

**Universidad de Concepción**

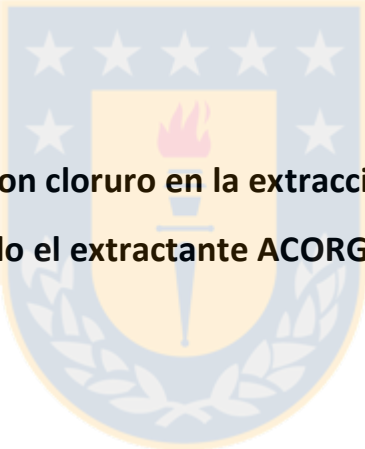
Facultad de Ingeniería

Departamento Ingeniería Metalúrgica

**Profesores Patrocinantes:**

Dra. María Cristina Ruíz.

Dr. Rafael Padilla.



**“Estudio del efecto del ion cloruro en la extracción por solventes de cobre  
utilizando el extractante ACORGA M5910”.**

**RODRIGO ALEJANDRO SÁNCHEZ CISTERNAS**

Informe de Memoria de Título

Para optar al Título de

Ingeniero Civil Metalúrgico

Agosto, 2018

## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero darles las gracias a mis padres, José y Luisa, por su apoyo incondicional en todo este proceso llamado universidad, por su esfuerzo en darme una buena educación, por inculcarme buenos valores con los que pude enfrentar mi vida escolar y universitaria, por siempre estar orgullosos de mí y constantemente darme las herramientas para salir adelante. Esto va por y para ustedes ♥.

A todos mis profesores, desde el colegio hasta la universidad, los que me aportaron todos los conocimientos para poder mantenerme en la universidad sin desmotivarme al reprobar un ramo o por alguna mala nota en varios certámenes y en especial a mi profesora tutora María Cristina Ruíz por nunca dejar de confiar en mí en este largo desafío de memoria.

Y jamás podría dejar de mencionar a mis amigos, los que siempre están para sacarme de mi constante estrés para reírnos juntos de todas las estupideces que hacemos y decimos, darme fuerza para seguir adelante con los altos y bajos que uno se enfrenta en la vida universitaria y que dejaron una huella que quedará marcada para siempre. Paula, Carolina, Valentina, Fernanda y Francisca; mis incondicionales amigas del colegio que llevamos más de 20 años de amistad y hemos creado casi una familia media disfuncional pero nos toleramos (jajajajajaja). Mis amigos de la universidad que en algún momento compartieron mis alegrías, penas, estrés, mañas y demases; infinitas gracias Fernanda, Valentina, Monserrat, Michelle, Felipe, Daniel, Hernán, Iván, Nacho, Ebrio, JM y todos mis compañeros que en algún momento me ayudaron a resolver dudas en la sala de meta 5 minutos antes del certamen y muchas gracias por apoyarme hasta el último paso. Y por último, pero no menos importante a mis amigos que me hice en mi templo, mi pasión, donde me voy a desestresar, los del gym; Cinthia, Alicia, Daniel, Marisol, Rolando, Karen, Ale y todos los que me ayudaron en este proceso de cambiar mi estilo de vida, los llevo en mi corazón a todos los mencionados.

## RESUMEN

El presente informe es parte del proyecto FONDECYT 1150343 y trata sobre el efecto del ion cloruro en la extracción de cobre desde un medio sulfato-cloruro utilizando el extractante ACORGA M5910. Para lograr los resultados presentados, se efectuaron pruebas con concentraciones de cloruro variables logrando determinar la carga máxima del extractante, pruebas de equilibrio y cinética de extracción y re-extracción y tiempo de separación de fases.

Las pruebas experimentales se realizaron con dos fases inmiscibles entre ellas. Como fase orgánica se utilizó el extractante ACORGA M5910 diluido al 26%v/v en Escaid 110, mientras que la fase acuosa contenía 6g/L de  $\text{Cu}^{2+}$ , 5g/L  $\text{Fe}^{2+}$  y 2g/L de  $\text{Fe}^{3+}$  con concentraciones de iones cloruro de 0g/L, 60g/L o 110g/L dependiendo del caso, siendo ajustada a pH=2 con la adición de ácido sulfúrico de concentración 150g/L aproximadamente. Los ensayos de re-extracción se hicieron con un electrolito de concentración 35g/L de  $\text{Cu}^{2+}$  y 180g/L o 190g/L de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Para la determinación de la carga máxima de cobre en el extractante se ejecutaron pruebas a temperatura ambiente contactando la fase acuosa con distintas concentraciones de extractante, específicamente 5%, 10%, 15%, 20% y 25%v/v. El estudio determinó que la presencia del ion cloruro no afectó en la carga máxima del ACORGA M5910 en las condiciones estudiadas.

En el estudio de equilibrio de extracción de cobre se determinó que la presencia de cloruro en la fase acuosa afecta en la extracción, ya que al comparar las isotermas de extracción a 0g/L y 110g/L  $\text{Cl}^-$  disminuyó la capacidad extractiva del reactivo orgánico. Por otro lado, para las tres concentraciones de cloruro, se encontró que al aumentar la temperatura de 25°C a 35°C se incrementó la extracción de cobre por parte del extractante. Lo contrario ocurrió para lo estudiado en el caso de la re-extracción, ya que el incremento de la temperatura hizo que el solvente orgánico descargara menos cobre para ambos valores de acidez en el electrolito spent.

Un aumento en la cantidad de cloruro añadida en la solución acuosa produce un alza en la velocidad de reacción, pero es importante destacar que la cinética de extracción es rápida en todos los casos de cloruro, teniendo unos coeficientes de extracción a los 30s ( $\text{CE}_{30}\%$ ) de 90.20% en las pruebas sin cloruro, mientras que el  $\text{CE}_{30}$  aumentó a un 94.61% para el estudio con 110g/L de  $\text{Cl}^-$ . Por lo que la cinética de extracción y re-extracción se vieron favorecidas debido al aumento en la concentración de iones cloruro en la solución.

Por último, en el estudio de separación de fases se consiguió determinar que la presencia de cloruro en la solución acuosa provoca una disminución en el tiempo de separación de fases, así como al aumentar la temperatura se obtuvieron resultados favorables en el tiempo que demoran separarse ambas fases.



## ABSTRACT

This report is part of the FONDECYT 1150343 project that studied the effect of chloride ion in the extraction of copper from a sulphate-chloride medium using the ACORGA M5910 extractant. Tests were made with variable chloride concentrations, that were able to determine the maximum load of the extractant, equilibrium tests, extraction and stripping kinetics tests and phase separation times.

The experimental tests were carried out with two immiscible phases between them. ACORGA M5910 was used as extractant that was diluted to 26% v/v in Escaid 110 as an organic phase, while the aqueous phase contained 6g/L of  $\text{Cu}^{2+}$ , 5g/L  $\text{Fe}^{2+}$  and 2g/L of  $\text{Fe}^{3+}$  with concentrations of chloride ions 0g/L, 60g/L or 110g/L depending on the case, being adjusted to pH=2 with the addition of sulfuric acid of approximately 150g/L concentration. The stripping tests were carried out with an electrolyte with concentration of 35 g/L of  $\text{Cu}^{2+}$  and 180 g/L or 190 g/L of  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

To determine the maximum copper load in the extractant, tests were carried out at room temperature by contacting the aqueous phase with different concentrations of extractant, specifically 5%, 10%, 15%, 20% and 25% v/v. The study determined that the presence of the chloride ion did not affect the maximum load of ACORGA M5910 under the conditions studied.

In the copper extraction equilibrium study, it was determined that the presence of chloride ion in the aqueous phase affects the extraction, if comparing the extraction isotherms at 0g/L and 110g/L  $\text{Cl}^-$  the extractive capacity of the organic reagent decreased. On the other hand, for the three chloride concentrations, it was found that increasing the temperature from 25°C to 35°C improved the extraction of copper by the extractant. The opposite occurred for stripping, if the temperature were increased the organic solvent discharge less copper for both values of acidity in the spent electrolyte.

An increase in the amount of chloride in the aqueous solution improves the reaction rate, but it is important to note that the extraction kinetics is fast in all cases of chloride, having extraction coefficients at 30s ( $\text{CE}_{30\%}$ ) of 90.20% in the test without chloride, while the  $\text{CE}_{30}$  increased to 94.61% for the study with 110g/L of  $\text{Cl}^-$ . So extraction and stripping kinetics is favored by the increase in the concentration of chloride ions in the solution.

Finally, in the phase separation study, the presence of chloride ion in the solution caused a decrease in time of phases separation, as well increasing temperature shows a favorable results in time of phase's separation.



## NOMENCLATURA Y ABREVIACIONES

aq: fase acuosa.

org: fase orgánica.

h: altura fase acuosa.

%v/v: porcentaje en volumen.

O/A: razón volumen orgánico/volumen acuoso.

$CE_t(\%)$ : coeficiente de extracción a un tiempo t.

PLS: Pregnant Leach Solution.



## ÍNDICE

<b>1</b>	<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
1.1	OBJETIVOS.....	3
1.1.1	Objetivo general:.....	3
1.1.2	Objetivos Específicos:.....	3
<b>2</b>	<b>ANTECEDENTES GENERALES</b> .....	<b>4</b>
2.1	Generalidades de la extracción por solventes.....	4
▪	Fase acuosa en extracción.....	6
▪	Fase orgánica.....	6
2.2	Extractantes quelantes.....	7
2.2.1	Hidroxioximas utilizadas en la extracción de cobre.....	8
2.3	Caracterización del equilibrio de extracción.....	10
2.3.1	Isotermas:.....	10
2.3.2	Porcentaje de extracción en el equilibrio:.....	13
2.3.3	Selectividad en la extracción de cobre en función de la acidez.....	13
2.3.4	CE <sub>30</sub> (%)......	14
2.4	Formación de una dispersión, continuidad de fases.....	15
2.4.1	Descripción fenomenológica de la separación de fases.....	15
2.5	Separación de fases de una dispersión.....	17
2.5.1	Sedimentación y coalescencia.....	17
2.6	Influencia de la salinidad y la temperatura en la separación de fases.....	17
2.6.1	Efecto de la adición de hierro y cloruro en la solución acuosa.....	18
<b>3</b>	<b>REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>19</b>
3.1	Investigaciones previas para aldoximas.....	19
3.1.1	Equilibrio de extracción.....	19
3.1.2	Equilibrio de re-extracción.....	21
3.2	Cinética de extracción.....	21
<b>4</b>	<b>DESARROLLO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>23</b>
4.1	Reactivos:.....	23
4.2	Equipo y materiales:.....	23
4.3	Soluciones utilizadas.....	24



4.3.1	Fase acuosa: .....	24
4.3.2	Fase orgánica: .....	24
4.4	Procedimiento Experimental. ....	24
4.4.1	Carga máxima de ACORGA M5910. ....	24
4.4.2	Equilibrio de extracción y re-extracción.....	25
4.4.3	Pruebas de cinética. ....	28
4.4.4	Separación de fases.....	30
4.4.5	Análisis de orgánico.....	32
<b>5</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIONES.....</b>	<b>33</b>
5.1	Carga máxima.....	33
5.2	Equilibrio de extracción. ....	34
5.2.1	Efecto de la temperatura en el equilibrio de extracción.....	34
5.2.2	Efecto de la concentración de cloruro en el equilibrio de extracción. ....	37
5.2.3	Acidez después del contacto. ....	39
5.3	Equilibrio de re-extracción.....	40
5.3.1	Cinética de extracción .....	42
5.3.2	Cinética de re-extracción.....	44
5.4	Separación de fases.....	45
<b>6</b>	<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>49</b>
<b>7</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>50</b>
<b>8</b>	<b>ANEXOS.....</b>	<b>52</b>
8.1	Masa de reactivos .....	52
8.2	Resultados.....	52
8.2.1	Pruebas de carga máxima.....	53
8.2.2	Determinación de la concentración de hierro en el orgánico. ....	53
8.2.3	Isotermas de extracción. ....	54
8.2.4	Isotermas de re-extracción.....	57
8.2.5	Cinética de extracción .....	59
8.2.6	Cinética de re-extracción.....	60
8.2.7	Separación de fases.....	62

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Circuito cerrado para la recuperación de cobre mediante lixiviación-extracción por solventes-electrolisis. ....	5
Figura 2. Fórmula estructural general de hidroxioximas aromáticas. ....	8
Figura 3. Representación gráfica del complejo formado entre aldoxima-cobre. ....	9
Figura 4. Tipos de isotermas de extracción. (Ruiz, 2015).....	11
Figura 5. Efecto del pH sobre el coeficiente de distribución D, y por ende sobre la fracción del metal que se ha extraído. ....	12
Figura 6. Isotermas de pH para LIX 84 (Ruiz, 2015).....	14
Figura 7. Representación de continuidad orgánica y acuosa. (Ruiz 2015).....	15
Figura 8. Representación de la separación batch de una dispersión líquido-líquido con continuidad orgánica. (a) Dispersión a tiempo 0; (b) sedimentación de gotas; (c) compactación máxima y formación de la zona de empaquetamiento; (d) separación completa de las fases. ....	16
Figura 9. Reactor para las pruebas de equilibrio de extracción y re-extracción. 1: Baño termostático, 2: Vaso de precipitado de 1L de capacidad, 3: Agitador mecánico, 4: Impulsor de vidrio con 4 aspas. ....	26
Figura 10. Impulsores utilizados, 1: pruebas de equilibrio, 2: pruebas de cinética, 3: pruebas de separación de fases. ....	26
Figura 11. Centrífuga SIGMA 2-6E utilizada para separar las muestras en las pruebas de cinética de extracción y re-extracción. ....	30
Figura 12. Sistema para medir la separación de fases. 1: Computador con software LabView, 2: Cámara para medir la separación de fases, 3: Baño termostático, 4: Vaso de doble pared con deflectores, 5: Agitador mecánico, 6: Impulsor de teflón. ....	31
Figura 13. Determinación de la carga máxima de cobre para ACORGA M5910 en ESCAID 110 para soluciones con distintas concentraciones de cloruro. Solución acuosa inicial: 6g/L Cu <sup>2+</sup> , 5g/L Fe <sup>2+</sup> y 2g/L Fe <sup>3+</sup> a pH inicial de 2. ....	33
Figura 14. Isotermas de extracción para ACORGA M5910 al 26%v/v y fase acuosa con 0g/L de Cl <sup>-</sup> a 25 y 35°C. Fase acuosa compuesta con concentraciones de 6g/L Cu <sup>2+</sup> , 5g/L Fe <sup>2+</sup> , 2g/L Fe <sup>3+</sup> y pH=2.34	
Figura 15. Isotermas de extracción para ACORGA M5910 al 26%v/v y fase acuosa con 60g/L de Cl <sup>-</sup> a 25 y 35°C. Fase acuosa compuesta con concentraciones de 6g/L Cu <sup>2+</sup> , 5g/L Fe <sup>2+</sup> , 2g/L Fe <sup>3+</sup> y pH=2.35	

Figura 16. Isotermas de extracción para ACORGA M5910 al 26%v/v y fase acuosa con 110g/L de $\text{Cl}^-$ a 25 y 35°C. Fase acuosa compuesta con concentraciones de 6g/L $\text{Cu}^{2+}$ , 5g/L $\text{Fe}^{2+}$ , 2g/L $\text{Fe}^{3+}$ y pH=2. ....	35
Figura 17. Influencia de la temperatura en la extracción de cobre para razón O/A de 1/1 a distintas concentraciones de cloruro. Solución acuosa inicial de concentraciones 6g/L $\text{Cu}^{2+}$ , 5g/L $\text{Fe}^{2+}$ , 2g/L $\text{Fe}^{3+}$ y pH=2. ....	36
Figura 18. Isotermas de extracción para ACORGA M5910 al 26%v/v para fases acuosa con 0g/L, 60g/L y 110g/L de $\text{Cl}^-$ a temperatura constante de 25°C. Fase acuosa compuesta con concentraciones de 6g/L $\text{Cu}^{2+}$ , 5g/L $\text{Fe}^{2+}$ , 2g/L $\text{Fe}^{3+}$ y pH=2. ....	37
Figura 19. Isotermas de extracción para ACORGA M5910 al 26%v/v para fases acuosa con 0g/L, 60g/L y 110g/L de $\text{Cl}^-$ a temperatura constante de 35°C. Fase acuosa compuesta con concentraciones de 6g/L $\text{Cu}^{2+}$ , 5g/L $\text{Fe}^{2+}$ , 2g/L $\text{Fe}^{3+}$ y pH=2. ....	38
Figura 20. pH vs concentración de cobre en la solución acuosa después del contacto a 25°C en las pruebas de equilibrio de extracción. ....	40
Figura 21. Isotermas de re-extracción para ACORGA M5910 al 26%v/v cargado al 11.8g/L de $\text{Cu}^{2+}$ , contactado con un electrolito de concentración 35g/L de $\text{Cu}^{2+}$ y 180g/L de $\text{H}_2\text{SO}_4$ a 25 y 35°C. ....	41
Figura 22. Isotermas de re-extracción para ACORGA M5910 al 26%v/v cargado al 11.8g/L de $\text{Cu}^{2+}$ , contactado con un electrolito de concentración 35g/L de $\text{Cu}^{2+}$ y 190g/L de $\text{H}_2\text{SO}_4$ a 25 y 35°C. ....	41
Figura 23. Influencia del tiempo de agitación sobre la extracción de cobre desde soluciones con distintas concentraciones de cloruro para ACORGA M5910 al 26% diluido en ESCAID 110 a 25°C. Razón de fases O/A=1/1 a 1750rpm. Fase acuosa: 6g/L $\text{Cu}^{2+}$ , 5g/L $\text{Fe}^{2+}$ , 2g/L $\text{Fe}^{3+}$ y pH=2. ....	42
Figura 24. Influencia del tiempo de agitación sobre la re-extracción de cobre desde orgánicos cargados con distintas concentraciones de cloruro para ACORGA M5910 al 26% diluido en ESCAID 110 a 25°C. Razón de fases O/A=1/1 a 1750rpm. Fase acuosa: 35g/L $\text{Cu}^{2+}$ y 180g/L de $\text{H}_2\text{SO}_4$ . ....	44
Figura 25. Influencia del aumento de temperatura en la separación de fases con 0g/L en la fase acuosa, con concentraciones de 6g/L $\text{Cu}^{2+}$ , 5g/L $\text{Fe}^{2+}$ , 2g/L $\text{Fe}^{3+}$ y pH=2. ....	45
Figura 26. Influencia del aumento de temperatura en la separación de fases con 60g/L en la fase acuosa, con concentraciones de 6g/L $\text{Cu}^{2+}$ , 5g/L $\text{Fe}^{2+}$ , 2g/L $\text{Fe}^{3+}$ y pH=2. ....	46
Figura 27. Influencia del aumento de temperatura en la separación de fases con 110g/L en la fase acuosa, con concentraciones de 6g/L $\text{Cu}^{2+}$ , 5g/L $\text{Fe}^{2+}$ , 2g/L $\text{Fe}^{3+}$ y pH=2. ....	46

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Volúmenes de fase acuosa y orgánica para pruebas de equilibrio de extracción.....	27
Tabla 2. Volúmenes de fase acuosa y orgánica para pruebas de equilibrio de extracción.....	28
Tabla 3. Valores de pH después del contacto con la fase orgánica a distintas razones de fase O/A.	39
Tabla 4. Coeficiente de extracción a los 30 segundos en las pruebas de cinética.....	43
Tabla 5. Coeficiente de re-extracción a los 30 segundos en las pruebas de cinética. ....	45
Tabla 6. Tiempo de separación de fases de las soluciones acuosas en las pruebas de extracción a distintas concentraciones de cloruro en la fase acuosa, medidos a 25 y 35°C. ....	47
Tabla 7. Densidad y viscosidad de la fase acuosa previo al contacto a una temperatura de 25°C. ..	48
Tabla 8. Masas utilizadas para la fase acuosa.....	52
Tabla 9. Resultados pruebas carga máxima para distintas concentraciones de cloruro. ....	53
Tabla 10. Pendientes de las rectas de carga máxima a distintas concentraciones de cloruro. ....	53
Tabla 11. Extracción de Fe a cada temperatura y concentración de cloruro estudiada, a razón O/A=1/4. ....	54
Tabla 12. Resultados obtenidos para las pruebas de isotermas de extracción bajo las condiciones de 25°C y 0g/L de cloruro en la solución acuosa.....	54
Tabla 13. Resultados obtenidos para las pruebas de isotermas de extracción bajo las condiciones de 35°C y 0g/L de cloruro en la solución acuosa.....	55
Tabla 14. Resultados obtenidos para las pruebas de isotermas de extracción bajo las condiciones de 25°C y 60g/L de cloruro en la solución acuosa.....	55
Tabla 15. Resultados obtenidos para las pruebas de isotermas de extracción bajo las condiciones de 35°C y 60g/L de cloruro en la solución acuosa.....	56
Tabla 16. Resultados obtenidos para las pruebas de isotermas de extracción bajo las condiciones de 25°C y 110g/L de cloruro en la solución acuosa.....	56
Tabla 17. Resultados obtenidos para las pruebas de isotermas de extracción bajo las condiciones de 35°C y 110g/L de cloruro en la solución acuosa.....	57
Tabla 18. Resultados obtenidos para las pruebas de isotermas de re-extracción bajo las condiciones de 25°C, ocupando un electrolito spent con una concentración de ácido sulfúrico de 180g/L.....	57
Tabla 19. Resultados obtenidos para las pruebas de isotermas de re-extracción bajo las condiciones de 35°C, ocupando un electrolito spent con una concentración de ácido sulfúrico de 180g/L.....	58

Tabla 20. Resultados obtenidos para las pruebas de isotermas de re-extracción bajo las condiciones de 25°C, ocupando un electrolito spent con una concentración de ácido sulfúrico de 190g/L.....	58
Tabla 21. Resultados obtenidos para las pruebas de isotermas de re-extracción bajo las condiciones de 35°C, ocupando un electrolito spent con una concentración de ácido sulfúrico de 190g/L.....	59
Tabla 22. Resultados obtenidos de las pruebas de cinética de extracción a 25°C y 0g/L de cloruro.	59
Tabla 23. Resultados obtenidos de las pruebas de cinética de extracción a 25°C y 60g/L de cloruro. .....	60
Tabla 24. Resultados obtenidos de las pruebas de cinética de extracción a 25°C y 110g/L de cloruro. .....	60
Tabla 25. Resultados obtenidos de las pruebas de cinética de re-extracción a 25°C y 0g/L de cloruro.....	60
Tabla 26. Resultados obtenidos de las pruebas de cinética de re-extracción a 25°C y 60g/L de cloruro.....	61
Tabla 27. Resultados obtenidos de las pruebas de cinética de re-extracción a 25°C y 60g/L de cloruro.....	61
Tabla 28. Datos de pruebas realizadas para el estudio de separación de fases a 25°C con 0g/L de cloruro en la fase acuosa. ....	62
Tabla 29. Datos de pruebas realizadas para el estudio de separación de fases a 35°C con 0g/L de cloruro en la fase acuosa. ....	63
Tabla 30. Datos de pruebas realizadas para el estudio de separación de fases a 25°C con 60g/L de cloruro en la fase acuosa. ....	64
Tabla 31. Datos de pruebas realizadas para el estudio de separación de fases a 35°C con 60g/L de cloruro en la fase acuosa. ....	65
Tabla 32. Datos de pruebas realizadas para el estudio de separación de fases a 25°C con 110g/L de cloruro en la fase acuosa. ....	66
Tabla 33. Datos de pruebas realizadas para el estudio de separación de fases a 35°C con 110g/L de cloruro en la fase acuosa. ....	67

## 1 INTRODUCCIÓN

La industria minera del mundo y, en efecto, los tratamientos hidrometalúrgicos en nuestro país, se han visto enfrentados al problema de la escasez de agua. Por esta razón el agua de mar ha sido una solución ampliamente utilizada en el último tiempo, fundamentalmente en los procesos de lixiviación, lo que genera una solución PLS con alta presencia de sales, específicamente de cloruro, lo que conlleva a que la solución varíe en sus propiedades físicas y químicas. Por lo tanto, es muy relevante estudiar el impacto que genera la presencia de este ion en el proceso de extracción por solventes.

