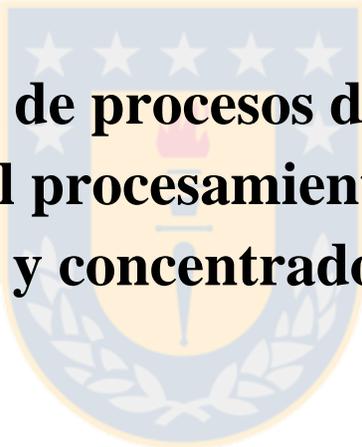




Universidad de Concepción

Facultad de Ciencias Químicas



# **Evaluación de procesos de oxidación avanzados en el procesamiento de minerales sulfurados y concentrados de cobre**

Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias con Mención en Química

**Orlando Gerald Yepsen Ferreira**

Concepción, Marzo de 2018

Profesores integrantes comisión evaluadora:

---

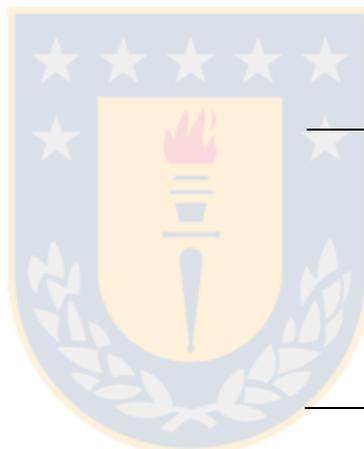
Dr. Jorge Yáñez Solorza

Guía de tesis

---

Dr. Héctor Mansilla González

co-Guía de tesis



---

Dra. Gina Pecchi Sánchez

Evaluador interno

---

Dr. David Contreras Pérez

Evaluador interno

---

Dr. Ricardo Salazar González

Evaluador externo

## Agradecimientos

Universidad de Concepción

Facultad de Ciencias Químicas

Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnológica (CONICYT), Proyectos FONDECYT 1151296; CONICYT/FONDAP/151100

Beca Doctorado Nacional (CONICYT)



## Tabla de contenidos

<b>Lista de Figuras</b>	<b>v</b>
<b>Lista de Tablas</b>	<b>ix</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>xi</b>
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
1.1. Antecedentes generales de la industria metalúrgica	1
1.2. Métodos convencionales y alternativos de tratamiento de minerales de cobre	2
1.3. Introducción a los Procesos Avanzados de Oxidación PAOs	7
1.4. Fotocatálisis heterogénea	9
1.5. Fotocorrosión de sulfuros metálicos	12
1.6. Reacción de Fenton en sulfuros metálicos	14
1.7. Variantes de la reacción de Fenton	19
<b>CAPÍTULO 2: HIPOTESIS DE TRABAJO</b>	<b>21</b>
2.1. Hipótesis del proyecto	21
2.2. Objetivo General	22
2.3. Objetivos específicos	22
<b>CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA</b>	<b>23</b>
3.1. Implementación del sistema de reacción	23
3.2. Caracterización de muestras sintéticas, minerales y concentrados de cobre	26
3.3. Determinación del band gap de semiconductores sulfurados	29
3.4. Evaluación de la fotocorrosión y la fotocatálisis heterogénea de sulfuros	30

3.5. Evaluación de la reacción de Fenton en sulfuros de cobre	32
3.6. Determinación de productos de reacción	32
<b>CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>35</b>
4.1. Caracterización de muestras sintéticas, minerales y concentrados de cobre	35
4.2. Determinación del band gap de semiconductores sulfurados	42
4.3. Evaluación de la fotocorrosión y la fotocatalisis heterogénea de sulfuros	45
4.3.1. Análisis preliminares	45
4.3.2. Optimización del proceso fotocatalítico	47
4.3.3. Fotocorrosión y fotocatalisis en muestras minerales	51
4.3.4. Efecto de la incorporación de alcoholes en la lixiviación de cobre	56
4.3.5. Efecto del H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en la lixiviación fotocatalítica de cobre	57
4.4. Lixiviación de Cu en concentrados de cobre	59
4.5. Evaluación de la reacción de Fenton en sulfuros de cobre	61
4.5.1. Efecto de la incorporación de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	61
4.6. Evaluación de la reacción de Fenton en concentrado de cobre	66
4.7. Evaluación de la reacción foto-Fenton en sulfuros de cobre	68
4.8. Evaluación de la reacción electro-Fenton en sulfuros de cobre	69
4.9. Determinación de productos de reacción	73
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>77</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>80</b>

## Lista de Figuras

- Figura 1.1.** Diagrama general del proceso pirometalúrgico utilizado en la extracción de cobre desde minerales sulfurados. Fuente: elaboración propia\_\_\_\_\_5
- Figura 1.2.** Esquema representativo del proceso fotocatalítico de un semiconductor. Fuente: elaboración propia\_\_\_\_\_ 10
- Figura 1.3.** Esquema del fenómeno de fotocorrosión y fotolixiviación de un sulfuro metálico. Fuente: elaboración propia\_\_\_\_\_12
- Figura 1.4.** Representación de las zonas galvánicas (anódica y catódica) presentes en el mecanismo de disolución de la pirita. Fuente: modificado desde Rimstidt y Vaughan, 2003 [45] \_\_\_\_\_16
- Figura 1.5.** Mecanismos propuestos para la producción de HO<sup>•</sup> radical durante la oxidación de pirita mediante DAM. (1) reducción de O<sub>2</sub> y (2) *sulfur defects* [46]. Fuente: modificado desde Schoonen y colaboradores, 2010 [46]\_\_\_\_\_17
- Figura 3.1.** Esquema de componentes característicos del sistema empleado en la fotocorrosión y la fotocatalisis heterogénea. Fuente: elaboración propia\_\_\_\_\_24
- Figura 3.2.** Esquema del sistema electro-Fenton y componentes principales de la celda electroquímica. Fuente: elaboración propia\_\_\_\_\_26
- Figura 4.1.** Porcentaje en masa de cobre contenido en las muestras de concentrado de cobre. Análisis mediante FAAS. Fuente: elaboración propia\_\_\_\_\_ 36
- Figura 4.2.** Calcopirita mineral. Análisis difracción de rayos X y propiedades generales. Fuente: elaboración propia\_\_\_\_\_39
- Figura 4.3.** Calcosita mineral. Análisis difracción de rayos X y propiedades generales. Fuente: elaboración propia\_\_\_\_\_ 40

- Figura 4.4.** Covelita mineral. Análisis difracción de rayos X y propiedades generales. Fuente: elaboración propia \_\_\_\_\_ **40**
- Figura 4.5.** Análisis mediante microscopia electrónica de barrido SEM-EDX, para los tres minerales: (A) calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), (B) calcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) y (C) covelita ( $\text{CuS}$ ). Fuente: elaboración propia \_\_\_\_\_ **41**
- Figura 4.6.** Porcentaje de Cu lixiviado desde concentrado de cobre, mediante fotocorrosión, fotocátalisis con  $\text{TiO}_2$  e hidrólisis ácida. Concentrado de cobre  $0,1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{TiO}_2$   $0,01 \text{ g L}^{-1}$ , pH 2,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , 1 atm y radiación solar simulada. Fuente: elaboración propia \_\_\_\_\_ **47**
- Figura 4.7.** Superficies de respuesta de la lixiviación fotocatalítica de cobre desde: (A) sulfuro de cobre (I) y (B) sulfuro de cobre (II). Fuente: modificado desde Software Modde 7.0 \_\_\_\_\_ **49**
- Figura 4.8.** Lixiviación de cobre desde calcopirita, mediante hidrolisis, fotocorrosión y fotocátalisis con  $\text{TiO}_2$ . Calcopirita  $0,1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{TiO}_2$   $0,01 \text{ g L}^{-1}$ , isopropanol (iPrOH)  $0,1 \text{ g L}^{-1}$ , pH 2,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , 1 atm y radiación solar simulada. Fuente: elaboración propia \_\_\_\_\_ **51**
- Figura 4.9.** Lixiviación de cobre desde covelita  $0,1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{TiO}_2$   $0,01 \text{ g L}^{-1}$ , pH 2,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , 1 atm y radiación solar simulada. Fuente: elaboración propia \_\_\_\_\_ **52**
- Figura 4.10.** Lixiviación de cobre desde calcosita  $0,1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{TiO}_2$   $0,01 \text{ g L}^{-1}$ , pH 2,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , 1 atm y radiación solar simulada. Fuente: elaboración propia \_\_\_\_\_ **52**
- Figura 4.11.** Lixiviación de hierro desde calcopirita natural mediante hidrolisis, fotocorrosión y fotocátalisis con  $\text{TiO}_2$ . Calcopirita  $0,1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{TiO}_2$   $0,01 \text{ g L}^{-1}$ , pH 2,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , 1 atm y radiación solar simulada. Fuente: elaboración propia \_\_\_\_\_ **55**
- Figura 4.12.** Efecto de la incorporación de alcoholes en la lixiviación de cobre mediante fotocorrosión en calcopirita. Calcopirita  $0,1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{TiO}_2$   $0,01 \text{ g L}^{-1}$ , isopropanol (iPrOH)  $0,1 \text{ g L}^{-1}$ , Glicerol  $0,1 \text{ g L}^{-1}$ , pH 2,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , 1 atm y radiación solar simulada. Fuente: elaboración propia \_\_\_\_\_ **56**

**Figura 4.13.** Efecto de la incorporación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en la lixiviación de cobre empleando procesos fotocatalíticos. Calcopirita  $0,1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{TiO}_2$   $0,01 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$   $0,1 \text{ g L}^{-1}$ , pH 2,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , 1 atm y radiación solar simulada. Fuente: elaboración propia\_\_\_\_\_ **58**

**Figura 4.14.** Lixiviación de cobre desde concentrado de cobre, mediante hidrólisis, fotocorrosión y fotocatalisis con  $\text{TiO}_2$ . Concentrado de cobre  $0,1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{TiO}_2$   $0,01 \text{ g L}^{-1}$ , pH 2,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , 1 atm, radiación solar natural y simulada. Fuente: elaboración propia\_\_\_\_\_ **60**

**Figura 4.15.** Lixiviación de cobre desde calcopirita, mediante reacción de Fenton. (A)  $\text{H}_2\text{O}_2$  dosificado  $0,01 \text{ g L}^{-1}$ , (B)  $\text{H}_2\text{O}_2$  exceso inicial 8,3 mL e hidrólisis. pH 3,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  y 1 atm. Fuente: elaboración propia\_\_\_\_\_ **62**

**Figura 4.16.** Lixiviación de hierro desde calcopirita, mediante reacción de Fenton. Calcopirita  $0,1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$   $0,01 \text{ g L}^{-1}$ , pH 3,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  y 1 atm. Fuente: elaboración propia\_\_ **65**

**Figura 4.17.** Lixiviación de cobre mediante reacción de Fenton en concentrado de cobre. Concentrado de cobre  $0,1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$   $0,01 \text{ g L}^{-1}$ , pH 3,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  y 1 atm. Fuente: elaboración propia\_\_\_\_\_ **67**

**Figura 4.18.** Lixiviación de cobre desde calcopirita, mediante reacción de Fenton, foto-Fenton, fotocorrosión y fotocorrosión con  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Calcopirita  $0,1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$   $0,01 \text{ g L}^{-1}$ , pH 3,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , 1 atm. Radiación solar simulada. Fuente: elaboración propia \_\_\_\_\_ **69**

**Figura 4.19.** Electro-Fenton aplicado en la lixiviación de cobre desde calcopirita. Calcopirita  $0,1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$   $0,01 \text{ g L}^{-1}$ , pH 3,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  y 1 atm. Condiciones electroquímicas en Metodología 3.3. Inserto: % Cu total lixiviado o depositado en cátodo a 4h de reacción. corrección sacar barra 1.5 electro-Fenton. Fuente: elaboración propia. Fuente: elaboración propia\_\_\_\_\_ **70**

**Figura 4.20.** Foto-electro-Fenton aplicado en la lixiviación de cobre desde calcopirita. Calcopirita  $0,1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$   $0,01 \text{ g L}^{-1}$ , pH 3,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  y 1 atm. Radiación solar simulada. Condiciones electroquímicas en Metodología 3.3. Inserto: % Cu total lixiviado o depositado en cátodo a 4h de reacción. Fuente: elaboración propia\_\_\_\_\_ **72**

**Figura 4.21.** Análisis de  $S^0$  en la lixiviación de cobre empleando procesos Fenton inducidos en calcopirita. Calcopirita  $0,1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$   $0,01 \text{ g L}^{-1}$ , pH 3,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  y 1 atm. Radiación solar simulada. Condiciones electroquímicas en Metodología 3.3. Fuente: elaboración propia\_\_\_\_\_ **74**

**Figura 4.22.** Comparación de los porcentajes de Cu lixiviado obtenido mediante los PAOs estudiados desde calcopirita. Fuente: elaboración propia\_\_\_\_\_ **75**



## Lista de Tablas

<b>Tabla 1.1.</b> Clasificación de las menas de cobre según su naturaleza química _____	<b>3</b>
<b>Tabla 1.2.A.</b> Potenciales de reducción estándar de especies radicales inorgánicas en H <sub>2</sub> O; origen: electrón, hidrógeno y oxígeno. EEH*: Electrodo estándar de hidrógeno, 25 °C ____	<b>7</b>
<b>Tabla 1.2.B.</b> Potenciales de reducción estándar de especies radicales inorgánicas en H <sub>2</sub> O; origen: calcógenos. EEH*: Electrodo estándar de hidrógeno, 25 °C _____	<b>8</b>
<b>Tabla 1.3.</b> Band gap de sulfuros y óxidos metálicos de interés _____	<b>9</b>
<b>Tabla 1.4.</b> Producto de solubilidad de algunos sulfuros metálicos [42] _____	<b>14</b>
<b>Tabla 3.1.</b> Clasificación de las muestras seleccionadas según composición química ____	<b>27</b>
<b>Tabla 3.2.</b> Condiciones operacionales para análisis de cobre y hierro mediante FAAS ____	<b>28</b>
<b>Tabla 3.3.</b> Condiciones experimentales estándar empleadas en la lixiviación de sulfuros ____	<b>31</b>
<b>Tabla 3.4.</b> Diseño experimental para optimización de lixiviación de Cu mediante fotocatalisis heterogénea _____	<b>31</b>
<b>Tabla 4.1.</b> Composición mineralógica del concentrado de cobre representativo. Análisis mediante QEMSCAN _____	<b>37</b>
<b>Tabla 4.2.</b> Composición química de los sulfuros minerales. Análisis mediante SEM-EDX _____	<b>42</b>
<b>Tabla 4.3.</b> Band gap de semiconductores estudiados _____	<b>43</b>
<b>Tabla 4.4.</b> Optimización de la lixiviación de cobre mediante fotocatalisis con TiO <sub>2</sub> . Donde A corresponde al sulfuro de cobre (I) y B al sulfuro de cobre (II) _____	<b>48</b>
<b>Tabla 4.5.A.</b> Tabla ANOVA obtenida mediante el programa MODDE 7.0, para la optimización de la lixiviación de cobre en sulfuro de cobre (I) _____	<b>50</b>

**Tabla 4.5.B.** Tabla ANOVA obtenida mediante el programa MODDE 7.0, para la optimización de la lixiviación de cobre en sulfuro de cobre (II) \_\_\_\_\_ 50



## RESUMEN

El aumento del costo energético y las mayores exigencias ambientales ha generado un nuevo escenario y desafío tecnológico para la sustentabilidad de la industria metalúrgica mundial. La búsqueda de nuevas tecnologías más económicas, eficientes y medioambientalmente sustentables, resulta fundamental para la metalurgia del siglo XXI. Uno de los productos más importantes de la industria metalúrgica nacional son los concentrados de cobre. Éstos, consisten en minerales procesados que contienen principalmente sulfuros metálicos y óxidos en menor proporción. La literatura indica que algunas de estas especies minerales presentes en los concentrados poseen características semiconductoras. En efecto, algunos de estos sulfuros metálicos han sido empleados exitosamente en procesos avanzados de oxidación (PAOs) asistidos por radiación UV-Vis, tales como la fotocatalisis heterogénea y la reacción de Fenton [1, 2]. No obstante, se ha reportado que algunos de estos semiconductores pueden descomponerse por efecto de la fotocorrosión o por la reacción de Fenton, causando la lixiviación de los metales asociados. Este fenómeno, indeseado desde un punto de vista fotocatalítico, sería una ventaja si se considera que estos procesos podrían utilizarse como una forma alternativa para lixiviar metales cobre desde minerales sulfurados.

En este trabajo se estudiaron por primera vez las condiciones más favorables para promover la lixiviación de cobre induciendo la fotocorrosión de minerales sulfurados (calcopirita) mediante fotocatalisis heterogénea y reacción de Fenton, logrando porcentajes de lixiviación de Cu de 2,1 % y 40,3 %, respectivamente. Los resultados confirman que la radiación UV-Vis, promueve la fotolixiviación de cobre. Además, la incorporación de  $H_2O_2$  al sistema promueve la descomposición oxidativa de sulfuros, en un mecanismo tipo Fenton, alcanzando porcentajes de lixiviación de cobre de 45,4 % en presencia de radiación solar UV-Vis (foto-Fenton). El uso de energía solar ofrece la posibilidad de proponer una nueva tecnología basada en la energía fotoquímica solar para la lixiviación de sulfuros y concentrados de cobre.

# **CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN**

## **1.1. Antecedentes generales de la industria metalúrgica**

Desde sus orígenes, la industria minera y metalúrgica ha jugado un papel fundamental en el desarrollo de nuestra sociedad. En efecto, existen numerosos antecedentes históricos que confirman su participación e importancia y que nos permiten situar, a través de sus antecedentes, el estado actual y futuro de este sector tecnológico e industrial. Un ejemplo clásico es la creación, en el siglo XVIII, de las primeras escuelas de minería en Freiberg (1702), Chemnitz (1763), San Petersburgo (1773) y México (1792), motivada por la necesidad imperante referida al uso intensivo de los metales [3]. Este hecho constituye sin lugar a dudas uno de los pilares fundamentales de la metalurgia, promoviendo desde ese momento, el desarrollo profesional en las áreas de la geología, la minería y la metalúrgica. Posteriormente, en el siglo XIX, los descubrimientos y adelantos científicos, tales como: los avances en la teoría y práctica de la química, el surgimiento de la tabla periódica y el desarrollo de la electroquímica, entre otros, perfeccionaron los procesos de extracción y obtención de metales estableciendo las bases tecnológicas de la metalúrgica presente.

En la actualidad, la mayoría de los procesos usados a escala industrial no difieren drásticamente de los implementados en los orígenes de esta industria, sin embargo, gracias al conocimiento adquirido durante más de un siglo de desarrollo tecnológico, hoy en día los procesos de extracción son cada vez más eficientes. De ahí que los desafíos a los cuales se enfrenta el sector metalúrgico en el siglo XXI son importantes. Uno de estos retos corresponde a las mayores exigencias medioambientales que enfrenta la industria metalúrgica, demandadas por una sociedad cada vez más consciente de la conservación integral de los recursos naturales.

Por consiguiente, la búsqueda de nuevas tecnologías de procesamiento más económicas, eficientes y medioambientalmente sustentables, resulta fundamental para la metalurgia del siglo XXI.

La incorporación de avances tecnológicos resulta fundamental para desarrollar o mejorar los procesos de extracción, con el propósito de obtener productos metálicos con especificaciones cada vez más estrictas. Ejemplo de aquello es la implementación de nuevas tecnologías para la obtención de metales refractarios y difíciles de extraer por métodos convencionales, tales como la biolixiviación, empleada en la extracción y recuperación de cobre y hierro, desde minerales sulfurados, y metales raros como el neodimio o el indio, empleados en la fabricación de equipos electrónicos de alta tecnología [4].

Estas tecnologías en desarrollo, como la biolixiviación, son aplicadas principalmente a sulfuros de cobre de baja ley pero no a sulfuros de cobre primario a escala industrial, ya que son altamente específicas, requieren un control elevado de los parámetros operacionales y necesitan mayores tiempos de procesamiento. Estas características generan un retraso en el flujo efectivo de operación [5].

## **1.2. Métodos convencionales y alternativos de tratamiento de minerales de cobre**

Históricamente, la industria metalúrgica ha desarrollado su actividad principalmente en la extracción y producción de metales de interés industrial, tales como: el cobre, zinc, estaño, hierro, manganeso, oro y plata, entre otros. Sin embargo, de todos estos productos, el cobre continúa siendo uno de los elementos de mayor interés para nuestro país. Tal es así que en los últimos años se ha observado un aumento en la demanda mundial de cobre, entre otras razones, debido a su utilización en la industria electrónica de alta tecnología, en la industria de las telecomunicaciones, y en mayor volumen, en la industria de la construcción [6].

Los procesos metalúrgicos de extracción de cobre operan sobre menas constituidas por una asociación de minerales que permite la obtención de cobre, y otros metales de interés, de forma económicamente favorable. Las menas de cobre se pueden clasificar según su naturaleza química en cuatro grupos característicos: metal nativo, óxidos, sulfuros y mixtos u oxisales (en menor proporción) [7]. Estas agrupaciones son el resultado de los diversos procesos geológicos que alteran la distribución de los metales en la corteza terrestre (Tabla 1.1.).

**Tabla 1.1.** Clasificación de las menas de cobre según su naturaleza química.

Forma química	Nombre	Formula
metal nativo	cobre nativo	$\text{Cu}^0$
óxidos	malaquita	$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$
	azurita	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$
	cuprita	$\text{Cu}_2\text{O}$
	crisocola	$(\text{Cu,Al})_4\text{H}_4 (\text{OH})_8 \text{Si}_4\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
sulfuros	calcopirita	$\text{CuFeS}_2$
	calcosina	$\text{Cu}_2\text{S}$
	covelina	$\text{CuS}$
	enargita	$\text{Cu}_3\text{AsS}_4$
Mixtos (oxisales)	brochantita	$\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$

Las características físicas y químicas de las menas, vale decir, forma del yacimiento y tipo de minerales presentes, definen las técnicas de explotación minera y el proceso de extracción de los metales. Por ejemplo, la obtención de cobre desde óxidos minerales se realiza mediante procesos hidrometalúrgicos que permiten la recuperación del cobre en medio acuoso u orgánico desde minerales oxidados o materiales de reciclaje [8].

Estos procesos consisten en una disolución selectiva de los metales de interés presentes en la mena o en concentrados de cobre, e incluye múltiples técnicas de separación tales como: filtración, lixiviación, intercambio iónico, precipitación, electro obtención, entre otras. Los óxidos de cobre se encuentran a nivel superficial y representan solo un pequeño porcentaje de las reservas de cobre mundial.

Por otro lado, los sulfuros de cobre, que en su conjunto representan las mayores reservas disponibles de cobre en el mundo, son tratados empleando procesos pirometalúrgicos que generan considerables efectos medioambientales, y cuyos gastos asociados son más elevados que con los correspondientes a los procesos hidrometalúrgicos.

La obtención de cobre desde minerales sulfurados mediante pirometalúrgia, corresponde a un proceso que consta de tres etapas globales (Figura 1.1.):

1. Molienda:

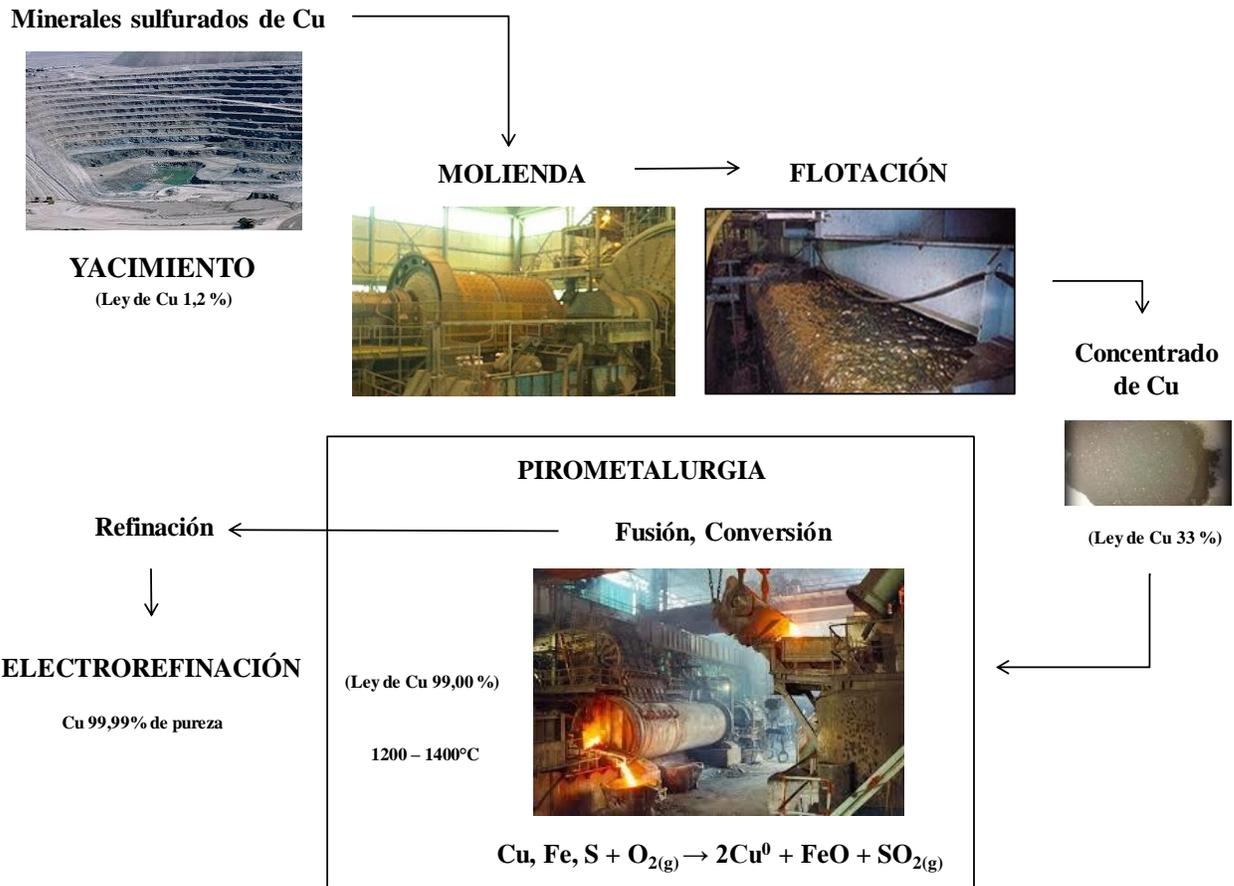
Reducción de tamaño progresiva del mineral proveniente del yacimiento, con el propósito de liberar las especies de interés económico y obtener una distribución de tamaño adecuada para su posterior tratamiento.

2. Flotación:

Concentración selectiva de los minerales de interés presentes originalmente en la mena. Los sulfuros de cobre altamente hidrofóbicos se adhieren superficialmente a las burbujas de aire insufladas a la suspensión y son separados del resto de los componentes de la roca molida que carecen de valor comercial. En esta etapa se obtiene el concentrado de cobre, que contiene cerca de 30 % en masa de cobre.

3. Pirometalúrgia:

Proceso de descomposición térmica y oxidación selectiva del sulfuro, por reducción con otro metal o transformándolo en sulfato u óxido. El material tratado se separa en dos fases características: una fase metálica rica en cobre y una fase de residuos alta en hierro y óxidos.



**Figura 1.1.** Diagrama general del proceso pirometalúrgico utilizado en la extracción de cobre desde minerales sulfurados. Fuente: elaboración propia.

