lixiviación, 5 mL de una solución 2 M acetato de sodio, 2.5 mL de una solución al 0.25% (masa/volumen) de 1-10 Fenantrolina y la cantidad adicional de agua desionizada para obtener un volumen de 25 mL. La concentración de ion ferroso se obtuvo a partir de la absorbancia medida y su correspondiente interpolación en una curva de calibración de concentración de ion ferroso vs absorbancia. Los espectros de Uv-vis se obtuvieron en un espectrofotómetro *Varian Cary* 5000 en un intervalo de longitud de onda ($\lambda=200-600$ nm) (Apéndice F).

Capítulo 3. Discusión de resultados

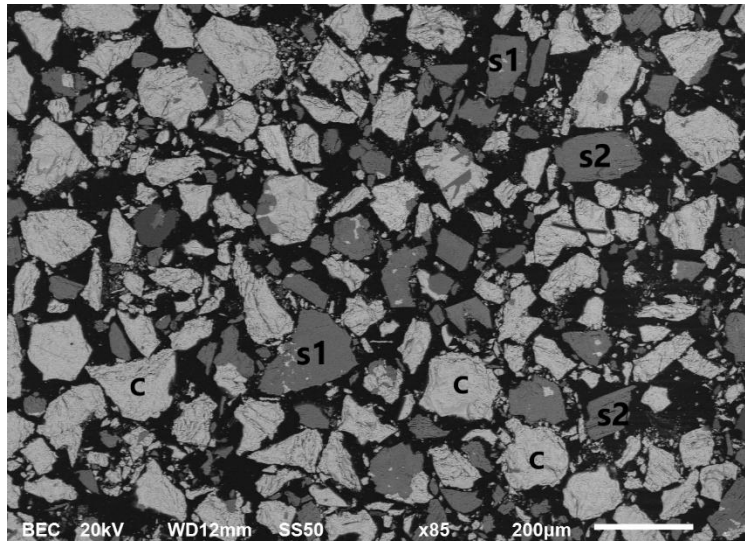
3.1 Caracterización del concentrado mineral

El análisis por AAS en cada una de las muestras digeridas confirmó la presencia de cobre, hierro, plomo y zinc (Tabla 1). El porcentaje metálico de estos elementos fue similar en cada una de las muestras a diferentes tamaños de malla. Por lo tanto, a partir de esta composición elemental, el concentrado mineral puede ser considerada una muestra homogénea.

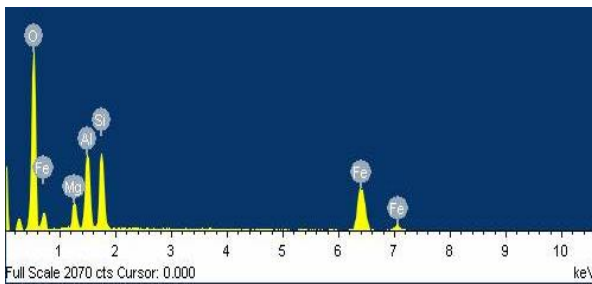
Tabla 1. Composición metálica del concentrado mineral.

Tamaño de malla	Abertura, μm	Abertura, μm	Cu, %	Fe, %	Zn, %	Pb, %
-80 +100	177	149	23.57 \pm 0.05	30.17 \pm 0.07	0.77 \pm 0.07	0.55 \pm 0.04
-100 +200	149	74	23.68 \pm 0.09	29.45 \pm 0.20	0.73 \pm 0.05	0.60 \pm 0.08
-200 +300	74	49	23.88 \pm 0.09	29.25 \pm 0.20	0.81 \pm 0.05	0.62 \pm 0.08
-300 +400	49	37	24.65 \pm 0.10	29.49 \pm 0.08	0.75 \pm 0.1	0.57 \pm 0.06
-400	< 37		24.94 \pm 0.12	29.56 \pm 0.03	0.89 \pm 0.06	0.54 \pm 0.09

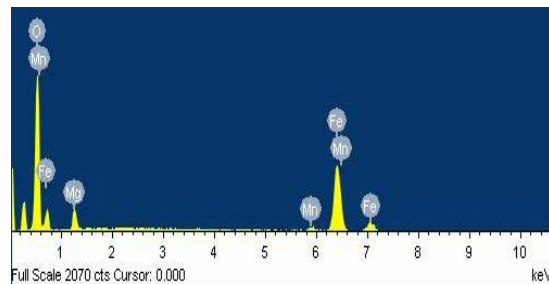
En la fotomicrografía correspondiente a la muestra de mineral con tamaño de malla - 100 + 200 (Figura 5a) se identificaron tres fases minerales diferentes. La fase mineral identificada con la letra C corresponde a calcopirita, mientras que las fases identificadas con las letras S1 y S2 corresponden a la ganga presente en el concentrado mineral. Las fases S1 y S2 muestran una superficie lisa y una superficie rugosa con grietas, respectivamente. A partir de los espectros (Figuras 5b y 5c) obtenidos por microanálisis EDS (por sus siglas en inglés: Energy Dispersive Spectrometer) acoplado al microscopio electrónico con colector de rayos X, se confirmó que las fases S1 y S2 corresponde a estructuras cristalinas que contienen los siguientes elementos: O, Mg, Mn, Fe, Mn, Al y Si; y por su composición química, estas estructuras corresponden a silicatos hidróxido de magnesio, aluminio y hierro, conocidas como estructuras de clinocloro.



(a)



(b)



(c)

Figura 5. (a) Fotomicrografía de SEM correspondiente a la muestra de mineral malla -100 + 200 (174-149µm) sin tratamiento. Y espectros EDS correspondientes a la fase (b) S1 y (c) S2.

A partir de las fotomicrografías y los espectros EDS se encontró que la calcopirita es la única fase mineral que aporta el total de cobre presente en la muestra. Además, no se encontraron asociaciones (intercrecimiento de minerales) de calcopirita con galena o calcopirita con esfalerita, que pudieran favorecer el proceso de lixiviación a través de interacciones galvánicas.

La relación másica de hierro/cobre (gramo de hierro/gramo de cobre) en la muestra mineral fue 1.23. Esta relación másica es numéricamente mayor a la relación másica de 0.88 correspondiente a una muestra de calcopirita pura. Por lo tanto, el contenido adicional de hierro (0.35 g de hierro/g de cobre, que corresponde a 8.5% del hierro total presente en la muestra) corresponde a la fase de clinocloro.

A partir de la composición del concentrado mineral (Tabla 1) se obtuvo la siguiente composición por fases: 69% de calcopirita, 1.17% de ZnS, 0.65% de PbS, 28.18% de silicatos y 1% de sílice (obtenido de manera experimental a partir de la masa de residuos obtenido en las pruebas de digestión con agua regia).

En la Figura 6 se muestran los difractogramas correspondientes a las muestra mineral con tamaño de malla -300 + 400 y -100 +200 (Figura 6i y 6ii), respectivamente. La similitud en los difractogramas de la Figura 6 confirma nuevamente que la muestra es homogénea. El análisis de los difractogramas (mediante el software *Highscore Plus*) permitió identificar el patrón de difracción correspondiente a la calcopirita (letra C) y la fase de clinocloro (SH). Además, no fue posible identificar patrones de difracción correspondientes a galena, esfalerita y sílice, probablemente porque su concentración en la muestra es menor a 5%, porcentaje límite de detección para la técnica de XRD.

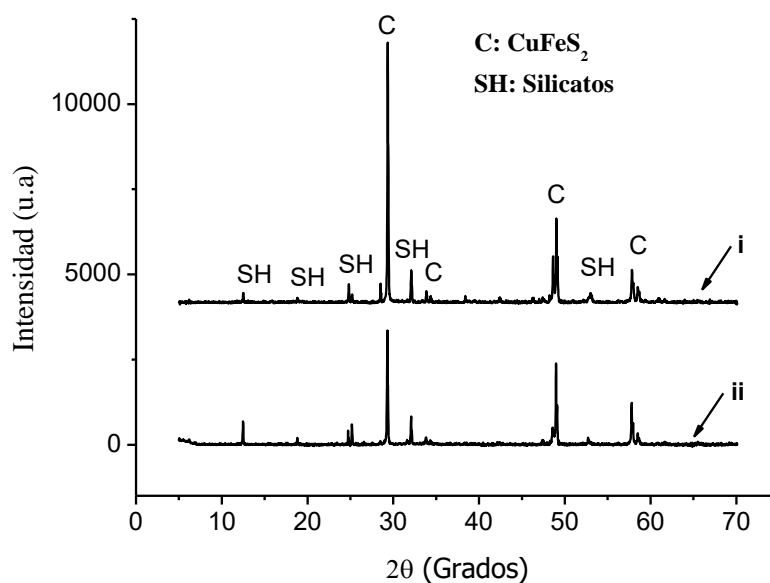


Figura 6. Difractograma correspondiente al concentrado mineral con tamaño de malla (i) - 300 + 400 y (ii) -100 +200.

3.2 Estudio electroquímico

En la Figura 7a se muestra el voltamperograma correspondiente a la electroactividad del electrodo de pasta de carbón en la solución electrolítica de ácido sulfúrico, iniciando el barrido en sentido positivo. El voltamperograma se obtuvo a dos diferentes potenciales de inversión ($E_{\lambda+} = 1.4$ y 1.8 V vs SHE), manteniendo constante el potencial de inversión negativo $E_{\lambda-} = -0.6$ V vs SHE. Para los dos potenciales de inversión (Figura 7a) se observa la formación del pico A1 en un potencial >1.1 V vs SHE, tal pico indica que el concentrado mineral participa en procesos de oxidación. Además, para los dos potenciales de inversión la corriente anódica aumenta a medida que se incrementa el potencial, indicando que la disolución de la calcopirita depende del potencial anódico. Cuando el barrido es invertido (Figura 7a) se observa la formación de tres picos C1, C2 y C3, relacionados con la reducción de los productos formados durante el barrido en sentido positivo.

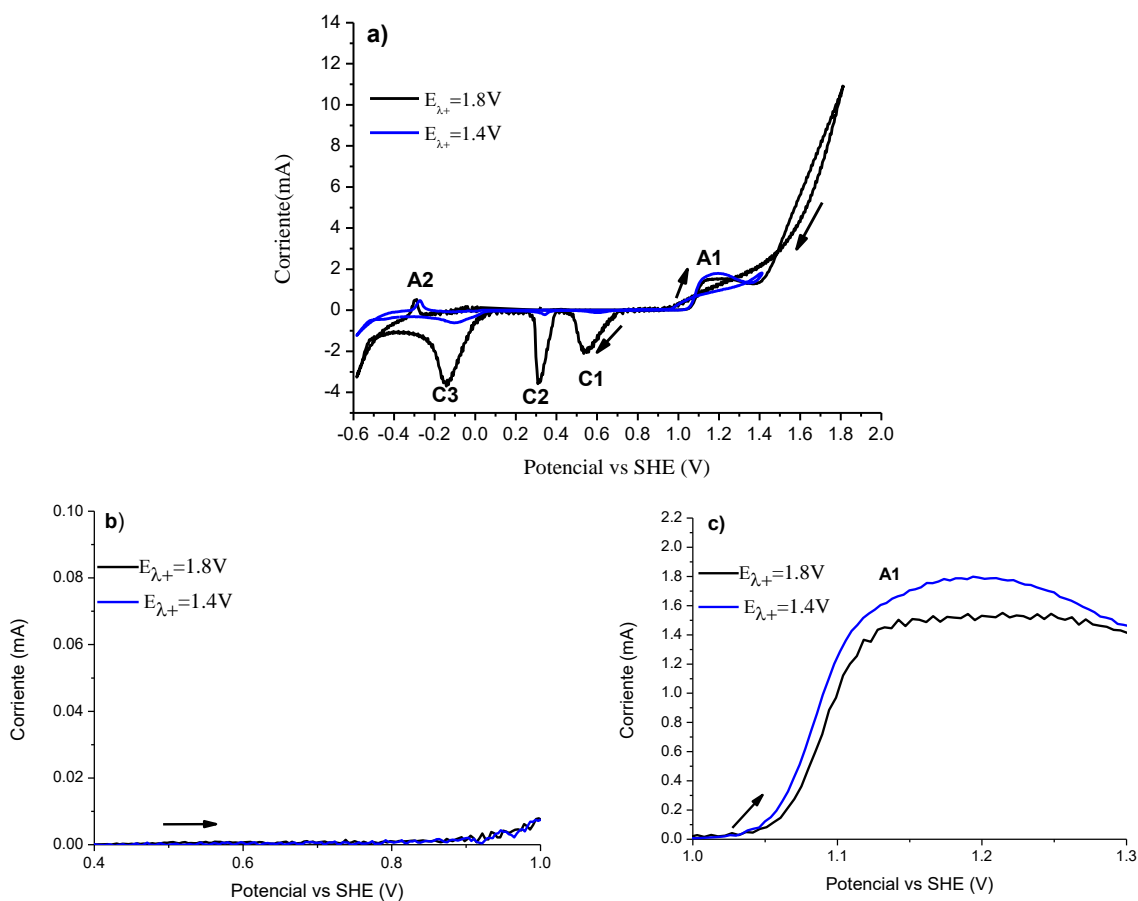
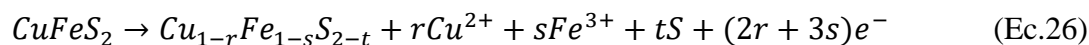
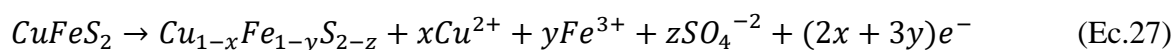


Figura 7. (a) Voltamperograma para el electrodo de pasta de carbón en $0.7M$ H_2SO_4 . Amplificación de la Figura 7a para el intervalo de potencial (b) $0.4-1V$ y (c) $1.0-1.3V$. El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva a potenciales de inversión de 1.4 y 1.8 V vs SHE.

Un acercamiento del voltamperograma de la Figura 7a en el intervalo de 0.4-1V (Figura 7b) indica la existencia de un comportamiento resistivo en el intervalo de 0.4-0.90 V, indicando que la disolución de calcopirita es muy baja. Asimismo, se observa que a partir de 0.90 V la disolución de la calcopirita comienza a ser significativa. Este comportamiento también fue observado por Nava y González (2006) al estudiar la oxidación de calcopirita en una solución de 1.7 M H₂SO₄ con electrodos de pasta de carbón con 20% de calcopirita pura. Nava y González (2006) construyeron una gráfica de Q vs potencial, a partir de la cual, propusieron que en el intervalo de potencial 0.615 V < E < 1.015 V la disolución de calcopirita es muy baja debido a que ocurre la formación de un polisulfuro no estequiométrico deficiente de cobre y hierro (Cu_{1-r}Fe_{1-s}S_{2-t}, donde s > r), cuyo comportamiento es pasivo (ecuación 26). Esta propuesta para el polisulfuro no estequiométrico deficiente de cobre y hierro se justifica debido a que se ha probado que el hierro se lixivias preferentemente con respecto al cobre (Warren et al., 1982).



Un acercamiento del voltamperograma de la Figura 7a en el intervalo de 1-1.15V (Figura 7c) muestra un aumento importante de la corriente anódica con respecto al potencial. Este comportamiento también fue observado por Nava y González (2006) quienes propusieron que en el intervalo de potencial 1.015V < E < 1.085V ocurre la formación de otro polisulfuro no estequiométrico (Cu_{1-x}Fe_{1-y}S_{2-z}), que debido a su lenta, pero progresiva oxidación, posee valores estequiométricos menores a los polisulfuros de carácter pasivo (Cu_{1-r}Fe_{1-s}S_{2-t}), asumiendo de esta manera que en el intervalo 1.015 V < E < 1.085 V existe una zona transpasiva donde la calcopirita se oxida parcialmente, a través de la descomposición de un polisulfuro no estequiométrico de carácter activo (Cu_{1-x}Fe_{1-y}S_{2-z}) como se muestra en la ecuación 27.



Para el intervalo de potencial de 1.085 V < E < 1.165 V Nava y González (2006) propusieron que la oxidación de calcopirita forma CuS, Fe(OH)₃ (sólido) y CuO. Asimismo, para potenciales E > 1.165V propusieron la formación adicional de Fe(OH)₃ (sólido) y jarosita. Por lo tanto, plantearon que el pico C1 corresponde la reducción de jarosita y CuO, que en el

pico C2 se lleva a cabo la reducción de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (sólido) y que en el pico C3 se lleva a cabo la reducción de covelita.

El voltamperograma obtenido en la solución con 0.7 M H_2SO_4 + 3.5 M EG (Figura 8a) para el potencial de inversión igual a 1.8V, muestra corrientes de oxidación límites menores (aproximadamente 6mA) en comparación con las corrientes límites obtenidas (aproximadamente 12mA) con sólo ácido sulfúrico. Este comportamiento para las corrientes anódicas límite puede indicar que los procesos de oxidación en presencia de etilenglicol ocurren a menor velocidad, sin embargo, la similitud en las corrientes catódicas límites (aproximadamente -4mA) correspondiente a los picos C1, C2 y C3 confirman que la presencia de etilenglicol no está favoreciendo los procesos de oxidación que se llevan a cabo en dirección positiva. Además, la presencia de etilenglicol no cambia el comportamiento resistivo (Figura 8b) observado en la solución con ácido sulfúrico para el intervalo de potencial 0.40-1.0 V (Figura 7b).

En cambio, para el intervalo de potencial de 1-1.15V (Figura 8c) se observa que la corriente anódica, obtenida en presencia de etilenglicol, aumenta de manera continua en comparación con el decaimiento que se muestra para la corriente anódica obtenida con sólo ácido sulfúrico (Figura 7c). A pesar de esta diferencia, un comparativo de los voltamperogramas (Figura 9) para el potencial de inversión de 1.8 V, muestra que la amplitud y el ancho de los picos C1, C2 y C3 son similares en las dos soluciones electrolíticas; aunque en presencia de etilenglicol los picos C1, C2 y C3 se desplazan ligeramente hacia la izquierda de los picos correspondientes en ácido sulfúrico, tal vez porque en presencia de etilenglicol se forme una especie pasiva, que retarda la reducción de los productos correspondiente a los picos C1, C2 y C3. Asimismo, en presencia de etilenglicol se puede observar que la corriente anódica aumenta de manera importante a un potencial mayor (potencial de 1.1V vs SHE) en comparación con el potencial de 1.05 V vs SHE correspondiente a la solución de ácido sulfúrico (Figura 10).

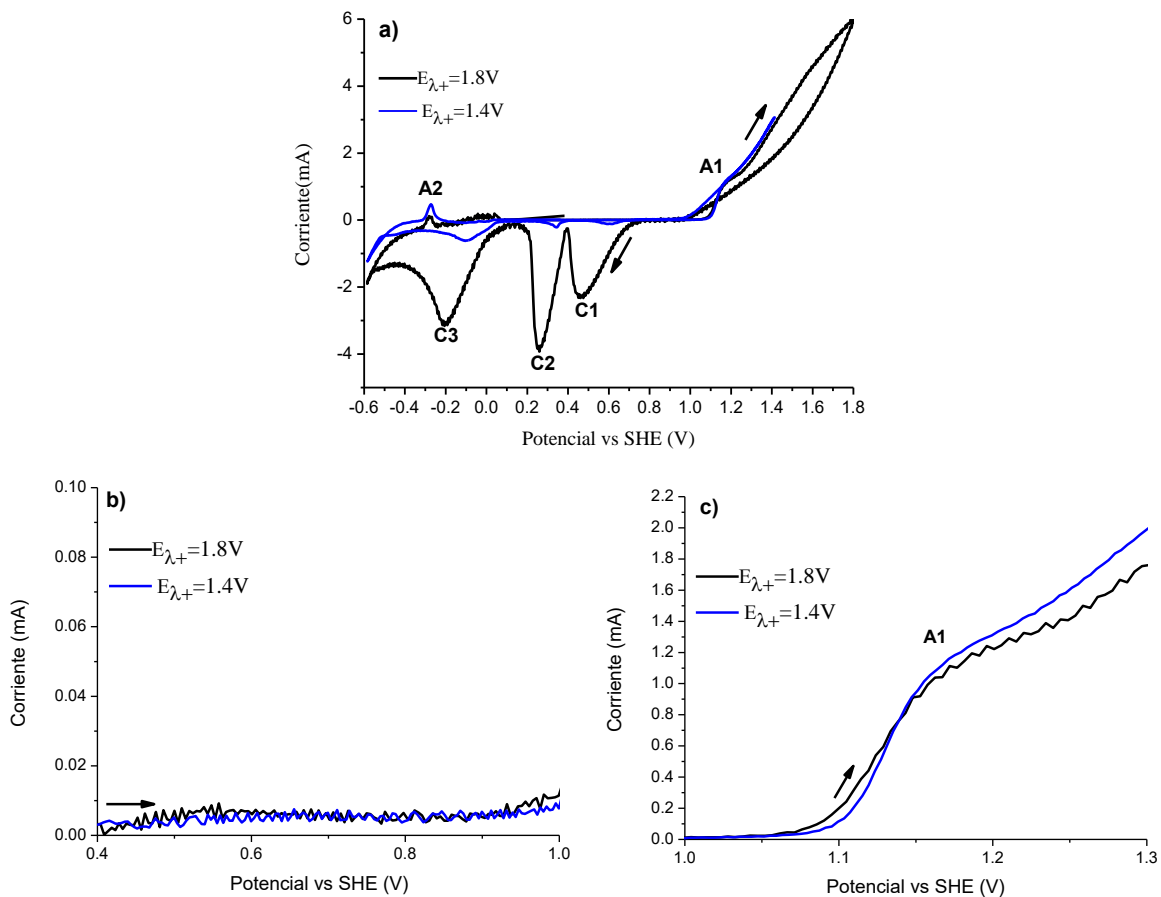


Figura 8.(a) Voltamperograma para el electrodo de pasta de carbón en 0.7 M H_2SO_4 + 3.5 M EG. Amplificación de la figura 8a para el intervalo de potencial (b) 0.4-1 V y (c) 1.0-1.3 V. El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva a potenciales de inversión de 1.4 y 1.8 V vs SHE.