Asimismo, existe un desarrollo a nivel industrial y mundial para tratar minerales de cobre-sulfuro de baja ley, como por ejemplo aplicando altas presiones y temperaturas en el proceso de lixiviación o utilizando como medio de lixiviación las bacterias para acelerar y optimizar la disolución del metal, obteniéndose PLS con altas concentraciones de cobre, pH altos y/o a altas temperaturas. Los extractantes que se han utilizado tradicionalmente para la extracción de cobre desde soluciones de lixiviación son las hidroxioximas, pero los compuestos específicos han ido cambiando para ajustarse a las nuevas exigencias del mercado. Las hidroxioximas más utilizados en la actualidad para la extracción de cobre desde soluciones de lixiviación son las aldioximas y las cetoximas.

Las aldioximas son extractantes más fuertes que las cetoximas, pudiendo extraer cobre a pH más bajo. Sin embargo, para su descarga es necesaria una concentración de ácido más elevada, por lo que se utilizan modificadores orgánicos polares para alterar sus características físicas y químicas. La presente investigación se enfoca precisamente en analizar el impacto del ion cloruro en la recuperación de cobre mediante el método de extracción por solventes, utilizando el extractante ACORGA M5910 cuyo agente activo es una aldoxima, específicamente 5-nonilsaliciladoxima, modificado con un compuesto orgánico polar llamado éster.

Existe evidencia que el ion cobre (II) forma clorocomplejos con el ion cloruro, con fórmula general de  $\text{CuCl}^{(2-j)+}$ , lo que puede afectar el equilibrio de extracción. Por lo anterior es sumamente relevante conocer el comportamiento de los extractantes presentes en el mercado para uso industrial en los procesos de extracción por solventes de cobre. En este contexto, en la presente investigación se analizará el efecto que provoca en la recuperación de cobre a distintas concentraciones de cloruro, como también en la rapidez de reacción y en la separación de fases. Las soluciones acuosas utilizadas

en el estudio contenían 6 g/L de  $\text{Cu}^{2+}$ , 5 g/L  $\text{Fe}^{3+}$  y 2 g/L  $\text{Fe}^{2+}$  agregados como sulfato y concentraciones de cloruro de 0, 60 y 110g/L, agregados como NaCl. Por otro lado la fase orgánica está constituida por ACORGA M5910 diluido en ESCAID 110.

El trabajo consta de 4 tópicos de estudio:

- Carga máxima del extractante.
- Equilibrio de extracción y re-extracción.
- Cinética.
- Separación de fases.



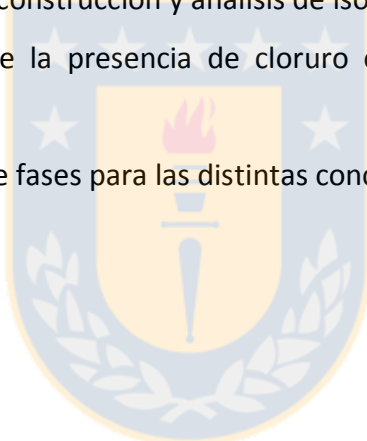
## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo general:

- Estudiar el efecto del ion cloruro en la extracción de cobre desde un medio sulfato-cloruro utilizando el extractante ACORGA M5910.

### 1.1.2 Objetivos Específicos:

- Determinar el efecto de la concentración de cloro en la fase acuosa en la carga máxima del extractante a pH=2.
- Determinar el impacto de distintas concentraciones de cloruro en el equilibrio de extracción, mediante la construcción y análisis de isotermas.
- Analizar la influencia de la presencia de cloruro en la velocidad de extracción y re-extracción de cobre.
- Estudiar la separación de fases para las distintas concentraciones de cloro.





## 2 ANTECEDENTES GENERALES

### 2.1 Generalidades de la extracción por solventes

Actualmente nuestro país produce aproximadamente 5503 miles TM/año de cobre de alta pureza, lo cual representa el 26.8% de la producción total de cobre en el mundo, según los datos de la Comisión Chilena del Cobre (COCHILCO). Esta participación ha estado a la baja en los últimos años, pero estimaciones de COCHILCO estipularon que para el año 2019 se reestablecerá una mayor participación chilena en la producción mundial de cobre. En los últimos cinco años se ha estado produciendo en Chile un promedio anual de 1600 miles TM/año de cobre por medio del proceso Lixiviación-Extracción por Solventes-Electroobtención (LX-SX-EW), el resto de la producción chilena de cobre se obtiene por procesos pirometalúrgicos.

Esta capacidad de producción ha puesto a Chile como el principal productor de cobre en el mundo y a su vez como el primer y más importante productor de cobre vía hidrometalúrgica aportando aproximadamente el 63% de la producción mundial.

La extracción mediante solventes orgánicos corresponde a una operación de transferencia de masa en un sistema de dos fases líquidas, proceso que implica el paso de cobre disuelto en forma de iones dentro de una fase acuosa hacia otra fase líquida orgánica inmiscible con ella, que contiene un compuesto capaz de reaccionar en forma selectiva con el ion  $\text{Cu}^{2+}$  en la solución acuosa. Posteriormente, el cobre cargado en la fase orgánica se descarga con un electrolito acuoso de alta acidez. Esta técnica se aplica en la metalurgia extractiva del cobre como un método de purificación y concentración de soluciones, para así reducir los costos del proceso de recuperación del metal.

Este proceso se emplea de forma cíclica, contactando la fase orgánica con una fase acuosa proveniente de la etapa de lixiviación, la cual contiene el ion cúprico junto con otros iones que constituyen impurezas. El reactivo orgánico (o extractante) debe tener la capacidad de combinarse con el ion cúprico que se encuentra en solución. La reacción del extractante con el ion  $\text{Cu (II)}$  ocurre por dispersión de una fase en la otra, en forma de gotas pequeñas producida por agitación mecánica, seguido de una separación de fases por gravedad, todo esto realizado dentro de un equipo llamado mezclador-decantador. Esta etapa se denomina extracción, la cual tiene como producto una fase orgánica cargada con el metal de interés y una fase acuosa residual de concentración baja en el metal, llamada refino, la cual se recircula para regar las pilas de lixiviación.

Este proceso se puede describir por la siguiente reacción reversible:



Donde HR corresponde al extractante orgánico, y  $CuR_2$  es el complejo órganometálico. En esta etapa del proceso es necesario que el equilibrio de la reacción (1) esté desplazado hacia la derecha.

En la siguiente etapa la fase orgánica cargada con el cobre, se contacta con otra fase acuosa con alta concentración de ácido sulfúrico, llamada electrolito spent proveniente desde la etapa de electroobtención, para transferir el metal extraído a esta nueva fase acuosa. Como resultado se obtiene una solución de cobre concentrada y pura, que se alimenta a las celdas de EW, y una fase orgánica descargada. Esta etapa se denomina re-extracción o stripping, el cual es inverso a la etapa de extracción. El objetivo de la re-extracción es desplazar el equilibrio de la reacción (1) hacia la izquierda. La fase orgánica descargada se recircula a la etapa de extracción para ser reutilizada, tal como se ilustra en la figura 1.



Figura 1. Circuito cerrado para la recuperación de cobre mediante lixiviación-extracción por solventes-electrolisis.

- **Fase acuosa en extracción**

Esta fase es la que aporta el metal de interés procedente de la etapa de lixiviación para poder ser procesado en la etapa de SX. Usualmente se le denomina PLS, del inglés “Pregnant Leach Solution”, o solución de lixiviación.

Esta solución debe tener características compatibles con la fase extractora para simplificar el proceso y prevenir dificultades en la extracción del metal de interés y en la descarga de este mismo.

- **Fase orgánica**

Esta fase contiene un extractante capaz de formar complejos organometálicos con el metal a extraer. Resulta fundamental que esta fase tenga la capacidad de extraer el o los metales deseados con la máxima selectividad posible desde la fase acuosa.

Un aspecto importante para el éxito de la etapa de extracción es la naturaleza de la fase orgánica. Es trascendental que esta solución logre una interacción química, específica y selectiva con el componente de la fase acuosa que se quiere separar, además la reacción de extracción debe ser reversible de modo que se pueda descargar fácilmente el ion metálico extraído en la siguiente etapa de re-extracción utilizando otra fase acuosa con propiedades distintas a la primera.

La fase orgánica está constituida por el reactivo extractante, el diluyente y, en algunos casos, se adiciona un reactivo orgánico denominado modificador.

Asimismo debe poseer las siguientes características:

- a) Especificidad, es decir, que tenga la particularidad de ser selectivo, uniéndose sólo a un elemento o compuesto dependiendo de los requerimientos.
- b) Estabilidad química para garantizar que la degradación del agente orgánico sea la mínima y así evitar costos adicionales.
- c) Estabilidad química en la etapa de re-extracción, la cual implica un contacto directo con soluciones de alta acidez.
- d) Las fases se deben separar a la máxima velocidad posible con el objetivo de reducir las dimensiones necesarias de los decantadores, disminuyendo así los costos.
- e) Ser inmiscible en la fase acuosa ya que en la extracción por solventes la fase orgánica recircula entre las etapas de extracción y re-extracción.

- f) Cumplir con una capacidad de carga aceptable para poder transferir el elemento de interés.
- g) Debe cargar y descargar el metal de forma rápida y sencilla.
- h) Ser no inflamable, no tóxico, no cancerígeno y no contaminante.
- i) No promover emulsiones.
- j) Viscosidad baja y una diferencia de densidades apropiada con las soluciones acuosas a tratar.
- k) Alta solubilidad del reactivo y del complejo en el diluyente.

El diluyente es sumamente relevante en la extracción por solventes, constituyendo el componente mayoritario de la fase orgánica. Su objetivo es disminuir la viscosidad, gravedad específica y costo volumétrico del extractante para generar condiciones óptimas en el proceso.

Las características del diluyente son:

- a) Solubilizan al extractante y al complejo organometálico formado.
- b) Tienen baja viscosidad, lo que favorece la separación de fases, logrando disminuir los arrastres de una fase en la otra y facilitando el contacto entre ellas.
- c) Ser insoluble en la fase acuosa para evitar o disminuir al máximo las pérdidas por disolución en la fase acuosa.

## 2.2 Extractantes quelantes.

Los extractantes que se utilizan industrialmente para la extracción de cobre desde soluciones de lixiviación pertenecen a la categoría de extractantes quelantes, principalmente compuestos del grupo de las hidroxioximas. Las hidroxioximas contienen grupos hidroxilos (-OH) y oximas (=N-OH) y se unen al cobre por medio de un enlace con el grupo hidroxilo. Según la estequiometría de la reacción (1), el ion  $\text{Cu}^{2+}$  se combina con dos moléculas de extractante. El par de electrones libres del N del grupo oxima de la molécula de extractante forma enlaces del tipo hidrógeno con el H del grupo oxima de la segunda molécula de extractante formando un complejo órgano metálico tipo quelato, de estructura plana y que tiene una cavidad en la cual se ubica el átomo de cobre.

Como se mencionó anteriormente, la estequiometría de la reacción de extracción está dada por la reacción (1). Por lo tanto, el grado de extracción de cobre es muy dependiente del pH de la fase acuosa, ya que si el pH disminuye, la extracción del metal disminuirá. Por lo tanto, la etapa de re-

extracción se realiza con una fase acuosa fuertemente ácida, lo que favorece la descarga del cobre desde la fase orgánica.

### 2.2.1 Hidroxioximas utilizadas en la extracción de cobre.

Las hidroxioximas más utilizadas industrialmente para la extracción de cobre son las aromáticas, las cuales se representan por la siguiente fórmula general:

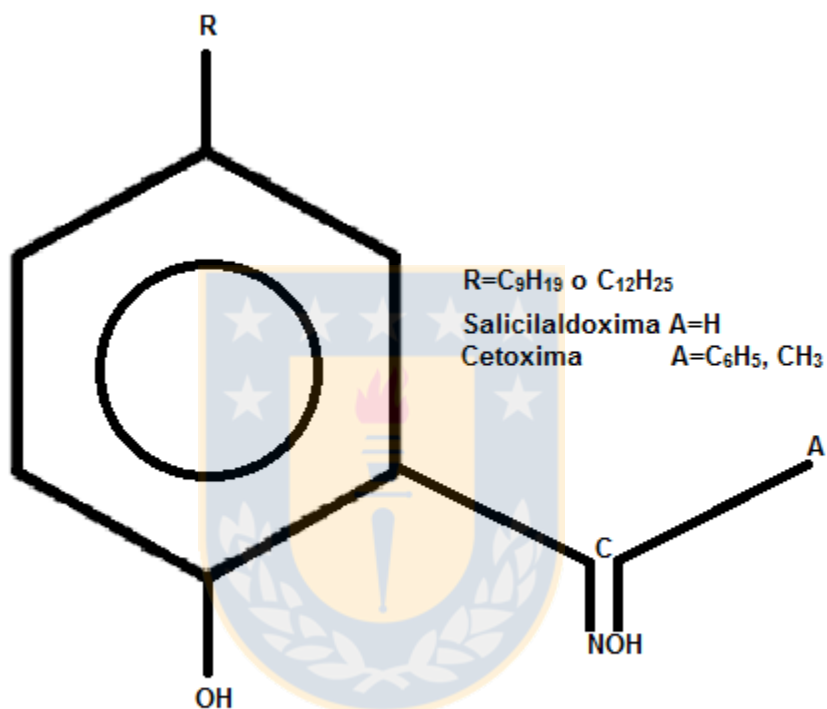


Figura 2. Fórmula estructural general de hidroxioximas aromáticas.

Las salicilaldoximas (o aldioximas) son extractantes que se desarrollaron para extraer cobre desde soluciones más ácidas que las cetoximas. Su principal característica es la fuerza de extracción de cobre, pero también es su debilidad, ya que el cobre no se descarga satisfactoriamente con un electrolito de características normales, dando como resultado una transferencia neta de cobre más baja. Debido a lo anteriormente señalado es común que las aldioximas sean mezcladas con cetoximas o que se les adhiera algún modificador de equilibrio con el objetivo de controlar la fuerza extractiva y así proporcionar una descarga óptima.

Para entender de mejor manera cómo se liga cobre con las aldoximas se presenta la figura 3, donde se ve claramente como el ion cúprico se ve envuelto por la estructura de la salicilaldoxima.

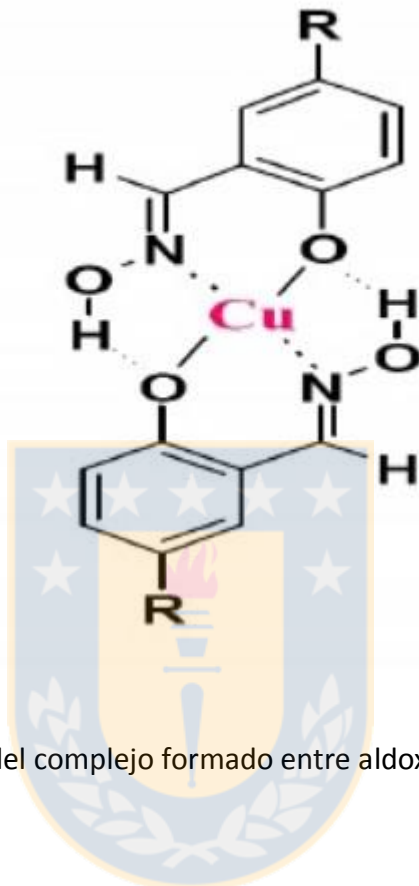


Figura 3. Representación gráfica del complejo formado entre aldoxima-cobre.

### 2.2.1.1 Aldoximas modificadas

Como ya se mencionó, las aldoximas son denominadas fuertes por la capacidad que tienen para extraer cobre incluso con un pH bajo y/o alto contenido de cobre. Sin embargo, las aldoximas puras son raramente utilizadas como reactivos extractantes de cobre debido a la dificultad que tienen para re-extraer el cobre.

Con el propósito de posibilitar la efectiva re-extracción de las aldoximas, se agregan modificadores de equilibrio para debilitar el complejo. Estos modificadores corresponden a compuestos orgánicos polares, normalmente alcoholes de cadenas largas o ciertos ésteres, los que alteran la fuerza de los enlaces de hidrógeno que estabilizan el complejo aldoxima/metal, lo que permite que el metal sea removido fácilmente.

La cantidad de modificador varía según las necesidades del circuito. Una correcta modificación producirá buenas características de re-extracción, las que maximizarán la transferencia de cobre,

dando como resultado una excelente extracción de cobre desde las soluciones de lixiviación. Por otro lado, el uso de modificadores puede aumentar la viscosidad de la fase orgánica, también pueden aumentar la degradación del reactivo y disminuir la selectividad Cu/Fe.

## **2.3 Caracterización del equilibrio de extracción.**

### **2.3.1 Isotermas:**

Las isotermas son curvas que muestran las concentraciones que se obtienen tanto en la fase acuosa como en la fase orgánica, en condiciones de equilibrio de estas dos fases. En el eje de las ordenadas se grafica la concentración de cobre en la fase receptora del metal y en el eje de las abscisas la concentración de cobre que transfiere el metal. Estas isotermas pueden ser de extracción y de re-extracción. La temperatura juega un rol clave en el equilibrio, ya que la constante de equilibrio ( $K_{eq}$ ) de la reacción depende de esta misma. La forma normal de una isoterma se caracteriza por ser una curva ascendente rápida la que se estabiliza para las concentraciones más altas del metal, lo que corresponde a la capacidad máxima del extractante. (Domic. 2005)

Desarrollar isotermas permite predecir y tener una percepción de cómo se comporta el sistema. Ésta misma reflejará cualquier característica de comportamiento metalúrgico inusual del sistema.

Algunos tipos de isotermas de extracción se ven graficadas en la figura 4.

