

Adición de ligandos orgánicos para mejorar la disolución de cobre a partir de calcopirita en el medio acuoso de ácido sulfúrico-peróxido de hidrógeno-etilenglicol

Addition of organic ligands to improve the dissolution of copper from chalcopyrite in the aqueous medium of sulfuric acid-hydrogen peroxide-ethylene glycol

Á-Ruiz-Sánchez ^{a*}, G. T-Lapidus ^b

^a Tecnológico Nacional de México. Instituto Tecnológico de Boca del Río. México. Carretera Veracruz-Córdoba Km 12. C.P 94290. Boca del Río, Ver.

^b Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa. Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. San Rafael Atlixco No. 186, Col. Vicentina. México, Ciudad de México. C.P. 09340.

Resumen

Se ha comprobado que la adición de etilenglicol (EG) en una solución de lixiviación de ácido sulfúrico-peróxido de hidrógeno potencializa la disolución de cobre a partir de calcopirita, no obstante, una concentración de 0.007M de ácido sulfúrico facilita las reacciones Fenton y tipo Fenton que descomponen el peróxido de hidrógeno, lo cual por un lado limita la disolución de cobre y, por otro lado, potencializa la mineralización del EG. Para mejorar este proceso el EG se ha sustituido por ligandos orgánicos (EDTA o ácido cítrico). Los resultados demostraron que el EDTA formó complejos estables con el cobre y hierro, para retardar la descomposición de peróxido de hidrógeno y aumentar la disolución de calcopirita, pero infortunadamente se mineralizó el 4% del EDTA inicial. En cambio, el uso de ácido cítrico no mejoró el porcentaje de disolución de calcopirita obtenida al usar EG, con el inconveniente de no retardar la descomposición de peróxido de hidrogeno y mineralizarse aproximadamente 16%.

Palabras Clave:

Lixiviación de calcopirita, ligandos orgánicos, reacciones Fenton y tipo Fenton

Abstract

It has been found that the addition of ethylene glycol (EG) in a sulfuric acid-hydrogen peroxide leaching solution enhances the dissolution of copper from chalcopyrite, however, a concentration of 0.007M sulfuric acid facilitates Fenton-type reactions. Fenton that decomposes hydrogen peroxide, which on the one hand limits the dissolution of copper and, on the other hand, enhances the mineralization of EG. To improve this process, the EG has been changed by organic ligands (EDTA or citric acid). The results showed that EDTA formed stable complexes with copper and iron, to retard hydrogen peroxide degradation and increase chalcopyrite dissolution, but unfortunately 4% of the initial EDTA was mineralized. In contrast, the use of citric acid did not improve the percentage of chalcopyrite dissolution obtained when using EG, with the drawback of not delaying the exposure of hydrogen peroxide and mineralizing approximately 16%.

Keywords:

Chalcopyrite leaching, organic ligands, Fenton and Fenton-type reactions

1. Introducción

Se ha demostrado que la presencia de compuestos orgánicos de cadena corta, como alcoholes (metanol, etanol, etilenglicol, isopropanol), acetona y ácidos carboxílicos, en soluciones de lixiviación a base de ácido sulfúrico-peróxido de hidrógeno, mejoran el proceso de disolución de la calcopirita (Mahajan et al. 2007; Solís-Marcial y Lapidus, 2013; Ruiz-Sánchez y Lapidus, 2017; Ghomi et al., 2019; Ruiz-Sánchez et al., 2020; Ruiz-Sánchez y Lapidus, 2022a y b). Sin embargo, entre los diferentes compuestos orgánicos el EG es uno de los más adecuados, debido a que su punto de ebullición (197.6°C, aproximadamente) otorga una amplia flexibilidad a los procesos metalúrgicos para operar en condiciones de temperatura (20-50°C) y presión atmosférica

