



Universidad Autónoma de San Luis Potosí
Facultad de Ingeniería
Centro de Investigación y Estudios de Posgrado



“Mineralización de agentes orgánicos durante la lixiviación ácida oxidativa de concentrados de cobre, una limitante para su aplicación como medio promotor de extracción de cobre”

T E S I S

Que para obtener el grado de:
Maestría en Ingeniería de Minerales

Presenta:
Ing. Jorge Benito Velázquez Rosales

Asesor:
Dra. María Isabel Lázaro Báez

Co-asesor:
Dr. Angel Ruiz Sánchez

Financiado por:
Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)
Beca de Maestría No. 1007533

San Luis Potosí, S. L. P.

julio de 2022

Agradecimientos

El presente trabajo de investigación se realizó en los laboratorios del área de Ingeniería de Minerales del Instituto de Metalurgia de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, bajo la dirección de la Dra. María Isabel Lázaro Báez y con el apoyo de CONACYT a través de la beca de maestría número 1007533.

También, se reconoce al siguiente personal de la universidad:

Al Dr. Angel Ruiz Sánchez por su apoyo como co-asesor del presente trabajo de investigación.

A la L.Q. Martha Imelda Franco Vázquez por su apoyo en el desarrollo de diversas pruebas, así como de su interés por enseñar las distintas técnicas para el desarrollo del proyecto en el laboratorio de hidrometalurgia.

A la L.Q. Izanami López Acosta por su apoyo para la realización de análisis químicos.

Al M. en I. Francisco Galindo Murillo por su apoyo para la caracterización de muestras minerales mediante Microscopia Electrónica de Barrido.

A la M.M.I.M. Rosa Lina Tovar por su apoyo para la caracterización de muestras minerales mediante Difracción de Rayos X.

A la secretaria Jenny Moya Zertuche por su apoyo con los distintos trámites de la maestría.

A cada uno de mis sinodales, quienes hicieron posible y efectivo el presente trabajo de investigación.

Dedicatoria

Extiendo la presente dedicatoria en agradecimiento por todo el apoyo brindado a mi familia en general, pero principalmente a María Guadalupe Rosales Uribe, quien siempre está a mi lado, quien a base de esfuerzo y dedicación sacó a su familia adelante, te agradeceré infinitamente, tu ejemplo es mi inspiración día con día, te amo mamá.

Agradezco todas tus enseñanzas querido abuelo, que, aunque ya no estas con nosotros en este momento, siempre te recordaremos con ese gran carisma y presencia incomparable, Benito Rosales Pérez, que en paz descanse.

También agradezco especialmente todo el apoyo a Valentín Velázquez Rosales, el mejor hermano del mundo, a mi abuela Ofelia Uribe Beltrán y a Sandra Lorena Bravo Rosales.

Para mí, es también importante mencionar en esta dedicatoria a todos y cada uno de mis amigos, quienes estuvieron junto conmigo es esta nueva travesía, a Emmanuel Ramirez Contreras, Cristian Michelle Mata Camarillo, Angélica Rodríguez Sias, Ludwika Sagarminaga Calderón, Omar Alejandro Medina Galarza, Jesús Abraham Palacios Rodríguez, Sandra Hernández Márquez, Jorge Armando Alonso Cruz y Moisés Torres Álvarez, gracias por todo el apoyo.

Le agradezco rotundamente el conocimiento otorgado por cada uno de mis profesores, quienes estuvieron siempre con toda la disposición de ayudar y de enseñar, así como a todo el personal del Instituto de Metalurgia de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

Resumen

El uso de agentes orgánicos, como promotores de la disolución ácida oxidativa de concentrados sulfurosos de cobre, ha demostrado resultados muy promisorios. Sin embargo, su implementación industrial enfrenta una serie de limitantes que requieren un mayor estudio. Una que es de particular relevancia y motivo del presente trabajo, es la descomposición oxidativa parcial o total que sufren los agentes orgánicos por la acción de radicales OH^* . Dichos radicales se forman a partir de la reacción Fenton que se establece entre el peróxido de hidrógeno con el cobre y hierro lixiviados.

En este trabajo se estudió el efecto que tienen en la descomposición del H_2O_2 la concentración de iones de Fe^{2+} , Fe^{3+} y Cu^{2+} , primero en soluciones ácidas que contenían sales de sulfato ferroso, sulfato férrico y sulfato cúprico, y posteriormente con soluciones en las que estos iones eran producto de la lixiviación de un concentrado de cobre. La evaluación involucró tanto el efecto de retardo en la descomposición de H_2O_2 que provocan algunos agentes orgánicos, así como el nivel de degradación que puede sufrir los propios orgánicos, por reacciones de Fenton que se producen bajo las condiciones de lixiviación estudiadas. Se seleccionaron tres agentes que han demostrado buenos resultados como es el caso del etilenglicol (EG) y polisorbatos tipo Tween (T80 y T20). Adicionalmente, se incluyó al ciclohexanol (CHex), reconocido como sustancia recalitrante, esto con el fin de ampliar la evaluación del nivel de degradación que pueden sufrir los orgánicos.

Así entonces, el estudio contribuye al conocimiento sobre las limitaciones que pudiera representar la oxidación parcial (degradación) y oxidación total (mineralización) de los distintos compuestos orgánicos.

Se logró demostrar que los productos de lixiviación promueven reacciones de Fenton, que contribuyen a la descomposición del H_2O_2 . Asimismo, se comprobó que, aunque todos los agentes orgánicos logran estabilizar al H_2O_2 evitando con ello su descomposición, esto se limita por la degradación que sufren los orgánicos con el paso del tiempo. El orden de estabilización obtenido fue $\text{CHex} > \text{EG} > \text{T80}, \text{T20}$. Con excepción del CHex, en todos los casos un periodo de entre 2 y 6 horas fue suficiente para que no se registrara presencia de H_2O_2 en la solución.

En el caso de la degradación, esta fue función de la concentración de iones Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} presentes y se determinó el siguiente orden de degradación: $\text{T80} > \text{T20} > \text{EG} > \text{CHex}$.

Así entonces, se determinó que el CHex es el agente orgánico que permite lograr los mejores resultados de extracción de cobre, que su degradación es mínima (0.87%) y que logra estabilizar al H_2O_2 por periodos de hasta 12 horas.

Contenido

Resumen	i
I. Introducción	1
II. Antecedentes sobre el uso de agentes orgánicos en el proceso de lixiviación ácida oxidativa de concentrados de cobre.....	3
II.1. Procesos para la extracción de cobre de minerales de sulfuro.....	5
II.2. Uso de agentes orgánicos para la mejora de extracción de cobre.....	7
II.2.1. Uso de disolventes polares	8
II.2.2. Uso de surfactantes.....	10
II.3. Reacción de Fenton.....	14
II.4. Degradación de compuestos orgánicos.....	15
II.5. Mineralización de compuestos orgánicos	17
Hipótesis	18
Objetivo general	18
Objetivos específicos.....	18
III. Sistema experimental y metodología de pruebas	19
III.1. Muestra mineral	20
III.1. Caracterización del concentrado y del residuo de lixiviación mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB).....	20
III.2. Preparación y análisis de soluciones.....	24
III.3. Efecto de productos de lixiviación en la descomposición de H ₂ O ₂	26
III.4. Pruebas de lixiviación en presencia y ausencia de agentes orgánicos	28
III.5. Mineralización de agentes orgánicos.....	29
III.6. Degradación de agentes orgánicos.....	31
IV. Efecto de los productos de lixiviación en la descomposición de H ₂ O ₂ en ausencia y presencia de agentes orgánicos.....	34
V. Caracterización y reconstrucción mineralógica de concentrado de cobre.	40
VI. Efecto de agentes orgánicos en la lixiviación ácida de concentrados de cobre usando H ₂ O ₂ como agente oxidante.....	48
VI.1. Mineralización de agentes orgánicos.....	55
VI.2. Productos de degradación de agentes orgánicos en el proceso de lixiviación.....	59
VII. Caracterización mineralógica de los residuos sólidos de lixiviación	62

VII.1. Análisis químico mediante espectroscopia de absorción atómica (EAA).....	62
VII.2. Difracción de rayos X (DRX), residuo del proceso de lixiviación	62
VII.3. Microscopia electrónica de barrido (MEB), residuo sólido del proceso de lixiviación	66
VIII. Conclusiones y recomendaciones	79
Referencias bibliográficas	81
Apéndice.....	86
A1.1 Ensayo reactivo de Tollens.	86
A1.2 Ensayo Yodato-Yoduro.....	87

Lista de Figuras

<i>Figura 1. Procesos principales para la extracción de cobre a partir de menas de sulfuro, modificado de Schlesinger et al. (2011).</i>	4
<i>Figura 2. Esquema metodológico propuesto.</i>	19
<i>Figura 3. Equipo de Difracción de Rayos X Bruker modelo D8 Advance da Vinci.</i>	21
<i>Figura 4. Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), equipo JEOL modelo JSM-6610 LV.</i>	22
<i>Figura 5. Probetas de resina epóxica transparente con concentrado de cobre</i>	22
<i>Figura 6. Pines metálicos con concentrado de cobre.</i>	23
<i>Figura 7. Recubridora de grafito marca SPI.</i>	24
<i>Figura 8. Proceso de valoración de H₂O₂ por medio de titulación volumétrica.</i>	25
<i>Figura 9. Sistema experimental utilizado para la evaluación de productos de lixiviación en la descomposición de H₂O₂</i>	27
<i>Figura 10. Sistema utilizado para la evaluación de desempeño de agentes orgánicos en la lixiviación ácida oxidativa de concentrado de cobre.</i>	28
<i>Figura 11. Sistema experimental empleado en pruebas de mineralización de agentes orgánicos</i>	30
<i>Figura 12. Comparación entre el cambio de la concentración de H₂O₂ con respecto al tiempo en una solución con 400 mg/L de iones disueltos a 25 °C.</i>	35
<i>Figura 13. Efecto de una velocidad de agitación de 400 rpm en la generación de exceso de espuma al usar polisorbatos Tween.</i>	36
<i>Figura 14. Comparación entre el cambio de la concentración de H₂O₂ con respecto al tiempo en una solución con 800 mg/L de iones disueltos a 25 °C.</i>	38
<i>Figura 15. Patrón de difracción del concentrado de cobre</i>	40
<i>Figura 16. Fotomicrografía y análisis de EDS de una partícula de calcopirita obtenidos mediante la técnica de electrones retrodispersados. La flecha indica donde se realizó el análisis puntual.</i>	41
<i>Figura 17. Fotomicrografía y análisis de EDS de una partícula de pirita obtenidos mediante la técnica de electrones retrodispersados. La flecha indica donde se realizó el análisis puntual.</i>	41
<i>Figura 18. Fotomicrografía y análisis de EDS de una partícula de covelita obtenidos mediante la técnica de electrones retrodispersados. La flecha indica donde se realizó el análisis puntual.</i>	41
<i>Figura 19. Fotomicrografía y análisis de EDS de una partícula de esfalerita obtenidos mediante la técnica de electrones retrodispersados. La flecha indica donde se realizó el análisis puntual</i>	42
<i>Figura 20. Fotomicrografía y análisis de EDS de una partícula de galena obtenidos mediante la técnica de electrones retrodispersados. La flecha indica donde se realizó el análisis puntual.</i>	42
<i>Figura 21. Fotomicrografía y análisis de EDS de una partícula de cuarzo obtenida mediante la técnica de electrones retrodispersados. La flecha indica donde se realizó el análisis puntual.</i>	43

<i>Figura 22. Fotomicrografía y análisis de EDS de una partícula de muscovita obtenidos mediante la técnica de electrones retrodispersados. La flecha indica donde se realizó el análisis puntual.</i>	43
<i>Figura 23. Fotomicrografía y análisis de EDS una partícula de sulfosal obtenida mediante la técnica de electrones retrodispersados La flecha indica donde se realizó el análisis puntual.</i>	43
<i>Figura 24. Fotomicrografías de diferentes partículas minerales, obtenidas por la técnica de electrones secundarios. (a) calcopirita, (b) pirita, (c) covelita, (d) esfalerita y (e) galena.</i>	45
<i>Figura 25. Comparación entre el cambio de la concentración de H₂O₂ con respecto al tiempo en una solución con concentrado de cobre a 25 °C y 150 rpm.</i>	49
<i>Figura 26. Gráfico del cambio de la concentración de H₂O₂ con respecto al tiempo en una solución con concentrado de cobre a 25 °C y 150 rpm.</i>	51
<i>Figura 27. Gráfico del cambio del porcentaje de extracción de los metales de interés del concentrado de cobre con respecto al tiempo, a 25 °C y 150 rpm.</i>	52
<i>Figura 28. Comparación del porcentaje de extracción de los metales de interés del concentrado de cobre, a 25 °C y 150 rpm.</i>	53
<i>Figura 29. Comparación del porcentaje de extracción de los metales de interés aumentando el concentrado de cobre, a 25 °C y 150 rpm.</i>	55
<i>Figura 30. Formación de exceso de espuma a velocidades de agitación mayores de 150 rpm con polisorbatos Tween.</i>	56
<i>Figura 31. Gráfico comparativo del porcentaje de mineralización de agentes orgánicos, 25 °C y 150 rpm.</i>	58
<i>Figura 32. Tubos de ensaye para la detección de aldehídos en soluciones de lixiviación con CHex, EG, T80 y T20 de izquierda a derecha en ese orden.</i>	59
<i>Figura 33. Espejo de plata formado en ensayo con reactivo de Tollens para EG, T-80 y T-20 (izquierda); solución sin formación del espejo de plata para CHex (derecha).</i>	60
<i>Figura 34. Tubos de ensaye para de detección de ácidos carboxílicos en soluciones de lixiviación con CHex, EG, T-80 y T-20 de izquierda a derecha.</i>	61
<i>Figura 35. Tubo de ensaye con coloración azul formado de acuerdo al ensayo de Yodato-Yoduro para CHex, EG, T-80 y T-20.</i>	61
<i>Figura 36. Difractograma de residuo de lixiviación, solución sin agente orgánico, a 25 °C y 150 rpm</i>	63
<i>Figura 37. Difractograma de residuo de lixiviación, solución con Tween 20, a 25 °C y 150 rpm.</i>	64
<i>Figura 38. Difractograma de residuo de lixiviación, solución con Tween 80, a 25 °C y 150 rpm.</i>	64
<i>Figura 39. Difractograma de residuo de lixiviación, solución con Etilenglicol, a 25 °C y 150 rpm.</i>	65
<i>Figura 40. Difractograma de residuo de lixiviación, solución con Ciclohexanol, a 25 °C y 150 rpm.</i>	66
<i>Figura 41. Fotomicrografías de partículas de calcopirita (obtenida por la técnica de electrones retrodispersados), (a) pruebas sin agente orgánico, (b) con T-20 (c), con T-80 (d), con EG (e) con CHex.</i>	67
<i>Figura 42. Fotomicrografía y análisis de EDS de partícula de calcopirita, en la que se detecta un recubrimiento de sulfato de hierro.</i>	68
<i>Figura 43. Fotomicrografía y análisis de EDS de partícula de calcopirita asociada con covelita.</i>	69
<i>Figura 44. Observación en microscopio óptico de partícula de calcopirita (amarillo) asociada con covelita (color azul), 20X.</i>	69

<i>Figura 45. Fotomicrografías de partículas de calcopirita obtenidas por la técnica de electrones secundarios, (a) pruebas sin agente orgánico, (b) con T-20, (c) con T-80, (d) con EG.</i>	70
<i>Figura 46. Fotomicrografía de partícula de calcopirita, de residuos de la prueba de lixiviación con CHex.</i>	70
<i>Figura 47. Fotomicrografías de partículas de pirita asociadas con covelita (obtenidas por la técnica de electrones retrodispersados), (a) pruebas sin agente orgánico, (b) con T-20, (c) con T-80, (d) con EG.</i>	71
<i>Figura 48. Fotomicrografía de partícula de pirita, prueba con CHex.</i>	72
<i>Figura 49. Observación en microscopio óptico de partícula de pirita (amarillo claro) asociada con covelita (azul), 20X.</i>	72
<i>Figura 50. Imagen de partículas de pirita asociadas con covelita (electrones secundarios), pruebas sin agente orgánico (a), con T-20 (b), con T-80 (c), con EG (d).</i>	73
<i>Figura 51. Partícula de pirita, prueba con CHex.</i>	73
<i>Figura 52. Imagen de partículas de covelita (electrones retrodispersados), pruebas sin agente orgánico (a), con T-20 (b), con T-80 (c).</i>	74
<i>Figura 53. Partícula de covelita (electrones secundarios), prueba con Tween 80.</i>	75
<i>Figura 54. Imagen de partículas de esfalerita (electrones retrodispersados), pruebas sin agente orgánico (a), con T-20 (b), con T-80 (c), con EG (d) y con CHex (e).</i>	76
<i>Figura 55. Imagen de partículas de esfalerita (electrones secundarios), pruebas con EG (a) y CHex (b).</i>	77
<i>Figura 56. Imagen de partículas de galena (electrones retrodispersados), pruebas sin agente orgánico (a), con T-20 (b) y con CHex (c).</i>	78
<i>Figura 57. Partícula de galena con recubrimiento de sulfato de plomo, prueba con EG.</i>	78
<i>Figura 58. Partícula de galena con recubrimiento de sulfato de plomo, prueba con Tween 80.</i>	79
<i>Figura 59. Imagen de partículas de galena (electrones secundarios), pruebas sin agente orgánico (a), con T-20 (b), con T-80 (c) y con CHex (d).</i>	80

Lista de Tablas

<i>Tabla 1. Minerales principales de los cuales se extrae cobre (Schlesinger et al., 2011).</i>	3
<i>Tabla 2. Productos intermediarios en los AOP de alcoholes y cetonas.</i>	16
<i>Tabla 3. Resultado de análisis químico del concentrado de cobre.</i>	20
<i>Tabla 4. Compuestos orgánicos utilizados</i>	27
<i>Tabla 5. Resumen de las concentraciones de los reactivos empleados en pruebas en ausencia y presencia de agentes orgánicos.</i>	34
<i>Tabla 6. Velocidad de descomposición del H₂O₂, prueba con 400 ppm de iones disueltos.</i>	37
<i>Tabla 7. Velocidad de descomposición del H₂O₂, prueba con 800 ppm de iones disueltos.</i>	39
<i>Tabla 8. Análisis semicuantitativo de fases minerales presentes en concentrado de cobre.</i>	46
<i>Tabla 9. Composición química promedio de partículas de esfalerita.</i>	46
<i>Tabla 10. Composición química promedio de partículas de covelita.</i>	47
<i>Tabla 11. Composición química promedio de partículas de sulfosal.</i>	47
<i>Tabla 12. Resumen de concentración de reactivos involucrados en las pruebas de lixiviación en ausencia y presencia de agentes orgánicos.</i>	48
<i>Tabla 13. Resultado de análisis EAA de la solución resultante de lixiviación, 6 horas.</i>	49
<i>Tabla 14. Velocidad de descomposición del H₂O₂, prueba con concentrado de cobre.</i>	50
<i>Tabla 15. Resultados de extracción con base en solución de lixiviación a 21 horas</i>	51
<i>Tabla 16. Velocidad de descomposición del H₂O₂, prueba con concentrado de cobre</i>	51
<i>Tabla 17. Velocidad de disolución de Cu, Fe y Zn, prueba con concentrado de cobre.</i>	53
<i>Tabla 18. Efecto de la relación masa de concentrado/volumen de solución en la extracción.</i>	55
<i>Tabla 19. Porcentaje de mineralización de compuestos orgánicos en una solución que contiene 400 mg/L de iones disueltos.</i>	57
<i>Tabla 20. Porcentaje de mineralización de compuestos orgánicos en una solución que contiene 800 mg/L de iones disueltos</i>	57
<i>Tabla 21. Porcentaje de mineralización de compuestos orgánicos en una solución que contiene concentrado de cobre.</i>	58
<i>Tabla 22. Resultados de composición de elementos de interés en residuos de lixiviación.</i>	62

I. Introducción

El cobre es un metal de gran demanda a nivel mundial como lo demuestra la demanda de 25.1 millones de toneladas métricas en el 2019 (Statista, 2022). Sin embargo, cubrir esta demanda se vuelve cada vez más complicado debido a la dificultad de lixiviar minerales como calcopirita presente en concentrados sucios y/o en lotes de tratamiento con leyes menores de 20% de Cu particularmente en el proceso convencional de fundición (Rodchanarowan et al., 2014).

En el caso de los minerales de baja ley, la baja disolución de calcopirita se ha mejorado a través de la actividad bacteriana en terreros minerales, obteniendo resultados de extracción satisfactorios, sin embargo, dicha mejora da lugar a soluciones altamente ácidas que requieren ser neutralizadas antes de la etapa de purificación mediante extracción por solventes. Una ventaja en las operaciones de terreros es que la calcopirita no es aún el mineral de cobre predominante, a diferencia de los procesos que involucran concentrados sulfurosos de cobre.

En contraste con los minerales de baja ley que son típicamente procesados por lixiviación, la extracción de cobre por esta vía, en el caso de concentrados sulfurosos, no ha tenido el mismo éxito. Esto se atribuye a la dificultad de oxidar calcopirita bajo condiciones atmosféricas, en donde se reporta algunas limitaciones cinéticas derivadas del fenómeno conocido como pasivación que durante mucho tiempo se ha atribuido a la formación de una película de azufre (De Bernardi y Carlesi, 2013; Hackl et al., 1995) sobre la superficie de la calcopirita, pero que en un estudio de Nicol et al. (2017) se ha podido establecer corresponde en realidad a la formación de una especie de polisulfuro de cobre, probablemente covelita (CuS) o villamaninita (CuS_2).

Aunque hay procesos de lixiviación como los denominados Albion y CESL que se reporta han resuelto la problemática relacionada con la cinética lenta por pasivación, mediante el uso de molienda fina en el primero y el uso de alta temperatura en el segundo (Glencore Technology, 2022; Barr et al., 2005); tales procesos requieren una inversión económica considerable por el consumo energético que involucran, por lo cual su implementación a nivel industrial es aún incipiente.

Lo anterior ha motivado, en los últimos años, el interés por desarrollar un proceso atmosférico de lixiviación de cobre que permita una alta extracción (>95%) de cobre a partir de calcopirita. Algunas propuestas involucran el uso combinado del sistema ácido sulfúrico-peróxido de hidrógeno ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$) con agentes orgánicos, como medio para mejorar la extracción de cobre en procesos de lixiviación (Castillo-Magallanes et al., 2020; Ruiz-Sánchez et al., 2020; Ruiz-Sánchez y Lapidus, 2017; Solís-Marcial y Lapidus, 2014; Solís-Marcial y Lapidus, 2013; Mahajan et al., 2007). Entre los agentes orgánicos empleados, destacan disolventes orgánicos como el etilenglicol y surfactantes como el Tween 80, que de acuerdo con un estudio de Castillo-Magallanes et al. (2020) tienen la capacidad de modificar las características de la película pasiva, retardando su formación y/o modificando su estructura mediante su adsorción en la superficie del mineral.

Asimismo, se reporta que los agentes orgánicos como, por ejemplo, polisorbatos (Tween 20 y 80) y no iónicos (Etilenglicol y Ciclohexanol), podrían retardar la descomposición del H_2O_2 , lo cual sin embargo es función de las condiciones ácidas empleadas (Ruiz-Sánchez et al., 2020). Si bien el uso de agentes orgánicos parece prometedor en el proceso de lixiviación de cobre, hay una serie de limitantes que requieren un mayor estudio. Una de las principales problemáticas es su descomposición oxidativa parcial (degradación o la formación de un compuesto orgánico con diferente estructura molecular) o total (mineralización, oxidación a CO_2 y H_2O) por la acción de radicales OH^* , que se forman a partir de la reacción Fenton que se establece entre el peróxido de hidrógeno con el cobre y hierro lixiviados (Ruiz-Sánchez y Lapidus, 2017). De ahí que sea relevante caracterizar el proceso de degradación y mineralización de los agentes orgánicos de interés que, en este trabajo incluyen a etilenglicol, Tween 20 y Tween 80. Asimismo, se ha considerado incluir al ciclohexanol un agente orgánico que servirá como referencia, dada la naturaleza recalcitrante que tiene, lo cual permitirá realizar un análisis comparativo de desempeño en el proceso de lixiviación, bajo la perspectiva de lo que implica la mineralización de cada agente orgánico.

II. Antecedentes sobre el uso de agentes orgánicos en el proceso de lixiviación ácida oxidativa de concentrados de cobre

El cobre está presente en la corteza terrestre principalmente en forma de minerales sulfurados como la calcopirita (CuFeS_2), que representa casi el 70% de los depósitos de cobre en el mundo (Al-Harashseh et al., 2008; Li et al., 2010). En menor proporción se presenta como bornita (Cu_5FeS_4), calcocita (Cu_2S) y covelita (CuS); estos a su vez se presentan en combinación con minerales de ganga, así como sulfuros de hierro tipo pirita (FeS_2) y pirrotita (FeS) que no tienen valor comercial. También pueden estar combinados con sulfuros metálicos básicos de zinc y plomo, como la esfalerita (ZnS) y galena (PbS) que, si tienen valor comercial, así como algunas fases mineralógicas que aportan metales preciosos como el oro, plata y metales del grupo del platino que normalmente vale la pena recuperar durante los procesos de extracción y refinación.

Los principales minerales de los cuales se extrae el cobre se muestran en la Tabla 1. La ley o concentración de cobre de estos minerales en las menas más comunes es alrededor de 0.5% (minas a cielo abierto) hasta 1 a 2% de cobre (en minas subterráneas) (Schlesinger et al., 2011).

Tabla 1. Minerales principales de los cuales se extrae cobre (Schlesinger et al., 2011).

Mineral	Composición química	% de Cu teórico	Distribución principal
Sulfuros			
Calcopirita	CuFeS_2	34.6	General
Calcocita	Cu_2S	79.9	General
Bornita	Cu_5FeS_4	63.3	General
Covelita	CuS	66.4	Cinturón de cobre africano
Óxidos			
Malaquita	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	57.5	General
Azurita	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	55.3	General
Cuprita	Cu_2O	88.8	General
Crisocola	$\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	36.2	General
Antlerita	$\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$	53.7	Chuquicamata (con otros sulfatos)

La Figura 1 muestra el proceso convencional para la recuperación de cobre puro (99.99% de Cu) a partir de minerales sulfurados (Schlesinger et al., 2011). Casi el 90% del cobre que se produce en el mundo proviene de los minerales de sulfuro que son tratados en su mayoría mediante técnicas pirometalúrgicas.

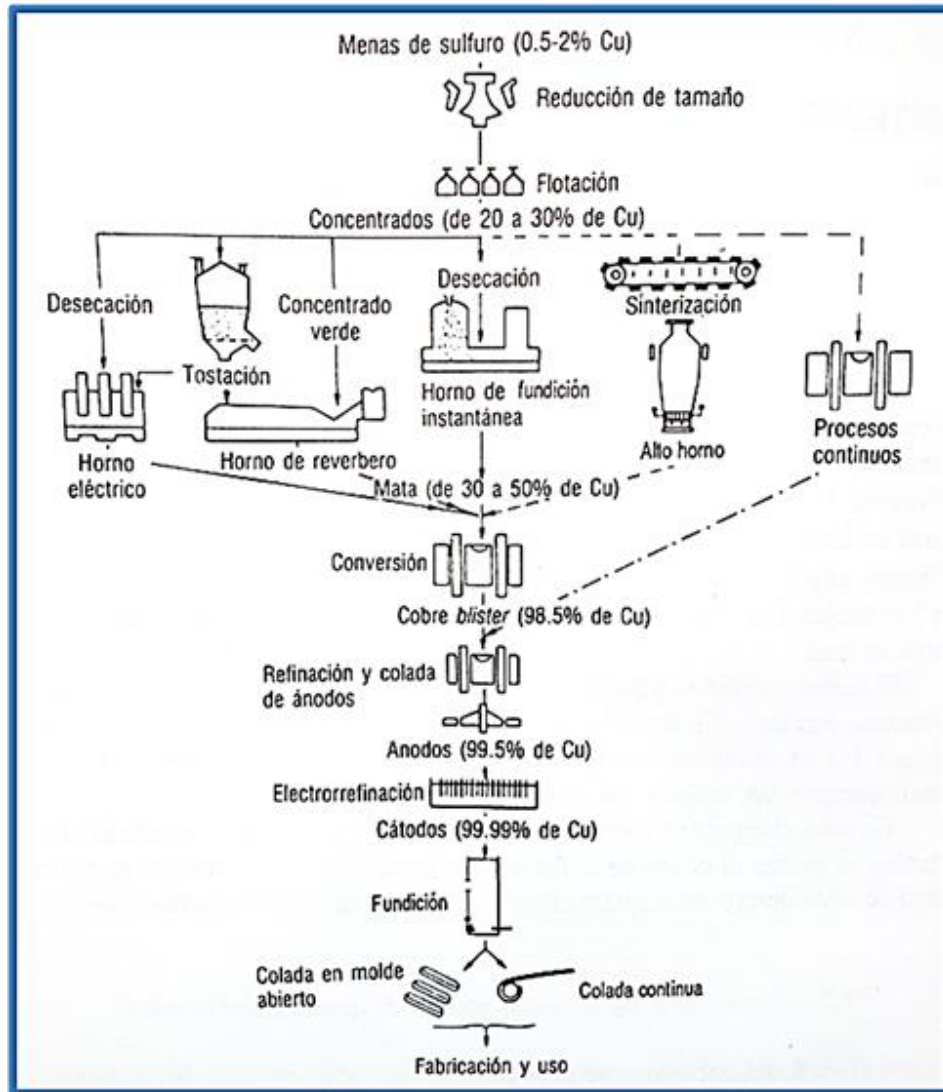


Figura 1. Procesos principales para la extracción de cobre a partir de menas de sulfuro, modificado de Schlesinger et al. (2011).

