

**UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN**

Facultad de Ingeniería

Departamento de Ingeniería

Metalúrgica

**Profesores Patrocinantes**

Dra. María Cristina Ruiz

Dr. Rafael Padilla

“Estudio del efecto del ion cloruro en la extracción de cobre con el extractante LIX 860N-IC  
utilizando agua de mar”

**VALERIO ALEJANDRO RODRIGUEZ BELLO**

Memoria de Título

Para optar al Título de

Ingeniero Civil Metalúrgico

Noviembre, 2018

## RESUMEN

El presente trabajo estudió el efecto del ion cloruro presente en soluciones acuosas en la extracción por solventes de cobre utilizando el reactivo extractante LIX860N-IC y fue financiado por el proyecto Fondecyt 1150343. En el estudio se realizaron pruebas de carga máxima, equilibrio de extracción, re-extracción y separación de fases a una temperatura operacional de 25 y 35 °C con el fin de cuantificar estos efectos. Para estas pruebas se utilizó soluciones acuosas a pH =2 (PLS estándar) con concentración de 6 g/l de  $\text{Cu}^{2+}$ , 5 g/l de  $\text{Fe}^{2+}$  y 2 g/l de  $\text{Fe}^{3+}$  preparadas con agua destilada y agua de mar a una concentración de cloruro de 0, 19,57, 60 y 110 g/L. Las soluciones de agua de mar contienen ya un 19,57 g/L de cloruro, por lo que se agregó cloruro de sodio para llegar a las concentraciones indicadas anteriormente. Como fase orgánica se utilizó el reactivo LIX860N-IC al 20%v/v en ESCAID 110.

En las pruebas de extracción el ion cloruro en solución tuvo un efecto negativo. A medida que aumentaba el cloruro en solución la extracción de cobre disminuía. Además, particularmente para pruebas con razón O/A 1:1, un aumento de temperatura de 25 °C a 35°C incrementaba solo un 0,06% la extracción de cobre.

Por otro lado, la selectividad Cu-Fe del reactivo LIX860N-IC es alta. A medida que el extractante carga mayor cantidad de cobre, la extracción de hierro es menor.

Para pruebas de re-extracción se trabajó con un electrolito spent de concentración 35 g/L de  $\text{Cu}^{+2}$  a distintas concentraciones de ácido sulfúrico (180, 190 y 200 g/L). En estas pruebas la temperatura tenía una mayor influencia que en la extracción. Una disminución en la temperatura provocaba una mejora en el rendimiento de la re-extracción. Además, un aumento de la acidez del electrolito spent influía positivamente en el rendimiento de la re-extracción descargando una mayor cantidad de cobre.

En pruebas de separación de fases, el aumento del ion cloruro en solución acuosa y el aumento de temperatura de operación disminuían el tiempo de separación de fases.

## ABSTRACT

The present work studied the effect of the chloride ion present in aqueous solutions in the extraction by solvents of copper used the extractant reagent LIX860N-IC and was financed by the project Fondecyt 1150343. In the study tests were performed on maximum load, balance of extraction, re-extraction and separation of phases at an operational temperature of 25 and 35 ° C in order to quantify these effects. For these tests aqueous solutions were used at pH = 2 (standard PLS) with concentration of 6 g/l de  $\text{Cu}^{2+}$ , 5 g/l de  $\text{Fe}^{2+}$  and 2 g/l de  $\text{Fe}^{3+}$  prepared with distilled water and seawater at a concentration of chloride of 0, 19.57, 60 and 110 g / L. Seawater solutions already contain 19.57 g / L of chloride, so sodium chloride was added to reach the concentrations indicated above. The 20% v / v reagent LIX860N-IC in ESCAID 110 was used as the organic phase.

In the extraction tests the chloride ion in solution had a negative effect. As the chloride in solution increased, the copper extraction decreased. In addition, particularly for tests with O / A ratio 1: 1, an increase in temperature from 25 ° C to 35 ° C increased copper extraction by only 0.06%.

On the other hand, the Cu-Fe selectivity of the reagent LIX860N-IC is high. As the extractant charges more copper, the extraction of iron is less.

For re-extraction tests, a spent electrolyte with a concentration of 35 g / L  $\text{Cu}^{2+}$ , at different concentrations of sulfuric acid (180, 190 and 200 g / L) was used. In these tests the temperature had a greater influence than in the extraction. A decrease in temperature caused an improvement in re-extraction performance. In addition, an increase in the acidity of the electrolyte spent positively influenced the performance of the re-extraction by discharging a greater amount of copper.

In phase separation tests, the increase of the chloride ion in aqueous solution and the increase in operating temperature decreased the phase separation time.

## INDICE

1	INTRODUCCIÓN .....	10
1.1	Objetivo general.....	10
1.2	Objetivos específicos.....	10
2	ANTECEDENTES.....	11
2.1	Introducción a la Extracción por Solventes.....	11
2.2	Extractantes quelantes.....	12
2.2.1	Hidroxioximas.....	12
2.3	Diluyentes .....	14
2.4	Caracterización del Equilibrio.....	14
2.4.1	Isotermas.....	14
2.4.2	Porcentaje de Extracción en el Equilibrio .....	16
2.4.3	Selectividad en la extracción de cobre en función de la acidez.....	16
2.5	Separación de Fases de una Dispersión.....	17
2.5.1	Sedimentación y coalescencia.....	17
2.5.2	Continuidad de fases y su importancia.....	17
2.5.3	Efecto de las propiedades físicas de las fases.....	18
3	REVISION BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.1	Estudios Previos Para Hidroxioximas .....	19
3.2	Estudios Previos Para LIX 860N-IC.....	20
3.2.1	Estudios Respecto a acidez y concentraciones de Cloruro .....	20
	Estudio del efecto de la concentración de ácido para descarga .....	21
3.2.2	Efecto de la temperatura en la extracción .....	21
4	DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	22
4.1	Reactivos y Soluciones .....	22
4.2	Equipamiento.....	23
4.2.1	Equipo para Determinar la Carga Máxima y Pruebas de Equilibrio.....	23

4.2.2	Equipo para separación de Fases .....	24
4.2.3	Equipos Para Caracterización .....	25
4.3	Metodología Experimental.....	27
4.3.1	Carga Máxima .....	27
4.3.2	Equilibrio .....	27
5	RESULTADOS Y DISCUSIONES .....	32
5.1	Carga Máxima .....	32
5.2	Isotermas de Extracción.....	32
5.2.1	Efecto de la Temperatura en el equilibrio de extracción: .....	32
5.2.2	Efecto de la concentración de cloruro en el equilibrio de extracción .....	36
5.2.3	Cloruro en el Orgánico .....	37
5.2.4	Efecto de iones del agua mar en la extracción de cobre .....	38
5.2.5	Acidez en pruebas de extracción.....	40
5.2.6	Selectividad Cu-Fe.....	41
5.3	Equilibrio de reextracción .....	44
5.3.1	Efecto de la temperatura en la reextracción:.....	44
5.3.2	Efecto de la concentración de ácido del electrolito spent en la reextracción: .....	47
5.4	Separación de Fases.....	49
5.4.1	Caracterización de Propiedades Físicas .....	49
5.4.2	Tiempo Separación de Fases .....	50
6	CONCLUSIONES .....	52
7	REFERENCIAS.....	54
8	ANEXOS .....	55
8.1	Masa de reactivos.....	55
8.2	Resumen Resultados .....	55
8.2.1	Pruebas isotermas de Extracción .....	55
8.3	Pruebas Isotermas Re-extracción.....	61
8.4	Selectividad en la extracción de Hierro.....	63

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1: Recuperación de cobre mediante lixiviación-extracción por solventes-electrólisis. (Ruiz, 2015).....	11
Figura 2: Formula estructural general para hidroxioximas aromáticas. (Ruiz, 2015).....	13
Figura 3: Formula estructural del extractante LIX 860N-IC.....	14
Figura 4: Tipo de isotermas de extracción (Ruiz, 2015) .....	15
Figura 5: Isotermas de pH para LIX 84. (Ruiz, 2015).....	16
Figura 6: Representación gráfica de Continuidad Orgánica y Continuidad Acuosa. ....	18
Figura 7: Equipo montado para las isotermas de extracción y re-extracción. (1) Baño termostático, (2) Reactor de 1L, (3) Impulsor con 4 aspas de vidrio, (4) Agitador mecánico. ....	24
Figura 8: Equipo Montado para Proceso de Separación de Fases. (1) Agitador mecánico, (2) Reactor doble pared, (3) Cámara de Video, (4) Foco Halógeno, (5) Laptop con programa Labview, (6) Baño termostático.....	25
Figura 9: Densímetro Mettler Toledo DM-100M.....	26
Figura 10: Tensiómetro Manual Kruss K6.....	26
Figura 11: Viscosímetro Capilar Cannon-Fenske .....	27
Figura 12: Imagen del Programa Labview para la Separación de Fases.....	31
Figura 13: Isotherma de Extracción para LIX860N-IC al 20% v/v con Agua Destilada con concentración de cloruro de 0 g/L a 25 Y 35 °C.....	33
Figura 14: Isotherma de Extracción para LIX860N-IC al 20% v/v con Agua de mar con concentración de cloruro de 19.6 g/L a 25 Y 35 °C. ....	33
Figura 15: Isotherma de Extracción para LIX860N-IC al 20% v/v con Agua de mar con concentración de cloruro de 60g/L a 25 Y 35 °C. ....	34
Figura 16: Isotherma de Extracción para LIX860N-IC al 20% v/v con Agua de mar con con concentración de cloruro de 110g/L a 25 Y 35 °C.....	34
Figura 17: Porcentaje de Extracción para la razón O/A = 1/1 a distinta temperatura y a distinta concentración de cloruro (19.57, 60 y 110 Cl-). ....	35
Figura 18: Isotermas de Extracción de cobre con LIX860N-IC al 20% v/v con Agua de mar a 25 °C, para soluciones acuosas con distinta concentración de cloruro.....	36
Figura 19: Isotermas de Extracción de cobre con LIX860N-IC al 20% v/v con Agua de mar a 35 °C, para soluciones acuosas con distintas concentraciones de cloruro. ....	37
Figura 20: Isotermas de extracción con agua de mar y con agua destilada con concentración de cloruro de 60gpL a 25 °C. ....	39

Figura 21: Isotermas de re-extracción del LIX 860N-IC 20%v/v cargado con 11.6g/L de cobre. Electrolito 35 g/L de Cu <sup>2+</sup> y ácido sulfúrico 180 g/L a 25 y 35 °C:.....	44
Figura 22: Isotermas de re-extracción del LIX 860N-IC 20%v/v cargado con 11.6g/L de cobre. Electrolito 35 g/L de Cu <sup>2+</sup> y ácido sulfúrico 190 g/L a 25 y 35 °C. ....	45
Figura 23: Isotermas de re-extracción del LIX 860N-IC 20%v/v cargado con 11.6g/L de cobre. Electrolito 35 g/L de Cu <sup>2+</sup> y ácido sulfúrico 200 g/L a 25 y 35 °C. ....	46
Figura 24: Isotermas de re-extracción del LIX 860N-IC 20%v/v cargado con 11.6g/L de cobre. Electrolito 35 g/L de Cu <sup>2+</sup> a 25 °C y distinta concentración de ácido en el electrolito (spent). ....	47
Figura 25: Isotermas de re-extracción del LIX 860N-IC 20%v/v cargado con 11.6g/L de cobre. Electrolito 35 g/L de Cu <sup>2+</sup> a 35 °C y distinta concentración de ácido en el electrolito (spent). ....	48
Figura 26: Porcentaje de re-extracción de Cu para razón O/A = 1 a distinta concentración de ácido para 25 y 35 °C .....	48
Figura 27: Ejemplo determinación tiempo separación de fases para prueba a 35 ° C con concentración de cloruro de 0 [g/L] .....	51



## INDICE DE TABLAS

Tabla 1: Especificaciones de las estructuras generales para hidroxioxima aromáticas. (Ruiz, 2015)	13
Tabla 2: Selectividad [Cu]/[Fe] en el orgánico a distintas razones A/O de contacto de diferentes Extractantes (Lu J., Dreisinger D. (2013))	20
Tabla 3: Propiedades de las hidroxioximas aromáticas usadas comercialmente para la extracción de cobre. (Navarro, 2013)	20
Tabla 4: Composición del agua de mar	23
Tabla 5: Razones orgánico/acuoso (O/A) para las isotermas de extracción a 25°C y 35 °C.	28
Tabla 6: Razones orgánico/acuoso para las isoterma de re-extracción a 25 y 35 °C.	29
Tabla 7: Cantidad de orgánico para lavado a distintas concentraciones de cloruro y distinta razón Orgánico / Acuoso.	30
Tabla 8: Carga Máxima para LIX 860N-IC al 20%v/v	32
Tabla 9: Cantidad de cloruro en el orgánico cargado determinada mediante lavado.	38
Tabla 10: pH de acuoso después del contacto de extracción.	40
Tabla 11: Cantidad de Ácido Sulfúrico para regular la solución PLS estándar a pH 2	41
Tabla 12: Razón [Cu]/[Fe] en el orgánico a distintas razones O/A de contacto	42
Tabla 13: Extracción de Fe y Cu para una fase acuosa con agua de mar (concentración de 19.6 g/L de cloruro) a 25 y 35 °C.	42
Tabla 14: Extracción de Fe y Cu para una fase acuosa con agua de mar + NaCl, con concentración de 60 g/L de cloruro a 25 y 35 °C.	43
Tabla 15: Extracción de Fe y Cu para una fase acuosa con agua de mar + NaCl con concentración de 110 gpL de cloruro a 25 y 35 °C.	43
Tabla 16: Densidad, viscosidad de soluciones acuosas previo al contacto	49
Tabla 17: Propiedades Físicas de soluciones Acuosas después de un contacto con razón O/A = 1/1.	50
Tabla 18: Propiedades Físicas de soluciones Orgánicas después de un contacto con razón O/A = 1/1.	50
Tabla 19: Tiempo de separación de fases de las soluciones acuosas en las pruebas de extracción.	51
Tabla 20: Masa de reactivos usada en la preparación de PLS estándar	55
Tabla 21: Masa de sal a distintas concentraciones agregadas al PLS considerando el cloruro del agua de mar.	55
Tabla 22: Datos Isoterma Agua destilada 25°C.	55



Tabla 23: Datos Isoterma Agua destilada 35°C. ....	56
Tabla 24: Datos Isoterma Agua destilada con concentración de cloruro del 19,57 [g/L] A 25°C.....	56
Tabla 25: Datos Isoterma Agua destilada con concentración de cloruro del 19,57 [g/L] A 35°C.....	57
Tabla 26: Datos Isoterma Agua destilada con concentración de cloruro del 60 [g/L] A 25°C.....	57
Tabla 27: Datos Isoterma Agua destilada con concentración de cloruro del 60 [g/L] A 35°C.....	58
Tabla 28: Datos Isoterma Agua de mar 19,6 g/L Cl 25°C.....	58
Tabla 29: Datos Isoterma Agua de mar 19,6 g/L Cl 35°C.....	59
Tabla 30: Datos Isoterma Agua de mar 60 g/L Cl 25°C.....	59
Tabla 31: Datos Isoterma Agua de mar 60 g/L Cl 35°C.....	60
Tabla 32: Datos Isoterma Agua de mar 110 g/L Cl 25°C.....	60
Tabla 33: Datos Isoterma Agua de mar 110 g/L Cl 35°C.....	61
Tabla 34: Datos Isoterma Re-extracción 180 g/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 25°C.....	61
Tabla 35: Datos Isoterma Re-extracción 180 g/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 35°C.....	62
Tabla 36: Datos Isoterma Re-extracción 190 g/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 25°C.....	62
Tabla 37: Datos Isoterma Re-extracción 190 g/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 35°C.....	62
Tabla 38: Datos Isoterma Re-extracción 200 g/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 25°C.....	63
Tabla 39: Isoterma Re-extracción 200 g/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 35°C. ....	63
Tabla 40: Extracción de hierro en agua destilada 0 g/L Cl total a 25°C. ....	63
Tabla 41: Extracción de hierro agua en destilada 0 g/L Cl total a 35°C. ....	64
Tabla 42: Extracción de hierro en agua de mar 19.6 g/L Cl total a 25°C. ....	64
Tabla 43: Extracción de hierro en agua de mar 19.6 g/L Cl total a 35°C. ....	64
Tabla 44: Extracción de hierro en agua de mar 60 g/L Cl total a 25°C. ....	64
Tabla 45: Extracción de hierro en agua de mar 60 g/L Cl total a 35°C. ....	65
Tabla 46: Extracción de hierro en agua de mar 110 g/L Cl total a 25°C. ....	65
Tabla 47: Extracción de hierro en agua de mar 110 g/L Cl total a 25°C. ....	65

## NOMENLATURA Y ABREVIACIONES

$\text{Cu}^{+2}$ : Ion cúprico

$\text{Fe}^{+3}$ : Ion férrico

$\text{Fe}^{+2}$ : Ion ferroso

$\text{Cl}^-$ : Ion cloruro

g: Gramos

g/L: Gramos por litro

rpm: Revoluciones por minuto

T: Temperatura[°C]

t: Tiempo [s]

ppm: Partes por millón

%v/v: porcentaje en volumen.