(Solís y Lapidus, 2013, 2014; Ruiz-Sánchez y Lapidus, 2017). Investigaciones recientes han estudiado de manera sistemática la solución de lixiviación de ácido sulfúrico-peróxido de hidrógeno-etilenglicol en el intervalo de 0.007M-0.7M de ácido sulfúrico, 0.1M-3.5M EG y 0.25M-3M H₂O₂, respectivamente (Ruiz-Sánchez y Lapidus, 2017; Ruiz-Sánchez y Lapidus, 2022a y b). Independiente de la concentración de EG y peróxido de hidrógeno, a bajas concentraciones de ácido sulfúrico (0.007M) se ha confirmado la predominancia de las reacciones Fenton y tipo Fenton, establecidas entre el cobre y hierro disueltos de la calcopirita con el peróxido de hidrógeno. Lo cual afecta de manera negativa la disolución de la calcopirita por el inmediato consumo del peróxido de hidrógeno y al mismo tiempo, disminuye la concentración del compuesto orgánico debido a su mineralización (oxidación completa a dióxido de carbono y agua) por el radical

*Autor para la correspondencia: angel.rs@bdelrio.tecnm.mx

Correo electrónico: angel.rs@bdelrio.tecnm.mx (Ángel Ruiz-Sánchez), gtl_2000@yahoo.com (Gretchen Terri Lapidus-Lavine).

Fenton (OH*, radical altamente oxidante) producido en las reacciones Fenton y tipo Fenton (Ruiz-Sánchez y Lapidus, 2017; Ruiz-Sánchez y Lapidus, 2020a).

Por lo antes mencionado, en este trabajo se presenta un estudio de la disolución de la calcopirita en el medio acuoso de 0.007M ácido sulfúrico-1M peróxido de hidrógeno con 3.75 g/L de concentrado de cobre en forma de calcopirita y 400 rpm. Agregando ligandos orgánicos como EDTA (Ácido etilendiaminotetraacético) o ácido cítrico para formar complejos solubles con el cobre y hierro disuelto, y con ello retardar el rápido consumo de peróxido de hidrógeno causado por las reacciones Fenton y tipo Fenton. De esta manera, disminuir la mineralización del EG y aprovechar en mayor medida el peróxido de hidrógeno para la disolución de la calcopirita.

2. Desarrollo Experimental

Caracterización de la muestra

En la presente investigación se utilizó una muestra mineral con diámetros de partícula en el rango de 74-149 μm . Dicha muestra contiene la siguiente composición metálica: 23.8% Cu, 29.2 %Fe, 0.8% Zn y 0.6%Pb, en forma de calcopirita, clinocloro, esfalerita y galena, respectivamente. Para más información sobre la composición de esta muestra de mineral se puede consultar la investigación de Ruiz-Sánchez et al. (2020b).

Pruebas de lixiviación

Las soluciones utilizadas en las pruebas de lixiviación se prepararon con agua desionizada (resistividad de 18.2 M Ω .cm medida a 25°C) y los siguientes reactivos grado analítico (J.T. Baker) cuya pureza se indica entre paréntesis: peróxido de hidrógeno (34% p/v), etilenglicol (17.88M), ácido sulfúrico (98%), EDTA sal disódica dihidratado (99.9%) y ácido cítrico monohidratado (99.5%).

Todas las pruebas de lixiviación se llevaron a cabo en una celda de vidrio de 500 mL con chaqueta de enfriamiento, a través de la cual circuló agua de enfriamiento para controlar la temperatura a 25 \pm 1°C, usando el medio acuoso descrito en la sección de introducción. La lixiviación se mantuvo en agitación constante usando un agitador tipo propela marina. 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 se diluyó en una proporción 1:10 con agua desionizada para cuantificar el cobre y hierro disuelto mediante Espectrometría de Absorción Atómica (AAS, por sus siglas en inglés).

El porcentaje de lixiviación para cobre y hierro se determinó a partir de la relación de la masa de cobre o hierro presente en la solución a un tiempo establecido, con respecto a la masa inicial de cobre o hierro presente en la densidad de pulpa (3.75 g de mineral/L). Al finalizar cada una de las pruebas de lixiviación, la suspensión se filtró cuidadosamente y los residuos sólidos se secaron al aire libre.