La extracción consiste en las cuatro etapas siguientes:

1. Concentración por flotación.
2. Tostación (etapa optativa).
3. Fundición de matas (en altos hornos, hornos de reverbero, eléctricos, etc.).
4. Conversión de cobre blíster.

El problema de la contaminación del aire por las emanaciones de SO₂ y de elementos volátiles y nocivos para la salud como lo es el arsénico (As) proveniente de las operaciones pirometalúrgicas, ha estimulado numerosas investigaciones en la extracción hidrometalúrgica directa del cobre a partir de concentrados de sulfuro, en particular a aquellos métodos de recuperación dirigidos a usar un bajo consumo de energía y nula afectación al ambiente.

II.1. Procesos para la extracción de cobre de minerales de sulfuro

La mayoría de los concentrados de sulfuro de cobre están compuestos principalmente por calcopirita, ya que es el mineral de cobre más abundante en la naturaleza. La extracción de cobre a partir de este mineral, generalmente se realiza mediante un proceso pirometalúrgico. Los procesos pirometalúrgicos son los principales procesos industriales utilizados para producir cobre, y han logrado un progreso notable; pero existe la necesidad de desarrollar procesos que consuman menos energía y que permitan el tratamiento de concentrados de cobre de menor ley (Cu <20%) y concentrados “sucios” (con un contenido de arsénico >0.5%) (Rodchanarowan et al., 2014). Debido a que el proceso de fundición consume grandes cantidades de energía y al mismo tiempo, no es adecuado para concentrados "sucios", se ha propuesto a la hidrometalurgia como una alternativa que permita, por un lado, aminorar los problemas relacionados con las emisiones ambientales y, por otro lado, procesar minerales “sucios” y de baja ley, mediante una operación a temperaturas moderadas que conllevan a disminuir el consumo de energía y los costos de operación (Mahajan et al., 2007).

Por lo antes mencionado, el proceso hidrometalúrgico podría sustituir en gran medida al proceso pirometalúrgico, no obstante, para el caso de concentrados minerales de sulfuro, uno de los retos a resolver es la lixiviación lenta de calcopirita atribuida a la pasivación, fenómeno que hasta el día de hoy es uno de los principales objetivos de estudio en la mayoría de las investigaciones sobre la lixiviación de este tipo de sulfuros. La lixiviación ácida oxidativa de calcopirita en medio de sulfatos presenta una cinética lenta de disolución de cobre.

Hasta la fecha, solo unos pocos procesos de lixiviación han demostrado superar la limitación de la cinética lenta de lixiviación por medio de oxidantes fuertes (usando H_2O_2 en la solución), alta temperatura y presión (CESL), así como molienda fina (proceso AlbionTM, tamaño de partícula $<10 \mu m$) y el uso de pirita pretratada con iones de plata (GalvanoxTM); pero aún enfrentan restricciones, principalmente económicas, que limitan su implementación general (Barr et al., 2005; Nazari et al., 2012; Gok y Anderson, 2013).

Algunas investigaciones (Córdoba et al., 2008; Mahajan et al., 2007) han encontrado que la calcopirita presenta una lixiviación lenta e incompleta por debajo de temperaturas de $100 \text{ }^\circ\text{C}$, pero a temperaturas mayores a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ el azufre elemental, el cual se encuentra en estado líquido, es oxidado a sulfato.

Para lograr temperaturas mayores a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, es necesario el uso de autoclaves. El proceso CESL desarrollado por Teck Resources Limited, ha demostrado ser técnicamente posible. Este proceso implica la oxidación de concentrados de sulfuro a presión y temperatura elevada en presencia de iones de cloruro dentro de una autoclave. Especies como, calcopirita y bornita se transforman en sulfato cúprico ($CuSO_4$), hematita (Fe_2O_3) y azufre elemental (S^0), la oxidación de estas especies se logra a partir de la inyección de oxígeno a la autoclave.

Por otro lado, el proceso AlbionTM ha logrado la extracción de Cu de concentrados de sulfuro a partir de una combinación de molienda fina (partículas $<10 \mu m$) y lixiviación oxidativa a presión atmosférica. La lixiviación oxidativa se realiza en reactores, en los cuales, el oxígeno se inyecta en la base utilizando lanzas de inyección supersónica de gas, con lo cual se mejora su distribución y por ende se aprovecha mejor.

Existen también procesos en los cuales los reactivos utilizados para la lixiviación de los concentrados de sulfuro de cobre son pretratados, por ejemplo, el proceso conocido como Galvanox™, en el cual la lixiviación de calcopirita es asistida galvánicamente mediante pirita, que proporciona una superficie alternativa para la reducción férrica. En este proceso se mejora la cinética de lixiviación de calcopirita en medio de sulfato férrico tras la adición de pirita que es potenciada por adiciones de plata metálica. En este proceso, las muestras de pirita se pretratan con una pequeña cantidad de plata y se utilizan como catalizador en la lixiviación bajo condiciones atmosféricas de sulfuros de cobre; una pequeña proporción de la plata agregada a la pirita se disuelve y reacciona con el azufre elemental formando sulfuro de plata alrededor de las partículas de calcopirita (Nazari et al., 2012), la principal problemática de este proceso es el costo de reactivos para sustentar la operación.

II.2. Uso de agentes orgánicos para la mejora de extracción de cobre

El objetivo de desarrollar un proceso que supere la limitación de la cinética lenta en condiciones de presión y temperatura ambiente, ha motivado una serie de estudios que recientemente han llamado la atención sobre el uso de disolventes orgánicos (acetona, etilenglicol, metanol, etc.) como medio de mejora para la lixiviación de concentrados de cobre (Mahajan et al., 2007; Solís-Marcial y Lapidus, 2013; Solís-Marcial y Lapidus, 2014; Ruiz-Sánchez y Lapidus, 2017; Castillo-Magallanes et al., 2020; Ruiz-Sánchez et al., 2020). En ese sentido, se ha demostrado que la adición de disolventes no acuosos polares, como acetona, metanol y etilenglicol, a soluciones de peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico, aumenta la disolución de cobre a la solución de lixiviación.

Si bien, en la solución de lixiviación ácido sulfúrico-peróxido de hidrógeno se ha observado una rápida descomposición de peróxido de hidrógeno, la adición de etilenglicol a esta solución de lixiviación ha permitido retardar dicha descomposición (Mahajan et al., 2007), en especial cuando la solución es altamente ácida (mayor a 1 M H₂SO₄), favoreciendo al mismo tiempo, el uso de concentraciones relativamente bajas (menor a 1 M) de peróxido de hidrógeno.

Por otro lado, se ha propuesto utilizar moléculas orgánicas con propiedades tensioactivas que puedan prevenir la formación de la capa pasiva (dodecilsulfato sódico, diferentes polisorbatos, Triton X-100, etc.) (Sandoval et al., 1991; Ai et al., 2016; Zhang et al., 2019; Castillo-Magallanes et al., 2020). Aunque algunos de estos estudios reportaron mejoras en la extracción de cobre, existe poca información sobre el papel que juegan los agentes orgánicos en el proceso de lixiviación.

II.2.1. Uso de disolventes polares

Los disolventes polares, son sustancias en cuyas moléculas la distribución de la nube electrónica es asimétrica; por lo tanto, la molécula presenta un polo positivo y otro negativo separados por una cierta distancia. Por lo tanto, solutos polares serán disueltos por disolventes polares al establecerse interacciones electrostáticas entre los dipolos.

Entre los diferentes disolventes orgánicos polares que se han estudiado, se reporta que el metanol y el etilenglicol producen los mejores resultados (Solís-Marcial y Lapidus, 2013; Solís-Marcial y Lapidus, 2014). Sin embargo, el bajo punto de ebullición del metanol en comparación con el etilenglicol representa una desventaja práctica. Por esa razón, el etilenglicol se considera el disolvente orgánico polar adecuado para un proceso de lixiviación.

Mahajan et al. (2007), estudiaron el proceso de lixiviación del cobre a partir de calcopirita, usando una solución ácida de peróxido de hidrógeno y etilenglicol. En esta investigación se evaluaron varios parámetros como velocidad de agitación, concentración de ácido sulfúrico, concentración de peróxido de hidrógeno, concentración de etilenglicol, tamaño de partícula y temperatura. Los resultados demostraron que la adición de etilenglicol (8 mL de etilenglicol/L de solución) mejoró significativamente la disolución de cobre, esto debido a que el etilenglicol disminuye la descomposición del peróxido de hidrógeno en la solución. La liberación de cobre a la solución aumento de un 15% hasta un 70%, al momento de la adición de etilenglicol al proceso en las primeras 4 horas. En dicha investigación también se demostró que la mayoría de los iones sulfuro se transformaron en azufre elemental durante la reacción y que el azufre elemental se encontraba en la superficie del residuo de calcopirita como partículas cristalinas discretas en lugar de un recubrimiento de película continua.

Ruiz-Sánchez y Lapidus (2017), demostraron que es posible extraer cerca del 90% del cobre de concentrados de calcopirita a 20 °C y presión atmosférica usando una solución acuosa con ácido sulfúrico, etilenglicol y peróxido de hidrógeno. Atribuyeron que la descomposición del peróxido de hidrógeno se debe a la existencia de radicales hidroxilo (OH^*), producto de reacciones de Fenton en presencia de iones metálicos como el Fe^{2+} , Fe^{3+} y Cu^{2+} . No obstante, la presencia de etilenglicol tampoco es suficiente para inhibir la descomposición del peróxido de hidrógeno, incluso en presencia de iones de cobre el cual funge como catalizador de la reacción de Fenton (84% de su valor inicial). Los autores, también observaron que la descomposición del peróxido de hidrógeno aumenta con la disminución de la concentración de ácido, aunque la extracción de cobre aparentemente no se ve afectada. A pesar de los buenos resultados, el alcance de la investigación tuvo como principal limitante el alto consumo de etilenglicol (3.5 M).

Una investigación reciente ha propuesto el uso de una solución de lixiviación formada por una concentración relativamente baja de ácido sulfúrico, etilenglicol, peróxido de hidrógeno y la adición de ligandos orgánicos como el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y el ácido oxálico, para promover aumentos significativos de cobre y hierro lixiviados de un concentrado de cobre a temperatura y presión atmosférica (Ruiz-Sánchez et al., 2020). En dicha investigación se presentó un proceso de dos etapas que eliminaba la necesidad de purificar mediante la técnica de extracción por solventes. En la primera etapa, se utilizó una solución de lixiviación con ácido oxálico; ésta disolvió el 29.5% de hierro y transformó el 49% del cobre en una sal de oxalato; mientras que, en la segunda etapa, se empleó como solución de lixiviación H_2SO_4 - H_2O_2 -etilenglicol-EDTA, la cual favoreció una rápida disolución de la sal oxalato de cobre y de la calcopirita que no reaccionó en la primera etapa. Los resultados mostraron que es posible obtener 90% del total de cobre, que puede ser electrodepositado directamente.

El uso de agentes orgánicos que actúan como ligandos ha sido también propuesto por Eksteen et al. (2016), quienes desarrollaron un proceso con glicina en un ambiente alcalino para lixiviar oro, plata y cobre. En este proceso la mineralogía del cobre investigada incluía óxidos, sulfuros y cobre nativo. El proceso empleaba oxígeno como agente oxidante y se generaban complejos de cobre y metales preciosos, estables en un amplio intervalo de pH, potencial y temperatura. En este proceso, la disolución del hierro fue insignificante, ya que el hierro de la pirita

no se ve afectado, mientras que el hierro asociado con los sulfuros de metales básicos (por ejemplo, calcopirita y bornita) se convierte en hidróxido de hierro que es fácilmente filtrable.

El uso de disolventes orgánicos enfocados a nuevos procesos para la lixiviación y obtención de cobre de concentrados de sulfuro ha mejorado en su mayoría la cinética de lixiviación de cobre, por lo que su naturaleza no tóxica y su función como agentes estabilizadores del peróxido de hidrógeno, los convierte en buenos candidatos para el desarrollo de procesos más eficientes para la disolución de cobre bajo condiciones atmosféricas.

II.2.2. Uso de surfactantes

Leja (1982) define un surfactante como una molécula de doble carácter, ya que puede estar formado por uno o varios grupos polares y no polares. Los grupos polares son de carácter hidrofílico y pueden o no estar ionizados, no obstante, los grupos no polares son de carácter hidrofóbico. Si el grupo hidrófilo del surfactante está ionizado, el surfactante se denomina surfactante aniónico o catiónico, según el signo de la carga. Si el grupo hidrófilo no está ionizado, el surfactante se llama surfactante no iónico. En los surfactantes aniónicos y catiónicos, el hidrófilo puede ser uno o varios grupos con una sola carga, como por ejemplo algún grupo sulfuro, sulfonato o sulfato para surfactantes aniónicos o, por ejemplo, uno o varios grupos amina para surfactantes catiónicos. Un ejemplo de surfactante no iónico, son las cadenas de óxido de polietileno.

Una de las investigaciones relevantes en donde se evaluó el uso de surfactantes iónicos y no iónicos es la desarrollada por Sandoval et al. (1991), quienes seleccionaron surfactantes basados en que pueden reducir la tensión interfacial entre el mineral de calcopirita y la solución en condiciones típicas de un terrero. Estos autores, encontraron que la adición de surfactantes no iónicos (Tween 40 y Tetronic 304) aumenta la extracción de cobre en la lixiviación de calcopirita con sulfato férrico a 25 y 50 °C. Por el contrario, observaron que los surfactantes iónicos (Dow 2A1 y Aerosol C-61) disminuyeron la lixiviación. Lo anterior, es importante al considerar la aplicación de tensioactivos no iónicos en procesos de lixiviación en terreros debido a que estos pueden involucrar la presencia de bacterias que, son un factor importante en este tipo de proceso de lixiviación. Así, el trabajo de Duncan, Trussell y Waldon (1964), demostró que los tensioactivos

no iónicos no eran letales para *Acidithiobacillus ferrooxidans*, e incluso, podían ser utilizados por las bacterias como fuente de energía (carbono orgánico).

Con el trabajo de Sandoval et al (1991), se demostró también que el pH y la temperatura de la solución de lixiviación afectan el rendimiento de los surfactantes no iónicos debido a la naturaleza de sus enlaces químicos, es decir, debido a la estructura molecular del compuesto orgánico (lineal o ramificada); también se ha demostrado que el HLB (acrónimo en inglés de Hydrophilic-Lipophilic Balance) de un surfactante no iónico influye en el rendimiento de la lixiviación de calcopirita. El valor de HLB representa la cantidad de hidrófilo en la estructura del surfactante no iónico en relación con la cantidad de hidrófobo en la estructura, cuanto mayor sea el HLB, mayor será la proporción de grupos hidrófilos en la estructura en relación con los grupos hidrófobos.

La investigación de Peng et al. (2012) muestra que con tan solo 10 mg/L de Tween 80 aumentaron la eficiencia de lixiviación de cobre en un 16%. Para promover la biolixiviación de calcopirita, Zhang et al. (2019) utilizaron un tensioactivo no iónico, t-octil fenoxi polietoxi etanol (Triton X-100) en presencia de *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Los resultados mostraron que al agregar 30 mg/L de Triton X-100 aumentó el rendimiento de la biolixiviación del cobre en un 42.21% en comparación con el proceso sin aditivo después de 24 días a 30 °C.

Adicionalmente a las investigaciones antes descritas, algunos investigadores demostraron que la adición de tensioactivos como los polisorbatos (Tween), p-octil polietilenglicol fenil éter (emulsionante OP), o-fenilendiamina (OPD) o xantato de potasio-amilo (KAX), han producido una mayor biolixiviación de minerales de cobalto (Liu et al., 2015), arsenopirita (Deng et al., 2000), marmatita (Lan et al., 2009) y sulfuro de zinc (Dehghan y Dianati, 2015), respectivamente.

En una investigación reciente mediante técnicas electroquímicas, como voltamperometría lineal (LV), cronoamperometría (CA) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), se estudió el efecto del etilenglicol, así como de surfactantes tipo Tween en la mejora de la disolución del cobre de la calcopirita, obteniendo los mejores resultados con el surfactante Tween 80, esto debido a que aunque la extracción de cobre con el etilenglicol era mayor, se necesitaba el uso de una alta concentración del mismo (3M, 19% de la solución) a diferencia del Tween 80 que solo requería 500 mg/L (Castillo-Magallanes et al., 2020). En este mismo estudio se encontró que

aunque el potencial mixto del electrodo de calcopirita en soluciones con etilenglicol o polisorbatos junto con peróxido de hidrógeno se ubica en la región de potencial en donde se favorece la formación de capas pasivas (que generalmente se asocia con cinética lenta), se confirmó que la velocidad de oxidación fue mejorada, ya que los resultados electroquímicos mostraron que la capa pasiva está presente, aunque aparentemente con diferencias en su estructura (espesor y/o porosidad), que se modifica a medida que avanza el proceso de lixiviación. Así, la formación de la capa pasiva se retrasa y/o está condicionada por la adsorción de agentes orgánicos sobre la superficie de la calcopirita.

De acuerdo con Castillo-Magallanes et al (2020), el uso de surfactantes no iónicos como los polisorbatos (Tween 20 y Tween 80) mejoran el proceso de disolución de cobre de concentrados de mineral de sulfuro debido a que tienen la característica de modificar la tensión superficial en la interfase mineral/solución, y, por lo tanto, modifican las características estructurales superficiales; por lo que es necesario continuar estudiando estos sistemas para comprender su funcionamiento.

Se reporta que la descomposición de los polisorbatos da como resultado la formación de peróxidos (Maggio, 2012), lo cual puede ser debido a la oxidación del compuesto orgánico causada por oxígeno presente en el aire, que puede verse favorecida además por la luz y la temperatura (Donbrow y Azaz, 1978). Asimismo, el pH de la solución y la presencia de iones de cobre también contribuyen a tal oxidación. Estos factores podrían ser una seria desventaja dadas las condiciones típicas del sistema de lixiviación, aunque no se cuenta con suficiente información al respecto

Por otro lado, estudios recientes sobre la adsorción de polisorbatos en sólidos indican que las fuerzas impulsoras son las interacciones físicas, como la atracción hidrófoba, las interacciones laterales (unión entre dos o más grupos no polares o hidrofóbicos; formación de micelas) y los enlaces por puente de hidrógeno (los cuales ayudan a la disolución del compuesto orgánico en el agua e interactúan con los grupos polares o hidrofílicos) (Chang et al., 2018). Los minerales de sulfuro como la calcopirita exhiben una superficie heterogénea (Cases y Villieras, 1992) y los sitios de metal y azufre están expuestos en función de la superficie de escisión. Por tanto, dado que la escisión preferida (112) expone átomos de Cu y Fe, la oxidación de la calcopirita se produce mediante la adsorción de H₂O y O₂ principalmente sobre átomos de Fe (Wei et al., 2019). Por lo tanto, considerando un polisorbato con estructura molecular lineal que se adsorbe sobre los átomos

de Fe de la calcopirita (grupo no polar o hidrofóbico) y por enlace por puente de hidrógeno (grupo polar o hidrofílico) a la solución; el proceso inicial de oxidación electroquímica y la formación adicional de la capa de pasivación podría estar limitada por la adsorción del compuesto orgánico.

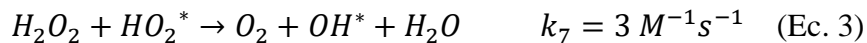
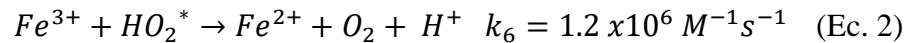
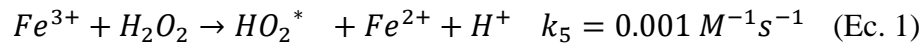
La mayor oxidación o reactividad de la superficie de la calcopirita en presencia de polisorbatos podría estar asociada con su adsorción a través de sus colas no polares (atracción hidrofoba) en las fases ricas en sulfuros a medida que se forman. La formación de hemimicelas en superficies hidrofobas naturales se ha reportado en diversas investigaciones (Fleming y Wanless, 2000; Du y Miller, 2007; Chang et al., 2018; Striolo, 2019). Si este tipo de adsorción tiene lugar en la calcopirita durante su oxidación y puede ser aplicado a concentrados sulfurosos, podría limitar el crecimiento 2D de las fases ricas en sulfuro de cobre, mientras que el crecimiento 3D de estas fases podría verse favorecido; en consecuencia, la eliminación de las fases ricas en sulfuro de la superficie de la calcopirita mediante la formación de micelas podría mejorar el proceso de disolución por oxidación electroquímica. Hay informes que sugieren que este tipo de efecto mejora la lixiviación (Zhang et al., 2019), y otros informes muestran disolución de azufre por polisorbatos (Steudel y Holdt, 1988) o estabilización de azufre como suspensiones de nanopartículas por micelas tensioactivas (García y Druschel, 2014).

Es evidente que el uso de surfactantes promueve la oxidación de cobre en minerales de sulfuro de acuerdo con los mecanismos antes mencionados, y, por lo tanto, estos pueden ser utilizados en minerales de sulfuro de cobre de baja ley y en concentrados obtenidos después del proceso de flotación, aunque para estos últimos no hay abundante información al respecto. Además, de acuerdo con las condiciones antes descritas estos pueden ser utilizados en condiciones ácidas oxidativas a presión y temperatura ambiente por lo que pueden considerarse atractivos para futuras aplicaciones de nuevos procesos hidrometalúrgicos “verdes” para la obtención de metales no ferrosos.

II.3. Reacción de Fenton

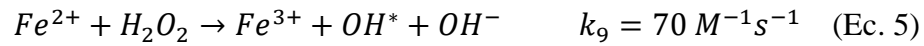
Aunque la descomposición de H_2O_2 ocurre por la reacción que se establece entre este agente oxidante con iones de cobre y hierro disueltos, es difícil proponer reacciones químicas que expliquen dicha descomposición, principalmente por la falta de antecedentes bibliográficos para el sistema H_2O_2 -Fe(II,III) en un medio de ácido sulfúrico 0.7 M. No obstante, la identificación cualitativa de los radicales OH^* por Ruiz-Sánchez y Lapidus (2017) es suficiente para considerar la teoría propuesta por Haber y Weiss (1934), así como Barb et al. (1951), para soluciones de H_2O_2 en un intervalo de pH de 2 a 4, donde la reacción de Fenton tiene su mayor efectividad (Arnold et al., 1995). Por tal motivo, a continuación, se presentan las reacciones propuestas para la formación de radicales OH^* así como sus respectivas constantes cinéticas (Rigg et al., 1954; Buxton et al., 1988; Walling y Goosen., 1973; Bielski et al., 1985), aclarando que las constantes cinéticas se obtuvieron en soluciones ácidas de H_2O_2 -Fe(II, III) libres de compuestos orgánicos.

Se ha establecido que la adición de ion férrico en una solución de H_2O_2 favorece la formación de radicales perhidroxilo (HO_2^* , $E^\circ=1.7$ V vs SHE) (Ecuación 1), los cuales actúan como reductores del ion férrico facilitando así la generación de ion ferroso y oxígeno (Ecuación 2). Al mismo tiempo, los radicales perhidroxilo pueden reaccionar con el H_2O_2 para formar radicales hidroxilos (OH^* , $E^\circ=2.8$ V vs SHE) (Ecuación 3) los cuales por su elevado potencial estándar favorecen la oxidación de ion ferroso (Ecuación 4), regenerando de esta manera el ion férrico necesario para la ecuación 1.

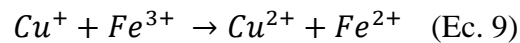
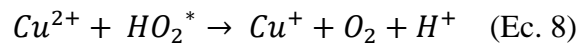


La generación de radicales OH^* también es posible a partir de ion ferroso y peróxido de hidrógeno (Ecuación 5). Los radicales OH^* formados facilitan la formación de radicales HO_2^*

(Ecuación 6), los cuales promueven la oxidación inmediata del ion ferroso (Ecuación 7) (Jiang et al., 2010).



Si bien las reacciones de Fenton ocurren en presencia de H_2O_2 y hierro disuelto, las investigaciones de Haber y Weiss (1934), Kremer (1962, 2006) así como Barb et al. (1951) han demostrado que la adición de Cu^{2+} cataliza estas reacciones, principalmente porque los radicales HO_2^* reducen el ion cúprico a cuproso (Ecuación 8), el cual puede oxidarse inmediatamente por la presencia de iones férricos (Ecuación 9) que son reducidos a iones ferrosos, especies de hierro necesarias para la descomposición de H_2O_2 (Ecuaciones 5 a 7).



A pesar de que no se reportan las constantes cinéticas para las ecuaciones 8 y 9, la suma de estas dos ecuaciones da lugar a la ecuación 2, cuya constante cinética es $1.2 \times 10^6 M^{-1} s^{-1}$, por lo tanto, es posible afirmar que el papel catalítico del ion cúprico responde a la rapidez del proceso.

II.4. Degradación de compuestos orgánicos

La oxidación parcial (que en este trabajo denominaremos degradación) da lugar a la formación de compuestos orgánicos con una estructura molecular diferente con respecto al compuesto orgánico inicial.

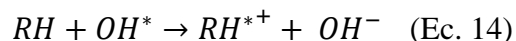
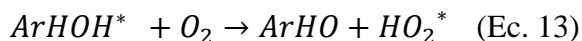
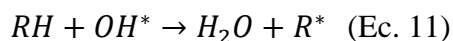
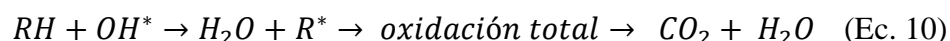
Si bien la oxidación de alcoholes y cetonas se ha estudiado a partir de oxidantes como permanganato de potasio (KMnO_4), trióxido de cromo (Cr_2O_3) y dicromato de sodio ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) debido a la selectividad que proporcionan (McMurry, 2008); esto no excluye a los radicales OH^* puesto que al ser un oxidante fuerte, permite oxidar moléculas orgánicas, aunque con baja selectividad hacia un grupo funcional en particular (Stefan y Bolton, 1996). La Tabla 2 muestra un resumen de los subproductos formados de acuerdo con los Procesos de Oxidación Avanzada (AOP de sus siglas en inglés para Advanced Oxidation Processes) de compuestos orgánicos mediante la reacción de Fenton, así como el papel catalítico del ion cúprico. Cabe mencionar que para el caso de los polisorbatos Tween 20 y 80 no existe información acerca de que subproductos se podrían generar en el medio de lixiviación que se utilizará en esta investigación, sin embargo, de acuerdo con Schmidt et al. (2020), se esperaba obtener subproductos como aldehídos.

Tabla 2. Productos intermediarios en los AOP de alcoholes y cetonas.

Compuesto orgánico	Subproductos	Referencia
Metanol	Formaldehído y ácido metanoico	Walling y Kato (1971)
Etanol	Acetaldehído y ácido etanoico	Walling y Kato (1971)
Isopropanol	Acetona, 1,2 propanodiol y 2, 5 hexanodiol	Walling y Kato (1971)
Acetona	Ácido fórmico, ácido oxálico y ácido acético.	Stefan y Bolton (1996)
Etilenglicol	Glicolaldehído, ácido glicólico, ácido glioxílico, ácido fórmico y ácido oxálico	McGinnis et al. (2000)
Ciclohexanol	Ácido hexanodioico y ciclohexanona	Roundhill et al. (1981)

II.5. Mineralización de compuestos orgánicos

De acuerdo con los AOP, la oxidación total (mineralización) da lugar a la formación del gas dióxido de carbono (CO₂) y agua (H₂O) (Glaze et al., 1987; Oturan y Aaron, 2014). El proceso de mineralización (Ecuación 10) de un compuesto orgánico (RH) depende principalmente de su estructura química, debido a que el radical OH* puede reaccionar a través de alguna de las siguientes vías: (i) sustracción de hidrógenos (típica de alcanos y alcoholes), en donde se alcanzan constantes cinéticas en el intervalo de 10⁶ a 10⁸ M⁻¹ s⁻¹ (Ecuación 11), (ii) adición electrofílica en un enlace insaturado, por ejemplo, para compuestos aromáticos (ArH), en donde se reportan constantes cinéticas en el intervalo de 10⁸ a 10¹⁰ M⁻¹ s⁻¹, esto ocurre simplemente debido las características antes mencionadas del radical OH* (Ecuaciones 12 y 13) y, (iii) reacciones de transferencia de electrones (redox) (Ecuación 14) (Dorfman y Adams, 1973; Buxton et al., 1988).