Las principales empresas productoras de cobre en el mundo utilizan procesos pirometalúrgicos altamente beneficiosos para la extracción de cobre, pero que involucran el uso intensivo de energía con un elevado costo. Por ejemplo, en la producción de una tonelada métrica de cobre fino, cerca de un 25 % del gasto total del proceso corresponde al costo energético y de combustibles [9].

Otro factor asociado al empleo de la pirometalurgia en la obtención de cobre, son las altas emisiones de óxidos de azufre gaseoso  $\text{SO}_X(g)$ , particularmente el  $\text{SO}_2(g)$ , nocivo para la salud de las personas y perjudicial para el medioambiente [10].

Los informes internacionales señalan que desde mediados del siglo XX el consumo y demanda de materias primas de cobre ha experimentado un incremento significativo a nivel mundial. No obstante, factores tales como: la disminución de las reservas de minerales de alta ley, la utilización de minerales complejos de alta ley como fuente de materia prima, el incremento en los precios de los productos energéticos que fomenta el ahorro energético de esta industria, todo esto asociado a la problemática medioambiental, generan un nuevo escenario y desafío tecnológico para la metalúrgica mundial [11]. Por estas razones, la búsqueda de nuevas tecnologías de menor costo y ambientalmente sustentables resulta fundamental para la proyección futura del sector metalúrgico.

En nuestro país el escenario no es diferente, sin embargo, debido a nuestra particular geografía, encontramos una gran cantidad de yacimientos y depósitos metalíferos de interés productivo que nos permite disponer de recursos mineros de alta calidad. Junto a este valioso recurso geológico, en la zona norte de Chile, encontramos gran disponibilidad de energía solar, con valores de irradiancia que alcanzan en promedio los  $8,5 \text{ kWh m}^{-2}$  por día en verano y  $6,0 \text{ kWh m}^{-2}$  por día en invierno [12]. Esto implica una alta disponibilidad de energía fotoquímica solar, por lo que resulta lógico estudiar el procesamiento de minerales de cobre asistido por energía solar.

El objetivo de este trabajo fue evaluar la aplicación de procesos avanzados de oxidación (PAOs) asistidos por luz solar para promover la oxidación de minerales sulfurados de cobre, como una forma alternativa de lixiviar los metales. Los PAOs estudiados en este trabajo incluyen la reacción de Fenton y sus variaciones, junto con la fotocatalisis heterogénea asistida por luz UV-Vis.

### 1.3. Introducción a los Procesos Avanzados de Oxidación PAOs

Los procesos avanzados de oxidación (PAOs) son tratamientos físicoquímicos no convencionales usados para la remoción de contaminantes orgánicos refractarios a los tratamientos químicos y biológicos convencionales [13]. Se caracterizan por la creación de especies radicales altamente oxidantes de diverso origen químico (Tabla 1.2.A. y 1.2.B.), tales como  $\text{HO}^\bullet$ ,  $\text{O}_2^{\bullet-}$ ,  $\text{HO}_2^\bullet$ ,  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ,  $\text{SO}_3^{\bullet-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{\bullet-}$ , y  $\text{S}^\bullet$ , entre otros [14]. La participación de estos radicales libres, principalmente el radical hidroxilo  $\text{HO}^\bullet$  de elevado poder oxidante (2,80 V/EEH a 25 °C), le confiere a los PAOs gran efectividad debido a su alta velocidad de oxidación [15]. Estas especies reactivas pueden ser creadas empleando distintas formas de activación de sustratos promotores. La activación puede ser fotoquímica, mediante irradiación UV-Vis directa sobre el sistema, o bien una activación química, como por ejemplo, mediante la reacción de Fenton.

**Tabla 1.2.A.** Potenciales de reducción estándar de especies radicales inorgánicas en  $\text{H}_2\text{O}$ ; origen: electrón, hidrógeno y oxígeno. EEH\*: Electrodo estándar de hidrógeno, 25 °C.

Origen químico	Electrón, hidrógeno y oxígeno	
Radical libre	Semireacción	Potencial de reducción estándar [V vs EEH*]
$e^\bullet$	$e^- \rightarrow e^{\bullet-}$ (acuoso)	$-2,89 \pm 0,03$
$\text{H}^+$	$\text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{H}^\bullet$	$-2,32 \pm 0,03$
$\text{O}_2^{\bullet-}$	$\text{O}_2 + e^- \rightarrow \text{O}_2^{\bullet-}$	$-0,18 \pm 0,02$
$\text{HO}_2^\bullet$	$\text{O}_2 + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{HO}_2^\bullet$	$+0,10 \pm 0,02$
$\text{HO}_2^\bullet$	$\text{HO}_2^\bullet + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$+1,46 \pm 0,01$
$\text{HO}^\bullet$	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{HO}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$+0,80 \pm 0,01$
$\text{HO}^\bullet$	$\text{HO}^\bullet + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$+2,730 \pm 0,017$

**Tabla 1.2.B.** Potenciales de reducción estándar de especies radicales inorgánicas en H<sub>2</sub>O; origen: calcógenos. EEH\*: Electrodo estándar de hidrógeno, 25 °C.

Origen químico	Calcógenos	
Radical libre	Semireacción	Potencial de reducción estándar [V vs EEH*]
SO <sub>4</sub> <sup>•-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>•-</sup> + e <sup>-</sup> → SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+2,437 ± 0,019
SO <sub>4</sub> <sup>•-</sup>	S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> + e <sup>-</sup> → + SO <sub>4</sub> <sup>•-</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+1,44 ± 0,08
SO <sub>3</sub> <sup>•-</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>•-</sup> + e <sup>-</sup> → SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	+0,73 ± 0,02
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>•-</sup>	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>•-</sup> + e <sup>-</sup> → S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	+1,35 ± 0,03
HS <sup>•</sup>	HS <sup>•</sup> + e <sup>-</sup> → HS <sup>-</sup>	+1,15 ± 0,03
HS <sup>•</sup>	HS <sup>•</sup> + H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> S	+1,56 ± 0,03
S <sup>•-</sup>	S <sup>•-</sup> + H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → HS <sup>-</sup>	+1,35 ± 0,03
S <sup>•-</sup>	S <sup>•-</sup> + 2H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> S	+1,76 ± 0,03

Dentro de los PAOs más utilizados con gran éxito en el tratamiento de contaminantes orgánicos de elevada toxicidad encontramos los sistemas homogéneos, como la reacción de Fenton clásica, y los heterogéneos, como la fotocatalisis heterogénea asistida por luz UV-Vis [16]. Sin embargo, hasta la fecha existen pocos trabajos referente a su aplicación en la industria metalúrgica. Algunas investigaciones reportan su uso en el tratamiento de residuos mineros provenientes de las aguas percoladas de los botaderos de lixiviación, con el propósito de eliminar los compuestos orgánicos refractarios presentes en el lixiviado, particularmente, aquellos recalcitrantes a la degradación biológica (xantatos) [17, 18].

#### 1.4. Fotocatálisis heterogénea

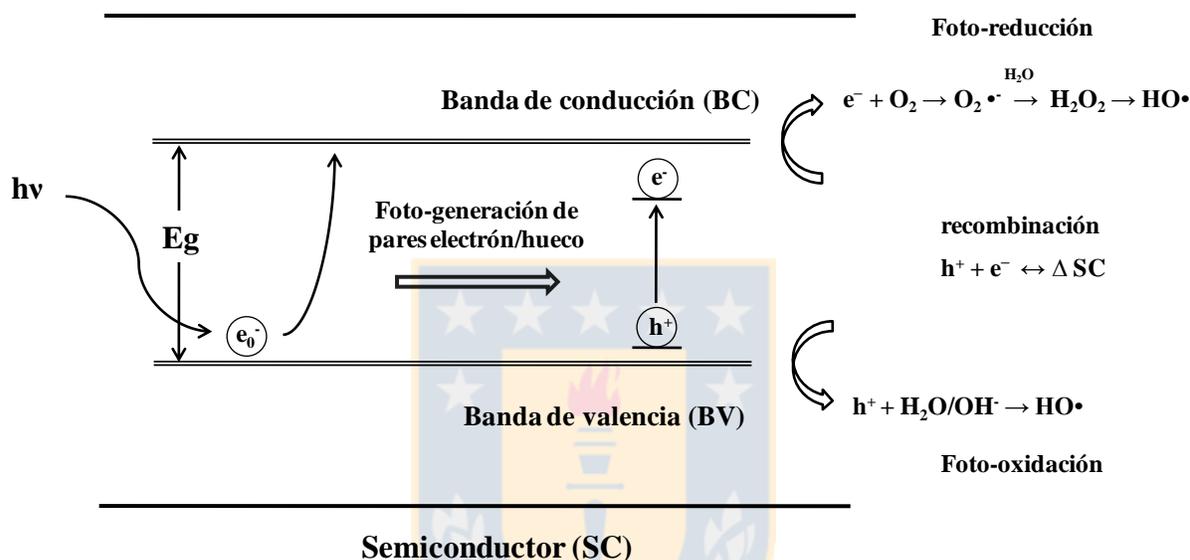
Los procesos de fotocorrosión y fotocátalisis corresponden a un tipo de PAO que involucra la adsorción de radiación por parte de un catalizador sólido con propiedades semiconductoras. Algunos de los semiconductores más utilizados en fotocátalisis heterogénea son óxidos y calcogenuros de metales de transición, tales como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{HgS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CuS}$ , entre otros, los cuales pueden ser activados empleando radiación en el rango UV-Vis (Tabla 1.3.) [19 - 25].

**Tabla 1.3.** Band gap de sulfuros y óxidos metálicos de interés.

Sulfuro	Band Gap [eV]	Referencia
CdS	2,45	Cardona y col. (1967)
HgS	1,99	Dovgii y Bilen’Kii (1966)
ZnS	3,64	Brafman y Steinberger (1966)
CuO	1,95	Crundwell (1988)
ZnO	3,30	Gerischer y Mindt (1968)
$\text{TiO}_2$	3,10	Swetha y col. (2010)

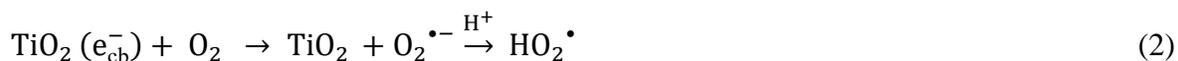
En un sólido semiconductor típico, el solapamiento de los orbitales atómicos de cada átomo de la red cristalina, permite la creación de dos estados deslocalizados muy próximos entre sí. El nivel formado por los orbitales atómicos llenos, corresponde a la banda de conducción (BC), mientras que el nivel constituido por los orbitales atómicos semi-llenos constituye la banda valencia (BV). La separación entre ambas zonas, corresponde a una región prohibida o band gap ( $E_g$ ), expresada generalmente en unidades de eV.

La reacción fotocatalítica comienza cuando un semiconductor es irradiado con energía ( $h\nu$ ) mayor o igual a su band gap ( $E_g$ ), creando los pares portadores de carga electrones libres  $e^-$  y huecos  $h^+$  (Ecuación 1), en la superficie del sólido, dando origen a un potencial de banda que puede generar reacciones en la interface semiconductor/solución acuosa (Figura 1.2.) [26, 27].

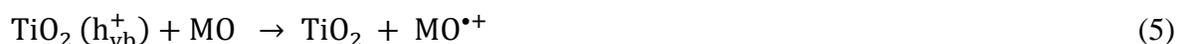


**Figura 1.2.** Esquema representativo del proceso fotocatalítico de un semiconductor. Fuente: elaboración propia.

Los fotoelectrones  $e^-$  presentes en la banda de conducción (BC) de un semiconductor, como por ejemplo el  $TiO_2$ , pueden reducir el oxígeno presente en el medio creando el anión superóxido y, posteriormente, los radicales hidropéroxido (Ecuación 2).



Además, el agua absorbida en la superficie del sólido puede ser oxidada por los huecos  $h^+$  de la banda de valencia (BV) generando protones ( $H^+$ ) y radicales hidroxilo ( $HO^\bullet$ ) (Ecuación 3). De igual manera, los huecos pueden oxidar directamente la materia orgánica (MO) presente o los aniones hidróxido  $OH^-$  adsorbidos en la superficie del catalizador, produciendo radicales hidroxilo adicionales (Ecuaciones 4 y 5).



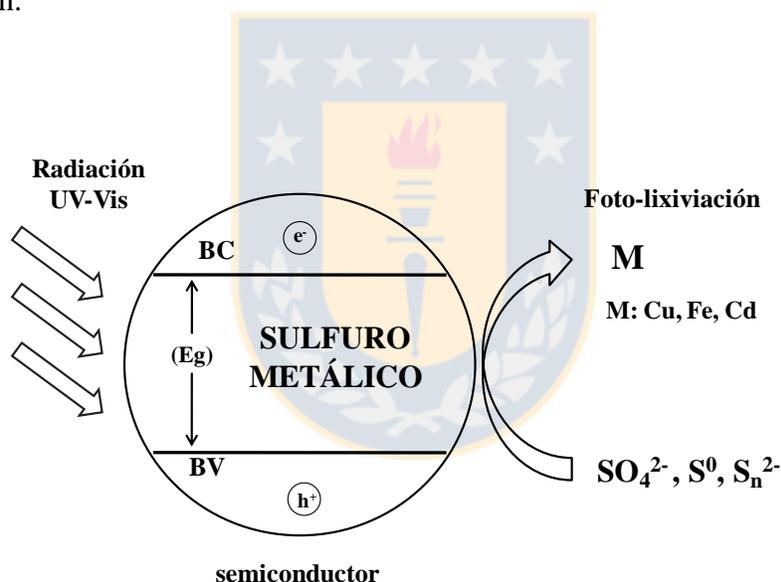
Si el proceso fotocatalítico se lleva a cabo en presencia de contaminantes orgánicos, las especies radicales pueden reaccionar con la materia orgánica adsorbida superficialmente en el sólido, produciendo la mineralización parcial o completa de los sustratos (Ecuación 6) [28]. Adicionalmente, se ha reportado que la incorporación de  $H_2O_2$  en lugar de oxígeno como aceptor de electrones para mejorar el rendimiento fotocatalítico (Ecuación 7) [29].



El  $TiO_2$  ha sido estudiado ampliamente en fotocatalisis heterogénea debido a su gran estabilidad térmica, resistencia química y estabilidad frente a la fotocorrosión, a pesar de su elevado band gap que puede ser activado mediante radiación UV [30].

## 1.5. Fotocorrosión de sulfuros metálicos

Los sulfuros de cobre que presentan propiedades semiconductoras, tales como la calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), la calcosina ( $\text{CuS}$ ) y la covelina ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), entre otros, pueden ser activados con radiación del espectro visible, tal como lo indica la literatura [31]. Sin embargo, estos semiconductores al ser irradiados constantemente pueden experimentar la fotocorrosión, promoviendo la lixiviación del metal constituyente y disminuyendo su eficiencia fotocatalítica (Figura 1.3.) [32, 33]. Este fenómeno de fotocorrosión, que es desfavorable desde un punto fotocatalítico, podría ser empleado para promover la lixiviación de metales desde sulfuros de cobre minerales, al cual hemos denominado fotolixiviación.



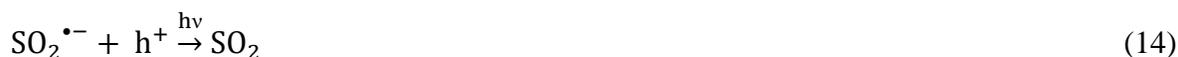
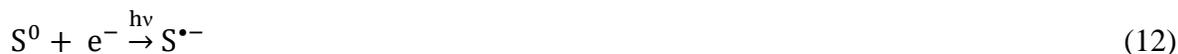
**Figura 1.3.** Esquema del fenómeno de fotocorrosión y fotolixiviación de un sulfuro metálico. Fuente: elaboración propia.

La fotocorrosión de sulfuros metálicos mediada por radiación UV-Vis, comienza con la creación de pares de portadores de carga ( $h^+$  y  $e^-$ ) en la superficie del sólido (Ecuación 8) [34].

Se ha reportado que en ausencia de oxígeno, los huecos pueden foto-corroer el sulfuro metálico (MS) produciendo azufre elemental (Ecuación 9) [35, 36], mientras que en presencia de oxígeno, se generan especies inorgánicas, principalmente sulfato (Ecuación 10) [37]. En estas condiciones, la oxidación del sulfuro, hasta  $\text{SO}_4^{2-}$  o  $\text{S}^0$ , produciría la consecuente solubilización de los metales asociados, promoviendo la lixiviación del metal.



Meissner y colaboradores (1987 y 1988) propusieron un mecanismo general para la fotocorrosión de sulfuros que involucra la participación de diversas especies intermediarias, tales como radicales libres ( $\text{S}^{\bullet-}$ ,  $\text{SO}_2^{\bullet-}$ ) y productos inorgánicos como el  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  [38, 39]. En estas condiciones, los radicales  $\text{S}^{\bullet-}$ , son generados por la oxidación directa de los huecos  $\text{h}^+$  fotogenerados (Ecuación 11) o por la reducción del azufre elemental adsorbido por parte de los electrones presentes en la banda de conducción (Ecuación 12). Así también, el radical  $\text{SO}_2^{\bullet-}$ , el cual finalmente puede ser oxidado hasta especies inorgánicas de azufre, tales como el  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$  o  $\text{SO}_4^{2-}$  (Ecuaciones 13 y 16).



Más tarde, Fermín y colaboradores propusieron una vía detallada y resumida de la fotocorrosión de sulfuros metálicos, considerando la participación de los pares portadores de carga junto con la intervención del oxígeno molecular adsorbido durante el proceso de fotodescomposición [40].

Considerando que este proceso de fotocorrosión puede ser inducido por luz solar en algunos sulfuros semiconductores podría ser inducido, podría ser utilizado para promover la lixiviación de metales desde sulfuros minerales, tales como tales como la calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), la calcosina ( $\text{CuS}$ ) y la covelita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ).

### 1.6. Reacción de Fenton en sulfuros metálicos

La descomposición espontánea de un sulfuro mineral, como consecuencia de su interacción física y química en un entorno ambiental, es un fenómeno ampliamente reconocido. Si bien es cierto que los sulfuros metálicos son estables y muy poco solubles en agua (Tabla 1.4.), se ha reportado que en determinadas condiciones ambientales algunos de estos compuestos son susceptibles a descomponerse, oxidándose, hidratándose o carbonatándose [41].

**Tabla 1.4.** Producto de solubilidad de algunos sulfuros metálicos [42].

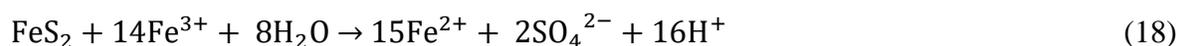
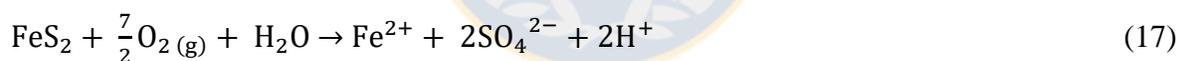
Sulfuro metálico	Reacción de disolución	$K_{ps}$
$\text{Cu}_2\text{S}$	$\text{Cu}_2\text{S} \rightarrow 2\text{Cu}^+ + \text{S}^{2-}$	$3,16 \cdot 10^{-49}$
$\text{CuS}$	$\text{CuS} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$7,9 \cdot 10^{-37}$
$\text{FeS}$	$\text{FeS} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$7,9 \cdot 10^{-19}$
$\text{CdS}$	$\text{CdS} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-27}$
$\text{PbS}$	$\text{PbS} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$3,2 \cdot 10^{-28}$
$\text{Ag}_2\text{S}$	$\text{Ag}_2\text{S} \rightarrow 2\text{Ag}^+ + \text{S}^{2-}$	$7,9 \cdot 10^{-51}$

Durante la explotación de los yacimientos metalíferos, gran cantidad de minerales de metales sulfurados formados en la corteza terrestre en ambientes reductores, son expuestos a condiciones ambientales que los desestabilizan y oxidan. En particular, la pirita ( $\text{FeS}_2$ ) y la arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ), que constituyen los minerales más comunes y abundantes que acompañan las menas de interés económico. Cuando existen condiciones ambientales adecuadas, ocurre una descomposición espontánea de los minerales sulfurados por acción del oxígeno del aire y el agua. Este fenómeno, conocido como drenaje ácido de roca o mina (DAM), es promovido por la oxidación del sulfuro y causa la acidificación de las aguas en contacto e incrementa la concentración de metales disueltos, generando un problema ambiental complejo para la industria minera [43].

El mecanismo general del DAM y la formación de aguas ácidas producto de la descomposición oxidativa de la pirita,  $\text{FeS}_2$ , consta de tres etapas simultáneas [44]:

i. Reacción catódica:

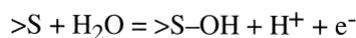
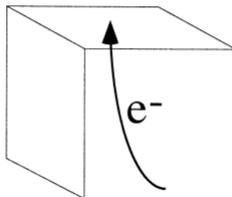
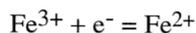
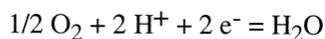
Implica una transferencia electrónica desde un sitio  $\text{Fe(II)}$  en la superficie del mineral (sitio anódico), hacia especies oxidantes acuosas, generalmente  $\text{O}_2$  o  $\text{Fe(III)}$ . Estos reaccionan con la pirita de dos formas generales:



ii. Transporte de electrones:

Corresponde al transporte de electrones a través del semiconductor desde un sitio anódico para reemplazar el electrón perdido en el sitio catódico (Ecuaciones 17 y 18) [45].

## Cátodo



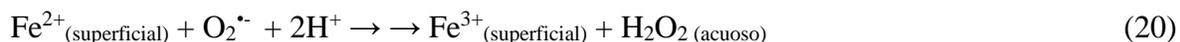
## Ánodo

**Figura 1.4.** Representación de las zonas galvánicas (anódica y catódica) presentes en el mecanismo de disolución de la pirita. Fuente: modificado desde Rimstidt y Vaughan, 2003 [45].

iii. Reacción anódica:

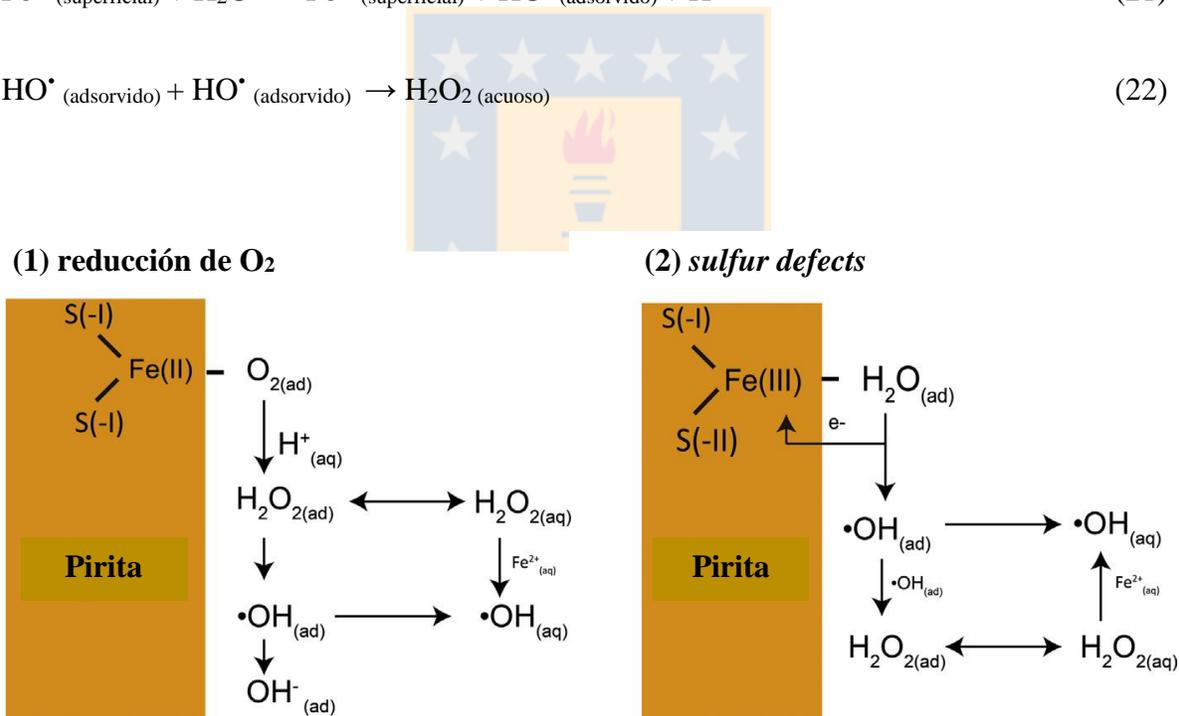
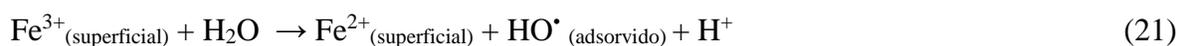
En un sitio anódico, el átomo de oxígeno de una molécula de agua interactúa con un átomo de azufre para crear una especie inorgánicas de azufre ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$  o  $\text{SO}_4^{2-}$ ).

Si bien, el mecanismo involucrado en estos procesos es complejo y aspectos importantes de la formación de especies intermediarias no están completamente dilucidados, investigaciones previas han demostrado la participación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  como un intermediario importante en la oxidación de la pirita (Ecuaciones 19 y 20) [46].



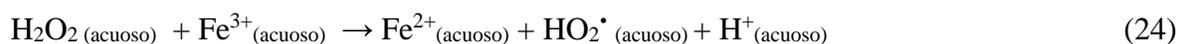
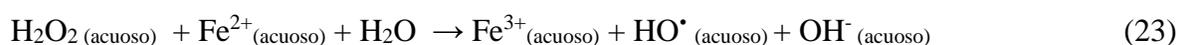
Los defectos estequiométricos producidos en la superficie del mineral, como consecuencia de la disolución del sulfuro, favorecen las reacciones de adsorción de  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  u otras especies intermediarias. En efecto, la interacción entre las especies adsorbidas y los defectos superficiales da origen a una serie de reacciones de transferencia electrónica.

Otro intermediario ampliamente reconocido en el DAM de la pirita es el radical hidroxilo HO<sup>•</sup> [47]. Estas especies reactivas pueden ser generadas mediante dos mecanismos diferentes: (1) reducción de O<sub>2</sub> o (2) *sulfur defects* (Figura 1.5.). En el primer caso (1), los átomos de hierro [Fe(II)<sub>(superficial)</sub>] expuestos en la superficie del mineral forman un complejo con el O<sub>2</sub> adsorbido (Figura 5), el cual es reducido posteriormente hasta H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Ecuación 20) y convertido en HO<sup>•</sup> radical mediante reacción de Fenton (Ecuación 21) [46]. En el segundo caso (2), el H<sub>2</sub>O genera radicales hidroxilo en los sitios denominados *sulfur defects* (Ecuación 21), los cuales posteriormente se recombinan generando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Ecuación 22) o son desorbidos al medio acuoso [46].



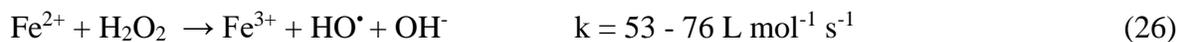
**Figura 1.5.** Mecanismos propuestos para la producción de HO<sup>•</sup> radical durante la oxidación de pirita mediante DAM. (1) reducción de O<sub>2</sub> y (2) *sulfur defects* [46]. Fuente: modificado desde Schoonen y colaboradores, 2010 [46].