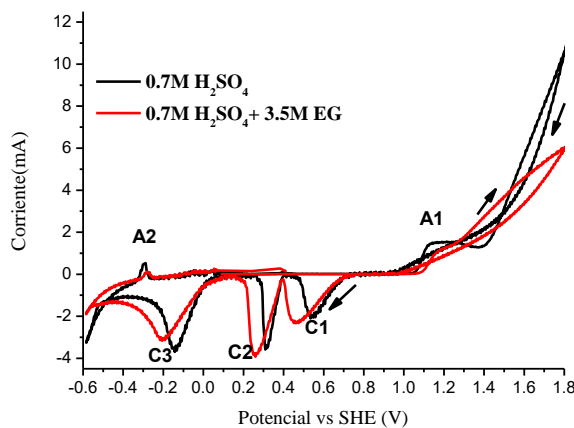


Figura 9. Voltamperograma comparativo para el electrodo de pasta de carbón obtenido con 0.7 M H_2SO_4 y 0.7 M H_2SO_4 + 3.5 M EG, en un potencial de inversión de 1.8 V vs SHE. El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva.

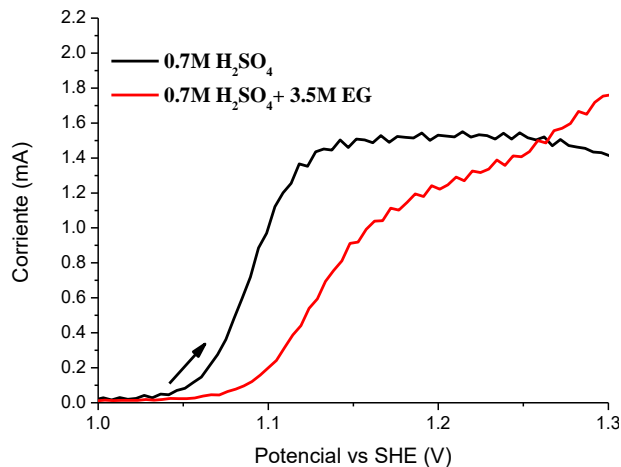


Figura 10. Amplificación de la Figura 9 en el intervalo de 1-1.3V.

A partir de los resultados de voltamperometría cíclica presentados en las Figuras 7-10, es posible establecer que el etilenglicol no favorece la oxidación de la calcopirita. Por lo tanto, la mejora que se ha reportado por Mahajan et al. (2007) y Solís y Lapidus (2013, 2014) en los porcentajes de lixiviación de cobre a partir de calcopirita utilizando ácido sulfúrico, peróxido de hidrógeno y etilenglicol; probablemente no se debe a los fenómenos oxidativos de la calcopirita, sino más bien puede estar relacionada con el comportamiento del peróxido de hidrógeno en la solución de lixiviación. Para probar esta hipótesis se llevó a cabo el estudio de la solución de lixiviación.

3.3 Estudio hidrometalúrgico

En las Figuras 11a y 11b se observa que una disminución (de la malla -100 +200 a la malla -400) en el diámetro de partícula aumenta el porcentaje de lixiviación de cobre de 20 a 70% después de 12 horas. Asimismo, para un diámetro de partícula fijo, la velocidad de agitación mecánica a 400 rpm y 600 rpm no tiene un efecto en la lixiviación de cobre. Por lo tanto, se seleccionó la velocidad de agitación de 400 rpm para el desarrollo de todas las pruebas experimentales correspondientes al estudio hidrometalúrgico.

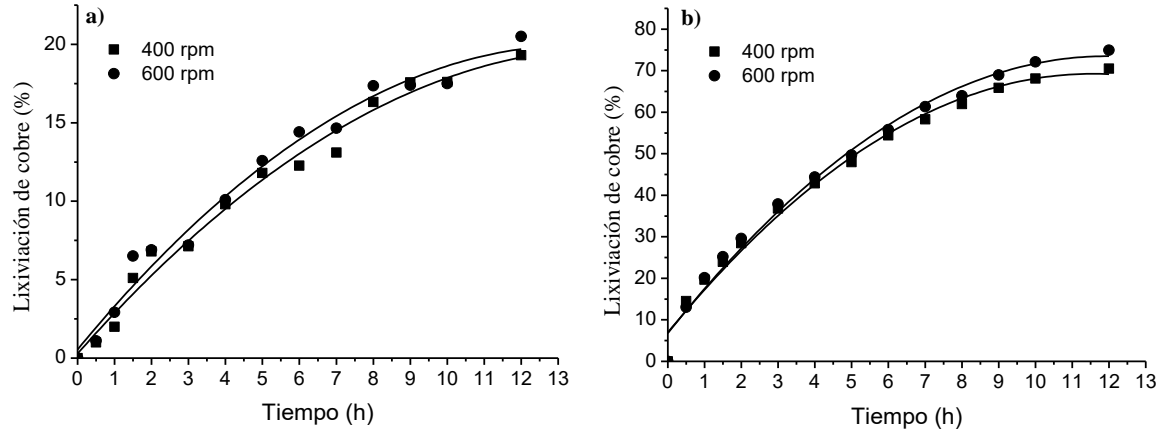


Figura 11. Efecto de la velocidad de agitación mecánica en el porcentaje de lixiviación de cobre. (a) Malla -100 + 200 y (b) malla -400. $[H_2SO_4]=0.7$ M, $[H_2O_2]=1$ M y $[EG]=3.5$ M. Densidad de pulpa igual a 3.75 g/L de mineral y temperatura de 20°C.

Para demostrar la mejora en la lixiviación de cobre a partir de calcopirita en soluciones de ácido sulfúrico- peróxido de hidrógeno - etilenglicol, se llevó a cabo una prueba de lixiviación con el concentrado mineral correspondiente a la malla -400. En esta prueba experimental se cuantificó el porcentaje de lixiviación de cobre y hierro, y el potencial ORP en la solución acuosa. Los resultados de esta prueba confirmaron que la presencia de etilenglicol (Figura 12ai) aumentó los porcentajes de cobre a 72% en comparación con la solución de lixiviación convencional de 0.7 M H_2SO_4 y 1M H_2O_2 (Figura 12aaii) en donde se obtuvo 40% de cobre.

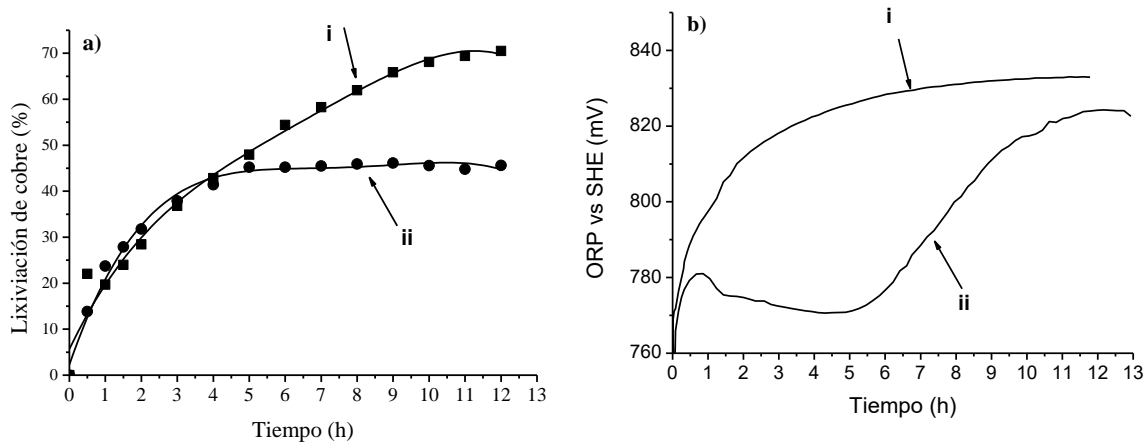


Figura 12. Porcentaje de lixiviación de cobre obtenido en la solución de lixiviación (ai) con etilenglicol y (aaii) sin etilenglicol. ORP en la solución acuosa de lixiviación (bi) con etilenglicol y (bii) sin etilenglicol. $[H_2SO_4]=0.7$ M, $[H_2O_2]=1$ M y $[EG]=0$ y 3.5M. Densidad de pulpa igual a 3.75 g/L de mineral (malla -400), temperatura de 20°C y una velocidad de agitación de 400 rpm.

El ORP proporciona una idea de qué tan oxidante o reductora es la solución de lixiviación a medida que progresa la disolución de calcopirita. Para la solución de lixiviación sin etilenglicol, el perfil de ORP (Figura 12bii) presentó un aumento rápido en la primera hora de lixiviación. Después de este tiempo, el ORP tuvo un decrecimiento hasta la hora seis, tiempo a partir del cual, el ORP nuevamente muestra un crecimiento hasta alcanzar un valor máximo de 820 mV vs SHE para un tiempo de 12 horas. En cambio, para la solución acuosa de lixiviación con etilenglicol, el perfil de ORP presentó un crecimiento durante las 12 horas de lixiviación (Figura 12bi).

El comportamiento del ORP (Figura 12b) en las soluciones de lixiviación con y sin etilenglicol pone en evidencia que en las soluciones están ocurriendo procesos relacionados directamente con el peróxido de hidrógeno. Por lo tanto, una disminución en el ORP para el intervalo de 1-6 h puede estar relacionado directamente con la limitación en la lixiviación de cobre observado a partir de la hora seis (Figura 12aii). En cambio, el aumento en el ORP obtenido en la solución de lixiviación con etilenglicol, podría indicar la existencia de suficiente oxidante en la solución de lixiviación, por lo que, es razonable que los porcentajes de lixiviación de cobre muestren un comportamiento creciente .

Con base en los resultados que se muestran en las Figuras 12a y 12b, se justifica la propuesta de estudiar la solución de lixiviación (con y sin etilenglicol) durante el proceso de lixiviación.

3.3.1 Estudio de la solución de lixiviación con y sin etilenglicol

Las pruebas experimentales correspondientes al estudio de la solución de lixiviación se llevaron a cabo con la muestra mineral a una malla -300 + 400 (debido a que en la granulometría se obtuvo mayor masa de esta muestra) en las siguientes condiciones experimentales: 3.75 g/L de muestra mineral, 400 rpm y una temperatura de 20°C.

En la Figura 13a se muestran los perfiles correspondientes a los porcentajes de lixiviación para cobre y hierro en la solución de lixiviación ácido sulfúrico-peróxido de hidrógeno, con y sin etilenglicol, en función del tiempo. En las primeras dos horas, los porcentajes para cobre y hierro fueron idénticos en las dos soluciones de lixiviación, por lo tanto, para este tiempo de lixiviación la presencia de etilenglicol no beneficia la disolución

de cobre. En cambio, a partir de la hora cuatro los porcentajes para cobre y hierro obtenidos sin etilenglicol muestran un crecimiento lento que tiende a una meseta (Figura 13a), mientras tanto, los porcentajes para cobre y hierro obtenidos en la solución de lixiviación con etilenglicol mantienen un comportamiento creciente, manifestando de esta manera, que a partir de la hora cuatro la presencia de etilenglicol es importante para la mejora del proceso de lixiviación de cobre.

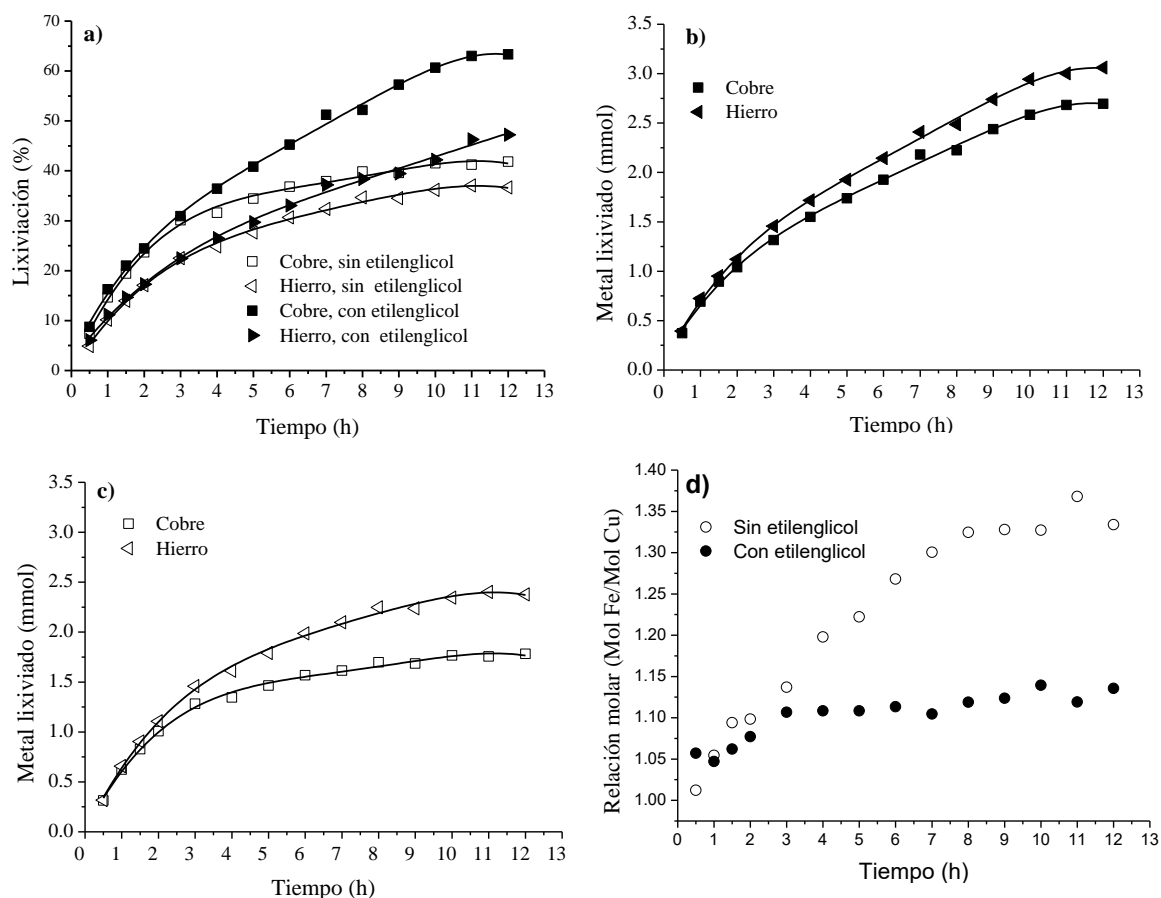


Figura 13. (a) Porcentaje de lixiviación de cobre y hierro. Moles de cobre y hierro lixiviados en la solución acuosa (b) con etilenglicol y (c) sin etilenglicol, y (d) relación molar Fe/Cu disuelto en la solución acuosa con etilenglicol y sin etilenglicol. $[H_2SO_4]=0.7$ M, $[H_2O_2]=1$ M y $[EG]=0$ y 3.5 M.

Las Figuras 13b y 13c muestran los perfiles correspondientes a los moles lixiviados de cobre y hierro en la solución de lixiviación con y sin etilenglicol. Estos resultados indican que independiente del sistema de lixiviación, el número de moles de hierro lixiviado es mayor a los moles de cobre lixiviado. Asimismo, en las Figuras 13d se observa que en la solución con etilenglicol la relación molar para hierro/cobre lixiviado es aproximadamente 1:1. En cambio, esta relación molar fue mayor en la solución sin etilenglicol (Figura 13d), lo que

sugiere que el número de moles de hierro lixiviado incluye al hierro proveniente de la calcopirita y el hierro proveniente de los silicatos presentes en el concentrado, debido a que en la solución acuosa se tiene una concentración alta de ácido sulfúrico (0.7 M) necesaria para la lixiviación de silicatos (Crundwell, 2014). Asimismo, se ha reportado que la presencia de peróxido de hidrógeno favorece la disolución de hierro a partir de silicatos para formar radicales hidroxilo por medio de reacciones tipo Fenton en fase heterogénea (Pham et al., 2012).

La Figura 14a muestra el perfil de la concentración de peróxido de hidrógeno en las soluciones de lixiviación con y sin etilenglicol. Para la solución de lixiviación sin etilenglicol, en las primeras dos horas, se encontró una disminución de 1 M a 0.90M. En cambio, en la solución de lixiviación con etilenglicol para este mismo intervalo de tiempo, la concentración de peróxido de hidrógeno fue aproximadamente 1 M. La disminución en la concentración de peróxido de hidrógeno para la solución de lixiviación sin etilenglicol no afectó significativamente la reacción superficial de pseudo primer orden (que se discutirá más adelante en la sección de orden de reacción y energía de activación) para la disolución de la calcopirita, obteniéndose en las primeras dos horas, porcentajes de lixiviación similares para cobre y hierro, tal y como se puede observar en la Figura 13a.

En la Figura 14a también se puede observar que en el intervalo de tiempo de 2-12 horas, la concentración de H_2O_2 disminuyó de 0.90 M hasta 0.15 M. Esta disminución en la concentración de H_2O_2 ocurrió debido a la formación de radicales hidroxilo (HO^*) como se muestra en la Figura 14b, los cuales se identifican por la decoloración del azul de metileno impregnado sobre el papel filtro donde se depositó la muestra. Además, esta formación de los radicales hidroxilo confirma la posibilidad que, en la solución acuosa sin etilenglicol se lixivie hierro a partir de los silicatos (Figura 13c), tal y como lo reportan Pham et al. (2012). La disminución en la concentración de peróxido de hidrógeno observada para el intervalo de 2-12 horas en la solución de lixiviación sin etilenglicol, afectó negativamente el proceso de lixiviación, por lo tanto, los porcentajes de lixiviación para cobre y hierro no incrementaron de manera significativa después de la hora seis (Figura 13a).

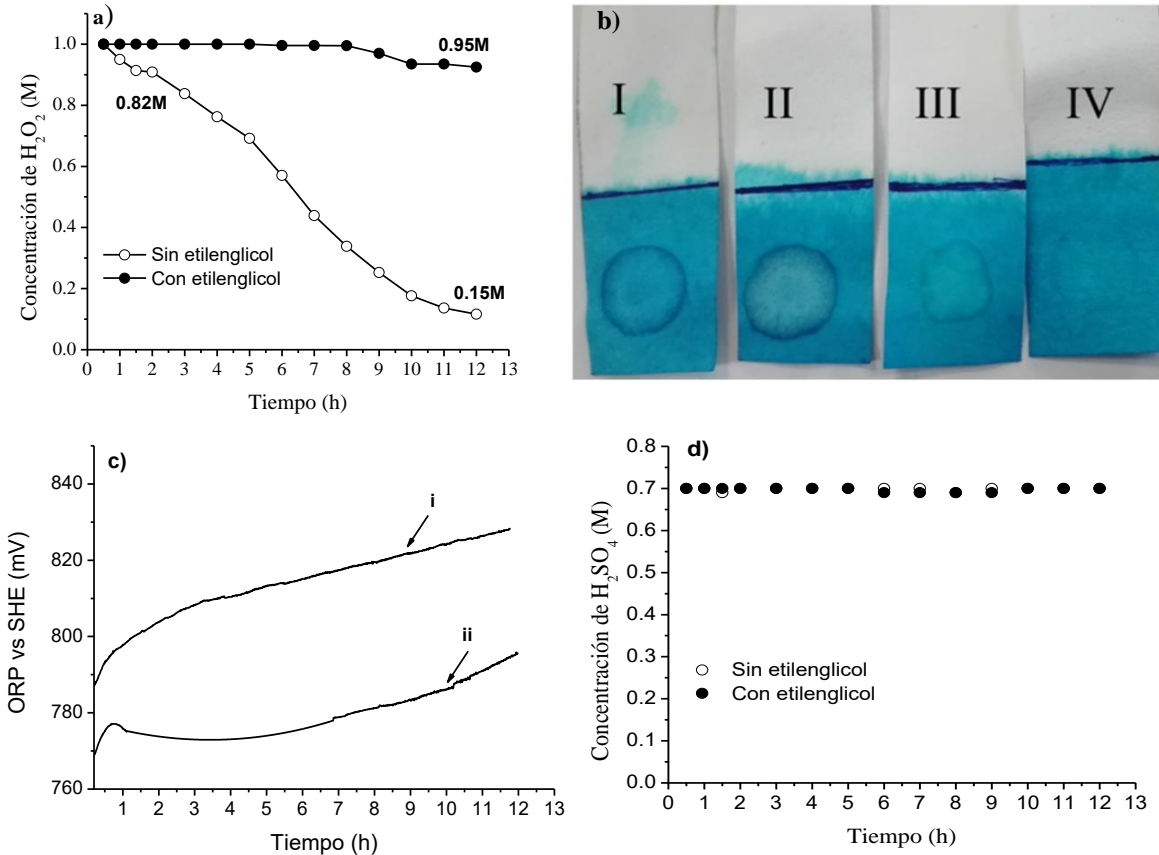


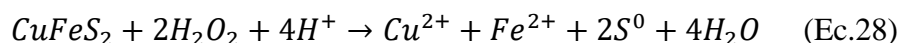
Figura 14. (a) Perfil de concentración de H₂O₂ en la solución de lixiviación con y sin etilenglicol. (b) Identificación de radicales hidroxilo en diferentes soluciones acuosas: (I) Solución de lixiviación sin etilenglicol a seis horas de lixiviación. (II) Radicales hidroxilo preparados con sulfato ferroso y peróxido de hidrógeno. (III) Solución de lixiviación con etilenglicol sin mineral. (IV) Solución de lixiviación con etilenglicol a seis horas de lixiviación. (c) ORP en la solución de lixiviación (i) con etilenglicol y (ii) sin etilenglicol. (d) Concentración total de ácido sulfúrico en las soluciones de lixiviación.