En estudios de AOP se ha reportado que el ciclohexanol y la ciclohexanona, son dos ejemplos de compuestos orgánicos recalcitrantes, es decir, de difícil mineralización vía radicales OH* (Rupper et al., 1993). Por lo tanto, con base en esta información se ha considerado de interés evaluar el efecto del ciclohexanol en el sistema de lixiviación H₂O₂- H₂SO₄, como un posible sustituto del EG, bajo la consideración de que el ciclohexanol a diferencia del EG no es susceptible de mineralizarse significativamente (70-98% EG, Ruiz-Sánchez et al., 2020).

Hipótesis

- En el proceso de lixiviación para concentrados de cobre asistido por agentes orgánicos en medio ácido de sulfatos a temperatura y presión ambiente usando H_2O_2 como agente oxidante, el retardo en la descomposición del H_2O_2 es función del grado de oxidación del agente orgánico agregado y de las condiciones que favorecen las reacciones de Fenton.

Objetivo general

- Evaluar el desempeño de diferentes compuestos orgánicos en la disolución de concentrado de cobre en medio ácido de sulfatos a temperatura y presión ambiente; con base a su papel en el retardo de la descomposición de H_2O_2 y su nivel de oxidación vía radicales OH^* formados por las reacciones de Fenton.

Objetivos específicos

- Establecer el porcentaje de descomposición del H_2O_2 y la extracción de Cu en presencia y ausencia de agentes orgánicos, bajo condiciones que favorezcan las reacciones de Fenton.
- Establecer el porcentaje de mineralización de agentes orgánicos bajo condiciones que favorecen la producción de radicales OH^* .
- Establecer un balance metalúrgico del proceso a partir del análisis del licor de lixiviación, así como los residuos sólidos generados en el proceso de lixiviación.

III. Sistema experimental y metodología de pruebas

En la Figura 2 se presenta un esquema de la metodología propuesta para este trabajo.

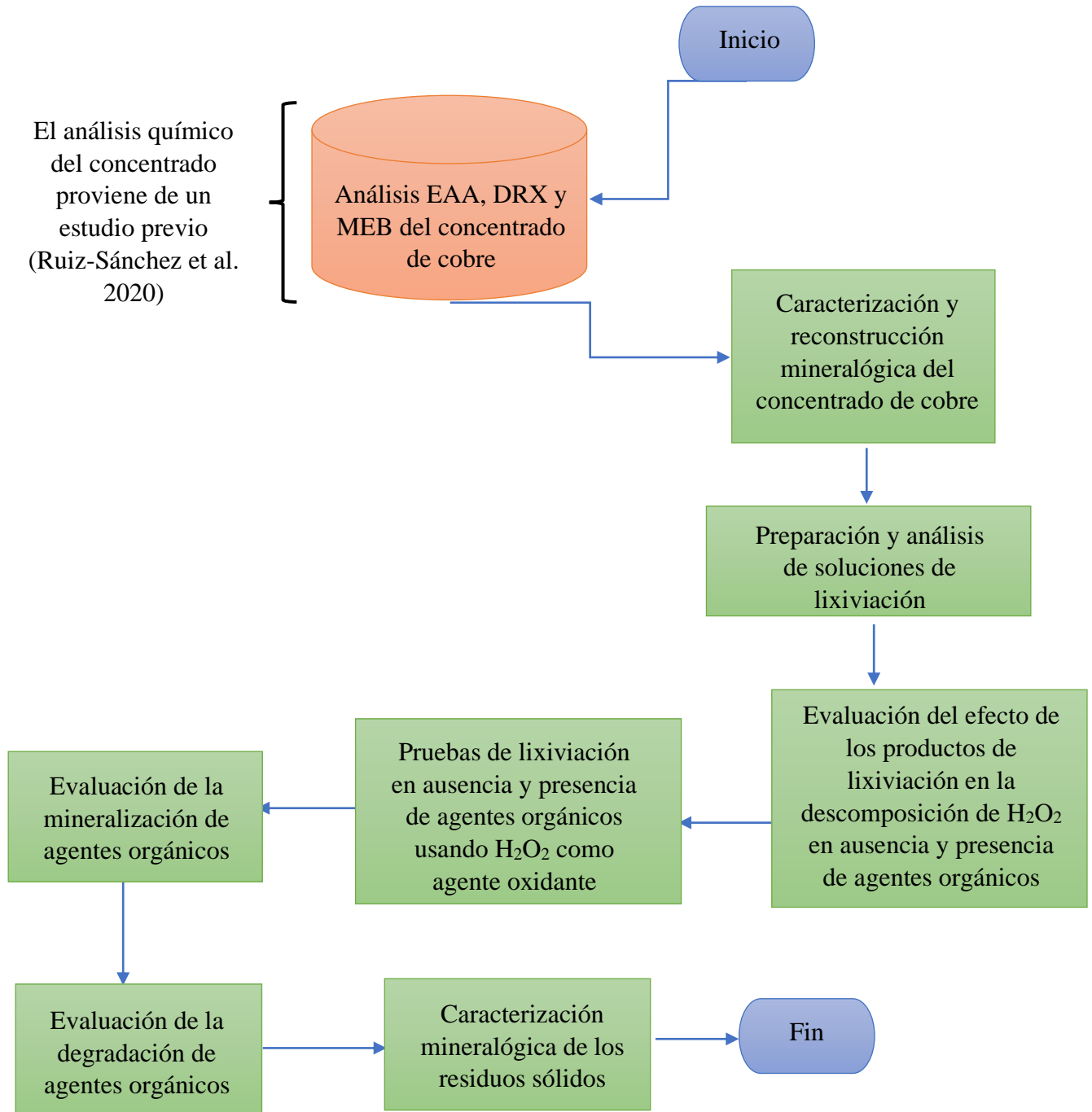


Figura 2. Esquema metodológico propuesto.

III.1. Muestra mineral

Para las pruebas de lixiviación se utilizó una muestra de concentrado de cobre proveniente de la Unidad Caridad en Nacozari, Sonora, la cual presenta tamaño de partícula de 74 a 149 μm .

Asimismo, es importante mencionar que esta muestra se analizó en un trabajo previo (Ruiz-Sánchez et al., 2020). Los resultados de dicho análisis se muestran en la Tabla 3, donde se puede observar que el concentrado contiene principalmente Cu, Fe Zn y Pb como metales de interés.

Tabla 3. Resultado de análisis químico del concentrado de cobre.

% Cu	% Fe	% Zn	% As	% Pb	% Sb	% Bi	% Se	% Mo	% Au	% Ag
22.25	28.18	1.38	0.0743	0.145	0.023	0.0165	ND	0.054	ND	0.0012

III.1. Caracterización del concentrado y del residuo de lixiviación mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopia electrónica de barrido (MEB).

El mineral de trabajo y los residuos de lixiviación fueron analizados mediante difracción de rayos X (DRX) usando un equipo Bruker modelo D8 Advance da Vinci (Figura 3). Para el análisis por DRX en el caso de la muestra mineral, se prepararon 0.5 g de muestra la cual fue molida en un mortero de ágata hasta obtener un tamaño de partícula menor a 38 μm (malla 400) para después ser colocado en un porta muestras, en el caso del residuo producto del proceso de lixiviación, no se modificó o alteró la muestra, es decir, tal cual se obtiene después de cada experimento de lixiviación fue colocado en un porta muestra, teniendo en cuenta la orientación aleatoria de los cristales en ambas muestras. Los resultados obtenidos fueron analizados mediante el software Diffrac-Eva V4.3.



Figura 3. Equipo de Difracción de Rayos X Bruker modelo D8 Advance da Vinci.

Tanto el mineral de trabajo como el residuo de lixiviación fueron analizados mediante microscopia electrónica de barrido (MEB) usando un equipo JEOL modelo JSM-6610 LV como el que se muestra en la Figura 4. Para este análisis se realizaron dos tipos de montaje, el primero fue un montaje en resina epóxica transparente (Figura 5) y el segundo en un pin metálico (Figura 6), la muestra fue adherida en el pin con la ayuda de una cinta de grafito:

La finalidad del montaje en resina fue poder observar una sección transversal de la muestra de concentrado de cobre mediante electrones retrodispersados; así también, en cada imagen obtenida se realizó un análisis puntual mediante espectroscopia de energía dispersa (EDS de sus siglas en inglés) para obtener una estimación de la composición puntual. La finalidad del montaje en pin fue poder observar la topografía de la muestra mineral por medio de electrones secundarios, por lo tanto, al montarse en pin, se evita que algunas partículas solubles en la muestra se disuelvan durante el lavado necesario en el montaje en resina.

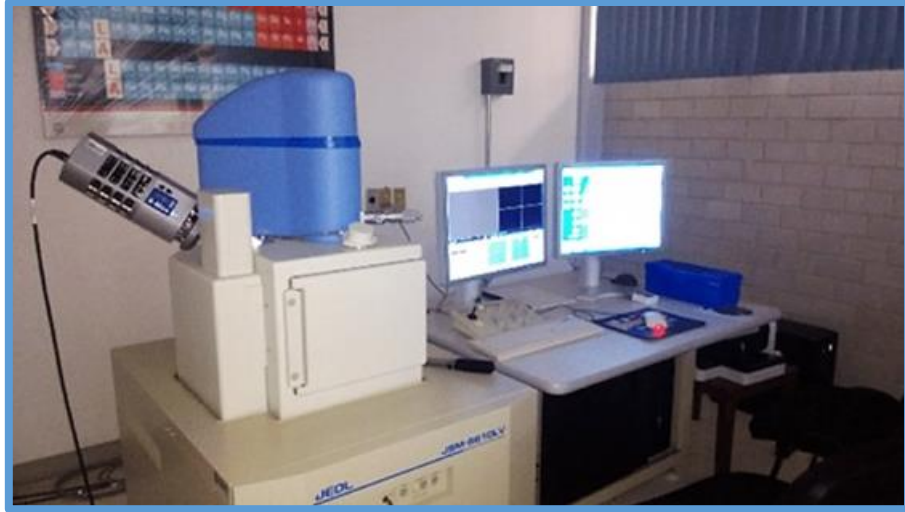


Figura 4. Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), equipo JEOL modelo JSM-6610 LV.



Figura 5. Probetas de resina epóxica transparente con concentrado de cobre.

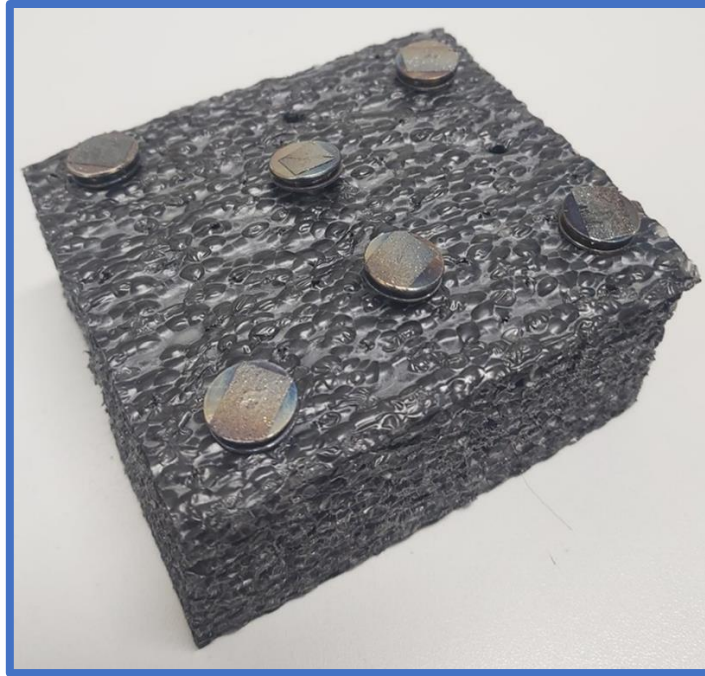


Figura 6. Pines metálicos con concentrado de cobre.

Independiente de la preparación (resina o pin) se usaron 0.3 g de concentrado de cobre; las condiciones de trabajo para todas las muestras fueron 20 kV, un spot size de 50, una distancia de trabajo de 10 mm y un tamaño de abertura de 50 μm , además, se utilizaron de 500 a 2500 aumentos dependiendo de la partícula observada.

Es necesario considerar que, independiente del tipo de preparación de la muestra, todas las probetas deben ser totalmente conductoras, por lo tanto, fue necesario recubrirlas con grafito, usando para ello una recubridora de grafito marca SPI como la que se muestra en la Figura 7.



Figura 7. Recubridora de grafito marca SPI.

Adicionalmente, los residuos sólidos del proceso de lixiviación se analizaron mediante espectroscopia de absorción atómica (EAA), para ello se utilizaron 0.2 g de muestra los cuales se colocaron en un vaso de precipitado de 150 mL, se añadieron 15 mL de agua regia para después llevar a sequedad. Después se agregaron 20 mL de HCl y 30 mL de agua desionizada y se llevó a ebullición, se dejó enfriar para poder agregar 20 mL de HCl y agua desionizada para después ser hervida durante 2 minutos; se dejó enfriar y se filtró. La solución filtrada se aforó a 200 mL en un matraz volumétrico y se procedió al análisis de EAA.

III.2. Preparación y análisis de soluciones

Todas las soluciones se prepararon utilizando agua desionizada (18 μohm) y los siguientes reactivos grado analítico (J.T. Baker) cuya pureza se indica entre paréntesis: ácido sulfúrico (98%), sulfato cúprico pentahidratado (99.3%), sulfato férrico heptahidratado (99.8%), sulfato ferroso n-hidratado (20.8%), peróxido de hidrógeno (50% p/v), etilenglicol (99.9%), ciclohexanol (98%), permanganato de potasio (99.8%), Tween 20 y 80 (Hycel ®).

Los análisis de iones disueltos después del proceso de lixiviación se realizaron mediante espectroscopia de absorción atómica (EAA) usando un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo Pinaacle 500.

Para el análisis de H_2O_2 en solución se llevó a cabo una valoración con una solución previamente estandarizada de permanganato de potasio cuya concentración corresponde a $4.05 \times 10^{-3} \text{ M}$ (0.64 g/L). Para ello, se agregaron en un matraz Erlenmeyer 10 mL de solución 4.5M de H_2SO_4 , 25 mL de H_2O desionizada y 0.2 mL (200 μL) de la solución de lixiviación; ésta mezcla se tituló con la solución de permanganato de potasio hasta que la solución en el matraz Erlenmeyer se tornara de una coloración rosa tenue como se muestra en la Figura 8.



Figura 8. Proceso de valoración de H_2O_2 por medio de titulación volumétrica.

El cálculo de la concentración de H_2O_2 en la solución se determinó mediante titulación volumétrica con permanganato de potasio (KMnO_4) como lo muestra la Ecuación 15.

$$[H_2O_2] = \frac{5 \cdot V_{\text{permanganato consumido en mL}}}{2 \cdot V_{\text{muestra en mL}}} * [KMnO_4] \quad (\text{Ec. 15})$$

Donde V es volumen y la concentración de permanganato de potasio es 4.05×10^{-3} M, correspondiente a una solución estandarizada.

III.3. Efecto de productos de lixiviación en la descomposición de H₂O₂

Para evaluar el efecto que tienen en la descomposición de H₂O₂ los iones generados en el proceso de lixiviación del concentrado de cobre, como es el caso de Fe²⁺, Fe³⁺ y Cu²⁺, se realizaron pruebas con soluciones preparadas con sales de sulfato ferroso, sulfato férrico y sulfato cúprico. Las soluciones se prepararon para realizar pruebas con concentraciones de cada ion (Fe²⁺, Fe³⁺ y Cu²⁺) para valores de 400 y 800 mg/L.

Se evaluó el efecto combinado de estos iones en pruebas en las que se registró el cambio en la concentración de H₂O₂ con respecto al tiempo, derivado de la interacción con estos iones. Para no afectar el volumen del licor de lixiviación en más de 5%, se tomaron alícuotas de 200 µL, que fueron aforadas a 10 mL con solución ácida y enseguida valoradas volumétricamente.

El mismo procedimiento se utilizó para evaluar el efecto de las especies de lixiviación en combinación con los diferentes compuestos orgánicos en la descomposición de H₂O₂ con respecto al tiempo. Las soluciones utilizadas para las distintas pruebas estaban compuestas por 0.007 M H₂SO₄-1 M H₂O₂-0.1 M RH, donde RH corresponde a los compuestos orgánicos que se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Compuestos orgánicos utilizados

RH	Fórmula condensada	Densidad (g/mL) a 25°C	Punto de ebullición, °C
Etilenglicol	C ₂ H ₆ O ₂	1.11	197
Ciclohexanol	C ₆ H ₁₂ O	0.962	161.8
Tween 20	C ₅₈ H ₁₁₄ O ₂₆	1.1	175
Tween 80	C ₆₄ H ₁₂₄ O ₂₆	1.07	>149

Estas pruebas se realizaron en un reactor de vidrio de 500 mL, acoplado a un sistema de control de temperatura mediante un baño recirculador de agua marca Hakee (Figura 9).



Figura 9. Sistema experimental utilizado para la evaluación de productos de lixiviación en la descomposición de H₂O₂

Para obtener 0.1 M de compuesto orgánico en la solución, se pesaron en una balanza analítica 2 g de etilenglicol y 4.3 g de ciclohexanol. Los Tweens 20 y 80 se agregaron en una concentración de 0.5 g/L debido a que de acuerdo con Castillo-Magallanes et al. (2020), es la concentración adecuada, ya que a mayores concentraciones hay una tendencia a generar una gran cantidad de espuma, que dificulta el manejo de la solución.

III.4. Pruebas de lixiviación en presencia y ausencia de agentes orgánicos

Se realizaron pruebas de lixiviación con concentrado de cobre, para una densidad de sólidos de 3.75 g/L en una solución 0.007 M de H_2SO_4 , con lo cual se buscó determinar el efecto del ácido en la producción de radicales OH^* (Arnold et al., 1995) ya que se conoce que bajo estas condiciones, la reacción de Fenton es favorecida. Para todas las pruebas bajo condiciones oxidantes, se utilizó una concentración inicial 1 M de H_2O_2 . Las pruebas se realizaron en un reactor de vidrio de 500 mL acoplado a un sistema de control de temperatura mediante un baño recirculador de agua marca Hakee (Figura 10).



Figura 10. Sistema utilizado para la evaluación de desempeño de agentes orgánicos en la lixiviación ácida oxidativa de concentrado de cobre.

En todos los experimentos se realizaron mediciones de pH y potencial de óxido reducción (ORP) en intervalos de 5 minutos para las primeras tres mediciones y 15 minutos para las restantes

a lo largo de todo el experimento. Durante el proceso de lixiviación se tomaron muestras de 2 mL, las cuales se filtraron cuidadosamente usando un filtro tipo jeringa marca Whatman® con tamaño de poro igual a 0.45 μm . Un mililitro del volumen filtrado fue diluido en una proporción 1:10 con ácido sulfúrico (buscando mantener un pH de 2 a 2.5) para cuantificar el cobre, el hierro y el zinc disueltos mediante EAA. Para la determinación de la concentración de H_2O_2 se utilizó 200 μL del volumen filtrado. El volumen residual de líquido filtrado que no fue utilizado para análisis se reincorporó al licor de lixiviación.

III.5. Mineralización de agentes orgánicos

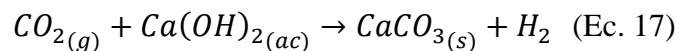
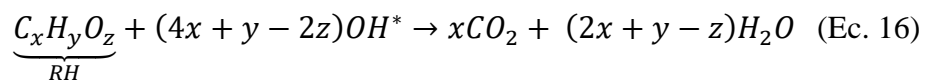
El grado de mineralización de los compuestos orgánicos se evaluó usando las mismas condiciones experimentales de las pruebas con sales de hierro y cobre, así como de las pruebas de lixiviación. En este caso, no se tomaron muestras de licor para cuantificar la concentración de H_2O_2 , con el fin de evitar la fuga de los gases formados (CO_2 y O_2).

Las pruebas se realizaron en matraces de 150 mL usando 80 mL de solución 0.007 M H_2SO_4 -1 M H_2O_2 -0.1 M y 0.5 g/mL RH. La solución se agitó mediante una barra magnética a una velocidad de 150 y 400 rpm de acuerdo con el agente orgánico utilizado. El matraz se colocó en una celda de vidrio de 500 mL y se realizó control de temperatura mediante recirculación de agua (25 °C). Para evitar la fuga de los gases formados, el matraz se selló con un tapón de vidrio para después ser envuelto con Parafilm. Los gases generados se recuperaron por burbujeo en una solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (~15 mM), la cual se preparó añadiendo 2.24 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en un matraz volumétrico de 2 L, el cual se aforó con agua desionizada y se colocó en un reactor de acero inoxidable con tapa para evitar la formación de CaCO_3 debido al CO_2 del ambiente, el reactor se conectó a un sistema con una velocidad de agitación constante de 400 rpm como se muestra en la Figura 11.



Figura 11. Sistema experimental empleado en pruebas de mineralización de agentes orgánicos.

De acuerdo con esta propuesta experimental, se espera promover el desarrollo de reacciones de Fenton, que generan oxígeno y radicales OH^* como resultado de la descomposición de H_2O_2 . En esta reacción también se espera la formación de CO_2 como resultado de la mineralización de los RH por su interacción con radicales OH^* (Ecuación 16) (Michal et al., 2014). Así, el CO_2 generado reaccionará con la solución de hidróxido de calcio en el reactor de acero inoxidable, para formar carbonato de calcio (Ecuaciones 16 y 17).

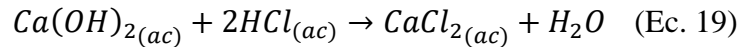


Cada prueba de mineralización tuvo una duración de 6 horas, similar al proceso de lixiviación de concentrado de cobre.

El porcentaje de mineralización de RH se determinó a partir de la Ecuación 18, donde $[Ca(OH)_2]_i$ y $[Ca(OH)_2]_f$ corresponden a la concentración inicial y final de hidróxido de calcio, respectivamente; V_R corresponde al volumen total de solución de $Ca(OH)_2$ en el reactor, $[RH]_i$ es la concentración inicial de orgánico en el matraz, “x” corresponde al subíndice de la fórmula condensada para cada RH (Tabla 4) y V_M es el volumen de solución en el matraz.

La concentración de $Ca(OH)_2$ se valoró mediante titulación volumétrica con una solución 1 M HCl y fenolftaleína al 0.1% como indicador, siguiendo la estequiometría de la Ecuación 19.

$$mineralización = \frac{([Ca(OH)_2]_i - [Ca(OH)_2]_f) V_R}{x [RH]_i V_M} \quad (100) \quad (Ec. 18)$$



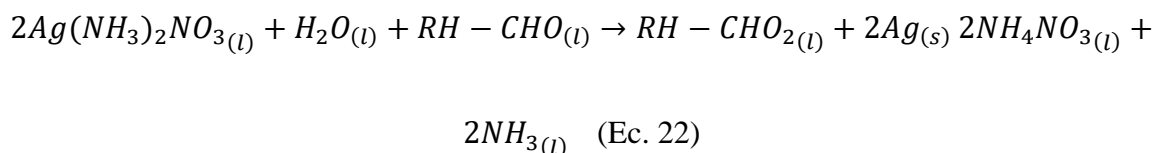
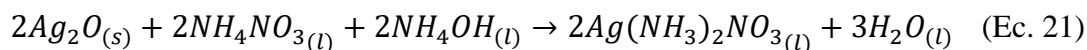
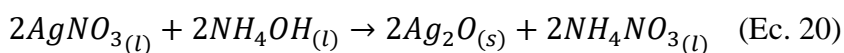
III.6. Degradación de agentes orgánicos

La degradación de los compuestos orgánicos se determinó bajo las mismas condiciones experimentales de las pruebas de lixiviación, pero a diferencia de dichas pruebas, en este caso no se tomaron muestras de licor para cuantificar la concentración de H_2O_2 . Lo anterior, con el fin de evitar la fuga de los gases formados (CO_2 y O_2) que son de consideración debido a la mineralización que ocurre y que serán relevantes para calcular el porcentaje de mineralización del agente orgánico. Cada prueba tuvo una duración de 6 horas, similar al proceso de lixiviación, la solución resultante se filtró y se obtuvieron muestras de 10 mL para realizar una identificación cualitativa de aldehídos y ácidos carboxílicos.

Es necesario mencionar que solo se realizó la identificación cualitativa de aldehídos y ácidos carboxílicos que de acuerdo con los Procesos de Oxidación Avanzada (AOP por sus siglas en inglés) son los únicos subproductos formados a partir de los compuestos orgánicos

seleccionados (Tabla 2), mediante la reacción de Fenton y debido al papel catalítico del ion cúprico (Walling y Kato, 1970 Stefan y Bolton, 1996; McGinnis et al., 2000; Roundhill et al., 1981).

La identificación de aldehídos se llevó a cabo de manera cualitativa mediante el reactivo de Tollens, el cual es un oxidante débil que contiene un ion complejo de plata amoniacal, este se reduce a plata metálica en presencia de aldehídos, depositándose como una lámina de plata sobre la superficie del vidrio (Brewster et al, 1970; Durst et al., 2004). A continuación, en las Ecuaciones 20, 21 y 22, se puede observar el esquema y un ejemplo general de la reacción de aldehídos con el reactivo de Tollens.

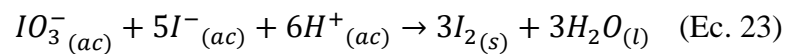


Para realizar esta prueba se colocó 0.5 mL de solución de nitrato de plata al 5% (m/V) en cuatro tubos de ensaye. Se agregó gota a gota solución de hidróxido de sodio al 5% (m/V) hasta la formación de un precipitado; después, se adicionó gota a gota solución de amoníaco al 5% (V/V), hasta el punto de disolver el óxido de plata para después adicionar de 2 a 3 gotas de la solución resultante de las pruebas de lixiviación, se agitaron los tubos de ensaye y después se calentaron en baño María por 5 minutos y se dejaron reposar.

La existencia de un aldehído en la solución estuvo marcada por la formación de un espejo de plata entre la solución y el vidrio del tubo de ensaye.

Para la identificación (cualitativa) de ácidos carboxílicos se empleó el ensayo de Yodato-Yoduro (Brewster et al, 1970; Durst et al., 2004), el cual se basa en que, en un medio ácido la reacción ocurre cuantitativamente como se muestra en la Ecuación 23. Para ello se colocaron 5 mL de la solución resultante de las pruebas de lixiviación en cuatro tubos de ensaye, se añadieron 2

gotas de solución de yoduro de potasio al 2% (p/V) y 2 gotas de solución de yodato de potasio al 4% (p/V). Después se colocaron los tubos en un baño María durante un minuto, se enfriaron y se añadieron gota a gota la solución de almidón al 5% (p/V). El yodo libre es fácilmente detectado ya que forma complejos de coloración azul con el almidón



IV. Efecto de los productos de lixiviación en la descomposición de H₂O₂ en ausencia y presencia de agentes orgánicos.

Para evaluar el efecto que tienen en la descomposición del H₂O₂ la concentración de iones de Fe²⁺, Fe³⁺ y Cu²⁺, que típicamente son productos de lixiviación de concentrados de cobre, se realizaron pruebas con soluciones preparadas con sales de sulfato ferroso, sulfato férrico y sulfato cúprico (Tabla 5).

Tabla 5. Resumen de las concentraciones de los reactivos empleados en pruebas en ausencia y presencia de agentes orgánicos.

Reactivo	Concentración en la solución
H ₂ O ₂	1 M
H ₂ SO ₄	0.007 M
H ₂ O (desionizada)	-
Cu ²⁺	400 y 800 mg/L
Fe ²⁺	
Fe ³⁺	
Tween 20 y 80	500 mg/L
Etilenglicol	0.1 M
Ciclohexanol	0.1 M

Con la finalidad de poder comparar el efecto que tienen los iones generados en el proceso de lixiviación con respecto a la descomposición del H₂O₂, se realizó primero una prueba en ausencia de agentes orgánicos (SO). Mediante titulación volumétrica fue posible medir el cambio de la concentración del H₂O₂ con respecto al tiempo y los resultados mostraron que al no existir un agente orgánico que pueda retardar la descomposición del H₂O₂ en la solución, ésta ocurre rápidamente. Para una concentración de 400 mg/L de iones disueltos se observó que el 73% del H₂O₂ se había consumido en los primeros 5 minutos y después de 60 minutos no se registró presencia de H₂O₂ en la solución (Figura 12).

Este comportamiento contrasta con lo observado en presencia de agentes orgánicos, en tales pruebas se logra mantener una mayor estabilidad del H_2O_2 , con los mejores resultados obtenidos para EG y CHex. Particularmente este último, en el que se logra mantener una concentración de 0.76 M después de 6 horas de reacción, que corresponde al 76% del H_2O_2 en la solución.