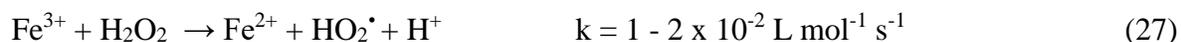
Recientemente, Gil-Lozano y colaboradores en el año 2017, demostraron que la disolución de sulfuros minerales, en particular de la FeS<sub>2</sub>, corresponde efectivamente a una "reacción tipo Fenton natural" (Ecuación 23), promovida por el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> autogenerado, señalando además que los ROS (Radical Oxygen Species) están siempre presentes como subproductos transitorios y proporcionan una vía importante para oxidar otras especies químicas (Ecuaciones 23 a 25), tal como ocurre en los procesos avanzados de oxidación (PAOs) y en la reacción de Fenton [48].



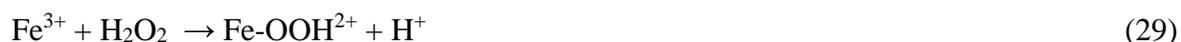
La literatura señala también que el mecanismo propuesto para la disolución de la pirita por DAM, también sería efectivo para otros sulfuros metálicos, tales como: calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>), galena (PbS), esfalerita (ZnS) y arsenopirita (FeAsS), y para los sulfuros en general [45, 49]. Este resultado es trascendental ya que nos permite proponer la utilización de la reacción de Fenton inducida, como una forma de promover la lixiviación de cobre desde una gran variedad de sulfuros metálicos.

A diferencia del mecanismo *tipo Fenton natural* del DAM, el mecanismo aceptado para la reacción de Fenton clásica establece que la descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalizada por Fe(II) o por Cu(I), promueve la creación de los radicales hidroxilo HO<sup>•</sup> altamente oxidantes [50]. Simultáneamente, el Fe(III) resultante puede reaccionar con el anión superóxido, regenerando el Fe(II) que mantiene el proceso (Ecuaciones 26 - 28).





Además, si la reacción se realiza empleando inicialmente Fe(III) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, reacción tipo Fenton, los radicales hidroxilo HO<sup>•</sup> también pueden ser creados en el medio de reacción (Ecuaciones 29 - 30). Sin embargo, en términos comparativos, la reacción tipo Fenton es significativamente más lenta que el proceso Fenton clásico [51, 52].

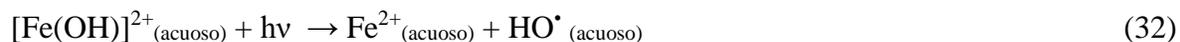


Por consiguiente, para un sistema que contenga una mezcla de iones de hierro (Fe(II) o Fe(III)) y cobre (Cu(I)), ambos mecanismos (Fenton clásica o Fenton-like) aportarán al proceso global.

### 1.7. Variantes de la reacción de Fenton

En la reacción de Fenton clásica el rendimiento del proceso puede ser disminuido debido a la acumulación de diversas especies de Fe(III) que actúan como "*desacelerantes*" del proceso, reduciendo la tasa de regeneración del Fe(II) [53]. Se ha reportado que la incorporación de radiación UV-Vis en éstos sistemas, reacción de foto-Fenton, causa la fotólisis reductiva del [Fe(OH)]<sup>2+</sup>, regenerando así el Fe(II) que cataliza la reacción de Fenton, mejorando el rendimiento del proceso [54]. En consecuencia, la radiación favorece la regeneración del Fe(II), considerada la etapa limitante del ciclo catalítico del hierro (Ecuación 31) y favorece la producción de HO<sup>•</sup> adicionales (Ecuación 32). Este proceso se conoce como foto-Fenton.





Los procesos Fenton también pueden ser asistidos eléctricamente (electro-Fenton) para mejorar la eficiencia del proceso mediante la creación continua de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , usando un cátodo apropiado. En este caso, las principales ventajas en relación a un proceso clásico, son la producción electroquímica e in-situ de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y la regeneración del Fe(II) sobre el cátodo, evitando así la formación de lodos (complejos de hierro) [53] (Ecuación 33).



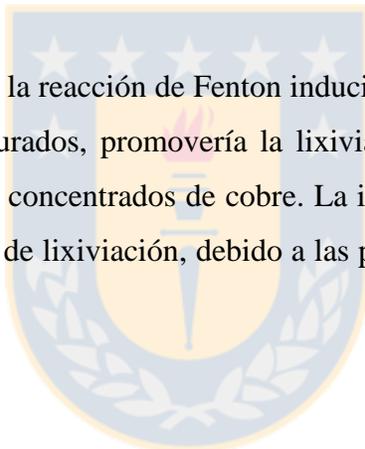
En base a lo anteriormente expuesto, y considerando que el DAM corresponde a una "*reacción tipo Fenton natural*" experimentada por sulfuros metálicos semiconductores como la piritita y la calcopiritita [55], en este trabajo se estudió la aplicación de la reacción de Fenton inducida por radiación UV-Vis y electroasistida, como una forma alternativa de lixiviar metales de interés industrial desde minerales sulfurados de cobre con propiedades semiconductoras. Las muestras estudiadas fueron los sulfuros minerales calcopiritita ( $\text{CuFeS}_2$ ), covelita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), calcosina ( $\text{CuS}$ ), junto con un concentrado de cobre representativo.

## CAPÍTULO 2: HIPOTESIS DE TRABAJO

### 2.1. Hipótesis del proyecto

1. Los minerales sulfurados de cobre que tienen propiedades semiconductoras (calcopirita, calcosina y covelita), podrían actuar como catalizadores en procesos de oxidación avanzada PAOs asistidos por radiación solar, generando especies radicales en solución acuosa. Los radicales  $\text{HO}^{\bullet}$  y las vacancias en la superficie de los semiconductores podrían acelerar la fotocorrosión del sulfuro y consecuentemente la fotolixiviación del cobre y otros metales asociados.

2. La aplicación de la reacción de Fenton inducida por UV-Vis y electroasistida a minerales de cobre sulfurados, promovería la lixiviación de cobre y otros metales desde sulfuros metálicos y concentrados de cobre. La incorporación de radiación solar favorecería el rendimiento de lixiviación, debido a las propiedades semiconductoras de los sulfuros metálicos.



## 2.2. Objetivo General

Estudiar los procesos de fotocorrosión y reacción de Fenton inducida por radiación UV-Vis y electroasistida en sulfuros de cobre, con el objetivo de evaluar, a modo de prueba de concepto, su potencial aplicación en la lixiviación de cobre empleando radiación UV-Vis.

## 2.3. Objetivos específicos

1. Caracterizar las muestras sintéticas, minerales y concentrados de cobre (composición química y mineralógica).
2. Determinar experimentalmente el band gap de los semiconductores sulfurados.
3. Evaluar la fotocorrosión y la fotocatalisis heterogénea de sulfuros de cobre y en una muestra de concentrado de cobre, y comparar el rendimiento en función de las fuentes de fotones (artificial o solar).
4. Evaluar la reacción de Fenton inducida por radiación UV-Vis y electroasistida en la lixiviación de sulfuros y concentrados de cobre. Comparar el rendimiento en función de las fuentes de fotones (artificial o solar).
5. Estudiar productos de reacción de los PAOs estudiados, tales como, metales lixiviados (Cu y Fe), di y polisulfuros ( $S_2^{2-}$ ,  $S_n^{2-}$ ), especies inorgánicas de azufre  $S^0$ ,  $SO_4^{-2}$ , jarosita ( $[Fe_3(SO_4)_2(OH)_6]^-$ ), CuS y  $Cu_2S$

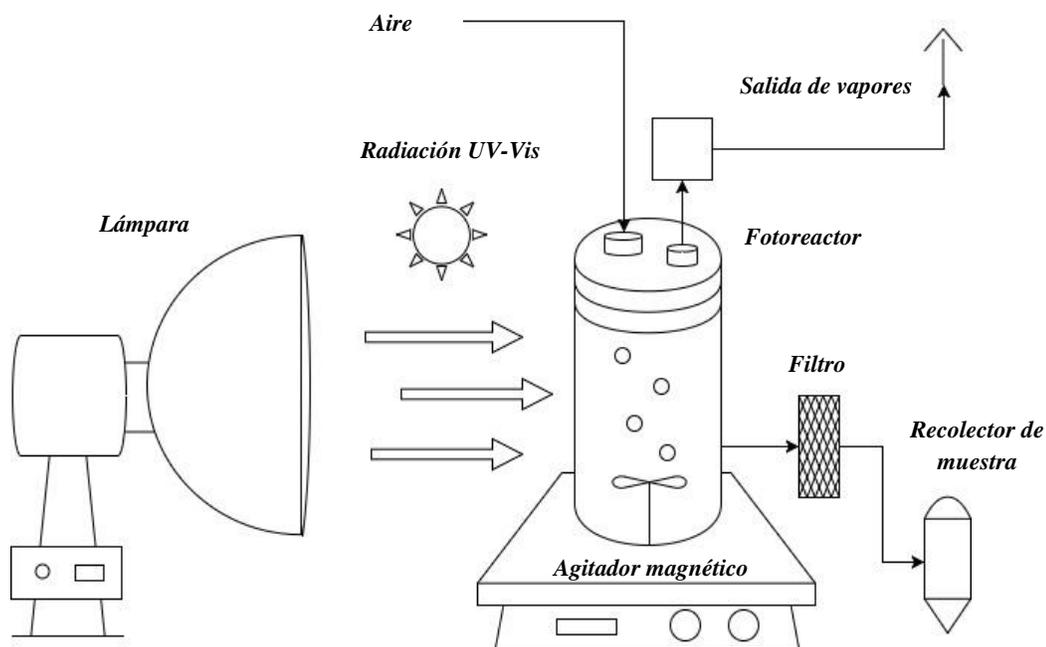
## CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA

En este capítulo se presentan las técnicas experimentales y los reactivos que se utilizaron para desarrollar el proyecto. La descripción comienza con una lista de los reactivos y el equipamiento instrumental empleado, y continúa con una breve descripción del fundamento teórico de cada procedimiento analítico requerido para cada experimento realizado.

### 3.1. Implementación del sistema de reacción

En la Figura 3.1. se presenta un esquema del sistema típico de reacción utilizado en los procesos fotocatalíticos de sulfuros metálicos asistidos por radiación UV-Visible, tales como la fotocorrosión y la fotocatalisis heterogénea. El sistema está constituido por un fotoreactor de vidrio borosilicato 3.3, material que posee una alta resistencia química contra la corrosión y el ataque ácido (norma ISO 3585) por lo que no interviene en el proceso catalítico. Además, presenta una elevada resistencia térmica y excelentes propiedades ópticas, siendo transparente a la radiación UV-A y visible, entre 290 y 600 nm [56]. El fotoreactor contiene 200 mL de una suspensión acuosa ( $\text{H}_2\text{O}$  Tipo I 18,2 M $\Omega$  cm, ICW-3000™ Merck Millipore, Alemania) del sulfuro metálico (calcopirita, calcosina, covelina o concentrado de cobre) y catalizador sólido  $\text{TiO}_2$  (Degussa P-25®) a un pH determinado. El ajuste del pH se realizó agregando cantidades apropiadas de disoluciones concentradas de  $\text{HNO}_3$  (65 % EMSURE® ISO, Merck, Alemania) y  $\text{NaOH}$  (P.A., Merck, Alemania) a la suspensión, la cual permaneció en agitación constante (2500 revoluciones por minuto, r.p.m.).

Como fuente de radiación se utilizó una lámpara de Xenon 6000 K 400 W (Supervision HID head lamp, OSRAM, Alemania) que simula el espectro solar UV-Vis. La irradianza medida en el borde del reactor fue de  $22,3 \text{ Wm}^{-2}$  a 360 nm (UVP model UVX radiómetro, Jena, Alemania) [57]. Se realizaron también ensayos utilizando luz solar real como fuente natural de energía.



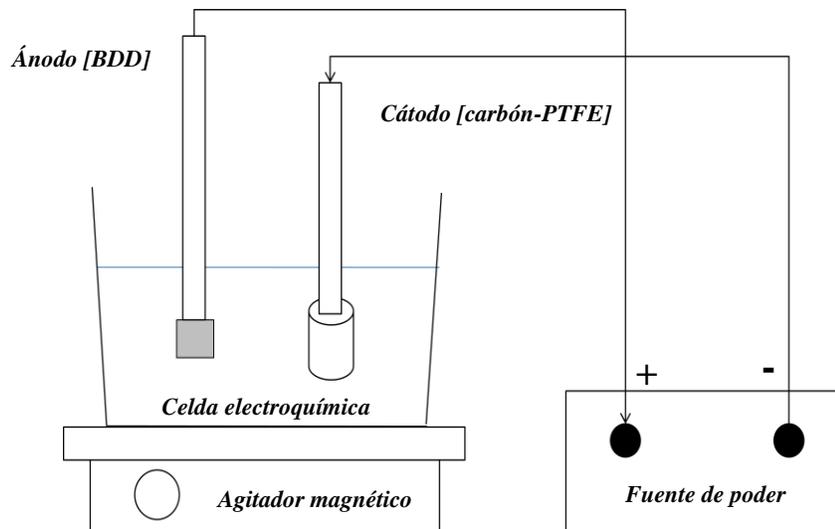
**Figura 3.1.** Esquema de componentes característicos del sistema empleado en la fotocorrosión y la fotocatalisis heterogénea. Fuente: elaboración propia.

Una vez iniciada la reacción, se tomaron las muestras en intervalos de tiempo apropiados, las cuales se filtraron (membrana de Nitrocelulosa  $0,45 \mu\text{m}$ , Millipore, USA) y se almacenaron según los requerimientos analíticos para la determinación de metales mediante espectroscopia de absorción atómica con llama FAAS (Flame atomic absorption spectroscopy) (Aanalyst300, Perkin Elmer, US). Con los resultados anteriores, se calcularon los porcentajes de lixiviación de cobre y hierro a diferentes tiempos de reacción, mediante calibración simple empleando los estándares respectivos ( $1000 \text{ mg L}^{-1}$  Cu y Fe Certipur®, Merck, Alemania).

Por otro lado, para las reacciones de Fenton y sus variantes (foto-Fenton y electro-Fenton), se utilizó un reactor de borosilicato con control de temperatura, conteniendo 200 mL de una suspensión acuosa del sulfuro metálico (calcopirita, calcosina, covelina o concentrado de cobre) a pH óptimo de reacción de Fenton, vale decir, pH=3 [64]. La incorporación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% Perhydrol®, Merck Millipore, US) se realizó utilizando una bomba peristáltica (N°69-0166, Perkin Elmer, US) de tal forma de conseguir una concentración adecuada en el medio de reacción, según los requerimientos estequiométricos (0,1 g L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). La mezcla permaneció en agitación constante para lograr una distribución uniforme de los sólidos y el peróxido en el sistema. En los ensayos foto-Fenton se utilizó una lámpara de Xenon 6000 K (Super vision HID head lamp) y luz solar natural para proporcionar la radiación UV-Vis al sistema. Todos los experimentos se realizaron controlando permanentemente el pH del medio (pH Meter Model HI-2210, Hanna Instruments, US) y la temperatura del reactor.

Los experimentos electro-asistidos se realizaron empleando una celda cilíndrica de borosilicato refrigerada por agua (25°C), conteniendo 200 mL de la suspensión mineral 0,1 g L<sup>-1</sup> a pH 3, en presencia de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (P.A., Merck, Alemania) como electrolito (0,05 mol L<sup>-1</sup>), operando a una densidad de corriente constante (*j*) de 100 mA cm<sup>-2</sup> durante 4 horas (Figura 3.2.) [58 - 61]. Como ánodo se utilizó un electrodo de diamante dopado con Boro (BDD boron doped diamond electrode) de 3 cm<sup>2</sup> de alta pureza (NeoCoat, Suiza), previamente activado (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 mol L<sup>-1</sup> a *j* = 100 mA cm<sup>-2</sup> durante 180 minutos), mientras que como cátodo se usó un electrodo de difusión de aire con tela de carbono: carbono-PTFE de 3 cm<sup>2</sup>, alimentado con aire (flujo de 1 L min<sup>-1</sup>) (E-TEK Somerset, US) para producir continuamente H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, según la reacción:





**Figura 3.2.** Esquema del sistema electro-Fenton y componentes principales de la celda electroquímica. Fuente: elaboración propia.

### 3.2. Caracterización de muestras sintéticas, minerales y concentrados de cobre

Las muestras seleccionadas para el estudio fueron: calcopirita, calcosina, covelina, sulfuro de cobre (I) y sulfuro de cobre (II) y concentrados de cobre (Tabla 3.1.), las cuales, en relación a su composición química elemental, pueden ser clasificadas en tres grupos generales:

1. Sulfuros de cobre binarios
2. Sulfuros de cobre terciarios
3. Sulfuros mixtos o complejos

**Tabla 3.1.** Clasificación de las muestras seleccionadas según composición química.

<b>Sulfuros binarios</b>		
<b>Minerales</b>	<b>Sintéticos</b>	<b>Formula molecular</b>
Calcocita	Sulfuro de cobre (I)	Cu <sub>2</sub> S
Covelita	Sulfuro de cobre (II)	CuS
<b>Sulfuros terciarios</b>		
<b>Minerales</b>	<b>Sintéticos</b>	<b>Formula molecular</b>
Calcopirita	No disponible	(CuFeS <sub>2</sub> )
<b>Sulfuros mixtos o complejos</b>		
<b>Concentrados de cobre*</b>	<b>% Cu [% masa/masa]</b>	
Tórtola 1	27,56	
Tórtola 2	21,16	
Tórtola 3	26,56	
Tórtola 5	25,84	
SSI	21,38	
DMH 2	31,62	
Esc	24,00	

Concentrados de cobre\*: identificados según su contenido de cobre en masa [% Cu]

Los compuestos sintéticos: sulfuro de cobre (I) (Copper (I) sulfide Sigma-Aldrich, US) y sulfuro de cobre (II) (Copper (II) sulfide Sigma-Aldrich, US) presentan equivalente composición química que los minerales naturales calcocita (Cu<sub>2</sub>S) y covellita (CuS), respectivamente, sin embargo, existen diferencias apreciables entre ambos. Los minerales son sustancias formadas mediante un proceso natural y aún cuando tienen la misma composición química, contienen diversas impurezas y modificaciones superficiales, entre otras alteraciones.

El sulfuro metálico terciario estudiado fue la calcopirita mineral ( $\text{CuFeS}_2$ ) natural elegida debido a su abundancia natural e importancia industrial. Esta muestra fue obtenida desde menas naturales de alta pureza y concentración.

Junto con las especies anteriores, también se analizaron una serie de concentrados de cobre provenientes de la industria metalúrgica Chilena. Estos productos, corresponden a minerales procesados obtenidos en la etapa de flotación del proceso pirometalúrgico, y contienen principalmente sulfuros de cobre y hierro (sulfuros mixtos o complejos), además de una serie de óxidos y sales de otros metales. Su composición y proporción es variable y depende de las características mineralógicas de cada yacimiento, sin embargo, habitualmente contienen calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), un sulfuro primario, calcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) y covellita ( $\text{CuS}$ ), sulfuros secundarios.

Las muestras minerales seleccionadas fueron preparadas previamente, realizando una molienda adecuada de las rocas minerales (calcopirita, calcosina y covelina), empleando un pulverizador planetario Planetary Mono Mill Pulverisette 6 (Fritsch, Alemania), hasta obtener una distribución de tamaño estándar y análoga a la tienen los concentrados de cobre, vale decir,  $\leq 100 \mu\text{m}$ . Este parámetro se determinó mediante análisis de difracción láser [62] (Sizer Analysette 22 MicroTec Plus, Fritsch, Alemania).

El contenido total de cobre y hierro en las muestras se determinó mediante análisis químico vía húmeda, previa disolución en una mezcla oxidante según protocolo estándar de digestión y análisis FAAS (Tabla 3.2.) [63, 64].

**Tabla 3.2.** Condiciones operacionales para análisis de cobre y hierro mediante FAAS.

Elemento	longitud de onda [nm]	pasa-banda [nm]	concentración característica [ $\text{mg L}^{-1}$ ]	solución de control [ $\text{mg L}^{-1}$ ]	rango lineal [ $\text{mg L}^{-1}$ ]
Cu	324,8	0,7	0,077	4,0	0 - 5,0
Fe	248,5	0,2	0,11	6,0	0 - 6,0

La composición mineralógica de las muestras minerales: calcopirita, calcosina y covelita, se realizó mediante X-Ray Diffraction (XRD) (Baker axs model D4-ENDEAVOR) con Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-Ray (SEM-EDX) (JEOL JSM-6380 LV, Japón) y software de procesamiento de datos Digital Micrograph™ (Gatan, US). Para los concentrados de cobre, los componentes minerales se determinaron utilizando la técnica QEMSCAN® (FEI Company, US), constituido por un microscopio electrónico de barrido (Tescan Vega LSH) equipado con cuatro detectores de rayos X XFlash® Detector (Bruker, Alemania) y un software para el procesamiento de imágenes y datos Bulk Mineralogical Analyses, Particle Mineralogical Analyses (FEI Company, US) [65].

### **3.3. Determinación del band gap de semiconductores sulfurados**

La magnitud de la región prohibida o band gap de los semiconductores sólidos es un parámetro importante que permite determinar la energía necesaria para activar el semiconductor en procesos fotocatalíticos. En este trabajo, la determinación experimental del band gap se realizó mediante espectrometría UV-Vis con reflectancia difusa, empleando un espectrofotómetro Shimadzu UV-2550 equipado con una esfera de integración ISR-240 (Shimadzu, Japón), diseñada para medir la reflectancia o transmitancia de materiales sólidos y polvos.

Los espectros de reflectancia de las muestras sólidas se midieron con respecto a un estándar de BaSO<sub>4</sub> (100 % de reflectancia) (P.A., Merck, Alemania) a temperatura ambiente, realizando un barrido entre 200 y 850 nm. Con los datos obtenidos de los respectivos espectros, se calcularon los band gap (eV) de los semiconductores (CuFeS<sub>2</sub>, CuS, Cu<sub>2</sub>S) empleando un tratamiento semi-empírico de los datos con la función de Kubelka Munk (Ecuaciones 35 y 36) [66].

$$F_{\infty} = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad (35)$$

$$R_{\infty} = \frac{R_{\infty}(muestra)}{R_{\infty}(estandar)} \quad (36)$$

Donde,  $F_{\infty}$  es la función de remisión de Kubelka Munk,  $R_{\infty}$  es la reflectancia de la capa infinitamente gruesa,  $k$  y  $s$  son las constantes de absorción ( $\text{cm}^{-1}$ ) y dispersión ( $\text{cm}^{-1}$ ), respectivamente.

### 3.4. Evaluación de la fotocorrosión y la fotocatalisis heterogénea de sulfuros

Con el propósito de evaluar la efectividad de la fotocorrosión inducida y la fotocatalisis con  $\text{TiO}_2$  en la lixiviación de cobre, se determinó el porcentaje de lixiviación de cobre lixiviado en relación a la cantidad total de metal presente originalmente en la muestra. La cantidad total de cobre lixiviado en solución se determinó empleando un protocolo estándar de digestión y FAAS [63]. El seguimiento de las reacciones se realizó tomando muestras en intervalos apropiados de tiempo, filtrándolas y analizándolas mediante calibración normal por FAAS en las condiciones operacionales presentadas en la Tabla 3.2. Todos los experimentos se realizaron por triplicado.

Los ensayos preliminares de fotocorrosión y fotocatalisis con  $\text{TiO}_2$  se realizaron en un concentrado de cobre representativo de composición mineralógica y química determinada (Resultados 4.3). Estos resultados permitieron seleccionar, del total de variables operacionales, las más significativas e importantes para el proceso, vale decir, pH y concentración de sulfuro metálico [ $\text{g L}^{-1}$ ]. Los otros parámetros experimentales se mantuvieron constante para todos los experimentos posteriores (Tabla 3.3.).

**Tabla 3.3.** Condiciones experimentales estándar empleadas en la lixiviación de sulfuros.

<b>Parámetro operacional</b>	<b>Magnitud</b>
Relación [sulfuro metálico: catalizador (TiO <sub>2</sub> )]	10:1
Temperatura	25 [°C]
Flujo de aire	1000 [mL min <sup>-1</sup> ]
Intensidad de radiación	21,6 [mW cm <sup>-2</sup> ]

Con el propósito de obtener el máximo porcentaje de cobre lixiviado, se realizó posteriormente una optimización del proceso fotocatalítico empleando la metodología de superficie de respuesta (RSM) para las variables: pH y concentración de sulfuro metálico. Se utilizó el modelo circunscrito central compuestos (CCC) con planeamiento estrella para las dos variables (Tabla 3.4.). Los resultados obtenidos fueron validados estadísticamente mediante el test ANOVA usando el software MODDE 7.0 (Umetrics AB 2003, Suecia) [67, 68].

**Tabla 3.4.** Diseño experimental para optimización de lixiviación de Cu mediante fotocatalisis heterogénea.

<b>Exp. N°</b>	<b>orden</b>	<b>pH</b>	<b>[muestra] [g L<sup>-1</sup>]</b>	<b>[TiO<sub>2</sub>] [g L<sup>-1</sup>]</b>
1	7	0	0,01	0,01
2	11	5	0,01	0,01
3	6	0	0,01	0,01
4	8	5	0,01	0,01
5	4	0	0,1	0,1
6	10	5	0,1	0,1
7	9	0	0,1	0,1
8	3	5	0,1	0,1
9	2	2,5	0,055	0,055
10	1	2,5	0,055	0,055
11	5	2,5	0,055	0,055

### 3.5. Evaluación de la reacción de Fenton en sulfuros de cobre

Para estudiar la aplicación de la reacción de Fenton en la lixiviación, se determinó el porcentaje de cobre y hierro lixiviado a diferentes tiempos de reacción. La toma y análisis de las muestras se realizó siguiendo el mismo protocolo de trabajo empleado en las muestras obtenidas de los ensayos fotocatalíticos (Sección 3.4.) .

Cabe destacar que, a diferencia de la fotocatalisis y la fotocorrosión, el mecanismo tipo-Fenton asociado al DAM, promueve la lixiviación in-situ de los iones metálicos (Cu y Fe) e involucra la participación simultánea de éstos en el mecanismo [48]. En consecuencia, a diferencia de un tratamiento Fenton convencional, en el que múltiples variables influyen en el rendimiento del proceso, en nuestro caso, no sería necesaria la incorporación de sales de hierro o cobre, lo cual reduce el número de variables experimentales del proceso. La lixiviación de sulfuros mediante reacción de Fenton inducida por radiación UV-Vis o electroasistida, se auto-catalizaría y sólo el pH y la concentración de  $H_2O_2$  serían las variables determinantes del proceso.

### 3.6. Determinación de productos de reacción

Si bien los mecanismos propios de la oxidación de sulfuros metálicos, ya sea por fotocorrosión o DAM, son complejos, aún no son concluyentes, la literatura reporta la participación de diversos intermediarios y productos finales asociados a la oxidación de los sulfuros metálicos en medio ácido, tales como iones de  $Cu^{2+}$  y  $Fe^{2+}$ , entre otros iones metálicos, di y polisulfuros ( $S_2^{2-}$ ,  $S_n^{2-}$ ), especies inorgánicas de azufre  $S^0$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ , jarosita ( $[Fe_3(SO_4)_2(OH)_6]^-$ ),  $CuS$  y  $Cu_2S$  [46].

Los productos principales estudiados en este proyecto incluyeron:

Metales lixiviados: Cu y Fe, empleando espectrometría de absorción atómica con llama, en las condiciones señaladas en la Tabla 3.2.