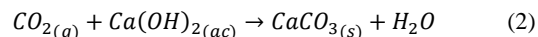
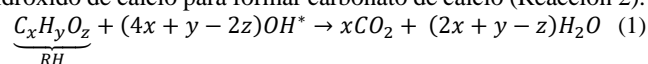
Mineralización de los ligandos orgánicos

La mineralización de los compuestos orgánicos se determinó en las mismas condiciones experimentales de la lixiviación, pero a diferencia de las pruebas de lixiviación, durante la determinación de la mineralización no se tomaron muestras de licor para cuantificar la concentración el cobre y hierro disuelto, puesto que el sistema se mantuvo totalmente cerrado para evitar fuga de los gases formados (CO₂ y O₂).

La prueba de mineralización se llevó a cabo de la siguiente manera: En un matraz kitasato de 125 mL de capacidad se agregó una barra de agitación magnética (25 mm de largo) y 80 mL de la solución 0.007 M H₂SO₄-1 M H₂O₂-RH, donde RH corresponde

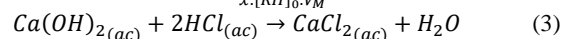
a EDTA o ácido cítrico. El matraz kitasato se colocó en el interior de una celda de vidrio de 250 mL con 120 mL de agua a temperatura de 25 \pm 1°C, controlada con circulación de agua de enfriamiento a través de la chaqueta de la celda de vidrio. El sistema matraz kitasato-celda de vidrio se colocó sobre una parrilla de agitación e inmediatamente se agregó la masa necesaria de mineral correspondiente a una densidad de pulpa de 3.75 g/L. La boca del matraz kitasato se selló con un tapón de goma para evitar fuga de los gases que se producen durante el experimento. Además, en la salida lateral del matraz kitasato se conectó una manguera flexible para transportar los gases hacia un distribuidor de gas (con 50 orificios), colocado en el fondo de un reactor de acero inoxidable, el cual contiene 2L de una solución saturada (~15 mM) de Ca(OH)₂, decantada cuidadosamente 24 horas después de su preparación.

De acuerdo con esta propuesta experimental, en el interior del matraz kitasato ocurren las reacciones Fenton, tipo Fenton generando oxígeno y radicales OH* como resultados de la descomposición de H₂O₂. Al mismo tiempo, ocurre la formación de CO₂ como resultado de la mineralización de los RH por los radicales OH* (Reacción 1) (Michal et al., 2014). Mientras tanto, en el reactor de acero inoxidable, el CO₂ reacciona con el hidróxido de calcio para formar carbonato de calcio (Reacción 2).



Cada prueba de mineralización tuvo una duración similar al proceso de lixiviación (6 horas). El cálculo de la mineralización se determinó a partir de la Ecuación 1, donde [Ca(OH)₂]₀ y [Ca(OH)₂]_{t=6h} corresponden a la concentración inicial y final de hidróxido de calcio en el reactor de acero inoxidable, determinada a partir de la valoración por triplicado de 5 mL de solución del reactor usando una solución de 0.1 M HCl y fenolftaleína 0.1% como indicador (Reacción 3). Además, V_R corresponden al volumen total de solución de Ca(OH)₂ en el reactor, [RH]₀ es la concentración inicial de EDTA o ácido cítrico en el matraz kitasato, "x" corresponde al subíndice de la fórmula condensada para cada RH (Tabla 1) y V_M es el volumen de solución en el matraz kitasato.

$$\% \text{ mineralización} = \frac{([Ca(OH)_2]_0 - [Ca(OH)_2]_{t=6h}) \cdot V_R}{x \cdot [RH]_0 \cdot V_M} \times 100 \quad (\text{Ec. 1})$$



3. Resultados y discusión

Los resultados de lixiviación mostrados en la Figura 1 indican que la adición de EDTA (50 mM) mejora el proceso de disolución de cobre a partir de la calcopirita. En cambio, con la adición de ácido cítrico (50mM y 100mM) no es lo suficiente efectiva para aumentar el porcentaje de cobre lixiviado con respecto a la solución libre de ligando orgánico (0.007 ácido sulfúrico + 1M H₂O₂). Este comportamiento se puede explicar a partir de los perfiles de concentración de peróxido de hidrógeno, puesto que en presencia EDTA es posible mantener el peróxido de hidrógeno y aprovecharlo para la disolución de cobre (Figura 2). No obstante, un ligero retardo en el consumo de peróxido de hidrógeno en presencia de 50mM o 100mM de ácido cítrico, favorece a partir de los 200 minutos un ligero aumento en el porcentaje de cobre lixiviado (ver Figura 1). Por lo tanto, se puede mencionar que la adición de EDTA es suficiente para retardar las reacciones Fenton y Tipo Fenton que aceleran la descomposición de peróxido de hidrógeno y la oxidación del Fe. Sin embargo, es importante señalar que el aumento de 100 veces la concentración de ácido sulfúrico (0.7 M) también ayudó a retardar la descomposición de