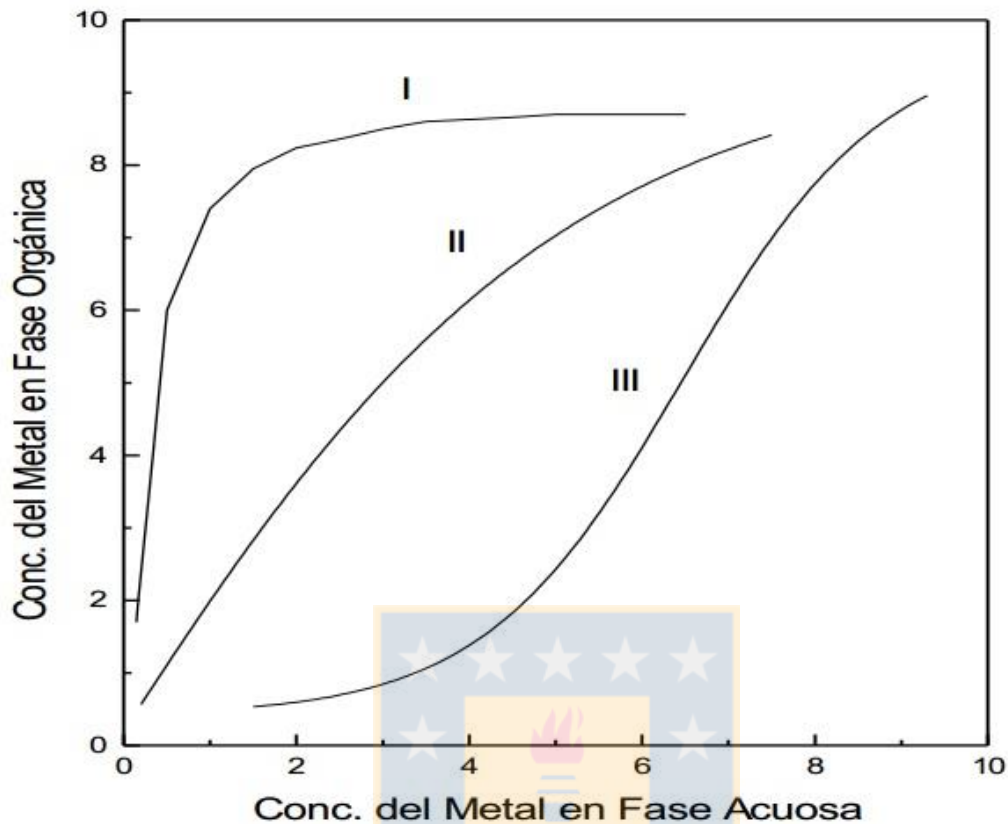


Figura 4. Tipos de isotermas de extracción. (Ruiz, 2015)

Las curvas tipo I demuestran el tipo de isotermas obtenidas cuando se opera con extractantes fuertes como lo son las hidroxioximas debido a que necesita una pequeña cantidad de concentración del metal diluido en la fase acuosa para alcanzar la carga máxima. Como ya se mencionó previamente existen hidroxioximas fuertes y débiles, donde las isotermas de extracción de las denominadas fuertes tienden a ubicarse a la izquierda y más arriba que las isotermas de las hidroxioximas con menor poder extractivo. Las curvas del tipo II representan extracciones con extractantes orgánicos más débiles a los anteriores. Por último, las del tipo III tienen una forma de "S" lo que se debe a la presencia de cantidades importantes de complejos no extraíbles o a la polimerización de la fase orgánica a bajas concentraciones de metal en la fase acuosa. (Ruiz, 2015)

La capacidad de extracción de una determinada sustancia se suele medir por el coeficiente de distribución  $D$ , que relaciona las concentraciones del metal en la fase orgánica versus acuosa (ecuación 2) en condiciones de equilibrio. Mientras más grande sea el valor de  $D$ , más eficiente será la transferencia.



$$D = \left( \frac{[\text{Concentración metal fase orgánica}]}{[\text{Concentración metal fase acuosa}]} \right)_{eq} \quad (2)$$

Por lo tanto, al existir un cambio de cationes metálicos por dos protones, la extracción está directamente afectada por el pH desde el principio del proceso y además el pH irá variando a medida que la fase orgánica vaya extrayendo o descargando el cobre. Así, para un sistema en que la reacción entre orgánico/acuosos ocurra por el mecanismo de quelación, la variación del coeficiente de distribución  $D$  está determinada por el pH de la fase acuosa. Si se grafica  $D$  vs pH, se obtiene una curva como la de la figura 5, donde se observa que conforme varía el pH existe un aumento sostenido del coeficiente de extracción. Asimismo se produce un punto de inflexión de la curva al alcanzar el valor de  $D=1.0$ , es decir, en este punto las concentraciones del metal en ambas fases es del 50% y el pH donde ocurre esto se denomina  $pH_{50}$ . A pH mayores de  $pH_{50}$  predominará el proceso de extracción, mientras que a valores menores se producirá la descarga desde la fase orgánica.

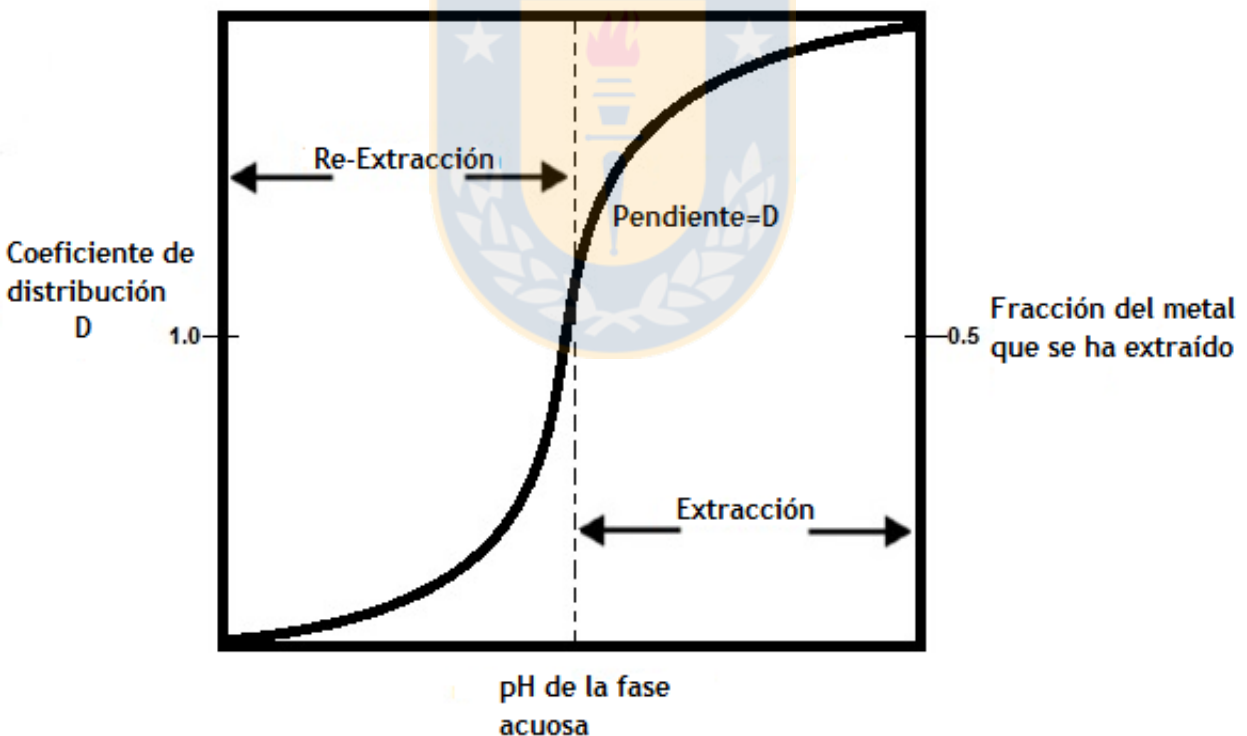


Figura 5. Efecto del pH sobre el coeficiente de distribución  $D$ , y por ende sobre la fracción del metal que se ha extraído.

La validez del análisis y lo indicado de la figura anterior es igual para cualquier sistema de extracción por solventes en que el reactivo opere bajo un ciclo de intercambio de hidrógeno, es decir, siempre que la extracción sea controlada por el pH.

### 2.3.2 Porcentaje de extracción en el equilibrio:

Este criterio demuestra el grado de eficiencia en la extracción por solventes. Se representa gráficamente en función de la concentración de un componente de la fase acuosa. Es común utilizar el pH de la fase acuosa para extractantes quelantes (Ruiz, 2015).

$$\%E_e = \frac{V_{org} \cdot [M]_{org,e}}{V_{org} \cdot [M]_{org,e} + V_{aq} \cdot [M]_{aq,e}} \cdot 100 \quad (3)$$

### 2.3.3 Selectividad en la extracción de cobre en función de la acidez.

De acuerdo a las reacciones que ocurren en el proceso de extracción por solventes, la acidez cobra un papel fundamental al momento de operar con extractantes del tipo quelantes. Una forma de expresar esta influencia de manera gráfica es a través de isothermas pH como la mostrada en la figura 6 donde se observa distintas curvas a diferentes valores de pH para el LIX 84, a pH 2 el cobre se puede cargar a alta concentración y en forma selectiva pues el ion férrico sólo puede ser extraído de manera mínima. A pH más alto es capaz de extraer más cobre pero perdiendo selectividad frente al Fe (III). El resto de los metales mostrados, se extraen a pH mucho mayores (Ruíz, 2015).

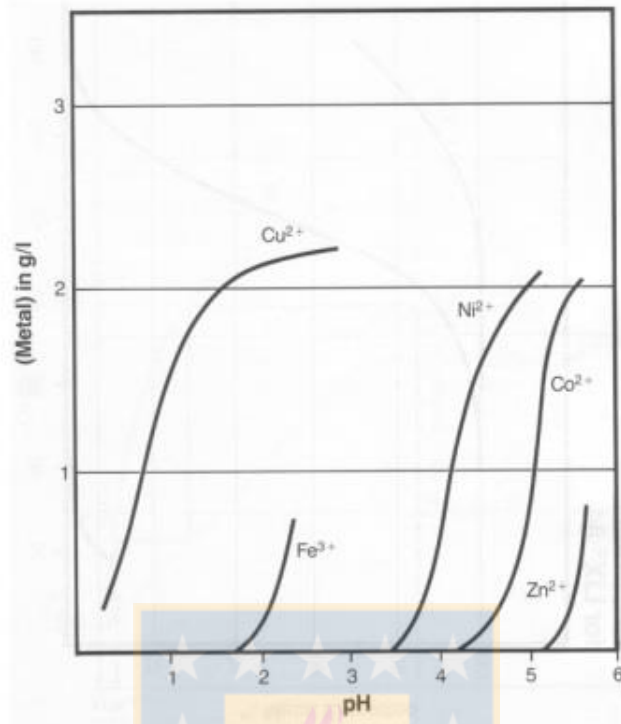


Figura 6. Isothermas de pH para LIX 84 (Ruiz, 2015).

### 2.3.4 $CE_{30}(\%)$ .

Existe una expresión que se utiliza para comparar la velocidad de extracción que se logra con distintos extractantes,  $CE_{30}(\%)$ , la cual relaciona la concentración de cobre extraída por la fase orgánica al contactarla con la solución acuosa por 30 segundos, con la concentración de cobre extraída en condiciones de equilibrio, que normalmente corresponde a los 5 minutos de contacto con la misma solución acuosa:

$$CE_{30}(\%) = \frac{Extr_{30}}{Extr_{300}} \times 100 \quad (4)$$

Donde  $Extr_{30}$  y  $Extr_{300}$  corresponden a las extracciones determinadas a los 30 y 300s de agitación a 1750rpm realizada en una celda estándar, dando como resultado el carguío del orgánico al cabo de cierto tiempo de agitación, por lo que puede calcularse a distintos tiempos.

## 2.4 Formación de una dispersión, continuidad de fases

Al mezclar dos fases inmiscibles mediante agitación se genera una dispersión, es decir, una fase mantiene su continuidad, mientras que la otra se separa en pequeñas gotas finas que dependen del grado de agitación empleado. La fase que se distribuye en forma de gotas se llama fase dispersa, mientras que la fase contenedora de estas gotas se denomina fase continua.

Se habla de continuidad orgánica cuando pequeñas gotas de fase acuosa se dispersan en una matriz orgánica. Por otro lado, se produce continuidad acuosa cuando las gotas de sustancia orgánica se dispersan en la solución acuosa, tal como se muestra en la figura 7.

La continuidad es relevante dentro del proceso de SX ya que evita los arrastres de una fase en otra, evitando problemas en el proceso de electrowinning. Estos arrastres podrían significar una contaminación de cátodos, pérdidas de reactivos y traspasos de impurezas de una fase a otra.

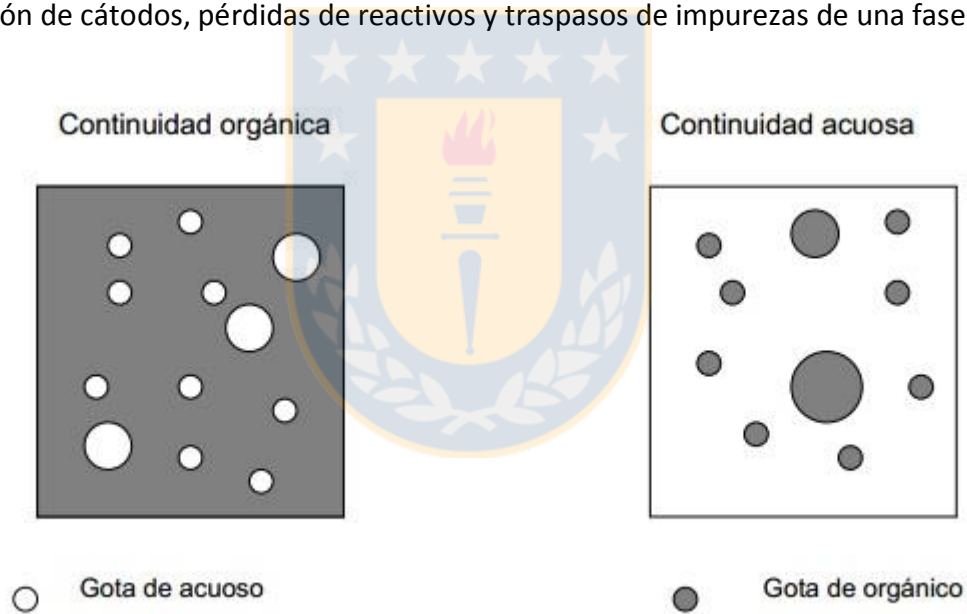


Figura 7. Representación de continuidad orgánica y acuosa. (Ruiz 2015).

### 2.4.1 Descripción fenomenológica de la separación de fases.

Cuando se genera una dispersión en un reactor perfectamente agitado las gotas de la fase dispersa se distribuyen uniformemente dentro de la fase continua, como se muestra en forma idealizada en la Figura 8a. Una vez detenida la agitación del sistema las gotas en suspensión en el medio continuo se trasladarán en dirección a su fase madre. Este movimiento corresponde a la sedimentación, lo que ocurre previo a la coalescencia ya que necesita menos energía. Existe un tramo en donde las

gotas se mueven libremente, ocurriendo un mínimo de colisiones, por lo que hay poca coalescencia. Por otro lado, a medida que las gotas sedimentan hacia su fase madre, la densidad de gotas por unidad de volumen de la dispersión va aumentando y comienza también a aumentar la coalescencia gota- gota y al mismo tiempo comienzan a formarse capas separadas de ambas fases, sobre y bajo la zona de dispersión, tal como se ve en la figura 8.b.

Posteriormente la sedimentación disminuirá ya que existe menos espacio entre gotas, dando paso al punto máximo de compactación de las gotas dispersas, en donde la sedimentación no puede seguir y se forma una zona denominada zona de empaquetamiento denso (figura 8.c). A partir de este momento la coalescencia (gota gota y gota-interfase) es el fenómeno que domina el proceso. Por último, existe una separación completa de fases (figura 8.d).

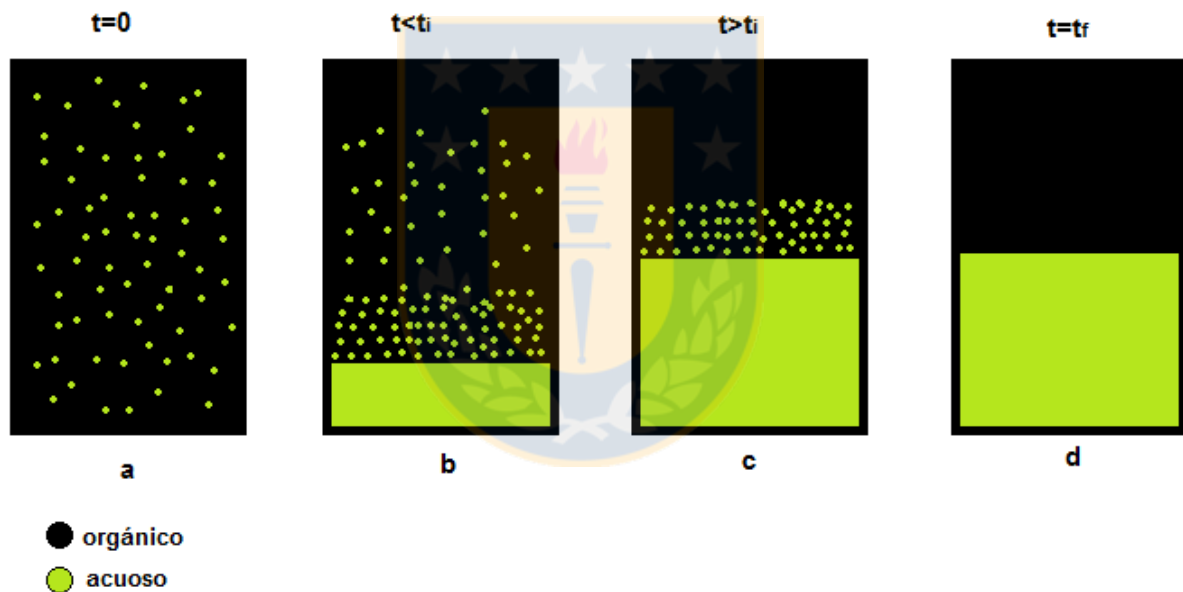


Figura 8. Representación de la separación batch de una dispersión líquido-líquido con continuidad orgánica. (a) Dispersión a tiempo 0; (b) sedimentación de gotas; (c) compactación máxima y formación de la zona de empaquetamiento; (d) separación completa de las fases.

## **2.5 Separación de fases de una dispersión.**

Al momento de detener la agitación mecánica de una dispersión líquido-líquido en un reactor se inicia la separación de fases. Esto ocurre por dos mecanismos; la sedimentación de las gotas dispersas y el fenómeno llamado coalescencia de estas mismas.

### **2.5.1 Sedimentación y coalescencia.**

Sedimentación es el proceso mediante el cual una gota de la fase dispersa se traslada a través de una fase continua hacia su respectiva fase madre. Esto se logra al existir una diferencia de densidades entre estas dos fases.

Por otro lado, el proceso de coalescencia es el mecanismo de mayor importancia en la separación de fases y corresponde a la fusión de dos o más gotas, lo que da lugar a gotas más grandes, o también a la combinación de estas gotas con su fase de origen provocando la transformación espontánea de una emulsión a un sistema de dos fases.

Estos dos procesos suelen suceder simultáneamente y son sensibles a los cambios de concentración de la fase dispersa, la forma geométrica del reactor donde se produce la agitación, la turbulencia, las propiedades físicas de ambas fases y de la interfase.

## **2.6 Influencia de la salinidad y la temperatura en la separación de fases.**

Un aspecto importante que determina la movilidad de las gotas dispersas que se dirigen hacia su interfaz es la viscosidad de la fase continua. A menor viscosidad, mayor movilidad.

La viscosidad de la fase acuosa depende de dos variables: la temperatura y la concentración de sales en la solución (salinidad). Mientras la viscosidad del agua aumenta con la salinidad, esta disminuye al aumentar la temperatura.

Por otro lado, al aumentar la diferencia de densidades entre las fases, el tiempo de separación de éstas será menor.

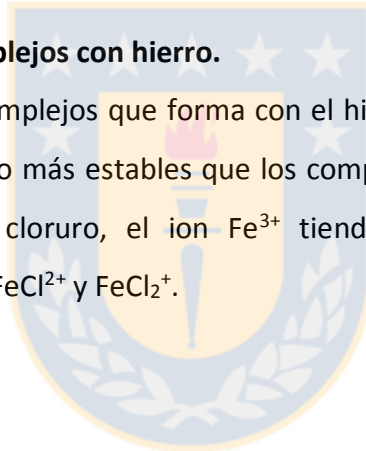
## **2.6.1 Efecto de la adición de hierro y cloruro en la solución acuosa.**

### **2.6.1.1 Distribución de clorocomplejos.**

Un factor importante a considerar en el estudio de equilibrio de extracción es la composición de la fase acuosa a contactar. Cuando existe la presencia de cloruro en ésta, éste tiende a formar complejos con los metales de transición presentes. Particularmente el ion  $\text{Cu}^{2+}$  forma clorocomplejos de la forma  $\text{CuCl}_j^{(2-j)+}$ , con  $j=0-4$ . Eventualmente la interacción mencionada puede afectar la extracción con hidroxioximas, Navarro et al. (2001) graficó la distribución de la formación de los complejos de cobre-cloro, donde se aprecia que a medida que aumenta la concentración de cloruro, el ion  $\text{Cu}^{2+}$  va disminuyendo su porcentaje dando paso a la formación de  $\text{CuCl}_2$  y de  $\text{CuCl}^+$ , los que predominan en la fase acuosa existiendo la posibilidad de co-extraer estos complejos por parte del extractante.