En la solución de lixiviación con etilenglicol el perfil de concentración de H₂O₂ mostró comportamiento casi constante (disminución de 1 M a 0.95 M) en las primeras 12 horas, y en este intervalo de tiempo, los perfiles correspondientes a los porcentajes de lixiviación para cobre y hierro mostraron un comportamiento creciente, debido a que en la solución de lixiviación hay suficiente peróxido de hidrógeno para llevar a cabo la oxidación de la calcopirita. Este comportamiento casi constante para el perfil de peróxido de hidrógeno se debe a que, en esta solución no se encontró la formación de radicales hidroxilo (Figura 14b, IV), por lo que, la presencia de etilenglicol fue suficiente para inhibir la reacción tipo Fenton.

El ORP (Figura 14ci) correspondiente a la solución de lixiviación sin etilenglicol, presentó un crecimiento rápido en la primera hora de lixiviación y un decrecimiento en el

intervalo de 1-4 horas. El comportamiento decreciente para el ORP está relacionado con la disminución en la concentración de peróxido de hidrógeno para el mismo intervalo de tiempo (Figura 14a). Además, el ORP tuvo un comportamiento creciente a partir de la hora seis, probablemente por la presencia de los iones disueltos de cobre y hierro, y por los radicales hidroxilo que se forman en la solución como consecuencia de la reacción tipo Fenton. Sin embargo, para la solución de lixiviación con etilenglicol el perfil de ORP (Figura 14cii) mantuvo un comportamiento creciente durante las 12 horas de lixiviación, debido a la casi constante concentración de peróxido de hidrógeno y por el aumento progresivo de cobre y hierro disuelto en la solución.

El comportamiento casi constante para la concentración de H_2O_2 en el periodo de 12 horas, no significa que el peróxido de hidrógeno no se consumió durante la disolución de la muestra mineral, pues el proceso de lixiviación implica dos reacciones redox simultaneas: la reducción del H_2O_2 y la oxidación de la calcopirita. Por lo tanto, el comportamiento observado para el perfil de concentración de peróxido de hidrógeno se puede explicar por el exceso de peróxido de hidrógeno agregado (relación molar igual a 68 mol de peróxido de hidrógeno/mol de calcopirita). Además, un cálculo teórico a partir de la ecuación 28, confirmó que, de llevarse a cabo la lixiviación completa de cobre, la concentración de peróxido hidrógeno tendría que disminuir de 1 M a 0.97 M. Este cálculo teórico para la concentración de peróxido de hidrógeno fue similar a la concentración experimental observada después 12 horas (valor de concentración igual a 0.95 M, Figura 14a). Por otro lado, en la solución acuosa de lixiviación sin etilenglicol, la concentración de peróxido de hidrógeno disminuyó aproximadamente hasta 0.15 M después de 12 horas, manifestando de esta manera que el peróxido de hidrógeno se consume preferentemente por reacciones distintas a la reacción de oxidación de la calcopirita.



La Figura 14d muestra los perfiles de concentración de ácido sulfúrico en la solución de lixiviación con y sin etilenglicol. En la Figura 14d se observa que la concentración de ácido sulfúrico permanece constante debido al exceso de ácido sulfúrico alimentado (48 mol de ácido sulfúrico/mol de calcopirita) con respecto al valor estequiométrico (2 mol de ácido sulfúrico/mol de calcopirita) necesario para lixiviar la calcopirita (ecuación 28).

Las pruebas de lixiviación con y sin etilenglicol se extendieron a 24 horas con la finalidad de aumentar los porcentajes de lixiviación para cobre y hierro. Después de este periodo de tiempo, en la solución de lixiviación sin etilenglicol se encontró una concentración para H₂O₂ correspondiente a 1% de su concentración inicial. Bajo estas condiciones experimentales se obtuvieron 44 % y 37% de cobre y hierro, respectivamente. Por el contrario, en la solución de lixiviación con etilenglicol, la concentración para peróxido de hidrógeno fue 84% de su valor inicial, y se obtuvieron porcentajes de 90% y 71% para cobre y hierro, respectivamente. Estos resultados ponen en evidencia que en una solución de lixiviación con etilenglicol podría ser posible lixiviar densidades de pulpa mayores a 3.75 g/L.

Los residuos de la lixiviación provenientes de las pruebas con y sin etilenglicol se analizaron mediante un microscopio óptico (Figura 15). En cada una de las muestras analizadas se realizaron mediciones del diámetro de partícula, reportando el promedio aritmético de 15 mediciones aleatorias. En el residuo sólido proveniente de la solución de lixiviación sin etilenglicol se encontró la aglomeración de las partículas con un diámetro promedio de $35.3 \pm 14.3 \mu\text{m}$ (Figura 15a). Para el residuo proveniente de la solución de lixiviación con etilenglicol el diámetro promedio fue $20.7 \pm 6 \mu\text{m}$ (Figura 15b). Esta disminución en el diámetro de partícula corresponde a 25% y 56% con respecto al diámetro promedio de partícula para la muestra sin tratamiento ($47.1 \pm 9.6 \mu\text{m}$, Figura 15c). La disminución en el diámetro de partícula indica que en el proceso de lixiviación no se forman fases minerales inertes sobre las partículas que pudieran ayudar a mantener su diámetro inicial. Por lo tanto, el proceso de lixiviación se puede describir a partir del *modelo de partícula decreciente*.

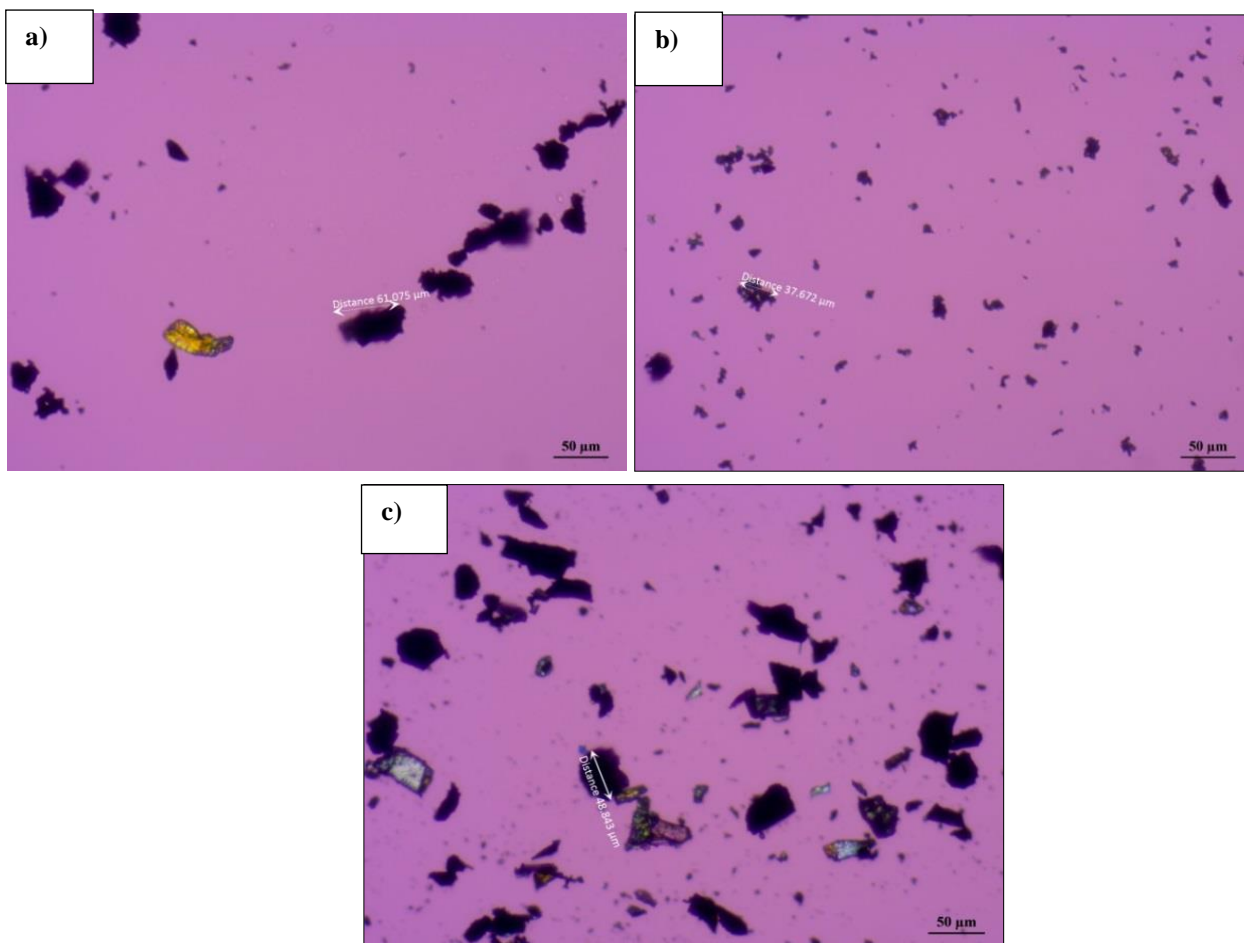


Figura 15. Diámetro promedio de partícula correspondiente a los residuos sólidos después de 24 horas de lixiviación en una solución (a) sin etilenglicol (b) con etilenglicol. (c) Mineral sin tratamiento malla -300 +400 (34-50 μm). Las imágenes se tomaron mediante una cámara Axiocam ERc5s ZEISS con una magnificación total 10x. $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.7 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ M}$ y $[\text{EG}] = 0$ y 3.5 M .

El residuo sólido obtenido en la solución de lixiviación con etilenglicol después de 24 horas tuvo un color gris, en comparación con el color inicial del concentrado mineral sin tratamiento, confirmando de esta manera un elevado porcentaje de disolución para la muestra mineral. En cambio, el residuo sólido proveniente de la solución de lixiviación sin etilenglicol tuvo un color similar al color inicial de la muestra mineral, evidenciado de esta manera un menor porcentaje de lixiviación de cobre.

El difractograma de la Figura 16i, correspondiente al residuo proveniente de la lixiviación con etilenglicol, confirmó la formación de azufre elemental. Mientras que, en el difractograma correspondiente al residuo proveniente de la lixiviación sin etilenglicol (Figura 16ii) no se identificó azufre elemental, por lo tanto, es posible que en un sistema de

lixiviación sin etilenglicol el ion sulfuro proveniente de la calcopirita, se oxide hasta sulfato; o también que se forme azufre amorfo, que no es posible de identificar por difracción de rayos X. Además, un comparativo de los difractogramas correspondientes a los residuos sólidos con y sin etilenglicol, con el difractograma correspondiente al concentrado sin tratamiento (Figura 16iii), muestra que los silicatos presentes en el concentrado mineral no se lixivian en su totalidad.

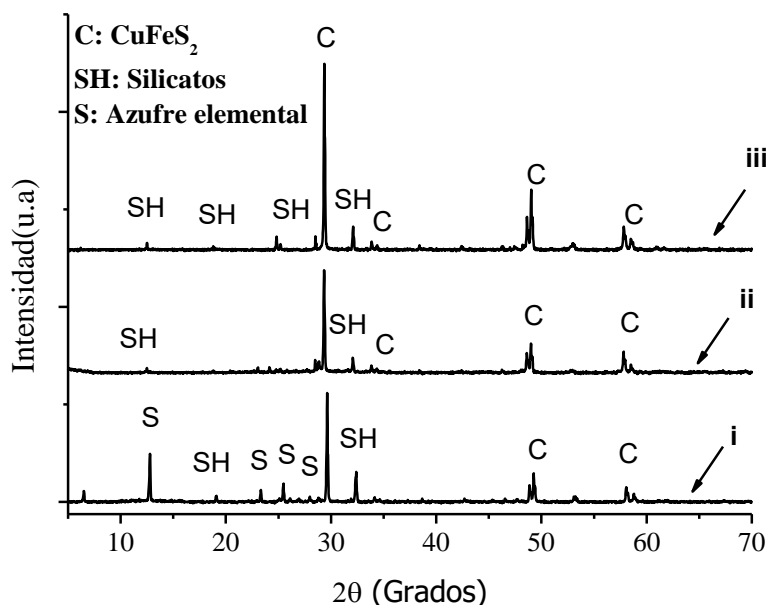


Figura 16. Difractogramas correspondientes a los residuos sólidos de lixiviación después 24 horas obtenidos en una solución de lixiviación (i) con etilenglicol y (ii) sin etilenglicol, en comparación con el difractograma correspondiente (iii) a la muestra sin tratamiento. $[H_2SO_4] = 0.7$ M, $[H_2O_2] = 1$ M y $[EG] = 0$ y 3.5 M.

3.3.2 Efecto de los iones metálicos en la concentración de peróxido de hidrógeno

La elevada descomposición de peróxido de hidrógeno debido a la formación de radicales hidroxilo (Figura 14a) contradice lo reportado por Arnold et al. (1995) quienes afirman que la reacción tipo Fenton tiene su mayor efectividad en soluciones acidas con valores de pH cercano a tres, y no en soluciones con alta concentración de ácido. Por lo tanto, se propuso estudiar el papel catalítico del ion cúprico en la reacción tipo Fenton. Para ello, se llevaron a cabo experimentos similares a la pruebas de lixiviación con la diferencia que el concentrado mineral fue sustituido por sales de sulfato ferroso, férrico y cúprico, en una concentración de aproximadamente 400 mg/L para cobre y hierro, que corresponden a las concentraciones máximas obtenidas en la prueba de lixiviación sin etilenglicol después de seis horas.

En la Figura 17a se observa que en presencia inicial de sólo Cu^{2+} o el par $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, la concentración de peróxido disminuyó en un valor menor a 1% de su concentración inicial. Asimismo, en presencia inicial de sólo Fe^{3+} o Fe^{2+} la concentración de peróxido de hidrógeno disminuyó en 9% y 11% de su concentración inicial, respectivamente. Esos resultados confirman que, en medios acuoso con altas concentraciones de ácido sulfúrico, la reacción tipo Fenton disminuye su efectividad, tal y como lo reporta Arnold et al. (1995). Por lo tanto, la elevada descomposición de peróxido de hidrógeno observado en la Figura 14a podría estar relacionado con el ion cúprico.

De acuerdo con la Figura 17a, la presencia inicial de sólo Cu^{2+} a estas condiciones experimentales, no afecta la concentración de peróxido de hidrógeno, sin embargo, la presencia de ion cúprico (Figura 17b) en la solución sin etilenglicol con Fe^{2+} , Fe^{3+} y $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$; causó la disminución en la concentración de H_2O_2 en 20%, 84% y 93% de su concentración inicial, respectivamente. Este comportamiento manifiesta que la presencia de Cu^{2+} cataliza la reacción tipo Fenton en las solución de lixiviación sin etilenglicol.

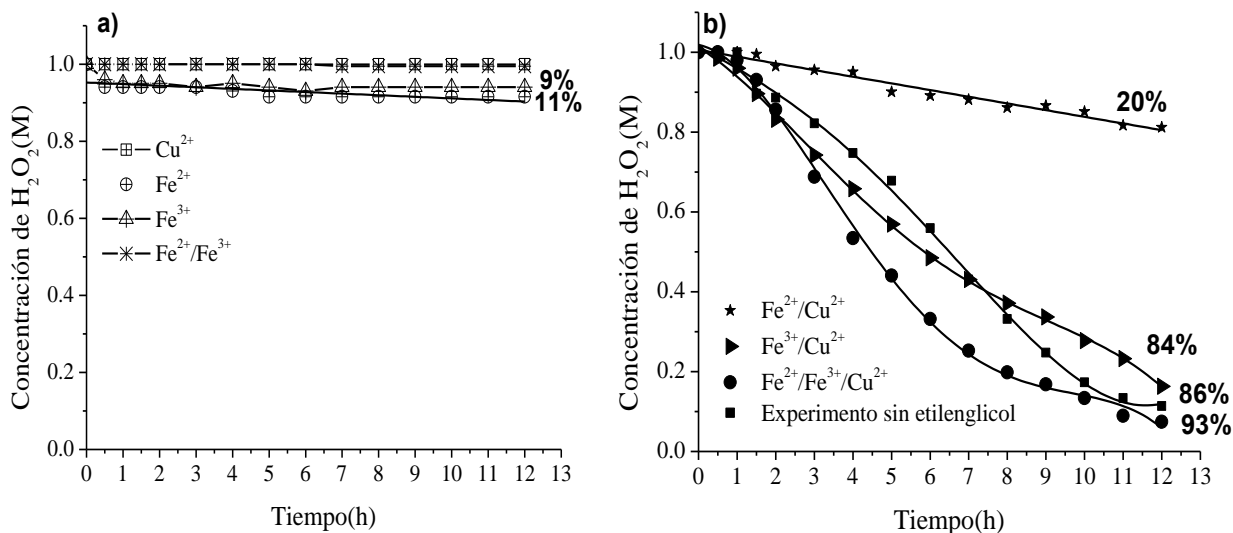


Figura 17. (a y b) Perfil de concentración para H_2O_2 en una solución de lixiviación sin etilenglicol, en presencia de ion férrico, ferroso y cúprico, aportados en forma de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a una concentración inicial de 400 mg de /L para cada ion. $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.7 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ M}$ y $[\text{EG}] = 0 \text{ M}$.

Los perfiles de concentración de H_2O_2 obtenidos en $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ y $\text{Fe}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$, mostraron un comportamiento similar con el perfil de concentración de peróxido de hidrógeno obtenido en la lixiviación sin etilenglicol. Desde luego, el comportamiento para el perfil de concentración de peróxido de hidrógeno obtenido en la lixiviación sin etilenglicol

tuvo un decaimiento lento en las primeras seis horas, debido al aumento progresivo de la concentración de cobre y hierro (a medida que avanza el tiempo) hasta obtener los valores máximos de 400 mg/L para cobre y hierro, respectivamente.

Los perfiles de concentración de H_2O_2 obtenidos en $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ y $\text{Fe}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$, no solo evidenciaron una importante disminución de la concentración de peróxido de hidrógeno, sino que también reproducen el comportamiento para el perfil de concentración de peróxido de hidrógeno obtenido en el experimento de lixiviación sin etilenglicol, por lo tanto, estos experimentos fueron seleccionados para evaluar la presencia de etilenglicol en las mismas condiciones experimentales. Los resultados obtenidos (Figura 18) demostraron que la concentración de H_2O_2 se mantuvo constante durante las 12 horas de estudio, por lo tanto, la presencia de etilenglicol inhibe la formación de radicales hidroxilo, tal y como se confirmó en las pruebas cualitativas con azul de metileno (Figura 14b, IV), y sugiere que también se inhibe el papel catalítico del ion cúprico.