## 1 INTRODUCCIÓN

Debido a la escasez de agua para las faenas mineras, el uso del agua de mar es una alternativa atractiva para los procesos hidrometalúrgicos. Debido al uso de agua de mar y a la adición de sales en el proceso de lixiviación, la concentración de cloruro en las soluciones de lixiviación (PLS) pueden superar los 100g/L. Los cambios que este valor elevado de cloruro tiene en las propiedades de la solución acuosa y su efecto en el proceso de extracción por solventes necesita ser estudiado.

El presente trabajo tiene como objetivo ser un aporte al proceso de recuperación de cobre via Lixiviación-SX- Electroobtención.

### 1.1 Objetivo general

Estudiar la extracción de cobre desde soluciones conteniendo agua de mar, cloruro de sodio, sulfato de cobre, sulfato ferroso y sulfato férrico para determinar el efecto que tiene el ion cloruro a distintas temperaturas utilizando el extractante LIX 860N-IC.

### 1.2 Objetivos específicos

Determinar el efecto del ion cloruro en la extracción de cobre desde soluciones con agua de mar realizando un estudio del equilibrio en la extracción a distintas concentraciones de cloruro y distinta temperatura y también un estudio del equilibrio en la re-extracción para distintas temperaturas, construyendo isotermas para su estudio.

Determinar la cantidad de cloruro que se extrae o arrastra la extracción de cobre, mediante lavado del orgánico cargado.

Determinar las diferencias de extraer cobre desde soluciones con agua destilada o con agua de mar con la misma concentración de cloruro total, verificando si los otros iones del agua de mar influyen en la extracción de cobre.

Estudiar la separación de fases obteniendo el tiempo de separación de las fases.

Caracterizar las muestras para obtener datos de las propiedades físicas y químicas, tanto de las fases acuosas como de la fase orgánica; densidad, tensión superficial, viscosidad con la finalidad de ver la influencia de las propiedades en la separación de fases mencionada anteriormente.

## 2 ANTECEDENTES

### 2.1 Introducción a la Extracción por Solventes

El proceso de extracción por solventes (SX), es un método de purificación de solución donde se separa un ion metálico de otros iones metálicos en solución acuosa por medio de una fase orgánica. Se fundamenta en procesos físicos y químicos y consiste en una etapa de extracción selectiva el ion metálico de interés, dejando de lado las impurezas que se disolvieron junto con el ion metálico de interés en procesos previos como la lixiviación.

Luego de la extracción por solventes viene la etapa de re-extracción del elemento de interés desde la solución orgánica (cargada en la etapa de extracción) a una fase acuosa pura concentrando el elemento de interés. Al realizar la re-extracción se permite reutilizar la fase orgánica para otra extracción. Este proceso se presenta en la figura 1.

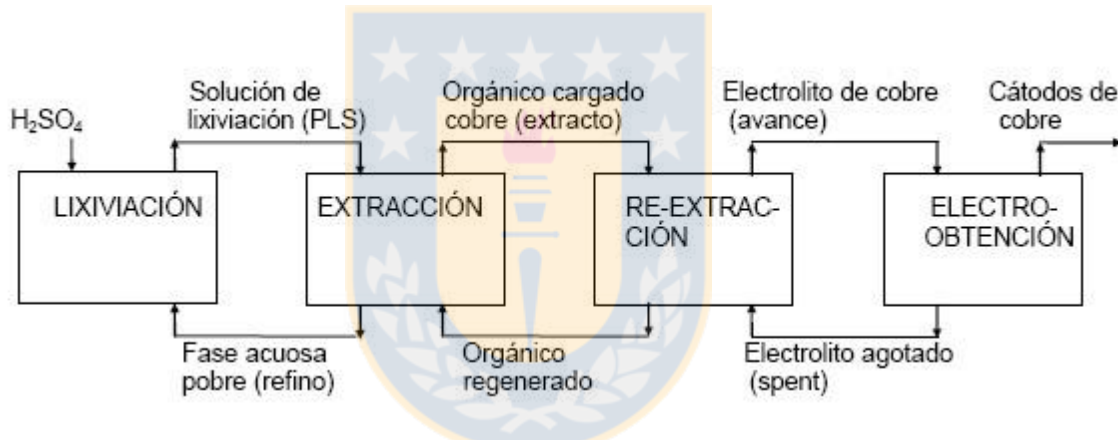


Figura 1: Recuperación de cobre mediante lixiviación-extracción por solventes-electrólisis. (Ruiz, 2015)

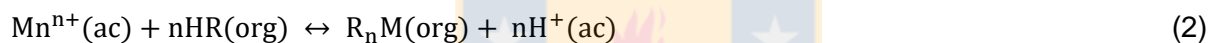
La extracción y la re-extracción se realizan en un estanque mezclador mediante agitación mecánica donde se dispersa una fase en la otra en forma de pequeñas gotas produciéndose la transferencia del ion metálico de interés de la fase acuosa a la fase orgánica. La reacción se realiza en la superficie de las gotas de dispersión.

Posteriormente las fases se separan por diferencia de gravedad específica en un decantador, obteniendo así una fase orgánica cargada con la especie metálica de interés y una fase acuosa residual con una cantidad mínima del metal de interés llamándose refino. La reacción reversible (1) representa la extracción. En la etapa de re-extracción, la fase orgánica que posee el mineral de interés se contacta con una fase acuosa limpia de alta acidez de la misma forma que en la extracción, esta vez para transferir el ion metálico de interés de la fase orgánica a la fase acuosa. La re-extracción busca que el equilibrio de la reacción (1) se desplace hacia la izquierda, de manera

inversa a la extracción, obteniendo una fase orgánica descargada y una fase acuosa pura, rica en el metal de interés. En la práctica, la extracción de metal de interés no es completamente selectiva y se extraen otras especies o simplemente son arrastradas mecánicamente en la etapa de extracción. Cuando las impurezas (especialmente el ion cloruro) son de gran magnitud, se adiciona una etapa intermedia de lavado de la fase orgánica con una solución acuosa apropiada con el fin de limpiar el orgánico antes de realizar la re-extracción del metal de interés. (Ruiz, 2015)

## 2.2 Extractantes quelantes.

Los extractantes quelantes operan por un mecanismo de intercambio de cationes, y además son capaces de formar iones complejos tipo quelatos con los iones metálicos que extraen, liberando iones hidrógeno a la solución acuosa. La reacción general de extracción de un catión metálico con un reactivo quelante se describe en la reacción:



La reacción (2) es reversible y el grado de extracción depende fuertemente del pH de la solución. A medida que progresa la reacción y el metal es extraído por la fase orgánica, aumenta la concentración de protones en la solución acuosa disminuyendo el pH hasta alcanzar el valor de equilibrio. Si el orgánico se contacta con una solución de pH muy bajo, el equilibrio de la reacción (1) se desplazará hacia la izquierda, por lo tanto, el proceso de re-extracción se puede realizar con una solución fuertemente ácida.

### 2.2.1 Hidroxioximas.

La mayoría, para no decir todos los tipos de extractantes quelantes que se utilizan para la extracción de cobre pertenecen al grupo de las hidroxioximas. Los reactivos LIX comercializados por BASF Chile S.A y los reactivos Acorga de Cytec Chile son un ejemplo de estos. Estos extractantes, en su mayoría se han desarrollado para extraer cobre de las soluciones de lixiviación, tanto ácidas como básicas.

Las hidroxioximas poseen los grupos hidroxilo (-OH), grupo que se une al cobre y oxima (=N-OH). El par de electrones libres del N del grupo oxima permite la formación de complejos quelatos con el cobre.

Industrialmente las hidroxioximas aromáticas son las más utilizadas. La Figura 2 muestra la estructura general de las hidroxioximas aromáticas. La Tabla 1 indica las especificaciones de los grupos, para diferenciar las distintas hidroxioximas ya sean cetoximas o aldoximas.

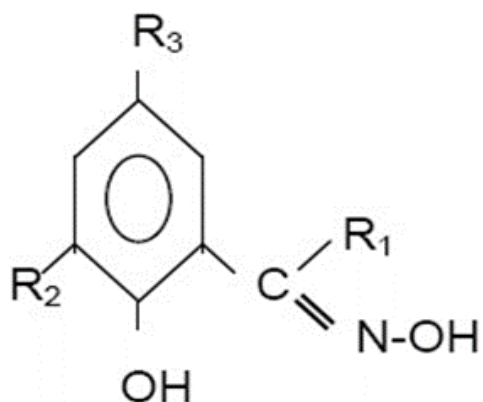


Figura 2: Formula estructural general para hidroxioximas aromáticas. (Ruiz, 2015)

Tabla 1: Especificaciones de las estructuras generales para hidroxioxima aromáticas. (Ruiz, 2015)

	R1	R2	R3	Nombre comercial
<b>Cetoximas</b>	C6H5	H	C12H25	LIX 64
	C6H5	H	C9H19	LIX 65N
	C6H5	Cl	C9H19	LIX 70
	CH3	H	C9H19	LIX 84
<b>Salicilaldoximas</b>	H	H	C9H19	Acorga P50, LIX 860N
	H	H	C12H25	LIX 860

La capacidad de extracción de cetoximas y aldoximas es distinta. Para el caso de las aldoximas, estas extraen con mayor fuerza que las cetoximas con la ventaja de extraer cobre a pH más bajo. Sin embargo, también poseen una desventaja. Al ser extractantes más fuertes se requiere

una solución más ácida para lograr la descarga y es necesario un mayor tiempo de separación de fases. (Ruiz, 2015)

En el presente estudio se estudiará el extractante LIX 860 N que presenta como sustancia activa el compuesto 5-nonilsalicilaldoxima. Es un líquido de color ámbar, transparente y su estructura se muestra en la Figura 3. (Cabrera, 2004)

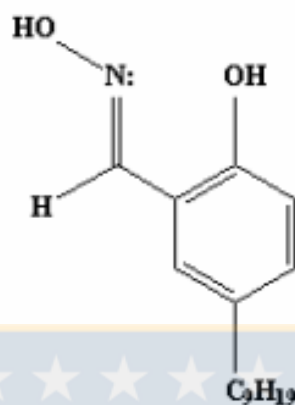


Figura 3: Formula estructural del extractante LIX 860N-IC

### 2.3 Diluyentes

Los reactivos extractantes antes mencionados tienen una alta viscosidad, por este motivo se diluyen en otro compuesto también del tipo orgánico. Estos diluyentes suelen ser mezclas de hidrocarburos, parafinas o compuestos aromáticos. En el presente trabajo se trabajó con ESCAID 110.

Algunas características que deben tener los diluyentes:

- Baja o nula solubilidad en la fase acuosa, para evitar pérdidas por disolución
- Buena disolución con el reactivo extractante con el fin de disminuir su viscosidad y facilitar el contacto entre las fases
- Estabilidad química

### 2.4 Caracterización del Equilibrio

#### 2.4.1 Isotermas

Las isotermas son un gráfico que muestra la concentración del metal en la fase orgánica versus la concentración del metal en la fase acuosa cuando se encuentran en equilibrio. Estas isotermas pueden ser de extracción o de re-extracción.

La forma normal de la isoterma de extracción es una curva ascendente que se nivela a concentraciones altas del metal en fase acuosa. En este punto la carga del extractante alcanzó su valor máximo.

En la figura 4 se muestran distintos tipos de isotermas de extracción las que se diferencian por el tipo de extractante utilizado. La curva I es un tipo de isoterma cuando existen altos coeficientes de extracción, es decir, el extractante es más fuerte. En el caso de la curva II, refleja un tipo de curva para extractantes más débiles. Finalmente, el tipo de isoterma que refleja la curva III, que se ve a simple vista con forma S refleja una característica que se debe a razones como la presencia de cantidades importantes de complejos no extraíbles, o polimerización en la fase orgánica a bajas concentraciones de metal en fase acuosa. Como consecuencia, con este tipo de isotermas (de forma S) no es posible obtener refinados de baja concentración por lo que el proceso es ineficiente. (Ruiz, 2015)

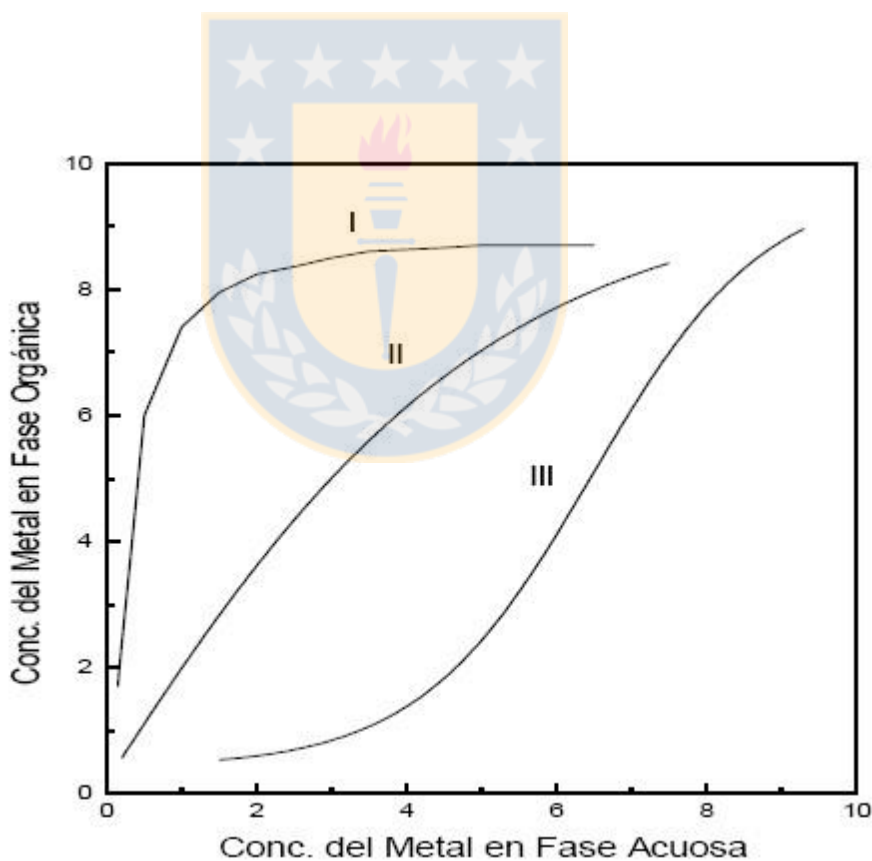


Figura 4: Tipo de isotermas de extracción (Ruiz, 2015)



### 2.4.2 Porcentaje de Extracción en el Equilibrio

El porcentaje de extracción entrega un grado de eficiencia en la extracción por solventes. Se presenta gráficamente en función de la concentración de un componente del sistema, que puede ser concentración de ácido de la fase acuosa o pH de esta fase, entre otras.

Se define como:

$$\%Ee = \frac{V_{org}[M]_{org,e}}{V_{org}[M]_{org,e} + V_{ac}[M]_{ac,e}} \times 100 \quad (3)$$

### 2.4.3 Selectividad en la extracción de cobre en función de la acidez

En la etapa de extracción, el extractante puede extraer más de un metal, sin embargo, los extractantes de tipo hidroxioximas son muy selectivos. A su vez la acidez es una de las variables fundamental en la extracción por solventes utilizando extractantes del tipo quelante y el pH en gran medida afecta la selectividad de las hidroxioximas. Como se puede apreciar en la figura 4, para el caso del extractante LIX 84, si se trabaja a un pH 2, el cobre se carga en una alta concentración y en forma selectiva, extrayendo también el ion férrico pero en cantidades pequeñas. Al trabajar a pH mayor el extractante es capaz de extraer mayor cantidad de cobre pero pierde la selectividad frente al ion férrico (Por ejemplo a pH 3). Finalmente, como se aprecia en la figura 5, el resto de metales que aparecen también pueden ser extraídos pero a pH mucho mayor. (Ruiz, 2015)

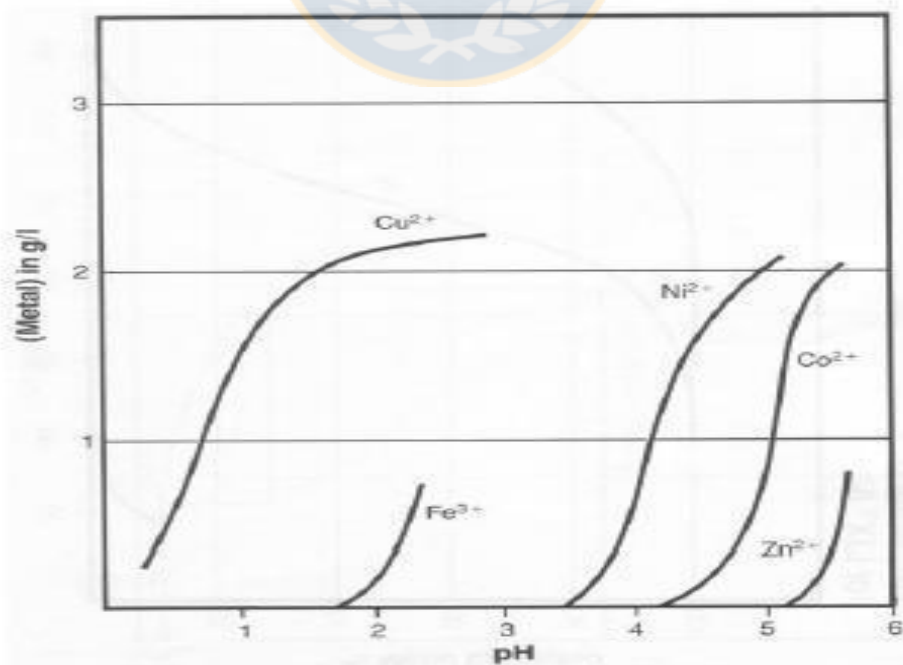


Figura 5: Isotermas de pH para LIX 84. (Ruiz, 2015)

## **2.5 Separación de Fases de una Dispersión**

La separación de una dispersión líquido – líquido se basa principalmente en dos mecanismos físicos: Sedimentación de gotas y coalescencia de estas.