### **2.6.1.2 Formación de clorocomplejos con hierro.**

Ahora con respecto a los clorocomplejos que forma con el hierro, Senanayake et al. 2007 plantea que estos compuestos son mucho más estables que los complejos formados con cobre, ya que al aumentar la concentración de cloruro, el ion  $\text{Fe}^{3+}$  tiende a desaparecer dando paso a la predominancia de los complejos  $\text{FeCl}_2^+$  y  $\text{FeCl}^+$ .



### 3 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.

#### 3.1 Investigaciones previas para aldoximas.

##### 3.1.1 Equilibrio de extracción.

Ochromowicz et al. (2012) realizaron una investigación donde compararon el comportamiento en la extracción de cobre utilizando tres extractantes que se encuentran en el mercado, LIX 984N (mezcla aldoxima/cetoxima 1/1), LIX 612N-LV y ACORGA M5640 (ambas nonilaldoximas modificadas con éster) diluidos cada uno en Escaid 100, generando así una fase orgánica con 30%v/v de cada extractante.

De los resultados que se obtuvieron en el estudio, el extractante LIX 612N-LV mostró un mejor desempeño por sobre LIX 984N, donde ambos reactivos extrajeron alrededor del 86% del cobre presente en una fase acuosa de alimentación que contenía 35.2g/L de  $\text{Cu}^{2+}$ , 28.4g/L de Fe total, 1.67g/L de Zn, 95.0mg/L de Co y 21.5mg/L de Ni a un pH=2.2 y utilizaron una razón O/A=4 a una temperatura de 25°C. La concentración de cobre en el refino fue de 5.5 y 5.2 g/L para LIX 984N y LIX 612N-LV para 2 etapas de extracción según el diagrama de McCabe-Thiele que construyeron. Además, la fase orgánica que contiene la aldoxima tiene una mejor capacidad de extracción lo que la hace más ventajosa por sobre la mezcla aldoxima/cetoxima. Solo se observó una pequeña diferencia entre las transferencias neta de cobre para estos dos solventes orgánicos, donde a medida que se aumenta la razón O/A decrece la capacidad de carga de cobre. El mejor desempeño de LIX 612N-LV está relacionada al agente modificador que baja la viscosidad de la fase orgánica, garantizando una mejor eficiencia de extracción y descarga comparándola con otros agentes extractantes.

Debido a que el agente LIX 612N-LV mostró mejores resultados que LIX 984N, decidieron comparar el desempeño con otro extractante de una estructura similar, el ACORGA M5640, utilizando una fase acuosa de 26.0g/L de  $\text{Cu}^{2+}$ , 23.8g/L de Fe total, 2.04g/L de Zn, 29.0mg/L de Co y 26.3mg/L de Ni a pH=2.2 y a 25°C, dando como resultado que el extractante desarrollado por COGNIS removi6 cerca del 88% del cobre disuelto en el PLS, mientras que el extractante CYTEC removi6 el 92% del cobre total aproximadamente. La concentración de cobre del refino fue de 3g/L y 2g/L para LIX 612N-LV y ACORGA M5640 respectivamente. Ambas fases investigadas tienen una capacidad similar de cargar aproximadamente 17g/L de cobre.



Ahora, al comparar la transferencia neta entre los extractantes, ACORGA M5640 mostró una leve ventaja sobre LIX 612N-LV. Como se mencionó antes, se observó una disminución en la transferencia neta de cobre a medida que la razón O/A aumentaba.

Lu et al. (2013) realizaron un estudio del comportamiento de cuatro extractantes de la marca LIX donde analizaron la conducta en la extracción de cobre desde medio cloruro de LIX84-I (corresponde a una cetoxima), LIX 984N (mezcla 1:1 de LIX860N-I y LIX 84-I), LIX 612N-LV (aldoxima C9 modificada con grupo éster) y XI04003 que corresponde a una aldoxima C12 y tiene el mismo componente modificador que LIX 612N-LV.

Las isotermas de extracción de cobre de estos cuatro extractantes se obtuvieron a pH=0.5 y con una concentración de cobre en la fase acuosa de alimentación menor a 10g/L, estas mostraron que la forma de la curva de extracción de cobre son similares donde se observa un mejor rendimiento de las aldoximas por sobre la cetoxima, pero no así frente a la mezcla que mostró una mayor capacidad de extracción por sobre las aldoximas y la cetoxima estudiadas.

Además, estos autores estudiaron la selectividad Cu/Fe de los extractantes, y también graficaron las isotermas de extracción para el ion  $Fe^{3+}$ , donde se vio que a medida que aumenta la razón A/O del extractante, la solución orgánica se carga con más cobre y por ende menos iones de hierro son extraídos por este mismo. Por lo que la extracción de cobre no se vio afectada con la presencia de hierro en la solución acuosa de alimentación.

López et al. (2017) estudiaron el efecto de la concentración de hierro y del pH inicial de la solución acuosa en la extracción de cobre utilizando el extractante ACORGA M5640 y los cuales llegaron a la conclusión de que la extracción de cobre se ve favorecida al aumentar el pH de trabajo. Sin embargo, a medida que se incrementa la cantidad de hierro en la solución acuosa, la extracción de cobre se ve afectada negativamente, también el pH influyó notablemente en la co-extracción de hierro, dando como resultado que ésta disminuyera.

#### **3.1.1.1 Influencia de la temperatura en el equilibrio de extracción.**

Ferreira et al. (2010) evaluaron el efecto de la temperatura en la extracción de cobre utilizando el extractante Acorga M5640 al 10%v/v que lo contactaron con un PLS proveniente del proceso de lixiviación a presión, donde la concentración de cobre era de 1.2g/L con un pH ajustado de 1.35 y

agregándole  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Se realizaron dos pruebas, a  $25^\circ\text{C}$  y a  $30^\circ\text{C}$ , dando como resultado que el aumento en la temperatura favorece el equilibrio de extracción debido a que la reacción del ion cobre con el agente activo del extractante es endotérmica.

### 3.1.2 Equilibrio de re-extracción.

En una publicación desarrollado por Sole et al. (2013), se estudió la selectividad de cobre por sobre hierro de tres extractantes, ACORGA M5774 (al 20%v/v), ACORGA LS4202(al 20%v/v) y LIX 984N(al 21.5%v/v) con un PLS de concentraciones de cobre 6.5g/L y hierro total de 0.158g/L, donde los tres extractantes demostraron tener eficiencias de extracción de hasta 93%. Mientras que en la etapa de re-extracción varían muy poco, dependiendo de la fuerza del extractante. Además se aprecia que la capacidad de carga es similar para los tres sistemas estudiados, pero el extractante ACORGA M5774 muestra una transferencia de cobre ligeramente más alta, en cambio para la etapa de re-extracción se ve que es más favorable para ACORGA LS4202.

Además, en el estudio se comprobó que las cetoximas muestran menor selectividad que las aldoximas y por otro lado, al usar aldoximas modificadas en lugar de una mezcla cetoxima/aldoxima los arrastres de impurezas en el electrolito son mucho menores.

Por otro lado, Depp et al. (2010) construyeron isotermas de re-extracción con distintas cargas de cobre en el extractante Acorga M5640 al 25%v/v (con una fase acuosa conteniendo concentraciones de 1.0-6.0g/L de Cu) con una razón A/O=1, con un electrolito spent con una concentración de cobre de 25g/L y de ácido sulfúrico de 180g/L. La dificultad para descargar el cobre desde el extractante se puede atribuir a la fuerte interacción entre el compuesto activo del extractante y los iones  $\text{Cu}^{2+}$ .

### 3.2 Cinética de extracción.

Ferreira et al. (2010) evaluaron la cinética extracción de cobre con el extractante ACORGA M5640 a  $25^\circ\text{C}$ , con la misma composición de fase acuosa descrita en la sección 3.1.1.1, donde ocurrió la extracción de cobre en presencia de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y otra sin sal en la fase acuosa. Se encontró que la cinética con la sal en el PLS es ligeramente más lenta que sin  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , donde el acercamiento al equilibrio a los 60s es muy similar (~99%).

Del Rio et al. (2017) realizaron tests de cinética de extracción de cobre utilizando dos extractantes, LIX 84-I y LIX 684N (aldoxima modificada con éster), en presencia de cloruro en condiciones de

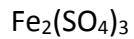
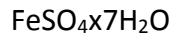
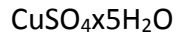
pH=1.0, con un PLS conteniendo una concentración de 0 y 90g/L de cloruro. El PLS sin iones cloruro tuvo un buen desempeño de cinética de extracción, y cuando se aumentó a 90g/L la concentración de cloruro, los resultados mostraron una mejora relevante, para los dos tipos de extractantes.



## 4 DESARROLLO EXPERIMENTAL.

### 4.1 Reactivos:

Para preparar las soluciones acuosas en el siguiente trabajo se utilizaron los siguientes reactivos proporcionados por MERCK:



Para preparar la solución orgánica se utilizó el extractante ACORGA M5910, facilitado por la empresa CYTEC S.A. y el diluyente ESCAID 110.

Además, se utilizó  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 96% v/v.

### 4.2 Equipo y materiales:

Vaso de precipitado de 1L con 4 deflectores.

Vaso de precipitado de 1L con doble pared.

Embudos de decantación de 500mL y 50mL.

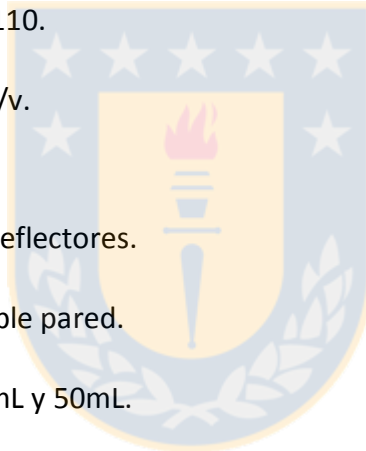
Agitadores mecánicos de distintos materiales especificados más adelante.

Baño termostático.

Centrífuga SIGMA 2-6E.

pH-metro.

Computador con cámara y software LabView.



### 4.3 Soluciones utilizadas.

#### 4.3.1 Fase acuosa:

La composición de esta fase en todas las pruebas de extracción fue la siguiente: 6g/L de  $\text{Cu}^{2+}$ , 5g/L  $\text{Fe}^{3+}$  y 2g/L  $\text{Fe}^{2+}$  (agregados todos como sulfato). Además, para obtener concentraciones de cloruro de 60g/L y 110g/L se agregó NaCl. Cabe destacar que todas estas soluciones se ajustaron a pH 2 por adición de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (con 180g/L aprox).

En el caso de la etapa de re-extracción, se utilizó una solución acuosa (electrolito spent) que contenía 35g/L de  $\text{Cu}^{2+}$  y 180 g/L de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

#### 4.3.2 Fase orgánica:

Esta fase tenía una concentración de 26% v/v de extractante ACORGA M5910 en Escaid 110, salvo en las pruebas para determinar la carga máxima del extractante, en donde se utilizaron distintas concentraciones.

Cada una de las fases se enrasó a una temperatura de 20°C. Los detalles de las masas y los cálculos se incluyen en el anexo.

### 4.4 Procedimiento Experimental.

Este estudio se centró en el efecto del ion cloruro en la extracción de cobre utilizando el extractante ACORGA M5910. Abarcó pruebas como carga máxima del extractante, equilibrio y cinética de extracción y re-extracción y separación de fases.

#### 4.4.1 Carga máxima de ACORGA M5910.

Las pruebas para determinar la carga máxima del extractante se ejecutaron a temperatura ambiente en embudos de decantación de 500mL de capacidad, en donde se contactaron durante 5 minutos 50mL de fase orgánica con distintas concentraciones de extractante (5%, 10%, 15%, 20%, 25%v/v diluido en ESCAID 110) junto a 50mL de fase acuosa previamente preparada con idénticas concentraciones de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  (6g/L, 5g/L y 2g/L respectivamente) y concentraciones de cloruro de 0g/L, 60g/L y 110g/L. Una vez contactadas y posteriormente separadas las dos fases, se vació por la llave inferior del embudo la fase acuosa, se midió su pH y se agregó acuoso fresco al embudo para repetir el procedimiento hasta que el pH de la solución vaciada fuera igual al pH inicial de la solución madre, lo cual se logró con 4 a 5 contactos. Luego de asegurar que la diferencia entre el pH del

acuoso y de la solución inicial es mínima, se procedió a guardar la fase orgánica para analizar el contenido de Cu mediante la descarga de un volumen conocido de esta misma con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de 150g/L de concentración.

#### **4.4.2 Equilibrio de extracción y re-extracción.**

El reactor utilizado para las pruebas de equilibrio consistió en un vaso de precipitado de 1L de capacidad y 10cm de diámetro, equipado con 4 deflatores a igual distancia en una estructura de acero inoxidable al interior de éste, con el fin de evitar la formación de un vórtice al momento de agitar las soluciones.

Al tratarse de pruebas de equilibrio la temperatura tiene un rol fundamental, ya que debe permanecer constante en todo momento. Para ello se sumergía el reactor en un baño termostático para trabajar a la temperatura deseada (25°C y 35°C). La figura 9 muestra el reactor y baño termostático utilizados.

Para agitar las soluciones, se utilizó un impulsor de vidrio con 4 aspas (impulsor 1 en Figura 10).

Cabe destacar que se extrajeron desde ambas fases volúmenes proporcionales a las razones O/A utilizadas en la prueba a 25°C. Con esto se mantuvo la razón original de O/A para trabajar inmediatamente después la prueba a 35°C.



Figura 9. Reactor para las pruebas de equilibrio de extracción y re-extracción. 1: Baño termostático, 2: Vaso de precipitado de 1L de capacidad, 3: Agitador mecánico, 4: Impulsor de vidrio con 4 aspas.



Figura 10. Impulsores utilizados, 1: pruebas de equilibrio, 2: pruebas de cinética, 3: pruebas de separación de fases.

La determinación de las isotermas de extracción se realizó a temperatura constante contactando distintas razones  $O/A$ , como se muestra en la tabla 1, para cada una de las soluciones con 0, 60 y 110g/L de cloruro. Tanto la fase orgánica como la acuosa se enrasaron previamente a la prueba en matraces de aforados y/o pipetas totales a 20°C. Posteriormente las distintas fases se vertieron al

reactor sumergido en el baño termostático y se esperó el tiempo necesario para alcanzar la temperatura deseada (25°C o 35°C) para luego agitar durante 8 min a 600rpm y seguidamente agitar por 2min a 300rpm con tal de evitar arrastres en la fase acuosa. Luego de finalizada la agitación, se dejó reposar la solución por alrededor de 5 min para permitir una correcta separación de fases. Una vez extraídos los volúmenes de acuoso y orgánico, éstos se pasaron por papel filtro impregnado en silicona, en el caso de la fase orgánica, y por papel filtro en el caso de la fase acuosa para su posterior análisis. Para analizar el contenido de cobre presente en la fase orgánica, se descargó por contactos repetidos un volumen conocido con una solución de 150g/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dentro de un embudo de decantación hasta notar que el color de la nueva fase acuosa no tenía tonalidad azulada. En este caso sólo bastaron 3 contactos para lograr el color deseado. Por otro lado, se midió el pH de la fase acuosa filtrada, se envasó y se envió a análisis químico.

Tabla 1. Volúmenes de fase acuosa y orgánica para pruebas de equilibrio de extracción.

<b>Razón O/A</b>	<b>Volumen Orgánico (mL)</b>	<b>Volumen Acuoso (mL)</b>
<b>5/1</b>	400	80
<b>3/1</b>	300	100
<b>2/1</b>	250	125
<b>1/1</b>	200	200
<b>1/2</b>	125	250
<b>1/4</b>	75	300
<b>1/6</b>	50	300

En primer lugar para determinar las isotermas de re-extracción, se realizó la carga del orgánico con la solución acuosa sin cloruro, con el fin de obtener una fase orgánica cargada al 80% de su carga máxima (aproximadamente 11.8g/L de Cu). Para lograr esa concentración de Cu en el orgánico, se contactó en una razón O/A de 1/3 que se obtuvo de la isoterma de extracción experimental utilizando el mismo reactor con 4 deflectores.



Se realizaron varios contactos de cargado para obtener un volumen de orgánico apto para ejecutar las pruebas de re-extracción a las temperaturas de interés. Todos los orgánicos se mezclaron para homogeneizarlos, sacándose una muestra para analizar el contenido de Cu y verificar si realmente se cargó al nivel deseado.

Estas pruebas se realizaron mezclando el electrolito compuesto con 35g/L de  $\text{Cu}^{2+}$  y 180g/L de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , y la fase orgánica previamente cargada a las razones O/A mostradas en la tabla 2.

Al igual que para las pruebas de extracción, se agitaron ambas fases durante 8min a 600rpm y luego por 2min a 300rpm. Se dejó separar las fases por alrededor de 5min antes de tomar una muestra de orgánico y poder analizarla para determinar el contenido de Cu. Dado que el orgánico no se puede analizar directamente, se descargó un volumen conocido de éste, contactándolo repetidamente con una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de concentración de 150g/L aproximadamente.

Tabla 2. Volúmenes de fase acuosa y orgánica para pruebas de equilibrio de re-extracción.

<b>Razón O/A</b>	<b>Volumen Orgánico (mL)</b>	<b>Volumen Acuoso (mL)</b>
<b>3/1</b>	300	100
<b>2/1</b>	300	150
<b>1/1</b>	250	250
<b>1/2</b>	150	300

#### **4.4.3 Pruebas de cinética.**

##### **4.4.3.1 Cinética de extracción:**

Estas pruebas consistieron en contactar mediante agitación por 5 min ambas fases en razón O/A 1/1 (350mL cada fase). Se usó el mismo equipo utilizado para la determinación de las isotermas de extracción y re-extracción, pero el impulsor fue el número 2 de la Figura 10.

Luego de preparar las soluciones se cargó al reactor la fase orgánica, se encendió el baño termostático para poder ejecutar la prueba a la temperatura de trabajo (25°C) y se esperó hasta llegar a la temperatura deseada para verter rápidamente la fase acuosa previamente calentada e inmediatamente encender el agitador. Se comenzó a registrar el tiempo de agitación, pipeteando

una muestra a los 30s, 60s, 90s y 300s. Cada una de estas muestras se llevó a la centrífuga mostrada en la figura 11 durante unos 30s a 2000rpm para obtener una correcta separación de fases. Luego se filtró el orgánico y se guardó para su posterior descarga.

Por último se descargó el Cu presente en la fase orgánica de cada uno de los pipeteos. Esto se realizó tomando con gran precisión una muestra de 3mL de orgánico, contactándolo repetidamente con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  150g/L en embudos de decantación de 50mL de capacidad. La solución resultante se filtró, enrasó, envasó y envió a análisis al igual que una muestra inicial de la solución madre.

#### **4.4.3.2 Cinética de re-extracción:**

Seguidamente de la prueba de cinética de extracción con las distintas concentraciones de cloruro, se guardaron los tres orgánicos remanentes (con 0, 60 y 110g/L de cloruro), con los cuales se procedió a realizar las pruebas de cinética de re-extracción para cada uno de los orgánicos cargados.

El procedimiento de esta etapa fue muy semejante a la prueba anterior, sólo que en este caso la fase acuosa estaba compuesta por el electrolito y éste es el que se vertió primero en el reactor y se llevó a la temperatura de trabajo. Luego se agregó el orgánico previamente calentado y se inició la prueba a las rpm solicitadas. Las muestras que fueron tomadas a los 30s, 60s, 90s y 300s también fueron llevadas a la centrífuga y descargadas con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , mandándolas a análisis junto con una muestra de electrolito y del orgánico inicial.



Figura 11. Centrífuga SIGMA 2-6E utilizada para separar las muestras en las pruebas de cinética de extracción y re-extracción.

#### 4.4.4 Separación de fases.

Para analizar los cambios en la separación de fases al variar la concentración de cloruro en la solución acuosa y la temperatura de operación, se realizó el estudio de tipo batch (de forma discontinua). El equipamiento en donde se realizaron las pruebas de separación de fases se muestra en la figura 12, que corresponde a un vaso de 10 cm de diámetro, con doble pared, en donde circula el agua proveniente de un baño termostático para trabajar a la temperatura requerida. Para medir las alturas y así graficar el proceso de separación de fases, se analizó material visual obtenido mediante una cámara de grabación con el software LabView. Este programa midió de forma precisa e instantánea los datos presentados en la sección de resultados y discusiones.

Previamente a realizar las pruebas de separación de fases, se equilibró el orgánico con una solución acuosa con las mismas concentraciones de cobre, hierro y cloruro para cada una de las experiencias.

El objetivo de las pruebas de separación de fases es determinar el tiempo necesario para que este proceso ocurra de forma completa. Se agregaron volúmenes de 350mL de fase acuosa y orgánica cargada respectivamente, los cuales se agitaron con un impulsor tipo turbina (impulsor número 3 de Figura 10) durante el tiempo necesario para equilibrar las soluciones a la temperatura requerida para cada prueba, luego se agitó por 20 minutos a 800rpm. Una vez terminado el tiempo de agitación, la separación de fases fue analizada mediante el software previamente mencionado, registrando la altura de la fase acuosa separada (interfase acuoso/dispersión), a distintos tiempos.