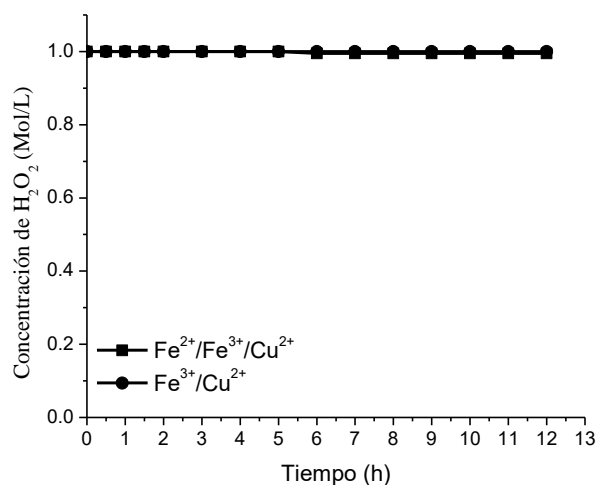
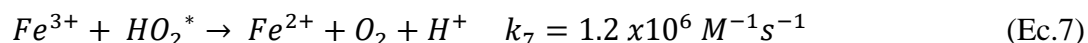
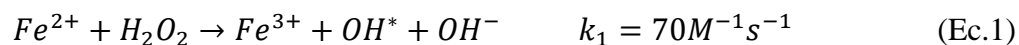


Figura 18. Perfil de concentración para H_2O_2 en un solución de lixiviación con etilenglicol en presencia de ion férrico, ferroso y cúprico, aportados en forma de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a una concentración inicial 400 mg/L para cada ion. $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.7 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ M}$ y $[\text{EG}] = 3.5 \text{ M}$.

Es difícil proponer ecuaciones que describan cómo el ion cúprico cataliza la reacción tipo Fenton en las solución de lixiviación sin etilenglicol con 0.7M H_2SO_4 , debido a que las propuestas planteadas para describir el papel catalítico del ion cúprico se han obtenido a partir de pruebas experimentales a valores de pH en el intervalo de 2.5-3. Sin embargo, no es posible descartar una explicación a partir de las teorías planteadas por Pestovsky y Bakac

(2006) y Barb et al.(1951), quienes propusieron que el papel catalítico del ion cúprico en las reacciones tipo Fenton consiste en favorecer la cinética de la reacción química correspondiente a la ecuación 7, de tal manera que el ion ferroso producido promueve la formación de radicales hidroxilo a partir de la ecuación 1.



En las pruebas experimentales donde se evaluó el efecto del ion cúprico en la concentración de peróxido de hidrógeno, también se llevaron a cabo las mediciones de ORP in situ.

En la Figura 19ai se observa que en presencia de sólo Cu^{2+} el perfil de ORP muestra una disminución en la primera hora, y después de este tiempo, el ORP crece hasta estabilizarse en un tiempo de cinco horas alcanzando un valor aproximado de 810 mV. Este valor de ORP corresponde al potencial establecido en la solución por los iones cúpricos, el peróxido de hidrógeno y el oxígeno disuelto, sin la interacción (reacción química) entre el ion cúprico y el peróxido de hidrógeno (tal y como se confirmó en la Figura 17a, en donde la presencia de Cu^{2+} no afectó la concentración de peróxido de hidrógeno).

En presencia de solo Fe^{3+} (Figura 19aiii) el ORP fue constante y tuvo un valor de 788 mV, valor de potencial aproximadamente igual al potencial estándar de 777 mV correspondiente al par Fe^{2+}/Fe^{3+} . De igual manera, los perfiles de ORP para la solución en presencia de Fe^{2+} (Figura 19aii) o Fe^{2+}/Fe^{3+} (Figura 19aiv) mostraron un aumento rápido en las primeras cuatro horas, estabilizándose en un potencial constante igual al obtenido para Fe^{3+} . Este comportamiento para los perfiles de ORP en las pruebas con las sales de hierro, ponen en evidencia que el ORP es fijado por las especies de hierro, y que el ORP no se afectó por la disminución de la concentración de peróxido de hidrógeno (Figura 17a) o el oxígeno disuelto presente en la solución de lixiviación.

El perfil de ORP para Fe^{2+}/Cu^{2+} (Figura 19bv) tuvo un comportamiento casi constante (aproximadamente 770 mV) por lo que es posible que este valor de ORP sea establecido por los iones de hierro sin efecto de la disminución de 20% en la concentración de peróxido de hidrógeno (Figura 17a). Además, los perfiles de ORP para Fe^{3+}/Cu^{2+} y $Fe^{2+}/Fe^{3+}/Cu^{2+}$ (Figuras 19bvi y 19bvii) mostraron un crecimiento rápido en las primeras dos horas tal y

como ocurrió para Fe^{2+} o $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (Figuras 19aii y 19aiv), y un decrecimiento rápido en el intervalo de 2-5 horas. El comportamiento para el ORP en este intervalo de tiempo se debe a que en la solución acuosa la concentración de peróxido de hidrógeno disminuyó aproximadamente en 50% (Figura 17b), lo que confirma que el ORP está establecido por los iones disueltos y por la concentración de peróxido de hidrógeno. Después de cinco horas de lixiviación, el perfil de ORP para $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ (Figura 19bvii) presentó un comportamiento creciente, probablemente por el aumento en la concentración de ion férrico como consecuencia de la formación de radicales hidroxilo.

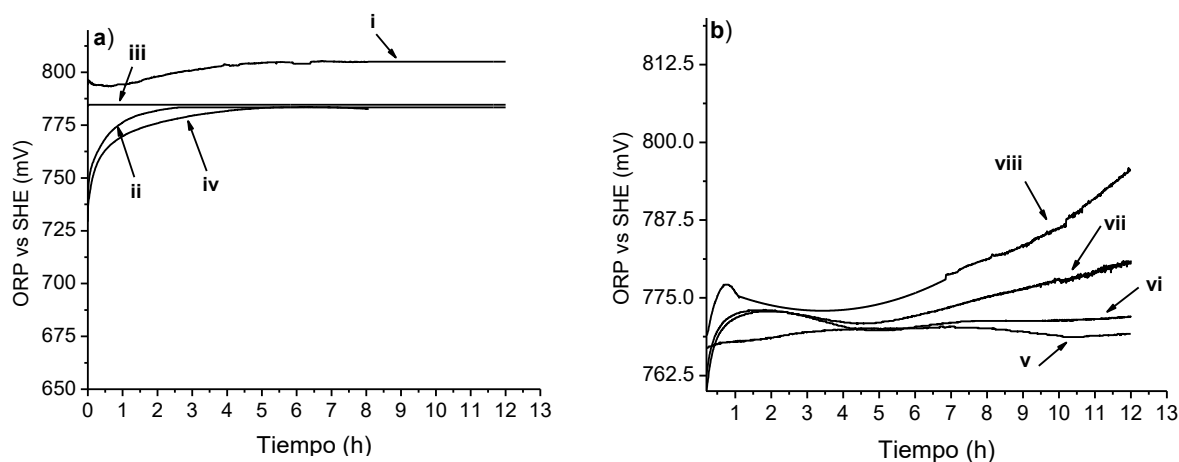


Figura 19. (a y b) Perfil de ORP en una solución de lixiviación sin etilenglicol en presencia de ion férrico, ferroso y cúprico, aportados en forma de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a una concentración inicial 400 mg/L para cada ion. (ai) Cu^{2+} , (aii) Fe^{2+} , (aiii) Fe^{3+} , (aiv) $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, (bv) $\text{Fe}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$, (bvi) $\text{Fe}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$, (bvii) $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ y (bviii) lixiviación sin etilenglicol a una concentración de $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.7 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ M}$ y $[\text{EG}] = 0 \text{ M}$.

El perfil de ORP obtenido para $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ (Figura 19bvii) tuvo un comportamiento similar al perfil observado en la lixiviación sin etilenglicol (Figura 19bviii), por lo tanto, es posible que en el proceso de lixiviación el hierro total esté en forma de iones ferroso y férrico, y que el cobre total se encuentre como ion cúprico.

Los perfiles de ORP para $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ y $\text{Fe}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ (Figuras 20i y 20ii, respectivamente), obtenidos en la solución de lixiviación con etilenglicol, mostraron un comportamiento similar, y alcanzaron un valor de potencial constante de 860 mV. Este comportamiento constante para el ORP probablemente ocurrió porque en presencia de etilenglicol, la concentración de peróxido se mantuvo constante (Figura 18). Por lo tanto, se establece el ORP por las concentraciones de peróxido de hidrógeno y los iones disueltos.

Asimismo, el perfil de ORP correspondiente a la lixiviación con etilenglicol (Figura 20iii), en donde la concentración de peróxido de hidrógeno se mantuvo casi constante (Figura 14), confirma que el aumento de ORP se debe al incremento de las concentraciones de cobre y hierro a medida que progresa la lixiviación.

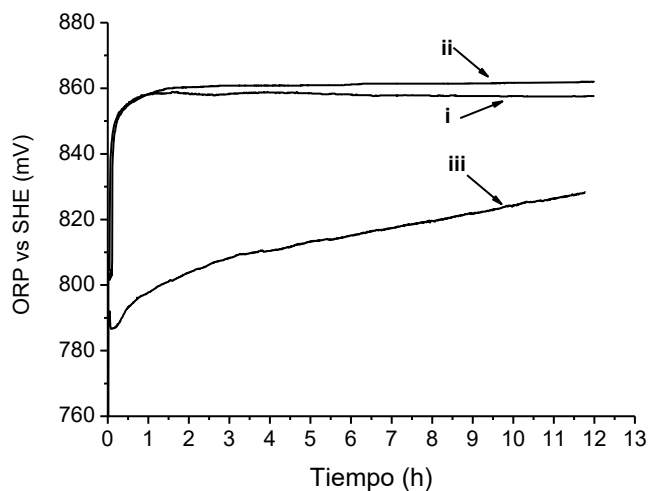


Figura 20. Perfil de ORP en una solución de lixiviación con etilenglicol en presencia de ion férrico, ferroso y cúprico, aportados en forma de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a una concentración inicial 400 mg/L para cada ion. (i) $\text{Fe}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$, (ii) $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ y (iii) lixiviación con etilenglicol a una concentración $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.7\text{M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1\text{M}$ y $[\text{EG}] = 3.5\text{M}$.

Los perfiles de ORP correspondientes a $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ y $\text{Fe}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ (Figuras 20i y 20ii, respectivamente) se difieren del perfil obtenido en la lixiviación con etilenglicol (Figura 20iii), posiblemente porque en la solución de lixiviación con etilenglicol, el hierro disuelto se encuentra en forma de ion ferroso y no en forma de ion férrico, pues la adición de ion ferroso ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$, Figura 20ii) no aumentó significativamente el ORP con respecto al ORP para $\text{Fe}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ (Figura 20i).

3.3.3 Efecto del diámetro de partícula en la lixiviación de cobre

A partir de los resultados obtenidos por el microscopio óptico (Figura 15) se consideró que el proceso de lixiviación de cobre se puede describir de acuerdo con un modelo de partícula decreciente con control por reacción química. Para probar esta afirmación también se llevaron a cabo pruebas de lixiviación con muestras de mineral a diferentes diámetros promedios de partículas.

En la Figura 21 se muestra el gráfico correspondiente a la función en términos de la fracción de calcopirita reaccionada para una cinética controlada por la velocidad de la reacción $(1-(1-X)^{1/3})$ en función del tiempo, tal y como se establece en la ecuación 24. Los resultados experimentales mostraron un buen ajuste lineal para todas las fracciones estudiadas, aunque las líneas de ajuste lineal correspondientes a la mallas -300 + 400 y -400 no pasaron por el origen (tuvieron valores de intercepto igual a 0.035 y 0.050, respectivamente, con el eje de las ordenadas) como predice el modelo de núcleo decreciente. Lo anterior probablemente se debe a la lixiviación de partículas de menor tamaño, presentes en la muestra, las cuales no fue posible separar debido a que en este trabajo no se utilizó la técnica de tamizado por vía húmeda en combinación con un agente humectante, como lo establece la norma ASTM C 117 – 95 para partículas finas (malla 200).

$$1 - (1 - X_B)^{1/3} = \frac{bk^n C_{AL}}{\rho_B R_0} t \quad (\text{Ec.24})$$

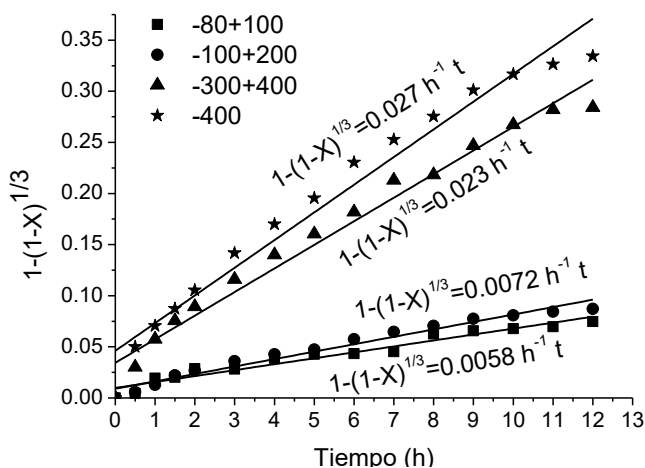


Figura 21. (a) Datos experimentales para el porcentaje de lixiviación de cobre obtenidos con diferentes fracciones de partículas y graficados empleando el modelo de partícula decreciente. $[H_2SO_4] = 0.7 \text{ M}$, $[H_2O_2] = 1 \text{ M}$ y $[EG] = 3.5 \text{ M}$.

En la Tabla 2 se muestran las pendientes m correspondientes al ajuste lineal obtenido para las diferentes fracciones de partículas (Figura 21), así como el valor recíproco de esta pendiente (m^{-1}), que representa el tiempo necesario para una conversión total de calcopirita. Como se esperaba, el tiempo para una conversión completa fue mayor a medida que se aumentó el diámetro promedio de partícula (obtenido mediante un promedio aritmético de

los diámetros correspondientes a cada tamiz). Asimismo, a partir del criterio que la pendiente (m) de ajuste lineal es proporcional al valor recíproco del diámetro promedio de partícula (Levenspiel, 1972), se confirmó que el proceso de lixiviación está controlado por la reacción química.

A partir de los resultados de la Tabla 2 se consideró evaluar el efecto de la concentración de etilenglicol, ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno, únicamente con las muestras correspondientes a tamaño de malla -300 + 400 y -100 + 200, debido a que existe una diferencia importante para los diámetros promedios de partícula (111.5 μm y 43 μm), en comparación con las malla -80 + 100 y -100 + 200 (163 μm y 111.5 μm) y -300 + 400 y -400 (43 μm y 37 μm), respectivamente.

Tabla 2. Pendientes m para el modelo de partícula decreciente, obtenidas de la Figura 21 y tiempo (m^{-1}) para la disolución completa del mineral.

Tamaño de malla	Abertura, μm	dp , μm	dp^{-1} , μm^{-1}	m h^{-1}	m^{-1} , h
-80 +100	149-177	163	0.0061	0.0058	172.5
-100 +200	74-149	111.5	0.0090	0.0072	139
-300 +400	37-49	43	0.023	0.023	43.5
-400	<37	<37	0.026	0.027	37

A partir de esta sección de la tesis, únicamente se presentan los resultados obtenidos para la malla -100+200, debido a que los resultados correspondientes a la malla -300 +400 se discutieron en el artículo de Ruiz-Sánchez y Lapidus (2017). También es importante mencionar que, en el artículo de Ruiz-Sánchez y Lapidus (2017) el orden de reacción se determinó únicamente con tres concentraciones de peróxido de hidrógeno y no se realizó la estimación de la energía de activación. Por lo tanto, con la muestra mineral a una malla -100 +200 se realizó un estudio más sistemático.

3.3.4 Efecto de la concentración de etilenglicol en la lixiviación de cobre

Las Figuras 22a y 22b se muestran los perfiles correspondientes a los porcentajes de lixiviación para cobre y hierro a las diferentes concentraciones de etilenglicol. Estos resultados indican que la concentración de etilenglicol no tuvo un efecto en la lixiviación de

cobre y hierro, obteniéndose aproximadamente 22% de cobre y 20% de hierro después de 12 horas. En las primeras tres horas de lixiviación, los porcentajes para cobre y hierro no muestran una tendencia definida probablemente por la mayor dispersión en las mediciones asociadas con el análisis químico por AAS. Además, los perfiles correspondientes para el ORP (Figuras 22ci, 22cii, 22ciii y 22civ) mostraron un comportamiento similar independiente de la concentración de etilenglicol.

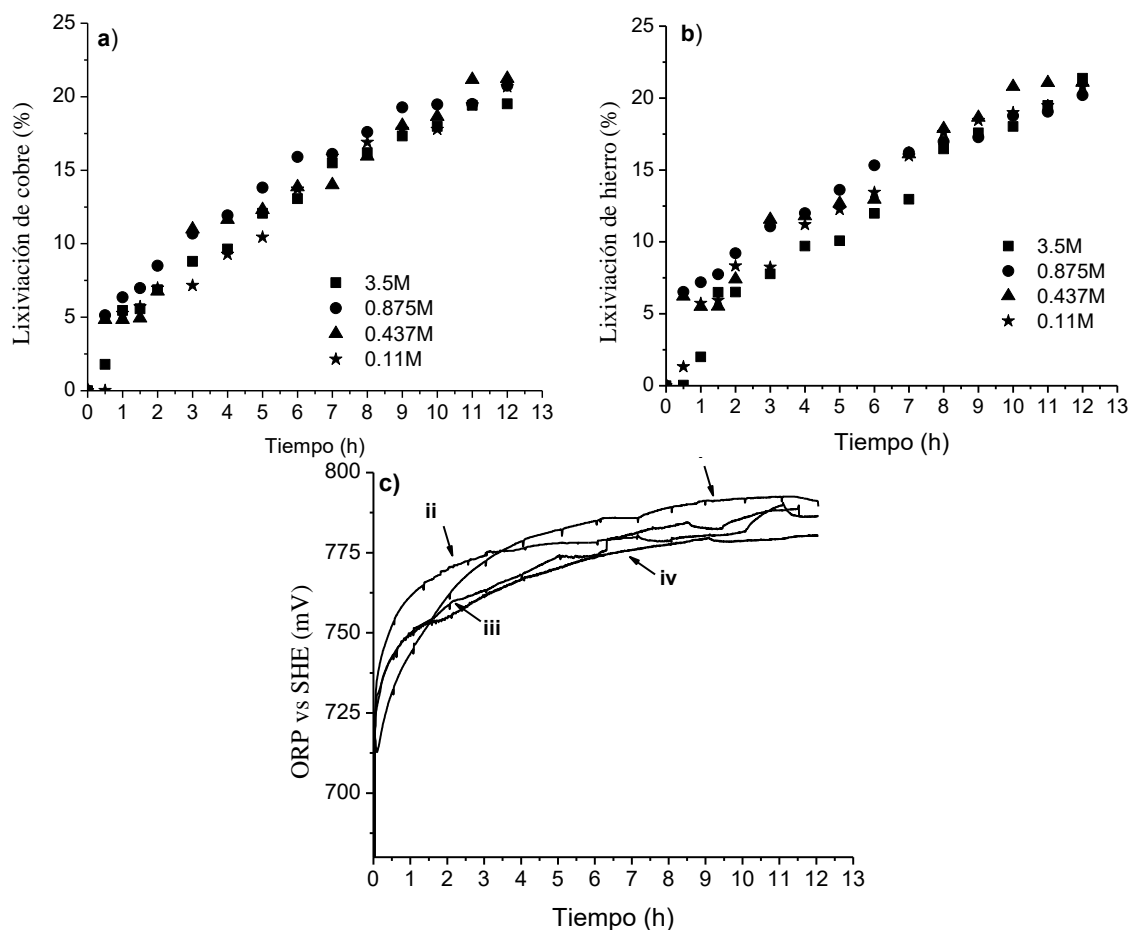


Figura 22. Influencia de la concentración de etilenglicol en la lixiviación de (a) cobre, (b) Hierro y (c) en el ORP a (i) 3.5M EG, (ii) 0.875M EG, (iii) 0.437M EG y (iv) 0.11M EG. $[H_2SO_4] = 0.7$ M y $[H_2O_2] = 1$ M. Muestra mineral con malla -100 +200.

Es importante mencionar que los perfiles de concentración de H_2O_2 en 3.5 M, 0.875 M y 0.437 M etilenglicol, mostraron un comportamiento similar a la Figura 14a, disminuyendo en no más de 5% después de 12 horas, mientras para la solución con 0.11 M de etilenglicol se encontró una disminución de 7.5% de la concentración inicial de H_2O_2 en el mismo periodo de tiempo. Además, los difractogramas (que no se muestran) correspondientes a los residuos sólidos provenientes de las pruebas experimentales a las

diferentes concentraciones de etilenglicol, fueron idénticos al difractograma correspondiente a la muestra mineral sin tratamiento (malla -100 +200).

Los resultados anteriores confirman que, en la solución de lixiviación con 0.7 M de ácido sulfúrico y 1 M de peróxido de hidrógeno, la concentración de etilenglicol no tuvo un efecto en la lixiviación de cobre y hierro, no obstante, su presencia es importante para inhibir la reacción tipo Fenton y el papel catalítico del ion cúprico.

Con base en los resultados antes mencionados, y con la finalidad de disminuir costos para el proceso de lixiviación, se seleccionó la concentración de 0.11 M etilenglicol para el estudio del proceso de lixiviación a diferentes concentraciones de ácido sulfúrico.

