

**UNIVERSIDAD DE CHILE**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS**  
**Departamento de ciencia de los Alimentos y Tecnología Química**  
**Laboratorio de Operaciones Unitarias e Hidrometalurgia**



“Extracción de Cu(II) desde soluciones acuosas generadas en procesos de lixiviación oxidativa de concentrados sulfurados de este metal mediante  $\beta$ -hidroxioximas”

**FRANCISCA JAVIERA PÉREZ VERGARA**

**Tesis para optar al título de:**

**QUÍMICA**

**Profesor Patrocinante y Director de Memoria:**

Una firma manuscrita en azul que parece ser la del profesor patrocinante.

**FERNANDO VALENZUELA LOZANO**  
Químico - Master of Chemical Engineering  
Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas  
Laboratorio de Operaciones Unitarias e Hidrometalurgia.  
Universidad de Chile

**SANTIAGO – CHILE**  
**2023**

## RESUMEN

En esta Memoria de Título se estudió a escala de laboratorio el proceso de extracción por solventes de Cu(II) con extractantes del tipo  $\beta$ -hidroxioxímicos desde soluciones acuosas oxidantes provenientes de etapas de lixiviación de concentrados mediante ion  $\text{Fe}^{3+}$  en medio clorurado y en medio sulfatado asistido por iones yoduro. Los resultados alcanzados se comparan con los obtenidos con los logrados en un medio sulfatado convencional. Se emplearon dos extractantes quelantes, una salicilaldoxima la 5-nonilsalicilaldoxima (LIX 860N-IC) que presentó resultados muy eficientes y la cetoxima 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaóxima (LIX 84-IC) y como diluyentes de ellas se empleó n-hexano y alternativamente tolueno. Se estudió también el efecto del contenido de extractante en la fase orgánica. En los experimentos de extracción con solventes en medio clorurado, se estudió la variación del contenido de Fe(III) y del ion cloruro en las fases acuosas que simulan soluciones PLS (*Pregnat Liquid Solutions*). En los experimentos de extracción realizados en medio yodurado se estudió la influencia sobre la extracción del metal, del contenido de Fe(III) y la concentración de KI en las soluciones PLS. Los experimentos se realizaron en reactores-decantadores de vidrio a temperatura controlada. No se observaron en ambos medios oxidantes dificultades de insolubilización o del extractante o de los complejos Cu/extractante al emplear o altas concentraciones de la oxima y altos contenidos del metal en la fase acuosa, lo que permitiría su empleo con soluciones PLS muy concentradas en Cu(II).

Se realizaron también experimentos de selectividad de extracción de la salicilaldoxima, respecto a otras especies iónicas habitualmente encontradas en aguas de lixiviación, confirmándose que el extractante mantiene su alta selectividad, tal como en medio sulfatado originado en lixiviación de óxidos de cobre. Se estudió igualmente en ambos medios oxidantes la etapa de retroextracción del metal desde la fase orgánica por contacto con soluciones concentradas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , determinándose que en el caso de la salicilaldoxima se requiere un mínimo de 150 g/L para romper eficientemente los complejos Cu/oximas. Sin embargo, la cinética de extracción en medio clorurado y el medio yodurado resultó ser más lenta que en medio sulfatado convencional. El tamaño de la planta de extracción por solventes, se determinó en ambos medios oxidantes mediante el método de McCabe-Thiele, basado en los equilibrios acuoso/orgánicos de las fases participantes. El número de etapas depende de la relación en volumen de las fases contactadas, del contenido del metal en las fases iniciales y de la concentración del extractante empleada en la fase orgánica.