### **2.5.1 Sedimentación y coalescencia**

La sedimentación es cuando una gota se mueve a través una fase continua para aproximarse con su respectiva fase como consecuencia de la diferencia de densidad con la fase continua. A su vez, la coalescencia es el proceso cuando se adhieren dos o más gotas entre sí (coalescencia gota-gota) o una gota con la interfase de su fase madre (coalescencia gota-interfase).

La sedimentación y la coalescencia pueden ocurrir al mismo tiempo, pero ambos procesos dependen de distintos factores como concentración de fase dispersa, propiedades físicas de las fases, turbulencia, presencia de partículas finas y hasta la geometría del decantador. (Castillo, 2012)

### **2.5.2 Continuidad de fases y su importancia**

Cuando ocurre la extracción por solventes se mezclan dos fases inmiscibles, una de ellas se dispersa en forma de pequeñas gotas en la otra fase que es continua. Cuando la fase dispersa es acuosa se habla de continuidad orgánica mientras que cuando la fase dispersa es orgánica se denomina continuidad acuosa. (Castillo, 2012). Esto se puede apreciar en la figura 6.

La continuidad tiene una gran influencia en los arrastres físicos de una fase en la otra en una operación continua. Estos arrastres deben ser minimizados por las consecuencias que generan. En el caso de arrastres de acuoso en la fase orgánica en la extracción, puede traspasar impurezas al extractante y este traspasar las impurezas al electrolito al momento de descarga. Por otra parte, si los arrastres son de orgánico en refino se pierde reactivo y si hay arrastres de orgánico en el electrolito puede contaminar los cátodos. Finalmente, en el caso que el arrastre de acuoso, en el orgánico descargado, al volver a extracción, se puede producir un aumento de la acidez, disminuyendo la eficiencia del proceso de extracción. (Ruiz, 2015)

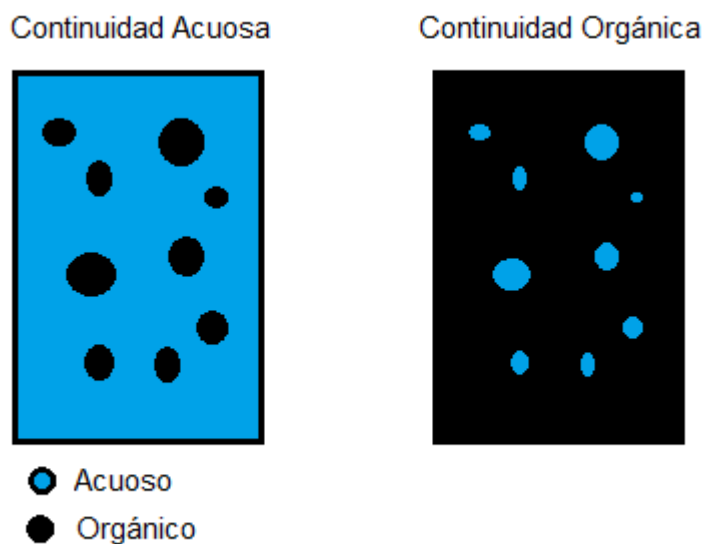


Figura 6: Representación gráfica de Continuidad Orgánica y Continuidad Acuosa.

### 2.5.3 Efecto de las propiedades físicas de las fases

En la extracción por solventes de cobre, el tamaño de las gotas de dispersión influye en la velocidad de extracción (o re-extracción) en el mezclador y en la velocidad de separación de fases en el decantador.

El tamaño de gotas de dispersión depende de la velocidad de agitación en el mezclador, a mayor velocidad de agitación se producen gotas más pequeñas de dispersión.

El tamaño de gotas pequeñas aumenta la transferencia de materia debido a que existe más superficie disponible para la reacción, sin embargo, una gota con diámetro muy pequeño aumenta el tiempo de la separación de fases. Por otro lado, la viscosidad de la fase continua tiene influencia en la libertad que tiene la gota en moverse hacia su interfase y se debe tener en cuenta que la diferencia de densidad también afecta al tiempo de separación de fases, mientras mayor sea la diferencia de densidad menor es el tiempo de separación de fases.

La viscosidad por su lado es función de la temperatura y de presencia de sales en la solución acuosa, la viscosidad aumenta con la salinidad y disminuye con el aumento de temperatura. (Castillo, 2012)

### 3 REVISION BIBLIOGRÁFICA

El proceso de obtención de cobre por lixiviación – extracción por solventes y electroobtención ha ido en aumento en los últimos años debido a sus beneficios económicos y medioambientales. En Chile a partir de los años 80 comenzaron las faenas mineras a explotar los recursos siguiendo esta vía.

La hidrometalurgia, en específico la extracción por solventes logra la extracción de metales utilizando extractantes de alta capacidad selectiva para el ion metálico de interés.

La extracción de cobre mediante extractantes del tipo hidroxioximas se ha estudiado ampliamente y desde los años 70 comenzó a utilizarse de forma industrial.

#### 3.1 Estudios Previos Para Hidroxioximas

**Kordosky et al. (2006)** estudió el efecto que tiene la temperatura, la concentración del extractante, la concentración de cobre en el electrolito (spent) y la concentración de ácido sulfúrico en el proceso de re-extracción de cobre utilizando LIX 622N y LIX8180 (aldoximas y cetoximas respectivamente). Para ambos casos el orgánico se cargó solo con cobre. Se trabajó con un porcentaje de extractante en un rango de 5 a 45 % con temperaturas que variaban entre 20 y 45 °C. La concentración de cobre en la solución spent variaba de los 30 a 55 g/L mientras que la concentración de ácido sulfúrico entre los 120 y 210 g/L.

Según los resultados, para ambos extractantes un aumento de la temperatura perjudica la re-extracción de cobre disminuyendo su descarga. Además, concluyó que un aumento en la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito spent favorece la re-extracción de cobre. Finalmente demostró que la re-extracción se perjudicaba si aumentaba la concentración de cobre en el electrolito (spent) o si aumentaba la concentración del extractante.

**Lu y Dreisinger (2013)** estudiaron la extracción de cobre desde soluciones clorhídricas. Trabajaron con 4 tipos de hidroxioximas: LIX84-I, LIX612N-LV, XI-04003 y LIX984N, con el fin de ver el comportamiento en la extracción de cada extractante en relación con el pH y el comportamiento frente a impurezas. La extracción de cobre en solución orgánica prácticamente no se vio afectada por las impurezas, excepto por el Fe (III). La extracción de hierro en la solución orgánica aumentó al disminuir la extracción de cobre. Se puede apreciar en la tabla 2 que a medida que la Razón A/O disminuye (la extracción de Cobre es menor), la selectividad Cu/Fe es menor.

Tabla 2: Selectividad [Cu]/[Fe] en el orgánico a distintas razones A/O de contacto de diferentes Extractantes (Lu y Dreisinger (2013))

Razón A/O	2:1	1:1	1:2	1:4	1:8
LIX84-I	225	218	178	90	23
LIX612N-LV	285	272	201	94	20
XI-04003	295	285	226	94	20
LIX984N	266	253	191	54	16

### 3.2 Estudios Previos Para LIX 860N-IC

#### 3.2.1 Estudios Respecto a acidez y concentraciones de Cloruro

Navarro y Ruiz (2001) realizaron una comparación entre 2 hidroxioximas, LIX 860N-IC y LIX 84 en la extracción de cobre desde soluciones clorhídricas. El estudio indicó que al aumentar la acidez o aumentar la concentración de cloruro de la fase acuosa se produce una extracción menor de cobre y hierro en ambos extractantes.

En el mismo estudio, si aumenta la concentración de cloruro en la fase acuosa se produce una disminución pequeña en la velocidad de extracción de cobre. Respecto a la carga máxima, esta no se ve afectada al modificarse la concentración de cloruro en la fase acuosa. Se puede apreciar en la tabla 2 una comparación entre las propiedades de los reactivos aldoximas, cetoximas y mezclas.

Tabla 3: Propiedades de las hidroxioximas aromáticas usadas comercialmente para la extracción de cobre. (Navarro,2013)

Propiedad	Cetoxima	Aldoxima	Mezcla
Extracción	Moderada	Muy buena	Según composición
Re-extracción	Muy buena	Buena	Según composición
Selectividad Cu-Fe	Excelente	Excelente	Excelente
Cinética	Muy buena	Excelente	Muy buena
Separación de fases	Rápida	Rápida	Rápida
Estabilidad	Muy buena	Muy buena	Muy buena
Formación lodos	Lenta	Variable	Lenta

**Ruiz et al. (2016)** en estudios más recientes con los extractantes LIX 860N-IC y LIX 84-IC trabajando con una solución PLS con concentración de 6 g/l de  $\text{Cu}^{2+}$ , 5 g/l de  $\text{Fe}^{2+}$  y 2 g/l de  $\text{Fe}^{3+}$ , todos agregados como sulfatos y agregando distintas concentraciones de cloruro, indican que los efectos del ion cloruro en la extracción de cobre es menor en el extractante LIX 860N-IC comparado con el extractante LIX 84-IC.

Un aumento de concentración de cloruro disminuye la extracción de cobre para ambos extractantes siendo el LIX 84-IC el más afectado en la extracción.

También se llegó a la conclusión que, al aumentar la concentración de cloruro, disminuye la extracción de cobre para ambos extractantes.

#### **Estudio del efecto de la concentración de ácido para descarga**

En un estudio reciente, **Willner et al. (2014)** buscaron las condiciones óptimas para descargar el cobre desde una solución orgánica con 5% del extractante LIX 860N-IC que estuvo en contacto con una solución proveniente de biolixiviación de productos electrónicos. Se deseaba descargar cobre eficientemente. La descarga se realizó en embudos de decantación. Como resultado se encontró que la razón O/A óptima era igual a 1 y a medida que aumentaba la concentración de ácido sulfúrico, se descargaba mayor cantidad de cobre. Sin embargo, al superar la concentración de 150 g/L de ácido sulfúrico no había variación de cobre descargado.

#### **3.2.2 Efecto de la temperatura en la extracción**

Respecto al efecto de la temperatura en el equilibrio de extracción de cobre de una solución con concentración de 6 g/l de  $\text{Cu}^{2+}$ , 5 g/l de  $\text{Fe}^{2+}$  y 2 g/l de  $\text{Fe}^{3+}$ , todos agregados como sulfatos, de las hidroxioximas, en un estudio reciente de **Ruiz et al. (2016)**, se encontró que un aumento de temperatura de 25 y 35°C tiende a mejorar los equilibrios de extracción para los extractantes LIX 860N-IC Y LIX84-IC, pero el efecto no es grande para el Extractante LIX 860N-IC, siendo en algunos casos despreciable esta variación.

## 4 DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 4.1 Reactivos y Soluciones

- $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
- $\text{NaCl}$
- $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 96%
- Extractante LIX 860N-IC
- Diluyente ESCAID 110.

#### Soluciones:

**Fases Acuosa:** Para la determinación de carga máxima e isothermas de extracción se utilizó una solución PLS estándar con concentración de 6 g/l de  $\text{Cu}^{2+}$ , 5 g/l de  $\text{Fe}^{2+}$  y 2 g/l de  $\text{Fe}^{3+}$ , todos agregados como sulfatos. Además, se reguló el pH a 2 con ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). En casos, se agregó cloruro de sodio ( $\text{NaCl}$ ) para obtener una concentración de cloruro total del 19.6, 60 y 110 g/L de  $\text{Cl}^-$ . Cabe señalar que se realizaron pruebas con agua destilada y también con agua de mar.

Para la determinación de las isothermas de re-extracción (electrolito spent), se utilizó una composición de 35g/L de  $\text{Cu}$  y ácido sulfúrico a concentraciones de 180, 190 y 200g/L

En las soluciones que se utilizó agua de mar, esta fue proporcionada por la facultad de oceanografía de la Universidad de Concepción con composición mostrada en la tabla 4

Tabla 4: Composición del agua de mar

<b>Especie</b>	<b>Concentración</b>
Na	4658 mg/L
K	400.1 mg/L
Mg	939.3 mg/L
Ca	593.0 mg/L
Cl <sup>-</sup>	19570 mg/L
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2629 mg/L
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	142.5 mg/L
Cu	40.73 µg/L

**Fase Orgánica:** Para la determinación de carga máxima e isothermas de extracción se utilizó el extractante LIX 860N-IC al 20% v/v diluido con ESCAID 110.

Para la determinación de las pruebas de re-extracción se utilizó el mismo extractante pero cargado con cobre a aproximadamente 80% de su carga máxima.

## 4.2 Equipamiento

### 4.2.1 Equipo para Determinar la Carga Máxima y Pruebas de Equilibrio

Para el caso de las pruebas de carga máxima e isothermas de equilibrio se ocupó el equipo mostrado en la figura 7.

#### Instrumentos:

- Termómetro
- Reactor (vaso de precipitado de 1L, con cuatro baffles).
- Embudos de decantación de 500 mL
- Agitador mecánico Boeco OSD 20
- Baño termostático
- pH metro





Figura 7: Equipo montado para las isotermas de extracción y re-extracción. (1) Baño termostático, (2) Reactor de 1L, (3) Impulsor con 4 aspas de vidrio, (4) Agitador mecánico.

El baño termostático sirvió para poder mantener constante la temperatura al interior del reactor.

#### 4.2.2 Equipo para separación de Fases

En la separación de fases se utilizó el equipo mostrado en la figura 14, que consta de los siguientes componentes:

- Reactor de vidrio de doble pared, de 1L de capacidad.
- Agitador mecánico Boeco OSD 20
- Baño termostático
- Computador con cámara de video
- Foco Halógeno

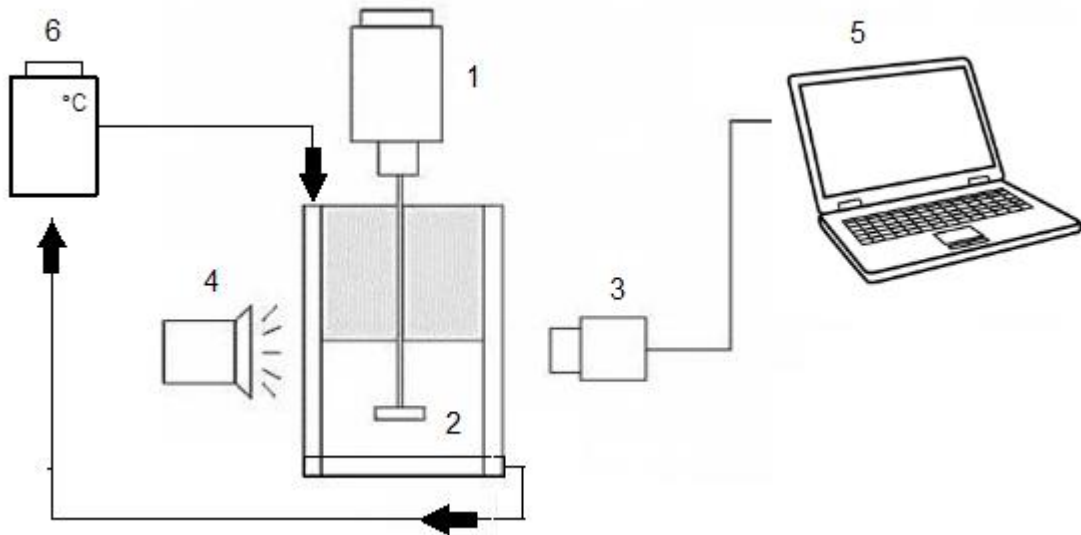


Figura 8: Equipo Montado para Proceso de Separación de Fases. (1) Agitador mecánico, (2) Reactor doble pared, (3) Cámara de Video, (4) Foco Halógeno, (5) Laptop con programa Labview, (6) Baño termostático.

Se circulaba agua desde el baño termostático entre las dos paredes del reactor para mantener la temperatura constante al interior de este. Este equipo permitía ver el interior del reactor a través de la cámara de video para grabar la posición de la interfase dispersión-fase acuosa en función del tiempo y determinar el tiempo de separación de fases batch. Los detalles se muestran en el apartado **4.3.2.4 Separación de Fases.**

#### 4.2.3 Equipos Para Caracterización

- Para la densidad se utilizó el densímetro Mettler Toledo DM-100M mostrado en la figura 9
- Para la Tensión superficial e intersticial se utilizó el tensiómetro manual Kruss K6 mostrado en la figura 10.
- Para la viscosidad se utilizó un viscosímetro capilar similar al de la figura 11.



Figura 9: Densímetro Mettler Toledo DM-100M.