Especies de azufre:

- a)  $S^0$ : utilizando cromatografía líquida, previa extracción en fase acuosa. El  $S^0$  obtenido se extrajo en fase orgánica con diclorometano ( $C_2Cl_4$  anhydrous, Sigma-Aldrich, US) y posterior cuantificación mediante cromatografía líquida de alto rendimiento en fase reversa RP-HPLC con detector UV-Vis, operando a 254 nm (KNAUER Smartline, Alemania). Se utilizó una columna C-18 Econosphere 4,6 x 250 mm (Merck, Alemania) con una fase móvil 95:5 metanol/agua ( $CH_3OH$  LiChrosolv®, Merck, US) a un flujo de  $1\text{ mL min}^{-1}$  [69].
- b)  $SO_4^{2-}$ : empleando método turbidimétrico se determinó la concentración de sulfato disuelto mediante calibración simple ( $BaSO_4$  P.A., Merck, Alemania), empleando un espectrofotómetro UV-1800 (Shimadzu, Japon) [70].
- c) Di y polisulfuros  $S_2^{2-}$ ,  $S_n^{2-}$ : se identificaron cualitativamente mediante difracción de rayos X.

Sulfuros metálicos intermediarios:  $CuS$ ,  $Cu_2S$  y jarosita se identificaron cualitativamente empleando difracción de rayos X.

Peróxido de hidrógeno  $H_2O_2$ : se determinó mediante formación de peroxo-complejo coloreado de titanio IV (American Elements, US) [71].

Radical hidroxilo,  $HO\cdot$ : La literatura demuestra su participación en los mecanismos de fotocorrosión [48, 72] y DAM [73, 74], no obstante, fue posible corroborar su presencia en los experimentos de fotocatalisis heterogénea mediante la adición alcohol isopropílico ( $C_3H_8O$  P.A., Merck, US), el cual actúa como atrapador de radicales (*radical scavenger*) [48].

Se utilizó también resonancia paramagnética de electrones (Electron paramagnetic resonance EPR) para determinar radicales hidroxilo generados en la oxidación de calcopirita, calcosina y covelita, mediante fotocorrosión, fotocatalisis y reacciones de Fenton y foto-Fenton. Con este propósito, se prepararon suspensiones a pH 2,6 de los respectivos minerales (concentración  $0,1 \text{ g L}^{-1}$ ), empleando 5,5-dimetil pirrolina-N-óxido (DMPO) como spin-trapping ( $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ , Sigma Aldrich, US), y  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ ), para las reacciones Fenton. Las muestras obtenidas, previamente filtradas (Nitrocelulosa  $0,22 \text{ }\mu\text{m}$ , Millipore, USA), se transfirieron a una celda AquaX capillary en un equipo Bruker EMX micro instrument (Bruker, US) [75].



## CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

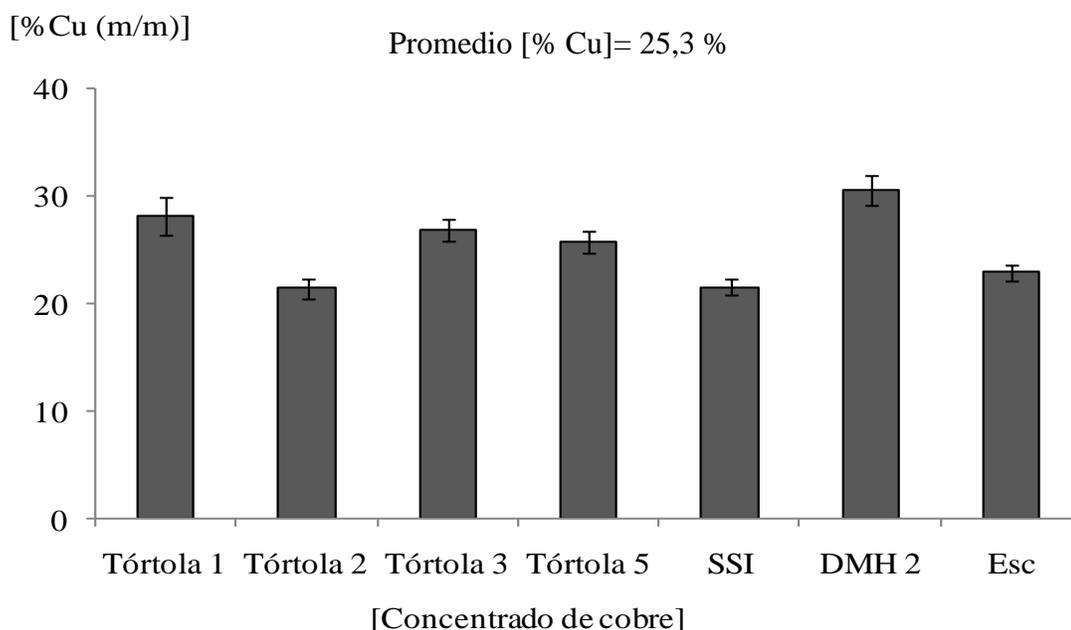
En este capítulo se presentan y discuten los resultados experimentales realizados con el propósito de lograr los objetivos planteados en este proyecto y corroborar la hipótesis de investigación propuesta. Los resultados son presentados en orden correlativo, comenzando por la caracterización química y mineralógica de las muestras, seguido de la determinación del band gap de los semiconductores y finalizando con la evaluación de los PAOs fotocorrosión, fotocátalisis y variaciones de la reacción de Fenton en la lixiviación de cobre.

### 4.1. Caracterización de muestras sintéticas, minerales y concentrados de cobre

La primera etapa de esta investigación correspondió a la caracterización química y mineralógica de las muestras de concentrado de cobre empleadas para evaluar la aplicación de los PAOs en la lixiviación de cobre. La caracterización química correspondió a la determinación del contenido total de cobre y hierro en las muestras mediante análisis químico vía húmeda. Este parámetro es fundamental para evaluar la efectividad de los PAOs en la lixiviación de cobre.

Para la realización de este trabajo se dispuso de un set de siete concentrados de cobre provenientes de distintas compañías mineras de Chile (Tabla 3.1.). Las diferentes características de los yacimientos desde los cuales se extraen los minerales, inciden directamente en la composición química y mineralógica de los concentrados de cobre, ya que cada depósito posee características mineralógicas particulares relacionadas al lugar geofísico donde se encuentra. La composición mineralógica de un depósito particular se ve influenciada por factores tales como: el porcentaje de arcillas, el grado de oxidación superficial de los minerales, la razón de minerales sulfurados primarios, la relación Cu/Fe, la concentración de: Cu, Mo, As, entre otros [76 - 78].

Además, la mineralogía y las leyes de cobre de un yacimiento pórfido cuprífero cambiarán según avanza la explotación del propio yacimiento, y en general, no es posible mantener una mineralogía y leyes constantes durante la vida operativa de un yacimiento. Estas diferencias son claramente apreciables en la composición química final de los concentrados de cobre. En la Figura 4.1. se presenta el porcentaje de cobre [% Cu masa/masa] contenido en los diferentes concentrados de cobre analizados. Como se puede apreciar, el porcentaje de cobre observado en este set representativo no es constante y se encuentra entre un 21 y un 31 % [% Cu masa/masa].



**Figura 4.1.** Porcentaje en masa de cobre contenido en las muestras de concentrado de cobre. Análisis mediante FAAS. Fuente: elaboración propia.

La variabilidad en el porcentaje de cobre y principalmente en la composición mineralógica de los concentrados, hizo necesaria la selección de un concentrado de cobre representativo, cuya proporción de cobre correspondió al valor promedio del set de muestras analizadas.

De no seleccionar una muestra representativa, la particularidad en la composición de cada uno de los concentrados complicaría enormemente el análisis e interpretación de los resultados obtenidos. El concentrado de cobre representativo seleccionado fue la muestra Tórtola 5, con un 25,7 % de Cu y un 36,1 % de Fe. Su composición mineralógica se presenta en la Tabla 4.1.

**Tabla 4.1.** Composición mineralógica del concentrado de cobre representativo. Análisis mediante QEMSCAN.

<b>QEMSCAN análisis</b>	
<b>Fase mineral</b>	<b>% en masa</b>
Calcopirita (CuFeS <sub>2</sub> )	68,60
Bornita (Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub> )	1,40
Calcosita (Cu <sub>2</sub> S)	0,70
Covelita (CuS)	2,70
Pirita (FeS <sub>2</sub> )	15,20
<b>Otros compuestos</b>	<b>% en masa</b>
Sulfuros de hierro	1,70
Óxidos/Hidróxidos de hierro	1,00
Óxidos de cobre	0,14
Ganga	8,50

De los resultados obtenidos podemos observar que el concentrado de cobre representativo contiene principalmente calcopirita (CuFeS<sub>2</sub> 68,60 % en masa), uno de los sulfuros de cobre y hierro más abundantes en la corteza terrestre. Esto es aceptable ya que la calcopirita es el principal mineral de cobre primario contenido en los depósitos de cobre porfídico [79, 80].

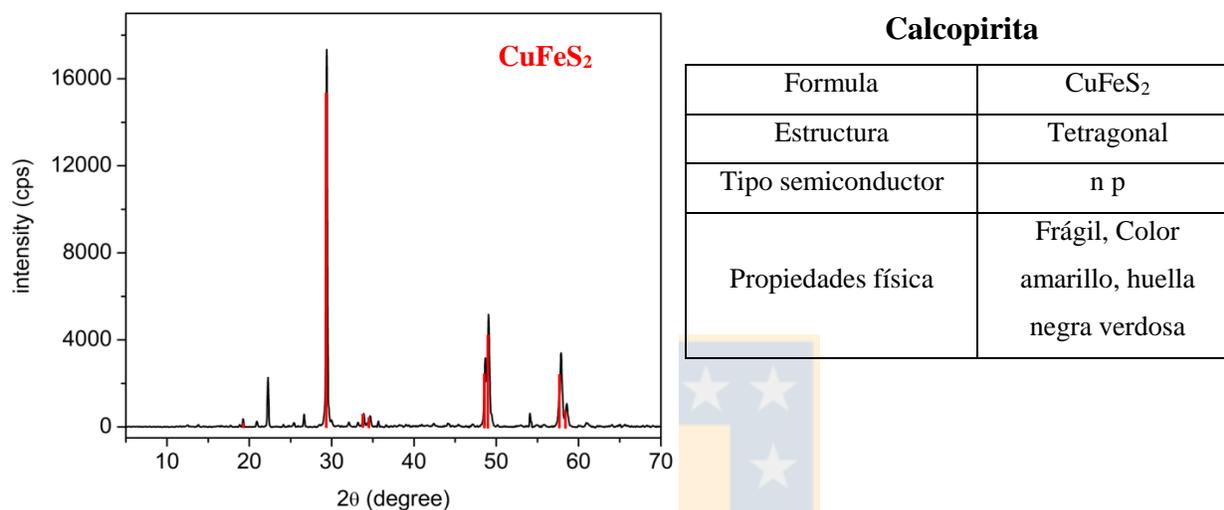
Los estudios geológicos señalan también que la calcopirita se encuentra en yacimientos naturales que contienen generalmente grandes masas de pirita asociada ( $\text{FeS}_2$ ), lo cual explicaría la gran cantidad de pirita presente en el concentrado de cobre (15,20 % en masa).

Los otros sulfuros minerales de importancia presentes en el concentrado son la covelita ( $\text{CuS}$  2,70 % en masa), la calcosina ( $\text{Cu}_2\text{S}$  0,70 % en masa) y la bornita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  1,40 % en masa). El resto de las especies constituyentes del concentrado son: óxidos e hidróxidos de hierro, óxidos de cobre, otros sulfuros metálicos y ganga (arcillas, silicatos, entre otros), las cuales no tienen valor industrial ni comercial, por lo que no serán estudiados en este trabajo [81].

En relación a los concentrados de cobre, cabe mencionar que algunos de los sulfuros metálicos presentes en su composición poseen características semiconductoras y pueden participar en procesos fotocatalíticos asistidos con radiación UV-Vis [82, 83]. Precisamente, en esta categoría encontramos a la calcopirita, la calcosita y la covelita, todos ellos sólidos semiconductores empleados en reacciones fotoquímicas [84]. En efecto, en el presente estudio se evaluó la potencial aplicación de los PAOs en la lixiviación de cobre desde los sulfuros minerales antes mencionados. Estas muestras naturales estudiadas, corresponden a minerales de alta pureza y calidad, constituidos mayoritariamente por el sulfuro en cuestión. Sin embargo, resultó muy difícil obtener minerales naturales de altísimo grado de pureza que no incluyeran otras especies mineralógicas asociadas.

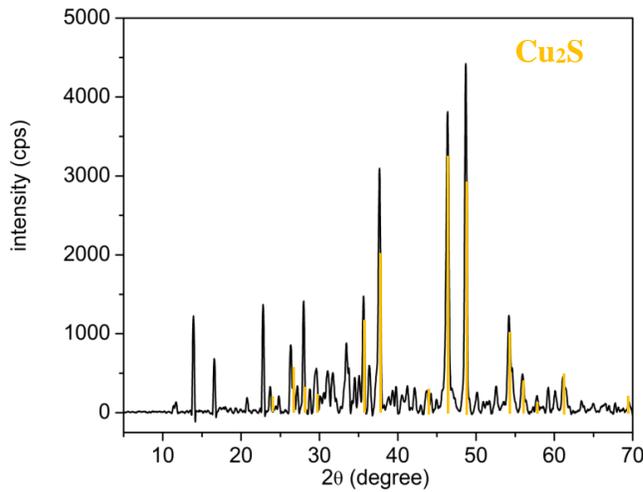
Las rocas minerales de calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), calcosita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) y covelita ( $\text{CuS}$ ) utilizadas en este trabajo fueron previamente molidas y tamizadas hasta obtener una distribución de tamaño semejante a la de los concentrados de cobre, vale decir, tamaño  $\leq 200 \mu\text{m}$  [85]. Posteriormente, estas muestras fueron caracterizadas química y mineralógicamente empleando las técnicas descritas en la metodología.

La calcopirita mineral analizada presenta una composición característica  $\text{CuFeS}_2$  con estructura tetragonal (Figura 4.2.). Generalmente se encuentra asociada a otros minerales sulfurados como la pirita, la galena, la esfalerita y la dolomita, principalmente [86, 87].



**Figura 4.2.** Calcopirita mineral. Análisis difracción de rayos X y propiedades generales. Fuente: elaboración propia.

La calcosita también es una de las menas de cobre más importantes del mundo. Corresponde a un mineral primario asociado generalmente a bornita, calcopirita, enargita y pirita. Presenta una estructura pseudo-ortorrómbica, con cristales de color gris brillante y huella negra grisácea (Figura 4.3.) [86, 88].

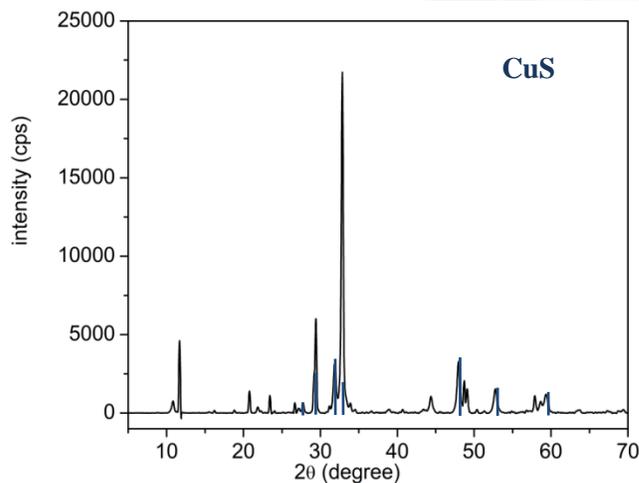


### Calcosita

Formula	Cu <sub>2</sub> S
Estructura	ortorrómbica
Tipo semiconductor	p
Propiedades física	Blanda, Color gris, huella negra grisácea

**Figura 4.3.** Calcosita mineral. Análisis difracción de rayos X y propiedades generales.  
Fuente: elaboración propia.

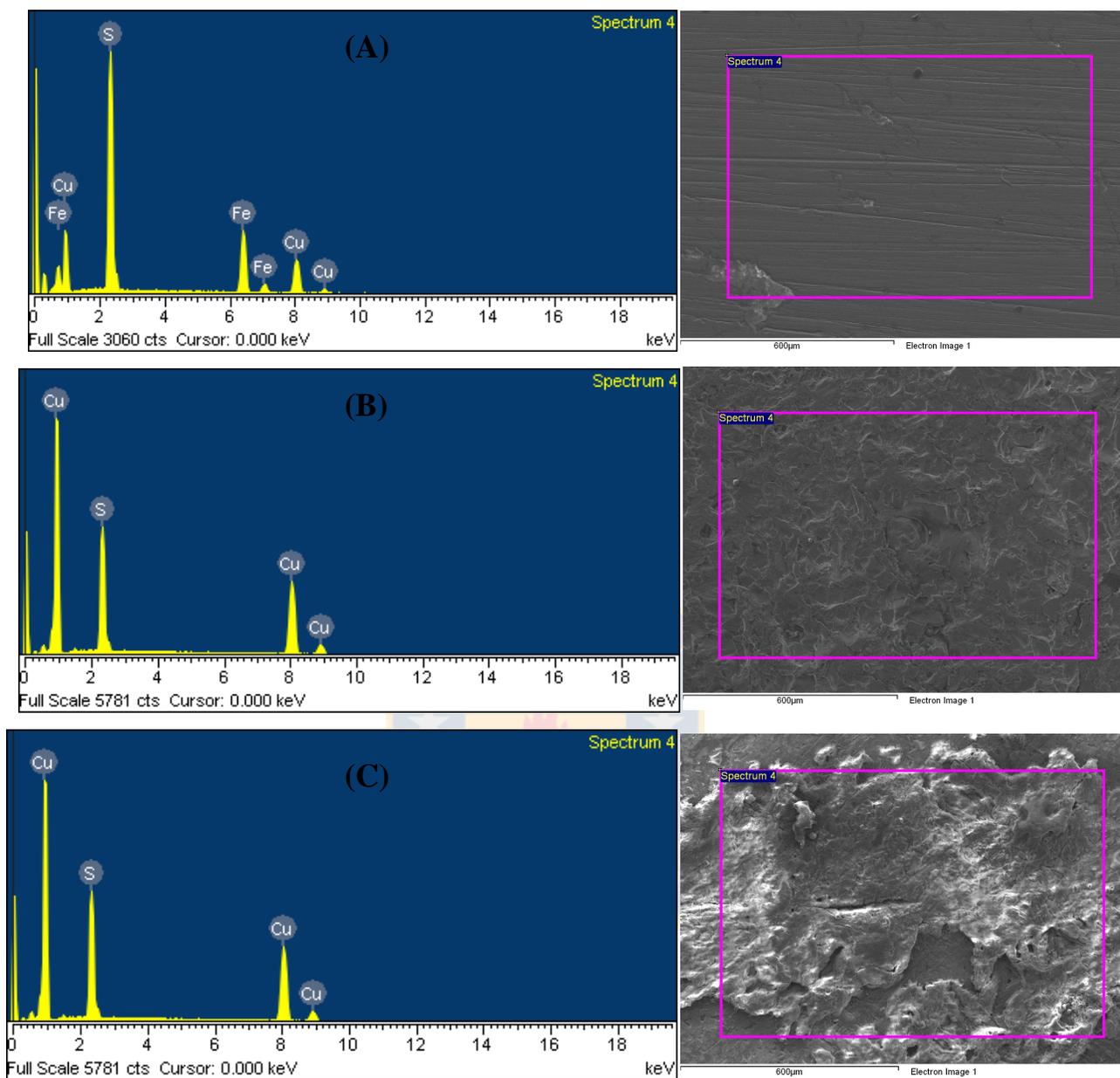
Por último, la covelita, es un compuesto de estructura química simple CuS con cristales de color azul oscuro con huella gris (Figura 4.4.). No es un mineral de cobre abundante y se presenta asociada a otros sulfuros de cobre, tales como, calcosina, calcopirita, bornita y enargita [86, 89].



### Covelita

Formula	CuS
Estructura	hexagonal
Tipo semiconductor	p
Propiedades física	Blanda, Color azul, huella gris

**Figura 4.4.** Covelita mineral. Análisis difracción de rayos X y propiedades generales.  
Fuente: elaboración propia.



**Figura 4.5.** Análisis mediante microscopía electrónica de barrido SEM-EDX, para los tres minerales: (A) calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), (B) calcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) y (C) covelita ( $\text{CuS}$ ). Fuente: elaboración propia.

El análisis mediante microscopía electrónica de barrido de las tres muestras, confirmó también la presencia de los tres sulfuros respectivos. Estos análisis nos permitieron corroborar que las muestras minerales estudiadas corresponden efectivamente a los minerales seleccionados (Tabla 4.2.) (Figura 4.5.).

**Tabla 4.2.** Composición química de los sulfuros minerales. Análisis mediante SEM-EDX.

	<b>Mineral</b>	<b>Cu [% m/m]</b>	<b>Fe [% m/m]</b>	<b>S [% m/m]</b>
(A)	Calcopirita (CuFeS <sub>2</sub> )	24,6	23,0	27,4
(B)	Calcocita (Cu <sub>2</sub> S)	45,6	2,1	20,7
(C)	Covelita (CuS)	24,0	1,1	13,5

A diferencia de las muestras sintéticas, los sulfuros naturales procedentes de un yacimiento poseen asociaciones minerales que disminuyen el grado de pureza de una muestra. Una de las impurezas principales de los minerales sulfurados fue el hierro, presente en cantidades apreciables en los minerales naturales calcocita y covelta (análisis SEM-EDX) (Tabla 4.2.).

#### **4.2. Determinación del band gap de semiconductores sulfurados**

El band gap es un parámetro determinante en los procesos fotocatalíticos relacionado directamente con las características ópticas y eléctricas de los semiconductores participantes. La literatura señala que los materiales sólidos pueden clasificarse en: metales, semiconductores y aislantes o dieléctricos, según la magnitud de su band gap ( $E_g$ ), expresada generalmente en eV. Los metales presentan un  $E_g \approx 0$  eV, asociado a una baja resistividad eléctrica ( $10^{-6}$  a  $10^{-4}$   $\Omega$  cm a 25 °C), mientras que los aislante poseen alta resistividad eléctrica mayor que  $10^{10}$   $\Omega$  cm a 25 °C [90].

Por otro lado, los semiconductores poseen valores intermedios de resistividad eléctrica, vale decir, entre  $10^{-2}$  y  $10^9 \Omega \text{ cm}$  a  $25^\circ\text{C}$ , asociados a valores de  $E_g$  que les permite activarse por adsorción directa de energía en el rango UV-Vis.

Como se mencionó anteriormente, los minerales sulfurados de cobre presentan propiedades semiconductoras relacionadas con la magnitud de su band gap. Estos valores calculados, correspondientes a los minerales naturales, se determinaron y compararon con los valores reportados en la literatura [91 - 93]. Los resultados muestran que las magnitudes de los  $E_g$  obtenidos fueron inferiores a  $3,0 \text{ eV}$ , lo que confirma la absorción de radiación en el rango visible y son adecuados para ser activados empleando radiación solar (Tabla 4.3.).

**Tabla 4.3.** Band gap de semiconductores estudiados.

<b>Mineral</b>	<b>Band gap [eV] literatura</b>	<b>Band gap [eV] experimental</b>	<b>Longitud de onda de fotoexcitación [nm]</b>	<b>Referencia</b>
Calcopirita	0,5 - 2,9	2,7*	459,3	Teranishi y col. (1974)
Covelita	2,05	2,8	449,3	Pal y col. (2015)
Calcocita	1,1	1,9	649,2	Xu y col. (2000)

\*: mineral dopado

Es importante recordar que estos valores de band gap experimentales se determinaron en minerales naturales, no obstante, su magnitud se encuentra dentro de los rangos reportados en la literatura (Tabla 4.3.).

En consideración a la naturaleza de las muestras, vale decir, minerales naturales, las diferencias apreciadas en la magnitud de los band gap medidos con respecto a los reportados en la literatura pueden tener diferentes explicaciones:

a) Imperfecciones en la red cristalina:

Causados por la omisión de átomos en la red cristalina, o por la migración de algunos átomos desde sus posiciones originales en la red cristalina, generando huecos [94]. Esta clase de imperfecciones están determinadas por el modo de formación del mineral en los yacimientos respectivos.

b) Cristales no estequiométricos:

Producidos por el exceso o deficiencia de uno de los componentes del sulfuro metálico. La incorporación o pérdida de átomos en la red, promueve la generación de centros de carga positiva o negativa que influyen o modifican las características semiconductoras del sólido [90].

c) Sistema impuros:

Derivados de la introducción de átomos de elementos distintos en la red cristalina original del sólido [95].

d) Defectos de valencia mixta:

Originados por la presencia de iones con en distintos estados de oxidación de uno de los metales constituyente del sólido, por ejemplo la intrusión de Fe (II) y Fe (III) en la calcopirita, la calcosita o la covelita [96, 97].

Estas impurezas e imperfecciones presentes en las muestras minerales naturales influyen significativamente en las propiedades semiconductoras de los sólidos estudiados. Un déficit estequiométrico en la red constituye un semiconductor por déficit, mientras que la incorporación de impurezas en bajas concentraciones (hierro, arsénico, entre otros), da origen a un semiconductor dopado [98].

Se ha descrito también que existe una estrecha relación entre el band gap y la estructura cristalina de los semiconductores [99]. Sin embargo, en las muestras minerales estudiados en este trabajo (calcopirita, calcosita y covelita) se observó una fase cristalina característica del sulfuro.

En consecuencia, los band gap medidos se asocian sólo a una estructura cristalina característica del sulfuro, determinada mediante rayos X (Figuras 4.2. - 4.4.).

Finalmente, en relación a las muestras de concentrados de cobre, cabe mencionar que aún cuando experimentalmente fue posible obtener el espectro de reflectancia difusa, no es posible calcular el band gap de esta muestra ya que corresponde a una mezcla compleja de minerales sulfurados, óxidos e impurezas.

### **4.3. Evaluación de la fotocorrosión y la fotocatalisis heterogénea de sulfuros**

#### **4.3.1. Análisis preliminares**

Los primeros ensayos PAOs referidos a procesos fotoquímicos (fotocorrosión y fotocatalisis con  $\text{TiO}_2$ ), se realizaron con el fin de determinar los rangos generales de trabajo para las variables experimentales fundamentales del proceso, vale decir, pH del medio de reacción y concentración de muestra sulfurada. Como se explicó en la metodología, las variables secundarias (temperatura, velocidad de agitación, entre otras) se mantuvieron constantes en valores óptimos para todos los experimentos posteriores (Tabla 3.3.).

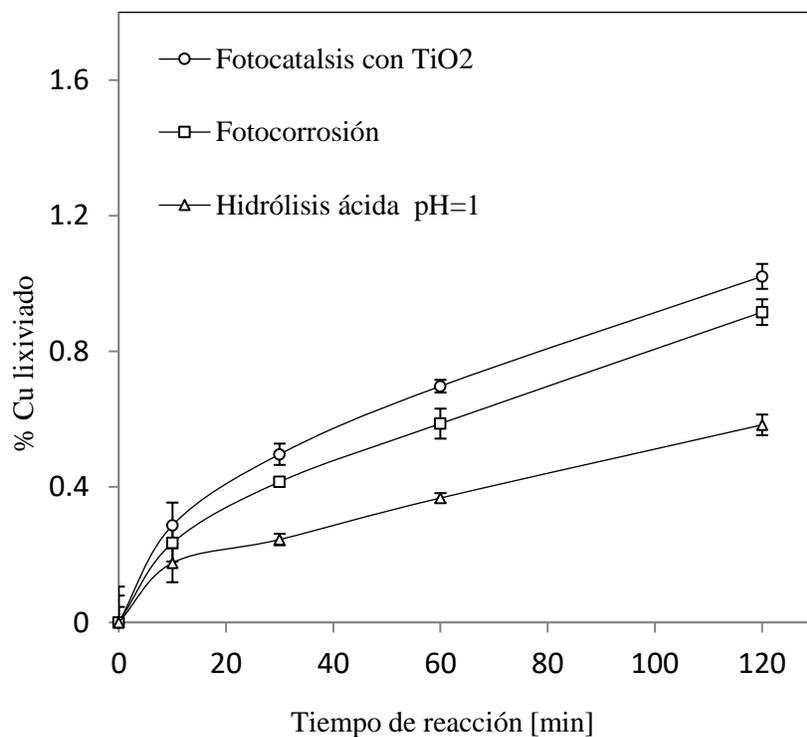
Estos primeros análisis se realizaron empleando el concentrado de cobre representativo, en una suspensión acuosa de proporción 10:1 [masa/volumen], para muestra y el fotocatalizador  $\text{TiO}_2$ , respectivamente. Los resultados mostraron que para concentraciones muy elevadas de muestra ( $\geq 60 \text{ g L}^{-1}$  en medio acuoso), la radiación suministrada a la suspensión no es aprovechada eficientemente debido a que en sistemas saturados se produce una disminución de la superficie expuesta de los sulfuros y se disminuye el grado de conducción de la radiación en la suspensión [100].