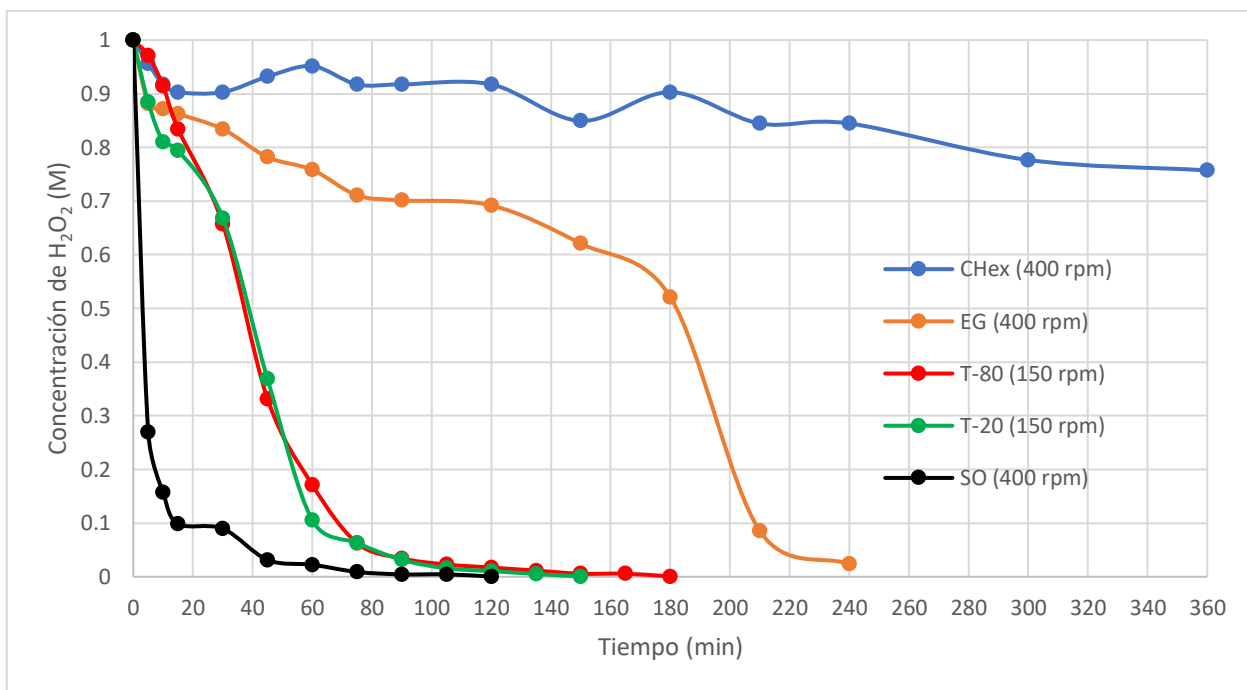


Figura 12. Comparación entre el cambio de la concentración de H_2O_2 con respecto al tiempo en una solución con 400 mg/L de iones disueltos a 25 °C.

Es importante mencionar que originalmente se realizaron pruebas a una velocidad de agitación de 400 rpm, pero en el caso de los Tween 20 y 80, fue necesario disminuir la velocidad de agitación debido a que se generaba una gran cantidad de espuma. Para estos orgánicos se encontró que una velocidad de agitación de 150 rpm permitía evitar problemas de operación y pérdida de solución a consecuencia del derrame de la espuma formada, tal y como se muestra en la Figura 13. Lo anterior, concuerda con lo reportado por Castillo-Magallanes et al. (2020).

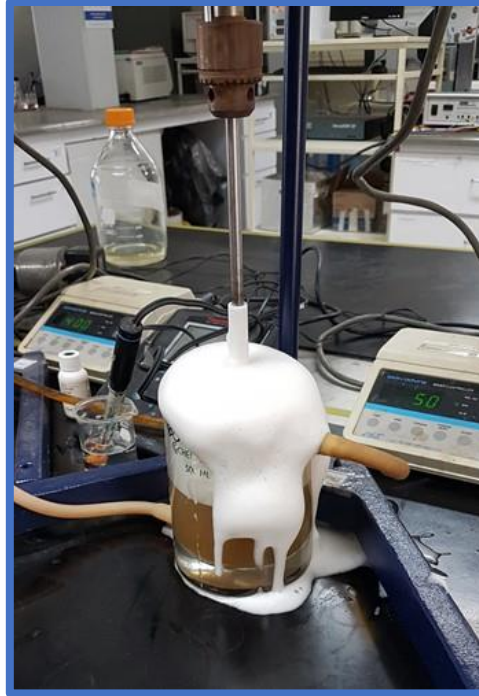


Figura 13. Efecto de una velocidad de agitación de 400 rpm en la generación de exceso de espuma al usar polisorbatos Tween.

Los resultados evidencian una descomposición rápida de H_2O_2 , en todos los casos, con excepción del sistema CHex. Para tener un mayor soporte de esto, se realizaron cálculos de velocidad de descomposición del H_2O_2 en distintos intervalos de tiempo. En los casos en que esto fue posible la medición se realizó haciendo un ajuste de los datos a una función que posteriormente fue derivada para obtener la relación $-\text{d}[\text{H}_2\text{O}_2]/\text{dt}$. Cuando el ajuste no permitía obtener una relación de R^2 , mayor de 0.9, se optó por realizar cálculos de velocidad promedio para el intervalo que no se ajustaba a la función. Así entonces, en la Tabla 6, se presentan los resultados para los sistemas evaluados. Se observa que las velocidades están en correlación con la pronta desaparición de H_2O_2 en los sistemas SO y Tween. Por otro lado, aunque hay una aparente velocidad inicial de descomposición con EG más rápida que con Tween, hay también una estabilización paulatina después de 5 minutos con cambios significativos a 180 minutos. La estabilización fue más evidente en el caso del CHex, en donde la velocidad de descomposición cayó a cero después de 5 minutos.

Tabla 6. Velocidad de descomposición del H₂O₂, prueba con 400 ppm de iones disueltos.

Velocidad de descomposición del H ₂ O ₂ (mMmin ⁻¹)								
Tiempo (min)	5	30	45	60	90	120	180	240
CHex	8.74	0	0	0	0	0	0	0
EG	23.70	1.90	3.48	1.58	0.63	0.32	3.32	2.05
T-80	9	21	23	21	1.90	0.38		
T-20	16	44	35	2	0.18			
SO	69	0.60	3.89	0.60	0.30	0.27		

Para el sistema de reacción con una concentración de 800 mg/L de iones disueltos se observó que, en ausencia de agentes orgánicos, el 80% del H₂O₂ se había consumido en los primeros 5 minutos y después de 30 minutos ya no se registraba H₂O₂ en la solución (Figura 14). Una mayor concentración de iones en solución promueve la descomposición de H₂O₂. Por otro lado, los Tweens tienen un mínimo efecto en el retardo de la descomposición de H₂O₂. Con base en estos resultados, es claro que el EG y CHex, continúan desempeñándose mejor, aunque en este caso la descomposición de H₂O₂ en presencia de EG es más rápida, tomando la mitad del tiempo observado para una concentración de 400 ppm de iones en solución. Un resultado relevante es que en presencia de CHex se mantiene más del 50% de la concentración inicial de H₂O₂ aún después de 6 horas de reacción.

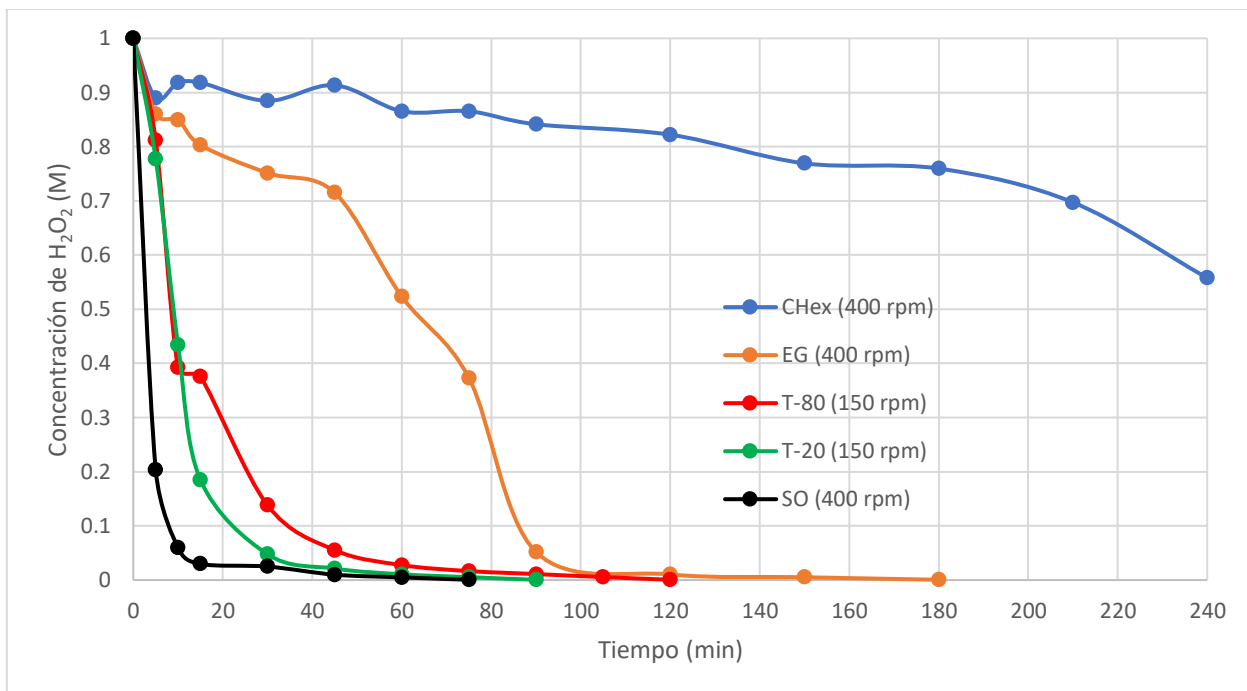


Figura 14. Comparación entre el cambio de la concentración de H_2O_2 con respecto al tiempo en una solución con 800 mg/L de iones disueltos a 25 °C.

Al igual que para el sistema con una concentración de 400 ppm de iones, se calcularon velocidades de descomposición del H_2O_2 en diferentes intervalos de tiempo, para todos los sistemas (Tabla 7). Se observaron incrementos significativos en la velocidad de descomposición en todos los casos. Nuevamente, los sistemas CHex y EG presentaron un efecto estabilizador, que sin embargo se redujo significativamente en el caso de EG, observándose que la velocidad de descomposición de H_2O_2 , después de un intervalo de 1 hora en el que se mantuvieron valores promedio de 3 mM min^{-1} , se intensifica y se pierde el efecto estabilizador de EG. En el caso de CHex, la estabilización deja de ser significativa a partir de 240 minutos.

Tabla 7. Velocidad de descomposición del H₂O₂, prueba con 800 ppm de iones disueltos.

Velocidad de descomposición del H ₂ O ₂ (mMmin ⁻¹)								
Tiempo (min)	5	30	45	60	90	120	180	240
CHex	22.12	2.24	0.00	3.21	1.60	0.64	0.32	4.65
EG	27.98	3.45	2.42	12.78	21.42	1.38	0.16	
T-80	52	16	5.52	1.84	0.37	0.33		
T-20	64	9.17	1.76	0.71	0.32			
SO	69	0.60	3.89	0.60	0.30	0.27		

Se demuestra entonces que el peróxido de hidrógeno se descompone con mayor rapidez en ausencia de un agente orgánico, lo que sugiere que los compuestos orgánicos retardan dicha descomposición. Como se había mencionado anteriormente, los iones presentes en la solución de lixiviación promueven el desarrollo de reacciones de Fenton, generando oxígeno y radicales OH* como resultado de la descomposición de H₂O₂ (Michal et al., 2014).

Al comparar los agentes orgánicos utilizados en las pruebas, fue posible observar que el CHex estabiliza mejor al H₂O₂, sin embargo, éste no evita su descomposición (Figura 11 y 13). Así también, fue posible observar que, un aumento en la concentración de iones disueltos en la solución incrementa la velocidad de descomposición del H₂O₂.

V. Caracterización y reconstrucción mineralógica de concentrado de cobre.

El análisis de DRX permitió obtener el patrón de difracción del concentrado de cobre usado en este trabajo y determinar que los principales minerales que lo componen son calcopirita (CuFeS_2), pirita (FeS_2) y esfalerita (ZnS) (Figura 15). Es necesario mencionar que el límite de detección de esta técnica es del 3% con respecto al contenido de la especie en la muestra, por lo tanto, no fue posible detectar fases de covelita (CuS) y galena (PbS) que, sin embargo, como se mostrará más adelante se encuentran presentes en el concentrado. Fue posible detectar ZnS , aun cuando ésta se encuentra por debajo del límite de detección, lo cual se atribuye a que la ZnS presenta una alta cristalinidad que favorece su detección por esta técnica.

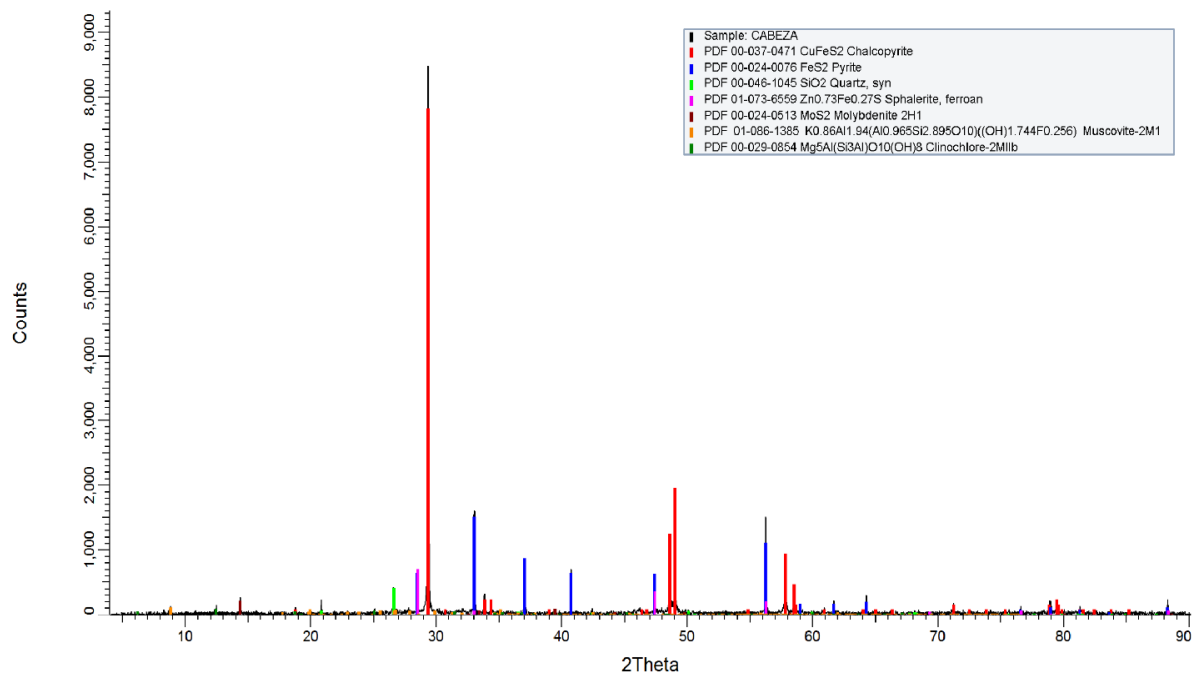


Figura 15. Patrón de difracción del concentrado de cobre

De acuerdo con los resultados de MEB fue posible observar mediante electrones retrodispersados y análisis puntual de energía dispersa (EDS) que el concentrado de cobre está compuesto principalmente por las fases de calcopirita (Figura 16), pirita (Figura 17), covelita (Figura 18), esfalerita (Figura 19) y galena (Figura 20).

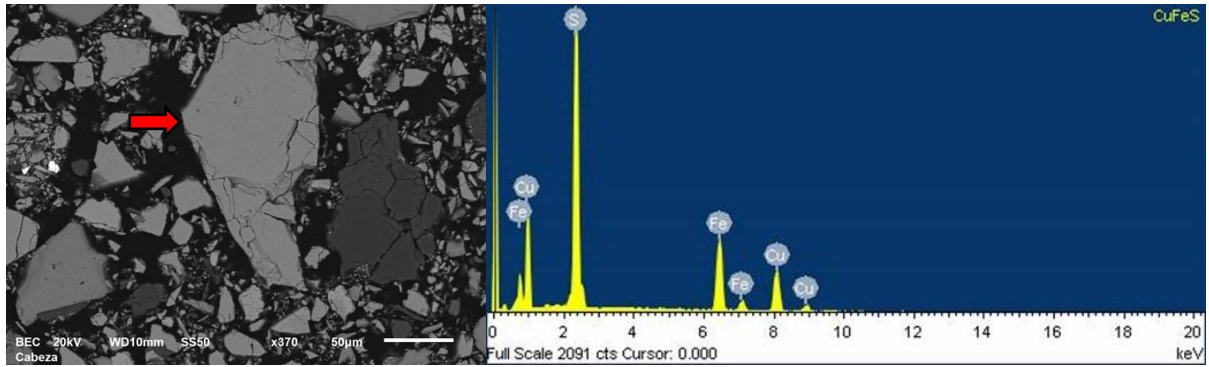


Figura 16. Fotomicrografía y análisis de EDS de una partícula de calcopirita obtenidos mediante la técnica de electrones retrodispersados. La flecha indica donde se realizó el análisis puntual.

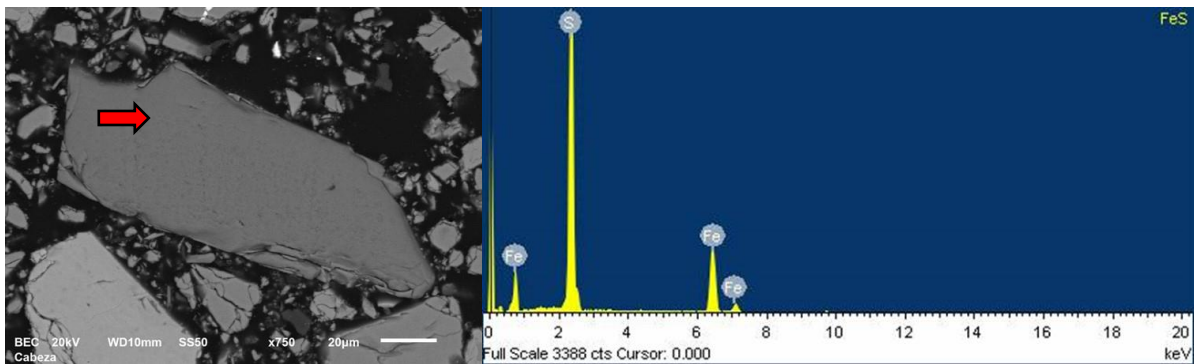


Figura 17. Fotomicrografía y análisis de EDS de una partícula de pirita obtenidos mediante la técnica de electrones retrodispersados. La flecha indica donde se realizó el análisis puntual.

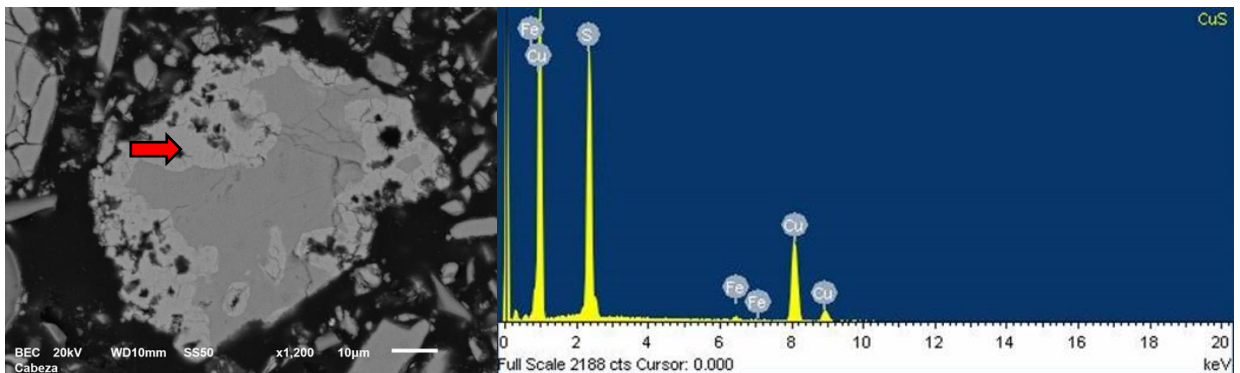


Figura 18. Fotomicrografía y análisis de EDS de una partícula de covelita obtenidos mediante la técnica de electrones retrodispersados. La flecha indica donde se realizó el análisis puntual.

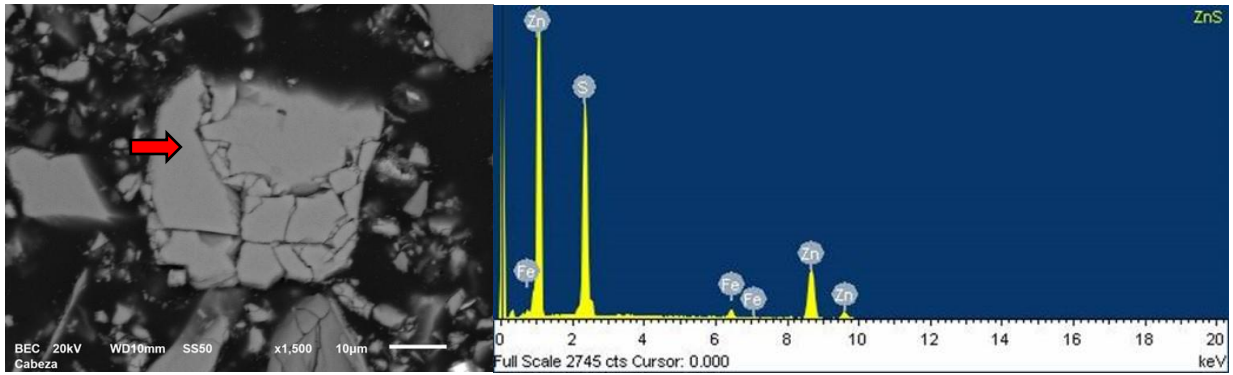


Figura 19. Fotomicrografía y análisis de EDS de una partícula de esfalerita obtenidos mediante la técnica de electrones retrodispersados. La flecha indica donde se realizó el análisis puntual.

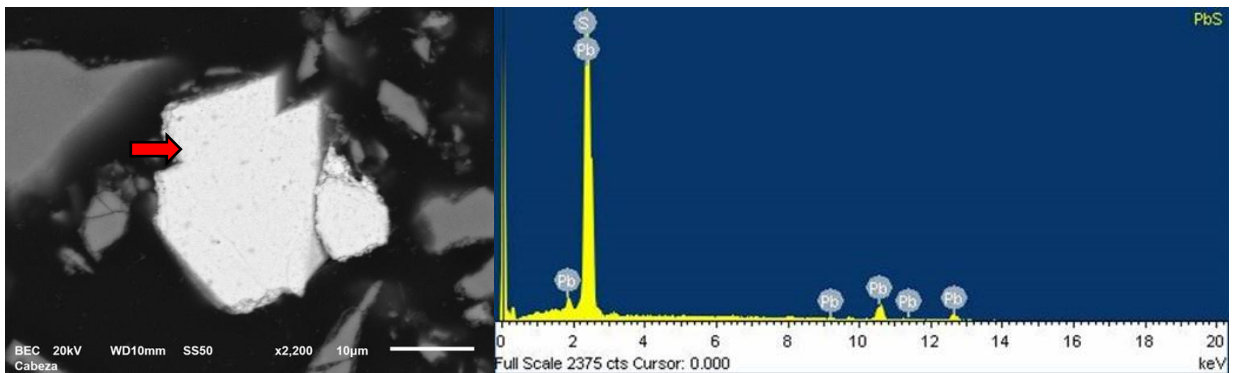


Figura 20. Fotomicrografía y análisis de EDS de una partícula de galena obtenidos mediante la técnica de electrones retrodispersados. La flecha indica donde se realizó el análisis puntual.

El análisis de EDS, evidencia presencia de Fe en la fotomicrografía de covelita, sin embargo, los porcentajes de Cu y S indicaron, que si se trata de covelita y la presencia de Fe es por asociación a otras partículas.

También se observaron fases mineralógicas de ganga, como cuarzo (Figura 21), muscovita (Figura 22) y presencia de sulfosales (Figura 23).

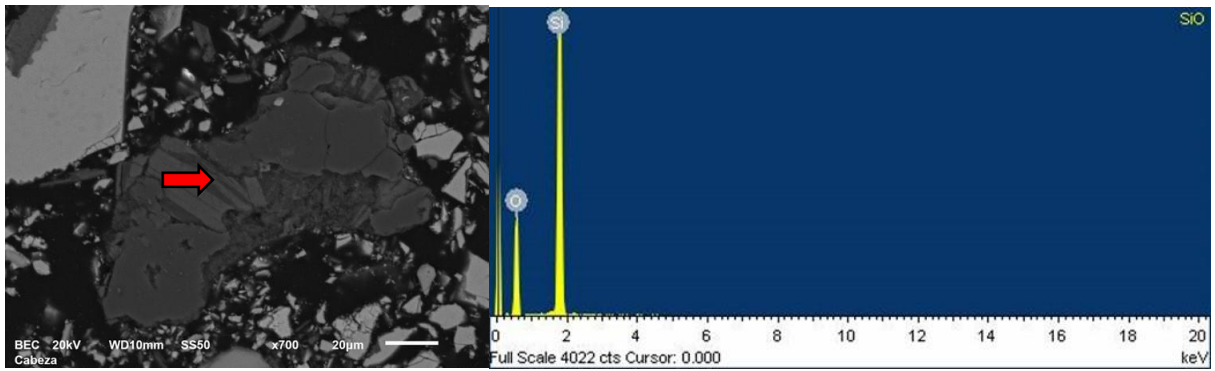


Figura 21. Fotomicrografía y análisis de EDS de una partícula de cuarzo obtenida mediante la técnica de electrones retrodispersados. La flecha indica donde se realizó el análisis puntual.

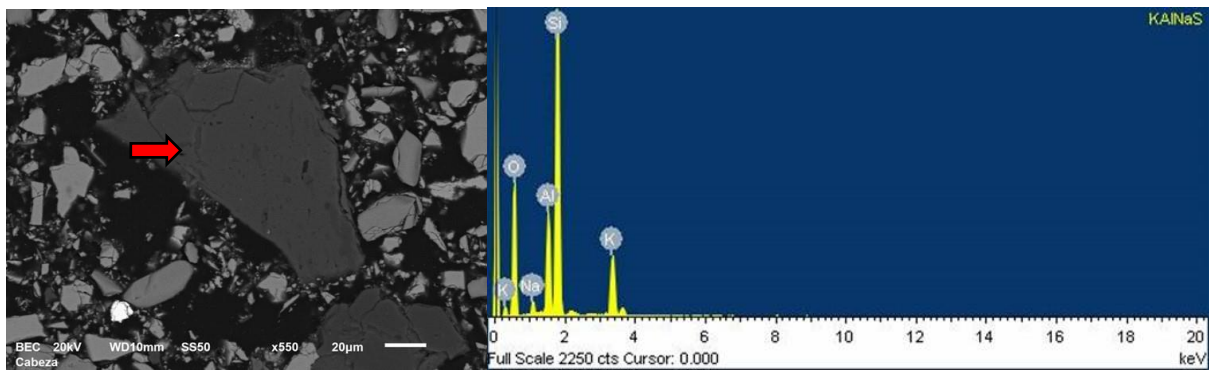


Figura 22. Fotomicrografía y análisis de EDS de una partícula de muscovita obtenidos mediante la técnica de electrones retrodispersados. La flecha indica donde se realizó el análisis puntual.

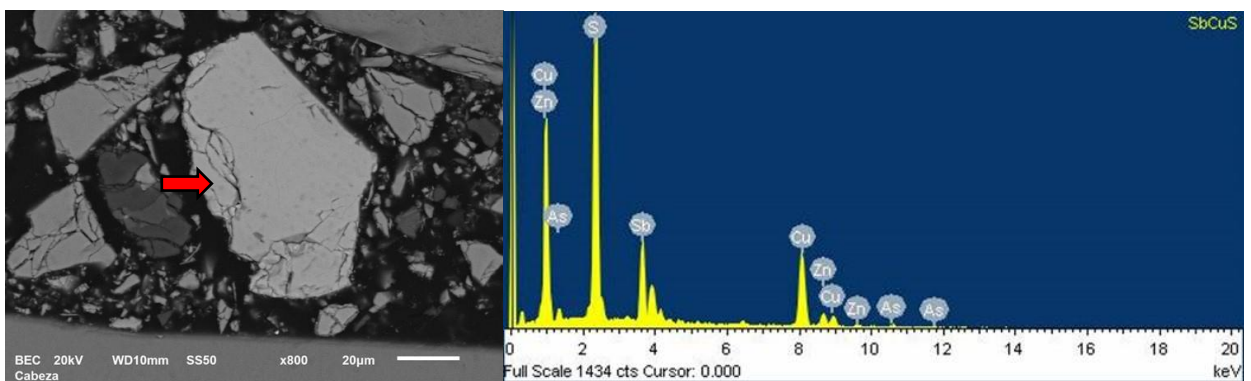


Figura 23. Fotomicrografía y análisis de EDS una partícula de sulfosal obtenida mediante la técnica de electrones retrodispersados. La flecha indica donde se realizó el análisis puntual.