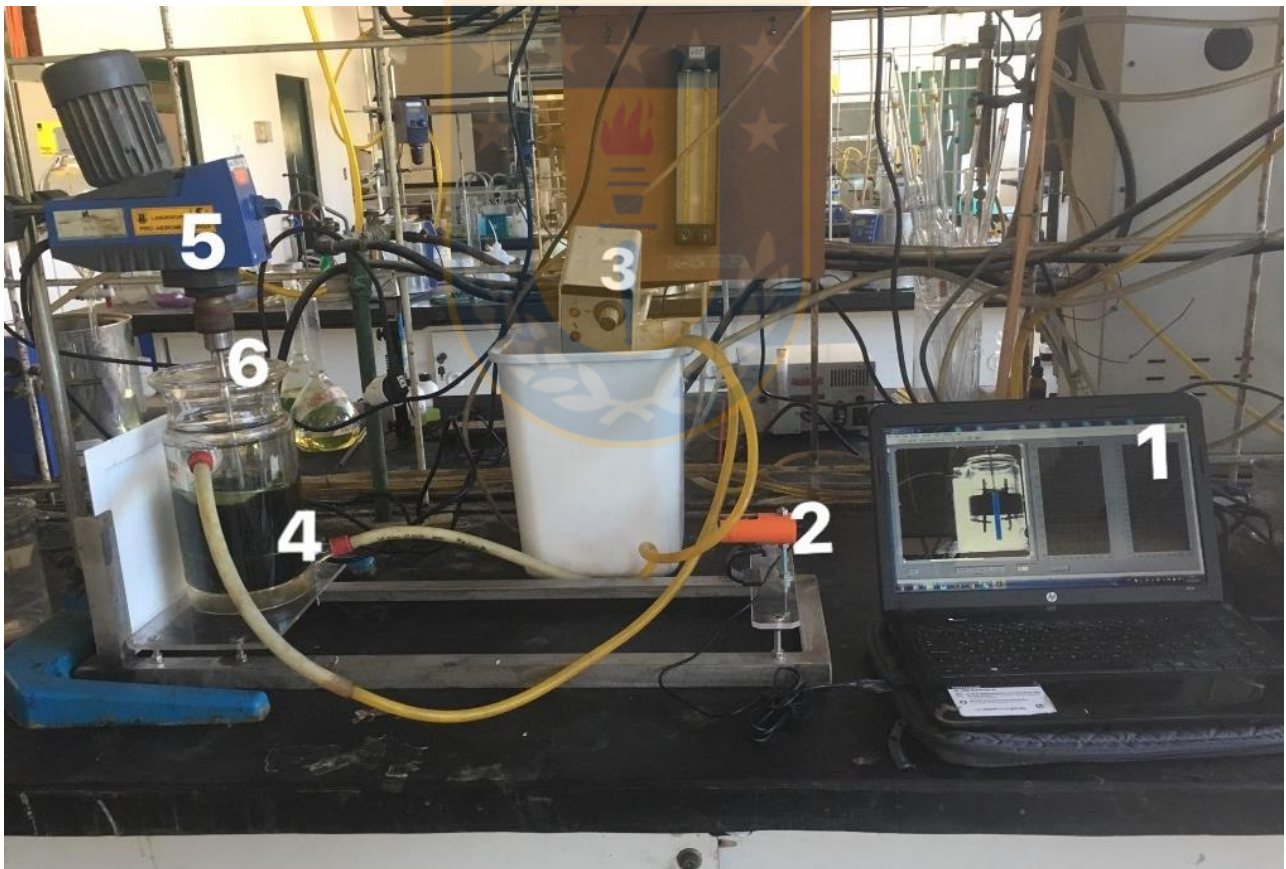


Figura 12. Sistema para medir la separación de fases. 1: Computador con software LabView, 2: Cámara para medir la separación de fases, 3: Baño termostático, 4: Vaso de doble pared con deflectores, 5: Agitador mecánico, 6: Impulsor de teflón.

#### 4.4.5 Análisis de orgánico.

Ya que no es posible analizar directamente el contenido de Cu en la fase orgánica, ésta se debe descargar por contactos repetidos con una solución ácida para que ocurra la transferencia de iones, lo que se realizó con una solución de concentración 150g/L de  $H_2SO_4$ .

Se tomó un volumen conocido de fase orgánica y se contactó con el mismo volumen de la solución ácida para tener una razón O/A de 1/1. Esto se realizó durante 5 min en un embudo de decantación. Luego de separadas las fases dentro del embudo, se vació la fase acuosa por la llave inferior y se vertió solución acuosa fresca. Este procedimiento se repitió hasta lograr que la fase acuosa después del contacto fuera transparente. Bastaron 3 contactos para lograr esta tonalidad. Se recolectó la mezcla de los 3 contactos de acuosos y se filtró con papel filtro. Por último, el acuoso resultante se enrasó en un volumen conocido y se envió a análisis por Cu y en algunos casos por Fe.



## 5 RESULTADOS Y DISCUSIONES.

### 5.1 Carga máxima

Inicialmente se determinó la carga máxima de cobre para ACORGA M5910 diluido en ESCAID 110. Las concentraciones de la solución acuosa fueron 6g/L  $\text{Cu}^{2+}$ , 5g/L  $\text{Fe}^{2+}$ , 2g/L  $\text{Fe}^{3+}$  y las concentraciones variables de cloruro de 0g/L, 60g/L y 110g/L. Se contactó la fase orgánica con fase acuosa fresca entre 4-5 veces para que el valor del pH de la solución acuosa residual no tuviera variación en comparación al pH inicial de la solución.

En la siguiente figura 13 se muestran las rectas con las que se determinó la carga máxima del extractante a distintas concentraciones de  $\text{Cl}^-$ .

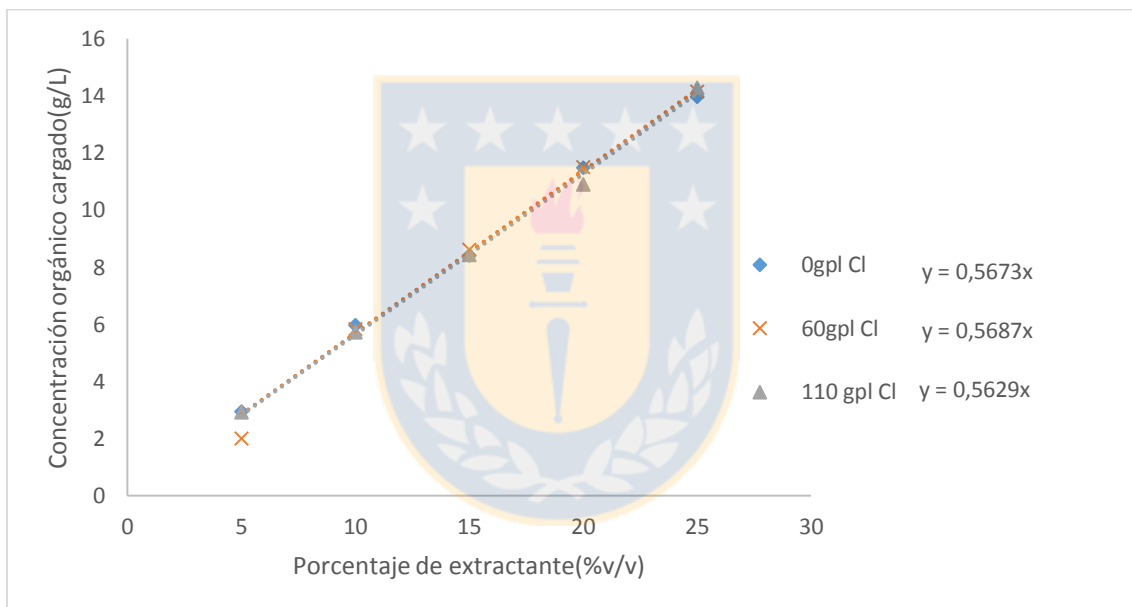


Figura 13. Determinación de la carga máxima de cobre para ACORGA M5910 en ESCAID 110 para soluciones con distintas concentraciones de cloruro. Solución acuosa inicial: 6g/L  $\text{Cu}^{2+}$ , 5g/L  $\text{Fe}^{2+}$  y 2g/L  $\text{Fe}^{3+}$  a pH inicial de 2.

Las curvas graficadas en la figura 13, permiten observar que no existen diferencias significativas entre las rectas de las tres concentraciones de cloruro. Estas rectas son muy similares entre sí, existiendo puntos superpuestos. De lo anterior se puede deducir que el ion cloruro no tiene un impacto relevante en la carga máxima del extractante. Este comportamiento se puede explicar ya que el cloruro forma complejos mucho más estables con el hierro que con el cobre (Senanayake, 2007), por lo que los complejos de cloruro-cobre no afectan significativamente el equilibrio de

extracción de cobre. El valor de carga máxima obtenido a partir del gráfico es  $0.57 \pm 0.01 \text{ g/L}$  de cobre por cada 1%v/v de extractante ACORGA M5910 para las tres concentraciones de cloruro utilizadas, estando dentro del rango indicado por el fabricante CYTEC S.A ( $0.55\text{-}0.59 \text{ g/L}$ ).

## 5.2 Equilibrio de extracción.

### 5.2.1 Efecto de la temperatura en el equilibrio de extracción

En las figuras 14 a la 16 se presentan las isotermas de extracción para ACORGA M5910 al 26% diluido en ESCAID 110 en soluciones acuosas de concentraciones  $6 \text{ g/L Cu}^{2+}$ ,  $5 \text{ g/L Fe}^{2+}$  y  $2 \text{ g/L Fe}^{3+}$  para concentraciones de cloruro de  $0 \text{ g/L}$ ,  $60 \text{ g/L}$  y  $110 \text{ g/L}$ , respectivamente, a  $25$  y  $35^\circ\text{C}$ .

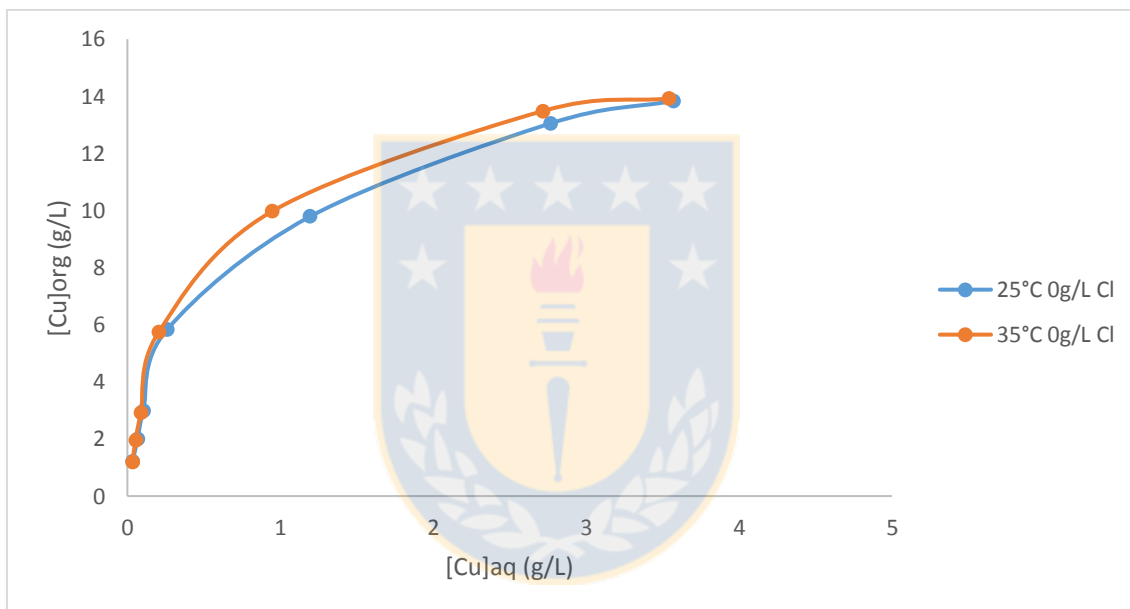


Figura 14. Isotermas de extracción para ACORGA M5910 al 26%v/v y fase acuosa con  $0 \text{ g/L}$  de  $\text{Cl}^-$  a  $25$  y  $35^\circ\text{C}$ . Fase acuosa compuesta con concentraciones de  $6 \text{ g/L Cu}^{2+}$ ,  $5 \text{ g/L Fe}^{2+}$ ,  $2 \text{ g/L Fe}^{3+}$  y  $\text{pH}=2$ .

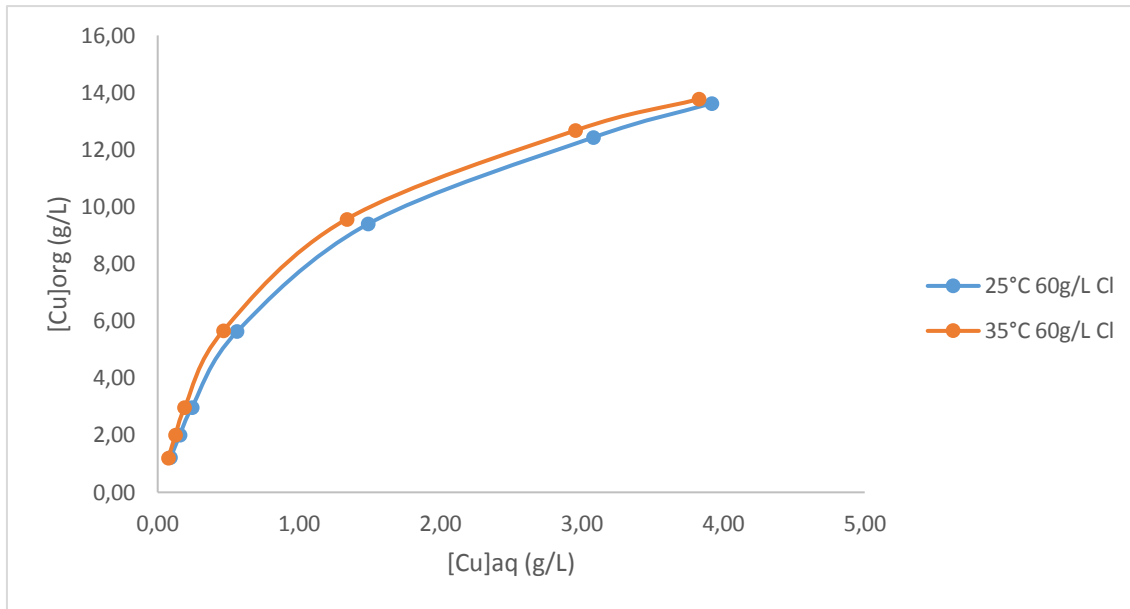


Figura 15. Isotermas de extracción para ACORGA M5910 al 26%v/v y fase acuosa con  $60 \text{ g/L}$  de  $\text{Cl}^-$  a  $25$  y  $35^\circ\text{C}$ . Fase acuosa compuesta con concentraciones de  $6 \text{ g/L}$   $\text{Cu}^{2+}$ ,  $5 \text{ g/L}$   $\text{Fe}^{2+}$ ,  $2 \text{ g/L}$   $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{pH}=2$ .

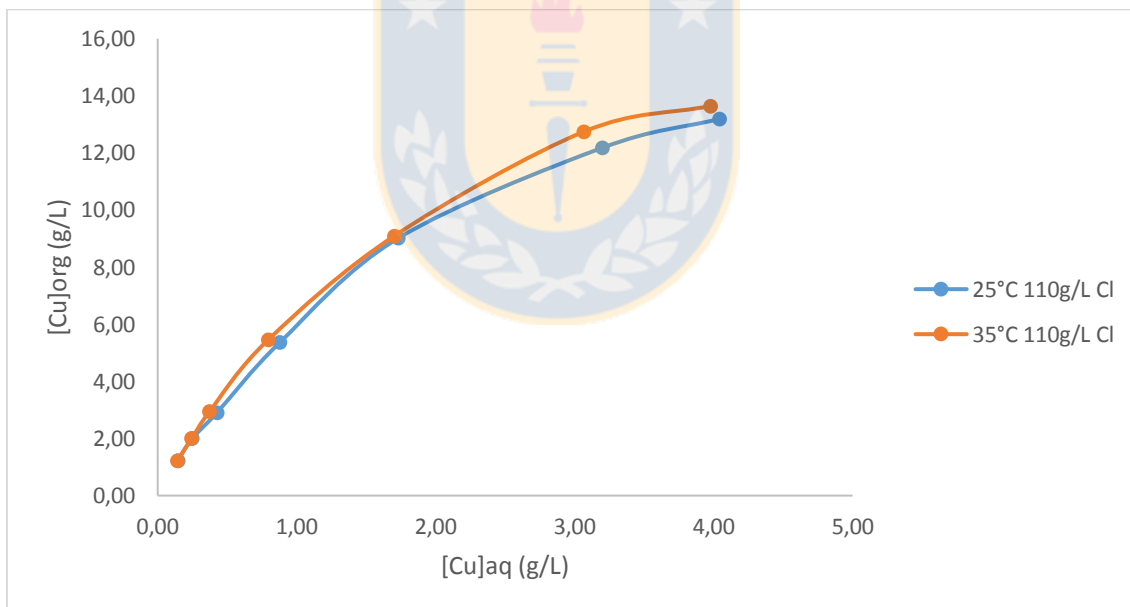


Figura 16. Isotermas de extracción para ACORGA M5910 al 26%v/v y fase acuosa con  $110 \text{ g/L}$  de  $\text{Cl}^-$  a  $25$  y  $35^\circ\text{C}$ . Fase acuosa compuesta con concentraciones de  $6 \text{ g/L}$   $\text{Cu}^{2+}$ ,  $5 \text{ g/L}$   $\text{Fe}^{2+}$ ,  $2 \text{ g/L}$   $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{pH}=2$ .

A partir de las figuras anteriores se puede concluir que existe un incremento en la extracción de cobre con el aumento de la temperatura, independientemente de la concentración de cloruro en la solución. En todos los casos, la curva correspondiente a la isoterma de  $35^\circ\text{C}$  se desplaza levemente hacia la izquierda, lo que posibilita una mayor extracción de cobre a una misma razón O/A. Estos



datos se corroboran con los estudios realizados por Ferreira et al. (2010), que plantean una mayor extracción de cobre al aumentar la temperatura.

En la figura 17 se aprecia el porcentaje de extracción de cobre en las pruebas que se realizaron con razón O/A = 1/1 para las distintas concentraciones de cloruro en la fase acuosa.

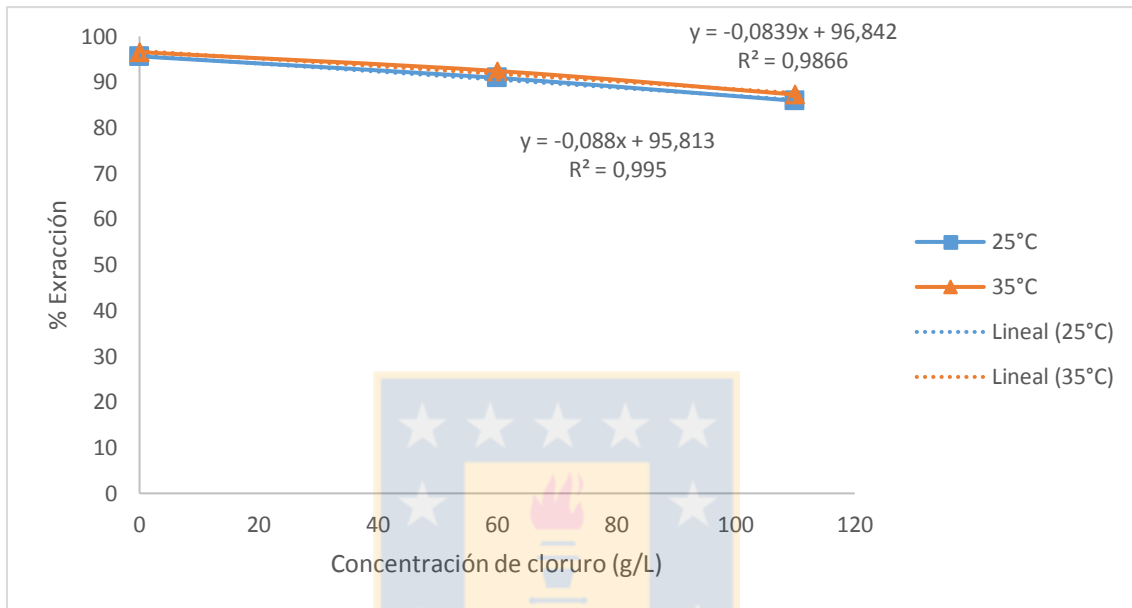


Figura 17. Influencia de la temperatura en la extracción de cobre para razón O/A de 1/1 a distintas concentraciones de cloruro. Solución acuosa inicial de concentraciones 6g/L  $\text{Cu}^{2+}$ , 5g/L  $\text{Fe}^{2+}$ , 2g/L  $\text{Fe}^{3+}$  y pH=2.

Se observa claramente que la gráfica correspondiente a 35°C está por encima de la curva a 25°C. Además ambas curvas tienen tendencia lineal, donde las diferencias de extracción de cobre no superan el 2%. En el caso de la extracción sin cloruro, la extracción a 35°C aumenta un 0.93% respecto a la prueba a 25°C, mientras que en el caso de 110g/L de cloruro, la extracción aumenta en 1.36%. Se tomó la razón O/A=1/1 como medio de comparación dado que esta es la proporción que comúnmente se trabaja en los trenes de SX y así se poder ejemplificar lo que podría pasar en la industria.