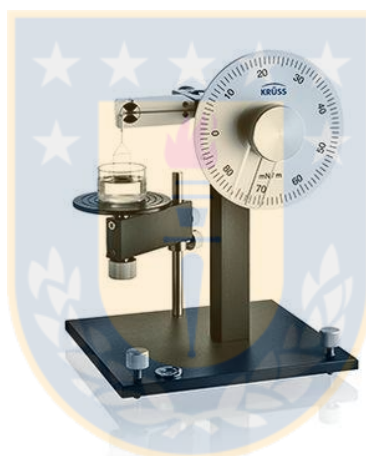


Figura 10: Tensiómetro Manual Krüss K6

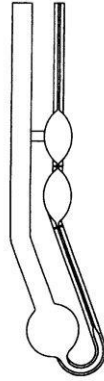


Figura 11: Viscosímetro Capilar Cannon-Fenske

### 4.3 Metodología Experimental

Para el estudio del efecto del ion cloruro en la extracción de cobre con el extractante LIX 860N-IC utilizando agua mar se realizaron pruebas de carga máxima, equilibrio y pruebas de separación de Fases.

#### 4.3.1 Carga Máxima

El fin que tuvo realizar pruebas de carga máxima fue saber cuánto cobre extrae el extractante LIX 860N-IC al 20% v/v en ESCAID 110 con la solución PLS estándar preparada con agua destilada y también con agua de mar.

Para determinar la carga máxima del extractante, se realizaron repetidamente contactos simples batch en el reactor de un litro en la razón O/A=1/1 renovando después de cada contacto solo la solución acuosa por una solución acuosa fresca, manteniendo el orgánico ya ocupado. Luego de cada contacto solo se retiró la solución acuosa, midiendo su pH. Los contactos se repitieron hasta llegar al punto en que el pH del acuoso después del contacto no variara con respecto a su pH inicial (pH=2). De esa forma se aseguró que la solución orgánica se cargó completamente.

#### 4.3.2 Equilibrio

Se determinaron isotermas de extracción y re-extracción ocupando el mismo extractante LIX860N-IC, pero a distintas condiciones experimentales:

- Distinta concentración de cloruro, en el caso de la extracción
- Distinta temperatura (tanto para extracción y re-extracción)
- Distinta agua utilizada para la solución acuosa. (Extracción)
- Distinta acidez en el caso de la re-extracción. (Solución electrolito para la re-extracción)

#### 4.3.2.1 Isotermas de Extracción

Para la determinación de las isotermas de extracción se realizaron pruebas batch para cada condición estudiada (concentración de cloruro y temperatura). Se consideraron 7 distintas razones O/A para la construcción de la isoterma.

Tabla 5: Razones orgánico/acuoso (O/A) para las isotermas de extracción a 25°C y 35 °C.

<b>Razón O/A</b>	<b>Volumen Orgánico [mL]</b>	<b>Volumen Acuoso [mL]</b>
5/1	400	80
3/1	300	100
2/1	200	100
1/1	200	200
1/2	100	200
1/4	100	400
1/6	100	600

Se introdujo el reactor (vaso de 1 litro) al interior del baño termostático y se instaló el agitador mecánico. Se introdujo el acuoso y orgánico al interior del reactor en las razones O/A tabuladas en la tabla 4 y se llevó la temperatura especificada para el test. Después se agitaron las dos fases a una velocidad de 600 rpm durante 12 minutos y luego 3 minutos a 300 rpm, dando un total de 15 minutos de agitación. Se dejaron separar completamente las fases y luego se retiraron muestras en alícuotas de 20 ml de acuoso y orgánico para enviar estas muestras a análisis y construir la isoterma de extracción. Las muestras de orgánico fueron descargadas con una solución de ácido sulfúrico al 180 g/L para poder ser analizada. Se repitió este procedimiento para todos los puntos de la isoterma y para cada isoterma. Las isotermas se construyeron analizando el cobre en la solución acuosa después del contacto y la concentración en la fase orgánica se calculó por balance de masa. Además, se medía el pH de la solución acuosa después de cada contacto.

Se realizaron en total 12 isotermas en las siguientes condiciones:

- Isotermas con solución acuosa preparada con agua destilada con 0, 19.6 y 60 g/L de  $\text{Cl}^-$  agregado como NaCl a 25°C y 35°C.

- Isotermas con solución acuosa preparada con agua de mar con 0, 41.2, 91.2 g/L de  $\text{Cl}^-$  agregado como NaCl a 25 y 35 °C.

#### 4.3.2.2 Isotermas de Re-Extracción

Para las isotermas de re-extracción se hicieron pruebas batch (contacto simple) entre el orgánico cargado a aproximadamente 80% de su carga máxima y el electrolito (spent) con una concentración de 35g/l a distintas condiciones experimentales de temperatura y acidez del electrolito. Para cada isotermas se hicieron cuatro experimentos con las las razones O/A que se muestran en la tabla 5.

Tabla 6: Razones orgánico/acuoso para las isotermas de re-extracción a 25 y 35 °C.

<b>Razón O/A</b>	<b>Volumen Orgánico [mL]</b>	<b>Volumen Acuoso [mL]</b>
3/1	300	100
2/1	200	100
1/1	200	200
1/2	100	200

Los contactos se realizaron en el reactor, mismo vaso de 1L utilizado para las isotermas de extracción y utilizando el mismo procedimiento experimental. Estas isotermas se determinaron en base al cobre contenido en la fase orgánica después de cada contacto. Por lo tanto, una vez tomada la muestra de orgánico cargado, esta se descargaba en un embudo de decantación agitando repetidas veces con un volumen igual de una solución de ácido sulfúrico de concentración 180 g/L. Para cada descarga se utilizaron 4 contactos. Las soluciones acuosas de descarga se juntaban en un matraz aforado de 100 ml, el cual se enrasaba y se enviaba una muestra a análisis químico.

Se obtuvieron 6 isotermas de re-extracción, utilizando con un electrolito con 180, 190 y 200 g/L de ácido sulfúrico a 25 y 35 °C.

### 4.3.2.3 Lavado del Orgánico

Para las pruebas de lavado se utilizaron muestras de orgánico previamente cargadas por contacto simple (batch) en el equipo montado para la creación de las isoterms de extracción y re-extracción, equipo de la figura 7. Estos contactos se realizaron a una temperatura de 25 °C a razones O/A de 1:1 y 1:2 para cada solución acuosa preparada. Las soluciones acuosas de composición estándar de las pruebas de extracción fueron preparadas con agua destilada con una concentración de cloruro de 60 y 110 g/L y también con agua de mar con una concentración de cloruro de 60 g/L.

Tabla 7: Cantidad de orgánico para lavado a distintas concentraciones de cloruro y distinta razón Orgánico / Acuoso.

Condiciones de Carga del Orgánico		Orgánico para Lavado [mL]
Solución acuosa [g/L] Cl <sup>-</sup>	Razon O/A	
Destilada 60 g/L Cl <sup>-</sup>	1/1	100
Destilada 60 g/L Cl <sup>-</sup>	1/2	100
Destilada 110 g/L Cl <sup>-</sup>	1/1	75
Destilada 110 g/L Cl <sup>-</sup>	1/2	75
MAR 60 g/L de Cl <sup>-</sup>	1/1	100
MAR 60 g/L de Cl <sup>-</sup>	1/2	75

Una vez finalizado el contacto (carga del orgánico), se midió el pH de la fase acuosa y se obtuvieron muestras de aproximadamente 100mL de orgánico cargado con el fin de realizar pruebas de lavado. Este orgánico cargado se contactó con 10mL de ácido sulfúrico con un pH un poco menor que el pH post contacto de la fase acuosa con el fin de que solo pudiera descargar cloruro y minimizar la descarga de cobre. El contacto se realizó en un embudo de decantación por 15 minutos. Luego, se retiró solo el acuoso y se vació en un matraz aforado de 25mL. Se repitió el proceso nuevamente con 10mL solución fresca de ácido y la misma muestra de orgánico para luego retirar la solución acuosa nuevamente en el matraz. Finalmente, se enrasó el matraz aforado de 25mL para ser llevado a análisis de cloruro.

#### 4.3.2.4 Separación de Fases

El equipo que se utilizó para la separación de fases se ordenó del modo mostrado en la figura 8, donde el reactor es un vaso precipitado de doble pared transparente en donde circulaba agua de un baño termostático a una temperatura deseada para lograr una temperatura constante de los líquidos en el reactor. Las soluciones estaban en la razón O/A de 1/1 (200 mL de cada fase). Una vez que las soluciones alcanzaron la temperatura especificada para el test se llegó al equilibrio agitando la solución 15 minutos aproximadamente. Luego, se agitó durante 20 minutos a una velocidad de 800rpm y se grabó inmediatamente al término del contacto por una cámara de video donde se analiza con el programa Labview el cual nos dio valores de altura de la fase acuosa separada, a distintos tiempos gracias a imágenes que se lograron captar con mayor definición gracias al foco halógeno colocado al otro lado del reactor.

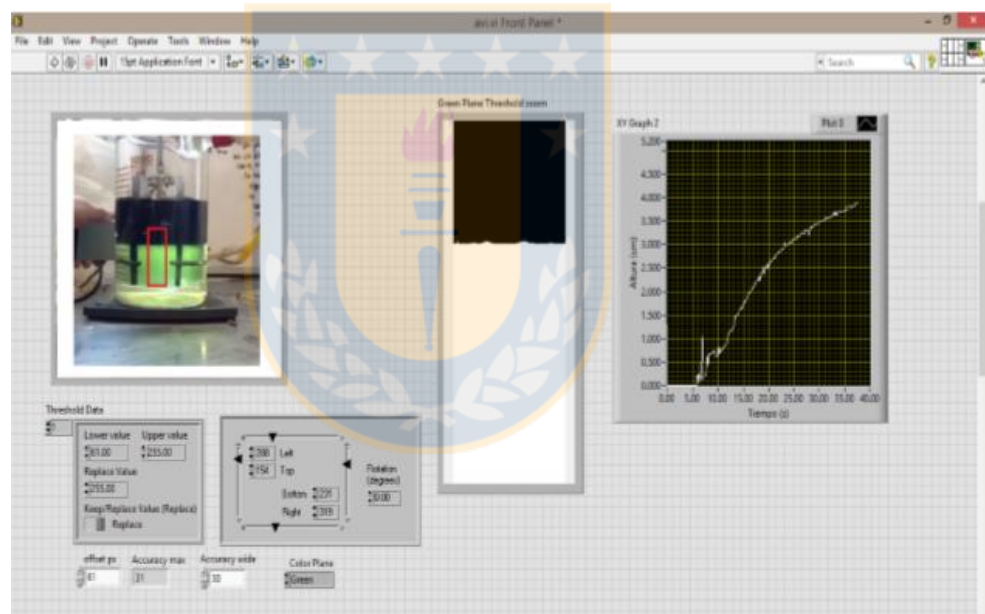


Figura 12: Imagen del Programa Labview para la Separación de Fases



#### 4.3.2.5 Caracterización

También se midieron las propiedades fisicoquímicas de las soluciones preparadas para las pruebas de separación de fases. Se realizaron pruebas para las fases orgánicas y acuosas de densidad, tensión superficial e interfacial y viscosidad en los equipos descritos en el apartado.

## 5 RESULTADOS Y DISCUSIONES

### 5.1 Carga Máxima

Se observa en la tabla 8 la carga máxima del extractante LIX 860N-IC al 20% v/v en ESCAID 110 a 25 °C. Se trabajó con la solución PLS estándar con solución acuosa realizada con agua destilada y agua de mar con concentraciones de 6g/L de  $\text{Cu}^{2+}$ , 5g/L de  $\text{Fe}^{2+}$  y 2g/L de  $\text{Fe}^{3+}$ .

Tabla 8: Carga Máxima para LIX 860N-IC al 20%v/v

Solución	Concentración $\text{Cu}^{2+}$ [g/L]
Agua Destilada, 0 g/L $\text{Cl}^-$	17,1
Agua de Mar, 60 g/L $\text{Cl}^-$	16,7

Se puede observar que al existir presencia de cloruro en la solución existe una disminución de la carga máxima. Al cargar completamente el extractante con la solución PLS estándar con agua destilada se tiene una concentración de 17.1 g/L de cobre. Por otro lado, cargar el extractante con la solución PLS estándar con agua de mar se obtiene una concentración de 16.7 g/L de cobre.

**Navarro y Ruiz (2001)**, en condiciones experimentales similares indicaron que para el extractante LIX860N-IC la capacidad de carga máxima es de 0,8 gpL de cobre por cada 1%v/v.

### 5.2 Isotermas de Extracción

#### 5.2.1 Efecto de la Temperatura en el equilibrio de extracción:

En las figuras 13 a 16 se observan las isotermas de extracción determinadas experimentalmente para el extractante LIX 860N-IC al 20% v/v en ESCAID 110 y soluciones acuosas con concentraciones de 6g/L de  $\text{Cu}^{2+}$ , 5g/L de  $\text{Fe}^{2+}$  y 2g/L de  $\text{Fe}^{3+}$ . Cada isoterma se diferencia de otra por la distinta concentración de cloruro (0, 60 y 110 g/L) y además por distinta solución acuosa (agua destilada y agua de mar).

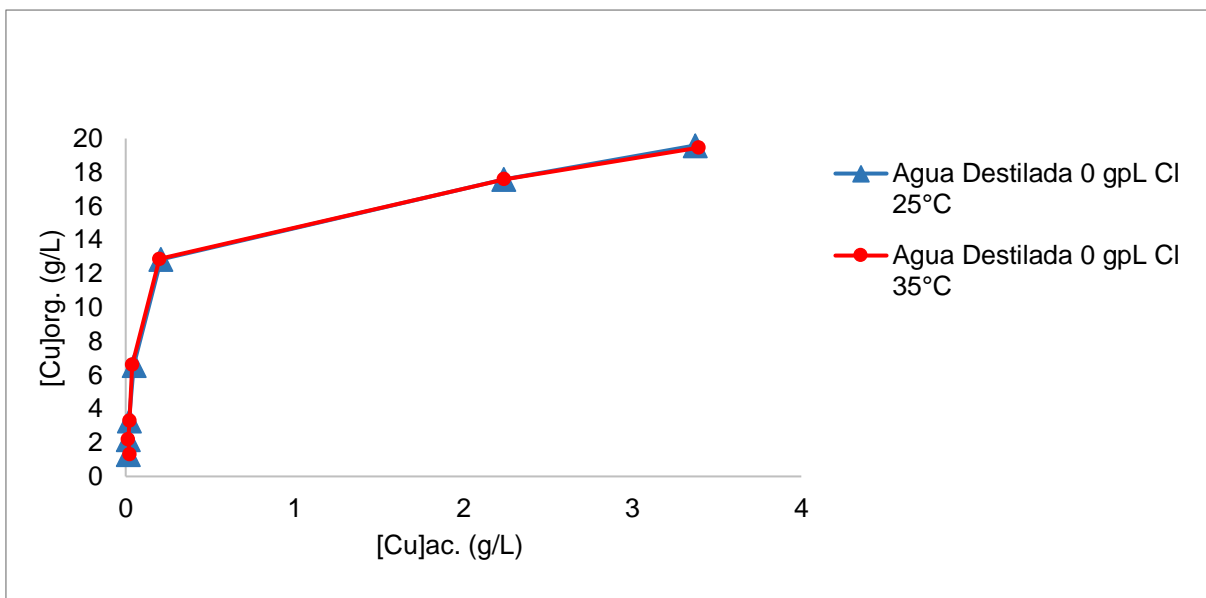


Figura 13: Isotherma de Extracción para LIX860N-IC al 20% v/v con Agua Destilada con concentración de cloruro de 0 g/L a 25 Y 35 °C.

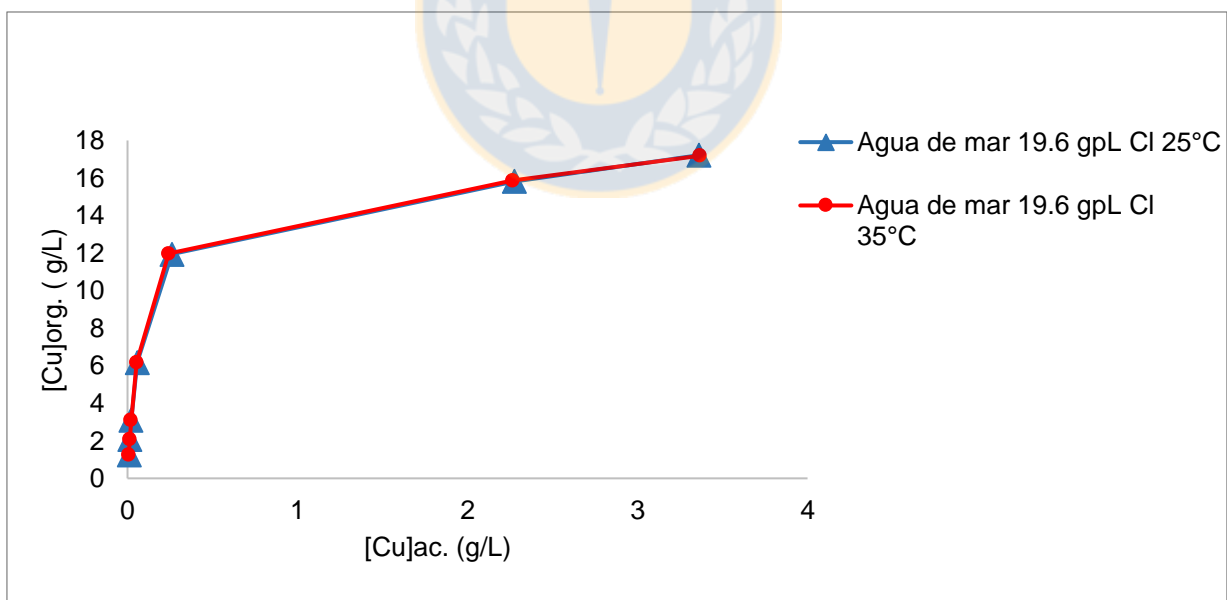


Figura 14: Isotherma de Extracción para LIX860N-IC al 20% v/v con Agua de mar con concentración de cloruro de 19.6 g/L a 25 Y 35 °C.