3.3.5 Efecto de la concentración de ácido sulfúrico en la lixiviación de cobre

En la Figura 23a se observa que a menor concentración de ácido sulfúrico la lixiviación de cobre aumentó de manera importante. Por ejemplo, el porcentaje de lixiviación de cobre aumentó de 20% a 46% cuando la concentración inicial de ácido sulfúrico se disminuyó desde 0.7 M hasta 0.007 M H_2SO_4 . El mismo comportamiento se encontró para la lixiviación de hierro (Figura 23b), en donde el porcentaje de lixiviación de hierro se incrementó de 19 a 33%.

Una disminución en la concentración inicial de ácido sulfúrico implica un aumento en el pH de la solución de lixiviación, beneficiando la producción de radicales hidroxilo a partir de la reacción tipo Fenton, la cual aumenta su eficiencia a medida que el pH se aproxima a 3 (Arnold et al., 1995). Esto implica un mayor consumo de peróxido de hidrógeno, tal y como se observa en la Figura 23c. Además, en la Figura 23c se observa que 0.11 M de etilenglicol y bajas concentraciones de ácido sulfúrico (0.035M y 0.007M) es suficiente para inhibir el papel catalítico del ion cúprico (que de llevarse a cabo es probable que se hubiese consumido el total de peróxido de hidrógeno), pero no es posible evitar la reacción tipo Fenton. Por lo tanto, los radicales hidroxilo que se forman en la solución de lixiviación a estas condiciones experimentales quizás sean los responsables por el aumento de los porcentajes de lixiviación de cobre y hierro (Figuras 23a y 23b).

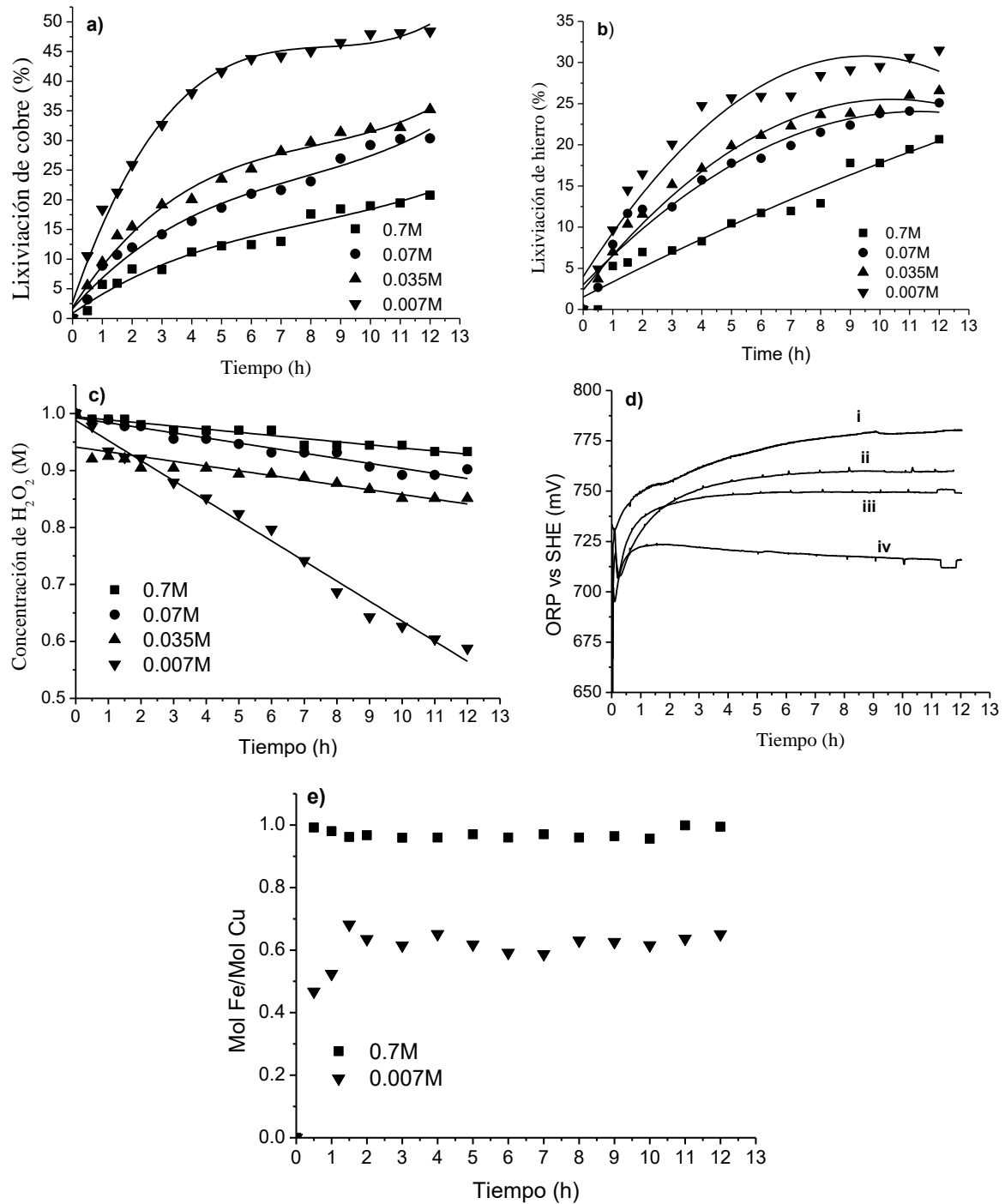


Figura 23. Influencia de la concentración de ácido sulfúrico en el porcentaje de lixiviación de (a) cobre y (b) hierro. (c) Concentración de peróxido de hidrógeno en la solución de lixiviación. (d) ORP en la solución de lixiviación con (i) 0.7 M, (ii) 0.07 M, (iii) 0.035 M y (iv) 0.007 M de H₂SO₄, y (e) Relación molar de Fe/Cu lixiviado. [H₂O₂] = 1M y [EG] = 0.11 M. Concentrado mineral con malla - 100 +200.

La disminución en la concentración de peróxido de hidrógeno fue mayor a las bajas concentraciones iniciales de ácido sulfúrico (0.035M y 0.007M). Esta disminución en la concentración de peróxido de hidrógeno afectó el ORP en la solución, por lo que, los valores de ORP para 0.7 M de ácido sulfúrico fueron mayores en comparación con el perfil de ORP obtenido a 0.007 M de ácido sulfúrico (Figuras 23di y 23div, respectivamente).

En las condiciones de lixiviación con 0.7 M H_2SO_4 la relación molar para Fe/Cu lixiviado (Figura 23e) fue aproximadamente la unidad, sin embargo, para la concentración de 0.007M H_2SO_4 esta relación se aproximó a 0.60, indicando que en la solución de lixiviación se tiene un 40% menor de hierro disuelto. Esto se debe a que en la solución de lixiviación el pH varió en el intervalo de 2-2.6, lo que favoreció la precipitación de hierro (color rojizo característico). Esta precipitación de hierro es muy interesante, debido a que, en estas condiciones experimentales es posible disminuir el contenido de hierro disuelto y aumentar la eficiencia de los procesos de purificación (extracción por solventes). Sin embargo, de acuerdo con la Figura 23c, en estas condiciones experimentales se consume más de 45% de peróxido de hidrógeno en 12 horas, lo cual no es viable económicamente, dado que se consume mayor número de moles de peróxido de hidrógeno por mol de cobre disuelto (168 mol de H_2O_2 /mol de cobre).

El perfil de concentración de peróxido de hidrógeno obtenido a 0.007 M H_2SO_4 (Figura 23c) muestra que la solución de lixiviación después de 12 horas todavía tiene el 55% de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno, suficiente para continuar con la lixiviación de cobre. Por lo tanto, esta prueba de lixiviación se extendió hasta las 24 horas. Además, por las condiciones experimentales fue posible realizar mediciones de pH in situ en la solución de lixiviación. Asimismo, bajo estas condiciones de acidez se evaluó el efecto del aumento de la concentración de etilenglicol a 3.5 M.

En la Figura 24a se observa que a 0.007 M H_2SO_4 un aumento en la concentración de etilenglicol de 0.11 M a 3.5 M, no afectó la lixiviación de cobre, obteniéndose un valor máximo de 53% de cobre. En cambio, con la concentración de 0.11 M etilenglicol, después de seis horas, se precipitó una parte del hierro (Figura 24b).

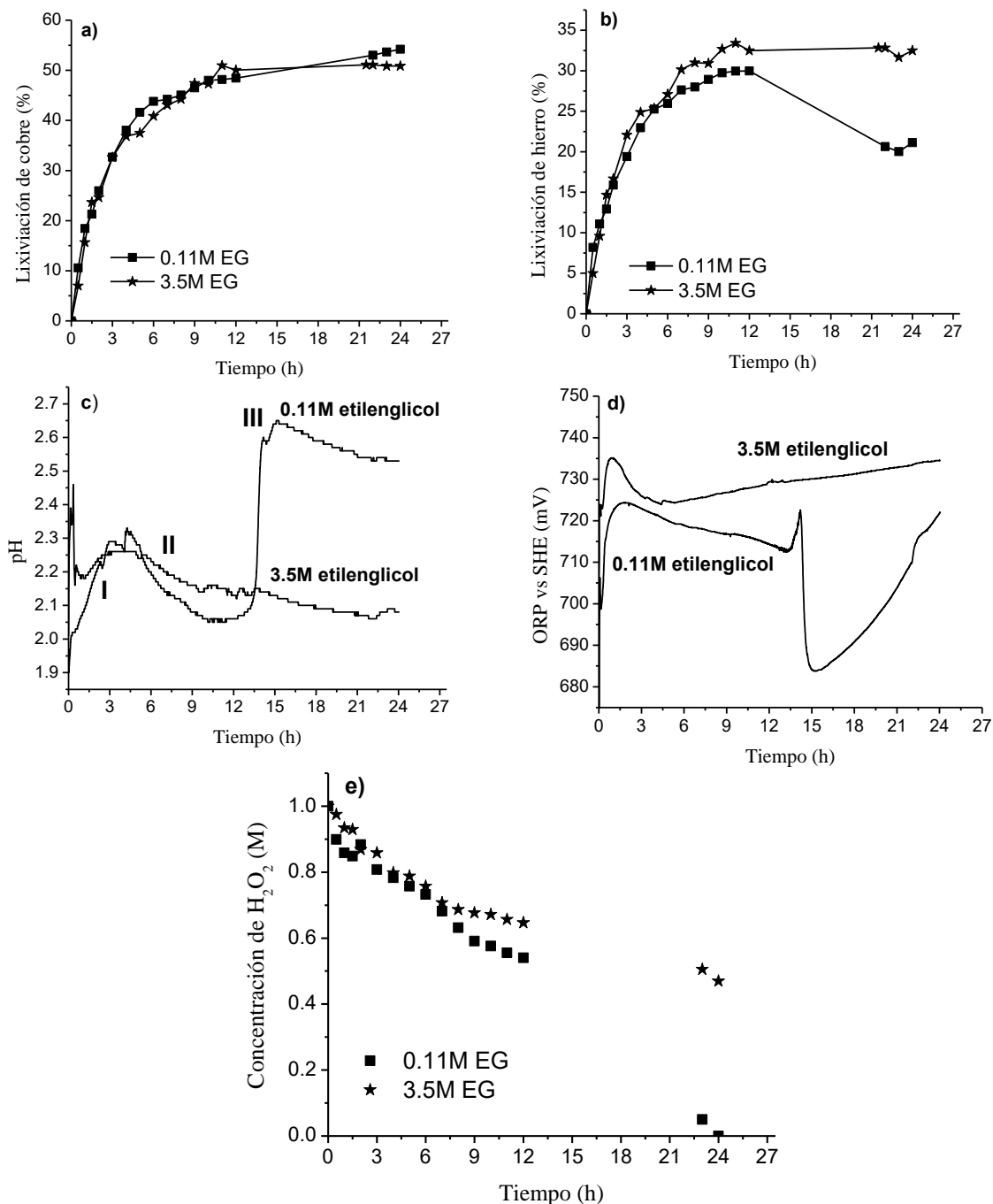
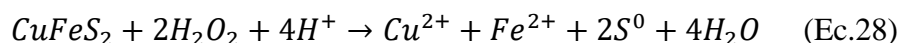
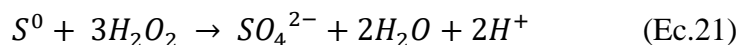


Figura 24. Porcentaje de lixiviación para (a) cobre (a) y (b) hierro. (c) pH, (d) ORP y (e) concentración de peróxido de hidrógeno, en la solución de lixiviación. $[H_2SO_4] = 0.007 M$, $[H_2O_2] = 1 M$. Muestra mineral con malla -100 +200.

Los perfiles de pH (Figura 24c) muestran tres zonas definidas I, II y III. La zona I en el intervalo de tiempo 0-4.5h, se relacionó con el consumo de acidez (H^+) para la oxidación de la calcopirita, tal y como se indica en la ecuación 28. La zona II en el intervalo de 4.5-24 h para 3.5 M etilenglicol y 4.5-13.5 h para 0.11 M de etilenglicol, se relacionó con la posible

generación de acidez a partir de la oxidación de azufre elemental a sulfato, como se indica en la ecuación 21. Finalmente, en la Zona III para 0.11 M de etilenglicol, se relacionó con el aumento de pH que provocó la precipitación de hierro a partir de la hora 12.



La Figura 24d muestra los perfiles de ORP en la solución de lixiviación. Para 3.5 M y 0.11 M de etilenglicol se observa el mismo comportamiento para el ORP, es decir, un aumento del ORP en las primeras dos horas, seguido de una disminución de ORP hasta la hora seis. Este comportamiento en el ORP se debe a que en las dos pruebas experimentales, para el intervalo de tiempo de 1-6 h, los perfiles de concentración de peróxido de hidrógeno presentaron un comportamiento similar. Asimismo, en la hora 15, para la concentración de 0.11 M de etilenglicol, el ORP (Figura 24d) disminuyó considerablemente debido al aumento en la precipitación de hierro y al aumento rápido en el consumo de peróxido de hidrógeno, que se acabó totalmente a las 24 horas.

Los perfiles de concentración de peróxido de hidrógeno para 0.11 M y 3.5 M de etilenglicol, muestran que en el intervalo de 9-12 horas todavía había suficiente peróxido de hidrógeno para oxidar la calcopirita e incrementar los porcentajes de lixiviación de cobre y hierro. Sin embargo, no sucedió así, pues los perfiles correspondientes a los porcentajes de cobre aumentaron solamente de 48% a 52% en las horas subsecuentes. Es probable que la concentración de ácido sulfúrico presente en la solución de lixiviación esté tan baja (4.48 mmol de H^+ , 4.5 mmol de $CuFeS_2$, 320 mmol de H_2O_2) que se volvió el reactivo limitante, frenando la lixiviación de cobre.

La Figura 24e muestra los perfiles de concentración para peróxido de hidrógeno en 0.11 M y 3.5 M de etilenglicol. Estos resultados muestran que en las condiciones de 0.007M de ácido sulfúrico, las dos concentraciones de 3.5 M y 0.11 M de etilenglicol inhiben el papel catalítico del ion cúprico, no así la reacción tipo Fenton. Es más, con 0.11 M etilenglicol, se observó la descomposición total de peróxido de hidrógeno después de las 24 horas. Esto ocurrió debido a que el etilenglicol se mineralizó, lo que permitió que el ion cúprico catalizara la descomposición de peróxido de hidrógeno. En cambio, en la solución con 3.5 M de etilenglicol, no ocurrió la mineralización de etilenglicol; por lo que ayudó a inhibir el papel

catalítico del ion cúprico, aunque no fue posible evitar un consumo de aproximadamente 0.60M de peróxido de hidrógeno en un tiempo de 24 horas, debido a la reacción tipo Fenton.

3.3.6 Mineralización de etilenglicol en las soluciones de lixiviación

Las pruebas cualitativas para la mineralización de etilenglicol se llevaron a cabo de acuerdo con la metodología descrita en el apéndice G. Estas pruebas cualitativas se evaluaron para las siguientes pruebas de lixiviación: 0.007 M H₂SO₄, 1 M H₂O₂ y 0.11 M EG, y 0.7 M H₂SO₄, 1 M H₂O₂ y 3.5 M EG. En estas dos pruebas experimentales la densidad de pulpa fue 3.75 g/L de concentrado mineral y la velocidad de agitación fue 400 rpm. Es importante mencionar que en estas pruebas se utilizó un matraz Kitasato inmerso en un baño María a 20°C, y la solución se agitó utilizando una barra de agitación magnética.

Los resultados demostraron que la mineralización ocurrió únicamente para el experimento con 0.007 M H₂SO₄, 1 M H₂O₂ y 0.11 M EG. La mineralización del etilenglicol a estas condiciones experimentales se inició después de las 5 horas de lixiviación.

3.3.7 SEM a diferentes concentraciones de ácido sulfúrico y etilenglicol

Los residuos sólidos de lixiviación obtenidos en diferentes condiciones experimentales se analizaron por SEM, para detectar la formación de fases minerales sólidas sobre la superficie de la calcopirita. Las Figuras 25a y 25b muestran las micrografías correspondientes a los residuos sólidos obtenidos con 0.7 M H₂SO₄, y 0.7 M H₂SO₄ y 1 M H₂O₂. Las dos micrografías muestran la existencia de superficies limpias sin la formación de otras fases sólidas sobre su superficie. La misma situación se observó en las micrografías de las Figuras 26a y 26b, correspondientes a los residuos provenientes de las condiciones experimentales con 0.7 M H₂SO₄, 1 M H₂O₂ y 3.5 M EG, y 0.007 M H₂SO₄, 1 M H₂O₂ y 3.5 M EG, respectivamente.

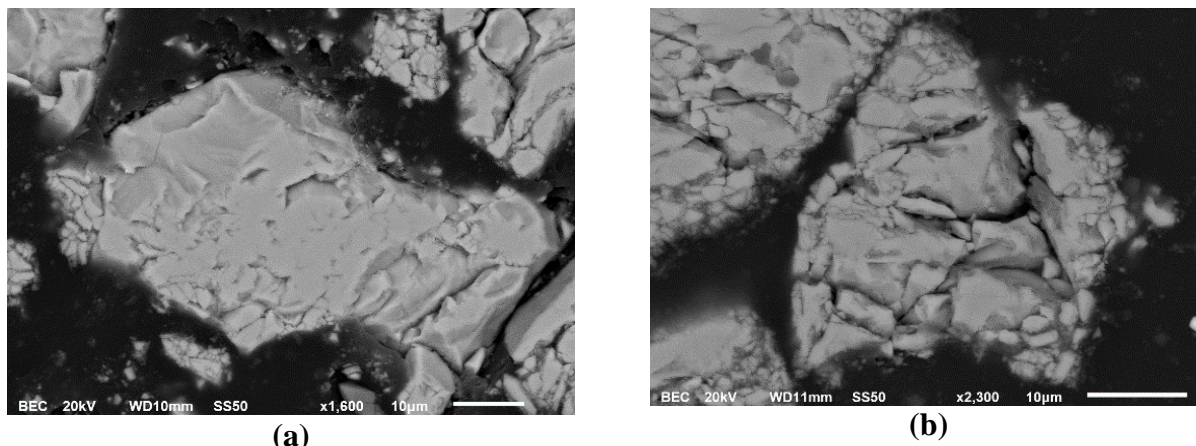


Figura 25. Fotomicrografías obtenidas por SEM correspondientes a los residuos sólidos de las pruebas de lixiviación: (a) 0.7 M H_2SO_4 (con 3% de cobre disuelto) y (b) 0.7 M H_2SO_4 y 1 M H_2O_2 (con 9% de cobre disuelto). Los residuos sólidos corresponden a un tiempo de lixiviación para la muestra con malla -100 +200.

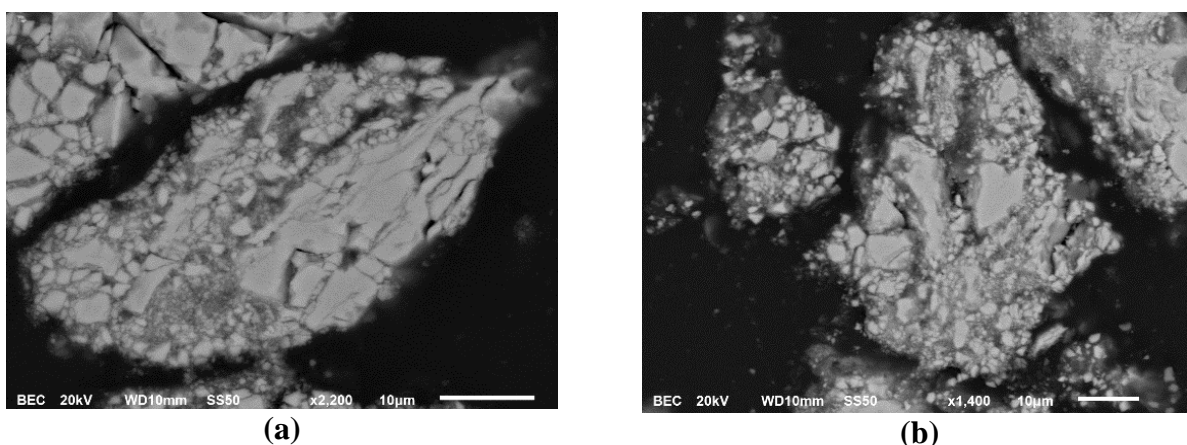


Figura 26. Fotomicrografías obtenidas por SEM correspondientes a los residuos sólidos de las pruebas de lixiviación: (a) 0.7 M H_2SO_4 , 1 M H_2O_2 y 3.5 M EG (con 16% cobre disuelto). (b) 0.007 M H_2SO_4 , 1 M H_2O_2 y 3.5 M EG (con 46% cobre disuelto). La muestra de residuo de lixiviación corresponde a la malla -100 +200.