### 5.2.2 Efecto de la concentración de cloruro en el equilibrio de extracción.

Para este análisis se utilizó el extractante ACORGA M5910 diluido al 26% en ESCAID 110. Se graficaron en las figuras 18 y 19 las isotermas de extracción a temperatura fija, variando la presencia de cloruro en la fase acuosa.

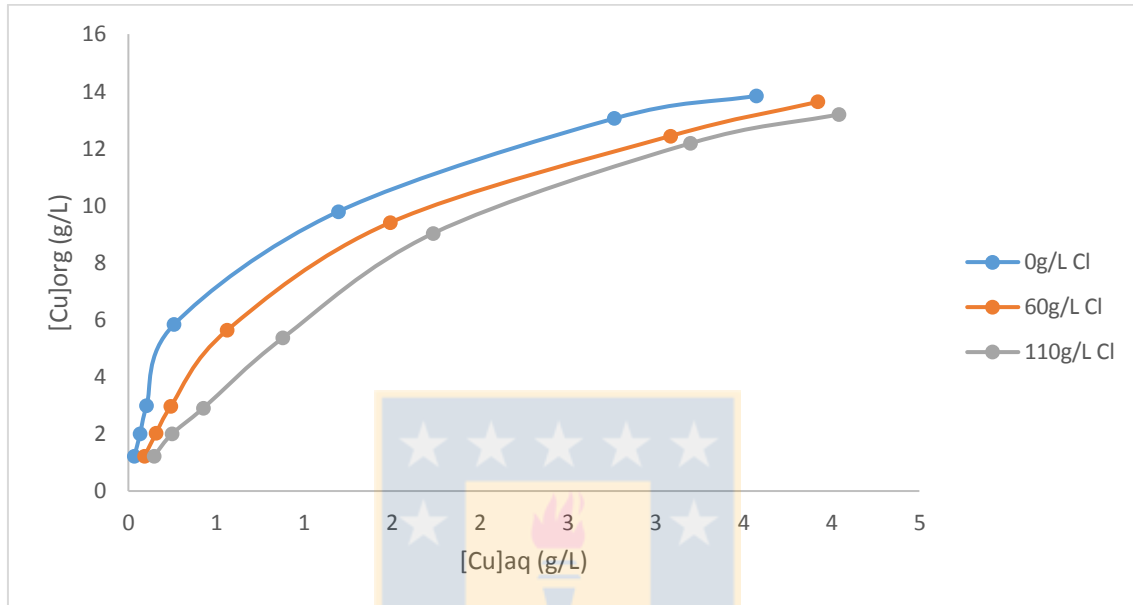


Figura 18. Isotermas de extracción para ACORGA M5910 al 26%v/v para fases acuosa con 0g/L, 60g/L y 110g/L de Cl<sup>-</sup> a temperatura constante de 25°C. Fase acuosa compuesta con concentraciones de 6g/L Cu<sup>2+</sup>, 5g/L Fe<sup>2+</sup>, 2g/L Fe<sup>3+</sup> y pH=2.

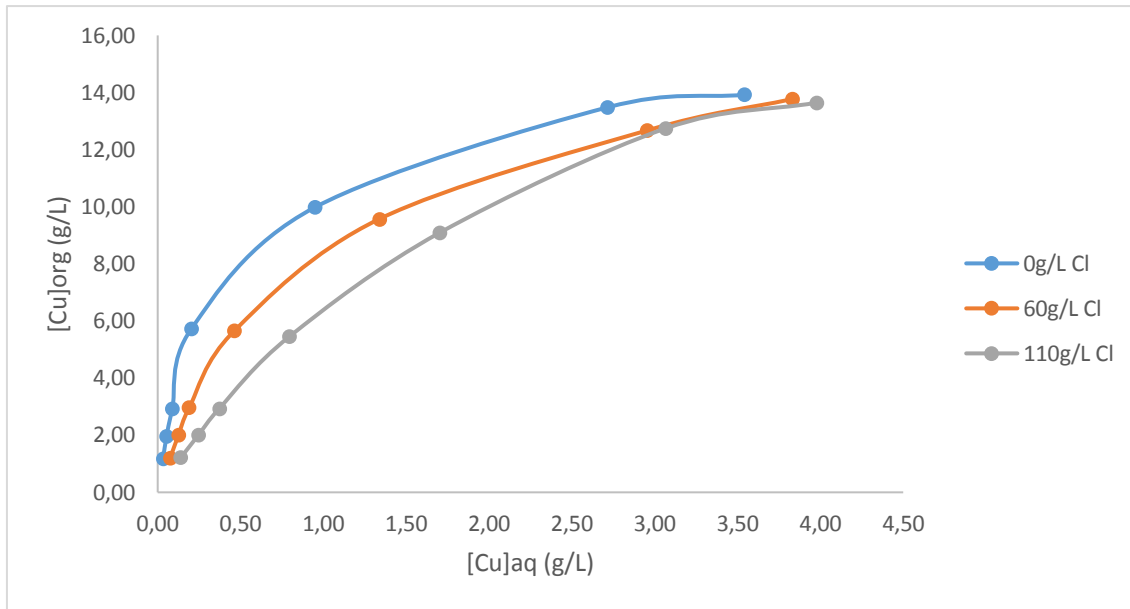


Figura 19. Isotermas de extracción para ACORGA M5910 al 26%v/v para fases acuosa con 0g/L, 60g/L y 110g/L de Cl<sup>-</sup> a temperatura constante de 35°C. Fase acuosa compuesta con concentraciones de 6g/L Cu<sup>2+</sup>, 5g/L Fe<sup>2+</sup>, 2g/L Fe<sup>3+</sup> y pH=2.

Al observar las figuras 18 y 19 se aprecia una clara disminución de la extracción de cobre al aumentar la concentración de iones cloruro en la fase acuosa. Por lo que a medida que se aumenta la concentración de este ion en la solución, más pierde el extractante su capacidad de extracción.

### 5.2.3 Acidez después del contacto.

Los valores medidos del pH de la solución residual una vez finalizado el contacto se incluyen en la tabla 3.

Tabla 3. Valores de pH después del contacto con la fase orgánica a distintas razones de fase O/A.

T	[Cl <sup>-</sup> ]	pH <sub>inicial</sub>	razón O/A						
			(5/1)	(3/1)	(2/1)	(1/1)	(1/2)	(1/4)	(1/6)
25°C	0g/L	2.0	0.9	0.9	0.9	0.9	1.0	1.2	1.4
	60g/L	1.9	0.6	0.6	0.7	0.7	0.8	1.0	1.1
	110g/L	2.0	0.4	0.4	0.4	0.4	0.5	0.8	0.9
35°C	0g/L	2.0	0.9	0.9	0.9	0.9	1.1	1.1	1.2
	60g/L	2.0	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	1.0	1.1
	110g/L	2.0	0.3	0.3	0.3	0.4	0.5	0.7	0.8

De la tabla 3 se observa que a igual concentración de cloruro, los pH finales de la experiencia a 25°C fueron mayores a los de 35°C, lo que concuerda con la mayor extracción de cobre observada a 35°C.

Al momento de observar la influencia del cloruro en los valores del pH, se produce una discordancia, ya que según las isotermas de extracción al adicionar más iones cloruro en la solución acuosa, la extracción de cobre disminuye, por lo que deberían existir menos iones hidrógenos en la solución luego del contacto, según los datos de la tabla 3, al aumentar la concentración de cloruro el pH disminuye. Estos valores de aproximación al equilibrio se relacionan con la medición de pH de equilibrio en las pruebas de extracción, ya que a pesar de extraer menos cantidad de cobre a medida que se aumenta la concentración de cloruro, el pH final es más bajo. Esto se debe al aumento de la actividad del H<sup>+</sup> cuando existe cloruro en la fase acuosa. Esto se muestra gráficamente en la figura 20.

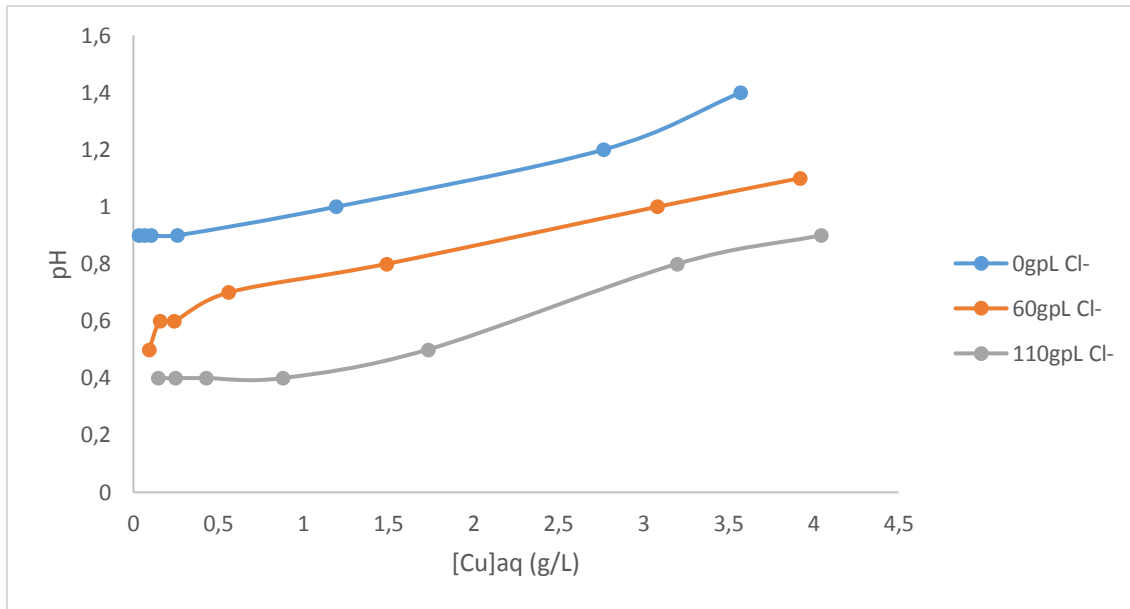


Figura 20. pH vs concentración de cobre en la solución acuosa después del contacto a 25°C en las pruebas de equilibrio de extracción.

### 5.3 Equilibrio de re-extracción

Para realizar estas pruebas, se cargó la fase orgánica con aproximadamente el 80% de la carga máxima del extractante. El análisis químico de la muestra cabeza del orgánico cargado inicial de estas pruebas fue de 12.07g/L de cobre, lo que se acerca bastante al 80% de la carga máxima. Se utilizó este orgánico para todas las experiencias. El resultado gráfico de las pruebas de re-extracción se representa en las figuras 21 y 22.

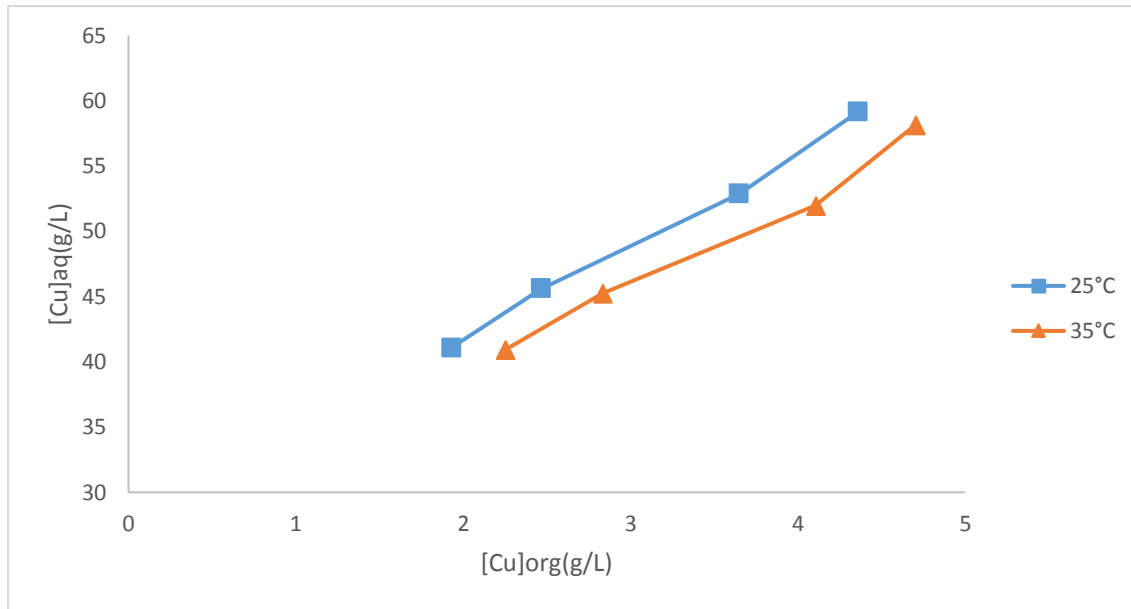


Figura 21. Isothermas de re-extracción para ACORGA M5910 al 26%v/v cargado al 11.8g/L de  $\text{Cu}^{2+}$ , contactado con un electrolito de concentración 35g/L de  $\text{Cu}^{2+}$  y 180g/L de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 25 y 35°C.

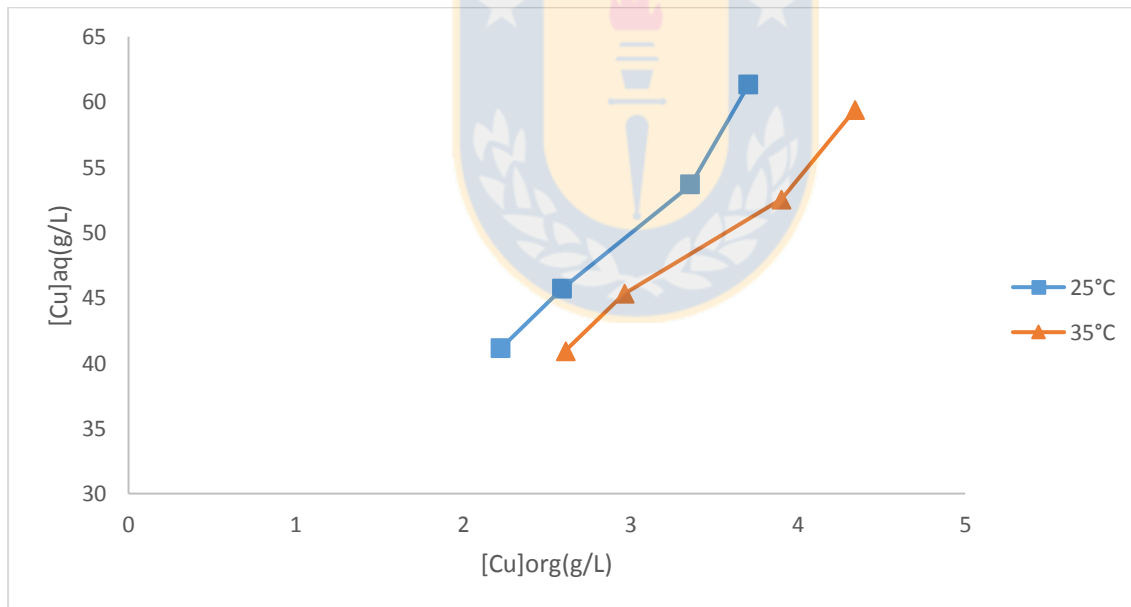


Figura 22. Isothermas de re-extracción para ACORGA M5910 al 26%v/v cargado al 11.8g/L de  $\text{Cu}^{2+}$ , contactado con un electrolito de concentración 35g/L de  $\text{Cu}^{2+}$  y 190g/L de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 25 y 35°C.

En las figuras 21 y 22 se aprecia que a mayor temperatura, se descargó más cobre del orgánico, posicionándose la isoterma correspondiente a 35°C más a la derecha que la de 25°C, para ambas concentraciones de ácido en el electrolito spent. Este fenómeno de desplazamiento hacia la derecha

de las curvas al aumentar la temperatura ocurre debido a que la re-extracción es el proceso opuesto a la extracción, por lo tanto este comportamiento era esperable debido a que la constante de equilibrio depende de la temperatura y dado que la mayor temperatura favorece la extracción, debería perjudicar la re-extracción, que es proceso inverso. Este resultado concuerda con los estudios realizados por Ferreira et al. (2010), donde siempre que se aumentó la temperatura de re-extracción, el extractante descargó menos cobre.

Con respecto a la forma de las curvas, en ambos casos las curvas de las isotermas a las dos temperaturas son muy similares y paralelas entre sí.

### 5.3.1 Cinética de extracción

En este ítem se estudió el comportamiento de la velocidad de extracción de cobre al adicionar más iones cloruro en la solución acuosa.

En la siguiente figura se muestra el porcentaje de extracción para las distintas concentraciones de cloruro.

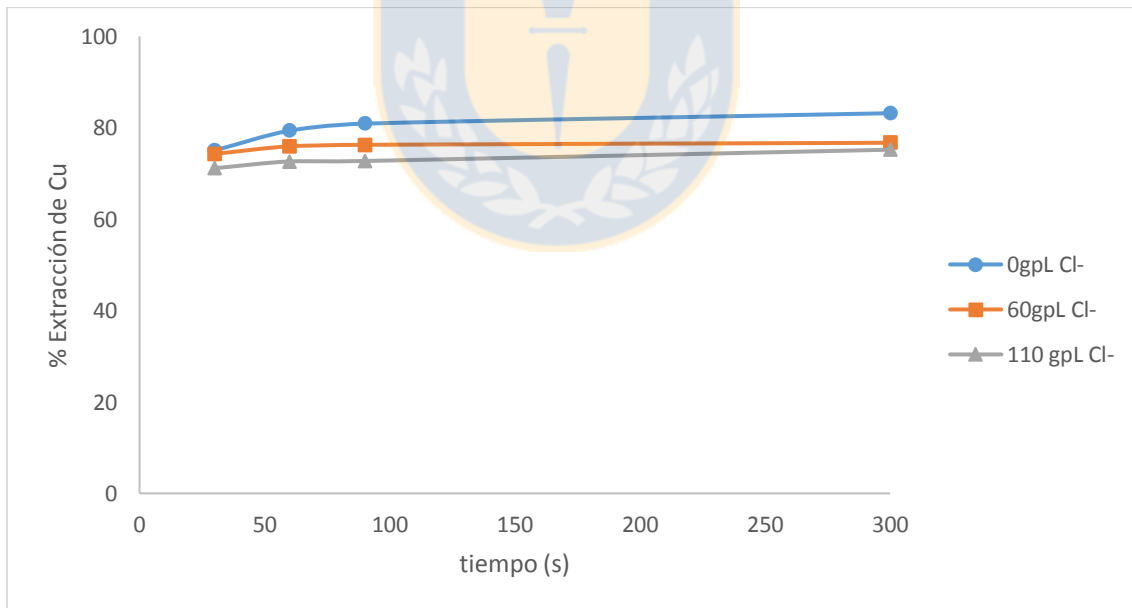


Figura 23. Influencia del tiempo de agitación sobre la extracción de cobre desde soluciones con distintas concentraciones de cloruro para ACORGA M5910 al 26% diluido en ESCAID 110 a 25°C. Razón de fases O/A=1/1 a 1750rpm. Fase acuosa: 6g/L Cu<sup>2+</sup>, 5g/L Fe<sup>2+</sup>, 2g/L Fe<sup>3+</sup> y pH=2.

De la figura 23 se observa que en las condiciones estudiadas la cinética de extracción de cobre es bastante rápida, ya que entre el valor obtenido a los 30s es muy similar a al obtenido a los 300s, el que corresponde al valor de equilibrio. Además, se puede notar que la extracción de equilibrio bajó de un 83.2% a un 72.1% cuando se pasa de 0g/L de cloruro hasta 110g/L.

Estos valores difieren con el estudio realizado por Del Rio et al. (2017), que observaron que aumentar la concentración de cloruro en la fase acuosa la cinética de extracción con LIX 84-I y LIX 684N aumentó considerablemente, mientras que para el caso del ACORGA M5910 disminuyó ésta misma. Esta diferencia puede deberse a las condiciones experimentales del desarrollo de las pruebas de estos autores dado que la fase acuosa tenía un pH=1.0 con una concentración de cobre  $[Cu^{2+}] = 4.5g/L$ .

Para poder comparar de manera más clara, se calculó el coeficiente cinético  $CE_{30}(\%)$ , que se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4. Coeficiente de extracción a los 30 segundos en las pruebas de cinética.

Concentración cloruro (g/L)	$CE_{30}(\%)$	T(°C)
0	90.20	25
60	96.84	25
110	94.61	25

En la tabla anterior se aprecian los valores obtenidos para los  $CE_{30}(\%)$  en cada caso, en donde la presencia de cloruro en la solución acuosa genera un aumento en la velocidad con que se alcanza el equilibrio, donde a los 30 segundos ya se obtiene más de un 90% de extracción para los tres casos señalados.



### 5.3.2 Cinética de re-extracción.

Las pruebas de cinética en la etapa de re-extracción mostraron una velocidad rápida en los tres casos de concentración de cloruro.