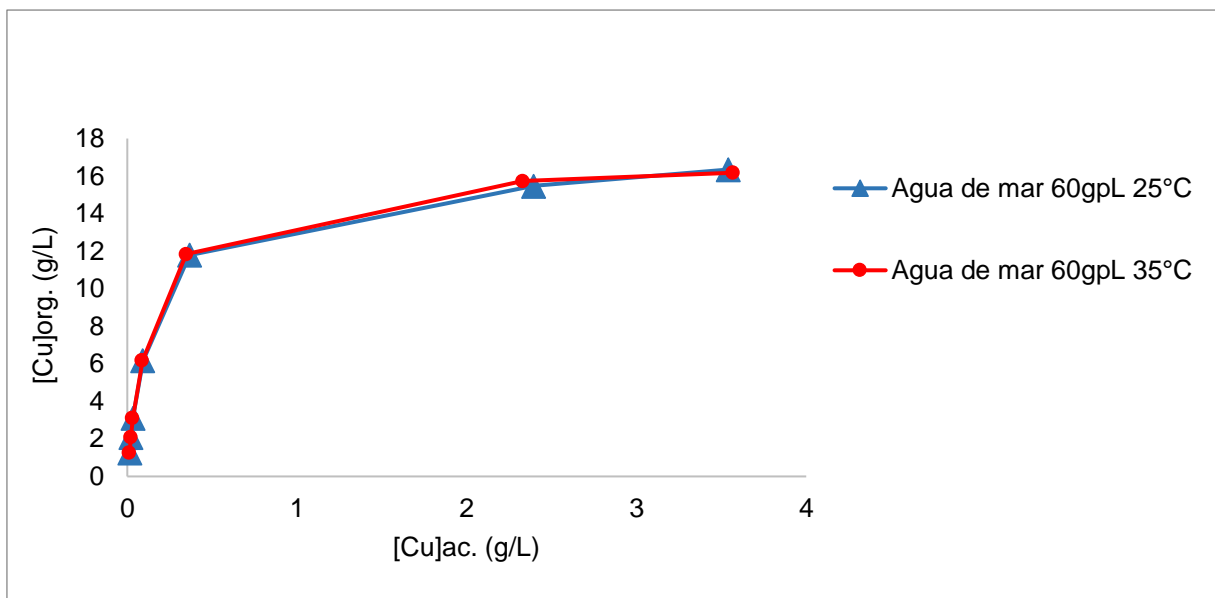


Figura 15: Isoterma de Extracción para LIX860N-IC al 20% v/v con Agua de mar con concentración de cloruro de 60g/L a 25 Y 35 °C.

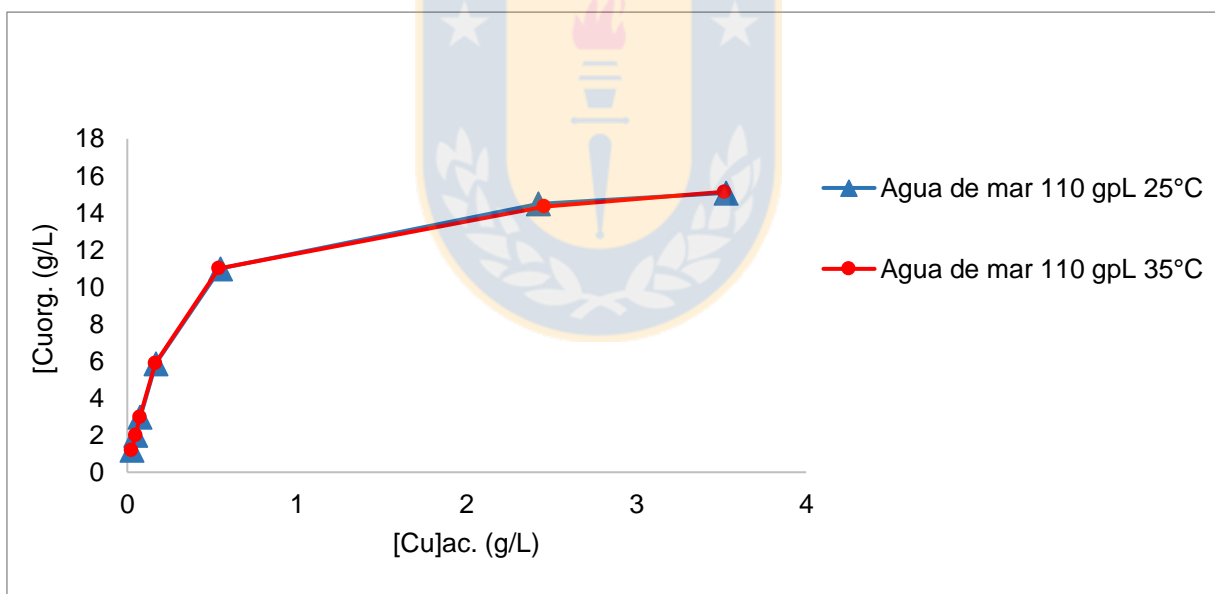


Figura 16: Isoterma de Extracción para LIX860N-IC al 20% v/v con Agua de mar con con concentración de cloruro de 110g/L a 25 Y 35 °C.

Independiente de la presencia de cloruro en la solución, el aumento de la temperatura prácticamente no mejora la extracción de cobre. Según lo estudiado y planteado por **Kordosky et al. (2006)**, mostraba una mejora en la extracción de cobre cuando se aumenta la temperatura. Decía

que había un incremento en la extracción de cobre pero esta era mínima en donde ninguna superó el 5 % de extracción de cobre. **Ruiz et al. (2016)**, también plantea lo mismo. Sin embargo, al realizar una comparación de isotermas realizadas con dos extractantes distintos LIX 84 Y LIX 860N-IC se dio cuenta que las isotermas con LIX 860N-IC casi no varían, esto concuerda con los resultados obtenidos debido a que se considera que el mismo extractante LIX860N-IC que es un extractante altamente fuerte por lo que la variable temperatura afecta de manera insignificante.

Para mostrar mejor esta diferencia con mayor exactitud en la Figura 17 se compara la extracción de cobre obtenida para la razón O/A = 1:1 en las pruebas utilizando soluciones acuosas preparadas con agua de mar a distinta concentración de cloruro.

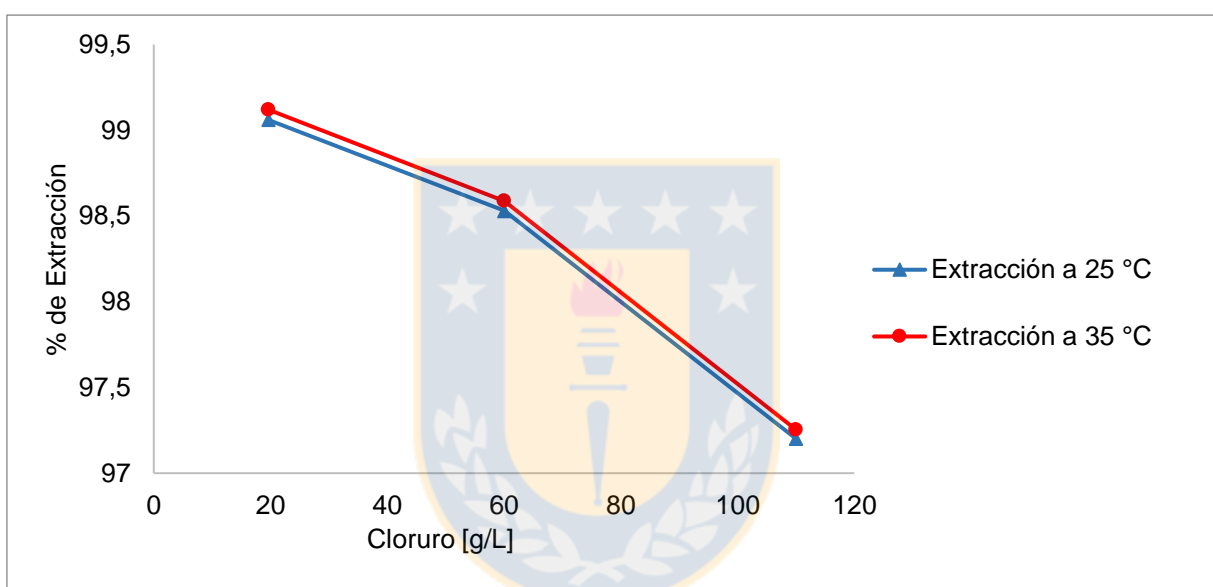


Figura 17: Porcentaje de Extracción para la razón O/A = 1/1 a distinta temperatura y a distinta concentración de cloruro (19.57, 60 y 110 Cl-).

Se puede observar en la Figura 17 que se produce mayor extracción cuando se trabaja a 35 °C, sin embargo, este cambio es mínimo. Para ser más precisos si se compara la extracción obtenida con una concentración de cloro de 19.57 resulta un cambio de 99,06 % a un 99,12% para 25 y 35 °C respectivamente. Es decir 0,06% más favorable a 35 °C.

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

Para conocer el efecto de la concentración del cloruro en la extracción de cobre utilizando el extractante LIX 860N-IC al 20%v/v en ESCAID 110, se graficó las isotermas de extracción a la misma temperatura con distintas concentraciones de cloruro. En las figuras 18 y 19 se muestran estas isotermas.

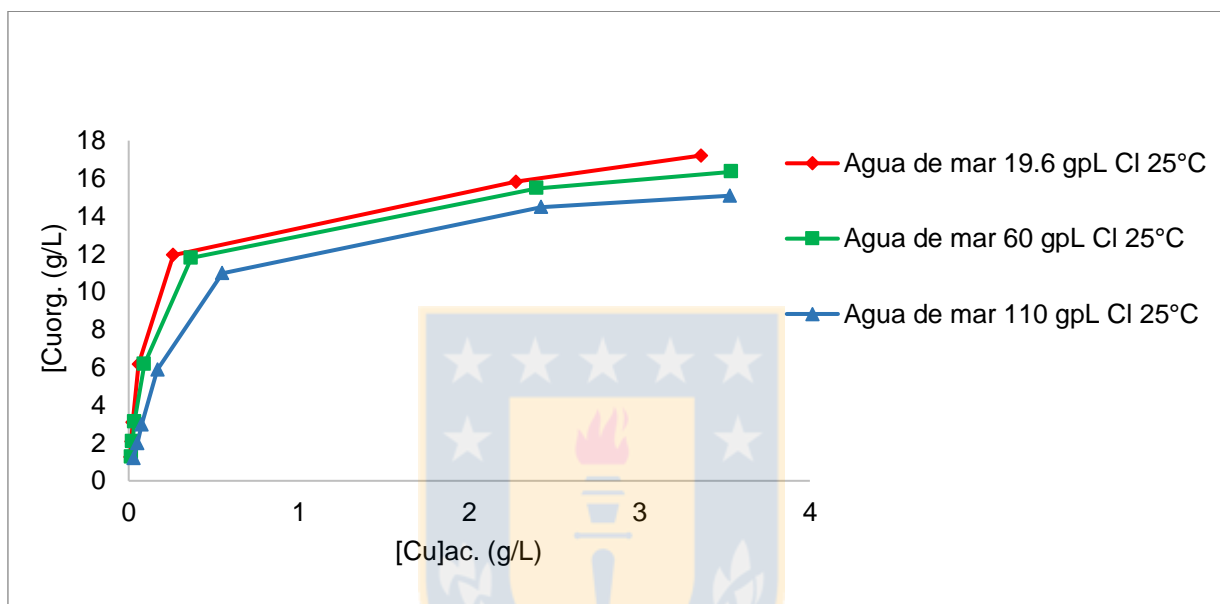


Figura 18: Isotermas de Extracción de cobre con LIX860N-IC al 20% v/v con Agua de mar a 25 °C, para soluciones acuosas con distinta concentración de cloruro.

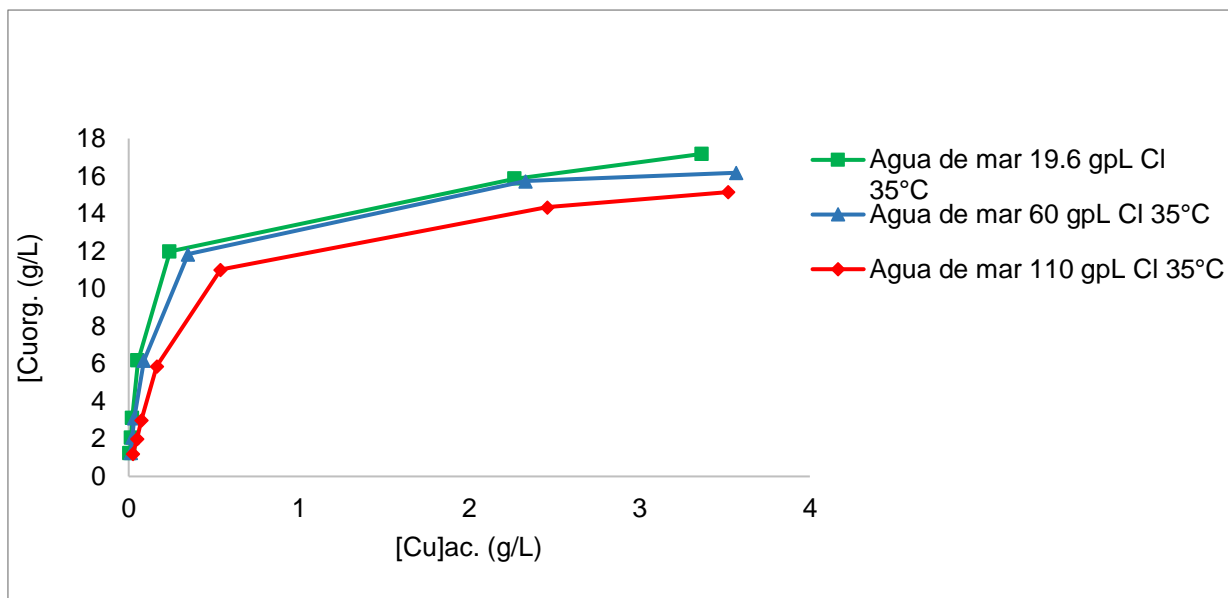


Figura 19: Isotermas de Extracción de cobre con LIX860N-IC al 20% v/v con Agua de mar a 35 °C, para soluciones acuosas con distintas concentraciones de cloruro.

Se ve claramente en ambas figuras 18 y 19, que a medida que aumenta la concentración de cloruro en la solución acuosa, la fase orgánica tiende a extraer menor cantidad de cobre, reduciendo la capacidad de extracción que tiene el extractante.

Nuevamente, en la figura 17 muestra el porcentaje de extracción obtenido para contactos con razón O/A 1/1 para distintas concentraciones de cloruro al trabajar con agua de mar. Se observa que la disminución de extracción al aumentar el cloruro en solución es clara. A medida que aumenta la concentración de cloruro en solución, menor es la extracción de cobre. Para ser más exactos, al trabajar con una concentración de cloro de 19.57 g/L a 25 ° C se obtiene una extracción de cobre del 99.06 %. Al trabajar con una concentración de cloruro de 60 g/L la extracción baja al 98.53 % y para concentración de 110 g/L en solución baja a 97.2 %.

### 5.2.3 Cloruro en el Orgánico

Para determinar el cloruro cargado en el orgánico se realizaron pruebas de lavado del orgánico cargado en contactos simples utilizando razones O/A de 1:1 y 1:2. En la tabla 9 se puede apreciar los resultados del cloruro que se encontraba en las muestras de orgánico.

Tabla 9: Cantidad de cloruro en el orgánico cargado determinada mediante lavado con solución diluida de ácido sulfúrico.

<b>Solución acuosa [g/L] Cl<sup>-</sup></b>	<b>Razón O/A en el cargado</b>	<b>Cloruro en el orgánico [mg/L]</b>
Destilada 60 gpL Cl <sup>-</sup>	1/1	24.5
Destilada 60 gpL Cl <sup>-</sup>	1/2	25.5
Destilada 110gpL Cl	1/1	30.8
Destilada 110gpL Cl	1/2	33.6
Agua de mar 60 gpL de Cl	1/1	13.5
Agua de mar 60 gpL de Cl	1/2	15.9

De las pruebas de lavado se concluye que el orgánico contiene entre 13.5 a 33.6 mg de cloruro, sin embargo, no se aprecia claramente alguna tendencia entre los resultados. Al trabajar con razón O/A de 1:1 se observa una menor cantidad de cloruro en el orgánico para todas las pruebas en comparación con la razón 1:2.

Al saber que existe una cantidad de cloruro que se extrae también junto con el cobre, puede tener problemas en futuros procesos por lo que una etapa de lavado extra sería una buena alternativa para solucionar el cloruro extraído o arrastrado.