Para el residuo sólido proveniente de la prueba de lixiviación con 0.007 M H_2SO_4 , 1.0 M H_2O_2 y 0.11 M EG, se encontró la formación de azufre elemental en la superficie de partícula (Figuras 27a y 27b) probablemente debido a que en estas condiciones experimentales no es posible oxidar todo el azufre elemental a sulfato. El azufre elemental que se observa en las Figuras 27a y 27b puede contribuir como una resistencia al transporte de peróxido de hidrógeno y productos de oxidación, pero es probable que no pasive la superficie de la calcopirita (Ammou-Chokroum et al., 1977; Hackl et al., 1995).

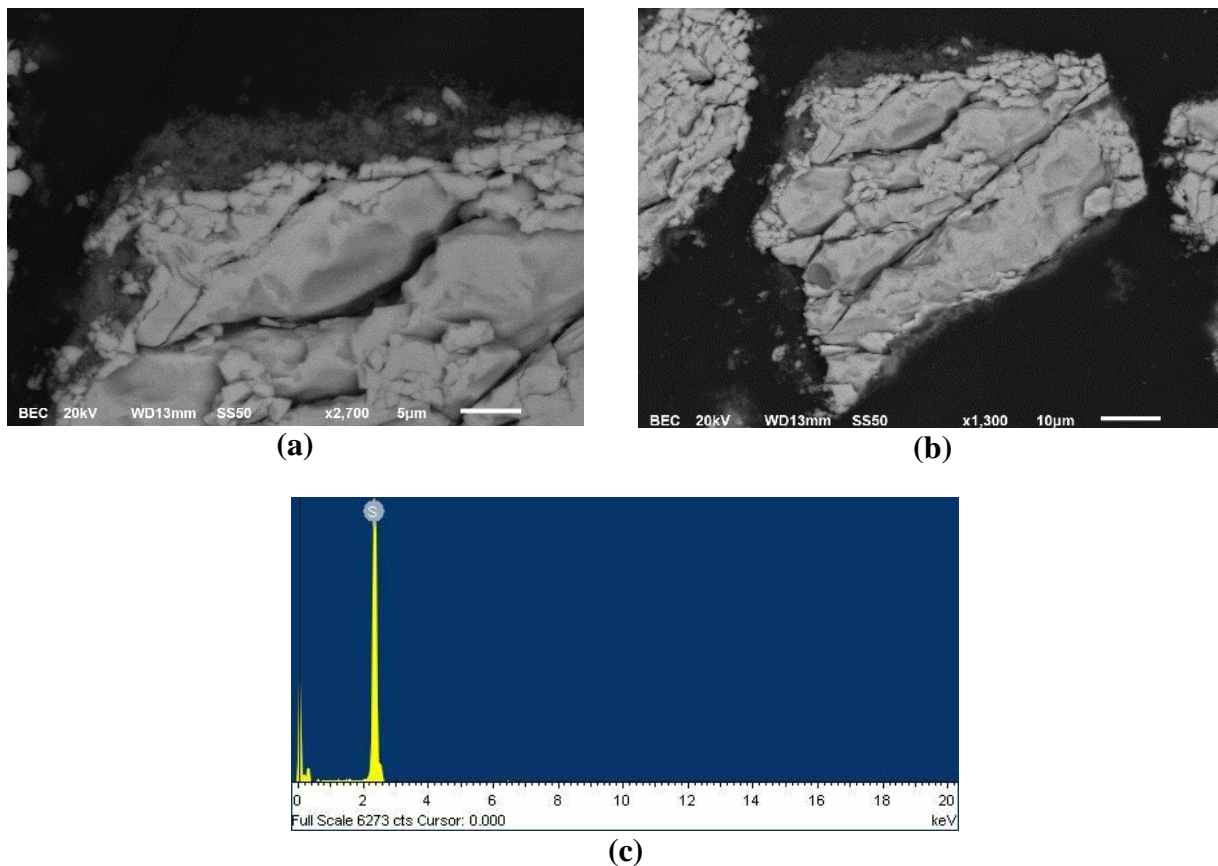


Figura 27. Fotomicrografías obtenidas por SEM correspondientes a los residuos sólidos de las pruebas de lixiviación: (a y b) 0.007 M H_2SO_4 , 1 M H_2O_2 y 0.11 M EG (con 44% de cobre disuelto). (c) Espectro de EDS correspondiente a la fase formada en el contorno de las partículas de calcopirita. La muestra de residuo de lixiviación corresponde a la malla -100 +200.

A partir de los resultados de SEM es posible comentar que en altas concentraciones de etilenglicol (3.5 M), independientemente de la concentración de ácido sulfúrico, es posible evitar que el azufre elemental se quede en la superficie de la calcopirita, probablemente porque parte de este azufre elemental se puede oxidar a sulfato dada la alta concentración de peróxido de hidrógeno que se mantiene en estas condiciones; mientras, otra parte del azufre elemental permanece suspendido en la solución de lixiviación (como se observó en las pruebas experimentales). En cambio, en bajas concentraciones de etilenglicol (0.11 M) y ácido sulfúrico (0.007 M) no es posible la oxidación total de azufre elemental a sulfato, quedando éste en la superficie de la calcopirita.

3.3.8 Estado de oxidación del hierro lixiviado

El estudio del efecto de la concentración de ácido sulfúrico y etilenglicol en la lixiviación de cobre y hierro ayudó a identificar que en bajas concentraciones de ácido y etilenglicol (0.007 M H_2SO_4 , 1 M H_2O_2 y 0.11 M EG) fue posible incrementar los porcentajes de lixiviación de cobre y hierro a expensas de la destrucción de peróxido de hidrógeno. Por otro lado, con elevadas concentraciones de ácido sulfúrico (0.7 M H_2SO_4 , 1M H_2O_2 y 3.5 M EG) se inhibió el papel catalítico del ion cúprico y la reacción tipo Fenton, obteniendo incrementos importantes en los porcentajes de lixiviación de cobre y hierro. Por lo anterior, se propuso cuantificar la concentración de ion ferroso en las condiciones experimentales antes mencionadas, para indagar sobre la ausencia de la reacción tipo Fenton (entre el ion ferroso y el peróxido de hidrógeno) en la solución de lixiviación con etilenglicol.

Los resultados obtenidos en la cuantificación del ion ferroso demostraron que, en la primera hora de lixiviación, en las condiciones experimentales de 0.007 M H_2SO_4 , 1 M H_2O_2 y 0.11 M EG (Figura 28a), el porcentaje de ion ferroso corresponde aproximadamente al 50% del hierro total disuelto. Después de dos horas de lixiviación, el ion ferroso aumentó su proporción en la solución con respecto al ion férrico, probablemente porque la velocidad de lixiviación de hierro (como ion ferroso) fue mayor que la velocidad de formación de radicales hidroxilo, que son responsables de la oxidación de ion ferroso a ion férrico.

Los resultados de lixiviación de hierro obtenido con 0.7 M H_2SO_4 , 1 M H_2O_2 y 3.5 M EG (Figura 28b) muestran que el porcentaje de ion ferroso corresponde a la totalidad del hierro disuelto. Estos resultados sugieren que el etilenglicol tiende a interactuar con el ion ferroso para inhibir la reacción tipo Fenton, sin descartar la formación de otra interacción con el ion cúprico para inhibir el papel catalítico de este ion. De no formarse esta interacción (análoga a un complejo) entre el ion ferroso y el etilenglicol, la reacción tipo Fenton se llevaría a cabo dado que están presentes los reactivos necesarios, el ion ferroso y el peróxido de hidrógeno.

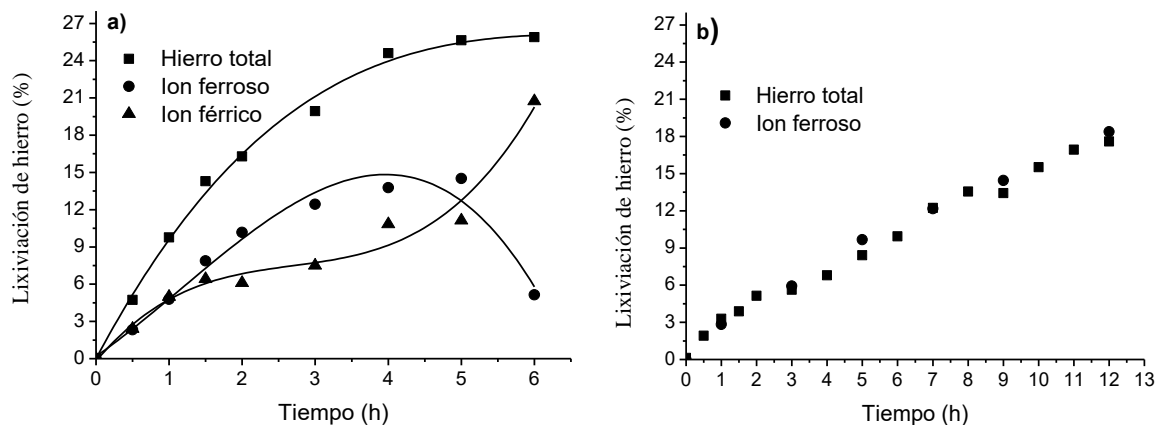


Figura 28. Porcentaje de lixiviación para hierro total, y su distribución en forma de ion ferroso y férrico, obtenido a las condiciones experimentales (a) 0.007M H₂SO₄, 1M H₂O₂ y 0.11M EG, y (b) 0.7M H₂SO₄, 1M H₂O₂ y 3.5M EG.

Con la finalidad de identificar el estado de oxidación para el cobre y hierro disuelto en la solución de lixiviación con 0.7 M H₂SO₄, 1 M H₂O₂ y 3.5 M EG, se preparó una solución estándar con 4 ppm de ion ferroso y 4 ppm de ion cúprico, agregando sulfato cúprico y sulfato ferroso en una matriz acuosa con 2.5 mL de 0.25% p/v Fenantrolina y 5 mL de acetato de sodio, aforando la solución a un volumen de 25mL, de tal manera que el pH varió en el intervalo de 3.5-4.8. De igual manera se preparó una solución aproximadamente 2 ppm de cobre y 2 ppm de hierro, a partir de un licor de lixiviación obtenido a 0.7 M H₂SO₄, 1 M H₂O₂ y 3.5 M EG.

La similitud para los espectros de Uv-vis correspondientes a la solución con 4 ppm de ion ferroso y 4 ppm de ion cúprico (Figura 29i), y la solución con 2 ppm de hierro y 2 ppm de cobre (Figura 29ii); confirman que, en la solución de lixiviación con 0.7 M H₂SO₄, 1 M H₂O₂ y 3.5 M EG, el hierro y el cobre lixiviado corresponden a iones ferroso y cúprico.

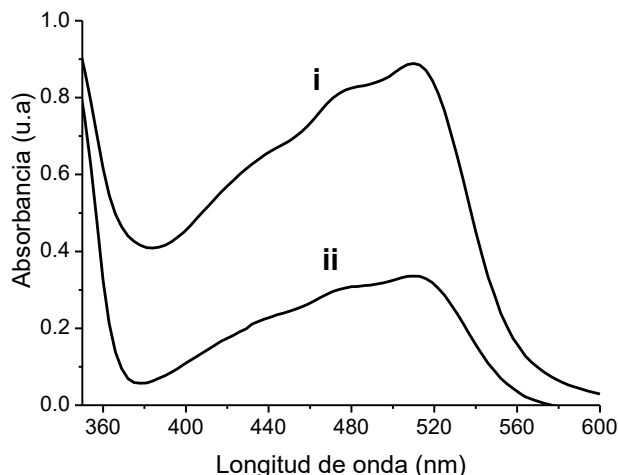


Figura 29. Espectros de Uv-vis correspondiente a (a) una solución con 4 ppm de ion ferroso y 4 ppm de ion cúprico y (ii) una solución con 2 ppm de hierro y 2 ppm de cobre preparada a partir del licor de lixiviación obtenido a 0.7M H₂SO₄ , 1M H₂O₂ y 3.5M EG.

3.3.9 Orden de reacción y energía de activación

La determinación del orden de reacción y la energía de activación se llevaron a cabo en la siguiente condición experimental: 0.7 M H₂SO₄ y 3.5 M EG, debido a que bajo estas condiciones de lixiviación se mantuvieron las concentraciones de peróxido de hidrógeno constantes en cada experimento, y fue posible inhibir la reacción tipo Fenton y el papel catalítico del ion cúprico.

En la Figura 30a se presentan un gráfico con los valores de la función correspondientes al modelo de partícula decreciente con control por reacción química (1-(1-X)^{1/3}). En esta gráfica (Figura 30a) se observa un aumento en las pendientes conforme se incrementa la concentración de peróxido de hidrógeno. Las pendientes *m* obtenidas en la Figura 30a se graficaron como función de la concentración de peróxido de hidrógeno, de acuerdo a la ecuación A24 (Apéndice A), obteniendo un valor unitario (Figura 30b) para el pseudo-orden de reacción, correspondiente a la velocidad de reacción superficial.

$$\ln(m) = -\ln\left(\frac{\rho_B \cdot R_0}{b k^n}\right) + n \cdot \ln(C_A) \quad (\text{Ec. A24})$$

A partir de la pendiente y ordenada al origen (obtenidas en el ajuste lineal) que se muestra en la Figura 30b y considerando los datos de la Tabla 3, se obtuvo un valor de 0.0081 m/h para la pseudo-constante (*k*ⁿ) de velocidad superficial. Por lo tanto, la expresión cinética para la lixiviación de calcopirita en el sistema ácido sulfúrico-peróxido de hidrógeno –

etilenglicol corresponde a la ecuación 29, donde C_A indica la concentración (mol/m^3) de peróxido de hidrógeno.

$$-r_A'' = 0.0081C_A \quad (\text{Ec.29})$$

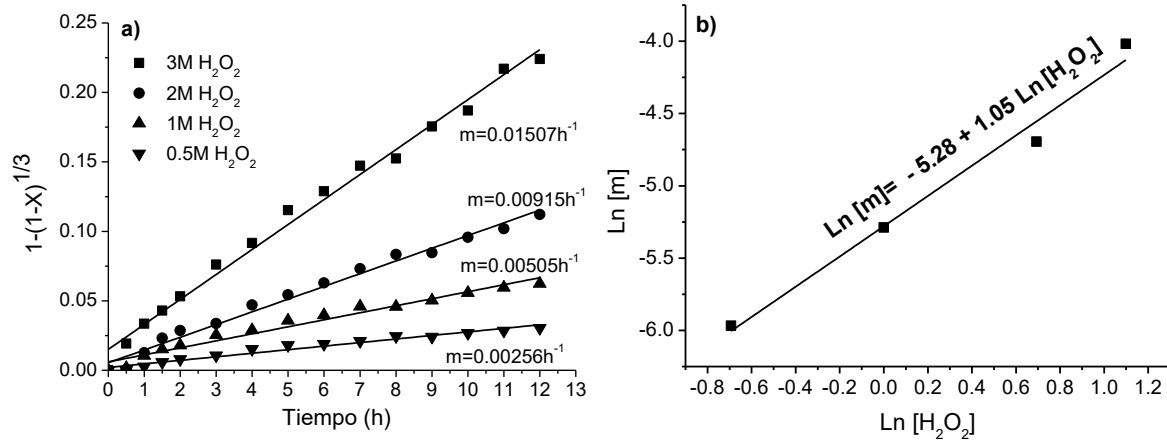


Figura 30. (a) Efecto de la concentración de peróxido de hidrógeno en la fracción reaccionada de calcopirita, considerando válido el modelo de partícula decreciente. (b) Ajuste lineal para la obtención del pseudo orden de reacción. $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.7\text{M}$ y $[\text{EG}] = 3.5\text{M}$.

Tabla 3. Variables presentes en el modelo de partícula decreciente para la estimación de la pseudo-constante de velocidad superficial.

Variable	Descripción.
ρ_B	14248 mol $\text{CuFeS}_2/\text{m}^3$. Calculado a partir de una densidad de 3.735 g/cm^3 para el concentrado mineral.
R_0	5.56×10^{-5} m. Diámetro promedio de partícula para la fracción -100 +200.
B	0.5. Coeficiente estequiométrico obtenido de la ecuación 28
n	1.05. Pendiente obtenida en el ajuste lineal de la Figura 30b.
$-\text{Ln}\left(\frac{\rho_B \cdot R_0}{bk''}\right)$	-5.28. Ordenada al origen obtenida en el ajuste lineal de la Figura 30b.

Para la obtención de la energía de activación se utilizaron las condiciones experimentales con 0.7 M H₂SO₄, 1 M H₂O₂ y 3.5M EG y se varió la temperatura en el intervalo de 10-50°C. Los resultados (Figura 31a) muestran que un aumento en la temperatura favorece la fracción reaccionada de calcopirita (1-(1-X)^{1/3}). Además, se observa que la fracción reaccionada de calcopirita se ajustó muy bien al modelo de partícula decreciente para las temperaturas de 10, 20 y 30°C.

Los perfiles de fracción reaccionada para calcopirita obtenidos a las temperaturas de 40 y 50°C se ajustaron al modelo de partícula decreciente únicamente a tiempos menores a cuatro horas. Este comportamiento se debe a la elevada descomposición de peróxido de hidrógeno por efecto de la temperatura (Adebayo et al., 2003; Solís y Lapidus, 2013; Agacayak et al., 2014). En este sentido, una temperatura alta en el proceso de lixiviación de cobre provoca la descomposición de peróxido de hidrógeno, y como resultado, la fracción reaccionada de calcopirita llega a un valor máximo, tal y como se observa en la Figura 31a para el intervalo de 4-12 horas a 40°C y 50°C, respectivamente.

A partir de la fracción reaccionada de calcopirita a las diferentes temperaturas (Figura 31a), se calcularon las pendientes (Figura 31b) correspondientes a 10, 20 y 30°C, necesarias para realizar el gráfico de tipo Arrhenius en la Figura 31c, que implica el ajuste lineal a la ecuación A26 (Apéndice A). A partir de este ajuste lineal se obtuvo una energía de activación de 66.5 kJ/mol. Este valor de energía de activación es mayor a 40 kJ/mol, confirmando que el proceso de lixiviación de cobre a partir de calcopirita está controlado por la reacción química.

$$\ln(m) = \ln\left(\frac{A_0 \cdot b \cdot C_A^n}{\rho_B \cdot R_0}\right) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (\text{Ec. A26})$$

El valor para la energía de 66.5 kJ/mol es similares al valor de 55.6 kJ/mol, reportado por Solís (2014) para un proceso de lixiviación de cobre en un sistema con ozono y sulfato de cobre. Además, el pseudo primer orden de reacción también fue obtenido por Mahajan et al. (2007), para un proceso de lixiviación de calcopirita con 0.25 M ácido sulfúrico, 0.26 M peróxido de hidrógeno y 0.11 M etilenglicol.