No obstante, para concentraciones entre 0,1 y 1,0 g L<sup>-1</sup> de muestra, se diferenci6 claramente el efecto fotocatal6tico en la lixiviaci6n de cobre en relaci6n con la hidr6lisis 6cida, vale decir, a pH < 3, en ausencia de radiaci6n y TiO<sub>2</sub>.

As6 mismo, se determin6 el rango de pH del proceso fotocatal6tico, para el cual la lixiviaci6n de Cu fue significativa y diferenciable respecto a los resultados obtenidos por hidr6lisis 6cida en ausencia de radiaci6n y TiO<sub>2</sub>. Los resultados muestran que el efecto fotocatal6tico en la lixiviaci6n de cobre es apreciable s6lo a pH menores que 3, ya que en esa zona los iones met6licos (Cu, Fe, entre otros) son estables en medio acuoso [101].

Un resultado importante es que el efecto fotocatal6tico en la lixiviaci6n de cobre tambi6n es apreciable a6n en ausencia de TiO<sub>2</sub>. Consideremos una suspensi6n de concentrado de cobre 0,1 g L<sup>-1</sup> a pH 2 sin TiO<sub>2</sub>. La lixiviaci6n por efecto de la hidr6lisis 6cida aumenta lentamente, no superando el 0,6 % del cobre total. No obstante, en presencia de radiaci6n pero sin TiO<sub>2</sub>, la lixiviaci6n de cobre aumenta a valores cercanos al 0,9 %, demostrando que la luz visible ejerce un efecto positivo sobre la liberaci6n de cobre, posiblemente atribuida a la fotocorrosi6n inducida en los sulfuros semiconductores presentes en el concentrado (Figura 4.6.) [102]. La diferencia entre los resultados obtenidos para fotoc6t6lisis y fotocorrosi6n no es significativa entre 0 y 60 minutos de reacci6n.

La adici6n de un fotocatalizador convencional (TiO<sub>2</sub>), incrementar6 el porcentaje de cobre lixiviado sugiriendo que el fotocatalizador tendr6a un efecto sin6rgico en la descomposici6n de los sulfuros met6licos, logrando porcentajes de lixiviaci6n significativos considerando la estabilidad de los sulfuros met6licos en medio acuoso [103].



**Figura 4.6.** Porcentaje de Cu lixiviado desde concentrado de cobre, mediante fotocorrosión, fotocatálisis con TiO<sub>2</sub> e hidrólisis ácida. Concentrado de cobre 0,1 g L<sup>-1</sup>, TiO<sub>2</sub> 0,01 g L<sup>-1</sup>, pH 2, 25 °C, 1 atm y radiación solar simulada. Fuente: elaboración propia.

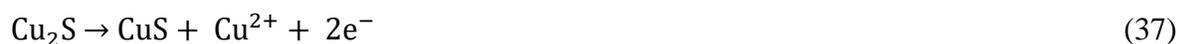
#### 4.3.2. Optimización del proceso fotocatalítico

Con el propósito de optimizar la lixiviación de cobre desde tratamientos fotoasistidos, se utilizó el análisis multivariado para las variables pH y concentración de sulfuro metálico suspendido. La optimización se llevó a cabo empleando muestras de sulfuro de cobre (I) y sulfuro de cobre (II) (Tabla 4.4.). Los análisis preliminares (Sección 4.3.1.), sugirieron zonas de máximos rendimientos a pH < 3 y bajas concentraciones de TiO<sub>2</sub>.

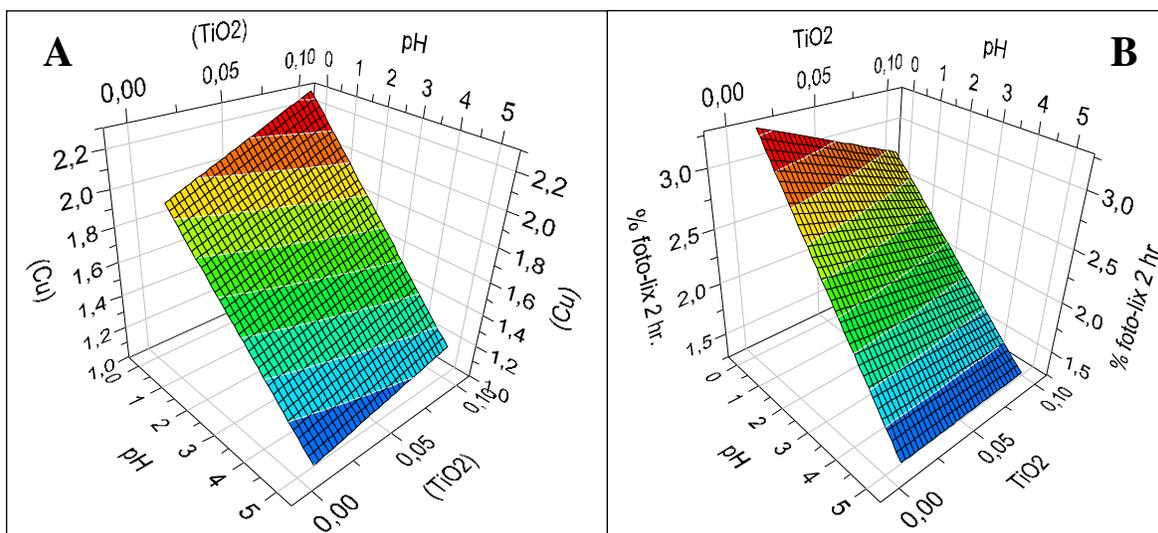
**Tabla 4.4.** Optimización de la lixiviación de cobre mediante fotocátalisis con TiO<sub>2</sub>. Donde A corresponde al sulfuro de cobre (I) y B al sulfuro de cobre (II).

Exp. N°	orden	pH	[muestra] [g L <sup>-1</sup> ]	[TiO <sub>2</sub> ] [g L <sup>-1</sup> ]	Respuesta [% Cu lixiviado] A	Respuesta [% Cu lixiviado] B
1	7	0	0,01	0,01	1,6	2,2
2	11	5	0,01	0,01	0,0	0
3	6	0	0,01	0,01	2,6	2
4	8	5	0,01	0,01	0,0	0
5	4	0	0,1	0,1	2,0	3,4
6	10	5	0,1	0,1	0,7	1,2
7	9	0	0,1	0,1	2,0	2,7
8	3	5	0,1	0,1	1,3	1,4
9	2	2,5	0,055	0,055	1,7	1,5
10	1	2,5	0,055	0,055	1,7	1,5
11	5	2,5	0,055	0,055	1,5	1,4

Las Figuras 4.7.A y 4.7.B presentan las superficies de respuesta de la lixiviación de cobre desde sulfuro de cobre (I) y sulfuro de cobre (II), respectivamente. La diferencia en los porcentajes alcanzados por ambas especies se relaciona con los mecanismos de disolución en medio ácido propuestos para ambas especies. El sulfuro de cobre (I) (Cu<sub>2</sub>S) es oxidado en un mecanismo más complejo dos etapas dependientes de la concentración de Cu (II) (Ecuaciones 37 - 38) [104].



No obstante, los resultados indican que en ambos casos la variable de mayor incidencia en la lixiviación de cobre es el pH del medio. Los polinomios que describen el porcentaje de lixiviación de Cu en términos de las variables pH se presentan en las ecuaciones 39 y 40. Adicionalmente, podemos inferir que las zonas de mayor rendimiento en la lixiviación de cobre se encuentran a pH ácidos y bajas concentraciones de TiO<sub>2</sub>, para ambos compuestos. Las condiciones más favorables para la lixiviación de cobre se establecen a pH 2, concentración de muestra en suspensión 0,1 g L<sup>-1</sup> y concentración de suspensión de TiO<sub>2</sub> 0,01 g L<sup>-1</sup>.



**Figura 4.7.** Superficies de respuesta de la lixiviación fotocatalítica de cobre desde: (A) sulfuro de cobre (I) y (B) sulfuro de cobre (II). Fuente: modificado desde Software Modde 7.0.

$$\% \text{ Cu lix} = 1,6 \pm 0,3 - 0,75 \pm 0,20[A] + 0,013 \pm 0,99\text{pH} - 0,25 \pm 0,23[A] \cdot [A] - 1,0 \pm 0,23\text{pH} \cdot \text{pH} - 0,25\text{pH} \cdot [A] \quad (39)$$

$$\% \text{ Cu lix} = 1,5 \pm 0,4 - 0,25 \pm 0,27[B] + 0,91 \pm 0,27\text{pH} - 0,01 \pm 0,32[B] \cdot [B] - 0,13 \pm 0,32\text{pH} \cdot \text{pH} - 0,05 \pm 0,38\text{pH} \cdot [B] \quad (40)$$

Los resultados anteriores fueron analizados y validados estadísticamente mediante un análisis de varianza o test ANOVA (Tabla 4.5.A y 4.5.B). Al parecer la respuesta en ambos sulfuros metálicos no alcanzan un punto máximo en el rango estudiado, por lo que se debería asumir un comportamiento lineal de la lixiviación en función del log (H<sup>+</sup>) y la concentración de TiO<sub>2</sub> suspendido, al menos en el rango estudiado.

**Tabla 4.5.A.** Tabla ANOVA obtenida mediante el programa MODDE 7.0, para la optimización de la lixiviación de cobre en sulfuro de cobre (I).

<b>Parámetro</b>	<b>GL</b>	<b>SC</b>	<b>V</b>	<b>F</b>	<b>p</b>	<b>DE</b>
Total corregido	10	6,80	0,68			0,83
Regresión	5	5,18	1,04	3,19	0,11	1,02
Residual	5	1,62	0,33			0,57
Falta de ajuste	3	1,60	0,53	39,92	0,02	0,73
Error puro	<b>N</b>	<b>DF</b>	<b>Q<sup>2</sup></b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>R<sup>2</sup> ajustado</b>	
	11	5	-0,68	0,76	0,52	

GL grados de libertad; SC suma de cuadrados; V varianza; F valor de distribución F; p probabilidad; DE desviación estándar.

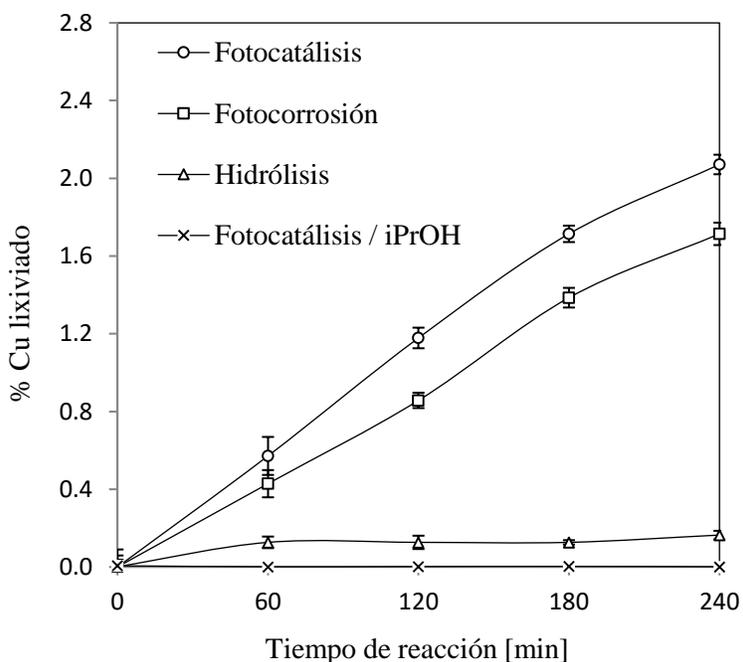
**Tabla 4.5.B.** Tabla ANOVA obtenida mediante el programa MODDE 7.0, para la optimización de la lixiviación de cobre en sulfuro de cobre (II).

<b>Parámetro</b>	<b>GL</b>	<b>SC</b>	<b>V</b>	<b>F</b>	<b>p</b>	<b>DE</b>
Total corregido	10	10,34	1,03			1,02
Regresión	5	7,32	1,46	2,42	0,18	1,21
Residual	5	3,02	0,60			0,78
Falta de ajuste	3	3,02	1,00	301,51	0,00	1,00
Error puro	<b>N</b>	<b>DF</b>	<b>Q<sup>2</sup></b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>R<sup>2</sup> ajustado</b>	
	11	5	-1,08	0,71	0,42	

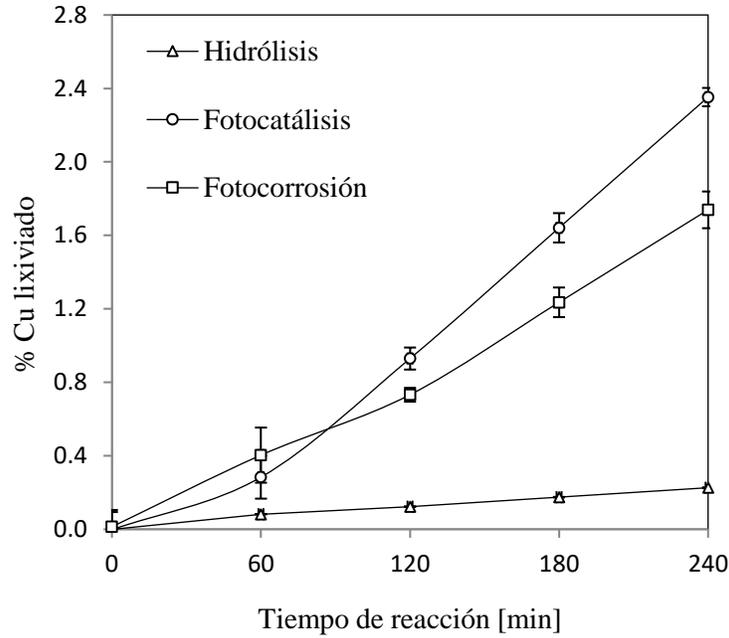
GL grados de libertad; SC suma de cuadrados; V varianza; F valor de distribución F; p probabilidad; DE desviación estándar.

### 4.3.3. Fotocorrosión y fotocátalisis en muestras minerales

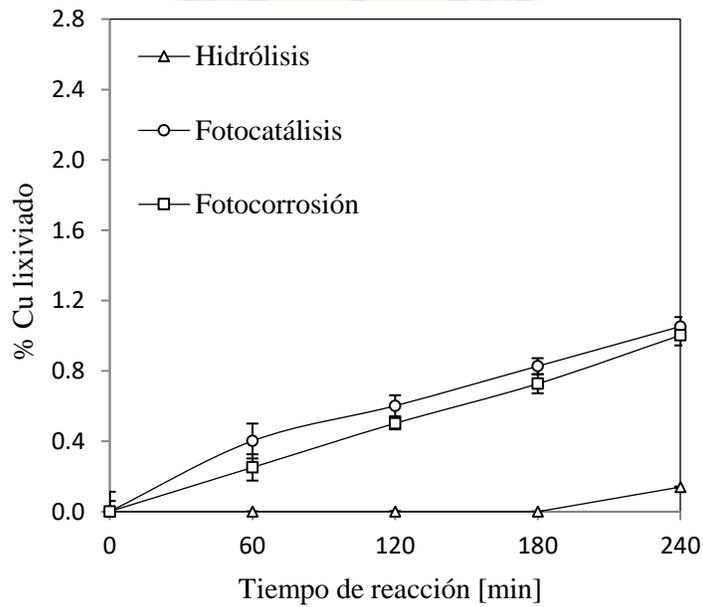
Para comprender los fenómenos fotocatalíticos observados hasta el momento, se realizó un estudio sistemático sobre los tres sulfuros de cobre más importantes presentes en un concentrado característico: calcopirita, covelita y calcosita. En las siguientes figuras se presentan los porcentajes de lixiviación de cobre respectivos obtenidos de las tres reacciones más significativas para este estudio: hidrólisis ácida, fotocorrosión inducida y fotocátalisis con  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 4.8.** Lixiviación de cobre desde calcopirita, mediante hidrólisis, fotocorrosión y fotocátalisis con  $\text{TiO}_2$ . Calcopirita  $0,1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{TiO}_2$   $0,01 \text{ g L}^{-1}$ , isopropanol (iPrOH)  $0,1 \text{ g L}^{-1}$ , pH 2,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , 1 atm y radiación solar simulada. Fuente: elaboración propia.



**Figura 4.9.** Lixiviación de cobre desde covelita  $0,1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{TiO}_2$   $0,01 \text{ g L}^{-1}$ , pH 2,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , 1 atm y radiación solar simulada. Fuente: elaboración propia.



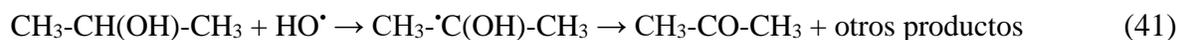
**Figura 4.10.** Lixiviación de cobre desde calcosita  $0,1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{TiO}_2$   $0,01 \text{ g L}^{-1}$ , pH 2,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , 1 atm y radiación solar simulada. Fuente: elaboración propia.

La literatura señala que los sulfuros de metales de transición son en general muy estables y poco solubles (Tabla 1.4.) [105, 106]. En efecto, los resultados experimentales indican que la lixiviación de cobre producto de la hidrólisis ácida (pH menor que 3) y en ausencia de radiación, se incrementa muy lentamente para los tres sulfuros con valores que no superan el 0,16 % del contenido total cobre luego de 4 horas de reacción (Figuras 4.8. - 4.10.). El proceso de descomposición de un sulfuro metálico en ausencia de radiación, obedece a un mecanismo electroquímico compuesto por dos semi-reacciones paralelas que ocurren en zonas características del material (zona anódica y zona catódica) y que involucra la migración de electrones dentro del semiconductor producto de la diferencia de potencial existente entre el sólido y el medio acuoso. En este caso, la ausencia de radiación no permite la activación del semiconductor.

A diferencia del mecanismo de corrosión ácida, la incorporación de radiación UV-Vis promovería la creación de los pares portadores de carga en el semiconductor, incrementando la tasa transferencia y migración interna de los electrones en el sólido. El resultado neto es la descomposición del sulfuro metálico gracias a un mecanismo combinado que incluye además la participación de los pares portadores de carga y las especies reactivas creadas en el medio de reacción.

Efectivamente, los resultados confirman que en presencia de radiación, el cobre lixiviado desde los tres sulfuros estudiados, se incrementa por sobre la hidrólisis ácida, demostrando que la radiación UV-Vis promueve la fotolixiviación de cobre (Figuras 4.8. - 4.10). Se observó además que la adición de  $\text{TiO}_2$  al proceso fotocatalítico aumenta ligeramente la lixiviación de cobre con respecto a la fotocorrosión inducida. Esto puede atribuirse a la creación de especies reactivas de oxígeno, principalmente el radical hidroxilo  $\text{HO}^\bullet$ , por parte de fotocatalizador ( $\text{TiO}_2$ ) bajo irradiación. En efecto, la adición al sistema de un radical scavenger como el isopropanol, disminuyó considerablemente el porcentaje de cobre lixiviado por efecto de la fotocatalisis con  $\text{TiO}_2$  (Figura 4.8.). Estos resultados son estadísticamente diferenciables para la calcopirita y la covelita desde los 120 minutos de reacción en adelante. Para la calcosita no existe una diferencia significativa entre la fotocorrosión y la fotocatalisis.

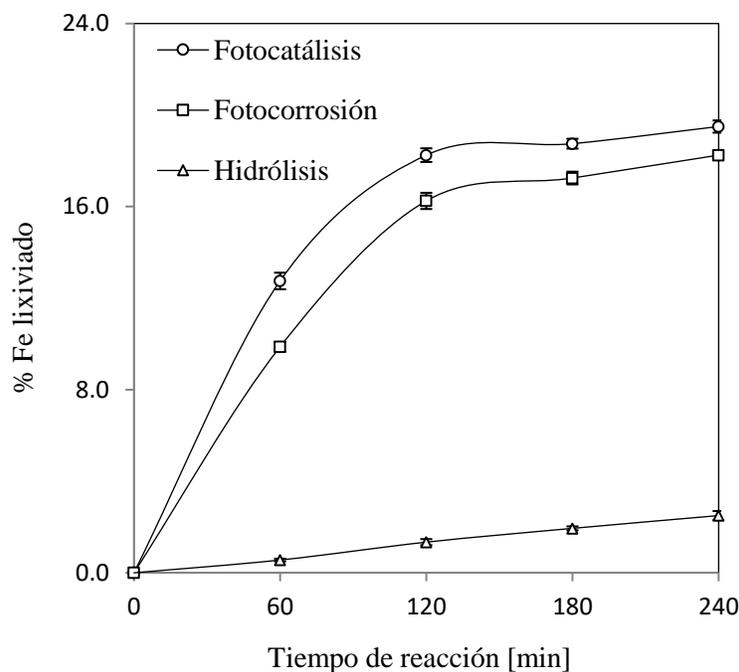
El isopropanol en exceso consume los HO<sup>•</sup> generados en la reacción fotocatalítica, a través de un mecanismo en el que los radicales hidroxilo abstraen un átomo de hidrógeno de la molécula de alcohol formando distintos productos orgánicos (Ecuación 41) [107].



Se puede observar que el compuesto más refractario a las reacciones fotoasistidas es la calcosita (Figura 4.10.). Este resultado concuerda con la magnitud de su energía libre de formación  $\Delta G^\circ_f$  (-85,71 KJ mol<sup>-1</sup>) que es indicativa de su estabilidad [108].

Por otro lado, la covelita presenta porcentajes de lixiviación un poco más elevados, alcanzando valores alrededor de 1,7 % y 2,4 %, para fotocorrosión y fotocátalisis con TiO<sub>2</sub>, respectivamente (Figura 4.9.). En ambos casos analizados, la hidrólisis resultó ser insignificante. Por su parte, la lixiviación de cobre desde calcopirita se incrementó a valores entre 1,7 % y 2,1 % para las reacciones de fotocorrosión y fotocátalisis con TiO<sub>2</sub>, respectivamente (Figura 4.8.).

El análisis de hierro lixiviado desde la calcopirita mineral reveló que el porcentaje de hierro disuelto se incrementó considerable (Figura 4.11.). Este valor observado siempre fue considerablemente mayor que el porcentaje de cobre lixiviado en las mismas condiciones de reacción. En efecto, luego de 4 horas de reacción, el cobre lixiviado producto de la fotocorrosión y la fotocátalisis con TiO<sub>2</sub> no superó el 2%, mientras que el hierro alcanzó porcentajes cercanos al 20% (18% de Fe lixiviado para fotocorrosión y 19% para fotocátalisis).



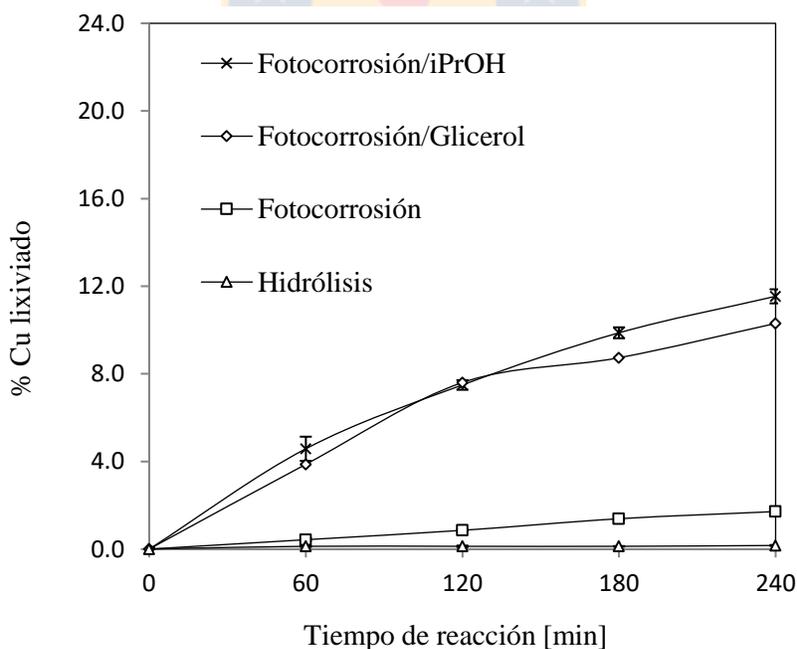
**Figura 4.11.** Lixiviación de hierro desde calcopirita natural mediante hidrólisis, fotocorrosión y fotocatalisis con  $\text{TiO}_2$ . Calcopirita  $0,1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{TiO}_2$   $0,01 \text{ g L}^{-1}$ , pH 2,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , 1 atm y radiación solar simulada. Fuente: elaboración propia.

Desde un punto de vista termodinámico, la liberación de hierro desde calcopirita en medio ácido ocurre directamente desde el mineral en un sólo paso (Ecuación 42). Por otro lado, la disolución de cobre sucede en dos etapas consecutivas e involucra la formación de  $\text{CuS}$  superficial que disminuye la disponibilidad de cobre disuelto (Ecuación 43), lo cual explicaría la diferencia observada en ambos casos [109].



#### 4.3.4. Efecto de la incorporación de alcoholes en la lixiviación de cobre

Para confirmar la participación de especies reactivas de oxígeno en la reacción fotocatalítica, se incorporó un agente de sacrificio (isopropanol), el cual puede ser fácilmente mineralizado por la acción de radicales libres debido a su bajo potencial de oxidación [110]. Los resultados indican que el isopropanol inhibe la lixiviación de Cu desde la calcopirita en el proceso fotocatalítico con  $\text{TiO}_2$  (Figura 4.8.), sugiriendo que en este caso la lixiviación de cobre estaría mediada principalmente por radicales hidroxilo. Sin embargo, cuando se incorporó el isopropanol en ensayos de fotocorrosión (en ausencia de  $\text{TiO}_2$ ), el comportamiento de la reacción fue completamente inusual (Figura 4.12.). En este caso, la lixiviación del cobre se incrementó siete veces más después de la adición de isopropanol en medio ácido, alcanzando valores cercanos al 12 % de cobre liberado después de 4 horas de radiación.



**Figura 4.12.** Efecto de la incorporación de alcoholes en la lixiviación de cobre mediante fotocorrosión en calcopirita. Calcopirita  $0,1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{TiO}_2$   $0,01 \text{ g L}^{-1}$ , isopropanol (iPrOH)  $0,1 \text{ g L}^{-1}$ , Glicerol  $0,1 \text{ g L}^{-1}$ , pH 2,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , 1 atm y radiación solar simulada. Fuente: elaboración propia.