peróxido de hidrógeno (ver Figura 2), pero en dichas condiciones experimentales (0.7 ácido sulfúrico + 1M H₂O₂) la disolución de calcopirita es lenta. Este comportamiento en el porcentaje de lixiviación del cobre es debido a que en una alta concentración de ácido sulfúrico (0.7M) ocurre la disolución de calcopirita como resultado de la oxidación del peróxido de hidrógeno, mientras que en las demás condiciones experimentales (incluso con EDTA) el proceso de lixiviación es el resultado de la oxidación promovida por el peróxido de hidrógeno y del radical OH* (altamente oxidante) (Ruiz-Sánchez y Lapidus, 2022a).

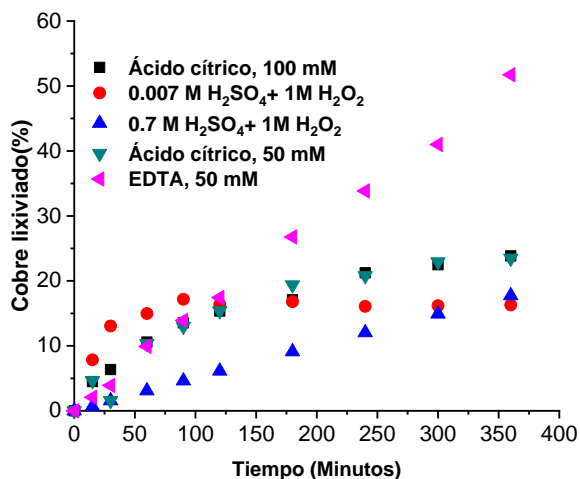


Figura 1. Cobre lixiviado a partir de calcopirita. Solución de lixiviación con EDTA o ácido cítrico. Experimento a 25°C.

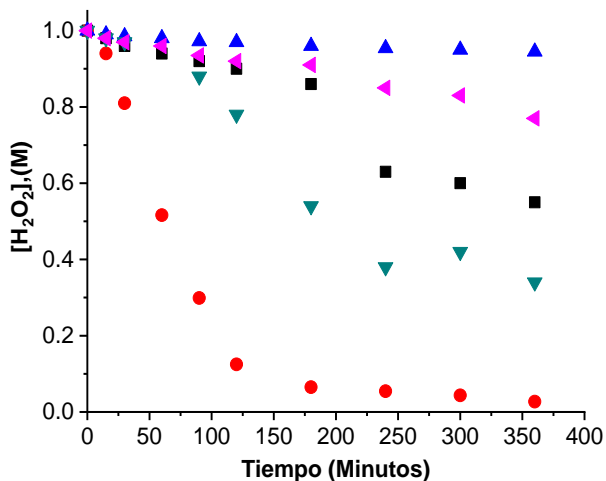


Figura 2. Perfiles de concentración de peróxido de hidrógeno. Solución de lixiviación con EDTA o ácido cítrico. Experimento a 25°C.

El desempeño sobresaliente del EDTA frente al ácido cítrico para retardar las reacciones Fenton y tipo Fenton promovidas por el cobre y hierro disuelto es debido a las mayores constantes de estabilidad (Tabla 1) para los complejos de Cu (II)-EDTA y Fe (II, III)-EDTA en lugar de los complejos de cobre y hierro con citrato.

Tabla 1. Constantes de estabilidad termodinámica para complejos de cobre y hierro usando ligandos de ácido cítrico y EDTA (Martell et al., 2004).