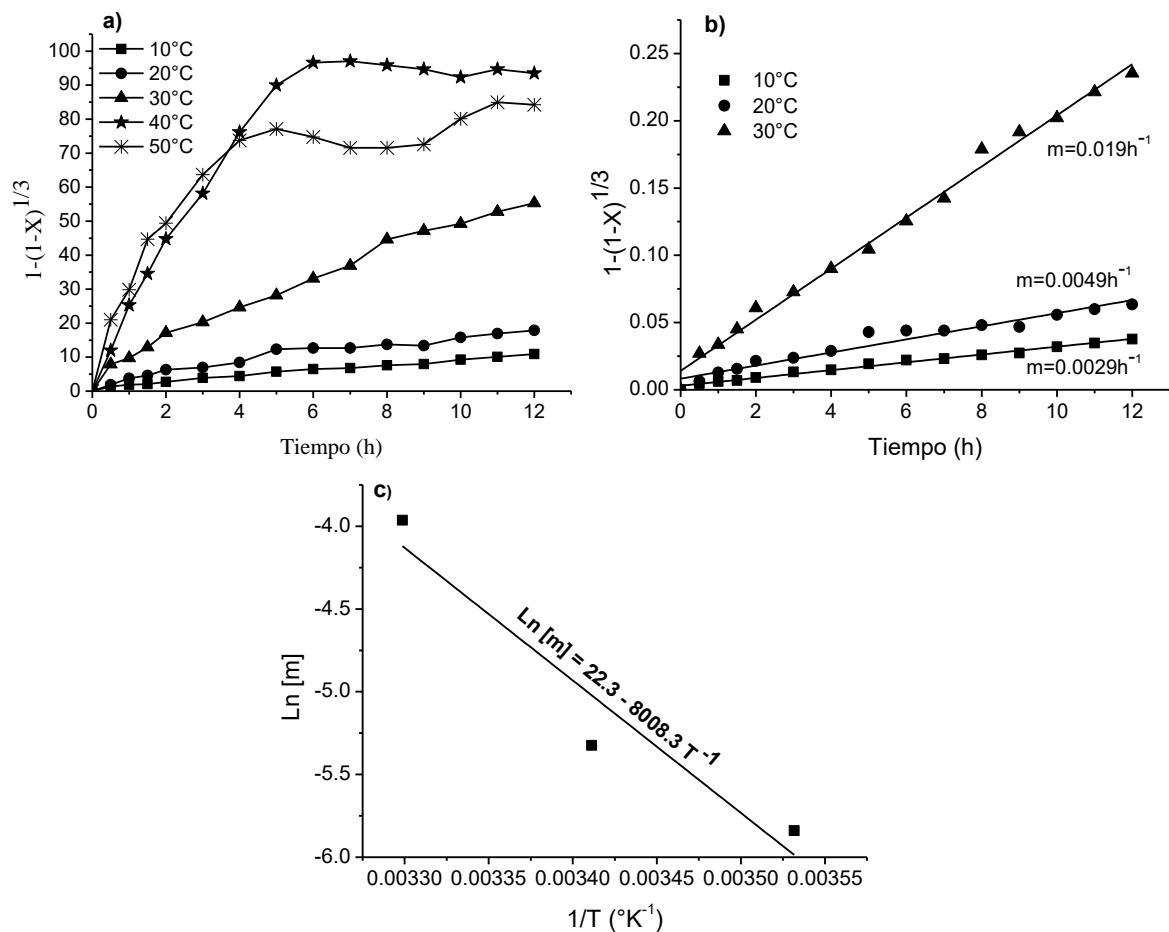


Figura 31. (a) Fracción reaccionada de calcopirita obtenida a partir del porcentaje de lixiviación de cobre a diferentes temperaturas. (b) Pendientes obtenidas a partir de la fraccionada de calcopirita a 10°C, 20°C y 30°C. (c) Ajuste lineal para la obtención de la energía de activación. $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.7 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ M}$ y $[\text{EG}] = 3.5 \text{ M}$.

Capítulo 4. Conclusiones y perspectivas

4.1 Conclusiones

- Desde un punto de vista electroquímico la presencia de etilenglicol no incrementó la electroactividad de la calcopirita, por lo que la mejora en el proceso de lixiviación se explicó a partir del comportamiento del peróxido de hidrógeno en la solución de lixiviación y su relación con la reacción tipo Fenton y el papel catalítico del ion cúprico.
- Las pruebas de lixiviación demostraron que, en ausencia de etilenglicol independiente de la concentración de ácido sulfúrico, la descomposición del peróxido de hidrógeno ocurrió como consecuencia de la formación de radicales hidroxilo.
- La concentración de ácido sulfúrico fue la variable más importante en cuanto a la estabilidad del peróxido de hidrógeno, dado que a bajas concentraciones para ácido sulfúrico (0.007 M) independiente de la concentración de etilenglicol, fue imposible inhibir la reacción tipo Fenton. En cambio, en altas concentraciones de ácido sulfúrico (0.7 M) , independiente de la concentración de etilenglicol, se logró inhibir tanto la reacción tipo Fenton como el papel promotor del ion cúprico.
- Bajas concentraciones de ácido sulfúrico permitieron la separación de hierro a través de la precipitación in situ de éste, beneficiando la purificación del licor resultante, aunque desde el punto de vista económico no resulta rentable por el alto consumo de peróxido de hidrógeno por mol de cobre lixiviado.
- Con altas concentraciones de etilenglicol, fue posible evitar la descomposición de peróxido de hidrógeno, favoreciendo de esta manera, que parte del azufre elemental se oxidara a ion sulfato y parte quedara suspendida en el licor de lixiviación.
- La lixiviación de cobre a partir de calcopirita se ajustó a un modelo de partícula decreciente con control por reacción química, bajo una cinética de pseudo-primer orden y una energía de activación de 66.5 kJ/mol.

- La temperatura tuvo un efecto positivo en la lixiviación de cobre en el intervalo de 10-30°C. Sin embargo, la lixiviación de cobre se afectó de manera negativa a las temperaturas de 40 y 50°C, debido a la descomposición de peróxido de hidrógeno por efecto térmico.

4.2 Perspectivas

- Extender este estudio a pruebas de lixiviación utilizando una mayor densidad de pulpa para evaluar la cantidad máxima de cobre que es posible procesar en soluciones acuosas con 0.7 M de ácido sulfúrico, 1 M de peróxido de hidrógeno y 3.5 M de etilenglicol.
- Aplicar la etapa de electrólisis directa al licor de lixiviación obtenido con 0.7 M de ácido sulfúrico, 1 M de peróxido de hidrógeno y 3.5 M de etilenglicol, para completar un proceso global de lixiviación-purificación-electro-obtención de cobre.
- Evaluar la descomposición de peróxido de hidrógeno con otros solventes orgánicos de tal manera que sea posible proponer un sustituto mejor para el etilenglicol.

4.3 Referencias bibliográficas

- Adebayo, A. O., Ipinmoroti, K. O., & Ajayi, O. O. (2003). Dissolution kinetics of chalcopyrite with hydrogen peroxide in sulphuric acid medium. *Chemical and biochemical engineering quarterly*, 17(3), 213-218.
- Agacayak, T., Aras, A., Aydogan, S., & Erdemoglu, M. (2014). Leaching of chalcopyrite concentrate in hydrogen peroxide solution. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 50(2), 657-666.
- Ammou-Chokroum, M., Cambazoglu, M., & Steinmetz, D. (1977). Oxidation menagee de la chalcopyrite en solution acide: Analyse cinetique des reactions: I. Modeles chimiques. *Bulletin de la Societe française de Mineralogie et de Cristallographie*, 100, 149-161.
- Antonijević, M. M., Dimitrijević, M., & Janković, Z. (1997). Leaching of pyrite with hydrogen peroxide in sulphuric acid. *Hydrometallurgy*, 46(1), 71-83.
- Antonijević, M. M., Janković, Z. D., & Dimitrijević, M. D. (2004). Kinetics of chalcopyrite dissolution by hydrogen peroxide in sulphuric acid. *Hydrometallurgy*, 71(3), 329-334.
- Arnold, S. M., Hickey, W. J., & Harris, R. F. (1995). Degradation of atrazine by Fenton's reagent: condition optimization and product quantification. *Environmental science & technology*, 29(8), 2083-2089.
- Barb, W. G., Baxendale, J. H., George, P., & Hargrave, K. R. (1951). Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part I.—The ferrous ion reaction. *Transactions of the Faraday Society*, 47, 462-500.
- Bravo, P. (2006). El panorama de la hidrometalurgia. *Revista Minería Chilena*, 303. Editec S.A. Publication via on-line (<http://www.mch.cl>). Santiago, Chile.
- Córdoba, E.M., Muñoz, J.A., Blázquez, M.L., González, F. & Ballester, A. (2008a), Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part I: General aspects, *Hydrometallurgy*, 93, 81-87.
- Córdoba, E.M., Muñoz, J.A., Blázquez, M.L., González, F. & Ballester, A. (2008b). Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part II: Effect of redox potential. *Hydrometallurgy*, 93, 88–96.
- Córdoba, E. M., Muñoz, J. A., Blázquez, M. L., González, F., & Ballester, A. (2008c). Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part III: Effect of redox potential on the silver-catalyzed process. *Hydrometallurgy*, 93(3), 97-105.

- Crundwell, F. K. (2014). The mechanism of dissolution of minerals in acidic and alkaline solutions: Part II Application of a new theory to silicates, aluminosilicates and quartz. *Hydrometallurgy*, 149, 265-275.
- Eary, L. E. (1985). Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by ferric ion in dilute sulfuric acid solutions. *Metallurgical Transactions B*, 16(2), 181-186.
- Fenton, H. J. H. (1894). LXXIII.—Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 65, 899-910.
- Fuentes-Áceituno, J.C., Lapidus-Lavine, G.T., Doyle, F.M. “A kinetic study of the electroassisted reduction of chalcopryrite”. *Hydrometallurgy* 92, 26-33, (2008).
- Gallard, H., de Laat, J., & Legube, B. (1998). Effect of pH on the oxidation rate of organic compounds by Fe-II/H₂O₂. Mechanisms and simulation. *New Journal of chemistry*, 22(3), 263-268.
- Garrels, R. M., Christ, C. L., Solutions, M., & Equilibria, H. (1965). Row. New York, 46.
- Hackl, R. P., Dreisinger, D. B., Peters, L., & King, J. A. (1995). Passivation of chalcopryrite during oxidative leaching in sulfate media. *Hydrometallurgy*, 39(1-3), 25-48.
- Hall, S. R., & Stewart, J. M. (1973). The crystal structure refinement of chalcopryrite, CuFeS₂. *Acta Crystallographica Section B*, 29(3), 579-585.
- Herbst, J. A. (1979). Rate processes in multiparticle metallurgical systems. In *Rate processes of extractive metallurgy* (pp. 53-112). Springer, Boston, MA.
- Jacobsen, F., Holcman, J., & Sehested, K. (1998). Reactions of the ferryl ion with some compounds found in cloud water. *International journal of chemical kinetics*, 30(3), 215-221.
- Kremer, M. L. (1962). The promoting effect of cupric ions on the ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. *Journal of Catalysis*, 1(4), 351-355.
- Kremer, M. L. (2006). Promotion of the Fenton reaction by Cu²⁺ ions: Evidence for intermediates. *International journal of chemical kinetics*, 38(12), 725-736.
- Levenspiel O. (1972). *Chemical Reaction Engineering*. 2nd ed. Wiley. New York, NY, pp.556-586. (Chapter 25).
- 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 chalcopryrite. *Advances in colloid and interface science*, 197, 1-32.
- Lin, H. K., & Luong, H. V. (2004). Column leaching for simulating heap and in-situ soil remediation with metallic Fenton reaction. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 3(01), 33.

- Mahajan, V., Misra, M., Zhong, K., & Fuerstenau, M. C. (2007). Enhanced leaching of copper from chalcopyrite in hydrogen peroxide–glycol system. *Minerals engineering*, 20(7), 670-674.
- McGinnis, B. D., Adams, V. D., & Middlebrooks, E. J. (2000). Degradation of ethylene glycol in photo Fenton systems. *Water Research*, 34(8), 2346-2354.
- Mwebi, N. O. (2005). *Fenton & Fenton-like Reactions: The Nature of Oxidizing Intermediates Involved* (Doctoral dissertation).
- Nava, D., & González, I. (2006). Electrochemical characterization of chemical species formed during the electrochemical treatment of chalcopyrite in sulfuric acid. *Electrochimica Acta*, 51(25), 5295-5303.
- Neyens, E., & Baeyens, J. (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous materials*, 98(1-3), 33-50.
- Nikiforov, K. G. (1999). Magnetically ordered multinary semiconductors. *Progress in crystal growth and characterization of materials*, 39(1-4), 1-104.
- Olubambi, P. A., & Potgieter, J. H. (2009). Investigations on the mechanisms of sulfuric acid leaching of chalcopyrite in the presence of hydrogen peroxide. *Mineral Processing & Extractive Metallurgy Review*, 30(4), 327-345.
- Pestovsky, O., & Bakac, A. (2006). Aqueous ferryl (IV) ion: Kinetics of oxygen atom transfer to substrates and oxo exchange with solvent water. *Inorganic chemistry*, 45(2), 814-820.
- Pham, A. L. T., Doyle, F. M., & Sedlak, D. L. (2012). Kinetics and efficiency of H₂O₂ activation by iron-containing minerals and aquifer materials. *Water research*, 46(19), 6454-6462.
- Rivadeneira, J., 2006. Introduction. Mining innovation in Latin America Report. Publication via on-line (<http://www.mininginnovation.cl/content.htm>). Santiago, Chile, pp. 6–7.
- Ruiz-Sánchez, Á., & Lapidus, G. T. (2017). Study of chalcopyrite leaching from a copper concentrate with hydrogen peroxide in aqueous ethylene glycol media. *Hydrometallurgy*, 169, 192-200.
- Salgado, P., Melin, V., Contreras, D., Moreno, Y., & Mansilla, H. D. (2013). Fenton reaction driven by iron ligands. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 58(4), 2096-2101.
- Satoh, A. Y., Trosko, J. E., & Masten, S. J. (2007). Methylene blue dye test for rapid qualitative detection of hydroxyl radicals formed in a Fenton's reaction aqueous solution. *Environmental science & technology*, 41(8), 2881-2887.

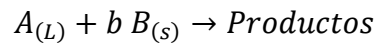
- Solís-Marcial, O. J., & Lapidus, G. T. (2012). Leaching of Chalcopyrite Concentrate with Organic Ligand Compounds. In TT Chen Honorary Symposium on Hydrometallurgy, Electrometallurgy and Materials Characterization (pp. 605-612). John Wiley & Sons, Inc..
- Solís-Marcial, O. J., & Lapidus, G. T. (2013). Improvement of chalcopyrite dissolution in acid media using polar organic solvents. *Hydrometallurgy*, 131, 120-126.
- Solís-Marcial, O. J., & Lapidus, G. T. (2014). Chalcopyrite leaching in alcoholic acid media. *Hydrometallurgy*, 147, 54-58.
- Torma, A. E. (1991). Electrochemistry of a semiconductor chalcopyrite concentrate leaching by *Thiobacillus ferrooxidans* (No. EGG-M-91059; CONF-9108111--2). EG and G Idaho, Inc., Idaho Falls, ID (United States).
- Venkatadri, R., & Peters, R. W. (1993). Chemical oxidation technologies: ultraviolet light/hydrogen peroxide, Fenton's reagent, and titanium dioxide-assisted photocatalysis. *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, 10(2), 107-149.
- Warren, G. W., Sohn, H. J., Wadsworth, M. E., & Wang, T. G. (1985). The effect of electrolyte composition on the cathodic reduction of CuFeS_2 . *Hydrometallurgy*, 14(2), 133-149.
- Yoon, J., Lee, Y., & Kim, S. (2000). Investigation of the reaction pathway of OH radicals produced by Fenton oxidation in the conditions of wastewater treatment. *Water science and technology: a journal of the International Association on Water Pollution Research*, 44(5),15-2.

Apéndices

Apéndice A. Modelo de partícula decreciente

La Figura A1 muestra un esquema del modelo de partícula decreciente, el cual es válido bajo las siguientes consideraciones:

- Transferencia de masa del reactivo A, a través de la película de líquido estancada hasta la superficie del sólido B.
- Reacción sobre la superficie entre el reactivo A y el sólido.



- Transferencia de masa de los productos de reacción desde la superficie de reacción a través de la película de líquido estancada, hasta el seno del líquido.
- En el material no reaccionado se mantiene la distribución uniforme de B.
- No hay formación de ceniza (inertes) alrededor del sólido y por ello, no hay resistencia alguna al transporte de especies.
- La partícula sólida mantiene una geometría esférica.

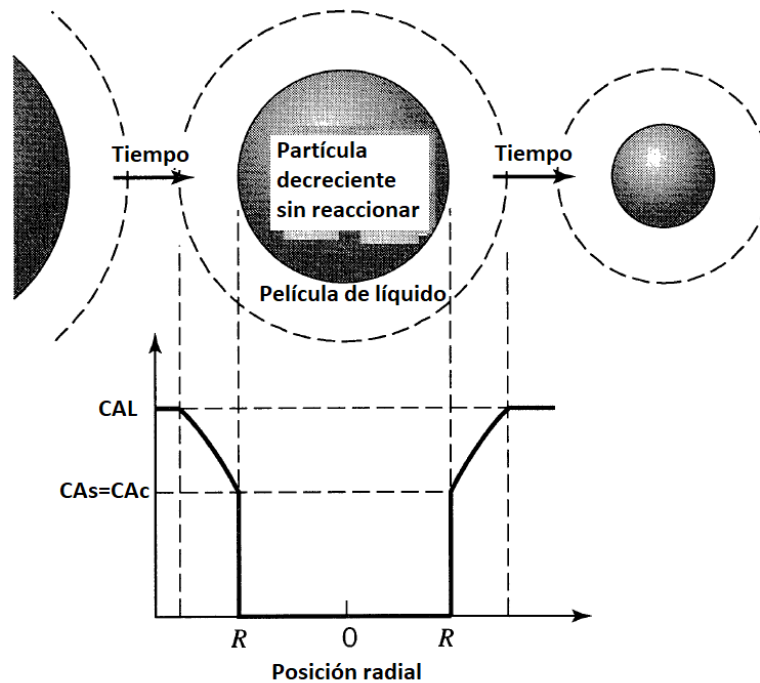


Figura A 1. Representación de una partícula de mineral en el seno de un licor de lixiviación con control por transferencia de masa externa. Adaptado de Levenspiel (1972).

Etapa controlante: transferencia de masa externa

Si la etapa controlante del proceso es la transferencia de masa externa de la especie A, a través de la película de líquido estancada. El flux molar para A y B se puede escribir como se indica en la ecuación A1.

$$-\frac{1}{b} \frac{1}{S_{ext}} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{1}{S_{ext}} \frac{dN_A}{dt} = k_L (C_{AL} - C_{AS}) \quad (\text{Ec. A1})$$

Donde k_L es la constante de transferencia de masa, S_{ext} corresponde al área externa de la partícula, C_{AL} es la concentración de A en el seno del fluido, C_{AS} es la concentración de A en la superficie de la partícula y b corresponde al coeficiente estequiométrico.

Para relacionar el consumo de los moles de A es necesario el planteamiento del número de moles de B para una partícula de radio inicial R_0 que ha reaccionado hasta obtener un radio r_c .

$$N_B = \rho_B V \quad (\text{Ec. A2})$$

Por lo tanto, el consumo de los moles de B está dado por:

$$\frac{dN_B}{dt} = \rho_B 4\pi r_c^2 \frac{dr_c}{dt} \quad (\text{Ec. A3})$$

Sustituyendo la ecuación A3 en la ecuación A1, se puede obtener la ecuación A4.

$$-\rho_B 4\pi r_c^2 \frac{dr_c}{dt} = S_{ext} b \cdot k_L (C_{AL} - C_{AS}) \quad (\text{Ec. A4})$$

El área externa de una partícula sin reaccionar con radio r_c se puede escribir en términos de la ecuación A5.

$$S_{ext} = 4\pi r_c^2 \quad (\text{Ec. A5})$$

Sustituyendo la ecuación 5 y simplificado la ecuación A4, se obtiene la ecuación A6.

$$-\rho_B \cdot \frac{dr_c}{dt} = b \cdot k_L (C_{AL} - C_{AS}) \quad (\text{Ec. A6})$$

A bajos números de Re para partículas esféricas muy pequeñas se puede aproximar el número de Sherwood (Sh), donde d_p es el diámetro de la partícula decreciente (aproximadamente 2 veces r_c) y \mathcal{D} es el coeficiente de difusión de la fase A.

$$Sh = \frac{k_L d_p}{\mathcal{D}} = 2 \quad (\text{Ec. A7})$$

Por lo tanto:

$$k_L = \frac{\mathcal{D}}{r_c} \quad (\text{Ec. A8})$$

Sustituyendo k_L y considerando que $C_{A_s} = 0$, se obtiene la ecuación A9.

$$-\rho_B \cdot \frac{dr_c}{dt} = b \cdot \frac{\mathcal{D}}{r_c} C_{A_L} \quad (\text{Ec. A9})$$

La integración de la ecuación A10 con respecto con respecto a r_c y t, permite obtener A11.

$$\int_{R_0}^{r_c} r_c dr_c = -\frac{b}{\rho_B} \cdot \mathcal{D} \int_0^t C_{A_L} dt \quad (\text{Ec. A10})$$

$$\frac{1}{2} \left(1 - \frac{r_c^2}{R_0^2}\right) R_0^2 = \frac{b}{\rho_B} \cdot \mathcal{D} C_{A_L} t \quad (\text{Ec. A11})$$

La razón r_c/R_0 se puede relacionar con el grado de conversión X_B para la fase B, es decir, la fracción de B que ha sido lixiviada (ecuación A12).

$$1 - X_B = \frac{\left(\frac{4\pi r_c^3}{3}\right) \text{volumen de la partícula decreciente}}{\frac{4\pi R_0^3}{3} \text{volumen inicial de la partícula}} = \left(\frac{r_c}{R_0}\right)^3 \quad (\text{Ec. A12})$$

Las ecuaciones A11 y A12 permiten obtener la ecuación A13, donde $\frac{\rho_B \cdot R_0^2}{2\mathcal{D} \cdot C_{A_L} b}$ representa el tiempo necesario para una conversión completa para B.

$$\left[1 - (1 - X_B)^{2/3}\right] = \frac{2\mathcal{D} \cdot C_{A_L} b}{\rho_B \cdot R_0^2} t \quad (\text{Ec. A13})$$

Etapas controlantes: Reacción química

Si la etapa controlante del proceso es la reacción química en la superficie de la partícula, entonces el flux molar para A y B se puede escribir como se indica en la ecuación A14.

$$-\frac{1}{b} \frac{1}{S_{ext}} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{1}{S_{ext}} \frac{dN_A}{dt} \quad (\text{Ec. A14})$$

La ley de velocidad desaparición de A está dada por la ecuación A15, donde S_{ext} es el área externa superficial de la partícula y k'' es la constante cinética de primer orden para la reacción superficial.

$$-\frac{1}{S_{ext}} \frac{dN_A}{dt} = k'' C_{A_s} \quad (\text{Ec. A15})$$

Debido a que no existen resistencia externa, la concentración para A en la superficie (C_A_s) es igual a la concentración de A en el seno de la solución de lixiviación (C_{A_L}).