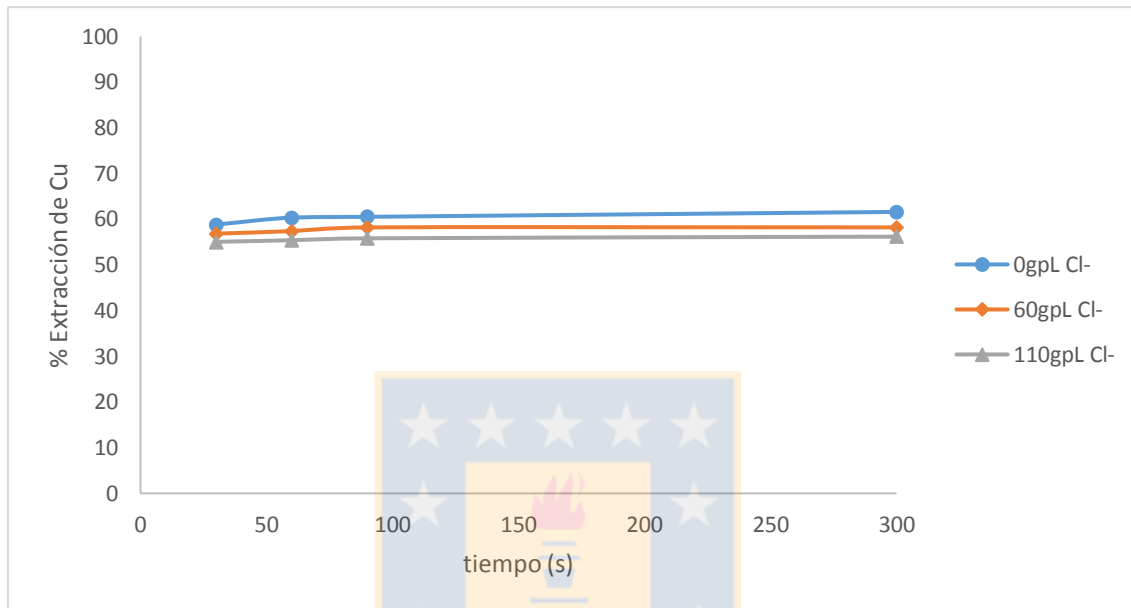


Figura 24. Influencia del tiempo de agitación sobre la re-extracción de cobre desde orgánicos cargados con distintas concentraciones de cloruro para ACORGA M5910 al 26% diluido en ESCAID 110 a 25°C. Razón de fases O/A=1/1 a 1750rpm. Fase acuosa: 35g/L  $\text{Cu}^{2+}$  y 180g/L de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Por lo tanto, de la figura 24 se observa que las curvas de porcentaje de re-extracción son prácticamente idénticas en forma, sólo que a medida que aumenta la presencia de cloro en la solución acuosa se desplaza levemente hacia abajo, lo que indica que a medida que se incrementa la concentración de cloruro, el extractante pierde capacidad de descarga de cobre. Para poder cuantificar mejor cada experiencia, se calculó el coeficiente de re-extracción para cada experiencia, obteniéndose los valores presentados en la tabla 5.

Tabla 5. Coeficiente de re-extracción a los 30 segundos en las pruebas de cinética.

Concentración cloruro (g/L)	CE <sub>30</sub> (%)	T(°C)
0	95.50	25
60	97.64	25
110	97.97	25

#### 5.4 Separación de fases.

Las figuras 25, 26 y 27 muestran la separación de fases para el caso de extracción con soluciones acuosas de distintas concentraciones de cloruro, donde se trabajó a dos temperaturas, 25°C y 35°C. Los datos de estas pruebas muestran tiempos cortos de separación de fases. Las tablas de variación de altura con respecto al tiempo se incluyen en la sección ANEXOS.

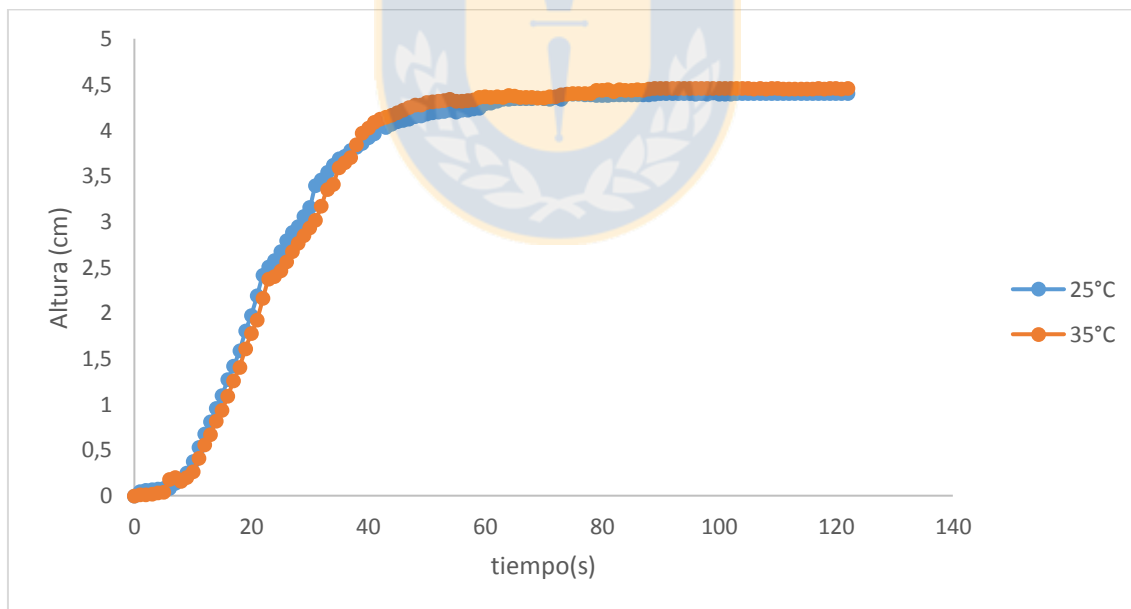


Figura 25. Influencia del aumento de temperatura en la separación de fases con 0g/L en la fase acuosa, con concentraciones de 6g/L Cu<sup>2+</sup>, 5g/L Fe<sup>2+</sup>, 2g/L Fe<sup>3+</sup> y pH=2.

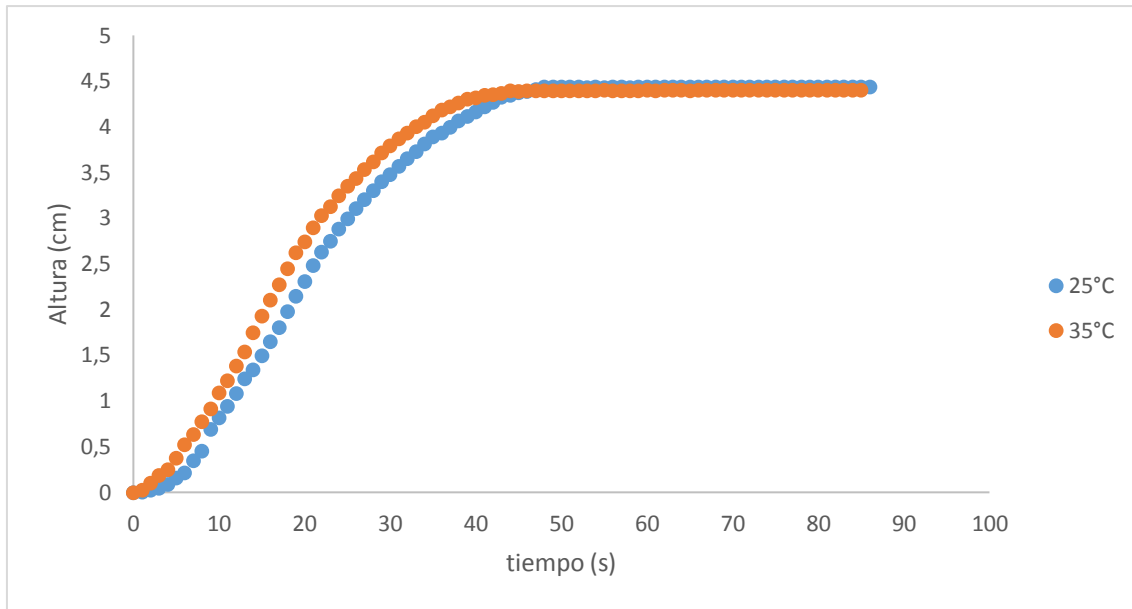


Figura 26. Influencia del aumento de temperatura en la separación de fases con 60g/L en la fase acuosa, con concentraciones de 6g/L  $\text{Cu}^{2+}$ , 5g/L  $\text{Fe}^{2+}$ , 2g/L  $\text{Fe}^{3+}$  y pH=2.

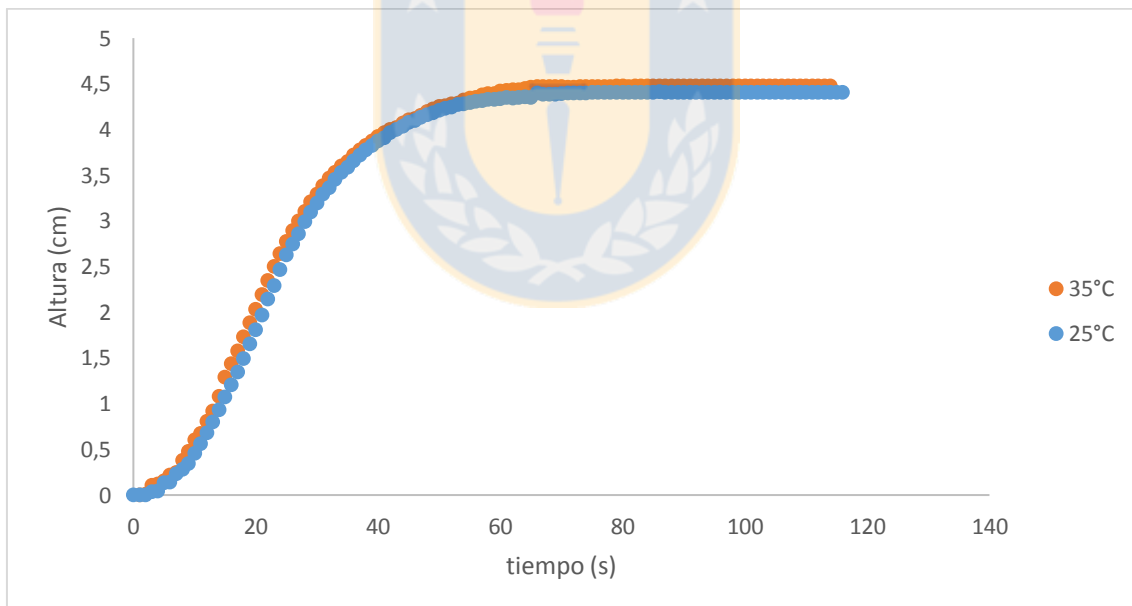


Figura 27. Influencia del aumento de temperatura en la separación de fases con 110g/L en la fase acuosa, con concentraciones de 6g/L  $\text{Cu}^{2+}$ , 5g/L  $\text{Fe}^{2+}$ , 2g/L  $\text{Fe}^{3+}$  y pH=2.

Al analizar las anteriores se ve una concordancia que al aumentar la temperatura en la separación de fases existe un leve desplazamiento hacia la izquierda del gráfico, lo que conlleva a que esta separación entre ambas fases se lleva a cabo en un menor tiempo.

Tabla 6. Tiempo de separación de fases de las soluciones acuosas en las pruebas de extracción a distintas concentraciones de cloruro en la fase acuosa, medidos a 25 y 35°C.

Concentración de cloruro (g/L)	Tiempo de separación de fases (s)	Temperatura (°C)
0	75	25
0	67	35
60	47	25
60	44	35
110	71	25
110	59	35

Al analizar el efecto del ion cloruro en el tiempo de separación de fases a igual temperatura de la tabla 6, se tiene que la presencia de este ion disminuye el tiempo, siendo más notorio en los casos de 35°C.

El criterio utilizado para medir el tiempo de separación de fases va de la mano con la ecuación 5, ya que si se reemplaza  $V$  por los  $350\text{cm}^3$  que corresponde al volumen de fase acuosa utilizada en estas pruebas y el radio por 5cm, da como resultado una altura  $h$  de 4.4cm, por lo que el tiempo de separación de fases está dado por esta altura, la que está demarcada en la sección ANEXOS.

$$V = h \cdot \pi \cdot r^2 \quad (5)$$

Como se mencionó antes, los factores que más influyen en la velocidad de separación de fases, son la viscosidad y la densidad y al existir cloruro en la fase acuosa, ésta aumenta su densidad y viscosidad como se muestra en la tabla 7, datos que corresponden a mediciones previas a la extracción.

Tabla 7. Densidad y viscosidad de la fase acuosa previo al contacto a una temperatura de 25°C.

<b>Fase Acuosa</b>	<b>Densidad (g/mL)</b>	<b>Viscosidad (mPa s)</b>
<b>0g/L de Cl</b>	1.029	1.052
<b>60g/L de Cl</b>	1.089	1.327
<b>110g/L de Cl</b>	1.150	1.553
<b>Electrolito spent</b>	1.191	1.699



## 6 CONCLUSIONES

La carga máxima del extractante ACORGA M5910 no se vio afectada significativamente por la presencia de cloruro en la fase acuosa inicial. Las rectas obtenidas de esta prueba son muy similares, dando como valor de carga máxima obtenida para las tres concentraciones de cloruro utilizadas de 0.57g/L de cobre por cada 1%v/v de extractante.

En donde si influyó la presencia de cloruro en la fase acuosa es en el equilibrio de extracción de cobre ya que si se toma como comportamiento general la razón  $O/A=1/1$  a 25°C con 0g/L y 110g/L se obtiene que la extracción disminuyó aproximadamente un 10% para un PLS con 6g/L de cobre.

Por otro lado, el equilibrio de extracción de cobre se ve favorecido al aumentar la temperatura de operación cualquiera sea la concentración de cloruro adicionada en la fase acuosa.

En el caso del equilibrio de re-extracción, y como se esperaba de acuerdo a la bibliografía y los datos de extracción, el aumento de la temperatura perjudicó este proceso. A 25°C la recta de re-extracción se posiciona a la izquierda de la recta a 35°C produciéndose una mayor descarga de cobre desde el orgánico.

Si la etapa de re-extracción se analiza conforme al aumento de la acidez del electrolito spent (de 180g/L a 190g/L) se ve que los valores de re-extracción son muy similares, existiendo una mínima diferencia entre los datos obtenidos, por lo que una pequeña variación de acidez no juega un rol importante en la etapa de re-extracción.

Ahora si hablamos de las experiencias de cinética de extracción, se aprecia que en todos los casos es alta, aunque se nota una baja en el porcentaje de extracción al agregar iones cloruro en la fase acuosa contactada, lo que concuerda con los datos de equilibrio de extracción. Además, existe una pequeña diferencia entre los 30s y 300s, por lo que se logra una extracción bastante rápida.

Finalmente, el estudio de separación de fases de extracción muestra que el aumento de la temperatura hace que los tiempos que tardan en separarse estas dos fases disminuya, haciéndola más rápida. Ahora si se analiza el impacto de la presencia de cloruro, éste también genera una disminución en los tiempos de separación de fases, bajando su valor al añadir 110g/L de cloruro en ambos casos de temperatura, 25°C y 35°C.

## 7 BIBLIOGRAFÍA

Agarwal, S., Reis, M., Neiva, M., Carvalho, J., Ismael, R. (2012). Modelling of the extraction equilibrium of copper from sulfate solutions with ACORGA M5640. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 30: 536-551.

Agarwal, S., Ferreira, A., Machado, R., Gameiro, M., Santos, S., Reis, M., Ismael, R., Correira, M., Carvalho, J. (2010). Extraction of copper from acidic leach solution with ACORGA M5640 using a pulsed sieve plate column. *Hydrometallurgy* 104, 66-75.

Alguacil, F. (1999). Los agentes de extracción del cobre. Asociaciones en la fase orgánica. *Revista de metalurgia*, 53-61.

Arancibia, M.J., (2010). Optimización sistema de coalescencia y restauración de orgánico en planta SX. *Memoria de Título, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química.*

Bernal, N., Fuentes, G., Herreros, O., Viñals, J. (2005). Lixiviación de concentrados de cobre utilizando NaCl y el cobre soluble aportado por el propio concentrado. *Revista de Metalurgia: 384-392.*

Castillo, J. (2012). Separación de fase en sistema líquido/líquido para extracción por solventes de cobre. *Memoria de Título, Universidad de Santiago de Chile, Facultad de Ingeniería.*

Chmielewski, T., Ochrowicz, K. (2013). Solvent extraction of copper (II) from concentrated leach liquors. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 49(1), 357-367.

Cierpiszewski, R., Szymanowski, J. (2001). Copper extraction from chloride solution by solvating and chelating extractants. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 19:3, 441-456.

Del Rio, C., Ardiles, L., Yáñez, H. (2017). High chloride in PLS and their impact on copper solvent extraction. *Artículo presentado en Hydroprocess 2017, Santiago, Chile, 21-23 de Junio 2017.*

Domic, E. (2005). Hidrometalurgia: Fundamentos, procesos y aplicaciones. *Santiago de Chile*

Dreisinger, D., Lu, J. (2012). Solvent extraction of copper from chloride solution I: Extraction isotherms. *Department of materials engineering, University of British Columbia, Hydrometallurgy* 137, 13-17.

González, I. (2017). Estudio del efecto del ion cloruro en la extracción de cobre utilizando el extractante LIX 84-IC. *Memoria de Título, Universidad de Concepción, Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería metalúrgica.*

Hernández, M. (2007). Control de hierro en el circuito de extracción por solventes para la sociedad contractual minera el Abra. *Memoria de Título, Universidad de Chile. Facultad de ciencias Físicas y Matemáticas, Departamento de Ingeniería de Minas.*

Kordosky, G., Virnig, M., Boley, B. (2006). Equilibrium copper strip point as a function of temperature and other operating parameters: Implications for commercial copper solvent extraction plants. *Cognis Corporation, 160-164.*

López, S., Solano, V. (2017). Influencia del pH y la concentración de hierro (III) en la extracción por solventes de cobre con ACORGA M5640 de soluciones lixiviadas de cobre. *Memoria de Título, Universidad de Trujillo, Facultad de Ingeniería Química, Escuela de Ingeniería Química.*

Navarro, P., Vargas, C., Valladares, S. (2009). Estabilidad química de reactivos de extracción por solventes de cobre del tipo hidroxioximas bajo diferentes condiciones operacionales. *Revista del Instituto de Investigaciones FIGMMG, vol. 12, n° 23, 88-96.*

Rúa, M. (2015). Caracterización de extractantes industriales basados en hidroxioximas. Aplicación a la recuperación de metales de residuo. *Tesis de Doctorado, Universidad del País Vasco.*

Ruiz, M. C. (2015). Tecnología de purificación de soluciones. *Universidad de Concepción.*

Senanayake, G. (2007). Review of theory and practice of measuring proton activity and pH in concentrated chloride solutions and application to oxide leaching. *Science Direct, 634-645.*

Sastre, A., Szymanowski, J. (2004). Discussion of the physicochemical effects of modifiers on the extraction properties of hydroxyoximes. A review. *Solvent Extraction and Ion Exchange, 22:5, 737-759.*

Valladares, S. (2008). Estudio de la estabilidad química de los reactivos de extracción por solventes de cobre del tipo hidroxioximas en presencia y ausencia de modificador de fase. *Memoria de Título, Universidad de Santiago de Chile, Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Metalúrgica.*



## 8 ANEXOS

### 8.1 Masa de reactivos

Las concentraciones que se utilizaron son:

- 6g/L agregado como  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ .
- 5g/L agregado como  $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ .
- 2g/L agregado como  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ .
- 0, 60, 110 g/L de Cl como NaCl.

Tabla 8. Masas utilizadas para la fase acuosa.

Compuesto	Peso Molecular (g/mol)	Masa para 1L (g)	
<b><math>\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}</math></b>	249.69	23.58	
<b><math>\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}</math></b>	278.02	24.89	
<b><math>\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3</math></b>	399.88	7.16	
	<b>Peso Molecular (g/mol)</b>	<b>[Cl<sup>-</sup>]=60g/L</b>	<b>[Cl<sup>-</sup>]=110g/L</b>
<b>NaCl</b>	58.44	98.91	181.33

### 8.2 Resultados.

Ya que no se puede analizar la concentración de cobre en el orgánico, se procedió a tomar una alícuota con un volumen conocido, la que se descargó con una solución de 150g/L de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , tal como se mencionó en la sección de análisis del orgánico. Los valores de las concentraciones de cobre y/o hierro se obtuvieron mediante la fórmula:

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2 \quad (6)$$

Donde:

$C_1$  es la concentración obtenida de la descarga con ácido sulfúrico, enrasada a un volumen conocido y es proporcionada por el laboratorio GEA de la Universidad de Concepción.

$V_1$  corresponde al volumen en que se enrasó  $C_1$  después de cada contacto.

$V_2$  es el volumen de la alícuota del orgánico descargado.

$C_2$  es la concentración de cobre buscada.

### 8.2.1 Pruebas de carga máxima.

Tabla 9. Resultados pruebas carga máxima para distintas concentraciones de cloruro.