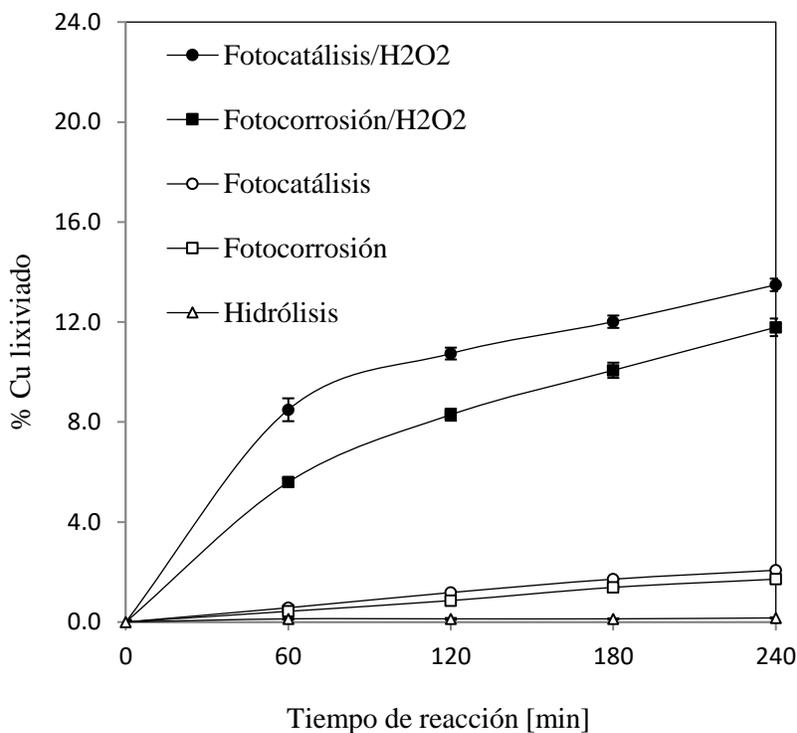
La bibliografía señala que en la disolución de la calcopirita en medio ácido oxidante y en ausencia de radiación UV-Vis, se promueve la formación de una capa pasivante en la superficie del sólido constituida por diversas especies, tales como, CuS, Cu<sub>2</sub>S, polisulfuros (S<sub>2</sub><sup>2-</sup>, S<sub>n</sub><sup>2-</sup>), S<sup>0</sup> y especies de hierro como la jarosita [111]. Este efecto de pasivación ha sido establecido como inhibidor de la oxidación de los sulfuros metálicos en medio ácido oxidante [112].

Una posible explicación para el aumento en el porcentaje de lixiviación de Cu producto de la fotocorrosión con isopropanol (Figura 4.12.), sería que el isopropanol actuaría disolviendo dichas especies pasivantes, limpiando la superficie reaccionante y favoreciendo la lixiviación de los metales [113]. Solís-Marcial y colaboradores demostraron efectivamente que la adición de disolventes orgánicos polares aumenta significativamente la lixiviación de cobre desde calcopirita en medio ácido oxidante [114]. Las especies pasivantes formadas en la superficie de las partículas minerales podrían eliminarse mediante la incorporación de alcoholes simples, permitiendo la lixiviación eficiente del mineral. Este resultado es prometedor ya que permite además proponer la utilización de otros disolventes orgánicos polares menos costos, como el glicerol, ayudando a la reducción del costo total del proceso (Figura 4.12.).

#### **4.3.5. Efecto del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la lixiviación fotocatalítica de cobre**

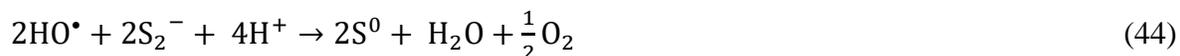
Considerando que la fotocorrosión corresponde a un proceso oxidativo de los sulfuros, se evaluó la incorporación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la lixiviación de cobre por métodos fotocatalíticos. El H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> posee uno de los potenciales de reducción estándar más elevados de los compuestos inorgánico, y en determinadas condiciones puede descomponerse generando especies radicales altamente oxidantes, tal como ocurre en la reacción de Fenton.

Los resultados obtenidos revelan que la incorporación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> favorece significativamente la lixiviación de cobre en las reacciones de fotocorrosión y fotocatalisis heterogénea con TiO<sub>2</sub> (Figura 4.13.).



**Figura 4.13.** Efecto de la incorporación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la lixiviación de cobre empleando procesos fotocatalíticos. Calcopirita 0,1 g L<sup>-1</sup>, TiO<sub>2</sub> 0,01 g L<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,1 g L<sup>-1</sup>, pH 2, 25 °C, 1 atm y radiación solar simulada. Fuente: elaboración propia.

En los procesos de fotocorrosión asistidos con peróxido, el hierro disuelto junto con el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> incorporado, promueven las reacciones de Fenton y foto-Fenton en las cuales los radicales HO• generados acelerarían la oxidación del sulfuro metálico [115, 116]. El mecanismo resultante sería complejo e involucraría múltiples etapas. La oxidación de sulfuros vía radicales hidroxilo promueve la conversión del azufre elemental generado S<sup>0</sup> en sulfato SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (Ecuaciones 44 - 45).



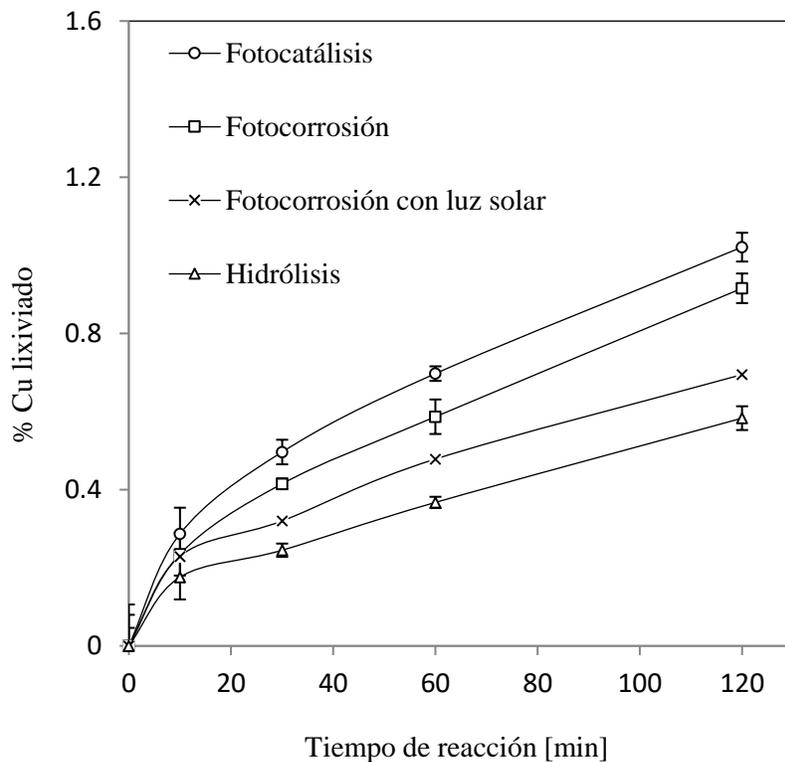
Debido a la baja concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en el medio de reacción, la oxidación directa del sulfuro por acción del peróxido sólo debe considerarse como menos significativa [117]. Sin embargo, el  $\text{H}_2\text{O}_2$  puede actuar como aceptor de electrones en la banda de conducción de la calcopirita activada por radiación UV-Vis, lo que aumenta significativamente la tasa de fotocorrosión (Ecuación 46).



Las diferencias observadas entre la fotocorrosión y la fotocatálisis en presencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , se pueden explicar considerando el efecto fotocatalítico de  $\text{TiO}_2$  que contribuye al proceso creando radicales hidroxilo adicionales en la disolución. En ambos, la diferencia entre uno y otro resultado es significativa desde los 60 minutos de reacción.

#### 4.4. Lixiviación de Cu en concentrado de cobre

El método desarrollado para lixiviar cobre desde sulfuros metálicos utilizando luz visible, también se puede aplicar para lixiviar cobre desde una muestra real como un concentrado de cobre. La Figura 4.14. presenta el porcentaje de lixiviación de cobre obtenido por hidrólisis ácida, fotocorrosión inducida y fotocatálisis con  $\text{TiO}_2$ , empleando dos fuentes distintas de radiación: luz UV-Vis artificial y luz natural. En este tipo de muestras la lixiviación del cobre por efecto de la hidrólisis ácida es comparativamente mayor que la observada en los minerales puros (0,6 % de Cu lixiviado).



**Figura 4.14.** Lixiviación de cobre desde concentrado de cobre, mediante hidrólisis, fotocorrosión y fotocatalísis con  $\text{TiO}_2$ . Concentrado de cobre  $0,1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{TiO}_2$   $0,01 \text{ g L}^{-1}$ , pH 2,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , 1 atm, radiación solar natural y simulada. Fuente: elaboración propia.

A diferencia de una muestra pura, los concentrados de cobre corresponden a mezclas complejas de minerales, sulfuros, óxidos, carbonatos, silicatos y especies solubles que liberan fácilmente los iones metálicos en medio acuoso ácido. Cuando el sistema es irradiado, ya sea, por luz natural o artificial, la lixiviación de cobre es promovida de igual manera que en los minerales puros, alcanzando valores cercanos al 0,7 % y 1,0 %, respectivamente. Estos resultados sólo son significativamente diferentes desde los 60 minutos de reacción. No obstante, la utilización de luz solar natural como fuente de fotones requiere un diseño óptimo de reactor que aproveche eficientemente la radiación incidente, para evitar una disminución en el rendimiento del proceso fotocatalítico [118].

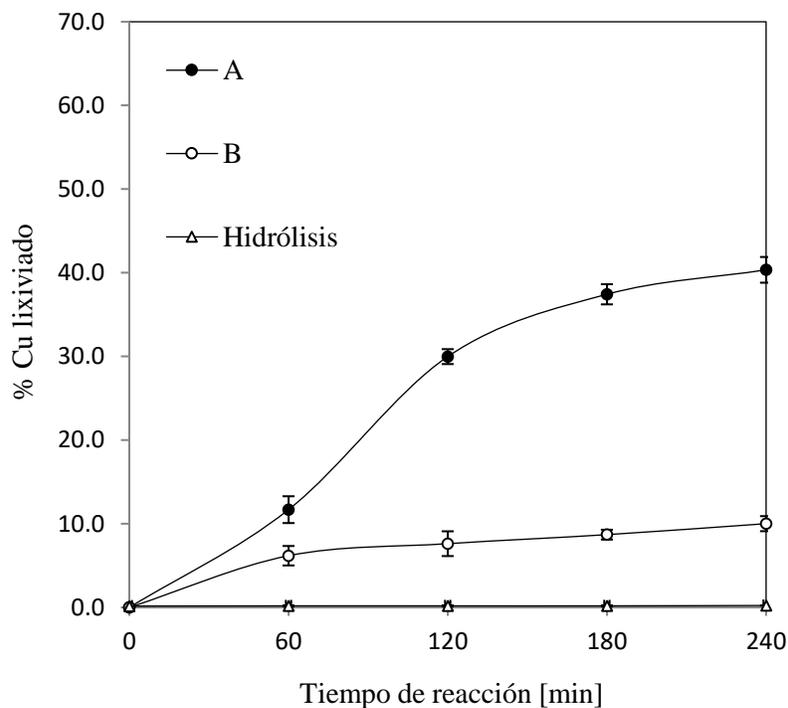
## 4.5. Evaluación de la reacción de Fenton en sulfuros de cobre

Considerando que el DAM corresponde a una "*reacción tipo Fenton natural*" experimentada por sulfuros metálicos semiconductores como la pirita y la calcopirita [119], se estudió la reacción de Fenton por radiación UV-Vis o electroasistida, como una forma alternativa de lixiviar cobre y metales de interés industrial en calcopirita y concentrados de cobre.

### 4.5.1. Efecto de la incorporación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Uno de los parámetros determinantes de la reacción de Fenton y sus variantes, es la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> presente en el medio. La descomposición homolítica del peróxido catalizada por Fe(II), Fe(III) o Cu(I) permite la formación de los radicales hidroxilo altamente oxidantes. Sin embargo, el rendimiento de la reacción puede disminuir significativamente al incorporar un exceso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al medio [120]. La Figura 4.15. muestra la diferencia observada en el porcentaje de lixiviación de cobre obtenido mediante reacción de Fenton inducida, para dos niveles o rangos de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> disponibles en el sistema.

Los resultados indican que una concentración óptima de peróxido según requerimientos estequiométricos y dosificada apropiadamente durante el transcurso de la reacción, permite obtener porcentajes de lixiviación de cobre cercanos al 40 % del Cu total en 4 horas de tratamiento. Por el contrario, una cantidad inicial excesiva, reduce drásticamente el rendimiento del proceso, alcanzándose sólo cerca de un 10 % de cobre lixiviado (Figura 4.15.).



**Figura 4.15.** Lixiviación de cobre desde calcopirita, mediante reacción de Fenton. (A)  $\text{H}_2\text{O}_2$  dosificado  $0,01 \text{ g L}^{-1}$ , (B)  $\text{H}_2\text{O}_2$  exceso inicial  $8,3 \text{ mL}$  e hidrólisis. pH 3,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  y 1 atm. Fuente: elaboración propia.

El peróxido en exceso actúa como secuestrador de  $\text{HO}^\bullet$ , provocando una disminución de los radicales disponibles al reaccionar con el  $\text{H}_2\text{O}_2$  libre (Ecuación 47). Este fenómeno, conocido como "*free radical scavenger effect*", promueve al mismo tiempo la creación de otras especies radicales, como el perhydroxyl radical  $\text{HO}_2^\bullet$ , cuyo poder oxidante es menor que el de el radical hidroxilo ( $+1,7 \text{ V vs EHH}$ ) [121, 122].



Consecuentemente, se favorece la descomposición del peróxido de hidrógeno produciendo H<sub>2</sub>O y O<sub>2</sub> según Ecuaciones 48 a 49 [123]. El resultado neto es una disminución en la eficiencia del proceso.



Los resultados muestran que existe una diferencia apreciable entre el porcentaje de cobre lixiviado obtenido mediante hidrólisis ácida y reacción de Fenton (Figura 4.16.). Para la hidrólisis ácida, vale decir, en ausencia de peróxido y sin reacción de Fenton inducida, el cobre disuelto aumenta lentamente, alcanzando valores que no superan el 0,3 % del cobre total en 4 horas de reacción. Por el contrario, al inducir el proceso Fenton en un mineral natural (calcopirita) y en condiciones más favorables de pH y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, el cobre liberado aumenta significativamente, logrando rendimientos sobre el 40 % del cobre total. Estas diferencias son significativas desde el comienzo de la reacción. La literatura señala que el DAM en condiciones ambientales, se caracteriza por generar efluentes que tienen pHs cercanos 4, en cuyo caso no existiría una cantidad adecuada de hierro y cobre necesaria para catalizar rápidamente la reacción de Fenton [124, 125]. En consecuencia, un adecuado control experimental del pH favorece la reacción de Fenton inducida incrementando el porcentaje de cobre lixiviado.

Es importante notar además, que al inducir la reacción de Fenton en muestras que contienen especies minerales, no es necesario incorporar sales de hierro o cobre a la suspensión, ya que en este caso la reacción de Fenton se "*auto-cataliza*" con los metales disueltos por efecto de la lixiviación del sulfuro [126].

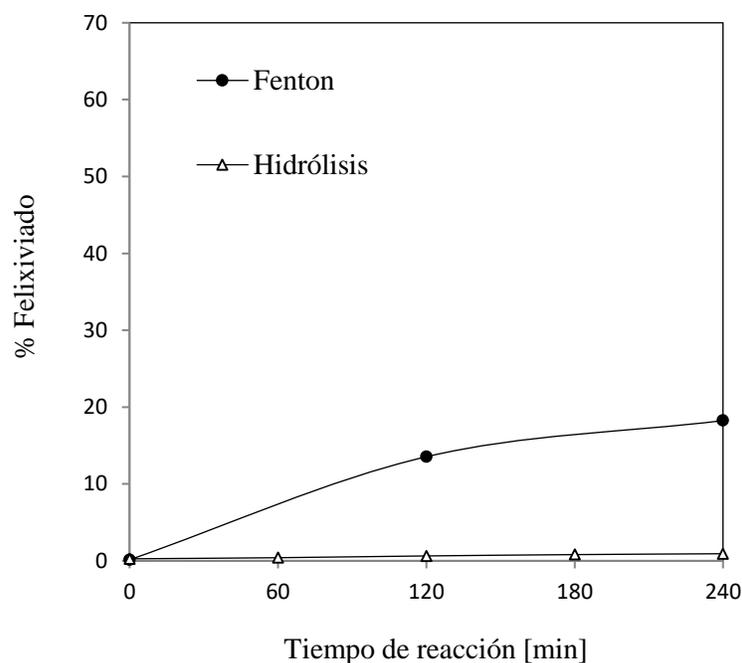
La calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) es uno de los minerales de cobre primario más comunes y abundantes en los depósitos de cobre porfídico [127]. Esta calcopirita mineral, obtenida desde yacimientos porfíricos, presentaría dos posibles estados de oxidación tanto para el hierro, Fe(II) o Fe(III), como para el cobre, Cu(I) o Cu(II) [128]. La literatura señala que los estados de oxidación  $\text{Cu}^{(+2)}\text{Fe}^{(+2)}\text{S}_2^{(-2)}$  en la calcopirita son muy poco probables, mientras que los estados  $\text{Cu}^{(+1)}\text{Fe}^{(+3)}\text{S}_2^{(-2)}$  corresponderían a los estados de valencia formales de la calcopirita [129]. En muestras naturales, la probabilidad de encontrar una mezcla de ambos estados es considerable y dependerá de las características particulares de la zona geográfica desde donde se extrajo y de las condiciones naturales en las cuales se formó el mineral [130].

Como se mencionó anteriormente, el mecanismo aceptado para la reacción de Fenton clásica señala que la descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  puede ser catalizada por los iones de Fe(II) o Cu(I) [131, 132]. Una variación importante de este proceso corresponde a la reacción de Fenton-like, la cual emplea iones de Fe(III) como catalizador, en un proceso comparativamente más lento que la reacción clásica, pero con rendimientos semejantes. En condiciones ácidas, el reactivo de Fenton Fe(II)/ $\text{H}_2\text{O}_2$  convierte rápidamente el peróxido en una cantidad estequiométrica de radical hidroxilo ( $\text{HO}^\bullet$ ), a diferencia del proceso con Fe(III) (Ecuaciones 50 y 51) [133].



Considerando entonces que la muestra natural de calcopirita puede tener los dos estados de oxidación posibles, la reacción Fenton inducida podría ser conducido por un mecanismo general mixto.

Para los estados de oxidación  $\text{Cu}^{(+)}\text{Fe}^{(+3)}\text{S}_2^{(-2)}$  en la calcopirita, el proceso global correspondería a una reacción Fenton clásica de Cu(I) con  $\text{H}_2\text{O}_2$ , junto con un mecanismo Fenton-like de Fe(III) con  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Por otro lado, para los estados de oxidación  $\text{Cu}^{(+2)}\text{Fe}^{(+2)}\text{S}_2^{(-2)}$  de la calcopirita, el proceso global sería catalizado por la oxidación del Fe(II) o Cu(II), en cuyo caso, el hierro lixiviado se incrementaría apreciablemente (Figura 4.16.) [134]. En estas condiciones, la disolución de la calcopirita promovería la formación superficial de Fe(III)-O-OH sobre una capa mineral rica en cobre directamente relacionada con la producción de jarosita  $[\text{Fe}^{3+}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2]^+$  y sulfato de Cu(II) y Fe(III) [112].

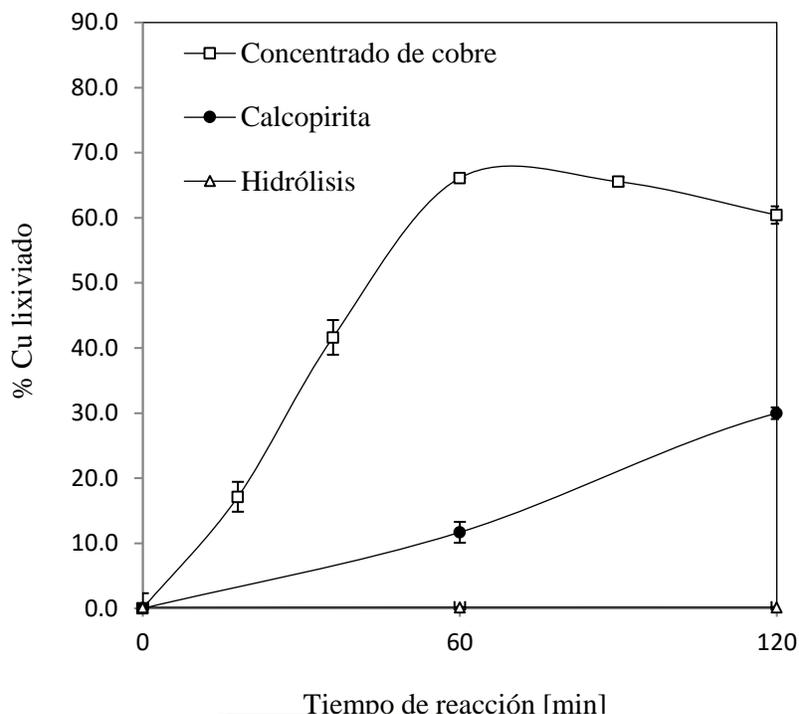


**Figura 4.16.** Lixiviación de hierro desde calcopirita, mediante reacción de Fenton. Calcopirita  $0,1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$   $0,01 \text{ g L}^{-1}$ , pH 3,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  y 1 atm. Fuente: elaboración propia.

#### 4.6. Evaluación de la reacción de Fenton en concentrado de cobre

En una muestra real de composición compleja como los concentrados de cobre, la reacción de Fenton también promueve efectivamente la lixiviación de cobre y otros metales (Figura 4.17.). No obstante, a diferencia de una muestra de mineral pura como la calcopirita, la calcosita o la covelita, el cobre lixiviado desde el concentrado fue comparativamente más alto que el logrado en el sulfuro natural desde el comienzo del proceso, incluso bajo las mismas condiciones de reacción. Esta diferencia puede ser explicada por la compleja composición química y mineralógica que posee un concentrado. La Tabla 4.1. señala que un concentrado de cobre típico proveniente de Chile, contiene mayoritariamente calcopirita (68,80 %  $\text{CuFeS}_2$ ) y pirita (15,20 %  $\text{FeS}_2$ ) mineral, asociada a otras especies de menor importancia industrial.

Las investigaciones realizadas en el campo de la hidrometalurgia del cobre señalan que cuando dos minerales sulfurados, que poseen diferentes potenciales de reposo, entran en contacto en un medio ácido, el sistema constituido se comporta como un par galvánico [135 - 137]. En estas condiciones, la especie mineral que posee el potencial de reposo más bajo actuará como un ánodo (calcopirita 0,560 V/EEH), mientras que la especie con mayor potencial de reposo se comportará como un cátodo (pirita 0,660 V/EEH), protegiéndose galvánicamente y favoreciendo la oxidación anódica [138]. Precisamente, en el concentrado de cobre, la presencia de pirita aumentaría la velocidad de disolución de la calcopirita como consecuencia de la interacción galvánica calcopirita-pirita (Figura 4.17.) [112].



**Figura 4.17.** Lixiviación de cobre mediante reacción de Fenton en concentrado de cobre. Concentrado de cobre  $0,1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$   $0,01 \text{ g L}^{-1}$ , pH 3,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  y 1 atm. Fuente: elaboración propia.

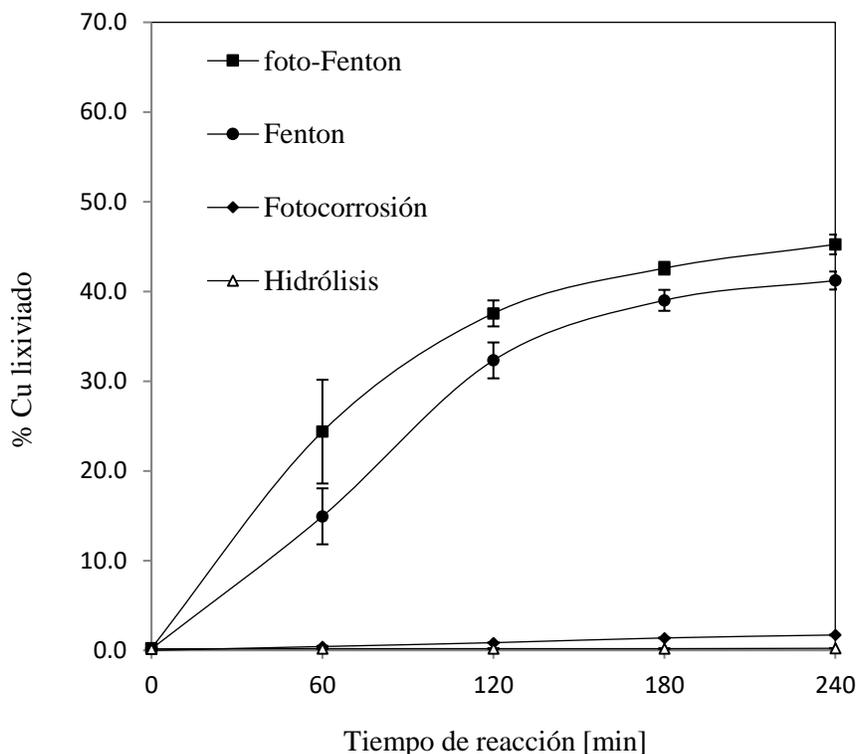
Para estos procesos, el conocimiento detallado del comportamiento cinético de las diversas especies transitorias formadas sigue siendo limitado. El mecanismo asociado es complejo e involucra reacciones de transferencia electrónica de múltiples etapas entre defectos superficiales y especies adsorbidas ( $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ ), iones metálicos ( $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Cu(I)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ),  $\text{H}_2\text{O}_2$ , especies reactivas de oxígeno y especies inorgánicas de azufre ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ), entre otras [48]. Sin embargo, los resultados obtenidos en este trabajo demuestran que efectivamente la inducción controlada de la reacción de Fenton promueve la lixiviación de cobre y otros metales desde sulfuros de cobre (Figura 4.15.) y concentrados de cobre (Figura 4.17.).

#### 4.7. Evaluación de la reacción foto-Fenton en sulfuros de cobre

Una forma de descomponer los diversos compuestos de Fe(III) que actúan como desacelerantes de la reacción de Fenton clásica, y que además, en procesos heterogéneos como la lixiviación de la calcopirita, constituirían conjuntamente al fenómeno de pasivación superficial del sólido [139, 140], los investigadores proponen la incorporación de radiación UV-Vis para inducir la fotólisis de los hidroxil-complejos de hierro formados y mejorar el rendimiento de la reacción [141].

La reacción de Fenton en presencia de radiación UV-Vis demostró ser igualmente efectiva en la lixiviación de cobre, alcanzando valores cercanos al 45 % del cobre original, lo cual es cerca de un 5 % más eficiente que el proceso Fenton convencional y 26 veces mejor que la fotocorrosión inducida. Las diferencias observadas fueron significativas desde los 120 minutos de reacción. En este último caso, la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> autogenerado es comparativamente más baja y no suficiente para que la reacción sea conducida por un mecanismo tipo Fenton (Figura 4.18.) [142]. El incremento observado en la lixiviación de cobre mediante reacción de Fenton en presencia de radiación UV-Vis, se puede atribuir a la generación adicional de radicales hidroxilo HO• como consecuencia de la descomposición fotolítica de los hidroxil-complejos de cobre (Cu<sup>n+</sup>(OH)) o de hierro (Fe<sup>+2</sup>(OH)) los generados en el proceso (Ecuaciones 52 y 53) [143 - 145].