Sustituyendo la ecuación A15 en A14 se obtiene la ecuación A16 correspondiente a la rapidez de desaparición de B.

$$-\frac{dN_B}{dt} = S_{ext} b k^n C_{A_L} \quad (\text{Ec. A16})$$

Sustituyendo la ecuación A3 y A5 se puede obtener la ecuación A17, que se puede integrar con respecto a r_c y el tiempo t , obtenido la ecuación A18.

$$\int_{R_0}^{r_c} dr_c = -\frac{b k^n C_{A_L}}{\rho_B} \int_0^t dt \quad (\text{Ec. A17})$$

$$(r_c - R_0) = -\frac{b k^n C_{A_L}}{\rho_B \cdot R_0} t \quad (\text{Ec. A18})$$

Sustituyendo la ecuación A12 se puede obtener la ecuación A19, donde el termino $\frac{\rho_B \cdot R_0}{b k^n C_{A_L}}$ representa el tiempo necesario para una conversión completa para B.

$$\left[1 - (1 - X_B)^{1/3}\right] = \frac{b k^n C_{A_L}}{\rho_B \cdot R_0} t \quad (\text{Ec. A19})$$

Relación entre la resistencia de control por reacción química, el orden de reacción y la energía de activación

El planteamiento del modelo de partícula decreciente considera una reacción superficial de primer orden para A, sin embargo, ésta puede tener un orden diferente. Por lo tanto, es posible escribir la expresión matemática para el modelo de partícula decreciente bajo control por reacción (Ecuación A20), donde n es el orden de la reacción.

$$\left[1 - (1 - X_B)^{1/3}\right] = \frac{b k^n C_A^n}{\rho_B \cdot R_0} t \quad (\text{Ec. A20})$$

En la ecuación A20 el término $\frac{b k^n C_A^n}{\rho_B \cdot R_0}$ representa la pendiente (m) de una gráfica $\left[1 - (1 - X_B)^{1/3}\right]$ vs t .

La velocidad superficial para A se puede escribir como: $-r_A^n = k^n C_A^n$, que combinada con la ecuación A21, se puede obtener la ecuación A22.

$$m = \frac{bk''C_A^n}{\rho_B \cdot R_0} \quad (\text{Ec. A21})$$

$$-r_A'' = \frac{\rho_B \cdot R_0 \cdot m}{b} \quad (\text{Ec. A22})$$

Por lo tanto, la ley de velocidad para A se puede expresar a partir de la ecuación A23, misma que puede expresarse en forma lineal (Ecuación A24) para obtener el orden de reacción a partir de una modelo de partícula decreciente considerado control por reacción química.

$$-r_A'' = \frac{\rho_B \cdot R_0 \cdot m}{b} = k'' C_A^n \quad (\text{Ec. A23})$$

$$\text{Ln}(m) = -\text{Ln}\left(\frac{\rho_B \cdot R_0}{bk''}\right) + n \cdot \text{Ln}(C_A) \quad (\text{Ec. A24})$$

A partir de la ecuación de Arrhenius (A25) se puede obtener la ecuación 26 para la obtención de la energía de activación (E_a), donde A_0 es el factor de frecuencia o preexponencial.

$$k'' = A_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{Ec. A25})$$

$$\text{Ln}(m) = \ln\left(\frac{A_0 \cdot b \cdot C_A^n}{\rho_B \cdot R_0}\right) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (\text{Ec. A26})$$

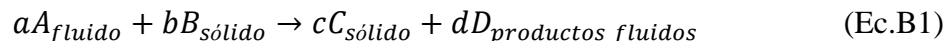
Por lo tanto, las ecuaciones A24 y A26, permiten estimar el orden de reacción a partir de la pendiente obtenida en pruebas experimentales a una temperatura fija y diferentes concentraciones del agente oxidante (Componente A), considerando control por reacción química. Y también es posible obtener la energía de activación, a partir de las pendientes obtenidas a diferentes temperaturas manteniendo una concentración fija para A.

Apéndice B. Interacción partícula-fluido

Un sistema multipartícula consiste en un conjunto de partículas que constituyen la fase dispersa y el medio ambiente que rodea a las partículas constituye la fase continua en un reactor. En este sentido, los conglomerados particulados que se encuentran en metalurgia extractiva son de naturaleza polidispersa; por ejemplo, las partículas en proceso poseen una amplia distribución de partículas, tales como tamaño y composición mineralógica, lo cual contribuye al comportamiento global del sistema. Por lo tanto, es muy importante una caracterización adecuada de las partículas. Esta caracterización involucra la identificación de aquellas propiedades de las partículas, que son importantes para el sistema específico de interés y subsecuentemente la medición experimental de estas propiedades en partículas individuales. En algunos casos las propiedades consideradas son aquellas que sufren cambios en el proceso de interés, por ejemplo, el tamaño de partícula, la composición mineralógica, el área superficial, forma, etc.

La naturaleza de la interacción entre partículas y la fase fluida con la cual reaccionan, es muy importante. En este sentido, en una suspensión diluida las partículas “ven” en su superficie una concentración de la fase fluida que no cambia significativamente con el grado de avance de la reacción. En cambio, en las suspensiones concentradas, el número de moles de reactivo consumido de la fase fluida por las partículas que reaccionan puede ser lo bastante grande como para reducir notablemente la fuerza directora de la concentración en una reacción.

El grado en el cual una reacción (ecuación B1) se frena como consecuencia de esta interacción puede ser caracterizado por un parámetro adimensional η (ecuación B2).



$$\eta = \left(\frac{b}{a}\right) = \left(\frac{b}{a}\right) \frac{n_{A_0}}{n_{B_0}} \quad (\text{Ec.B2})$$

El factor η físicamente representa el número de moles de B que pueden ser convertidos por la cantidad de A presente inicialmente dividida por el número real de moles de B presentes inicialmente. Donde n_{A_0} y n_{B_0} representan las moles iniciales del reactivo A y B, respectivamente. Valores grandes para η son equivalentes a suspensiones diluidas y valores pequeños a soluciones concentradas. Lo anterior se puede observar en la Figura B1,

en donde además se puede observar que la cinética inicial de reacción es la misma en todos los casos puesto que para todas las partículas existe la misma concentración inicial de reactivo, sin embargo, se demuestra en estas gráficas que la interacción de las partículas con la fase fluida no puede ignorarse en valores pequeños para η , particularmente a conversiones elevadas (Herbst, 1979).

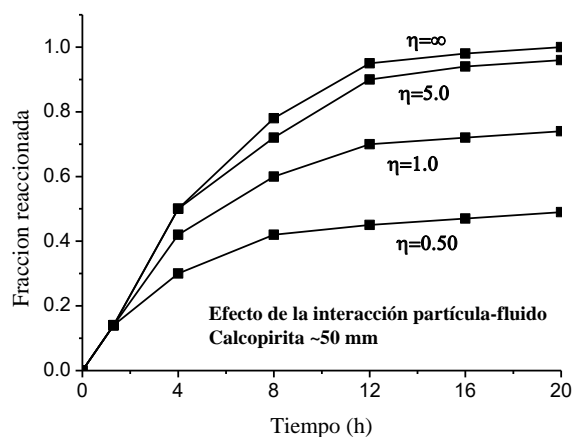


Figura B 1. Efecto de las interacciones partícula fluido sobre la lixiviación intermitente de calcopirita, $\eta \rightarrow \infty$ corresponden a suspensiones diluidas y $\eta \rightarrow 0$ a suspensiones concentradas (Herbst, 1979).

Los valores de η están directamente relacionados con la estequiometría de la reacción de disolución de la fase B, así como de las concentraciones iniciales de la fase A. Para tener una idea acerca de los valores de η utilizado en algunos sistemas de lixiviación de cobre a partir de calcopirita, se hicieron estimaciones para este parámetro considerando la estequiometría de la ecuación B3. La Tabla B1 indica que, bajo esta consideración, los estudios citados han considerado trabajar con suspensiones diluidas.

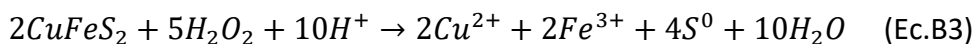


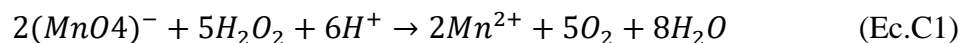
Tabla B 1. Valores de η utilizados en diferentes estudios de lixiviación de cobre a partir de calcopirita.

Autor	η
Agacayak et al. (2014)	169.5
Solís y Lapidus (2013)	17.5
Mahajan et al. (2007)	14.7
Solís y Lapidus (2013)	3.36

Por lo anterior, en este trabajo se propone estudiar la lixiviación de cobre en una suspensión diluidas (3.75 g/L, $\eta = 30$) de tal manera que la fuerza directora de la concentración de peróxido de hidrógeno no se afecte de manera importante.

Apéndice C. Valoración de peróxido de hidrógeno con permanganato de potasio

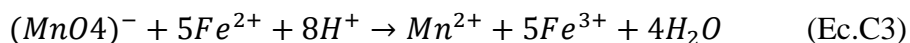
El permanganato de potasio reacciona con el peróxido de hidrógeno de acuerdo con la reacción que se muestra en la ecuación C1. Esta reacción se utiliza para la cuantificación de la concentración de peróxido de hidrógeno a partir de su valoración con una solución estándar de permanganato de potasio (valorada previamente con oxalato de sodio).



En un matraz aforado de 100 mL se agrega una alícuota de muestra problema ($V_{muestra}$) y 10 mL de solución acuosa 4.5 M H_2SO_4 . A esta solución acuosa se agregan 25 mL de agua desionizada y se comienza la valoración con una solución de permanganato de potasio conocida [$KMnO_4$], contenida en una bureta color ámbar para evitar su descomposición con la luz. El volumen consumido de solución acuosa de permanganato de potasio ($V_{consumido}$) se registra hasta la obtención de un vire color rosa tenue. La concentración molar de peróxido de hidrógeno se estima a partir de la ecuación C2.

$$[H_2O_2] = \frac{5 V_{consumido}}{2 V_{muestra}} * [KMnO_4] \quad (Ec.C2)$$

Una de las desventajas para la valoración de peróxido de hidrógeno es la presencia de iones metálicos, en particular el ion ferroso, debido a que durante la valoración de peróxido de hidrógeno también puede ocurrir la reacción química que se muestra en la ecuación C3. Desde luego, esto implica una situación hipotética debido a que el peróxido de hidrógeno podría reaccionar primeramente con el ion ferroso.



A partir de cálculos estequiométricos para las ecuaciones C1 y C3, se puede demostrar que 1mg de Fe^{2+} consume aproximadamente 0.90mL de una solución acuosa 0.004M $KMnO_4$, y que 1 mg de H_2O_2 consume 2.95 mL de la misma solución.

En la lixiviación de cobre a partir de la calcopirita, el hierro proveniente de la calcopirita puede pasar a formar parte de la solución acuosa en forma de ion férrico o ion ferroso. En este sentido, es necesario ajustar la alícuota a tomar, pues de lixivarse todo el hierro presente en la densidad de pulpa en forma de ion ferroso, éste puede afectar la determinación de la concentración de peróxido de hidrógeno. Por lo tanto, a partir de la

densidad de pulpa 3.75 g/L se encontró que 0.20 mL de muestra es adecuado para la determinación de peróxido de hidrógeno sin interferencia por parte de ion ferroso proveniente de la lixiviación.

Apéndice D. Análisis cualitativo de radicales hidroxilo

Una técnica cualitativa para identificar *radicales hidroxilo* durante la lixiviación del mineral consiste en adsorber *Azul de metileno* sobre tiras de papel filtro. Esta técnica resulta económica en comparación con otras técnicas tales como: cromatografía de líquidos de alta eficiencia (HPLC, por sus siglas en inglés: high performance liquid chromatography) o cromatografía en papel con ácido benzoico.

La adsorción de Azul de Metileno sobre el papel filtro se realizó de la siguiente manera: Tiras de papel filtro (Fisher Scientific) con dimensiones 2 cm x 6 cm, se marcaron en la parte central con tinta permanente. Las tiras se colocaron en forma vertical en una solución acuosa (en agua desionizada) 1mM de azul de metileno, de tal manera que sólo un extremo hizo contacto con la solución. El azul de metileno subió hasta la línea marcada, en forma análoga a la cromatografía en papel. Las tiras de papel se secaron durante 24 horas en una campana de convección forzada en ausencia de luz. Además, las tiras de papel con azul de metileno se guardaron en un recipiente cerrado para ser utilizadas en la identificación de los radicales hidroxilo (Satoh et al., 2007).

La identificación de radicales hidroxilos se realizó de la siguiente manera: Alícuotas de 40µL provenientes de las pruebas experimentales de lixiviación, se depositaron sobre una tira de papel exactamente en la zona donde se ubica el azul de metileno. Inmediatamente la tira de papel se trasladó a una zona sin presencia de luz y se dejó reaccionar por 20 minutos. Finalmente, se analizó la coloración del papel. Una decoloración en el papel indica la existencia de radicales hidroxilo (Satoh et al., 2007), debido a que estos reaccionan con el Azul de metileno adsorbido en el papel, para formar un ion hidróxido y un radical de azul de metileno.

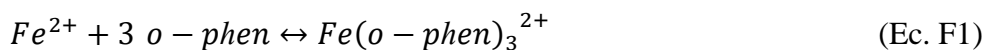
Apéndice E. Análisis cuantitativo de ácido sulfúrico

En un matraz Erlenmeyer de 125 mL se agregaron 50 mL de agua desionizada, 1 mL de la solución de lixiviación (V_{muestra}) y gotas de Fenolftaleína (1% p/v en etanol). La solución acuosa se valoró con una solución estándar 0.1 M NaOH ($[NaOH]$) estandarizada con Biftalato de Potasio, hasta la obtención de una coloración rosa tenue ($V_{\text{consumido}}$). La concentración de ácido sulfúrico en el licor de lixiviación se estimó a partir de la ecuación E1.

$$[H_2SO_4] = \frac{V_{\text{consumido}}}{V_{\text{muestra}}} [NaOH] \quad (\text{Ec.E1})$$

Apéndice F. Análisis cuantitativo de ion ferroso

La 1,10-Fenantrolina (O-phen) es un compuesto orgánico heterocíclico que reacciona con níquel, rutenio, hierro y plata para formar fuertes colorantes. Esta propiedad la convierte en un candidato ideal para la propuesta de un método sensible en la determinación de iones metálicos en solución acuosa. Por ejemplo, la Fenantrolina reacciona (ecuación F1) con el ion ferroso para producir un complejo rojo de color intenso.



El color de este complejo es independiente del pH en el intervalo de 2 a 9, y es estable por largos periodos de tiempo. Las soluciones acuosas de este complejo se ajustan a la ley de Beer con un coeficiente de absortividad molar de 11.1 mol/L-cm a una longitud de máxima absorbancia $\lambda=510$ nm.

Para el análisis de la concentración de ion ferroso durante el proceso de lixiviación se utilizó la siguiente metodología: En un matraz aforado se preparó 100 mL de una solución patrón de 100 ppm de ion ferroso en forma de sulfato amoniacal $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (antes de aforar esta solución se agregaron 1.5 mL de ácido sulfúrico concentrado). Además, se prepararon 100 mL de solución acuosa de 2 M acetato de sodio y 100 mL de solución de 0.25%p/v fenantrolina (debido a su baja solubilidad fue necesario calentar durante 30 minutos). También se preparó un volumen de 200 mL de una solución idéntica a la utilizada en la prueba de lixiviación para tomarse como solución de referencia o el blanco.

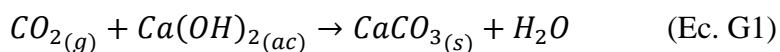
Una vez preparadas las soluciones acuosas antes mencionadas, con mucho cuidado, se prepararon soluciones (en un matraz aforado de 25 mL) patrón de ion ferroso a una concentración de: 0, 0.5, 1, 2, 3, 4, 8, 10 y 12 ppm. Antes de aforar con agua desionizada, se adicionaron 0.5 mL de solución base, 2.5 mL de 0.25%p/v Fenantrolina y 5 mL de acetato de sodio, de tal manera que la solución aforada tenga un pH en el intervalo de 3.5-4.8.

Las muestras de lixiviación se prepararon de manera idéntica con la diferencia que el patrón de ion ferroso fue sustituido por 0.25 mL de solución filtrada proveniente de una prueba de lixiviación.

Los espectros se obtuvieron en un espectrofotómetro Varian Cary5000 en un intervalo de longitud de onda $\lambda = 200 - 600nm$. La concentración de ion ferroso para las muestras de lixiviación se determinó a partir de la interpolación de una curva de calibración construida a partir de la absorbancia a $\lambda=510$ nm y la concentración de soluciones patrón de ion ferroso.

Apéndice G. Determinación cualitativa de la mineralización de etilenglicol

Los radicales hidroxilo que se forman en los medios de lixiviación con compuestos orgánicos pueden mineralizar estos compuestos orgánicos hasta la formación de dióxido de carbono. Un ejemplo de este proceso es la mineralización de etilenglicol en una reacción foto-Fenton, en donde el etilenglicol se oxida completamente a dióxido de carbono pasando por los siguientes intermediarios orgánicos : glicolaldehído, ácido glicol, ácido glioxílico, ácido oxálico y ácido fórmico (McGinnis et al.,2000).Por lo tanto, de ocurrir la mineralización de etilenglicol, se formaría dióxido de carbono en una cantidad tal que puede manipularse para ser analizada. En este sentido, se propuso una metodología que consiste en hacer reaccionar el dióxido carbono proveniente de la mineralización de un compuesto orgánico, con una solución de hidróxido de calcio para formar carbonato de calcio (ecuación G1).



Para esta prueba se utilizó un matraz Kitasato en donde se llevaron a cabo las pruebas de lixiviación con el concentrado mineral. La boca del matraz se selló con un tapón de goma y se conectó a un tubo de vidrio que transportó los gases producidos durante la reacción (dióxido de carbono en el caso de la mineralización del compuesto orgánico, u oxígeno si únicamente se lleva a cabo al descomposición de peróxido de hidrógeno por la reacción tipo Fenton) hacia un matraz que contiene una solución saturada de hidróxido de calcio, la cual se preparó y filtró 24 horas antes de realizar esta prueba. A medida que progresó la lixiviación, si los gases formados llevan dióxido de carbono, la solución de hidróxido de calcio tomó un aspecto de lechada debido a la formación de carbonato de calcio. En el caso contrario, la solución de hidróxido de calcio mantiene un color transparente.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00075

Matrícula: 2123803334

Estudio de la lixiviación oxidativa de calcopirita con etilenglicol

En la Ciudad de México, se presentaron a las 15:00 horas del día 14 del mes de mayo del año 2019 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

- DRA. MARIA ISABEL LAZARO BAEZ
- DRA. GUADALUPE RAMOS SANCHEZ
- DR. ALEJANDRO RAFAEL ALONSO GOMEZ
- DRA. ROSA ELVA RIVERA SANTILLAN
- DR. IGNACIO GONZALEZ MARTINEZ

Bajo la Presidencia de la primera y con carácter de Secretario el último, 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: ANGEL RUIZ SANCHEZ

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

A PROBAR

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



ANGEL RUIZ SANCHEZ
ALUMNO

REVISÓ

MTRA. ROSALIA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISION DE CBI

DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

PRESIDENTA

DRA. MARIA ISABEL LAZARO BAEZ

VOCAL

DRA. GUADALUPE RAMOS SANCHEZ

VOCAL

DR. ALEJANDRO RAFAEL ALONSO GOMEZ

VOCAL

DRA. ROSA ELVA RIVERA SANTILLAN.

SECRETARIO

DR. IGNACIO GONZALEZ MARTINEZ