<b>Concentraciones de cobre (g/L)</b>			
<b>% extractante</b>	<b>0 g/L Cl<sup>-</sup></b>	<b>60 g/L Cl<sup>-</sup></b>	<b>110 g/L Cl<sup>-</sup></b>
<b>5%</b>	2.95	2.00	2.92
<b>10%</b>	5.98	5.84	5.74
<b>15%</b>	8.41	8.63	8.45
<b>20%</b>	11.50	11.52	10.91
<b>25%</b>	13.98	14.15	14.28

Tabla 10. Pendientes de las rectas de carga máxima a distintas concentraciones de cloruro.

<b>[Cl<sup>-</sup>] (g/L)</b>	<b>pendiente</b>
<b>0</b>	0.5673
<b>60</b>	0.5687
<b>110</b>	0.5629

### 8.2.2 Determinación de la concentración de hierro en el orgánico.

Los resultados mostrados en la tabla 11 se obtuvieron desde las pruebas de equilibrio de extracción, donde se extrajeron alícuotas de 25mL desde la razón O/A=1/1, las cuales se descargaron con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de concentración 150g/L, donde el volumen resultante de la descarga fue enrasada en un matraz de 100mL.

Tabla 11. Extracción de Fe a cada temperatura y concentración de cloruro estudiada, a razón O/A=1/4.

[Fe] <sub>i</sub> (ppm)	[Cl <sup>-</sup> ] (g/L)	T (°C)	muestra(ppm)	[Fe] <sub>org</sub> (ppm)	% extracción Fe
6615,3	0	25	0,99	3,96	0,060
		35	1,25	6,25	0,094
6639,4	60	25	0,68	3,40	0,051
		35	1,67	6,68	0,101
6630,5	110	25	1,23	4,92	0,074
		35	1,59	7,95	0,120

### 8.2.3 Isotermas de extracción.

Los resultados obtenidos fueron muestras de alícuota de volumen 25mL o 20mL, dependiendo el caso y luego enrasados a 50mL, 100mL o 250mL.

Tabla 12. Resultados obtenidos para las pruebas de isotermas de extracción bajo las condiciones de 25°C y 0g/L de cloruro en la solución acuosa.

Razón O/A	[Cu] <sub>aq</sub> (g/L)	[Cu] <sub>org</sub> (g/L)
<b>5/1</b>	0.03	1.21
<b>3/1</b>	0.07	2.01
<b>2/1</b>	0.10	2.99
<b>1/1</b>	0.26	5.83
<b>1/2</b>	1.19	9.79
<b>1/4</b>	2.77	13.05
<b>1/6</b>	3.57	13.84
<b>Muestra cabeza(g/L)</b>	6.09	

Tabla 13. Resultados obtenidos para las pruebas de isotermas de extracción bajo las condiciones de 35°C y 0g/L de cloruro en la solución acuosa.

<b>Razón O/A</b>	<b>[Cu]<sub>aq</sub>(g/L)</b>	<b>[Cu]<sub>org</sub>(g/L)</b>
<b>5/1</b>	0.03	1.18
<b>3/1</b>	0.05	1.96
<b>2/1</b>	0.09	2.92
<b>1/1</b>	0.20	5.73
<b>1/2</b>	0.95	9.98
<b>1/4</b>	2.72	13.48
<b>1/6</b>	3.54	13.92
<b>Muestra cabeza(g/L)</b>	5.94	

Tabla 14. Resultados obtenidos para las pruebas de isotermas de extracción bajo las condiciones de 25°C y 60g/L de cloruro en la solución acuosa.

<b>Razón O/A</b>	<b>[Cu]<sub>aq</sub>(g/L)</b>	<b>[Cu]<sub>org</sub>(g/L)</b>
<b>5/1</b>	0.09	1.22
<b>3/1</b>	0.16	2.01
<b>2/1</b>	0.24	2.97
<b>1/1</b>	0.56	5.63
<b>1/2</b>	1.49	9.40
<b>1/4</b>	3.08	12.43
<b>1/6</b>	3.92	13.62
<b>Muestra cabeza(g/L)</b>	6.19	

Tabla 15. Resultados obtenidos para las pruebas de isotermas de extracción bajo las condiciones de 35°C y 60g/L de cloruro en la solución acuosa.

<b>Razón O/A</b>	<b>[Cu]<sub>aq</sub>(g/L)</b>	<b>[Cu]<sub>org</sub>(g/L)</b>
<b>5/1</b>	0.08	1.21
<b>3/1</b>	0.13	2.00
<b>2/1</b>	0.19	2.97
<b>1/1</b>	0.46	5.66
<b>1/2</b>	1.34	9.57
<b>1/4</b>	2.99	12.55
<b>1/6</b>	3.92	13.21
<b>Muestra cabeza(g/L)</b>	6.13	

Tabla 16. Resultados obtenidos para las pruebas de isotermas de extracción bajo las condiciones de 25°C y 110g/L de cloruro en la solución acuosa.

<b>Razón O/A</b>	<b>[Cu]<sub>aq</sub>(g/L)</b>	<b>[Cu]<sub>org</sub>(g/L)</b>
<b>5/1</b>	0.14	1.22
<b>3/1</b>	0.25	2.00
<b>2/1</b>	0.43	2.91
<b>1/1</b>	0.88	5.36
<b>1/2</b>	1.73	9.02
<b>1/4</b>	3.20	12.18
<b>1/6</b>	4.04	13.19
<b>Muestra cabeza(g/L)</b>	6.24	

Tabla 17. Resultados obtenidos para las pruebas de isotermas de extracción bajo las condiciones de 35°C y 110g/L de cloruro en la solución acuosa.

Razón O/A	[Cu] <sub>aq</sub> (g/L)	[Cu] <sub>org</sub> (g/L)
5/1	0.14	1.22
3/1	0.25	2.00
2/1	0.37	2.94
1/1	0.80	5.46
1/2	1.70	9.10
1/4	3.07	12.74
1/6	3.98	13.64
<b>Muestra cabeza(g/L)</b>	6.25	

#### 8.2.4 Isotermas de re-extracción.

Los resultados obtenidos fueron muestras de alícuota de volumen 25mL o 20mL, dependiendo el caso y luego enrasados a 50mL, 100mL o 250mL.

Tabla 18. Resultados obtenidos para las pruebas de isotermas de re-extracción bajo las condiciones de 25°C, ocupando un electrolito spent con una concentración de ácido sulfúrico de 180g/L.

Razón O/A	[Cu] <sub>org</sub> (g/L)	[Cu] <sub>aq</sub> (g/L)
3/1	4.36	59.15
2/1	3.65	52.86
1/1	2.47	45.62
1/2	1.93	41.08
<b>Muestra cabeza orgánico cargado(g/L)</b>	12.08	
<b>Muestra cabeza electrolito spent(g/L)</b>	36.01	

Tabla 19. Resultados obtenidos para las pruebas de isoterma de re-extracción bajo las condiciones de 35°C, ocupando un electrolito spent con una concentración de ácido sulfúrico de 180g/L.

Razón O/A	[Cu] <sub>org</sub> (g/L)	[Cu] <sub>aq</sub> (g/L)
3/1	4.70	58.13
2/1	4.11	51.95
1/1	2.83	45.25
1/2	2.25	40.92
<b>Muestra cabeza orgánico cargado(g/L)</b>	12.08	
<b>Muestra cabeza electrolito spent(g/L)</b>	36.00	

Tabla 20. Resultados obtenidos para las pruebas de isoterma de re-extracción bajo las condiciones de 25°C, ocupando un electrolito spent con una concentración de ácido sulfúrico de 190g/L.

Razón O/A	[Cu] <sub>org</sub> (g/L)	[Cu] <sub>aq</sub> (g/L)
3/1	3.71	61.32
2/1	3.36	53.64
1/1	2.59	45.69
1/2	2.23	41.13
<b>Muestra cabeza orgánico cargado(g/L)</b>	12.08	
<b>Muestra cabeza electrolito spent(g/L)</b>	36.20	

Tabla 21. Resultados obtenidos para las pruebas de isotermas de re-extracción bajo las condiciones de 35°C, ocupando un electrolito spent con una concentración de ácido sulfúrico de 190g/L.

Razón O/A	[Cu] <sub>org</sub> (g/L)	[Cu] <sub>aq</sub> (g/L)
3/1	4.34	59.41
2/1	3.90	52.55
1/1	2.96	45.32
1/2	2.61	40.93
<b>Muestra cabeza orgánico cargado(g/L)</b>	12.08	
<b>Muestra cabeza electrolito spent(g/L)</b>	36.20	

### 8.2.5 Cinética de extracción

Las muestras obtenidas fueron alícuotas de 3mL y enrasadas a un volumen de 25mL.

Tabla 22. Resultados obtenidos de las pruebas de cinética de extracción a 25°C y 0g/L de cloruro.

Tiempo (s)	Muestra (mg/L)	%E	%CE <sub>30</sub>
30	572.77	75.05	90.20
60	605.83	79.38	95.41
90	617.57	80.92	97.26
300	634.98	83.20	100
<b>Muestra cabeza (mg/L)</b>	6359		



Tabla 23. Resultados obtenidos de las pruebas de cinética de extracción a 25°C y 60g/L de cloruro.

Tiempo (s)	Muestra (mg/L)	%E	%CE <sub>30</sub>
30	553.67	74.30	96.84
60	566.04	75.96	98.99
90	568.45	76.29	99.42
300	571.76	76.73	100
<b>Muestra cabeza (mg/L)</b>		6209	

Tabla 24. Resultados obtenidos de las pruebas de cinética de extracción a 25°C y 110g/L de cloruro.

Tiempo (s)	Muestra (mg/L)	%E	%CE <sub>30</sub>
30	540.30	71.16	94.61
60	551.63	72.65	96.59
90	552.31	72.74	96.71
300	571.11	75.22	100
<b>Muestra cabeza (mg/L)</b>		6327	

### 8.2.6 Cinética de re-extracción

Las muestras obtenidas fueron alícuotas de 3mL y enrasadas a un volumen de 25mL.

Tabla 25. Resultados obtenidos de las pruebas de cinética de re-extracción a 25°C y 0g/L de cloruro.

Tiempo (s)	Muestra (mg/L)	[Cu]org	[Cu]aq	%E	%CE <sub>30</sub>
30	245.01	2041.74	2917.04	58.83	95.50
60	235.85	1965.43	2993.36	60.36	98.00
90	234.89	1957.44	3001.35	60.52	98.26
300	228.52	1904.30	3054.49	61.60	100
<b>Muestra cabeza orgánico cargado(mg/L)</b>				4958	
<b>Muestra cabeza (mg/L)</b>				6359	

Tabla 26. Resultados obtenidos de las pruebas de cinética de re-extracción a 25°C y 60g/L de cloruro.

Tiempo (s)	Muestra (mg/L)	[Cu]org	[Cu]aq	%E	%CE <sub>30</sub>
30	248.65	2072.04	2729.27	56.84	97.64
60	245.46	2045.47	2755.84	57.40	98.59
90	240.77	2006.44	2794.87	58.21	99.99
300	240.74	2006.19	2795.13	58.22	100
<b>Muestra cabeza orgánico cargado(mg/L)</b>				4801	
<b>Muestra cabeza (mg/L)</b>				6209	

Tabla 27. Resultados obtenidos de las pruebas de cinética de re-extracción a 25°C y 60g/L de cloruro.

Tiempo (s)	Muestra (mg/L)	[Cu]org	[Cu]aq	%E	%CE <sub>30</sub>
30	251.50	2095.83	2566.70	55.05	97.98
60	249.52	2079.36	2583.17	55.40	98.61
90	247.19	2059.88	2602.65	55.82	99.35
300	245.14	2042.86	2619.67	56.18	100
<b>Muestra cabeza orgánico cargado(mg/L)</b>				4801	
<b>Muestra cabeza (mg/L)</b>				6209	

## 8.2.7 Separación de fases

### 8.2.7.1 Tiempo de separación de fases

Tabla 28. Datos de pruebas realizadas para el estudio de separación de fases a 25°C con 0g/L de cloruro en la fase acuosa.

t(s)	h(cm)		
100	4.46	67	4.361
99	4.457	66	4.359
98	4.458	65	4.376
97	4.459	64	4.38
96	4.457	63	4.361
95	4.457	62	4.367
94	4.457	61	4.364
93	4.461	60	4.365
92	4.461	59	4.361
91	4.456	58	4.33
90	4.456	57	4.326
89	4.456	56	4.322
88	4.452	55	4.316
87	4.437	54	4.337
86	4.443	53	4.328
85	4.441	52	4.32
84	4.441	51	4.31
83	4.444	50	4.302
82	4.421	49	4.275
81	4.445	48	4.278
80	4.436	47	4.247
79	4.436	46	4.222
78	4.405	45	4.194
77	4.402	44	4.167
76	4.4	43	4.147
<b>75</b>	<b>4.402</b>	42	4.125
74	4.399	41	4.09
73	4.387	40	4.023
72	4.366	39	3.97
71	4.37	38	3.843
70	4.355	37	3.7
69	4.353	36	3.649
68	4.36	35	3.592
		34	3.41
		33	3.356
		32	3.174
		31	3.014
		30	2.935
		29	2.848
		28	2.766
		27	2.675
		26	2.562
		25	2.465
		24	2.402
		23	2.375
		22	2.161
		21	1.926
		20	1.774
		19	1.608
		18	1.407
		17	1.261
		16	1.093
		15	0.939
		14	0.817
		13	0.673
		12	0.558
		11	0.412
		10	0.263
		9	0.198
		8	0.159
		7	0.198
		6	0.18
		5	0.043
		4	0.03
		3	0.018
		2	0.009
		1	0.01
		0	0

Tabla 29. Datos de pruebas realizadas para el estudio de separación de fases a 35°C con 0g/L de cloruro en la fase acuosa.

t(s)	h(cm)
90	4.483
89	4.487
88	4.481
87	4.488
86	4.49
85	4.489
84	4.48
83	4.481
82	4.487
81	4.49
80	4.468
79	4.478
78	4.472
77	4.469
76	4.45
75	4.463
74	4.474
73	4.468
72	4.453
71	4.44
70	4.451
69	4.47
68	4.402
<b>67</b>	<b>4.404</b>
66	4,384
65	4.393
64	4.38
63	4.344
62	4.358
61	4.301
60	4.3
59	4.29
58	4.238

57	4.22
56	4.224
55	4.199
54	4.219
53	4.208
52	4.202
51	4.192
50	4.177
49	4.157
48	4.148
47	4.121
46	4.11
45	4.092
44	4.07
43	4.03
42	4.064
41	3.965
40	3.918
39	3.855
38	3.818
37	3.78
36	3.714
35	3.69
34	3.616
33	3.542
32	3.459
31	3.396
30	3.156
29	3.057
28	2.945
27	2.881
26	2.794
25	2.673
24	2.576

23	2.505
22	2.414
21	2.192
20	1.976
19	1.802
18	1.588
17	1.422
16	1.272
15	1.099
14	0.957
13	0.812
12	0.675
11	0.531
10	0.379
9	0.253
8	0.17
7	0.137
6	0.08
5	0.08
4	0.076
3	0.067
2	0.059
1	0.047
0	0

Tabla 30. Datos de pruebas realizadas para el estudio de separación de fases a 25°C con 60g/L de cloruro en la fase acuosa.

t(s)	h(cm)
86	4.44
85	4.439
84	4.439
83	4.438
82	4.439
81	4.439
80	4.438
79	4.438
78	4.438
77	4.438
76	4.438
75	4.436
74	4.438
73	4.437
72	4.438
71	4.438
70	4.44
69	4.438
68	4.437
67	4.438
66	4.437
65	4.437
64	4.438
63	4.438
62	4.437
61	4.437
60	4.437
59	4.436
58	4.434
57	4.437
56	4.435
55	4.434
54	4.436

53	4.434
52	4.437
51	4.441
50	4.441
49	4.438
48	4.435
47	4.412
46	4.392
45	4.374
44	4.35
43	4.323
42	4.27
41	4.224
40	4.168
39	4.114
38	4.064
37	3.995
36	3.936
35	3.892
34	3.818
33	3.733
32	3.651
31	3.569
30	3.48
29	3.401
28	3.302
27	3.205
26	3.11
25	2.994
24	2.885
23	2.747
22	2.63
21	2.486
20	2.309

19	2.148
18	1.983
17	1.808
16	1.651
15	1.494
14	1.342
13	1.242
12	1.083
11	0.941
10	0.816
9	0.694
8	0.45
7	0.345
6	0.215
5	0.158
4	0.086
3	0.045
2	0.023
1	0.002
0	0

Tabla 31. Datos de pruebas realizadas para el estudio de separación de fases a 35°C con 60g/L de cloruro en la fase acuosa.

t(s)	h(cm)
85	4.403
84	4.402
83	4.404
82	4.402
81	4.403
80	4.402
79	4.403
78	4.404
77	4.404
76	4.406
75	4.403
74	4.405
73	4.404
72	4.403
71	4.404
70	4.402
69	4.403
68	4.401
67	4.4
66	4.401
65	4.399
64	4.401
63	4.401
62	4.402
61	4.399
60	4.4
59	4.399
58	4.399
57	4.399
56	4.398
55	4.4
54	4.399
53	4.397

52	4.398
51	4.398
50	4.396
49	4.396
48	4.395
47	4.398
46	4.396
45	4.392
44	4.4
43	4.367
42	4.354
41	4.35
40	4.318
39	4.304
38	4.265
37	4.221
36	4.184
35	4.122
34	4.053
33	4.004
32	3.932
31	3.871
30	3.791
29	3.714
28	3.62
27	3.532
26	3.437
25	3.349
24	3.246
23	3.128
22	3.029
21	2.898
20	2.746
19	2.622

18	2.451
17	2.275
16	2.108
15	1.931
14	1.75
13	1.54
12	1.382
11	1.224
10	1.089
9	0.914
8	0.776
7	0.632
6	0.52
5	0.377
4	0.252
3	0.186
2	0.103
1	0.026
0	0

Tabla 32. Datos de pruebas realizadas para el estudio de separación de fases a 25°C con 110g/L de cloruro en la fase acuosa.

t(s)	h(cm)
100	4.408
99	4.408
98	4.407
97	4.407
96	4.408
95	4.407
94	4.409
93	4.408
92	4.408
91	4.407
90	4.407
89	4.409
88	4.407
87	4.408
86	4.416
85	4.408
84	4.409
83	4.409
82	4.407
81	4.407
80	4.408
79	4.409
78	4.408
77	4.41
76	4.409
75	4.409
74	4.398
73	4.401
72	4.4
<b>71</b>	<b>4.4</b>
70	4.391
69	4.389
68	4.386

67	4.384
66	4.397
65	4.354
64	4.357
63	4.348
62	4.343
61	4.353
60	4.337
59	4.331
58	4.329
57	4.319
56	4.307
55	4.296
54	4.283
53	4.275
52	4.248
51	4.231
50	4.21
49	4.182
48	4.162
47	4.136
46	4.097
45	4.08
44	4.038
43	4.001
42	3.964
41	3.913
40	3.873
39	3.824
38	3.777
37	3.718
36	3.661
35	3.591
34	3.531

33	3.456
32	3.363
31	3.291
30	3.196
29	3.095
28	2.99
27	2.857
26	2.749
25	2.625
24	2.467
23	2.291
22	2.142
21	1.969
20	1.811
19	1.657
18	1.493
17	1.348
16	1.206
15	1.074
14	0.936
13	0.804
12	0.682
11	0.565
10	0.459
9	0.347
8	0.28
7	0.236
6	0.144
5	0.136
4	0.044
3	0.04
2	0.005
1	0.001
0	0

Tabla 33. Datos de pruebas realizadas para el estudio de separación de fases a 35°C con 110g/L de cloruro en la fase acuosa.

t(s)	h(cm)
100	4.478
99	4.478
98	4.48
97	4.479
96	4.48
95	4.478
94	4.479
93	4.478
92	4.479
91	4.479
90	4.479
89	4.48
88	4.478
87	4.478
86	4.479
85	4.478
84	4.48
83	4.48
82	4.479
81	4.479
80	4.473
79	4.474
78	4.474
77	4.472
76	4.471
75	4.472
74	4.469
73	4.471
72	4.47
71	4.466
70	4.462
69	4.469
68	4.469

67	4.472
66	4.471
65	4.467
64	4.466
63	4.452
62	4.437
61	4.435
60	4.429
59	4.42
58	4.395
57	4.396
56	4.376
55	4.352
54	4.346
53	4.322
52	4.289
51	4.283
50	4.258
49	4.253
48	4.222
47	4.196
46	4.157
45	4.123
44	4.106
43	4.074
42	4.025
41	4.004
40	3.966
39	3.921
38	3.872
37	3.824
36	3.779
35	3.72
34	3.654

33	3.601
32	3.53
31	3.467
30	3.382
29	3.292
28	3.212
27	3.107
26	2.998
25	2.892
24	2.775
23	2.644
22	2.503
21	2.346
20	2.196
19	2.035
18	1.889
17	1.732
16	1.581
15	1.441
14	1.292
13	1.08
12	0.923
11	0.807
10	0.678
9	0.606
8	0.477
7	0.377
6	0.246
5	0.216
4	0.156
3	0.12
2	0.105
1	0.011
0	0