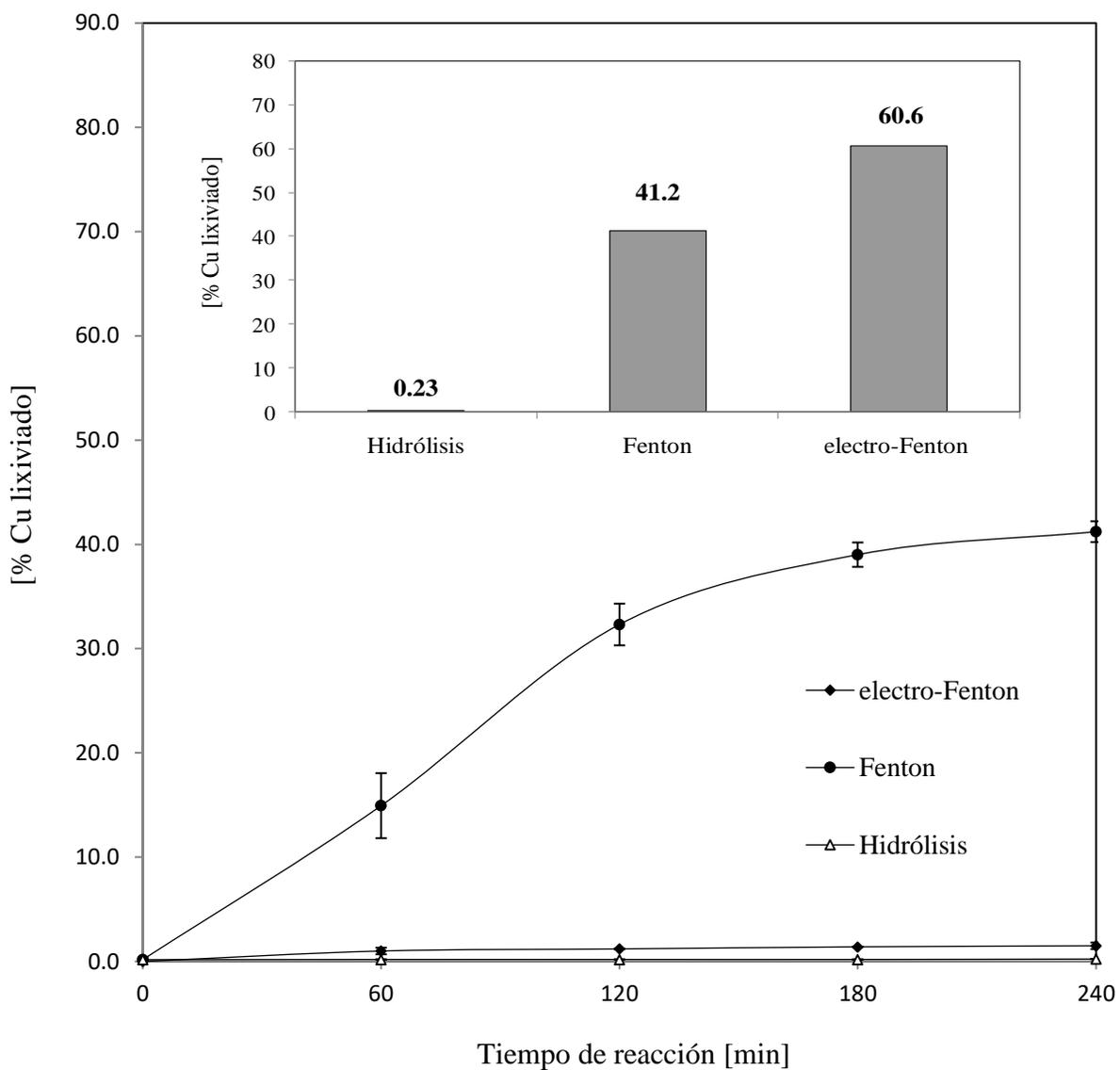




**Figura 4.18.** Lixiviación de cobre desde calcopirita, mediante reacción de Fenton, foto-Fenton, fotocorrosión y fotocorrosión con  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Calcopirita  $0,1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$   $0,01 \text{ g L}^{-1}$ , pH 3,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , 1 atm. Radiación solar simulada. Fuente: elaboración propia.

#### 4.8. Evaluación de la reacción electro-Fenton en sulfuros de cobre

Como se mencionó anteriormente, las principales ventajas de los sistemas electroasistidos son la producción in-situ de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y la regeneración del  $\text{Fe(II)}$  en el cátodo, lo cual incrementa el rendimiento global del proceso. Sin embargo, los resultados obtenidos al aplicar el proceso de electro-Fenton en la lixiviación de cobre muestran que, aparentemente, sólo se obtienen rendimientos levemente mayores que la hidrólisis a pH 3 (Figuras 4.19. y 4.20.).



**Figura 4.19.** Electro-Fenton aplicado en la lixiviación de cobre desde calcopirita. Calcopirita  $0,1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$   $0,01 \text{ g L}^{-1}$ , pH 3,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  y 1 atm. Condiciones electroquímicas en Metodología 3.3. Inseto: % Cu total lixiviado o depositado en cátodo a 4h de reacción. corrección sacar barra 1.5 electro-Fenton. Fuente: elaboración propia. Fuente: elaboración propia.

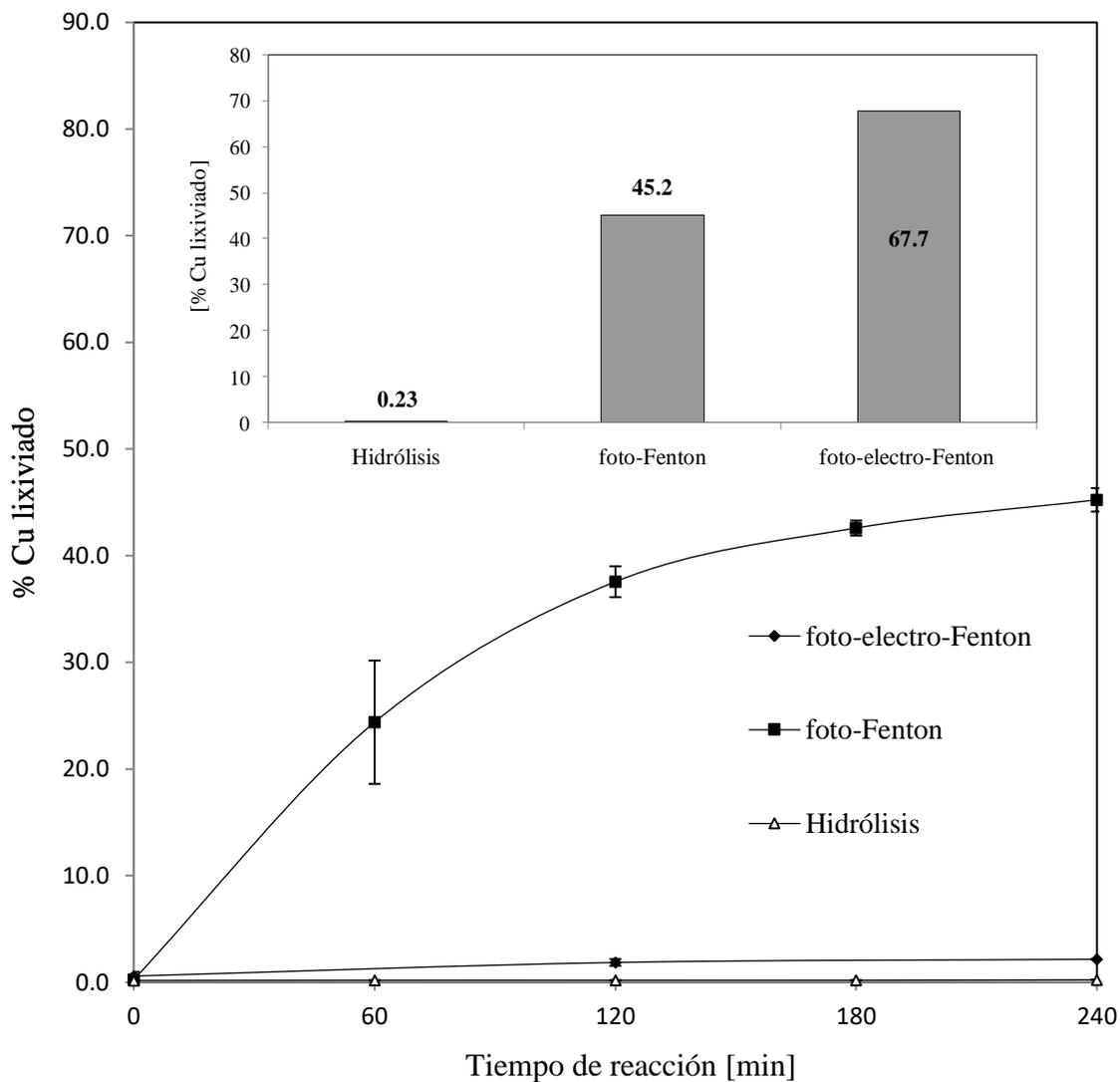
Una explicación para estos resultados es que bajo estas condiciones de reacción, se promovería la electro-depositación de cobre en el cátodo junto con la creación de diversas especies inorgánicas intermedias de hierro y cobre [27, 146 - 147].

En efecto, el mecanismo asociado involucraría también la formación de óxidos intermedios, tales como el  $\text{Cu}_2\text{O}$ , altamente inestable frente a la fotocorrosión, que favorecerían la depositación y co-depositación de  $\text{Cu}^0$  (Ecuación 54) [148 - 150].



El análisis químico elemental de los electrodos de carbono confirmó que efectivamente el cobre se encuentra presente en la su superficie del cátodo. La concentración total de cobre, incluyendo el cobre disuelto (1,5 %) y el presente en el electrodo de carbono (59,1 %), fue cercana al 60,6 % del cobre total (Figura 4.19.).

El mismo comportamiento se observó en el proceso foto-electro-Fenton, alcanzando porcentajes de lixiviación levemente superiores (67,7 % de cobre lixiviado), producto de la interacción sinérgica de la radiación UV-Vis con el sistema Fenton electro-asistido (Figura 4.20.).



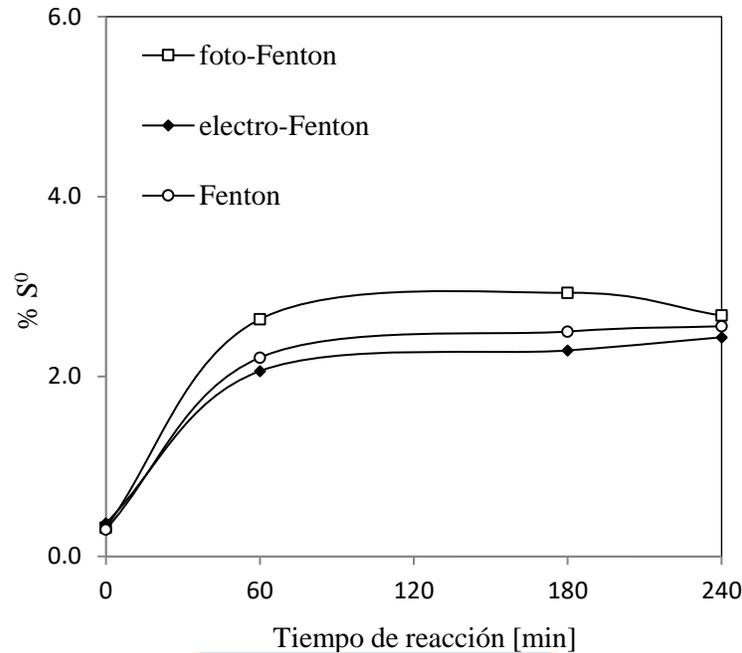
**Figura 4.20.** Foto-electro-Fenton aplicado en la lixiviación de cobre desde calcopirita. Calcopirita  $0,1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$   $0,01 \text{ g L}^{-1}$ , pH 3,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  y 1 atm. Radiación solar simulada. Condiciones electroquímicas en Metodología 3.3. Inseto: % Cu total lixiviado o depositado en cátodo a 4h de reacción. Fuente: elaboración propia.

#### 4.9. Determinación de productos de reacción

El mecanismo involucrado en la descomposición oxidativa de minerales sulfurados es un proceso electroquímico complejo. Sin embargo, las investigaciones previas coinciden en la participación de especies intermediarias características de estos procesos, tales como el  $\text{H}_2\text{O}_2$ , los radicales libres  $\text{S}^\cdot$ ,  $\text{SO}_2^\cdot$ ,  $\text{HO}^\cdot$ , que promueven la descomposición del mineral y la consecuente lixiviación de los metales [151, 152].

La participación de radicales hidroxilo en los procesos fotocatalíticos se corroboró mediante la incorporación de isopropanol (radical scavenger), el cual actúa atrapando los radicales generados, inhibiendo el proceso (Figura 4.8.). Por otro lado, no fue posible detectar la presencia de  $\text{HO}^\cdot$  en reacción de Fenton y sus variantes, utilizando EPR, debido a la complejidad de las muestras y la baja estabilidad de los aductos formados [153]. Sin embargo, la literatura señala que en ambos procesos, fotocorrosión y Fenton, son mediados por radicales.

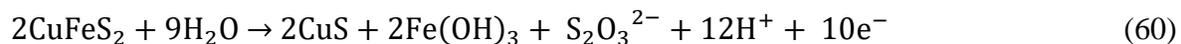
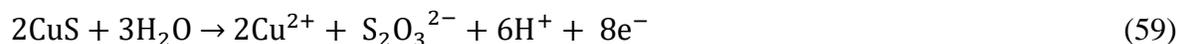
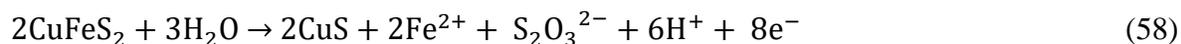
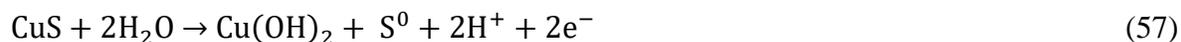
Se ha reportado que los productos principales de la degradación oxidativa de los sulfuros son especies derivadas de azufre ( $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{S}^0$ ), junto con hidróxidos metálicos, jarosita y los iones metálicos disueltos [154]. Los resultados obtenidos al analizar los productos en las fases sólida y acuosa de la lixiviación de cobre por acción de los PAOs, revelan que efectivamente se obtiene una mezcla diversa de productos en la que aparentemente no existiría una especie química predominante. En efecto, las concentraciones de  $\text{S}^0$  y el  $\text{SO}_4^{2-}$  detectadas para los procesos fotocatalíticos no superaron el 1,6 % del contenido total de azufre. De igual manera, en los procesos Fenton inducidos, donde el azufre elemental ( $\text{S}^0$ ) medido después del tratamiento no superó el 3 % del contenido inicial (Figura 4.21.), mientras que el  $\text{SO}_4^{2-}$ , se mantuvo por debajo del 5,0 % en las mismas condiciones de reacción.



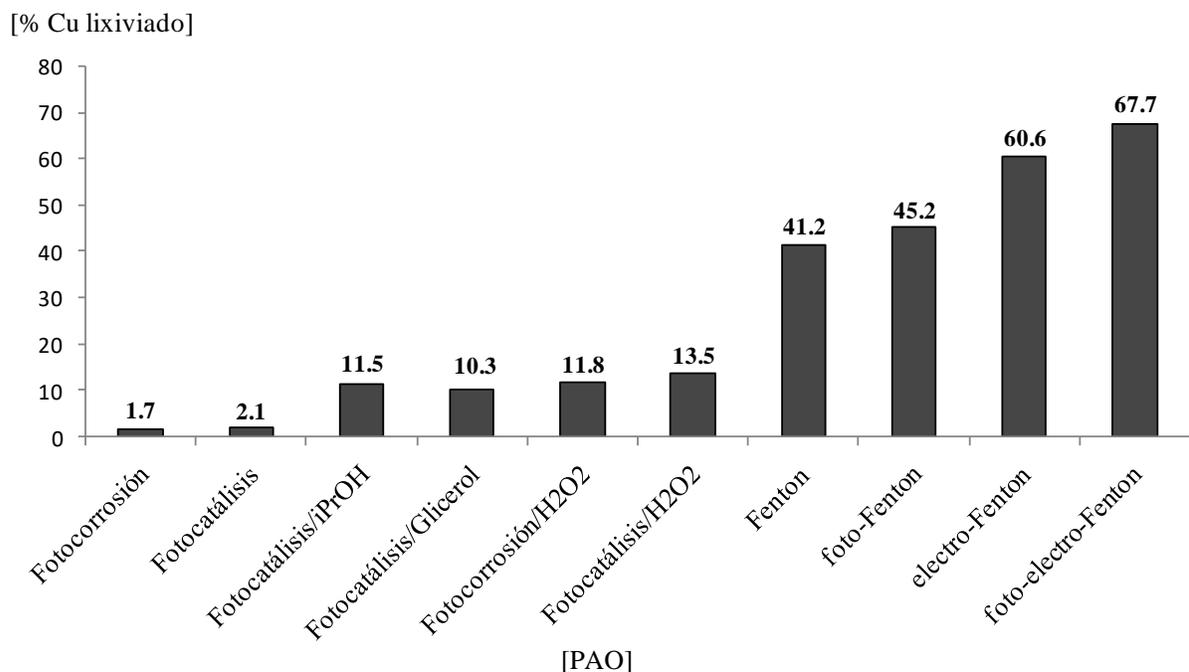
**Figura 4.21.** Análisis de S<sup>0</sup> en la lixiviación de cobre empleando procesos Fenton inducidos en calcopirita. Calcopirita 0,1 g L<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,01 g L<sup>-1</sup>, pH 3, 25 °C y 1 atm. Radiación solar simulada. Condiciones electroquímicas en Metodología 3.3. Fuente: elaboración propia.

Los bajos porcentajes obtenidos de estas especies se explican considerando que el mecanismo de lixiviación de los sulfuros metálicos involucra una secuencia compleja de etapas que da origen a diversas especies químicas. En efecto, la literatura señala que en medio ácido la descomposición oxidativa de la calcopirita promovería la formación de CuS, S<sup>0</sup> e hidróxido de cobre (Ecuaciones 55 - 57). Además, a potenciales más elevados (reacción de Fenton inducida), se favorecería la generación de especies hidrofílicas, tales como, el S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, junto con los hidróxidos metálicos respectivos (Ecuaciones 58 - 61) [155, 156].





Considerando que los mecanismos asociados a la descomposición oxidativa de sulfuros metálicos son complejos y no están completamente establecidos, resulta necesario continuar estudiando estos procesos para caracterizar la totalidad de las especies químicas involucradas en los mecanismo de lixiviación de cobre mediante PAOs. No obstante, los resultados obtenidos son prometedores y permiten corroborar las hipótesis propuestas en este trabajo.



**Figura 4.22.** Comparación de los porcentajes de Cu lixiviado obtenido mediante los PAOs estudiados desde calcopirita. Fuente: elaboración propia.

La Figura 4.22. compara los % de Cu lixiviado desde calcopirita, empleando los diferentes PAOs asistidos con luz solar (artificial y natural), demostrando que los PAOs ofrecen una forma alternativa de lixiviar cobre y otros metales de interés desde sulfuros metálicos, alcanzando porcentajes cercanos al 3% de cobre lixiviado, para la fotocatalisis heterogénea, y 40% para la reacción de foto-Fenton, en sólo 4 horas de tratamiento.



## CONCLUSIONES

1. Los sulfuros metálicos constituyentes de un concentrado: calcopirita, calcosina y covelina, tienen propiedades semiconductoras y poseen band gap menores que 3,0 eV, por lo que pueden ser activados mediante radiación del espectro UV-Vis. Las diferencias apreciadas en la magnitud de los band gap de las muestras naturales con respecto a los valores reportados en la literatura podrían ser atribuidos a imperfecciones en la red cristalina, formación de cristales no estequiométricos, impurezas y defectos de valencia mixta.
2. La lixiviación de cobre desde sulfuros metálicos por efecto de la hidrólisis ácida ( $\text{pH} < 3$ ) y en ausencia de radiación aumenta lentamente debido a la baja solubilidad de los sulfuros en medio acuoso. Sin embargo, en presencia de luz visible, la lixiviación de cobre se incrementa notoriamente, confirmando que la radiación UV-Vis ejerce un efecto positivo en la liberación de cobre. En efecto, la luz solar (natural y simulada) suministrada al sistema, promueve la fotocorrosión de los sulfuros semiconductores, generando la lixiviación de cobre y otros metales. Además, la adición de un fotocatalizador convencional ( $\text{TiO}_2$ ), incrementa aún más el porcentaje de cobre lixiviado, sugiriendo que el fotocatalizador tendría un efecto sinérgico en la foto-oxidación de los sulfuros metálicos.
3. La variable de mayor incidencia en la lixiviación de cobre mediante procesos fotocatalíticos es el pH del medio de reacción. Las condiciones más favorables para estos procesos se encuentran a pH ácidos ( $\text{pH} < 3$ ), ya que en esa zona los iones metálicos (Cu, Fe, entre otros) se encuentran disponibles en medio acuoso.

4. La diferencia de la velocidad de lixiviación de cobre entre calcopirita y covelina podría ser explicada ya que en CuS la reacción ocurre mediante un mecanismo directo de un solo paso, mientras que la disolución de CuFeS<sub>2</sub> sucede en dos etapas consecutivas e involucra la formación de CuS superficial que disminuye la disponibilidad de cobre disuelto. Esto explica la diferencia observada en los porcentajes de lixiviación para ambos metales, bajo las mismas condiciones de reacción.
5. La incorporación de reactivos de sacrificio (isopropanol) en la lixiviación de cobre mediante fotocatalisis con TiO<sub>2</sub>, inhibe la reacción, sugiriendo que la lixiviación está mediada efectivamente por radicales hidroxilo. Sin embargo, en la fotocorrosión inducida (sin TiO<sub>2</sub>), la adición de alcoholes simples en medio ácido, favorece la lixiviación de los metales, sugiriendo que las especies pasivantes se disuelven en este solvente.
6. En los procesos de fotocorrosión asistidos con peróxido, el hierro disuelto junto con el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> incorporado, promueve las reacciones de Fenton y foto-Fenton generando radicales libres que aceleran la oxidación del sulfuro metálico. El H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> puede actuar como aceptor de electrones en la banda de conducción del sulfuro, aumentando la tasa de fotocorrosión.
7. En la reacción de Fenton aplicada en la lixiviación de cobre desde sulfuros metálicos, la incorporación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> según requerimientos estequiométricos, es un parámetro determinante en el rendimiento del proceso. Una cantidad inicial excesiva reduce drásticamente el rendimiento de la lixiviación. De igual manera, un adecuado control experimental del pH del medio, favorece la reacción de Fenton inducida, incrementando el porcentaje de cobre lixiviado. En estas reacciones no es necesaria la incorporación adicional de iones metálicos (Cu o Fe) al sistema, ya el proceso se "*auto-cataliza*" con las especies metálicas que se van liberando en la disolución.

8. En un concentrado de cobre, la reacción de Fenton también promueve efectivamente la lixiviación de cobre y otros metales. No obstante, a diferencia de una muestra mineral pura, en este caso, el porcentaje de cobre lixiviado es significativamente mayor. Esto se debería a que en un concentrado, la presencia de pirita aumenta la velocidad de disolución de la calcopirita, componente mayoritario del concentrado, como consecuencia de la interacción galvánica entre ambos, favoreciendo la oxidación anódica de la calcopirita.
9. La incorporación de radiación UV-Vis (natural y simulada) a los procesos Fenton aplicados en la lixiviación de cobre, promueve igualmente la lixiviación de cobre y otros metales, siendo en promedio, cerca de un 5 % más eficiente que el proceso Fenton convencional y 26 veces mejor que la fotocorrosión inducida. La radiación suministrada al sistema, promueve la generación adicional de radicales hidroxilo  $\bullet\text{OH}$  como consecuencia de la descomposición fotolítica de los hidroxicomplejos de hierro y cobre creados.
10. La descomposición oxidativa de los sulfuros metálicos, tanto por reacciones fotocatalíticas, como por procesos Fenton, genera una diversidad de compuestos intermediarios y productos finales, no pudiéndose diferenciar una especie química predominante. Se requieren estudios posteriores para determinar los productos de reacción.
11. Los resultados obtenidos demuestran que efectivamente la luz solar natural permite inducir la lixiviación de cobre y otros metales desde sulfuros minerales, ya sea mediante, reacción fotocatalítica o reacción de Fenton, ofreciendo una vía alternativa de foto-lixiviar cobre usando energía solar.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Boldish S.I., White W.B., Optical band gaps of selected ternary sulfide minerals, *Am. Mineral.* 83 (1998) 865-871.
2. Harrington A.D., Smirnov A., Tsirka S.E., Schoonen M.A., Metal-sulfide mineral ores, Fenton chemistry and disease--particle induced inflammatory stress response in lung cells. *Int. J. Hyg. Environ. Health.* 218 (2015) 19-27.
3. Ballester A., Verdeja L.F., Sancho J., *Metalúrgica extractiva Volumen I: Fundamentos.* Editorial Síntesis S.A. 2014.
4. Watling H.R., The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides - A review. *Hydrometallurgy* 84 (2006) 81-108.
5. Bartos P.J., SX-EW copper and the technology cycle. *Resour. Policy.* 28 (2002) 85-94.
6. Inoue Y., Kishita Y., Fukushige S., Kobayashi H., Resource Risks of Copper in Sustainability Scenario. Proceedings of EcoDesign 2011 International Symposium.
7. Calvo B., González del Tánago y del Río J., Minas y minerales de Iberoamérica. Instituto Tecnológico GeoMinero de España, 1992.
8. Van Arsdale G.D., Hidrometalurgia de metales comunes. Unión Tipográfica Editorial Hispano Americana, 1965.
9. Hawker W., Vaughan J., Jak E., Hayes P.C., The Synergistic Copper Process concept. Mineral processing and extractive metallurgy, 2017.
10. Dimitrijevic M., Kostov A., Tasic V., Milosevic N., Influence of pyrometallurgical copper production on the environment. *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 892-899.
11. Kulczycka J., Lelek Ł., Lewandowska A., Wirth H., Bergesen J.D., Environmental Impacts of Energy-Efficient Pyrometallurgical Copper Smelting Technologies. *J. Ind. Ecol.* 20 (2015) 304-316.

12. Cornejo L., Martín-Pomares L., Alarcon D., Blanco J., Polo J., A through analysis of solar irradiation measurements in the region of Arica Parinacota, Chile, *Renew. Energ.* 112 (2017) 197-208.
13. Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R., Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Cat. Today* 53 (1999) 51-59.
14. Litter M.I., Heterogeneous photocatalysis Transition metal ions in photocatalytic systems. *Appl. Catal. B* 23 (1999) 89-114.
15. Armstrong D.A., Huie R.E., Lyman S., Koppenol W.H., Merényi G., Neta P., Stanbury D.M., Steenken S., Wardman P., Standard electrode potentials involving radicals in aqueous solution: inorganic radicals. *BioInorg. React. Mech.* 9 (2013) 59-61.
16. Neyens E., Baeyens J., A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *J. Hazard. Mater.* 98 (2003) 33-50.
17. Umar M., Aziz H.A., Yusoff M., Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate. *Waste. Manag.* 30 (2010) 2113-2121.
18. Lopez A., Pagano M., Volpe A., Di Pinto A., Fenton's pretreatment of mature landfill leachate. *Chemosphere* 54 (2004) 1000-1005.
19. Boldish S.I., White W.B., Optical band gaps of selected ternary sulfide minerals, *Am. Mineral.* 83 (1998) 865-871.
20. Cardona M., Fundamental reflectivity spectrum of semiconductors with zinc-blend structure. *J. Appl. Phys.* 32 (1961) 2151-2155.
21. Dovgii Y.O., Bilen'kii B.F., Investigation of the fundamental absorption edges of a-HgS single crystals. *Sov. Phys. Solid State* 8 (1966) 1280-1282.
22. Brafman O., Steinberger I. T., Optical Band Gap and Birefringence of ZnS Polytypes. *Phys. Rev.* 143 (1966) 501-505.
23. Crundwell F.K., The Influence of the Electronic Structure of Solids on the Anodic Dissolution and Leaching of Semiconducting Sulphide Minerals. *Hydrometallurgy*, 21 (1988) 155-190.