#### **5.2.4 Efecto de iones del agua mar en la extracción de cobre**

Según la tabla 3, Componentes del agua de mar, el agua de mar contiene además de cloruro distintos tipos de iones. En la Figura 20 se comparan las isotermas obtenidas con soluciones preparadas con agua de mar o agua destilada para la misma concentración, para verificar si la presencia de otros iones afecta la extracción de cobre.

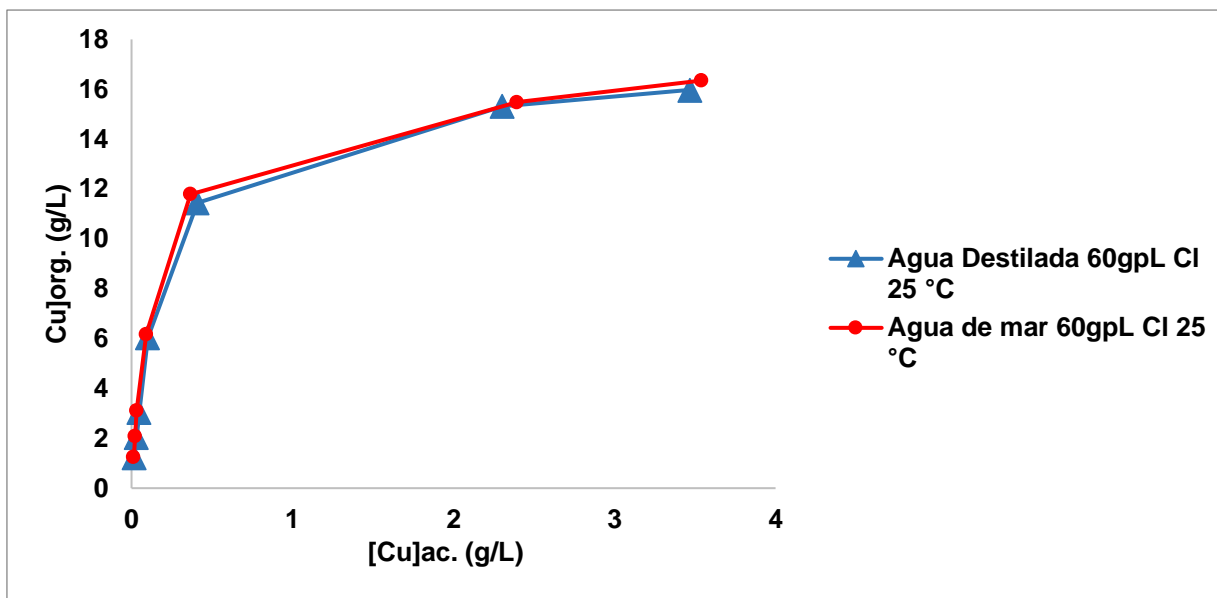


Figura 20: Isothermas de extracción con agua de mar y con agua destilada con concentración de cloruro de 60gpL a 25 °C.

En la figura 20 se puede apreciar que la extracción de cobre no es afectada por los iones externos del agua de mar que no son cloruro.



### 5.2.5 Acidez en pruebas de extracción

La acidez juega un papel fundamental en la extracción de cobre. En el presente estudio se trabajó con soluciones con  $\text{pH} = 2$ , regulando el pH con ácido sulfúrico cada solución.

Se midió el pH de la solución acuosa después de cada prueba de contacto con el fin de encontrar el porqué de la disminución en la extracción de cobre para distintas concentraciones de cloruro y temperatura.

Tabla 10: pH de acuoso después del contacto de extracción

Razón O/A	25°C a	35°C a	25°C a	35°C a	25°C a	35°C a
	19.6 [g/L]	19.6 [g/L]	60 [g/L]	60 [g/L]	110 [g/L]	110 [g/L]
5/1	0.9	0.9	0.5	0.5	0.5	0.5
3/1	0.9	0.9	0.6	0.5	0.5	0.5
2/1	0.9	0.9	0.6	0.6	0.6	0.5
1/1	0.9	0.9	0.6	0.6	0.6	0.6
1/2	1.0	0.9	0.8	0.8	0.6	0.6
1/4	1.1	1.1	0.9	0.9	0.7	0.7

Cada vez que se realizaba un contacto el pH disminuía debido a que la reacción de extracción (ecuación 1), tiene como producto una liberación de protones a la solución. Mientras mayor sea la extracción, el pH post contacto es menor debido a que existe mayor liberación de protones. Es por este motivo que el pH para las isotermas de extracción de 35 °C es menor que a 25 °C.

Sin embargo, ocurre una situación contraria en las isotermas de extracción con distinta concentración de cloruro. De la tabla 10, el pH post contacto es menor al trabajar con una mayor concentración de cloruro en solución. Debido a lo mencionado anteriormente, según el pH, se esperaría una mayor extracción de cobre al trabajar con concentraciones de cloruro mayor, pero esto no es así. Al mirar las figuras anteriores 24 y 25, a mayor concentración de cloruro se extrae menos cobre. Como se mencionó anteriormente, en presencia de cloruros en solución acuosa puede ocurrir una formación de clorocomplejos de la forma  $\text{CuCl}_j^{(2-j)}$  (con  $j=0-4$ ), los cuales disminuyen el porcentaje del ion  $\text{Cu}^{2+}$  dando paso a la formación de  $\text{CuCl}_2$  y de  $\text{CuCl}$ , lo que puede producir una disminución en la extracción de cobre por el extractante.

Sin embargo, los resultados mostrados en la Tabla 9 indican que la pérdida de capacidad de extracción no solo es por una disponibilidad del ion  $\text{Cu}^{+2}$ , sino también la variación que provoca el

ion  $\text{Cl}^-$  en la actividad de los protones cambiando la concentración efectiva de los protones y disminuyendo el pH durante la reacción lo que también produce una disminución en la extracción de cobre.

Esto nos lleva a la conclusión que el efecto del ion cloruro es mucho mayor que el efecto de la temperatura en la extracción de cobre.

Se debe mencionar que el efecto de la presencia de cloruro en el pH de la solución se notó desde el comienzo del trabajo. En efecto, al preparar la solución PLS y regular el pH de la solución acuosa a 2, se necesitaba menos cantidad de ácido sulfúrico a medida que la concentración de cloruro en la solución era más grande. En la tabla 7 se aprecia el valor de pH obtenido después de agregar las distintas concentraciones de cloruro y la cantidad de ácido necesaria para estabilizar el  $\text{pH} = 2$ .

Tabla 11: Cantidad de Ácido Sulfúrico para regular la solución PLS estándar a pH 2

Concentración de Cloruro [g/L]	pH	Ácido sulfúrico agregado [mL]
0	2.4	1.65<mL<2.5
19.6	2.2	<1.65
60	2	0
110	1.9	Se agregó NaOH

Como se aprecia en la Tabla 10, la influencia el efecto del cloruro en el pH era significativo, mientras más concentración de cloruro se agregaba a la solución más bajaba el pH.

### 5.2.6 Selectividad Cu-Fe

Las pruebas realizadas para determinar las isotermas de extracción también permitieron cuantificar la extracción de hierro, demostrando la selectividad Cu/Fe del extractante LIX 860N-IC. De las 7 pruebas (contactos batch) a distintas razones de fases que daban los puntos de cada isoterma se seleccionaron 3 puntos, de razón O/A 1:1, 1:4 y 1:6, de los cuales se guardó una muestra de orgánico después del contacto con el fin de descargar el orgánico y enviar análisis de cobre y hierro. Para la descarga del orgánico se utilizó una solución de ácido sulfurico a 180 gpL. La razón entre la concentración de cobre y la concentración de hierro en el orgánico se puede apreciar en la

Tabla 11, mientras que la Tablas 12 a 14 muestran las extracciones de Cu y Fe a 25 y 35 °C para las pruebas con agua de mar con concentraciones totales de cloruro de 19.6, 60 y 110 g/l, respectivamente.

Tabla 12: Razón [Cu]/[Fe] en el orgánico a distintas razones O/A de contacto

	T° [° C]	1:1	1:4	1:6
<b>60 g/L, A. Destilada</b>	25	48	1655	2031
<b>60 g/L, A. Destilada</b>	35	35	1403	1565
<b>19,6 g/L, Agua de Mar</b>	25	63	1285	1726
<b>19,6 g/L, Agua de Mar</b>	35	45	1190	1621
<b>60 g/L, Agua de Mar</b>	25	75	927	1224
<b>60 g/L, Agua de Mar</b>	35	56	650	976
<b>110 g/L, Agua de Mar</b>	25	56	1600	1655
<b>110 g/L, Agua de Mar</b>	35	40	895	1530

Tabla 13: Concentración de Fe y Cu en el orgánico cargado con una fase acuosa con agua de mar (concentración de 19.6 g/L de cloruro) a 25 y 35 °C.

Razón O/A	Temperatura [° C]	Fe [g/L]	Cu [g/L]
1/1	25	0,124155	5,67478
1/4	25	0,008615	14,258145
1/6	25	0,00743	15,09268
1/1	35	0,163845	5,706335
1/4	35	0,008255	14,89159
1/6	35	0,00944	14,774635

Tabla 14: Concentración de Fe y Cu en el orgánico cargado con una fase acuosa con agua de mar + NaCl, con concentración de 60 g/L de cloruro a 25 y 35 °C.

Razón O/A	Temperatura [° C]	Fe [g/L]	Cu [g/L]
1/1	25	0,0916	5,7514
1/4	25	0,0114	14,6621
1/6	25	0,0087	15,0725
1/1	35	0,1283	5,7848
1/4	35	0,0124	14,8008
1/6	35	0,0094	15,2863

Tabla 15: Concentración de Fe y Cu en el orgánico cargado con una fase acuosa con agua de mar + NaCl con concentración de 110 gpL de cloruro a 25 y 35 °C.

Razón O/A	Temperatura [° C]	Fe [g/L]	Cu [g/L]
1/1	25	0,0747	5,6308
1/4	25	0,0152	14,1322
1/6	25	0,0121	14,7895
1/1	35	0,1019	5,6671
1/4	35	0,0216	14,0757
1/6	35	0,0151	14,8326

Se puede observar claramente de las tablas 12, 13 y 14 que el reactivo LIX 860N-IC extrae muy poco hierro. También existe una tendencia que concuerda con lo investigado con **Lu y Dreisinger (2013)** quienes estudiaron el efecto de las impurezas en los extractantes del tipo hidroxioximas. Al extraer mayor cantidad de cobre se extrae menor cantidad de hierro, a su vez la razón entre las concentraciones Cu/ Fe aumenta. Se puede observar este mismo efecto en la tablas 13 a 15, a medida que disminuye la razón O/A la extracción el cobre desplaza al hierro.

### 5.3 Equilibrio de reextracción

#### 5.3.1 Efecto de la temperatura en la reextracción:

Para realizar las pruebas de re-extracción se necesitaba cargar el orgánico con cobre a aproximadamente 80% de carga máxima. Según los resultados de carga máxima el 80% es 13,6 g/L de cobre. De la isoterma de extracción a 0 g/L de cloruro se observa que se puede cargar el orgánico a un valor cercano al 12 g/L mediante un contacto con una razón O/A = 1/2. El valor real de carga del orgánico obtenido fue de 11.6 g/l de Cu. Las isotermas de re-extracción obtenidas a 25 y 35 °C para electrolitos con distinta acidez se muestran en las figuras 21 a la 23. En todos los casos la concentración de cobre del electrolito (spent) fue de 35 g/L.

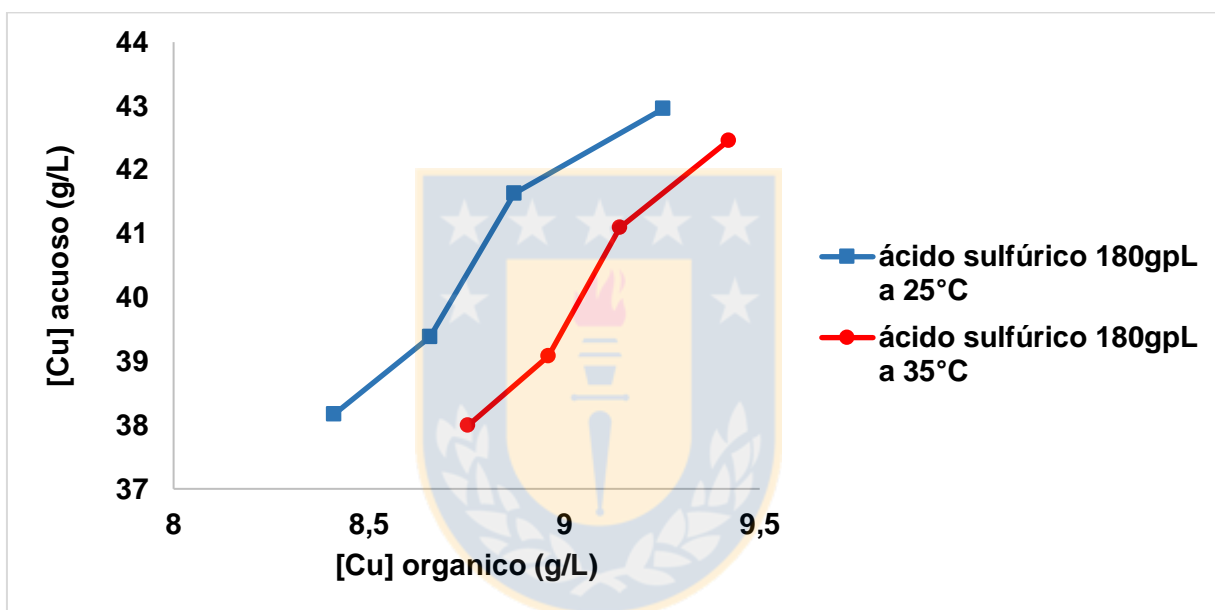


Figura 21: Isotermas de re-extracción del LIX 860N-IC 20%v/v cargado con 11.6g/L de cobre. Electrolito 35 g/L de Cu<sup>2+</sup> y ácido sulfúrico 180 g/L a 25 y 35 °C:

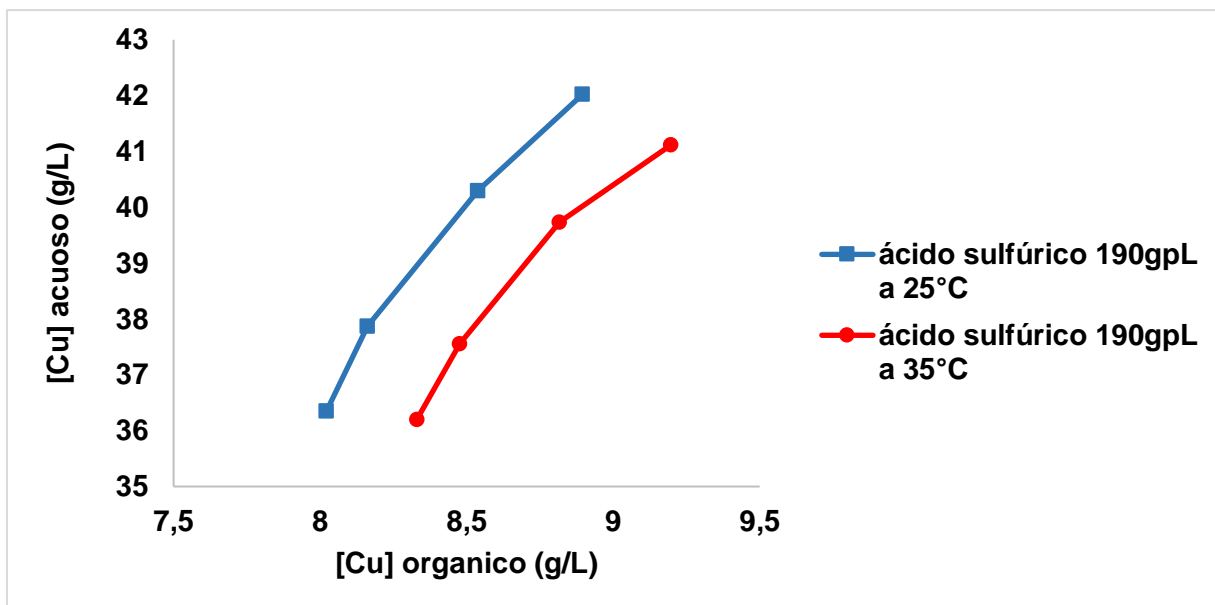


Figura 22: Isotermas de re-extracción del LIX 860N-IC 20%v/v cargado con 11.6g/L de cobre. Electrolito 35 g/L de  $\text{Cu}^{2+}$  y ácido sulfúrico 190 g/L a 25 y 35 °C.