Mediante un barrido con electrones secundarios fue posible obtener imágenes de la superficie de algunas partículas del concentrado de cobre. Fue importante poder observar cómo se encontraba la superficie de las partículas antes de ser expuestas a un medio oxidante, ya que, de acuerdo con autores como Dutrizac y col. (2003), es posible formar recubrimientos en la superficie de las partículas, los cuales puede ser o no ser porosos.

Se observaron fases de interés como lo son la calcopirita, pirita, covelita, esfalerita y galena (Figura 24), en donde se encontró que, algunas partículas de calcopirita eran lisas, pero otras presentaban grietas, lo cual es atribuido al proceso de molienda.

En el caso de las piritas, todas las partículas presentaban una apariencia lisa y de geometría cúbica. Las partículas de covelita presentaban una superficie totalmente rugosa en todos los casos, mientras que con la esfalerita fue posible observar que se formaban ondulaciones en su superficie, y en algunos casos, grietas atribuidas también al proceso de molienda.

Por último, las partículas de galena presentaban una superficie lisa con maclas (asociaciones cristalinas), típicamente observadas en esta especie mineral. A partir de esta caracterización, fue posible realizar una reconstrucción mineralógica para obtener el porcentaje de cada fase de interés en el concentrado de cobre.

La técnica de DRX permitió realizar un análisis semicuantitativo a partir del cual se da soporte a la predominancia de calcopirita en la muestra (Tabla 8).

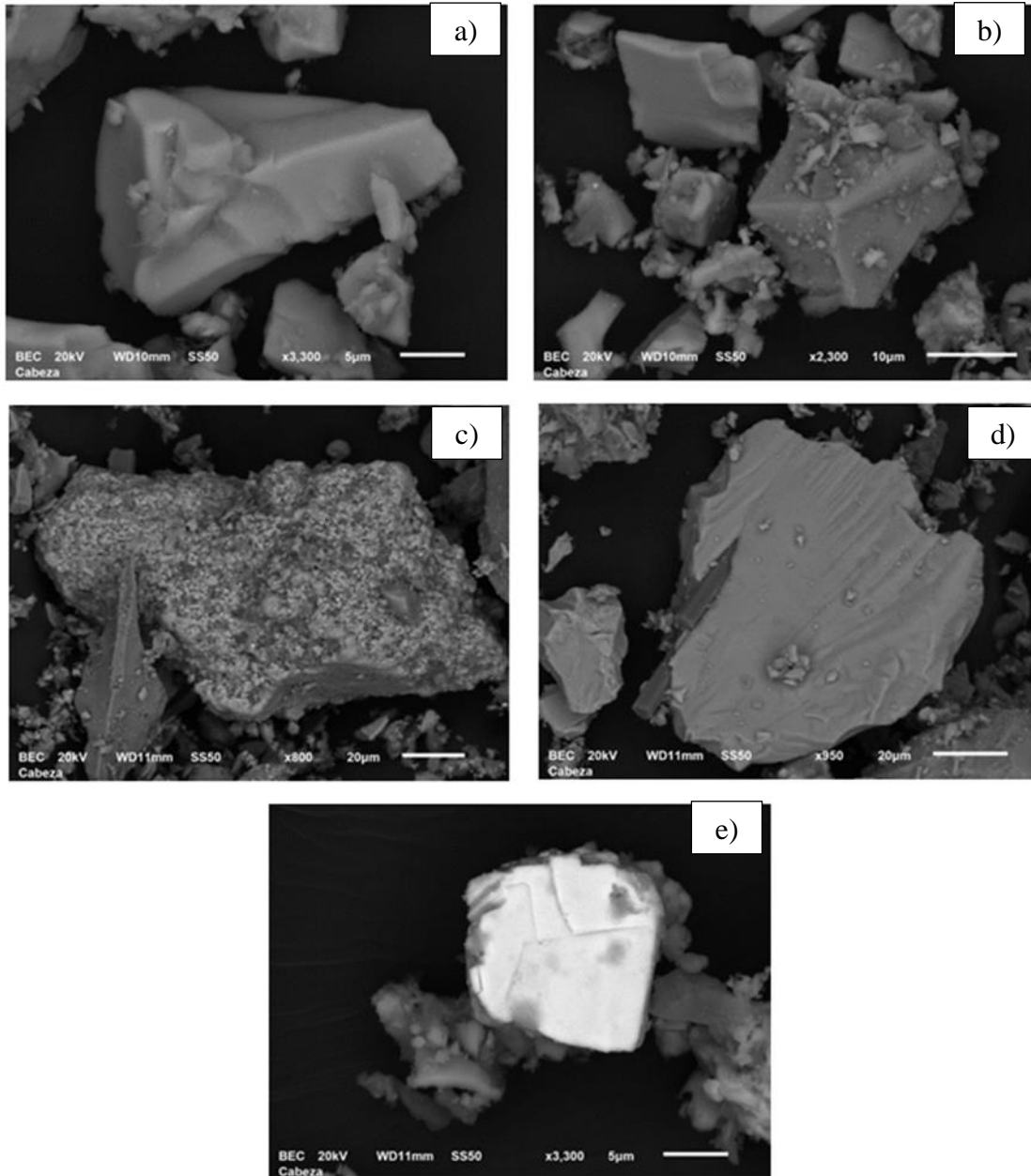


Figura 24. Fotomicrografías de diferentes partículas minerales, obtenidas por la técnica de electrones secundarios. (a) calcopirita, (b) pirita, (c) covelita, (d) esfalerita y (e) galena.

Tabla 8. Análisis semicuantitativo de fases minerales presentes en concentrado de cobre.

DRX	%
Calcopirita	61.39
Pirita	20.22
Esfalerita	2.05
Covelita	1.50
Galena	0.17
Cuarzo	14.59
Muscovita	
Molibdenita	
Clinocloro	
Sulfosal	0.09
Total	100.00

Los análisis puntuales de partículas de esfalerita y covelita observadas al MEB (Tablas 9 y 10), muestran que éstas contenían al menos 1% de hierro. Por otro lado, el análisis puntual de partículas de sulfosal (Tabla 11) reveló que estas presentaban un porcentaje de cobre y zinc de al menos 36% y 7%, respectivamente, por lo que se tuvieron que ajustar los datos de la reconstrucción mineralógica de acuerdo con estos resultados.

La reconstrucción mineralógica muestra que el concentrado de cobre contiene 61.39% de calcopirita, 20.22% de pirita, 1.5% de covelita, 2.05% de esfalerita, 0.17% de galena, 14.59% de ganga (cuarzo, muscovita, molibdenita y clinocloro) y 0.09% de sulfosal. El contenido de As en la sulfosal no es de relevancia en este caso, debido a que el contenido en el concentrado es considerado bajo.

Tabla 9. Composición química promedio de partículas de esfalerita.

Elemento	% Peso	% Atómico
S	35.92	53.11
Fe	3.26	2.77
Zn	60.82	44.12

Tabla 10. Composición química promedio de partículas de covelita.

Elemento	% Peso	% Atómico
S	34.80	51.34
Fe	1.09	0.92
Cu	64.11	47.73

Tabla 11. Composición química promedio de partículas de sulfosal.

Elemento	% Peso	% Atómico
S	27.68	48.01
Cu	36.78	32.19
Zn	7.15	6.08
As	2.61	1.94
Sb	25.78	11.78

VI. Efecto de agentes orgánicos en la lixiviación ácida de concentrados de cobre usando H_2O_2 como agente oxidante.

Para determinar el efecto que tienen los distintos agentes orgánicos en la lixiviación con concentrado de cobre en un medio ácido de sulfatos con peróxido de hidrógeno como agente oxidante, se llevaron a cabo pruebas en las que se pudo observar el papel que tienen los agentes orgánicos y su efecto en la descomposición del H_2O_2 . La Tabla 12 presenta detalles de los diferentes agentes orgánicos usados en estas pruebas.

Tabla 12. Resumen de concentración de reactivos involucrados en las pruebas de lixiviación en ausencia y presencia de agentes orgánicos.

Reactivo	Concentración en la solución
H_2O_2	1 M
H_2SO_4	0.007 M
H_2O (desionizada)	-
Mineral	3.75 g/L
Tween 20 y 80	500 mg/L
Etilenglicol	0.1 M
Ciclohexanol	0.1 M

La variación de la concentración del H_2O_2 con respecto al tiempo, muestra que al no existir un agente orgánico que pueda retardar la descomposición del H_2O_2 en la solución, ésta sucede rápidamente, descomponiéndose el 74% del H_2O_2 en 30 minutos, y el 100% después de 60 minutos (Figura 25). En contraste con el resultado anterior, fue posible observar que para el caso de los polisorbatos T-20 y T-80, la descomposición del H_2O_2 se retarda ligeramente, pero entre ellos no existe una diferencia significativa. Por otro lado, el EG y el CHex mostraron los mejores resultados, aunque para el caso del EG después de 5 horas, prácticamente ya no había H_2O_2 en la solución. Así entonces, el CHex presenta los mejores resultados con respecto a la estabilización del peróxido, encontrándose que después de 6 horas de reacción, aún se tenía un remanente del 57% de H_2O_2 en la solución.

Al comparar los resultados de todas las pruebas, fue posible observar claramente que, al existir un agente orgánico en la solución, el peróxido de hidrógeno se mantiene por más tiempo, es decir, el agente orgánico estabiliza al H_2O_2 , aunque no evita su descomposición.

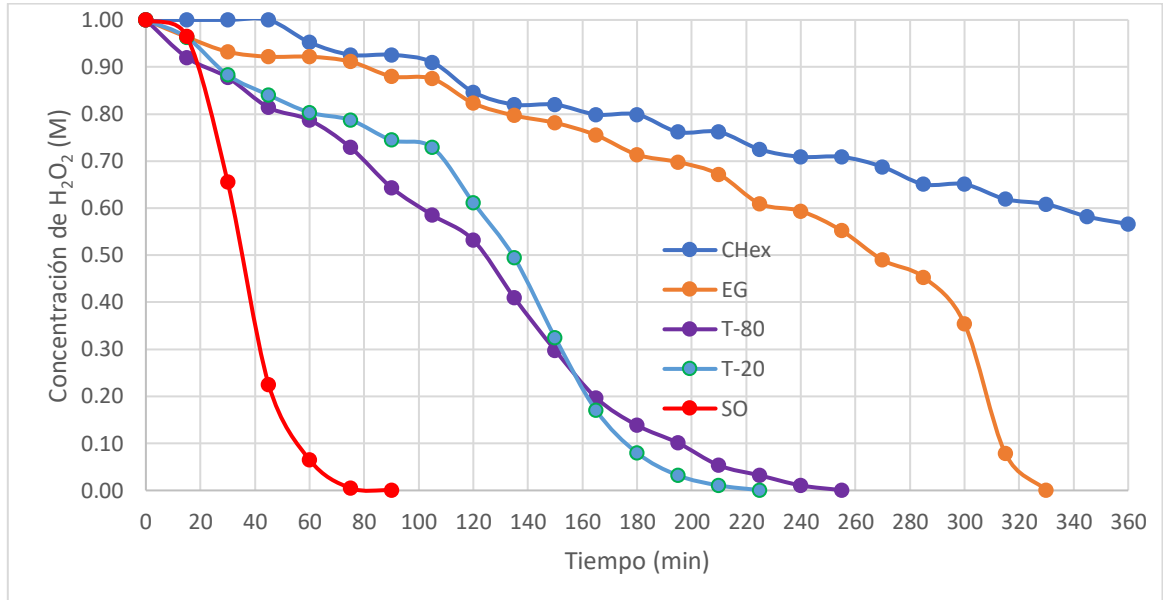


Figura 25. Comparación entre el cambio de la concentración de H_2O_2 con respecto al tiempo en una solución con concentrado de cobre a 25 °C y 150 rpm.

Ahora bien, si trasladamos estos resultados con respecto al porcentaje de extracción de los metales de interés, se esperaría que, al estabilizar por más tiempo en la solución el agente oxidante, el porcentaje de extracción del metal de interés fuera mayor, como lo demuestra la Tabla 13.

Tabla 13. Resultado de análisis EAA de la solución resultante de lixiviación, 6 horas.

Prueba	% Cu	% Fe	% Zn
SO	45.85	12.97	35.98
T-20	61.72	31.09	44.54
T-80	59.37	25.23	36.94
EG	65.58	32.68	53.28
CHex	76.20	40.03	43.83

También es interesante observar que en el caso de los polisorbatos T-20 y T-80, no existe una diferencia significativa en cuanto a la estabilización del H₂O₂, por lo que ambos generan una extracción similar de cobre.

Cálculos de velocidad de descomposición del H₂O₂ (Tabla 14), muestran que a diferencia de lo presentado en la Tabla 6, en todos los casos la velocidad de descomposición inicial es menor, resaltado los casos de T-80 y CHex, con el mayor y menor valor respectivamente. Esto por supuesto se atribuye a que en este caso no se tiene en la solución una cantidad considerable de iones disueltos al inicio de la prueba como en el caso de las pruebas con sales. Por ello en todos los casos, la descomposición es paulatina, destacando nuevamente la capacidad de CHex para estabilizar al H₂O₂ en este caso por un periodo que pudiera prolongarse más allá de 6 horas como se mostró en la Figura 25. Asimismo, se demuestra que aunque la descomposición va de la mano con la generación de los productos de Cu y Fe en solución, la ausencia de un agente orgánico provoca que haya una descomposición más rápida como lo muestran los resultados para el sistema SO.

Tabla 14. Velocidad de descomposición del H₂O₂, prueba con concentrado de cobre.

Velocidad de descomposición del H ₂ O ₂ (mMmin ⁻¹)								
Tiempo (min)	15	30	45	60	90	120	180	240
CHex	0.00	0.00	0.00	3.17	0.00	4.23	0.00	1.06
EG	2.43	2.08	0.69	0.00	2.08	3.47	2.78	1.04
T-80	5.32	2.84	4.26	1.77	5.67	3.55	3.9	0.42
T-20	2.48	5.32	2.84	2.48	2.84	7.80	6.03	0.36
SO	2.33	30	23	15	0.30	0.00	0	0

Debido a que el CHex presentó los mejores resultados en todas las pruebas, fue necesario profundizar sobre la relación del CHex-H₂O₂. Para ello se realizaron pruebas extendiendo el tiempo de lixiviación. Los resultados mostraron que el CHex estabiliza de manera eficiente al H₂O₂ hasta las 6 horas de lixiviación, después de este tiempo, se observa que la descomposición de H₂O₂ aumenta y después de 21 horas, ya no se detectó presencia de H₂O₂ en la solución (Figura 26). Al analizar mediante EAA la solución resultante después de 21 horas de lixiviación, los resultados mostraron que fue posible extraer el 84.25% del cobre del concentrado (Tabla 15).

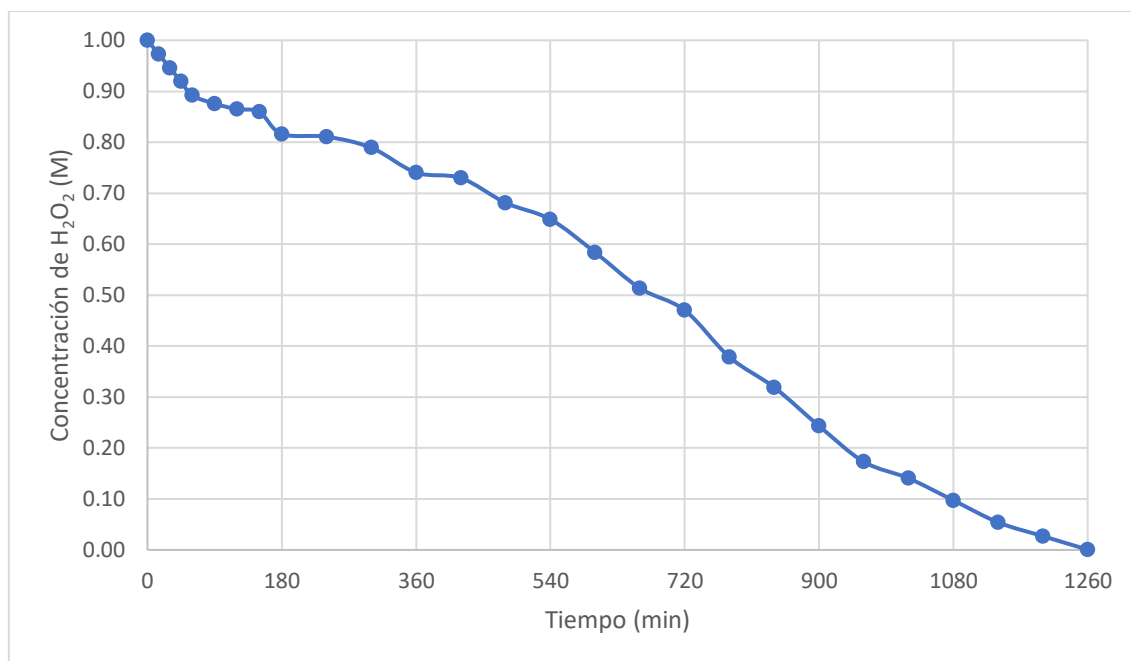


Figura 26. Gráfico del cambio de la concentración de H₂O₂ con respecto al tiempo en una solución con concentrado de cobre a 25 °C y 150 rpm.

Tabla 15. Resultados de extracción con base en solución de lixiviación a 21 horas.

Agente orgánico	% Cu	% Fe	% Zn
CHex	84.25	60.49	54.18

Cálculos de la velocidad de descomposición del CHex (Tabla 16), muestran que la velocidad se mantiene constante al inicio del proceso. Esto es lo que permite que este agente orgánico pueda estabilizar por más tiempo al H₂O₂ en la solución ya que la velocidad de descomposición inicial es menor, comparada con las velocidades correspondientes a los otros agentes orgánicos.

Tabla 16. Velocidad de descomposición del H₂O₂, prueba con concentrado de cobre.

Tiempo (min)	Velocidad de descomposición del H ₂ O ₂ (mMmin ⁻¹)							
	15	60	120	180	240	360	720	1260
CHex	1.8	1.8	0.36	1.44	0.09	0.81	0.72	0.44

Si bien fue posible observar que el CHex es un excelente estabilizador del H_2O_2 también fue de interés observar el tiempo en que se alcanza el valor máximo de extracción de cobre. Para ello, se realizó una prueba adicional en donde se tomó un mililitro de solución cada 2 horas durante 12 horas. La alícuota se aforó a 10 mL con solución ácida y se analizó mediante EAA.

Se observó que la mayor extracción se obtiene a un tiempo de 4 horas de lixiviación y posterior a esto la velocidad de extracción disminuye hasta alcanzar un equilibrio a las 12 horas de reacción (Figura 27). Es posible comparar este resultado con respecto al porcentaje de extracción de cobre en la prueba que duró 21 horas, ya que para esta prueba se obtuvo un porcentaje de extracción de cobre de 83.66%, que es muy cercano al valor obtenido para un tiempo de lixiviación de 21 horas. Esto indicaría que extender la reacción más allá de 12 horas es innecesario y se evitaría un consumo innecesario de H_2O_2 .

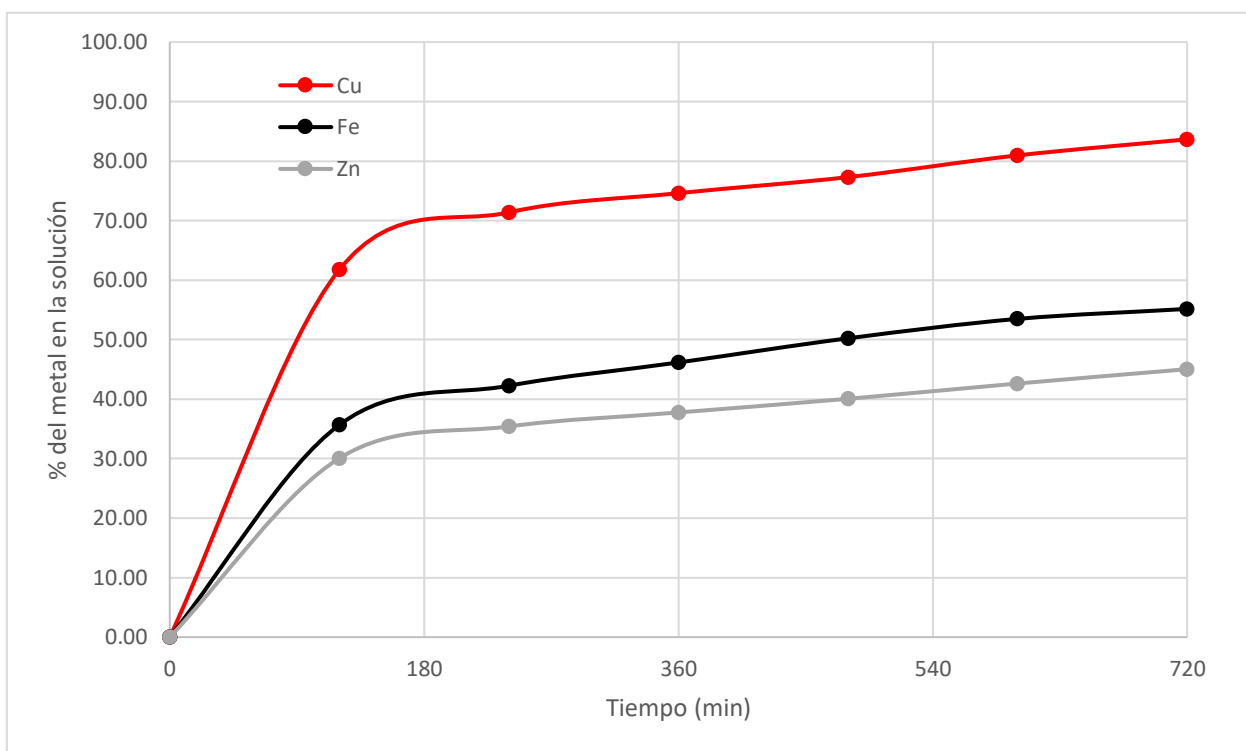


Figura 27. Gráfico del cambio del porcentaje de extracción de los metales de interés del concentrado de cobre con respecto al tiempo, a 25 °C y 150 rpm.

De la misma manera que en las pruebas anteriores, se calculó la velocidad de disolución del Cu, Fe y Zn (Tabla 17), encontrándose que en todos los casos hay una velocidad inicial alta, que disminuye con el tiempo, siendo este efecto más marcado para el Fe. En el caso del Cu, la velocidad de extracción siempre fue mayor, mientras que, en el caso del Zn, después de 4 horas la velocidad se mantuvo constante.

Tabla 17. Velocidad de disolución de Cu, Fe y Zn, prueba con concentrado de cobre.

Tiempo (min)	Velocidad de disolución de iones metálicos (mMmin ⁻¹)					
	120	240	360	480	600	720
Cu	0.0137	0.0091	0.0062	0.0050	0.0056	0.0079
Fe	0.0082	0.0065	0.0050	0.0037	0.0026	0.0016
Zn	0.0056	0.0021	0.0021	0.0021	0.0022	0.0023

Al comparar los datos obtenidos en los distintos experimentos de lixiviación, se puede observar que existe una diferencia mínima de extracción después de 6 horas de lixiviación, este resultado también puede ser observado en la Figura 28.

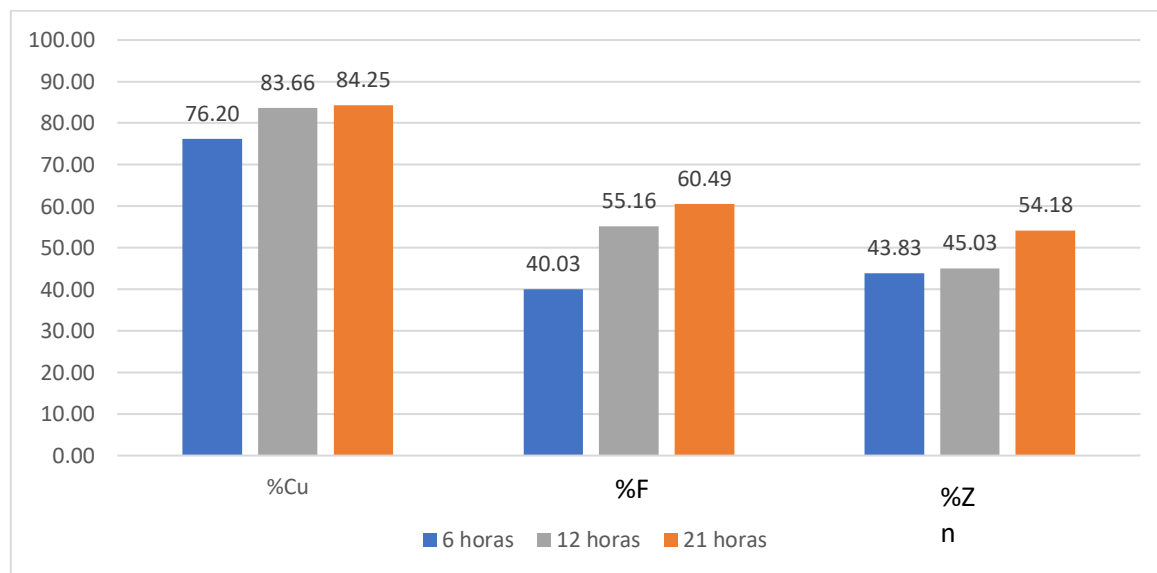


Figura 28. Comparación del porcentaje de extracción de los metales de interés del concentrado de cobre, a 25 °C y 150 rpm.

Está claro que el CHex es un adecuado estabilizador del H_2O_2 , lo cual resulta en un buen porcentaje de extracción de cobre. Por tal motivo, se consideró de interés determinar el desempeño de lixiviación que se obtendría al incrementar la relación sólido/líquido.

Muchos de los sistemas de lixiviación reportados en la literatura, mencionan que obtuvieron extracciones significativas de cobre, pero esto generalmente es posible por la relación sólido/líquido que reportan, que suele ser de 1 g/L, la cual es muy poca si se considera utilizar este tipo de procesos a una escala industrial. Por lo tanto, se realizaron experimentos en donde se agregó una cantidad mayor de mineral a la solución sin modificar las condiciones experimentales, obteniendo relaciones sólido/líquido de 18.75 y 37.5 gramos de mineral por litro de solución (Tabla 18).

Los resultados fueron de gran interés, ya que uno de los principales objetivos de la investigación es poder trasladar este proceso a una escala industrial en donde sea posible el procesamiento de una mayor cantidad de concentrado.

Si bien era esperado una disminución en el porcentaje de extracción de cobre, los resultados son muy promisorios, ya que, en términos productivos, se está obteniendo una mayor cantidad de cobre disuelto (Figura 29). Se obtuvo que se puede extraer 0.63 g de Cu por L de solución con un porcentaje de sólidos del 1%, 2.13 g de Cu por L de solución con un porcentaje de sólidos de 5% y 4.4 g de Cu por L de solución con un porcentaje de sólidos del 10%. Por lo que al trasladar esto a un sistema continuo un incremento en el tiempo de residencia permitiría mejorar aún más estos resultados.

Una observación relevante, es que un incremento en el porcentaje de sólidos provoca que la extracción de hierro disminuya. Al analizar el pH de la solución se encontró que este se había incrementado de 2 a 3.5, por lo que esto indica que hay un mayor consumo de ácido por el aumento en la relación sólido/líquido. Lo anterior, implica que la extracción de hierro no necesariamente es menor, sino más bien que el incremento de pH provoca su precipitación. Como se sabe, el hierro en estado trivalente precipita a valores de pH por encima de 2. Este resultado es positivo, ya que no solo favorece al proceso de lixiviación, sino también etapas posteriores de purificación de la solución de lixiviación.

Tabla 18. Efecto de la relación masa de concentrado/volumen de solución en la extracción

Relación masa de concentrado/volumen de solución (g/L)	% Cu	% Fe	% Zn
3.75	76.20	40.03	43.83
18.75	51.08	5.40	44.38
37.50	52.66	1.63	42.88

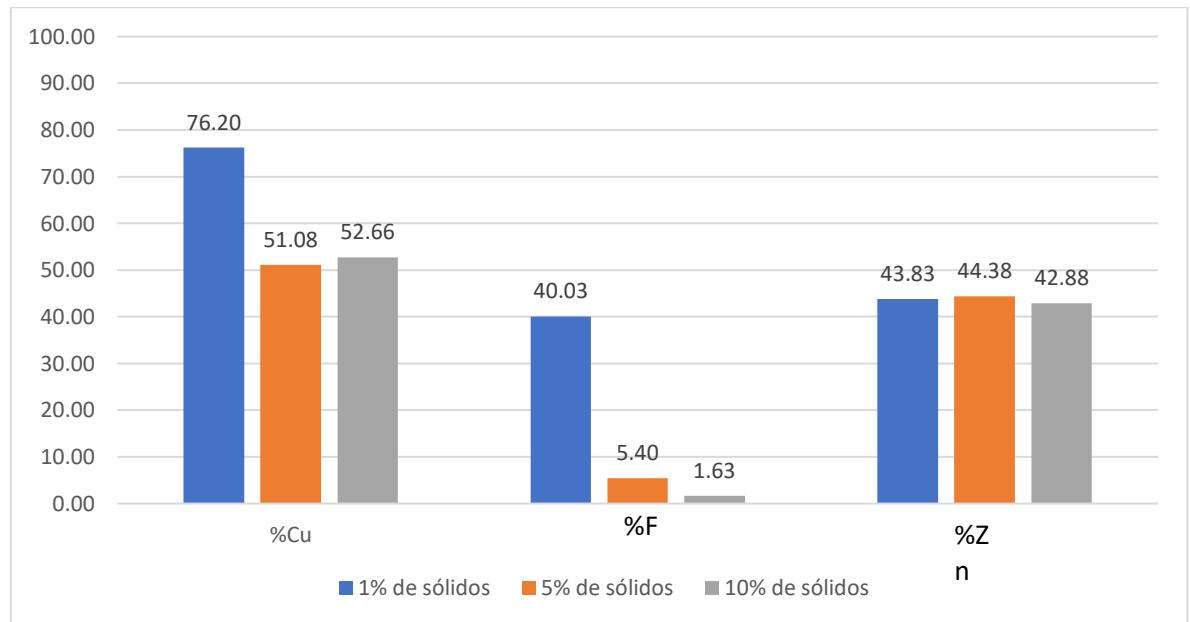


Figura 29. Comparación del porcentaje de extracción de los metales de interés aumentando el concentrado de cobre, a 25 °C y 150 rpm.