24. Gerischer H., Mindt W., The mechanisms of the decomposition of semiconductors by electrochemical oxidation and reduction. *Electrochim. Acta* 13 (1968) 1329-1341.
25. Swetha S., Santhosh S.M., G.R. Balakrishna, Synthesis and comparative study of nano-TiO<sub>2</sub> over Degussa P-25 in disinfection of water. *Photochem. Photobiol.* 86 (2010) 628-32.
26. Huang C.P., Dong C., Tang Z., Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Manag.* 13 (1993) 361-377.
27. Litter M., Heterogeneous photocatalysis Transition metal ions in photocatalytic systems, Review. *Appl. Catal. B* 23 (1999) 89-114.
28. Schneider J., Matsuoka M., Takeuchi M., Zhang J., Horiuchi Y., Anpo M., Bahnemann D.W., Understanding TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Mechanisms and Materials. *Chem. Rev.* 19 (2014) 9919-9986.
29. Li X., Chen C., Zhao J., Mechanism of Photodecomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub> Surfaces under Visible Light Irradiation. *Langmuir* 13 (2001) 4118-4122.
30. Romanias M.N., El Zein A., Bedjanian Y., Heterogeneous Interaction of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> with TiO<sub>2</sub> Surface under Dark and UV Light Irradiation Conditions. *J. Phys. Chem. A* 31 (2012) 8191-8200.
31. Raubach C., De Santana Y., Ferrer M., Buzolin P., Sambrano J., Longo E., Photocatalytic activity of semiconductor sulfide heterostructures. *Dalton Transactions* 42 (2013) 11111-11116.
32. Kamat P., Photochemistry on Nonreactive and Reactive (Semiconductor) Surfaces. *Chem. Review.* 93 (1993) 207-300.
33. Matsumoto H., Sakata T., Mori H., Yoneyama H., Preparation of Monodisperse CdS Nanocrystals by Size Selective Photocorrosion. *J. Phys. Chem. A* 100 (1996) 13781-13785.
34. Janackovi M., Gvozdenovi M., Jugovi B., Grgur B., The improved photooxidation stability of the SILAR deposited copper sulfide on polypyrrole, *Synthetic Met.* 203(2015) 37-43.

35. Luminita A., Luminita I., Photochemical synthesis of copper sulphide/titanium oxide photocatalyst, *J. Photoch. Photobio. A* 221 (2011) 30-37.
36. Awatani T., McQuillan A.J., Adsorbed Thiosulfate Intermediate of Cadmium Sulfide Aqueous Photocorrosion Detected and Characterized by in Situ Infrared Spectroscopy, *J. Phys. Chem. B* 102(1998) 4110-4113.
37. Davis A., Huang C.P., The photocatalytic oxidation of sulfur-containing organic compounds using cadmium sulfide and the effect on CdS photocorrosion, *Water Res.* 25 (1991) 1273-1278.
38. Meissner D., Memming R., Photocorrosion of Cadmium Sulfide: Analysis by Photoelectron Spectroscopy, *Appl. Surf. Sci.* 27 (1987) 423-436.
39. Meissner D., Benndorf C., Memming R., Photoelectrochemistry of Cadmium Sulfide. 1. Reanalysis of Photocorrosion and Flat-Band Potential, *J. Phys. Chem. A* 92 (1988) 3476-3483.
40. Fermín D.J., Ponomarev E.A., Peter L.M., A kinetic study of CdS photocorrosion by intensity modulated photocurrent and photoelectrochemical impedance spectroscopy, *J. Electroanal. Chem.* 473 (1999) 192-203.
41. Alpers C.N., Blowes D.W., Environmental geochemistry of sulfide oxidation. American Chemical Society Symposium 1994.
42. Seeger B., *Constantes de reacciones en solución acuosa*. El Sur Impresores, Edición 2007.
43. Johnson D.B., Hallberg K.B., Acid mine drainage remediation options: a review. *Sci. Total Environ.* 338 (2005) 3-14.
44. Silva L.F.O., Querol X., da Boita K.M., Fdez-Ortiz de Vallejuelo S., Madariagac J.M., Brazilian coal mining residues and sulphide oxidation by Fenton's reaction: An accelerated weathering procedure to evaluate possible environmental impact. *J. Hazard. Materials* 186 (2011) 516-525.
45. Rimstidt J. D., Vaughan D.J., Pyrite oxidation: A state-of-the-art assessment of the reaction mechanism. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67 (2003) 873-880.
46. Schoonen M.A., Harrington A.D., Laffers R., Strongin D.R., Role of hydrogen peroxide and hydroxyl radical in pyrite oxidation by molecular oxygen. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74 (2010) 4971-4987.

47. Brown A.D., Jurinak J.J, Mechanism of pyrite oxidation in aqueous mixtures. *J. Environ. Qual.* 18 (1989) 545-550.
48. Gil-Lozano C., Davila A. F., Losa-Adams E., Fairén A.G., Gago-Duport L., Quantifying Fenton reaction pathways driven by self-generated H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on pyrite surfaces. *Scientific Reports* 7 (2017) Article number: 43703.
49. Silva L.F.O., Querol X., da Boita K.M., Fdez-Ortiz de Vallejuelo S., Madariagac J.M., Brazilian coal mining residues and sulphide oxidation by Fenton's reaction: An accelerated weathering procedure to evaluate possible environmental impact. *J. Hazard. Materials* 186 (2011) 516-525.
50. Salgado P., Melin V., Contreras D., Moreno Y., Mansilla H.D., Fenton reaction driven by iron ligands. *J. Chil. Chem. Soc.* 58 (2013). 2096-2101.
51. Pérez-Moya M., Mansilla H.D., Graells M., A practical parametrical characterization of the Fenton and the photo-Fenton sulfamethazine treatment using semi-empirical modeling. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 86 (2011) 826-831.
52. Wang S., A Comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater. *Dyes and Pigments* 76 (2008) 714-720.
53. Brillas E., Sirés I., Oturan M.A, Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. *Chem. Rev.* 109 (2009) 6570-6631.
54. Chong M.N., Bo Jin, Chow Christopher W.K., Saint C., Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water research* 44 (2010) 2997-3027.
55. Tributsch H., Rojas-Chapana J.A., Metal sulfide semiconductor electrochemical mechanisms induced by bacterial activity. *Electrochim. Acta* 45 (2000) 4705-4716.
56. Ruengsri S., Kaewkhao J., Limsuwan P., Optical Characterization of Soda Lime Borosilicate Glass Doped with TiO<sub>2</sub>. *Procedia Eng.* 32 (2012) 772-779.
57. Yepsen O., Contreras D., Santander P., Yáñez J., Mansilla H.D., Amarasiriwardena D., Photocatalytic degradation of thimerosal in human vaccine's residues and mercury speciation of degradation by-products. *Microchem. J.* 121 (2015) 41-47.

58. Atmaca E., Treatment of landfill leachate by using electro-Fenton method. *J. Hazard. Mater.* 163 (2009) 109-114.
59. Flox C., Ammar S., Arias C., Brillas E., Vargas-Zavala A.V., Abdelhedi R., Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of indigo carmine in acidic aqueous medium. *Appl. Catal. B* 67 (2006) 93-104.
60. Almomani F., Baranova E.A., Electro-oxidation of two reactive azo dyes on boron doped diamond electrode. *Water Sci Technol.* 66 (2012) 465-71.
61. Cañizares P., Paz R., Sáez C., Rodrigo M.A., Electrochemical oxidation of alcohols and carboxylic acids with diamond anodes: A comparison with other advanced oxidation processes. *Electrochim. Acta* 53 (2008) 2144-2153.
62. Šinkovičová M., Igaz D., Kondrlová E., Jarošová M., Soil Particle Size Analysis by Laser Diffractometry: Result Comparison with Pipette Method. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 245 (2017).
63. Balabanoff L., Análisis de minerales y productos industriales no metálicos. Editorial de la Universidad de Concepción, 1984.
64. Analytical Methods for Atomic absorption spectroscopy PERKIN ELMER, first edition. The PerkinElmer Inc., 1996.
65. Grammatikopoulos T., Mercer W., Gunning C., Mineralogical characterisation using QEMSCAN of the Nechalacho heavy rare earth metal deposit, Northwest Territories, Canada. *Can. Metall. Q.* 52 (2013) 265-277.
66. Wood R., Strens G., Diffuse reflectance spectra and optical properties of some sulphides and related minerals. *Mineral. Mag.* 43 (1979) 509-518.
67. Almeida M., Erthal R., Padua E., Silveira L., Escalera L., Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*, 76 (2008) 965-977.
68. Khataee A., Kasiri M., Alidokht L., Application of response surface methodology in the optimization of photocatalytic removal of environmental pollutants using nanocatalysts. *Environ. Technol.* 32 (2011) 1669-1684.
69. McGuire M., Banfield J., Hamers R., Quantitative determination of elemental sulfur at the arsenopyrite surface after oxidation by ferric iron: mechanistic implications. *Geochem. Trans.* 2 (2001) 25-29.

70. Tabatabai M.A., A Rapid Method for Determination of Sulfate in Water Samples. *Environ. Lett.* 3 (1974) 237-243.
71. Welcher F.J. (Ed.), *Standard Methods of Chemical Analysis Vol. 2, Part B.* 6th edn. Krieger, New York, 1975.
72. Chandra A.P., Gerson A.R., The mechanisms of pyrite oxidation and leaching: A fundamental perspective. *Surf. Sci. Rep.* 65,(2010) 293-315.
73. Flores R.G., Andersen S.L., Maia L.K., José H.J., Moreira R de F., Recovery of iron oxides from acid mine drainage and their application as adsorbent or catalyst. *J. Environ. Manage.* 111 (2012) 53-60.
74. Borda M.J., Elsetinow A.R., Strongin D.R., Schoonen M.A., A mechanism for the production of hydroxyl radical at surface defect sites on pyrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67 (2003) 935-939.
75. Finkelstein E., Rosen G.M., Rauckman E.J., Spin Trapping. Kinetics of the Reaction of Superoxide and Hydroxyl Radicals with Nitrones. *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4994-4999.
76. Ambrus J., *Geology of the El Abra porphyry copper deposit, Chile.* *Econ. Geol.* 72 (1977) 1062-1085.
77. Watanabe Y., Hedenquist J.W., *Mineralogic and Stable Isotope Zonation at the Surface over the El Salvador Porphyry Copper Deposit, Chile.* *Econ. Geol.* 96 (2001) 1775-1797.
78. Gustafson L.B., Hunt J.P., The porphyry copper deposit at El Salvador, Chile. *Econ. Geol.* 70 (1975) 857-912.
79. Dold B., Fontboté L., Element cycling and secondary mineralogy in porphyry copper tailings as a function of climate, primary mineralogy, and mineral processing. *J. Geochem. Explor.* 74 (2001) 3-55.
80. Smuda J., Dold B., Spangenberg J.E., Friesed K., Kobek M.R., Busto C.A., Pfeifer H.R., Element cycling during the transition from alkaline to acidic environment in an active porphyry copper tailings impoundment, Chuquicamata, Chile. *J. Geochem. Explor.* 140 (2014) 23-40.

81. Lindsay M., Moncur M.C., Bain J.G., Jambor J.L., Ptacek C.J., Blowes D.W., Geochemical and mineralogical aspects of sulfide mine tailings. *Appl. Geochem.* 57 (2015) 157-177.
82. Garg P., Kumar S., Choudhuri I., Mahata A., Pathak B., Hexagonal Planar CdS Monolayer Sheet for Visible Light Photocatalysis, *J. Phys. Chem. C.* 120 (2016) 7052-7060.
83. Joy M., Peer Mohamed A., Warriar K.G.K., Hareesh U.S., Visible-light-driven photocatalytic properties of binary MoS<sub>2</sub>/ZnS heterostructured nanojunctions synthesized via one-step hydrothermal route, *New. J. Chem.* 11 (2017) 29-21.
84. An L., Zhou P., Yin J., Liu H., Chen H., Liu H., Du Y., Xi P., Phase Transformation Fabrication of a Cu<sub>2</sub>S Nanoplate as an Efficient Catalyst for Water Oxidation with Glycine, *Inorg. Chem.* 54 (2015) 3281-3289.
85. Wauters P.A., van de Water R., Litster J.D., Meesters G.M., Scarlett B., Growth and compaction behaviour of copper concentrate granules in a rotating drum. *Powder Technol.* 124 (2002) 230-237.
86. Klein K., Hurlbut Jr. C.S., *Manual de Mineralogía Vol. 2.* Editorial Reverté 1997.
87. Khabibullin I., Schmidt E.V., Matukhin V.L., Study of electronic and magnetic properties of the CuFeS<sub>2</sub> semiconductor compound in the temperature range 77–300 K. *Materials for Electronic Engineering* 43 (2009) 1650-1655.
88. Parreira P., Lavareda G., Valente J., Nunes F.T., Amaral A., Nunes de Carvalho C., Optoelectronic properties of transparent p-type semiconductor Cu<sub>x</sub>S thin films. *Phys. Status Solidi A* 7 (2010) 1652-1654.
89. Yuan K.D., Wu J.J., Liu M.L., Zhang L.L., Xu F.F., Chen L.D., Huang F.Q., Fabrication and microstructure of *p-type* transparent conducting CuS thin film and its application in dye-sensitized solar cell. *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 132106-1.
90. Kittel C., *Introducción a la física del estado sólido, 3ª edición.* Editorial Reverté, 1997.
91. Xu Y., Schoonen M., The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals, *Am. Mineral.* 85 (2000) 543-556.

92. Pal M., Mathews N.R., Sanchez-Mora E., Pal U., Paraguay-Delgado F., Mathew X., Synthesis of CuS nanoparticles by a wet chemical route and their photocatalytic activity, *J Nanopart. Res.* 17 (2015) 1-12.
93. Teranishi T., Sato K., Kondo K., Optical Properties of a Magnetic Semiconductor: Chalcopyrite  $\text{CuFeS}_2$ , I. Absorption Spectra of  $\text{CuFeS}_2$  and Fe-Doped  $\text{CuAlS}_2$  and  $\text{CuGaS}_2$ , *J. Phys. Soc. Jpn.* 36 (1974) 1618-1624.
94. Moeller T., *Química inorgánica*. Editorial Reverté, 1994.
95. Crundwell F.K., The Influence of the Electronic Structure of Solids on the Anodic Dissolution and Leaching of Semiconducting Sulphide Minerals, *Hydrometallurgy* 21 (1988) 155-190.
96. Crundwell F.K., Van Aswegen A., Bryson L.J., Biley C., Craig D., Marsicano V.D., Keartland J.M., The effect of visible light on the dissolution of natural chalcopyrite ( $\text{CuFeS}_2$ ) in sulphuric acid solutions. *Hydrometallurgy* 158 (2015) 119-131.
97. Gerischer H., Electrochemical behaviour of semiconductors under illumination. *J. Electrochem. Soc.* 113 (1966) 1174-1181.
98. Kurmaev E.Z., van Ek, J., Ederer D.L., Zhou L., Callcott T.A., Perera R.C.C., Cherkashenko V.M., Shamin S.N., Trofimova V.A., Bartkowski S., M., Neumann, Fujimori A., Moloshag V.P., Experimental and theoretical investigation of the electronic structure of transition metal sulphides:  $\text{CuS}$ ,  $\text{FeS}_2$  and  $\text{FeCuS}_2$ . *J. Phys. Condens. Matter* 10 (1998) 1687-1697.
99. Zaanen J., Sawatzky G.A., Allen J.W., Band gaps and electronic structure of transition-metal compounds. *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985) 418-421.
100. Alexiadis A., Mazzarino I., Design guidelines for fixed-bed photocatalytic reactors. *Chem. Eng. Process.* 44 (2005) 453-459.
101. Córdoba E.M., Muñoz J.A., Blázquez M.L., González F., Ballester A., Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part I: General aspects. *Hydrometallurgy* 93 (2008) 81-87.
102. Feng Y., Siow K.S., Teo W.K., Tan K.L., Hsieh A.K., Corrosion Mechanisms and Products of Copper in Aqueous Solutions at Various pH Values, *Corros. Sci.* 53(1997) 389-398.

103. Garrels M.R., Mineral species as functions of pH and oxidation-reduction potentials, with special reference to the zone of oxidation and secondary enrichment of sulphide ore deposits, *Geochim. Cosmochim. Acta* 5(1954)153-168.
104. Sato M., Oxidation of sulfide ore bodies, II. Oxidation mechanism of sulfide minerals at 25 °C. *Economic Geologic* 55 (1960) 1202-1231.
105. Olvera O.G., Rebolledo M., Asselin E., Atmospheric ferric sulfate leaching of chalcopyrite: Thermodynamics, kinetics and electrochemistry. *Hydrometallurgy* 165 (2016) 148-158.
106. Watling H.R., The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides - A review. *Hydrometallurgy* 84 (2006) 81-108.
107. Simic M., Neta P., Hayon E., Pulse Radiolysis Study of Alcohols in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem.* 11 (1969) 3794-3800.
108. Havlík T., *Hydrometallurgy Principles and applications*, Woohed Publishing Limited, England 2008.
109. Hu Y., Sun W., Wang D., *Electrochemistry of Flotation of Sulphide Minerals*. Editorial Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 2009.
110. Rao P.S., Hayon E., Redox Potentials of Free Radicals. I. Simple Organic Radicals. *Journal of the American Chemical Society* 96 (1974) 1287-1295.
111. Buckley A., Woods R., An X-ray photoelectron spectroscopic study of the oxidation of chalcopyrite, *Aust. J. Chem.* 37 (1984) 2403-2413.
112. Li Y., Kawashima N., Li J., Chandra A.P., Gerson A.R., A review of the structure, and fundamental mechanisms and kinetics of the leaching of chalcopyrite. *Adv. Colloid Interface Sci.* 197-198 (2013) 1-32.
113. Ruiz-Sánchez Á., Lapidus G.T., Study of chalcopyrite leaching from a copper concentrate with hydrogen peroxide in aqueous ethylene glycol media, *Hydrometallurgy* 169 (2017) 192-200.
114. Solis-Marcial O.J., Lapidus G.T., Chalcopyrite leaching in alcoholic acid media, *Hydrometallurgy* 147-148 (2014) 54-58.

115. Adebayo A.O., Ipinmoroti K.O., Ajayi O.O., Dissolution kinetics of chalcopyrite with hydrogen peroxide in sulphuric acid medium. *Chem. Biochem. Eng. Q.* 17 (2003) 213-218.
116. Antonijević M.M., Janković Z.D., Dimitrijević M.D., Kinetics of chalcopyrite dissolution by hydrogen peroxide in sulphuric acid. *Hydrometallurgy* 71 (2004) 329-334.
117. Borda M.J., Elsetinow A.R., Schoonen M.A., Strongin, Pyrite-Induced Hydrogen Peroxide Formation as a Driving Force in the Evolution of Photosynthetic Organisms on an Early Earth. *Astrobiology* 1 (2001) 283-288.
118. Alexiadis A., Baldi G., Mazzarino I., Modeling of a photocatalytic reactor with a fixed-bed supported catalyst, *Catal. Today* 66 (2001) 467-474.
119. Jaynes D.B., Rogowski A.S., Pionke H.B., Acid mine drainage from reclaimed coal strip mines. I. Model description, *Water Res. Res.* 20 (1984) 233-242.
120. Maezono T., Tokumura M., Sekine M., Kawase Y., Hydroxyl radical concentration profile in photo-Fenton oxidation process: Generation and consumption of hydroxyl radicals during the discoloration of azo-dye Orange II. *Chemosphere* 82 (2011) 1422-1430.
121. Monteagudo J.M., Durán A., Aguirre M., San Martín I., Photodegradation of Reactive Blue 4 solutions under ferrioxalate-assisted UV/solar photo-Fenton system with continuous addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and air injection. *Chem. Eng. J.* 162 (2010) 702-709.
122. Armstrong D.A., Huie R.E., Lyman S., Koppenol W.H., Merényi G., Neta P., Stanbury D.M., Steenken S., Wardman P., Standard electrode potentials involving radicals in aqueous solution: inorganic radicals. *BioInorg. React. Mech.* 9 (2013) 59-61.
123. Monteagudo J.M., Durán A., San Martín I., Aguirre M., Effect of continuous addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and air injection on ferrioxalate-assisted solar photo-Fenton degradation of Orange II. *Appl. Catal. B* 89 (2009) 510-518.
124. Bigham J.M., Influence of pH on mineral speciation in a bioreactor simulating acid mine drainage. *Appl. Geochem.* 11 (1996) 845-849.

125. Schrenk M.O., Edwards K.J., Goodman R.M., Hamers R.J., Banfield J.F., Distribution of *Thiobacillus ferrooxidans* and *Leptospirillum ferrooxidans*: Implications for Generation of Acid Mine Drainage. *Science* 279 (1998) 1419-1521.
126. Kaur J., Schoonen M.A., Non-linear hydroxyl radical formation rate in dispersions containing mixtures of pyrite and chalcopyrite particles. *Geochim. Cosmochim. Acta* 206 (2017) 364-378.
127. Sillitoe R.H., Porphyry Copper Systems. *Econ. Geol.* 105 (2010) 3-41.
128. Goh S.W., Buckley A.N., Lamb R.N., Rosenberg R.A., Moran D., The oxidation states of copper and iron in mineral sulfides, and the oxides formed on initial exposure of chalcopyrite and bornite to air. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70 (2006) 2210-2228.
129. Pearce C.I., Patrick R.A.D., Vaughan D.J., Electrical and Magnetic Properties of Sulfides. *Rev. Mineral. Geochem.* 61 (2006) 127-180.
130. Acres R.G., Harmer S.L., Beattie D.A., Synchrotron XPS, NEXAFS, and ToF-SIMS studies of solution exposed chalcopyrite and heterogeneous chalcopyrite with pyrite. *Miner. Eng.* 23 (2010) 928-936.
131. Kremer M.L., Mechanism of the Fenton reaction. Evidence for a new intermediate. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 3595-3605.
132. Gilbert B.C., Harrington G., Scrivens S., Silvester S., EPR Studies of Fenton-Type Reactions in Copper- Peroxide Systems. *Free Radicals in Biology and Environment* 27 (1997) 49-62.
133. Lee C., Sedlak D.L., A Novel Homogeneous Fenton-like System with Fe(III)-Phosphotungstate for Oxidation of Organic Compounds at Neutral pH Values. *J. Mol. Catal. A Chem.* 311 (2009) 1-6.
134. Duesterberg C.K., Mylon S.E., Waite T.D., pH Effects on Iron Catalyzed Oxidation using Fenton's Reagent. *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 8522-8527.
135. Javad Koleini S.M., Aghazadeh V., Sandström Å., Acidic sulphate leaching of chalcopyrite concentrates in presence of pyrite. *Miner. Eng.* 24 (2011) 381-386.
136. Cruz R., Luna-Sánchez R.M., Lapidus G.T., González I., Monroy M., An experimental strategy to determine galvanic interactions affecting the reactivity of sulphide mineral concentrates. *Hydrometallurgy* 78 (2005) 198-208.

137. Holmes P.R., Crundwell, Kinetic aspects of galvanic interactions between minerals during dissolution. *Hydrometallurgy* 39 (1995) 353-375.
138. Peng Y., Grano S., Fornasiero D., Ralston J., Control of grinding conditions in the flotation of chalcopyrite and its separation from pyrite. *Int. J. Miner. Process.* 69 (2003) 87-100.
139. Wang J., Gan X., Zhao H., Hu M., Li K., Qin W., Qiu G., Dissolution and passivation mechanisms of chalcopyrite during bioleaching: DFT calculation, XPS and electrochemistry analysis. *Miner. Eng.* 98 (2016) 264-278.
140. Hackla R.P., Dreisinger D.B., Peters E., King J.A., Passivation of chalcopyrite during oxidative leaching in sulfate media. *Hydrometallurgy* 39 (1995) 25-48.
141. Cabrera A., Santos-Juanes L., García J.L., Casas J.L., Maldonado M.I., Li G., Sánchez J.A., Modeling the photo-Fenton oxidation of the pharmaceutical paracetamol in water including the effect of photon absorption (VRPA). *Appl. Catal. B* 166 (2016) 295-301.
142. Zhao H., Huang X., Wang J., Li Y., Liao R., Wang X., Qiu X., Xiong Y., Qin W., Qiu, Comparison of bioleaching and dissolution process of p-type and n-type chalcopyrite. *Miner. Eng.* 107 (2017) 153-161.
143. Babaei A.A., Ghanbari F., Yengejeh R.J., Simultaneous use of iron and copper anodes in photoelectro-Fenton process: concurrent removals of dye and cadmium. *Water Sci. Technol.* 75 (2017) 1732-1742.
144. Lee H.J., Lee H., Lee C., Degradation of diclofenac and carbamazepine by the copper(II)-catalyzed dark and photo-assisted Fenton-like systems. *Chem. Eng. J.* 245 (2014) 258-264.
145. Nichela D.A., Berkovic A.M., Costante M.R., Juliarena M.P., Einschlag F.S.G., Nitrobenzene degradation in Fenton-like systems using Cu(II) as catalyst. Comparison between Cu(II)- and Fe(III)-based systems, *Chem. Eng. J.* 228 (2013) 1148-1157.
146. González J., *Fotoelectroquímica de semiconductores*. Editorial Reverté, 2010.

147. Schmidt R., Gaida J., Cuprous Ion Mass Transport Limitations During Copper Electrodeposition. *ChemElectroChem* 4 (2017) 1849-1851.
148. More V., Bhargava P., Electrodeposited copper current collecting fingers for DSSCs. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 68 (2017) 178-185.
149. Golden T.D., Shumsky M.G., Zhou Y., VanderWerf R.A., Van Leeuwen R.A., Switzerv, Electrochemical Deposition of Copper(I) Oxide Films. *Chem. Mater.* 8 (1996) 2499-2504.
150. Luo H., Zhang J., Yan Y., Electrochemical Deposition of Mesoporous Crystalline Oxide Semiconductor Films from Lyotropic Liquid Crystalline Phases. *Chem. Mater.* 15 (2003) 3769-3773.
151. Parker A., Klauber C., Kougiianos A., Watling H.R., van Bronswijk W., An X-ray photoelectron spectroscopy study of the mechanism of oxidative dissolution of chalcopyrite. *Hydrometallurgy* 71 (2003) 265-276.
152. Kimball B.E., Rimstidt J.D., Brantley S.L., Chalcopyrite dissolution rate laws. *Appl. Geochem.* 25(2010) 972-983.
153. Buettner G.R., The spin trapping of superoxide and hydroxyl free radicals with DMPO (5,5-Dimethylpyrroline-N-oxide): more about iron. *Free Rad. Res. Comms.* 19(1993) S79-S87.
154. Ghahremaninezhad A., Radzinski R., Gheorghiu T., Dixon D.G., Asselin E., A model for silver ion catalysis of chalcopyrite (CuFeS<sub>2</sub>) dissolution. *Hydrometallurgy* 155 (2015) 95-104.
155. Wang D., Huv, *Solution Chemistry of Flotation*. Changsha: Hunan Sci. and Technol. Press. 207 (1989) 343-345.
156. Vaughan D.J., Craig J.R., *Mineral Chemistry of Metal Sulphides*. London: Cambridge University Press, 1978.