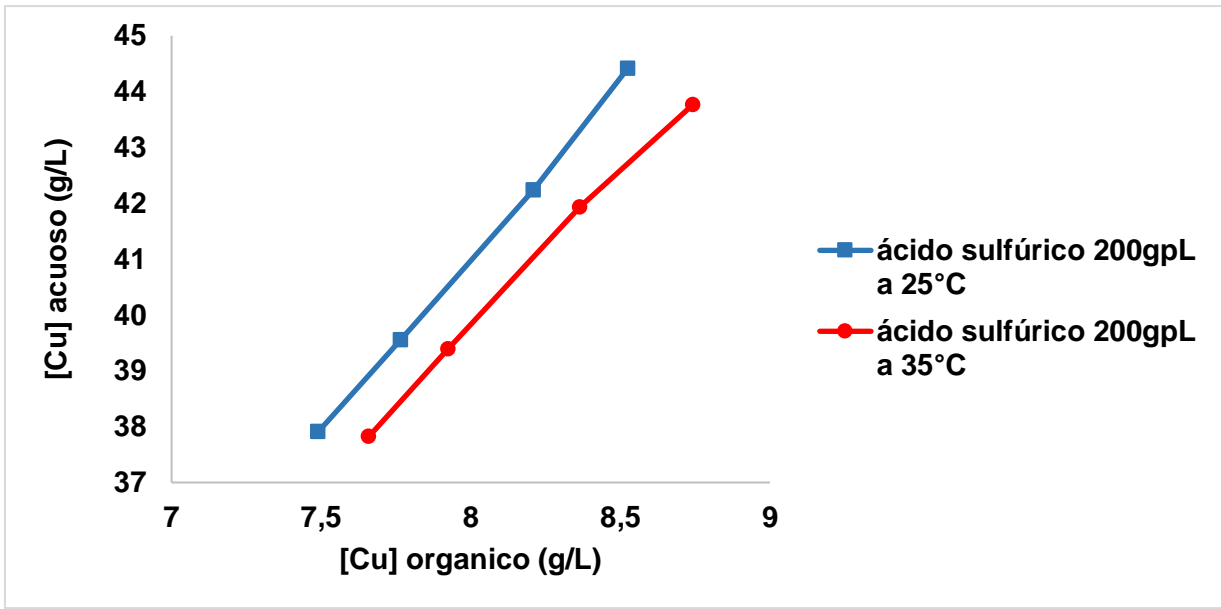


Figura 23: Isotermas de re-extracción del LIX 860N-IC 20%v/v cargado con 11.6g/L de cobre. Electrolito 35 g/L de  $\text{Cu}^{2+}$  y ácido sulfúrico 200 g/L a 25 y 35 °C.

En las figuras anteriores se puede observar que todas las isotermas siguen el mismo patrón, son casi paralelas y prácticamente rectas. Además, se aprecia una diferencia significativa en la descarga de cobre del orgánico al trabajar a 25 y 35 °C. A mayor temperatura se descarga menos cantidad de cobre del orgánico. Para ser más exactos se aprecia de la figura 26 para razones O/A = 1:1 a una concentración de 180 g/L de ácido se re-extrae un 23,6% y 21% para 25 y 35 °C respectivamente. Para una concentración de 190 g/L de ácido se re-extrae un 28 % y 25,2% para 25 y 35 °C y finalmente para una concentración de 200 g/L de cloruro se re-extrae un 32 y un 30% para 25 y 35 °C respectivamente. Este fenómeno era esperado luego de tener los resultados de isotermas de extracción, en donde a mayor temperatura se extraía más cantidad de cobre debido que el procedimiento de extracción es inverso. Sin embargo, la variable temperatura afecta mucho más en la descarga de cobre en el orgánico que en la extracción de cobre utilizando LIX860N-IC al 20% v/v ESCAID 110.

Lo antes mencionado concuerda con el estudio de Kordosky et.al (2016) en donde realizaron re-extracciones de cobre variando parámetros como la temperatura y observaron la tendencia de que a menor temperatura el orgánico descargó más cantidad de cobre. A pesar de que a menor temperatura la re-extracción es favorable, los porcentajes de extracción son pequeños debido a que el extractante LIX860N- IC es muy fuerte.

### 5.3.2 Efecto de la concentración de ácido del electrolito spent en la reextracción:

Las isotermas de re-extracción para electrolitos con distintas concentraciones de ácido se comparan en las Figuras 24 y 25 para 25 y 35 °C, respectivamente.

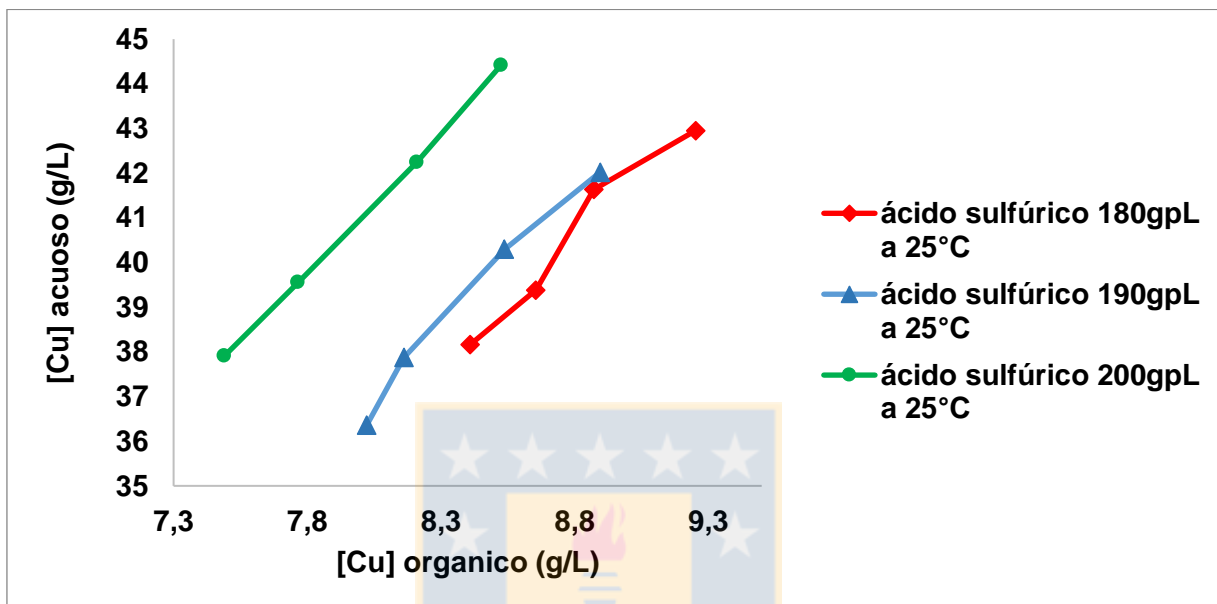


Figura 24: Isotermas de re-extracción del LIX 860N-IC 20%v/v cargado con 11.6g/L de cobre. Electrolito 35 g/L de  $\text{Cu}^{2+}$  a 25 °C y distinta concentración de ácido en el electrolito (spent).



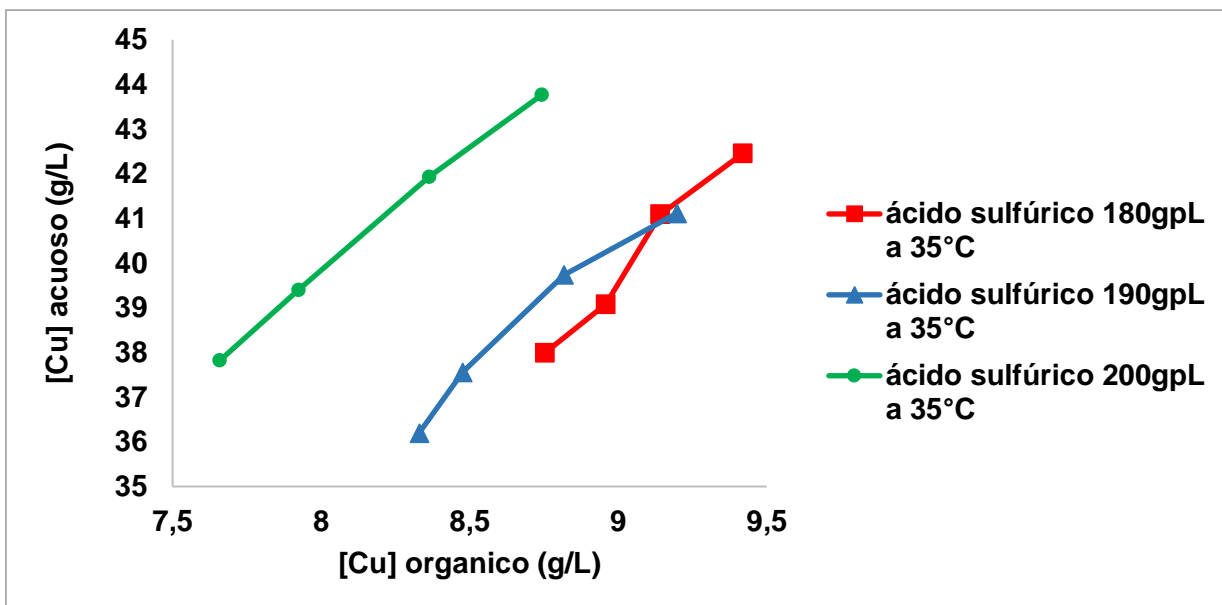


Figura 25: Isotermas de re-extracción del LIX 860N-IC 20%v/v cargado con 11.6g/L de cobre. Electrolito 35 g/L de  $\text{Cu}^{2+}$  a 35 °C y distinta concentración de ácido en el electrolito (spent).

Para ayudar a una mejor comprensión de los resultados, se puede apreciar en la figura 24 el porcentaje de extracción a distintas concentraciones de ácido

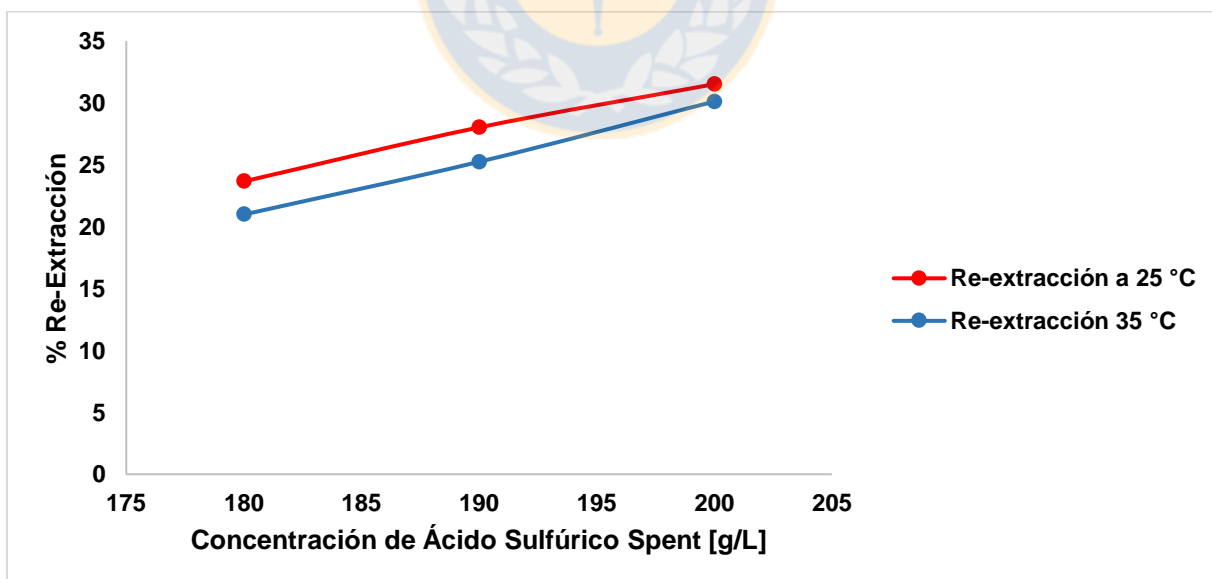


Figura 26: Porcentaje de re-extracción de Cu para razón O/A = 1 a distinta concentración de ácido para 25 y 35 °C

De las figuras 24 y 25 se puede apreciar que cuando la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito (spent) es mayor, se logra una mejor re-extracción de cobre. Estos resultados concuerdan con el estudio de Kordosky et. Al 2006 y Reddy y Priya, 2005 quienes estudiaron los efectos de la concentración de ácido sulfúrico en la re-extracción de cobre con hidroxioximas. Para ser más exactos, se observa de la Figura 26 que el porcentaje de re-extracción es mayor a medida que la concentración de ácido aumenta. A 25 °C, el porcentaje de re-extracción aumenta de 23,6 % a 28% y luego a 32% para concentraciones de ácido de 180, 190 y 200 g/L respectivamente.

## 5.4 Separación de Fases

### 5.4.1 Caracterización de Propiedades Físicas

En las tablas 15, 16 Y 17 se presentan resultados de las mediciones de las propiedades físicas de las soluciones orgánicas y acuosas utilizadas en las pruebas de separación de fases tanto para las soluciones previo del contacto y soluciones post contacto.

Tabla 16: Densidad, viscosidad de soluciones acuosas previo al contacto

<b>Solución acuosa</b>	<b>Temperatura</b>	<b>Densidad</b>	<b>Viscosidad</b>
<b>Cl<sup>-</sup></b>	<b>[° C]</b>	<b>[g/cm<sup>3</sup>]</b>	<b>[mPa s]</b>
0 g/L, A. destilada	25	1.031	1.15
0 g/L, A. destilada	35	1.027	1.02
60 g/L, A. destilada	25	1.094	1.27
60 g/L, A. destilada	35	1.090	1.08
60 g/L, Agua mar	25	1.096	1.32
60 g/L, Agua mar	35	1.092	1.13

Tabla 17: Propiedades Físicas de soluciones Acuosas después de un contacto con razón O/A = 1/1.

Solución acuosa Cl <sup>-</sup>	Temperatura [° C]	Densidad [g/cm <sup>3</sup> ]	Viscosidad [mPa s]	Tensión Superficial [mN/m]
0 g/L, A. destilada	25	1.022	1.1383	53.5
0 g/L, A. destilada	35	1.022	0.9812	52.8
60 g/L, A. destilada	25	1.087	1.2345	54
60 g/L, A. destilada	35	1.089	1.0557	54.7
60 g/L, Agua de mar	25	1.090	1.2463	56.1
60 g/L, Agua de mar	35	1.093	1.0720	57

Tabla 18: Propiedades Físicas de soluciones Orgánicas después de un contacto con razón O/A = 1/1.

Solución acuosa Cl <sup>-</sup>	Temperatura [° C]	Densidad [g/ cm3]	Viscosidad [mPa s]	Tensión Superficial [mN/m]	Tensión interfacial [mN/m]
0 g/L, A. destilada	25	0,835	4,0084	21,5	16,0
0 g/L, A. destilada	35	0,829	3,1990	21,5	17,8
60 g/L, A. destilada	25	0,835	3,9475	21,1	20,5
60 g/L, A. destilada	35	0,828	3,1990	20,7	21,4
60 g/L, Agua de mar	25	0,835	3,9475	20,7	20,4
60 g/L, Agua de mar	35	0,828	3,1569	19,0	19,1

#### 5.4.2 Tiempo Separación de Fases

Para el estudio de separación de fases se midió la variación de altura de la fase acuosa en función del tiempo, después de interrumpir la agitación con la metodología descrita en el apartado **4.3.2.4 Separación de Fases**. El Programa que registra la variación de altura se llama Labview y

entrega datos de altura cada determinado tiempo con el que se pudo construir las siguientes gráficas. Se dejó una altura estándar, que indicaba el fin de la variación de altura de la fase acuosa con el fin de encontrar un tiempo que relaciones todas las separaciones de fases.

Como ejemplo podemos ver el siguiente gráfico.

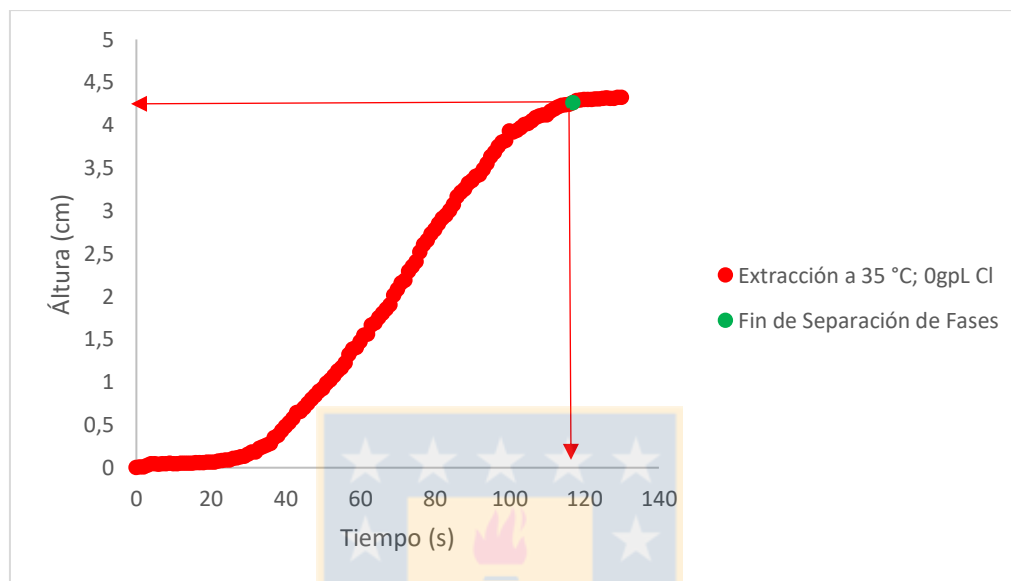


Figura 27: Ejemplo determinación tiempo separación de fases para prueba a 35 ° C con concentración de cloruro de 0 [g/L]

Tabla 19: Tiempo de separación de fases de las soluciones acuosas en las pruebas de extracción.