## SUMMARY

### **Extraction of Cu(II) from aqueous solutions generated in oxidative leaching processes of sulfide concentrates of this metal using $\beta$ -hydroxyoximes**

In this work, the solvent extraction process of Cu(II) with  $\beta$ -hydroxyoximic-type extractants was studied on a laboratory scale from aqueous solutions generated in the oxidative leaching of copper concentrates using  $\text{Fe}^{3+}$  as oxidant ion in chlorinated medium and in a sulfated medium assisted by iodide ions. The results achieved were compared with those obtained with those achieved in a conventional sulfated medium. Two chelating extractants were used, a salicylaldoxime, 5-nonylsalicylaldoxime (LIX 860N-IC), which presented very efficient results, and 2-hydroxy-5-nonylacetophenoneoxime ketoxime (LIX 84-IC), both dissolved in the diluents n-hexane or alternatively toluene. The effect of the extractant content in the organic phase was also studied. In the extraction experiments with solvents in chlorinated medium, the variation of the content of Fe(III) and chloride ions in the aqueous phases that simulate Pregnat Liquid Solutions was studied. In the extraction experiments carried out in iodized medium, the influence on metal extraction of the Fe(III) content and the KI concentration in the PLS solutions was studied. The experiments were carried out in glass reactors-settlers at controlled temperature. No insolubilization difficulties of the extractant or the Cu/extractant complexes were observed in both oxidizing media, when using either high concentrations of the oxime and high metal contents in the aqueous phase, which would allow their use with PLS solutions highly concentrated in Cu(II).

Extraction selectivity experiments of salicylaldoxime were also carried out with respect to other ionic species usually found in leaching solutions, confirming that the extractant maintains its high selectivity, such as in conventional sulfated solutions originating from leaching of copper oxides. The back-extraction (or stripping) process of the metal from the organic phase was studied by contact of loaded organic solutions with concentrated solutions of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  was also studied in both oxidizing media, determining that in the case of salicylaldoxime a minimum of 150 g/L is required to efficiently break the Cu/oxime complexes. However, the extraction kinetics in chlorinated medium and iodine medium turned out to be slower than in conventional sulfated medium. The size of the solvent extraction plant was determined in both oxidizing media using the McCabe-Thiele method, based on the aqueous/organic equilibria of the participating phases. The number of stages depends on the volume ratio of the contacted phases, the metal content in the initial phases and the concentration of the extractant used in the organic phase.

## Agradecimientos

Gracias

A mi familia, por acompañarme en cada paso, siempre brindándome su apoyo. A mis padres, Sandra, Víctor y Janette; a mis hermanos, Nico, Tati, Clau, Vito, Benja y Vicho; y a mis cuñados, Ángela y Fabi.

A mis mejores amigas, mis incondicionales, Panchi y Flopi, quienes han crecido junto a mí y han demostrado su amor y apoyo constante. Mención especial a sus compañeros de vida, Lucas y Ale, por aguantar todos mis problemas a la par.

A mis equipos: Química, Las niñas, que me dieron el honor y la confianza de ser su capitana durante todos estos años; Los niños, quienes siempre nos acompañaron y con quienes las risas (y enojos) nunca faltaron; y a Salinas, por su apoyo y ayuda estos años con los cuales pude seguir en la facultad y lograr más victorias con este gran equipo. A la U, Las niñas que me recibieron con los brazos abiertos, permitiéndome representar nuevamente a esta bella institución y su espíritu azul. A todas ustedes, gracias por hacer más ameno el paso por la universidad y alegrar mi día a día con cada entrenamiento y partido. Riendo o sufriendo, pero siempre juntas, como equipo.

A la primera persona que despertó mi gusto por la química, mi profesora favorita, Ale.

A la gente de la facultad, a mis compañeros de los primeros años con quienes aún mantenemos una hermosa amistad. A los profesores, quienes, aunque costó, me enseñaron con paciencia y cariño, apoyándome cada vez que lo necesité. A mi director de memoria, el Profesor Fernando Valenzuela, y a los del laboratorio, el Feñita y los demás profesores, quienes me guiaron y acompañaron durante estos últimos años de universidad.

Por último, al Mati, mi compañero y amigo, sin el cual no sé si habría logrado sacar esta carrera. A ti, sobre todo, mil gracias por todos estos años, cafés y conversaciones en el día a día. Esta tesis la logré con tu apoyo y compañía. Gracias, al mejor ariqueño y químico del mundo.

A todos, muchas gracias.