VI.1. Mineralización de agentes orgánicos

Para determinar el porcentaje de mineralización de los agentes orgánicos evaluados en esta investigación, primero se realizaron pruebas con soluciones que contenían 400 y 800 mg/L de iones de Cu^{2+} , Fe^{3+} y Fe^{2+} , las pruebas tuvieron una duración de 6 horas, ya que es el tiempo en el que se observó que la concentración de iones disueltos alcanza su punto máximo para después estabilizarse, en las pruebas con concentrado de cobre (Figura 28). El porcentaje de mineralización se calculó de acuerdo con la Ecuación 22. Para poder descartar la influencia que pudiera tener el CO_2 que existe en el medio ambiente, se realizó una prueba sin ningún agente orgánico. Para estas

pruebas, se tuvo nuevamente como limitante la agitación de la solución, ya que, si sobrepasaba 150 rpm para el caso de los Tweens, se formaba exceso de espuma como se muestra en la Figura 30, de manera que para evitar esto y por consistencia, todas las pruebas se realizaron a una agitación de 150 rpm. Los resultados se muestran en las Tablas 19 y 20.



Figura 30. Formación de exceso de espuma a velocidades de agitación mayores de 150 rpm con polisorbatos Tween.

Tabla 19. Porcentaje de mineralización de compuestos orgánicos en una solución que contiene 400 mg/L de iones disueltos.

Compuesto orgánico	% de mineralización
Tween 20	47.07
Tween 80	48.98
Etilenglicol	12.77
Ciclohexanol	0.82

Tabla 20. Porcentaje de mineralización de compuestos orgánicos en una solución que contiene 800 mg/L de iones disueltos.

Compuesto orgánico	% de mineralización
Tween 20	55.96
Tween 80	82.87
Etilenglicol	81.65
Ciclohexanol	0.87

Los resultados muestran que ninguno de los agentes orgánicos está exento de mineralizarse, aunque en diferentes grados. Se pudo observar que cuando se tiene una concentración de 400 mg/L, los Tweens 20 y 80 se mineralizan en mayor cantidad, pero cuando la concentración de iones disueltos aumenta a 800 mg/L, el porcentaje de mineralización del Etilenglicol aumenta considerablemente, incluso a un nivel mayor que el Tween 20, esto se atribuye a que al aumentar la concentración de iones disueltos en la solución, también aumenta el efecto que tienen las reacciones de Fenton y así como la influencia que tiene el Cu^{2+} .

En el caso del Ciclohexanol, los resultados muestran una mineralización mínima y que no se ve afectada por el incremento de iones disueltos en solución, lo que confirma la naturaleza recalcitrante de este agente orgánico.

Las siguientes pruebas se realizaron en las mismas condiciones, solamente que en este caso se utilizó concentrado de cobre, al igual que las pruebas anteriores. Los resultados se muestran en la Tabla 21.

Tabla 21. Porcentaje de mineralización de compuestos orgánicos en una solución que contiene concentrado de cobre.

Compuesto orgánico	% de mineralización
Tween 20	77.64
Tween 80	63.38
Etilenglicol	46.10
Ciclohexanol	0.73

Es posible observar que los Tween 20 y 80 son los agentes orgánicos con mayor porcentaje de mineralización, también fue posible observar que efectivamente el CHex es un agente orgánico recalcitrante. Al comparar los resultados obtenidos, fue posible observar que ningún agente orgánico está exento de mineralizarse bajo las condiciones anteriormente mencionadas, aunque si en diferentes grados (Figura 31).

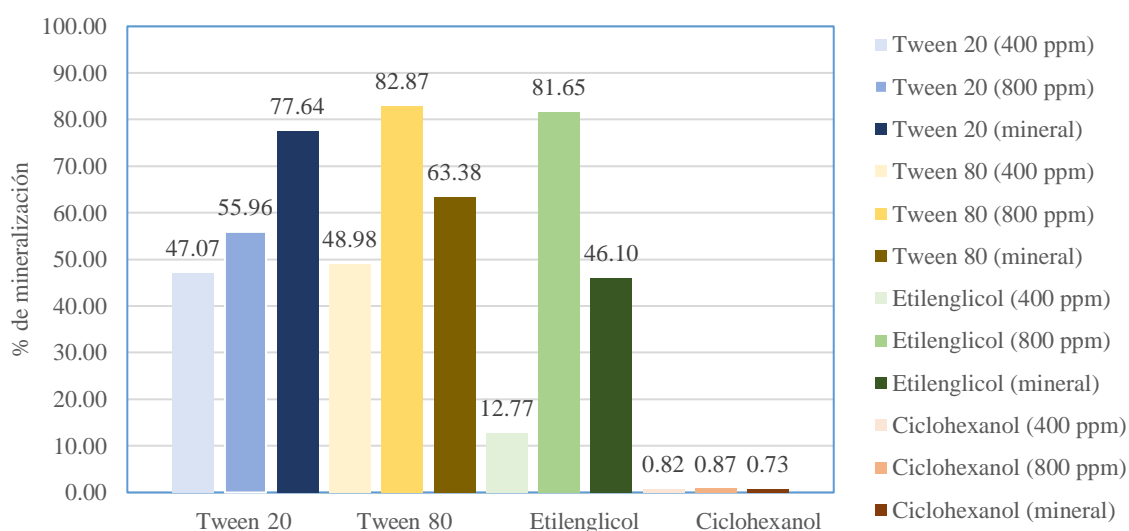


Figura 31. Gráfico comparativo del porcentaje de mineralización de agentes orgánicos, 25 °C y 150 rpm.

VI.2. Productos de degradación de agentes orgánicos en el proceso de lixiviación

Se observó la degradación de los compuestos orgánicos únicamente en las pruebas con 400 y 800 mg/L de iones disueltos (Fe^{2+} , Fe^{3+} y Cu^{2+}), desde luego bajo la premisa que se alcance la misma concentración de cobre y hierro en la solución a partir del concentrado. De acuerdo con Stefan y Bolton (1996), solo es posible encontrar como resultado para este tipo de agentes orgánicos subproductos tales como aldehídos y ácidos carboxílicos, teniendo en cuenta que solo se realizó una identificación cualitativa. Los radicales OH^* formados mediante la reacción de Fenton, por el papel catalítico del ion cúprico, son capaces de formar subproductos a partir de una molécula orgánica debido a su alto poder oxidante, aunque con baja selectividad hacia un grupo funcional en particular (Stefan y Bolton, 1996).

Como ya se había mencionado anteriormente, solo se realizó la identificación cualitativa de aldehídos (formación de un espejo de plata entre la solución y el vidrio del tubo de ensaye) y ácidos carboxílicos (formación de una coloración azul en la solución) que de acuerdo con los Procesos de Oxidación Avanzada (AOP por sus siglas en inglés) son los únicos subproductos formados, como se muestran en la Tabla 2. La identificación de aldehídos se llevó a cabo mediante el reactivo de Tollens (Apéndice A1.1), la Figura 32 muestra la apariencia que se observó en los tubos de ensaye utilizados en esta prueba. No fue posible observar rápidamente el espejo de plata, debido a que tarda en formarse.



Figura 32. Tubos de ensaye para la detección de aldehídos en soluciones de lixiviación con CHex, EG, T80 y T20 de izquierda a derecha en ese orden.

Se observó que en las soluciones de lixiviación que contenían EG, T-80 y T-20 se formó un espejo de plata como se muestra en la Figura 33, en el caso del CHex no se encontró la formación de aldehídos.

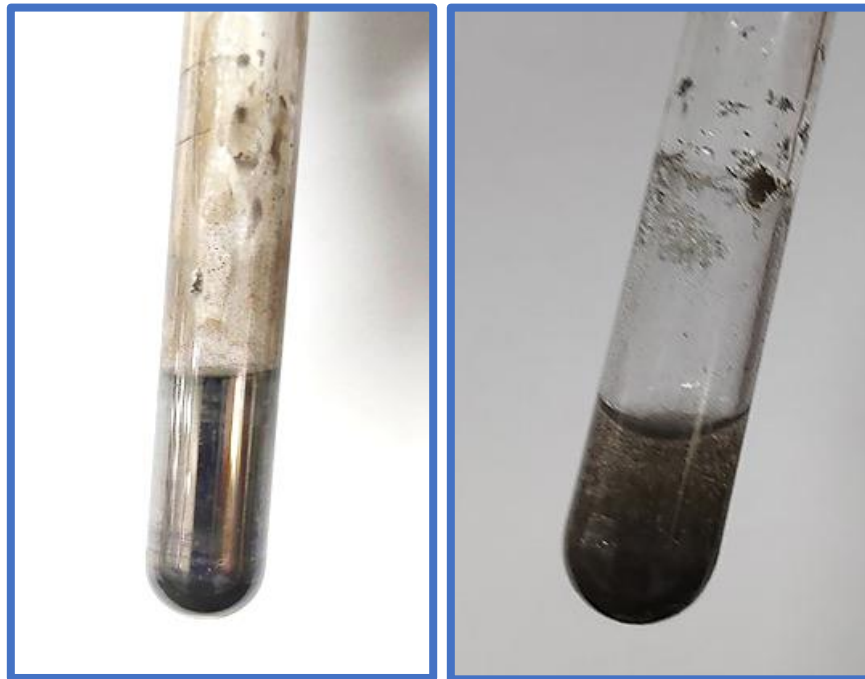


Figura 33. Espejo de plata formado en ensayo con reactivo de Tollens para EG, T-80 y T-20 (izquierda); solución sin formación del espejo de plata para CHex (derecha).

La prueba de detección de ácidos carboxílicos se llevó a cabo mediante el ensayo Yodato-Yoduro (Apéndice A1.2). La Figura 34 muestra los tubos de ensayo utilizados para esta prueba, es posible observar que en algunos casos hay formación de una coloración azul.

Los resultados mostraron que en todas las soluciones de lixiviación se observó una coloración azul como se muestra en la Figura 35, por lo tanto, se considera que se forman ácidos carboxílicos en todos los casos, la única diferencia es que en algunos casos la tonalidad azul no es tan intensa, por lo tanto, es posible atribuir el tono de la coloración como un indicador de cantidad de ácido carboxílico formado.



Figura 34. Tubos de ensaye para de detección de ácidos carboxílicos en soluciones de lixiviación con CHex, EG, T-80 y T-20 de izquierda a derecha.



Figura 35. Tubo de ensaye con coloración azul formado de acuerdo al ensayo de Yodato-Yoduro para CHex, EG, T-80 y T-20.

VII. Caracterización mineralógica de los residuos sólidos de lixiviación

VII.1. Análisis químico mediante espectroscopia de absorción atómica (EAA)

Los residuos sólidos provenientes solamente de la prueba de lixiviación que se realizó durante 6 horas con los distintos agentes orgánicos fueron analizados químicamente para determinar los contenidos remanentes de Cu, Fe y Zn, que eran los metales de mayor interés. Los cálculos de extracción se realizaron considerando que para todas las pruebas se agregaron 1.5 g de concentrado de cobre, el cual contenía 0.334 g de Cu, 0.423 g de Fe y 0.021 g de Zn, estos valores se obtuvieron a partir del análisis EAA del concentrado de cobre sin lixiviar (Tabla 3).

Los resultados de contenido remanente de metales se muestran en la Tabla 22, en donde es posible observar que, en casi todas las pruebas se lixivió más de la mitad del cobre presente en el concentrado, a excepción de la prueba sin agente orgánico. También se observó que el zinc proveniente de esfalerita es lixiviado bajo las condiciones experimentales evaluadas.

Tabla 22. Resultados de composición de elementos de interés en residuos de lixiviación.

Prueba	% Cu	% Fe	% Zn
SO	54.15	87.03	64.02
T-20	38.28	68.91	55.46
T-80	40.63	74.77	63.06
EG	34.42	67.32	46.72
CHex	23.80	59.97	56.17

VII.2. Difracción de rayos X (DRX), residuo del proceso de lixiviación

De acuerdo con el análisis de DRX, en todas las pruebas de lixiviación con concentrado de cobre se encontró que en el mineral no lixiviado aún hay presencia de fases de calcopirita, pirita y esfalerita, es importante mencionar que solamente se analizó el residuo de lixiviación de la prueba que se realizó durante 6 horas con los distintos agentes orgánicos.

Fue posible encontrar azufre elemental y algunos insolubles. A diferencia del difractograma del concentrado de cobre antes del proceso de lixiviación, es posible observar nuevas fases, las

cuales pudieron haber sido concentradas después del proceso de lixiviación y por ello pudieron ser detectadas por esta técnica (Figuras 36 a 40).

Se puede observar que en la Figura 36, a pesar de que el tiempo de lixiviación para esta prueba fue menor con respecto a las pruebas con agentes orgánicos debido a que el H_2O_2 se degrada con facilidad al no existir algo que pueda retardar su descomposición, fue posible observar azufre elemental, por lo que se puede mencionar que el H_2O_2 oxida primero las fases como covelita.

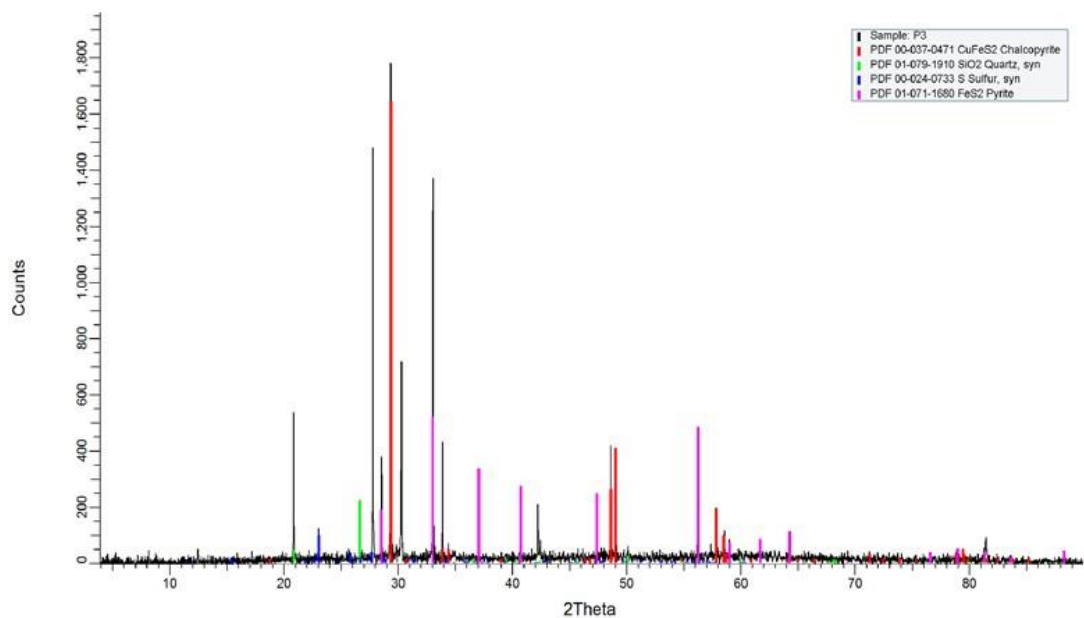


Figura 36. Difractograma de residuo de lixiviación, solución sin agente orgánico, a 25 °C y 150 rpm.

De acuerdo con la Figura 37, fue posible observar la presencia de esfalerita. Como se había mencionado, esta fase es muy cristalina, por lo tanto, aunque se este oxidando en el medio, en el residuo aún podrá ser detectada. Además, la velocidad de disolución para esta especie es menor con respecto a las especies que contienen cobre, por lo tanto sería lógico encontrar aún esta fase presente en el residuo; también se observan fases que se consideran insolubles, como por ejemplo el clinocloro.

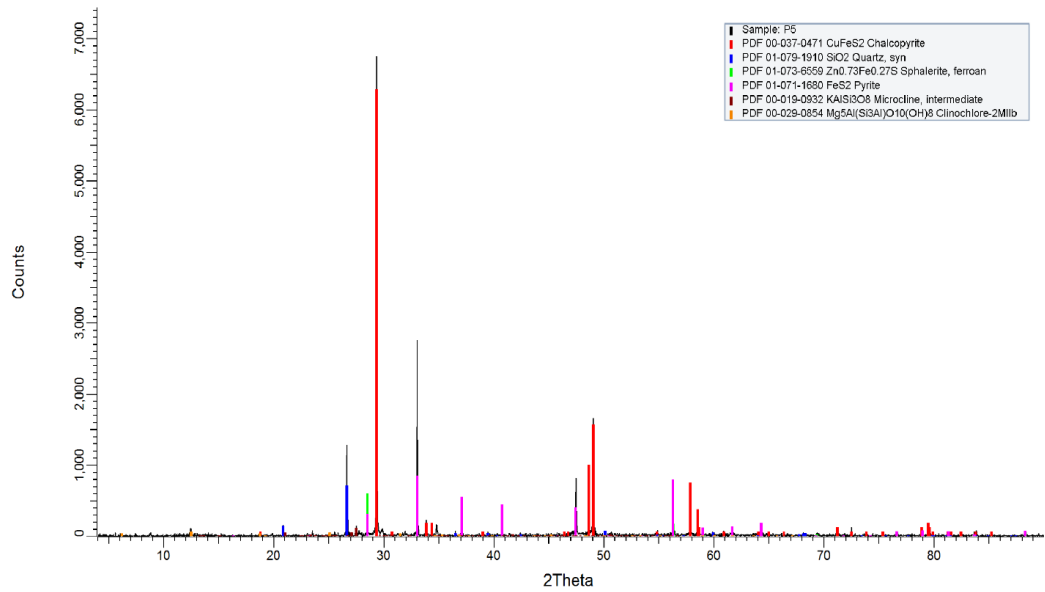


Figura 37. Difractograma de residuo de lixiviación, solución con Tween 20, a 25 °C y 150 rpm.

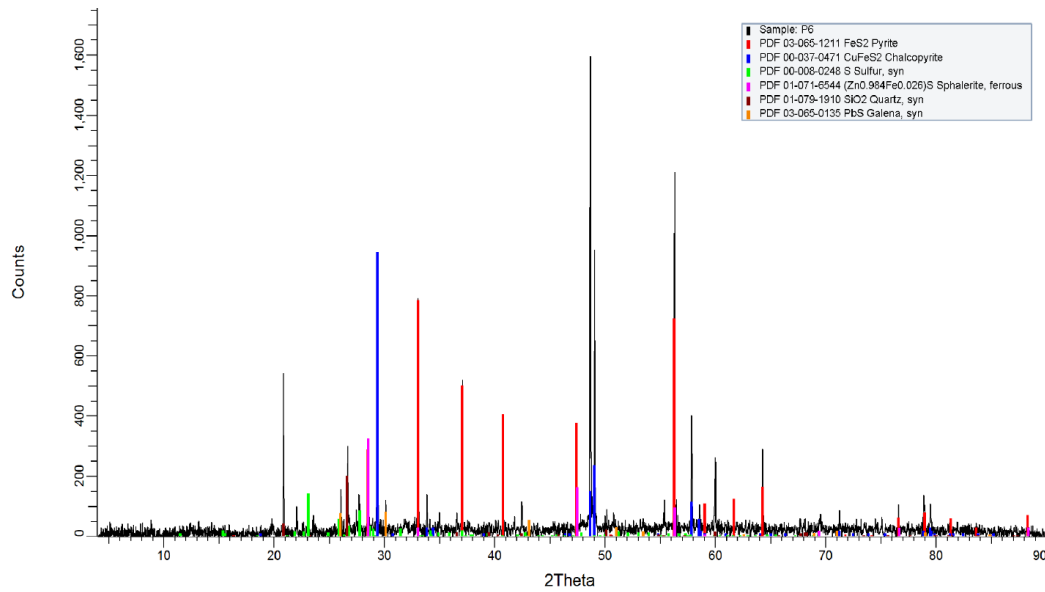


Figura 38. Difractograma de residuo de lixiviación, solución con Tween 80, a 25 °C y 150 rpm.

En la Figura 38, fue posible observar la presencia de galena, la cual es concentrada debido a que para esta prueba el tiempo de lixiviación es mayor con respecto a las anteriores, en este caso también fue posible observar azufre elemental por lo que también se puede considerar que se ha consumido la mayor parte de la covelita y que además, el azufre no se oxida a sulfato.

La Figura 39, muestra aún más fases presentes, como esfalerita, clinocloro y ortoclasa, y esto es debido, a que como ya se había mencionado, entre mayor sea el tiempo de lixiviación, es posible que puedan observarse fases que se concentran en el residuo y por lo tanto, es posible detectarlas. También se observa la presencia de azufre elemental, por lo tanto se demuestra que parte del azufre de las especies minerales se quedará en el residuo y no se oxidará a sulfato.

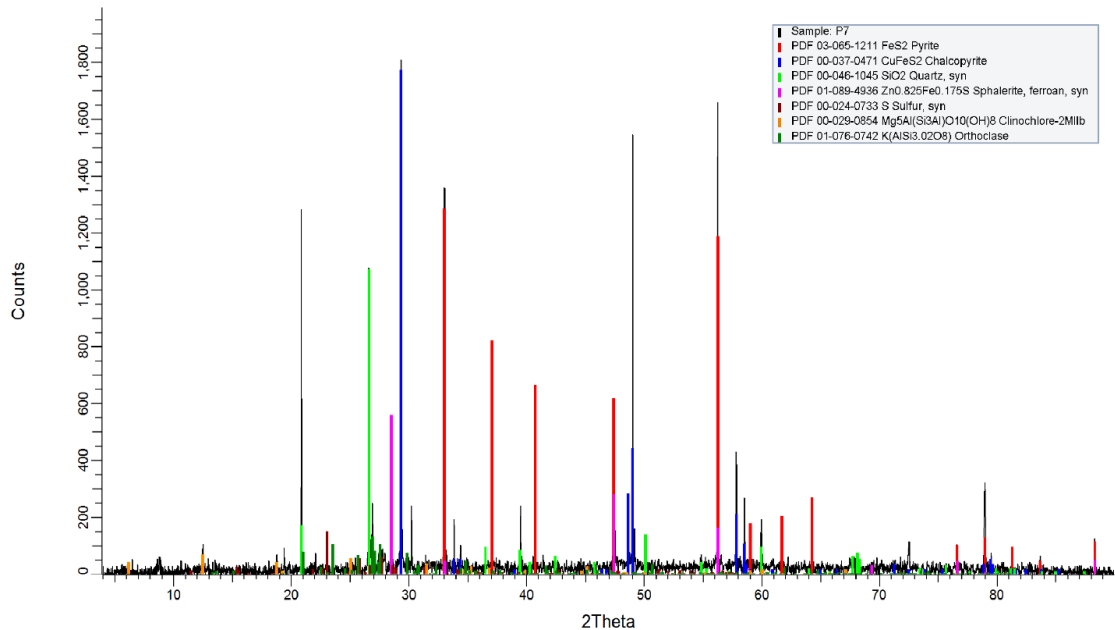


Figura 39. Difractograma de residuo de lixiviación, solución con Etilenglicol, a 25 °C y 150 rpm.

La Figura 40 muestra también la formación de azufre elemental, por lo que se puede concluir que, aunque el tiempo de lixiviación aumente, ya que el CHex estabiliza por más tiempo al H₂O₂, existe presencia de azufre elemental, y este puede formarse debido a que la mayor parte de la covelita es oxidada, es interesante observar que este azufre no se oxida a sulfato, aunque en el medio existen condiciones para que exista una oxidación no selectiva, por lo tanto se puede concluir

que el agente oxidante es consumido por las especies de interés y no por subproductos tal como lo es el azufre elemental.

Es de importancia observar que las fases que se consideran como insolubles, son diferentes en mayoría de los difractogramas, y eso puede deberse a dos situaciones, la primera es que el concentrado de cobre es muy heterogéneo y la segunda, que el rango del tamaño de partícula es de 74 a 149 μm . Por lo tanto, no existe un tamaño de partícula uniforme, sino más bien, un rango de tamaño de partículas.

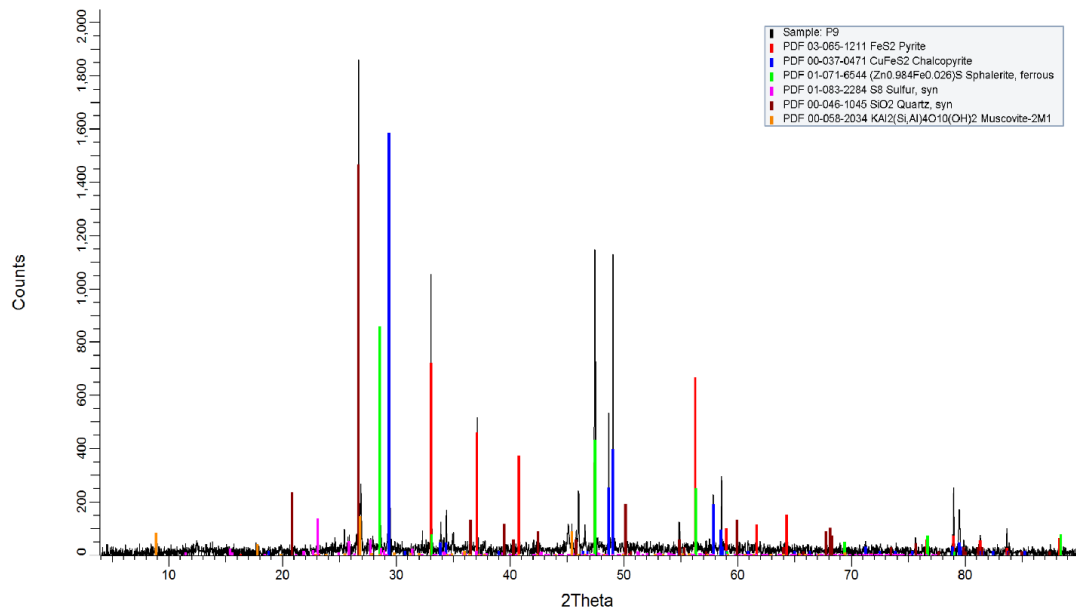


Figura 40. Difractograma de residuo de lixiviación, solución con Ciclohexanol, a 25 °C y 150 rpm.

VII.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB), residuo sólido del proceso de lixiviación

De acuerdo con los resultados de MEB fue posible analizar mediante electrones retrodispersados (montaje en resina) y análisis puntual de energía dispersa (EDS), la sección transversal de algunas partículas de interés provenientes de los residuos sólidos de las diferentes pruebas de lixiviación (Sin agente orgánico, con T-20, con T-80, con EG y con CHex). De la misma manera, con electrones secundarios también se observó la superficie de las partículas sin alteración alguna, es decir, fueron observadas tal cual resultaron de la prueba de lixiviación, la cual duro 6

horas con los agentes orgánicos anteriormente mencionados. En la Figura 41 se muestran fotomicrográficas de partículas de calcopirita obtenidas con electrones retrodispersados, en las cuales se puede observar que, para las pruebas sin agente orgánico, T-20, T-80 y EG, no existe diferencia alguna con respecto a las partículas que se mostraron en la Figura 16 del mineral de cabeza.