Solución acuosa	Tiempo separación de fases [s]	Temperatura [° C]
0g/L de Cl	130	25
0g/L de Cl	117	35
Destilada 60 g/L Cl	110	25
Destilada 60 g/L Cl	91	35
MAR 60 g/L de Cl	115	25
MAR 60 g/L de Cl	91	35

Se observa de la tabla 10 que el tiempo de separación de fases va disminuyendo a medida que aumenta la temperatura. También, la temperatura es un factor importante en la viscosidad. De las tablas 12, 13 y 14 a mayor temperatura menor es su viscosidad.

Se aprecia claramente también que la concentración de cloruro influye en el tiempo de separación de fases. Un aumento de cloruro en solución disminuye el tiempo de separación, pero no es significativo. Esto se puede explicar debido a las influencias que tiene el cloruro en la densidad y viscosidad. Al observar la tabla 14 se aprecia que a medida que aumenta la concentración de cloruro disminuye la viscosidad levemente. También al observar la tabla 16 la densidad de la solución acuosa aumenta, pero no es significativo.

## 6 CONCLUSIONES

Las pruebas realizadas permitieron estudiar y conocer los efectos que tiene el cloruro en el proceso de extracción por solventes de cobre especialmente desde soluciones preparadas con agua de mar ocupando el extractante LIX 860N-IC y permitieron también visualizar la importancia de la temperatura, pH dentro de este proceso.

Para las pruebas de carga máxima del extractante LIX860N-IC al 20% v/v, el cloruro en solución afectó disminuyendo la extracción de cobre. Al trabajar con la solución PLS estándar de agua destilada sin cloruro, se obtuvo una carga máxima de 17,1 g/L de cobre. En cambio, al trabajar con la solución PLS estándar de agua de mar con concentración de cloruro de 60 g/L la carga máxima disminuye a 16.7 g/L de cobre.

En las pruebas de extracción, se aprecia que el cloruro en solución disminuye la extracción de cobre. Si se compara el porcentaje de extracción de cobre obtenido en un contacto con razón O/A de 1:1 con el PLS estándar con agua de mar, a 25 °C y distinta concentración de cloruro se puede ver que la extracción disminuye de 99,06 %, para solución con un 19.57 g/L de cloruro a 98.53% para una concentración de 60 g/L y finalizando con un 97.2 % con 110 g/L de cloruro respectivamente.

Respecto al efecto de la temperatura en la extracción de cobre, los resultados experimentales indicaron que el cambio de temperatura de 25 °C a 35 °C prácticamente no afecta el rendimiento de la extracción para LIX860N-IC. Particularmente si se compara la extracción obtenida en un contacto con una razón O/A de 1/1 y con una concentración de cloruro de 19.57

g/L, resulta un cambio de 99,06 % a un 99,12% para 25 y 35 °C respectivamente. Es decir 0,06% más favorable a 35 °.

En la extracción, la adición de iones cloruro produce una variación en la actividad de los protones variando la concentración efectiva de estos bajando más el pH durante la reacción que el caso de extracción desde soluciones sin cloruro, lo que hace disminuir la extracción de cobre.

La selectividad Cu-Fe para el extractante LIX860N-IC es alta. A medida que se extrae mayor cantidad de cobre, se extrae menor cantidad de hierro. Para una óptima extracción y selectividad es necesario extraer cobre muy cerca de su carga máxima.

En pruebas de re- extracción, la temperatura tuvo una mayor influencia que en las pruebas de extracción. Al trabajar en las mismas condiciones experimentales, pero a distinta temperatura, se concluye que a medida que aumenta la temperatura, el orgánico baja la capacidad de descarga de cobre. De modo contrario, al disminuir la temperatura la descarga de cobre es mayor. Particularmente, para la re- extracción utilizando un electrolito spent con concentración de 180g/L de ácido y razón O/A de 1/1, el porcentaje de re-extracción varía de 23,6 a 21% para 25 y 35 °C respectivamente.

Al variar la acidez del electrolito spent también existen cambios en la re-extracción. Un aumento de la concentración de ácido en el electrolito spent mejora la re-extracción. Particularmente al trabajar a 25 °C con razón O/A de 1/1 hubo un aumento del 23,6 % a 28% y 32 % para concentraciones de ácido de 180, 190 y 200 g/L respectivamente.

Para pruebas de separación de fases la temperatura y el cloruro favorecen el tiempo de separación. Para la solución sin cloruro el tiempo de separación de fases cambia de 130 a 117 segundos para 25° C y 35° C. Para solución PLS de agua destilada y 60 g/L de cloruro el tiempo de separación de fases disminuye de 110 a 91 segundos. Los cambios de temperatura y concentración de cloruro influyen en el tiempo de separación de fases debido a que estas variables provocan cambios en las propiedades físicas como la densidad y viscosidad.

## 7 REFERENCIAS

- Castillo, J. (2012). Separación de fases en un sistema liquido/líquido para extracción por solventes de cobre. Tesis doctoral, Santiago de Chile.
- Castillo Segura, J., Biela Cornejo, F., & Navarro Donoso, P. (2012). Estudio de separación de fases en sistemas liquido-liquido usando LIX 984N en fase orgánica. *Revista de Metalurgia*, 107-117.
- Cabrera J. (2004). Descontaminación de drenajes ácidos de mina por medio de membranas líquidas emulsificadas en un reactor tipo celda agitada de transferencia. Memoria, Santiago de Chile.
- Lu J., Dreisinger D. (2013) Solvent extraction of copper from chloride solution I: Extraction isotherms. *Hydrometallurgy Volume 137* pp. 13-17
- Kordosky, G., Virnig, M., & Boley, B. (2006). Equilibrium Copper Strip Points as a Function of Temperature and Other Operating Parameters: Implications for Commercial Copper Solvent Extraction Plants. *Tsinghua Science and Technology*, pp.160-164
- Navarro C, Ruiz M. (2001). Extracción de cobre desde soluciones Clorhídricas con LIX 860N-IC y LIX 84-IC, *Revista Metal Madrid* 37 , pp. 485-490.
- Navarro, D., Jara M., S., & Castillo S., J. (2013). Problemas en la separación de fases en extracción por solvente cobre. *remetalica*, 6-10
- Reddy, B. R., Ho Park, K., & Mohapatra, D. (2007). Process development for the separation and recovery of copper from sulphate leach liquors of synthetic Cu-Ni-Co-Fe matte using LIX 84 and LIX 973N. *Hydrometallurgy*, 51-57
- Ruiz, M. C. (2015). Tecnología de purificación de soluciones: Extracción por solventes. Concepción: Universidad de Concepción
- Ruiz M. C, González I, Salgado J and Padilla R, (2016) "Copper Extraction from Sulfate-Chloride Media using Ketoxime and Salicylaldoxime Extactans". TMS Annual Meeting & Exhibition.
- Willner J. Fornalczyk A. (2014), Extraction of copper from solution after bioleaching of printed circuit boards (pcbs). *Metalurjica* 53 2, pp. 228-230.

## 8 ANEXOS

### 8.1 Masa de reactivos

Tabla 20: Masa de reactivos usada en la preparación de PLS estándar

Compuesto	Peso Molecular [g/mol]	Masa para 1 L de PLS [g]
$\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$	249,686	23,577
$\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$	278,016	24,895
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	399,882	7,16

Tabla 21: Masa de sal a distintas concentraciones agregadas al PLS considerando el cloruro del agua de mar.

Compuesto	Peso molecular [g/mol]	60 Cl <sup>-</sup> [g/L] total	110 Cl <sup>-</sup> [g/L] total
NaCl	58,443	67,913	150.331

## 8.2 Resumen Resultados

### 8.2.1 Pruebas isotermas de Extracción

Tabla 22: Datos Isoterma Agua destilada 25°C.

Razón	Acuoso Cu [g/L]	Orgánico Cu [g/L]
5/1	0,015181	1,3243878
3/1	0,013879	2,207747
2/1	0,019577	3,3087715
1/1	0,048324	6,588796
½	0,207827	12,858586
¼	2,237971	17,596596
1/6	3,371839	19,591686



Tabla 23: Datos Isoterma Agua destilada 35°C.

<b>Razón</b>	<b>Acuoso Cu [g/L]</b>	<b>Orgánico Cu [g/L]</b>
5/1	0,023429	1,3227382
3/1	0,015252	2,20728933
2/1	0,022581	3,3072695
1/1	0,039228	6,597892
½	0,199638	12,874964
¼	2,241533	17,582348
1/6	3,393808	19,459872

Tabla 24: Datos Isoterma Agua destilada con concentración de cloruro del 19,57 [g/L] A 25°C.

<b>Razón</b>	<b>Acuoso Cu [g/L]</b>	<b>Orgánico Cu [g/L]</b>
5/1	0,00989275	1,226592879
3/1	0,01685088	2,042002087
2/1	0,02773619	3,057560476
1/1	0,05892076	6,08393638
½	0,26559875	11,75451679
¼	2,27299147	15,4794627
1/6	3,43865101	16,2252368

Tabla 25: Datos Isoterma Agua destilada con concentración de cloruro del 19,57 [g/L] A 35°C.

<b>Razón</b>	<b>Acuoso Cu [g/L]</b>	<b>Orgánico Cu [g/L]</b>
5/1	0,01097911	1,22637561
3/1	0,01524485	2,04253743
2/1	0,02128172	3,06078771
1/1	0,05347141	6,08938573
½	0,24403358	11,7976471
¼	2,37484611	15,0720441
1/6	3,46496009	16,0673823

Tabla 26: Datos Isoterma Agua destilada con concentración de cloruro del 60 [g/L] A 25°C.

<b>Razón</b>	<b>Acuoso Cu [g/L]</b>	<b>Orgánico Cu [g/L]</b>
5/1	0,01577571	1,223303602
3/1	0,03129312	2,033666867
2/1	0,04691187	3,042690926
1/1	0,09995283	6,032340885
½	0,40897246	11,44664252
¼	2,30276524	15,31811393
1/6	3,4696495	15,97586531

Tabla 27: Datos Isoterma Agua destilada con concentración de cloruro del 60 [g/L] A 35°C.

<b>Razón</b>	<b>Acuoso Cu [g/L]</b>	<b>Orgánico Cu [g/L]</b>
5/1	0,01513501	1,22343174
3/1	0,02960177	2,03423065
2/1	0,04557121	3,04336125
1/1	0,09433782	6,0379559
½	0,40321258	11,4581623
¼	2,31247947	15,279257
1/6	3,43639402	16,1753982

Tabla 28: Datos Isoterma Agua de mar 19,6 g/L Cl 25°C.

<b>Razón O/A</b>	<b>Acuoso Cu [g/L]</b>	<b>Orgánico Cu [g/L]</b>
5/1	0,009957	1,2441664
3/1	0,015207	2,071860667
2/1	0,022075	3,104357
1/1	0,058522	6,172267
½	0,260914	11,93975
¼	2,275195	15,822376
1/6	3,361732	17,214342

Tabla 29: Datos Isoterma Agua de mar 19,6 g/L Cl 35°C.

<b>Razón O/A</b>	<b>Acuso Cu [g/L]</b>	<b>Orgánico Cu [g/L]</b>
5/1	0,007548	1,2446482
3/1	0,014555	2,072078
2/1	0,021057	3,104866
1/1	0,054799	6,17599
½	0,242578	11,976422
¼	2,266604	15,85674
1/6	3,366881	17,183448

Tabla 30: Datos Isoterma Agua de mar 60 g/L Cl 25°C.

<b>Razón O/A</b>	<b>Acuso Cu [g/L]</b>	<b>Orgánico Cu [g/L]</b>
5/1	0,014775	1,250029
3/1	0,022789	2,080710333
2/1	0,033452	3,115734
1/1	0,092146	6,172774
½	0,367563	11,794714
¼	2,395533	15,477548
1/6	3,54019	16,34838

Tabla 31: Datos Isoterma Agua de mar 60 g/L Cl 35°C.

<b>Razón O/A</b>	<b>Acuso Cu [g/L]</b>	<b>Orgánico Cu [g/L]</b>
5/1	0,0140749	1,25016902
3/1	0,020759	2,081387
2/1	0,031774	3,116573
1/1	0,088539	6,176381
½	0,348284	11,833272
¼	2,330759	15,736644
1/6	3,568617	16,177818

Tabla 32: Datos Isoterma Agua de mar 110 g/L Cl 25°C.

<b>Razón O/A</b>	<b>Acuso Cu [g/L]</b>	<b>Orgánico Cu [g/L]</b>
5/1	0,02798521	1,203335103
3/1	0,05101939	1,997880444
2/1	0,07585851	2,984401105
1/1	0,16914356	5,875517159
½	0,54869442	10,9919326
¼	2,42246305	14,48879072
1/6	3,53025272	15,08644802

Tabla 33: Datos Isoterma Agua de mar 110 g/L Cl 35°C.

<b>Razón O/A</b>	<b>Acuso Cu [g/L]</b>	<b>Orgánico Cu [g/L]</b>
5/1	0,02446753	1,204038638
3/1	0,04981935	1,998280459
2/1	0,07519039	2,984735165
1/1	0,16595376	5,878706967
½	0,53934426	11,01063292
¼	2,45857479	14,34434373
1/6	3,52014415	15,14709944



### 8.3 Pruebas Isotermas Re-extracción.

Tabla 34: Datos Isoterma Re-extracción 180 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 25°C.

<b>Razón O/A</b>	<b>Orgánico Cu [g/L]</b>	<b>Acuoso Cu [g/L]</b>
3/1	9,253192671	42,95542199
2/1	8,872156063	41,63268787
1/1	8,656104638	39,38289536
½	8,410188645	38,16490568

Tabla 35: Datos Isoterma Re-extracción 180 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 35°C.

Razón O/A	Orgánico Cu [g/L]	Acuoso Cu [g/L]
3/1	9,419939852	42,45518044
2/1	9,142402397	41,09219521
1/1	8,959254751	39,07974525
½	8,75371471	37,99314264

Tabla 36: Datos Isoterma Re-extracción 190 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 25°C.

Razón O/A	Orgánico Cu [g/L]	Acuoso Cu [g/L]
3/1	8,896319549	42,02504135
2/1	8,538091263	40,29981747
1/1	8,162125029	37,87587497
½	8,022382904	36,35780855

Tabla 37: Datos Isoterma Re-extracción 190 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 35°C.

Razón O/A	Orgánico Cu [g/L]	Acuoso Cu [g/L]
3/1	9,198200705	41,11939789
2/1	8,817786415	39,74042717
1/1	8,476674365	37,56132564
½	8,330507309	36,20374635

Tabla 38: Datos Isoterma Re-extracción 200 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 25°C.

Razón O/A	Orgánico Cu [g/L]	Acuoso Cu [g/L]
3/1	8,525839076	44,42348277
2/1	8,209426699	42,2441466
1/1	7,765972063	39,55902794
½	7,490385061	37,91080747

Tabla 39: Isoterma Re-extracción 200 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 35°C.

Razón O/A	Orgánico Cu [g/L]	Acuoso Cu [g/L]
3/1	8,743498845	43,77050346
2/1	8,36443418	41,93413164
1/1	7,92449152	39,40050848
½	7,659978685	37,82601066

#### 8.4 Selectividad en la extracción de Hierro

Los resultados obtenidos en las tablas siguientes se obtuvieron de las pruebas de extracción y se obtuvieron descargando una muestra de 20mL de orgánico de las razones O/A (1/1, 1/4 Y 1/6) con ácido sulfúrico 180 g/L.

Tabla 40: Extracción de hierro en agua destilada 0 g/L Cl total a 25°C.

Razón O/A	Fe [g/L]
1/1	0,1253951
1/4	0,00965
1/6	0,00595



Tabla 41: Extracción de hierro agua en destilada 0 g/L Cl total a 35°C.

<b>Razón O/A</b>	<b>Fe [g/L]</b>
1/1	0,1730542
1/4	0,009175
1/6	0,00609

Tabla 42: Extracción de hierro en agua de mar 19.6 g/L Cl total a 25°C.

<b>Razón O/A</b>	<b>Fe [g/L]</b>
1/1	0,124155
1/4	0,008615
1/6	0,00743

Tabla 43: Extracción de hierro en agua de mar 19.6 g/L Cl total a 35°C.

<b>Razón O/A</b>	<b>Fe [g/L]</b>
1/1	0,163845
1/4	0,008255
1/6	0,00944

Tabla 44: Extracción de hierro en agua de mar 60 g/L Cl total a 25°C.

<b>Razón O/A</b>	<b>Fe [g/L]</b>
1/1	0,09161
1/4	0,01141
1/6	0,00873

Tabla 45: Extracción de hierro en agua de mar 60 g/L Cl total a 35°C.

<b>Razón O/A</b>	<b>Fe [g/L]</b>
1/1	0,12833
1/4	0,01243
1/6	0,009425

Tabla 46: Extracción de hierro en agua de mar 110 g/L Cl total a 25°C.

<b>Razón O/A</b>	<b>Fe [g/L]</b>
1/1	0,074695408
1/4	0,01524177
1/6	0,012079277

Tabla 47: Extracción de hierro en agua de mar 110 g/L Cl total a 25°C.

<b>Razón O/A</b>	<b>Fe [g/L]</b>
1/1	0,10196813
1/4	0,02162551
1/6	0,01519298