Complejo	Constante de equilibrio, log K
Cu (II)-citrato	6.3
Fe(II)-citrato	4.4
Fe(II)-citrato	9.4
Cu (II)-EDTA	18.8
Fe(II)-EDTA	14.3
Fe(II)-EDTA	25.7

La Figura 3 muestra un incremento sustancial del porcentaje de cobre lixiviado con la adición de EDTA y en menor proporción con el ácido cítrico, con respecto a la solución sin compuesto orgánico (SCO, 0.007 ácido sulfúrico + 1M H₂O₂). Sin embargo, es importante mencionar que es difícil inhibir la mineralización de los ligandos orgánicos. En ese sentido, el EDTA se mineralizó en un 4%, mientras que el ácido cítrico (50 y 100 mM) entre el 14-16%, respectivamente. La mineralización del EDTA podría aumentar puesto que de acuerdo con Koppenol y Butler (1985), durante la mineralización el EDTA puede generar más radical OH*.

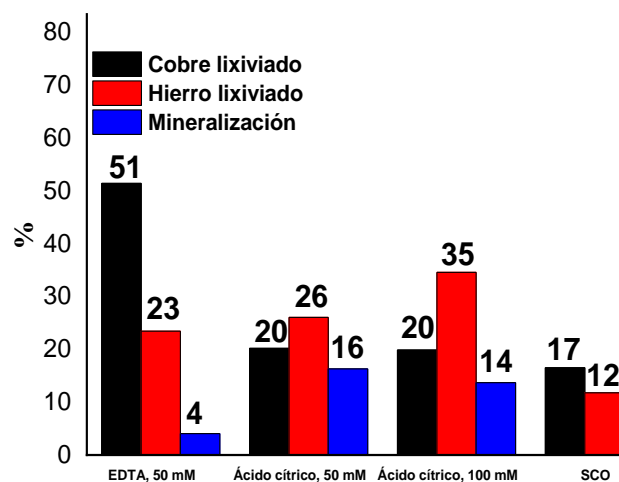


Figura 3. Mineralización de EDTA y ácido cítrico con sus respectivos porcentajes de cobre y hierro lixiviado.

de acuerdo con la Figura 2, una alternativa para retardar la descomposición de peróxido de hidrógeno es aumentar la concentración de ácido sulfúrico de 0.007M a 0.7M. Esta alternativa ha confirmado la nula o poca generación de radical OH* (Ruiz-Sánchez y Lapidus, 2017) y al mismo tiempo que, la disolución de la calcopirita ocurre de forma lenta. Por lo antes mencionado, en la solución 0.7M de ácido sulfúrico se buscó sustituir el EG por otro alcohol primario (metanol o etanol) para evaluar si la estructura química del alcohol mejora el proceso de disolución de la calcopirita. Los resultados (Figura 4) muestran perfiles de cobre casi idénticos, por lo que es claro que en 0.7M de ácido sulfúrico y 1M H₂O₂ la disolución de calcopirita no depende del tipo de alcohol primario. Además, estos resultados sugieren que la rápida disolución de calcopirita en 0.007M de ácido sulfúrico en presencia de EG o ligandos orgánicos (Figura 1) en realidad es un proceso global promovido por las especies oxidantes HO* (Ruiz-Sánchez y Lapidus, 2022a).

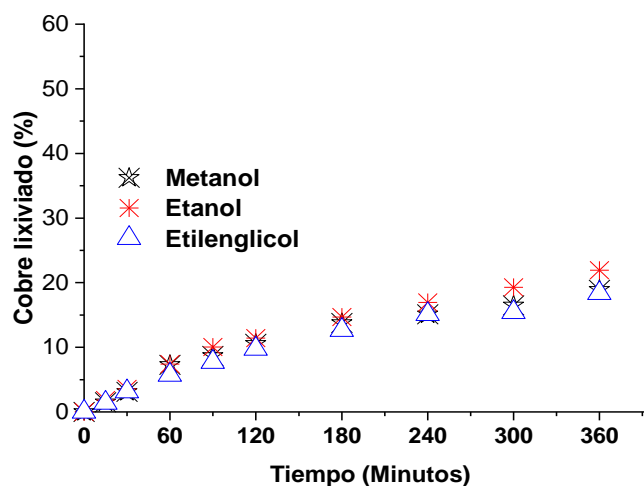


Figura 4. Porcentaje de cobre lixiviado en presencia de 0.7M de ácido sulfúrico-1M H₂O₂-0.1M de alcohol primario. Experimento a 25°C y 3.75 g/L de calcopirita.