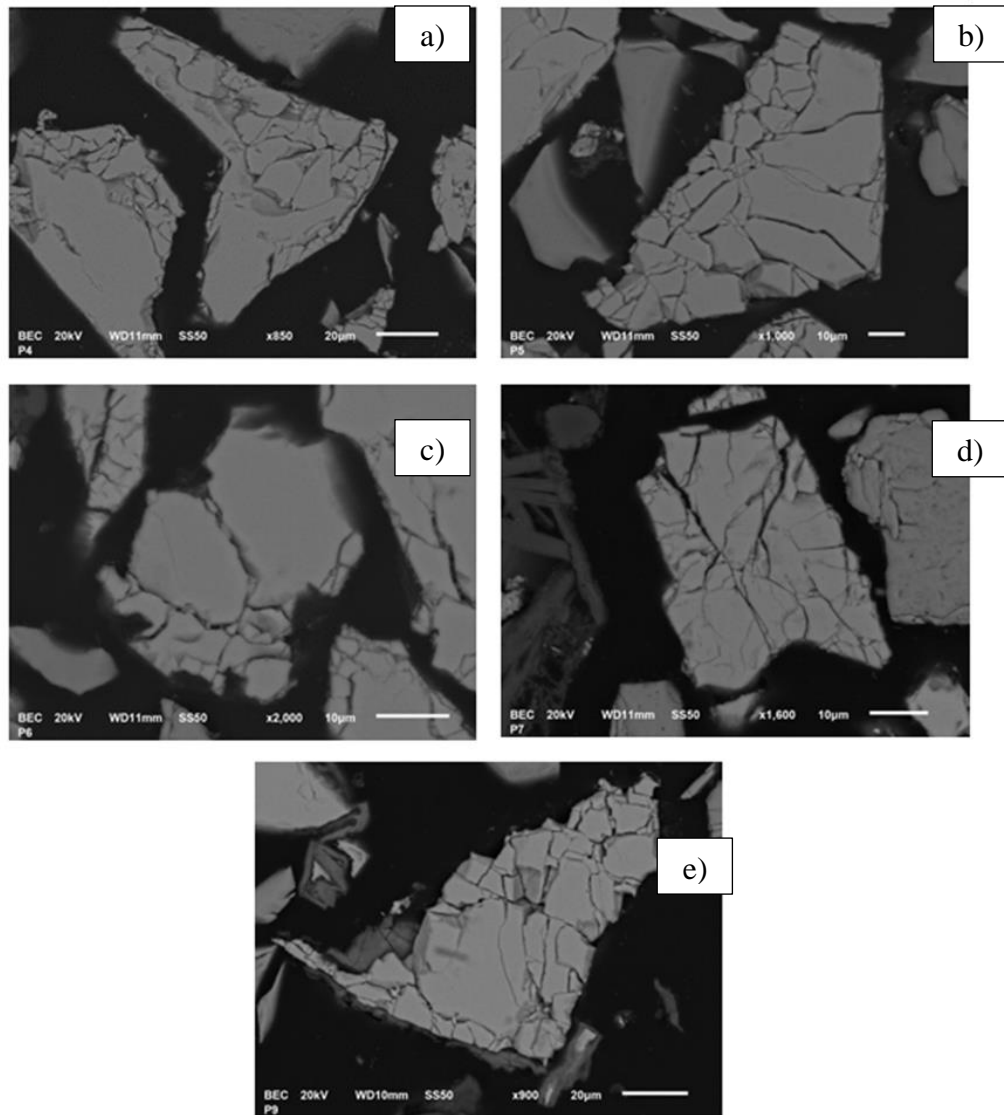


Figura 41. Fotomicrográficas de partículas de calcopirita (obtenida por la técnica de electrones retrodispersados), (a) pruebas sin agente orgánico, (b) con T-20 (c), con T-80 (d), con EG (e) con CHex.

Aunque para la prueba con CHex se encontraron partículas de calcopirita sin alteraciones, también fue posible observar algunas con recubrimientos de sulfato de hierro (Figura 42), lo cual muestra que se pueden formar distintos tipos de recubrimientos para la fase calcopirita. Asimismo, estos recubrimientos dependen del tipo de agente orgánico utilizado y del efecto que tiene tanto en solución como en la superficie de la partícula.

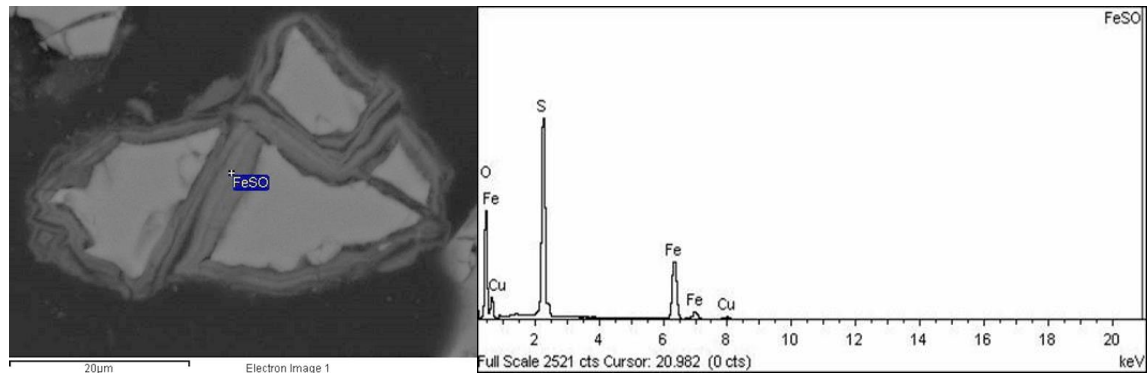


Figura 42. Fotomicrografía y análisis de EDS de partícula de calcopirita, en la que se detecta un recubrimiento de sulfato de hierro.

De la misma manera, se observaron partículas de calcopirita con asociaciones de covelita lixiviada, estas partículas dan la impresión de que se les formó un recubrimiento (Figura 43), lo cual no es el caso, sino más bien corresponden asociaciones binarias entre la calcopirita y la covelita (Figura 44), las cuales se observaron de mejor manera con la ayuda de un microscopio óptico marca Leca modelo DMLP. Con la ayuda de esta técnica, fue posible distinguir las diferentes fases por su forma y su color ya que a diferencia del MEB, en el microscopio óptico se obtiene una imagen directa.

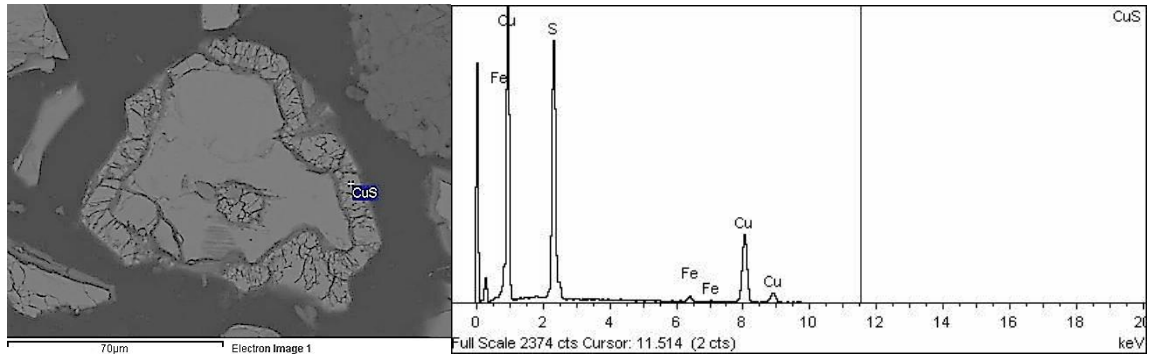


Figura 43. Fotomicrografía y análisis de EDS de partícula de calcopirita asociada con covelita.



Figura 44. Observación en microscopio óptico de partícula de calcopirita (amarillo) asociada con covelita (color azul), 20X.

En la Figura 45 se observan partículas de calcopirita obtenidas con electrones secundarios (montaje en pin metálico), en las cuales es posible observar que para todas las pruebas no existe diferencia alguna con respecto a la del mineral de cabeza, aunque para la prueba con CHex se encontraron partículas de calcopirita con recubrimientos, es interesante observar que este tipo de recubrimiento se observa muy poroso, en un proceso de lixiviación de 6 horas, por lo que se puede considerar que este no afecta al proceso de disolución, sin embargo, no se puede descartar que si aumentamos el tiempo de lixiviación este tipo de recubrimiento se pueda llegar a formar de manera más uniforme o liso (Figura 46).

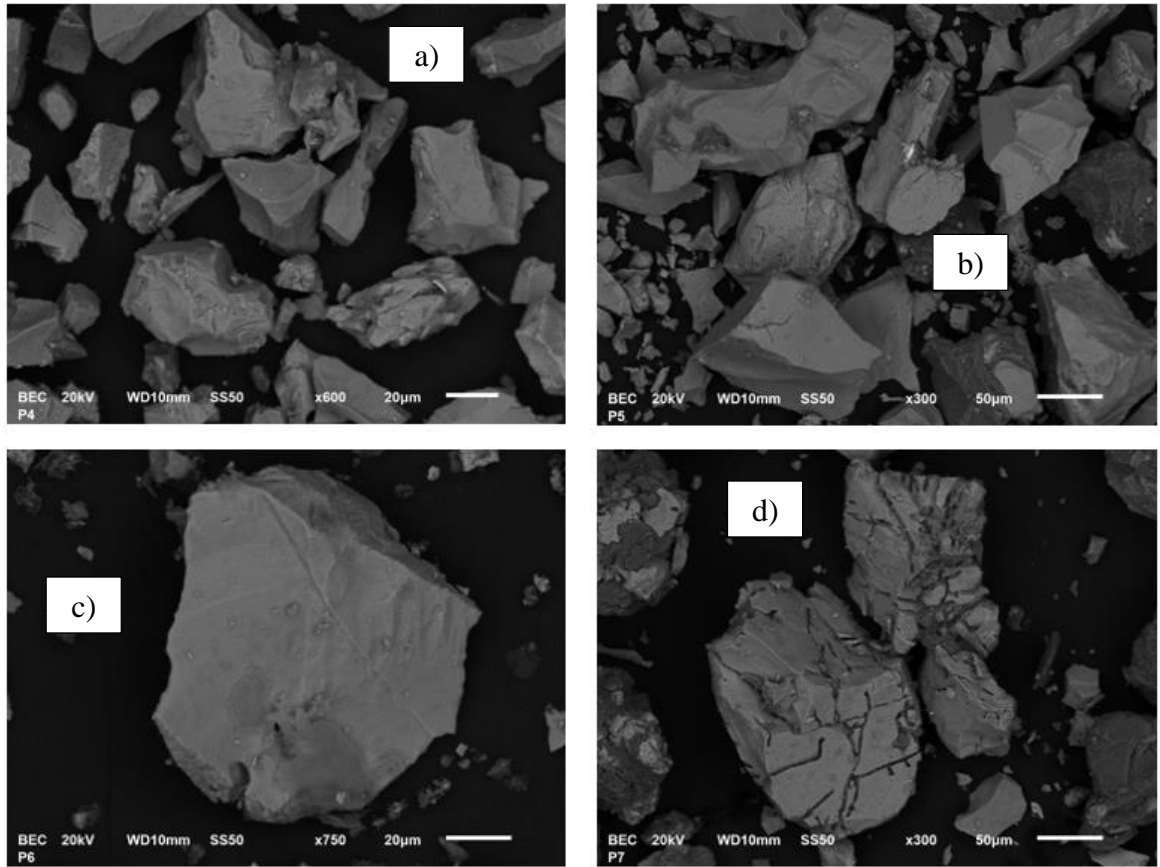


Figura 45. Fotomicrografías de partículas de calcopirita obtenidas por la técnica de electrones secundarios, (a) pruebas sin agente orgánico, (b) con T-20, (c) con T-80, (d) con EG.

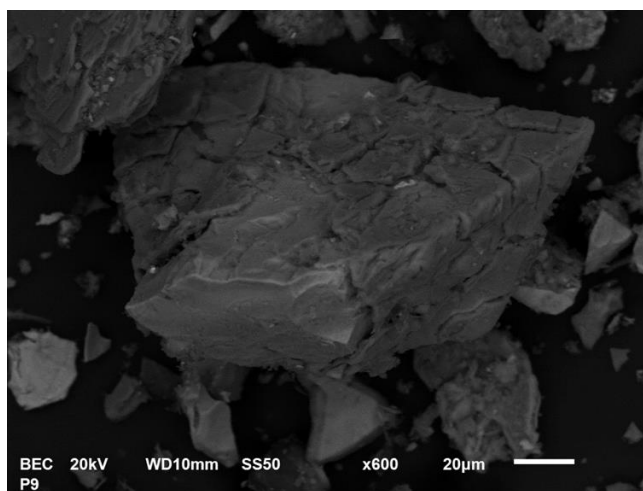


Figura 46. Fotomicrografía de partícula de calcopirita, de residuos de la prueba de lixiviación con CHex.

La Figura 47 muestra imágenes de partículas de pirita obtenidas con electrones retrodispersados, en las cuales se puede observar que para todas las pruebas, excepto la prueba con CHex (Figura 48), presentaban lo que parecía un tipo de recubrimiento, se realizó un análisis puntual en la orilla de las partículas donde presentaba este fenómeno, dando como resultado la composición química de la covelita, por lo tanto no se considera un recubrimiento sino más bien una asociación binaria, esta información está respaldada por la Figura 49, la cual muestra que al observar el mineral de cabeza en el microscopio óptico, es posible ver asociaciones binarias entre pirita y covelita.

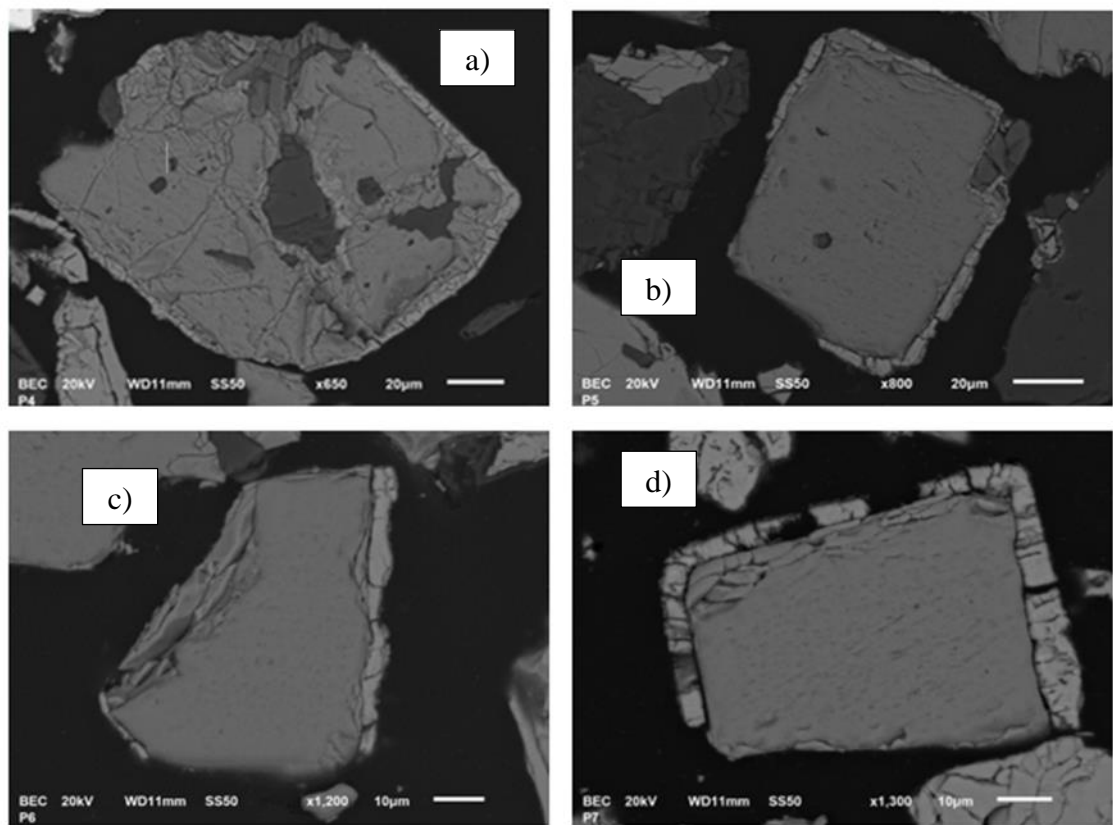


Figura 47. Fotomicrografías de partículas de pirita asociadas con covelita (obtenidas por la técnica de electrones retrodispersados), (a) pruebas sin agente orgánico, (b) con T-20, (c) con T-80, (d) con EG.

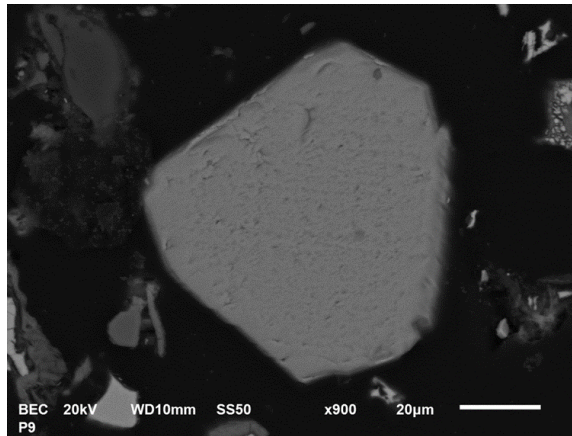


Figura 48. Fotomicrografía de partícula de pirita, prueba con CHex.



Figura 49. Observación en microscopio óptico de partícula de pirita (amarillo claro) asociada con covelita (azul), 20X.

La Figura 50 muestra partículas de pirita obtenidas con electrones secundarios, en las cuales es posible observar que en la mayoría existían asociaciones binarias con covelita, aunque para la prueba con CHex se encontraron totalmente limpias, por lo que se puede considerar que se disolvió la mayor parte de la covelita para esta prueba (Figura 51).

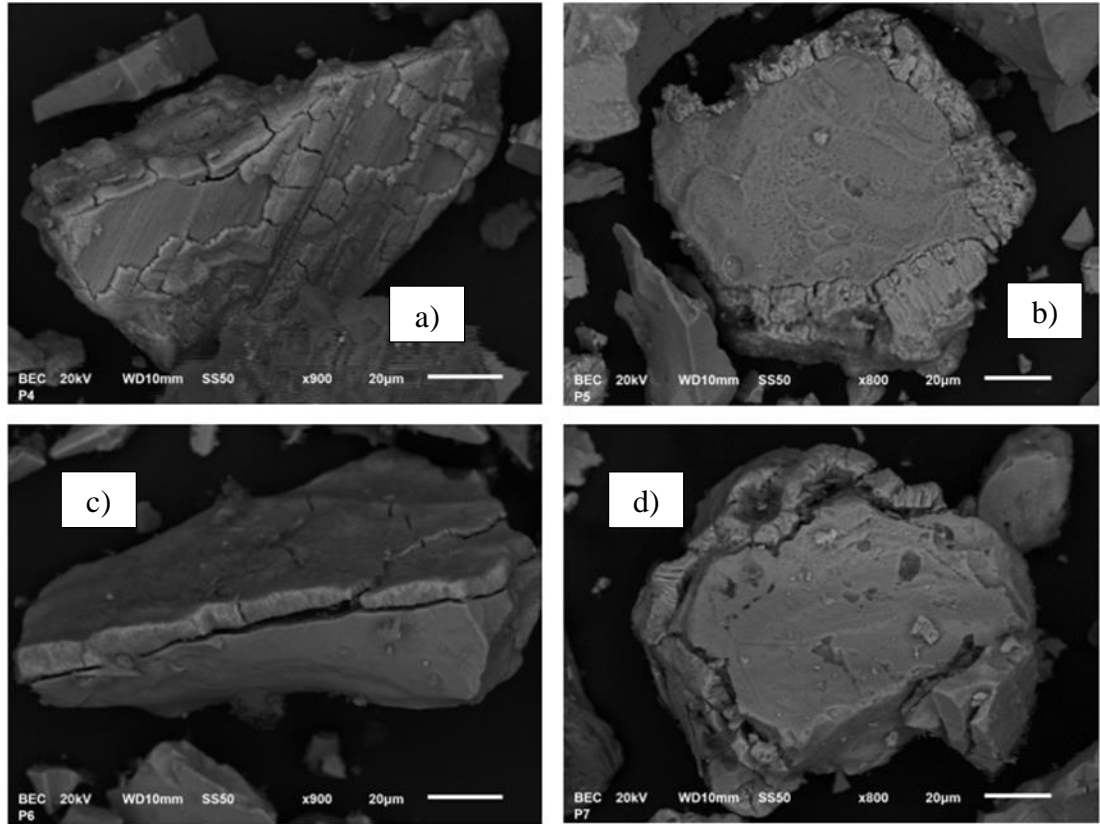


Figura 50. Imagen de partículas de pirita asociadas con covelita (electrones secundarios), pruebas sin agente orgánico (a), con T-20 (b), con T-80 (c), con EG (d).

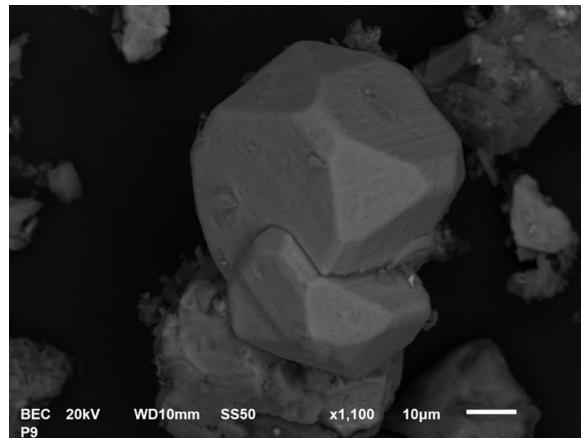


Figura 51. Partícula de pirita, prueba con CHex.

Con respecto a la fase de covelita, fue difícil poder obtener una imagen de esta especie sin ninguna asociación, ya que la mayor parte se encontraba en asociaciones binarias con pirita y calcopirita, solamente fue posible observar en las pruebas sin agente orgánico y con Tween 20 y 80 (Figura 52), además se considera que la covelita es la primera especie en disolverse.

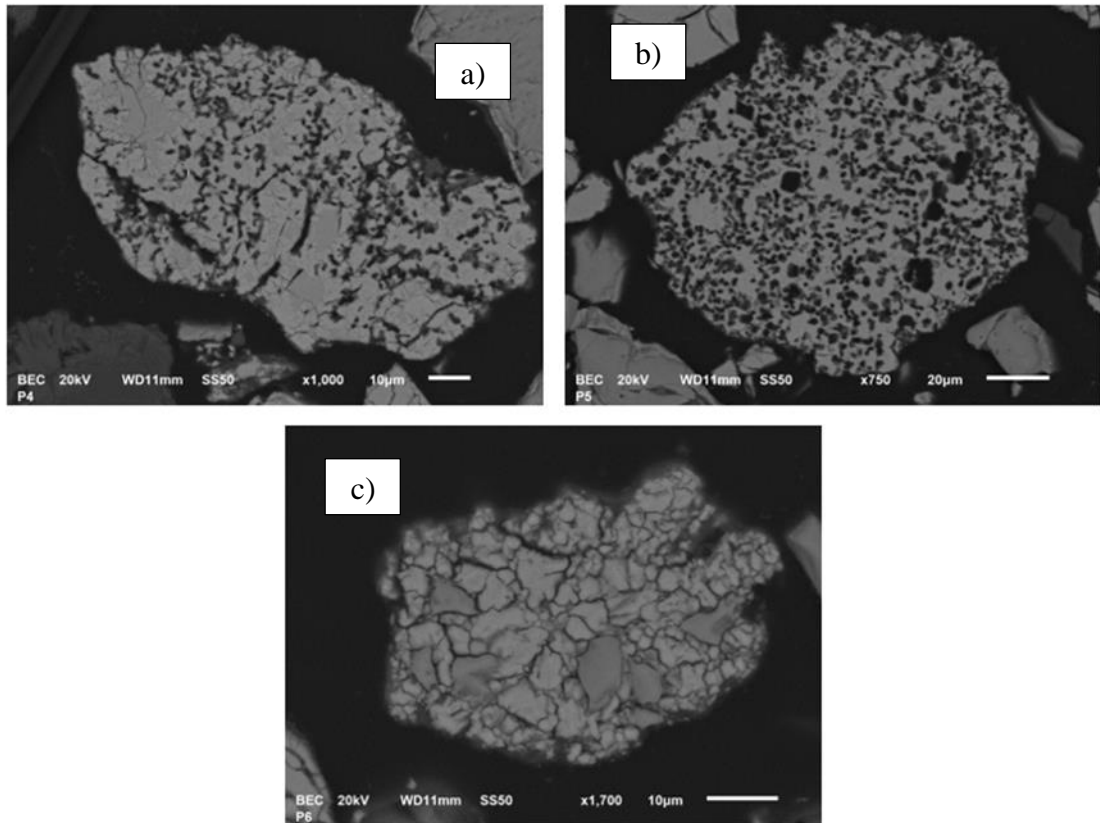


Figura 52. Imagen de partículas de covelita (electrones retrodispersados), pruebas sin agente orgánico (a), con T-20 (b), con T-80 (c).

La Figura 53 muestra una partícula de covelita obtenida con electrones secundarios, la cual solo fue posible observar en la prueba con Tween 80, es necesario considerar que la covelita es un sulfuro de cobre secundario y, por lo tanto, es la primera fase en disolverse.

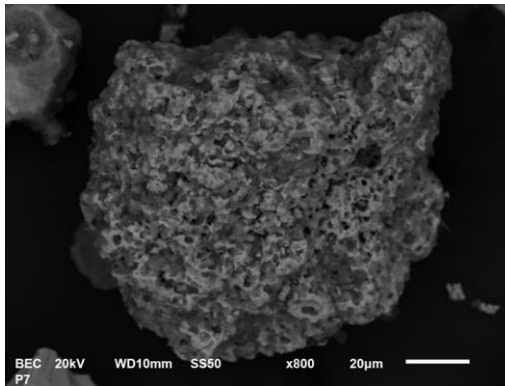


Figura 53. Partícula de covelita (electrones secundarios), prueba con Tween 80.

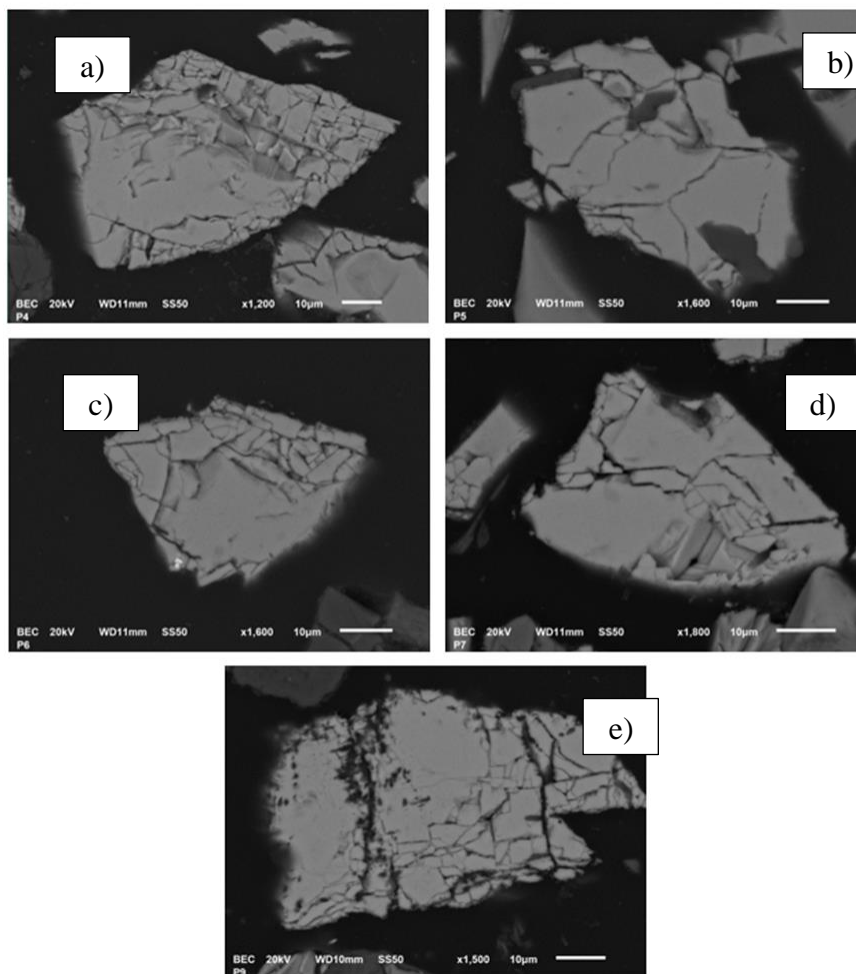


Figura 54. Imagen de partículas de esfalerita (electrones retrodispersados), pruebas sin agente orgánico (a), con T-20 (b), con T-80 (c), con EG (d) y con CHex (e).

En el caso de la esfalerita, fue posible observar que la morfología de esta fase no cambia con respecto a la del mineral de cabeza, aunque en el proceso de lixiviación se observó que hay disolución de zinc (Figura 54).

En la Figura 55 se observan partículas de esfalerita obtenidas con electrones secundarios, las cuales solo se presentaron en las pruebas con EG y CHex, fue difícil encontrar partículas de esfalerita, debido a que existe muy poca en el mineral de cabeza y de acuerdo con los resultados de lixiviación esta se disuelve.