Conclusiones

La lixiviación de cobre a partir de calcopirita se promueve en mayor medida por la adición de EDTA en comparación con el ácido cítrico. Lo cual fue atribuido a que tanto el EDTA como el ácido cítrico retardan las reacciones Fenton y tipo Fenton, que descomponen el peróxido de hidrógeno. Los mejores resultados para los porcentajes de cobre disueltos corresponden al EDTA, lo cual está relacionado por las altas constantes de estabilidad termodinámica de sus respectivos complejos de Cu (II)-EDTA y Fe (II, III)-EDTA en comparación con los complejos de cobre y hierro con el ion citrato proveniente del ácido cítrico. Se determinó también una mineralización de 4% para el EDTA y entre 14-16% para la adición del ácido cítrico (50 y 100 mM), respectivamente. Finalmente, el EDTA es el mejor ligando orgánico que promete mejorar la disolución de calcopirita, debido a que retarda la descomposición de peróxido de hidrógeno y se mineraliza en menor cantidad.

Conflicto de intereses

Los autores declaran que no existen conflictos de intereses.

Agradecimientos

Ángel Ruiz Sánchez agradece el apoyo económico del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca de posgrado # 284302. Ángel Ruiz Sánchez agradece también a la profesora María Isabel Lázaro Báez por permitir el acceso al laboratorio de Hidrometalurgia del Instituto de Metalurgia perteneciente a la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, asimismo por el apoyo técnico de Francisco Galindo Murrillo en la obtención de los análisis de SEM.

Referencias

- Ghomi, M. A., Mozammel, M., Moghanni, H., Shahkar, L., 2019. Atmospheric leaching of chalcopirite in the presence of some polar organic reagents: A comparative study and optimization. *Hydrometallurgy*, 189, 105120.
- Koppenol, W. H., Butler, J., 1985. Energetics of interconversion reactions of oxyradicals. *Advances in Free Radical Biology and Medicine*. 1(1), 91-131.
- Mahajan, V., Misra, M., Zhong, K., Fuerstenau, M. C., 2007. Enhanced leaching of copper from chalcopirite in hydrogen peroxide-glycol system. *Minerals Engineering*. 20(7), 670-674.
- Martell, A. E., Smith, R. M., Motekaitis, R. J., 2004. NIST standard reference database 46: NIST critically selected stability constants of metal complexes database (version 8.0 for windows). Texas A and M University, College Station, TX.
- Michal, R., Sfaelou, S., Lianos, P., 2014. Photocatalysis for renewable energy production using PhotoFuelCells. *Molecules*, 19(12), 19732-19750.
- Nicol, M. J., 2020. The role and use of hydrogen peroxide as an oxidant in the leaching of minerals. 1. acid solutions. *Hydrometallurgy*, 105328.
- Ruiz-Sánchez, A., Lapidus, G. T., 2022a. A study to understand the role of ethylene glycol in the oxidative acid dissolution of chalcopirite. *Minerals Engineering*, 180, 107502.
- Ruiz-Sánchez, A., Lapidus, G. T., 2017. Study of chalcopirite leaching from a copper concentrate with hydrogen peroxide in aqueous ethylene glycol media. *Hydrometallurgy*. 169, 192-200.
- Ruiz-Sánchez, A., Lapidus, G. T., 2022b. Electrochemical and leaching studies to better understand the role of ethylene glycol in the oxidative acid dissolution of chalcopirite. *Electrochimica Acta*, 418, 140343.
- Ruiz-Sánchez, A., Lázaro, I., Lapidus, G. T., 2020. Improvement effect of organic ligands on chalcopirite leaching in the aqueous medium of sulfuric acid-hydrogen peroxide-ethylene glycol. *Hydrometallurgy*, 193, 105293.
- Solis-Marcial, O. J., Lapidus, G. T., 2014. Chalcopirite leaching in alcoholic acid media. *Hydrometallurgy*, 147, 54-58.
- Solis-Marcial, O. J., Lapidus, G. T., 2013. Improvement of chalcopirite dissolution in acid media using polar organic solvents. *Hydrometallurgy*, 131, 120-126.