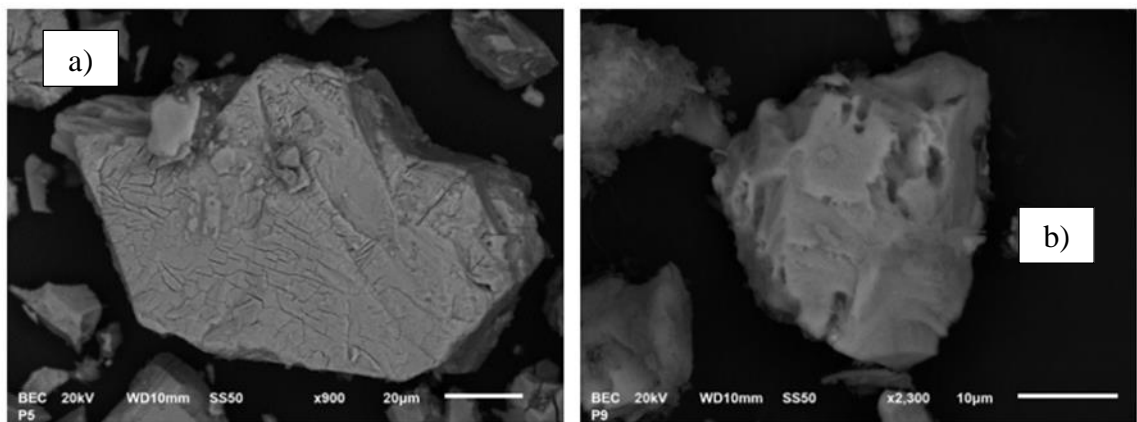


Figura 55. Imagen de partículas de esfalerita (electrones secundarios), pruebas con EG (a) y CHex (b).

Para el caso de las partículas de galena obtenidas con electrones retrodispersados (Figura 56), las imágenes corresponden a las pruebas sin agente orgánico, con Tween 20 y CHex, las cuales son similares a las partículas del mineral de cabeza. En las pruebas que contenían los agentes orgánicos Tween 80 y EG se observaron partículas de galena con recubrimientos en la superficie, al analizar este recubrimiento mediante un análisis puntual de rayos X, resultado ser un recubrimiento formado por sulfato de plomo, por lo que se considera que la galena también puede ser oxidada en este medio, al igual que la esfalerita, aunque en una menor proporción (Figura 57 y 58).

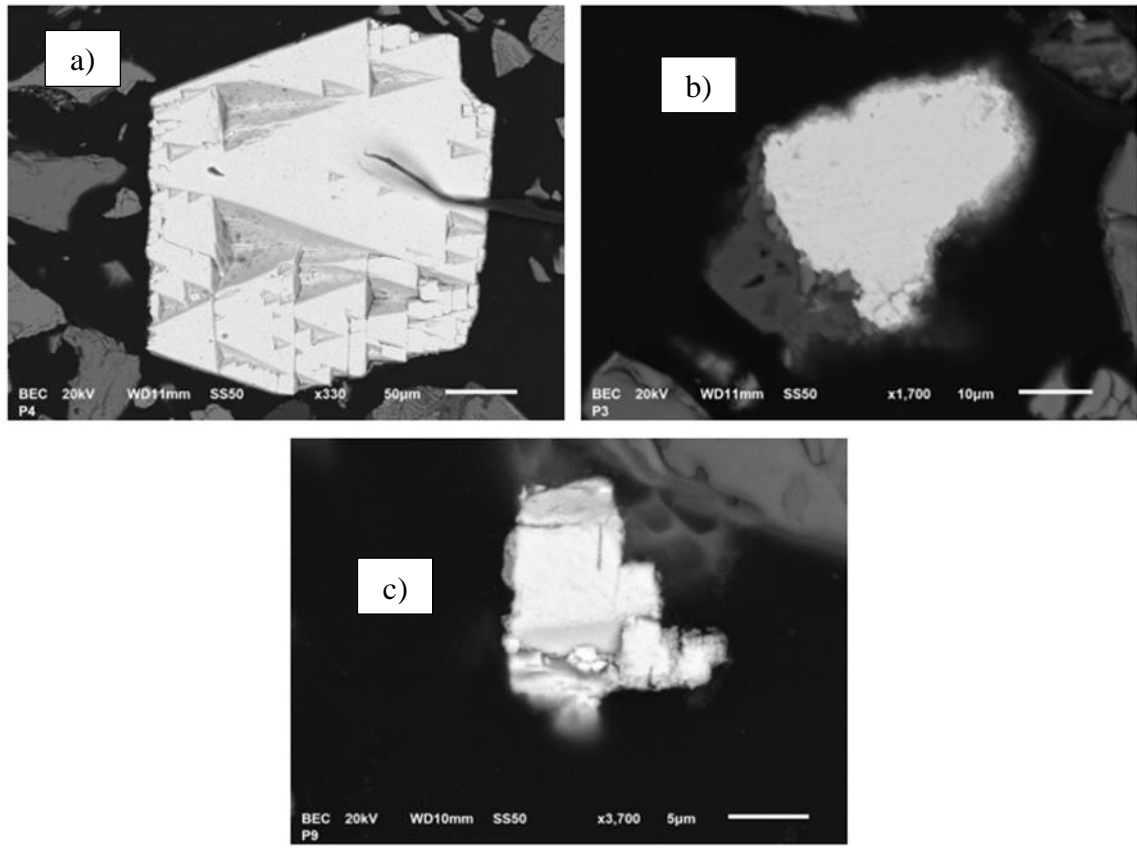


Figura 56. Imagen de partículas de galena (electrones retrodispersados), pruebas sin agente orgánico (a), con T-20 (b) y con CHex (c).

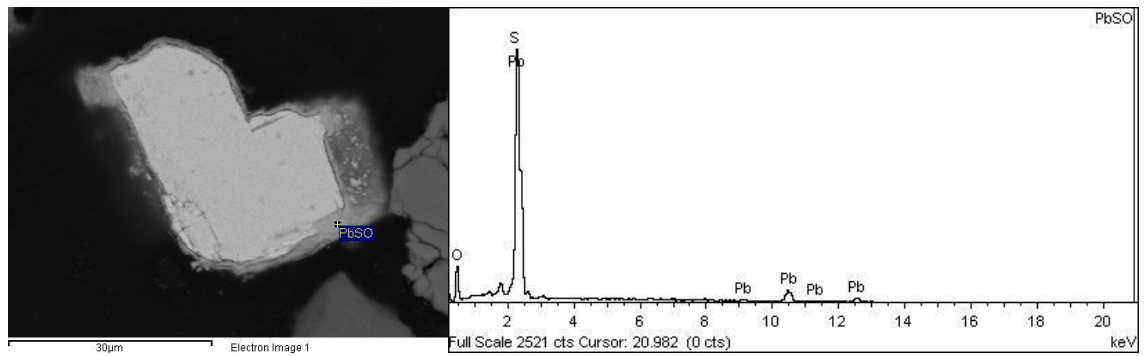


Figura 57. Partícula de galena con recubrimiento de sulfato de plomo, prueba con EG.

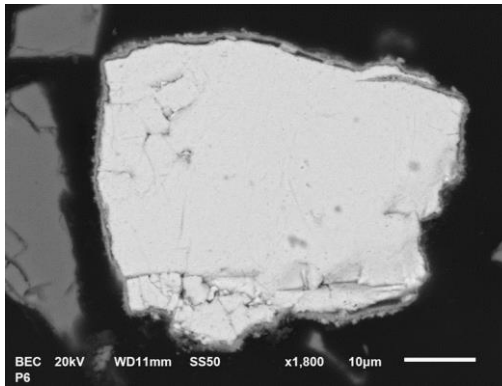


Figura 58. Partícula de galena con recubrimiento de sulfato de plomo, prueba con Tween 80.

En la Figura 59 se observan partículas de galena obtenidas con electrones secundarios, las cuales se observaron en todas las pruebas, excepto en la prueba con EG, por este medio, no fue posible observar los recubrimientos anteriormente mencionados, ya que no existe una gran cantidad de esta especie en el concentrado.

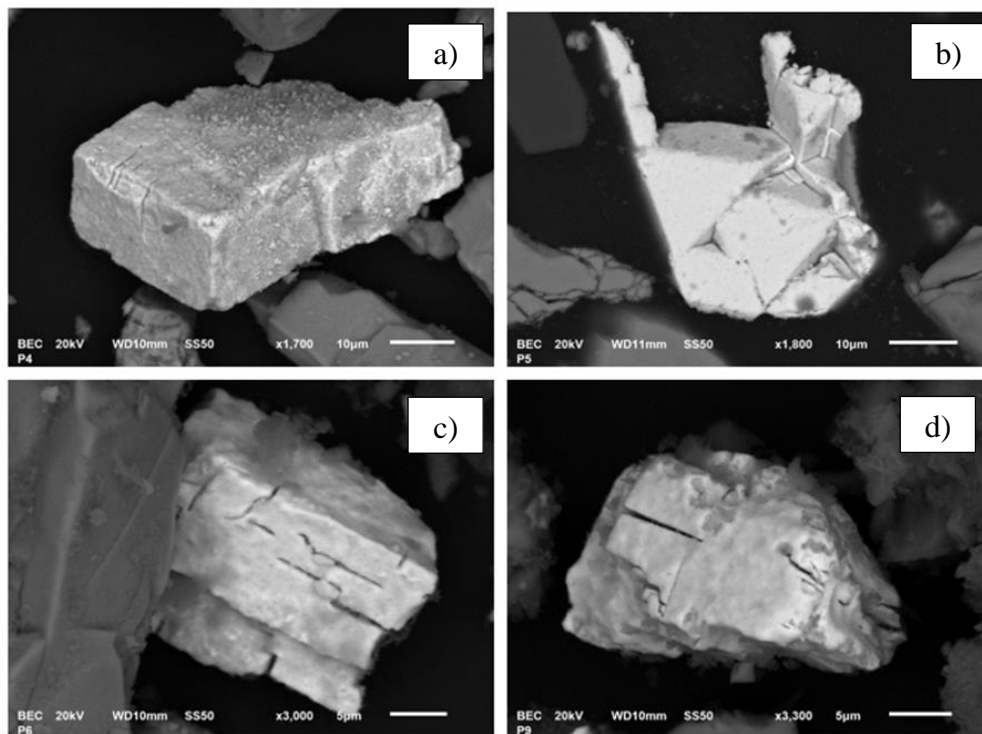


Figura 59. Imagen de partículas de galena (electrones secundarios), pruebas sin agente orgánico (a), con T-20 (b), con T-80 (c) y con CHex (d).

VIII. Conclusiones y recomendaciones

Al evaluar el efecto que tienen en la descomposición del H_2O_2 la concentración de iones de Fe^{2+} , Fe^{3+} y Cu^{2+} , se encontró que no existe una diferencia significativa entre el T-20 y el T-80 con respecto a la estabilización del H_2O_2 , además tienen una limitante para su uso, ya que forman una capa de espuma considerable al incrementar la velocidad de agitación por encima de 150 rpm. El EG y el CHex son los orgánicos que muestran los mejores resultados, aunque el EG pierde la capacidad de estabilización de H_2O_2 después de 5 horas. Por lo que, esto revela al CHex como un compuesto orgánico con características amplias de estabilización de H_2O_2 . Se concluye que, al existir una mayor concentración de iones disueltos en la solución, también existe un mayor consumo de H_2O_2 y se comprobó que esto es provocado por reacciones de Fenton.

Se determinó que, en la lixiviación ácida de concentrado de cobre, al no existir un agente orgánico en la solución, el H_2O_2 se descompone rápidamente. Todos los orgánicos logran retardar la descomposición, teniendo al CHex como el agente orgánico que retarda por más tiempo la descomposición de este agente oxidante, aunque no la evita por completo, el efecto de retardo ayuda a una mayor extracción de Cu, Fe y Zn.

Asimismo, se comprobó que, aunque todos los agentes orgánicos logran estabilizar al H_2O_2 evitando con ello su descomposición, esto se limita por la degradación que sufren los orgánicos con el paso del tiempo. El orden de estabilización obtenido fue CHex > EG > T80, T20. Con excepción del CHex, en todos los casos un periodo de entre 2 y 6 horas fue suficiente para que no se registrara presencia de H_2O_2 en la solución. En el caso de la degradación, esta fue función de la concentración de iones Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} presentes y se determinó el siguiente orden de degradación: T80 > T20 > EG > CHex.

Así entonces, se determinó que el CHex es el agente orgánico que permite lograr los mejores resultados de extracción de cobre con la menor degradación de este y logrando estabilizar al H_2O_2 por periodos de hasta 12 horas.

Al aumentar el porcentaje de sólidos en el proceso de lixiviación con CHex, sin modificar ningún otro parámetro, se encontró que es posible extraer más del 50% del cobre presente en las diferentes especies mineralógicas. Pero debido a que se produce un mayor consumo de ácido en la

solución, el hierro tiende a precipitar, este resultado fortalece la posible aplicación de este proceso, tanto desde un punto de vista económico como operacional, ya que facilitaría el proceso de purificación de cobre.

La evaluación cualitativa de la degradación de los compuestos orgánicos confirmó que excepto para CHex, con todos los demás sistemas de orgánicos (EG, T-80 y T-20), hay formación de aldehídos. Por otro lado, en todos los casos se observó la formación de ácidos carboxílicos. En futuros estudios se recomienda ampliar esta evaluación e incluir un análisis cuantitativo de los productos de degradación de los compuestos orgánicos. Al evaluar el porcentaje de mineralización de los distintos compuestos orgánicos, se demostró que ninguno se encuentra exento de mineralizarse, aunque en diferentes porcentajes, no obstante, se demuestra que el CHex es efectivamente un compuesto orgánico recalcitrante.

Referencias bibliográficas

- Ai, C. ming, Wu, A. xiang, Wang, Y. ming, Hou, C. lai. (2016). Optimization and mechanism of surfactant accelerating leaching test. *Journal of Central South University*, 23(5), 1032–1039.
<https://doi.org/10.1007/s11771-016-0352-0>
- Al-Harashsheh, M., Kingman, S., Al-Harashsheh, A. (2008). Ferric chloride leaching of chalcopyrite: Synergetic effect of CuCl₂. *Hydrometallurgy* 91 (1–4), 89–97.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.11.011>
- Antonijević, M. M., Janković, Z. D., Dimitrijević, M. D. (2004). Kinetics of chalcopyrite dissolution by hydrogen peroxide in sulphuric acid. *Hydrometallurgy*, 71(3-4), 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.
- Barr, G., Defreyne, J., Mayhew, K. (2005). CESL copper process - an economic alternative to smelting. *Filtration*, 1–13.
- Bielski, B. H., Cabelli, D. E., Arudi, R. L., Ross, A. B. (1985). Reactivity of HO₂/O₂⁻ radicals in aqueous solution. *Journal of physical and chemical reference data*, 14(4), 1041-1100.
- Brewster, R. Q.; Mc. Ewen, W. E.; van der Werf, C. A. *Curso Práctico de Química Orgánica*, 2da ed. Editorial Alhambra, Madrid, 1970.
- Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P., Ross, A. B. (1988). Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (\cdot OH/ \cdot O⁻ in aqueous solution. *Journal of physical and chemical reference data*, 17(2), 513-886.
- Cases, J. M., Villieras, F. (1992). Thermodynamic model of ionic and nonionic surfactant adsorption- abstraction on heterogeneous surfaces. *Langmuir*, 8(5), 1251–1264.
<https://doi.org/10.1021/la00041a005>
- Castillo-Magallanes, N., Cruz, R., Lázaro, I. (2020). Effect of organic agents on the oxidation process of chalcopyrite in a sulfuric acid solution. *Electrochimica Acta*, 355.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136789>
- Chang, Z., Chen, X., Peng, Y. (2018). The adsorption behavior of surfactants on mineral surfaces in the presence of electrolytes – A critical review. *Minerals Engineering*, 121(December 2017), 66–76.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.03.002>
- Chen, G., Yang, H. (2016). Electrochemical Study of Oxygen Reduction Reaction on Natural Chalcopyrite in Sulfuric Acid and Ferric Solutions. *International Journal of Electrochemical Science*, 11(1), 34–44.
- Córdoba, E. M., Muñoz, J. A., Blázquez, M. L., González, F., Ballester, A. (2008). Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part I: General aspects. *Hydrometallurgy*, 93(3–4), 81–87.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.04.015>
- Debernardi, G., Carlesi, C. (2013). Chemical-electrochemical approaches to the study passivation of

- chalcopyrite. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 34(1), 10–41.
- Dehghan, R., Dianati, M. (2015). The effects of Pb-Zn flotation reagents on the bioleaching process by mesophilic bacteria. *International Journal of Mineral Processing*, 143, 80–86. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2015.09.007>
- Deng, T. L., Liao, M. X., Wang, M. H., Chen, Y. W., Belzile, N. (2000). Investigations of accelerating parameters for the biooxidation of low-grade refractory gold ores. *Minerals Engineering*, 13(14–15), 1543–1553. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(00\)00137-0](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(00)00137-0)
- Dorfman, L. M., Adams, G. E. (1973). Reactivity of the hydroxyl radical in aqueous solutions (No. NSRDS-NBS-46). *National Standard Reference Data System*.
- Du, H., Miller, J. D. (2007). Adsorption states of amphipatic solutes at the surface of naturally hydrophobic minerals: A molecular dynamics simulation study. *AIChE Annual Meeting, Conference Proceedings*, 21, 11587–11596.
- Durst, H. D., Gokel, G. W. *Química Orgánica Experimental*. Editorial Reverté, Barcelona, 1985. Reimpresión, 2004.
- Dutrizac, J. E. Pratt, A. R., Chen, T. T. (2003) The mechanism of sphalerite dissolution in ferric-sulphate-sulphuric acid media; Yazawa International Symposium. pp. 139.
- Eksteen, J.J., Oraby, E.A., Tanda, B. (2008). An alkaline glycine-based process for copper recovery and iron rejection from chalcopyrite. Department of Mining Engineering and Metallurgical Engineering, Western Australian School Mines, Curtin University, GPO Box U1987, Perth, WA 6845, Australia.
- Fleming, B. D., Wanless, E. J. (2000). Soft-contact Atomic Force Microscopy Imaging of Adsorbed Surfactant and Polymer Layers. *Microscopy and Microanalysis*, 6(2), 104–112. <https://doi.org/10.1007/s100059910009>
- Garcia, A. A., Druschel, G. K. (2014). Elemental sulfur coarsening kinetics. *Geochemical Transactions*, 15(1), 1–11. <https://doi.org/10.1186/s12932-014-0011-z>
- Glaze, W. H., Kang, J. W., Chapin, D. H. (1987). The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation.
- Glencore Technology, Process Albion™, disponible en <https://www.glencoretechnology.com/es/technologies/albion-process> consultado el 15 de enero de 2022.
- Gok, O., & Anderson, C. G. (2013). Dissolution of low-grade chalcopyrite concentrate in acidified nitrite electrolyte. *Hydrometallurgy*, 134–135, 40–46. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.01.021>
- Haber, F., Weiss, J. (1934). The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. Proceedings of the Royal Society of London. *Series A-Mathematical and Physical Sciences*, 147(861), 332-351.
- Hackl, R.P., Dreisinger, D.B., Peters, E., King, J.A. (1995). Passivation of chalcopyrite during oxidative leaching in sulfate media. *Hydrometallurgy* 39 (1995) 25-48. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(95\)00023-A](https://doi.org/10.1016/0304-386X(95)00023-A)
- Hu, J., Tian, G., Zi, F., Hu, X. (2017). Leaching of chalcopyrite with hydrogen peroxide in 1-hexyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate ionic liquid aqueous solution. *Hydrometallurgy*, 169, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.12.001>

- Jiang, C., Pang, S., Ouyang, F., Ma, J., Jiang, J. (2010). A new insight into Fenton and Fenton-like processes for water treatment. *Journal of hazardous materials*, 174(1-3), 813-817.
- Kremer, M.L. (1962). The promoting effect of cupric ions on the ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. *J. Catal*, 1 (4), 351-355.
- Kremer, M.L. (2006). Promotion of the Fenton reaction by Cu^{2+} ions: evidence for intermediates. In. *J. Chem. Kinet*, 38 (12), 725-736.
- Lan, Z., Hu, Y., Qin, W. (2009). Effect of surfactant OPD on the bioleaching of marmatite. *Minerals Engineering*, 22(1), 10-13. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2008.03.002>
- Leja, J. (1982). *Surface Chemistry of Froth Flotation*. Plenum Press, pp. 205-339.
- Li, J., Kawashima, N., Kaplun, K., Absolun, V. J., Gerson, A. R. (2010). Chalcopyrite leaching: The rate controlling factors. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(10), 2881-2893. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.02.029>
- Liu, W., Yang, H. Y., Song, Y., Tong, L. L. (2015). Catalytic effects of activated carbon and surfactants on bioleaching of cobalt ore. *Hydrometallurgy*, 152, 69-75. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.12.010>
- M. DONBROW, E. AZAZ, and A. P. (1978). Autoxidation Polysorbates. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 67(12), 1676-1681.
- McGinnis, B. D., Adams, V. D., Middlebrooks, E. J. (2000). Degradation of ethylene glycol in photo Fenton systems. *Water Research*, 34(8), 2346-2354. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00387-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00387-5)
- Maggio, E. T. (2012). Polysorbates, peroxides, protein aggregation, immunogenicity - a growing concern. *Journal of Excipients and Food Chemicals*, 3(2), 45-53.
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2006.12.016>
- Michal, R., Sfaelou, S., Lianos, P. (2014). Photocatalysis for renewable energy production using PhotoFuelCells. *Molecules*, 19(12), 19732-19750.
- Nazari, G., Dixon, D. G., Dreisinger, D. B. (2012). The mechanism of chalcopyrite leaching in the presence of silver-enhanced pyrite in the Galvanox™ process. *Hydrometallurgy*, 113-114, 122-130. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.12.011>
- Nicol, M., Miki, H., Zhang, S. (2017). The anodic behaviour of chalcopyrite in chloride solutions: Voltammetry. *Hydrometallurgy*, 171, 198-205. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.05.016>
- Oturan, M. A., Aaron, J. J. (2014). Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: Principles and applications. A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(23), 2577-2641. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.829765>
- Peng, A. A., Liu, H. C., Nie, Z. Y., Xia, J. L. (2012). Effect of surfactant Tween-80 on sulfur oxidation and expression of sulfur metabolism relevant genes of *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 22(12), 3147-3155. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(12\)61767-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(12)61767-1)

- Rigg, T., Taylor, W., Weiss, J. (1954). The rate constant of the reaction between hydrogen peroxide and ferrous ions. *The journal of chemical physics*, 22(4), 575-577.
- Rodchanarowan, A., Sarswat, P. K., Bhide, R., Free, M. L. (2014). Production of copper from minerals through controlled and sustainable electrochemistry. *Electrochimica Acta*, 140, 447–456. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.07.015>peng
- Roundhill, D. M., Dickson, M. K., Dixit, N. S., Sudha-Dixit, B. P. (1981). Catalysis by Multimetallics. Catalyzed Homogeneous Oxidation of Alcohols and Ketones with Molecular Oxygen in the Presence of Hexarhodium Hexadecacarbonyl and Dirhenium Decacarbonyl. *Journal of the American Chemical Society*, 103(8), 2143. <https://doi.org/10.1021/ja00398a608>
- Ruiz-Sánchez, Á., Lapidus, G. T. (2017). Study of chalcopryrite leaching from a copper concentrate with hydrogen peroxide in aqueous ethylene glycol media. *Hydrometallurgy*, 169, 192–200. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.01.014>
- Ruiz-Sánchez, A., Lázaro, I., Lapidus, G. T. (2020). Improvement effect of organic ligands on chalcopryrite leaching in the aqueous medium of sulfuric acid-hydrogen peroxide-ethylene glycol. *Hydrometallurgy*, 193(February), 105293. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105293>
- Ruppert, G., Bauer, R., Heisler, G., Novalic, S. (1993). Mineralization of cyclic organic water contaminants by the photo-Fenton reaction—influence of structure and substituents. *Chemosphere*, 27(8), 1339-1347.
- Sandoval, S. P., Pool, D. L., Schultze, L. E., United, S. (1991). Effect of nonionic surfactants on chalcopryrite leaching under dump chemical conditions. Part 2. *Report of Investigations / Bureau of Mines; 9381, 10 p.*, 10 p.
- Schlesinger, M.E., King, M.J., Sole, K.C., Davenport, W.G. (2011). *Extractive metallurgy of copper*, 5th ed. Elsevier, Amsterdam; Boston.
- Solís-Marcial, O. J., Lapidus, G. T. (2013). Improvement of chalcopryrite dissolution in acid media using polar organic solvents. *Hydrometallurgy*, 131–132, 120–126. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.11.006>
- Solís-Marcial, O. J., Lapidus, G. T. (2014). Chalcopryrite leaching in alcoholic acid media. *Hydrometallurgy*, 147–148, 54–58. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.04.011>
- Statista, Consumption volume of copper worldwide in 2019 and 2020, with estimated figures for 2021 and 2022, disponible en <https://lb-aps-frontend.statista.com/statistics/273676/global-copper-consumption/> consultado el 09 de marzo de 2022.
- Stefan, M. I., Bolton, J. R. (1996). *Stefan*1996. 30(7), 2382–2390.
- Studel, R., Holdt, G. (1988). Solubilization of Elemental Sulfur in Water by Cationic and Anionic Surfactants. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 27(10), 1358–1359. <https://doi.org/10.1002/anie.198813581>
- Striolo, A. (2019). Studying surfactants adsorption on heterogeneous substrates. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 23, 115–122. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2019.03.009>
- TIAN, G. cai, LI, J., HUA, Y. xin. (2010). Application of ionic liquids in hydrometallurgy of nonferrous metals. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 20(3), 513–520.

[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(09\)60171-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(09)60171-0)

- Walling, C., Goosen, A. (1973). Mechanism of the ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. Effect of organic substrates. *Journal of the American Chemical Society*, 95(9), 2987-2991.
- Walling, C., Kato, S. (1970). The Oxidation of Alcohols by Fenton's Reagent. The Effect of Copper Ion. *Journal of the American Chemical Society*, 93(17), 4275-4281. <https://doi.org/10.1021/ja00746a031>
- Wei, Z., Li, Y., Gao, H., Zhu, Y., Qian, G., Yao, J. (2019). New insights into the surface relaxation and oxidation of chalcopyrite exposed to O₂ and H₂O: A first-principles DFT study. *Applied Surface Science*, 492(June), 89–98. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.06.191>
- Welton, T. (1999). Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. *Chemical Reviews*, 99(8), 2071–2083. <https://doi.org/10.1021/cr980032t>
- Zhang, R., Sun, C., Kou, J., Zhao, H., Wei, D., Xing, Y. (2019). Enhancing the leaching of chalcopyrite using *Acidithiobacillus ferrooxidans* under the induction of surfactant triton X-100. *Minerals*, 9(1). <https://doi.org/10.3390/min9010011>

Apéndice

Los métodos aquí presentados están basados en los procedimientos detallados en Brewster et al. (1970) y en Durst et al. (2004).

A1.1 Ensayo reactivo de Tollens.

Consideración: El reactivo de Tollens debe prepararse solo cuando se necesite, ya que calentar o abandonar durante periodos largos el reactivo preparado permite que se deposite un precipitado negro que es considerado explosivo.

Procedimiento:

Se preparó la solución de nitrato de plata al 5% (p/v) agregando 8.5 g de AgNO_3 en un matraz volumétrico de 10 mL y fue aforada. La solución de hidróxido de sodio al 5% (p/v) se preparó agregando 0.2 g de NaOH un matraz volumétrico de 10 mL y fue aforada. La solución de hidróxido de amonio al 5% (v/v) se preparó agregando 1.75 ml de NH_3OH en un matraz volumétrico de 10 mL y fue aforada.

Para realizar la prueba de detección de aldehídos se colocó en un tubo de ensayo 0.5 mL de solución de nitrato de plata al 5% (p/v), se agregó gota a gota la solución de hidróxido de sodio al 5% (p/v) hasta formación de un precipitado; después, se adicionó gota a gota la solución de hidróxido de amonio al 5% (v/v), justo hasta que se disolviera el óxido de plata para después adicionar de 2 a 3 gotas de la solución resultante de las pruebas de mineralización con sales sintéticas. El tubo se agitó y después se calentó en baño María por 5 minutos.

Si existe un aldehído en la solución, se formará un espejo de plata entre la solución y el tubo de ensayo.

A1.2 Ensayo Yodato-Yoduro

Procedimiento:

Se preparó la solución de yoduro de potasio al 2% (p/v) agregando 3.34 g de KI en un matraz volumétrico de 10 mL hasta su aforo, la solución de yodato de potasio al 4% (p/v) se preparó agregando 3.34 g de KIO₃ en un matraz volumétrico de 10 mL hasta su aforo, y, por último, la solución de almidón se preparó agregando 0.5 g de (C₆H₁₀O₅)_n en un matraz volumétrico de 10 mL hasta su aforo.

Se colocó en un tubo de ensayo de 5 a 10 mL de la solución de resultante de las pruebas de mineralización con sales sintéticas, se añadieron 2 gotas de la solución de yoduro de potasio al 2% (p/v) y 2 gotas de la solución de yodato de potasio al 4% (p/v). Después se colocó el tubo en un baño María por un minuto, se enfrió y se le añadió gota a gota la solución de almidón al 5 % (p/v).

Si aparece una coloración azul, la sustancia se considera como un ácido carboxílico.