## Contenido

1.	INTRODUCCIÓN .....	1
2.	HIPÓTESIS Y OBJETIVOS .....	6
2.1	<b>Hipótesis</b> .....	6
2.2	<b>Objetivo General</b> .....	6
2.3	<b>Objetivos Específicos</b> .....	7
3.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	8
3.1	<b>Extracción de Cu(II) mediante extractantes <math>\beta</math>-hidroxioxímicos desde soluciones acuosas generadas en la lixiviación oxidativa de especies sulfuradas del metal.</b> .....	8
3.1.1	Reactivos y soluciones.....	8
3.1.2	Equipo Experimental .....	11
3.1.3	Experimentos de la etapa de extracción.....	12
3.2	<b>Experimentos de la etapa retroextracción del cobre complejado en las fases orgánicas a partir de soluciones acuosas cloruradas férricas</b> .....	14
3.2.1	Reactivos y soluciones.....	14
3.2.2	Equipo de retroextracción .....	15
3.2.3	Experimentos de retroextracción .....	15
3.3	<b>Estudio de selectividad de extracción</b> .....	15
3.4	<b>Determinación de las etapas de extracción mediante el método de McCabe-Thiele</b> .....	17
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	19
4.1	<b>Extracción de Cu(II) desde un medio ácido oxidante clorurado</b> .....	19
4.1.1	Resultados de la etapa de extracción de Cu(II) en medio clorurado con extractantes $\beta$ -hidroximicos.....	21
4.1.2	Resultados de selectividad de extracción en medio clorurado.....	33
4.1.3	Resultados de la etapa de retroextracción de Cu(II) con soluciones ácidas concentradas.....	35
4.1.4	Número de etapas de extracción y retroextracción en medio clorurado mediante el método McCabe-Thiele .....	39
4.2	<b>Extracción de Cu(II) desde un medio ácido oxidante iodurado</b> .....	45
4.2.1	Resultados de la etapa de extracción de Cu(II) en medio iodurado con	

extractantes $\beta$ -hidroxioxímicos .....	45
4.2.2 Resultados de la retroextracción de Cu(II) con soluciones ácidas concentradas desde soluciones férricas asistidas con KI.....	53
4.2.3 Construcción de diagramas de McCabe-Thiele para la retroextracción del metal en medio iodurado.....	56
<b>4.3 Extracción de Cu(II) desde un medio sulfatado convencional.....</b>	<b>61</b>
5. CONCLUSIONES .....	67
6. BIBLIOGRAFÍA .....	70

## 1. INTRODUCCIÓN

Chile en el año 2021 fue el principal productor mundial de cobre, con una producción estimada en 5.604 millones de toneladas métricas, logrando generar aproximadamente un cuarto de la producción mundial de este metal. Esta cifra se subdivide en tres tipos de producto de cobre obtenido; cobre concentrado, cátodos de cobre y cobre fundido (o cobre blíster), con 3.004, 1.413 y 1.204 millones de toneladas métricas respectivamente. [1]

Los tipos de productos de cobre obtenidos dependen en parte del tipo de especie mineral presente en el yacimiento, de la capacidad de refinación del país y de los mercados existentes en el mundo. Sin embargo, es necesario destacar que toda la riqueza de cobre del país corresponde a yacimientos porfídicos, es decir, el valor metálico se encuentra diseminado junto a otro conjunto de especies minerales que en su total constituyen la ganga asociada, la cual se debe separar durante su procesamiento [2,3]. En todo yacimiento de cobre, la capa más superficial corresponde a las especies oxidadas del metal, al estar más afectas a la oxidación atmosférica, capa que constituye aproximadamente el 10 al 15% del mineral estimado. Bajando en profundidad en el yacimiento, aparecen las especies sulfuradas del metal, las cuales se pueden dividir en sulfuros primarios, básicamente calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), bornita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ) y enargita ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ), las primeras generadas geológicamente y que se hallan en la parte más profunda del yacimiento, y en sulfuros secundarios, que han sufrido en el tiempo transformaciones químicas y mineralógicas, destacando entre ellas la covelita ( $\text{CuS}$ ) y calcosina ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), especies ubicadas normalmente bajo la capa de óxidos. [4,5]

Los minerales de tipo oxidado se someten fundamentalmente a procesos hidrometalúrgicos, partiendo naturalmente en etapas de chancado, molienda y aglomeración, disminuyendo así el tamaño de la roca y facilitar las etapas posteriores, las cuales se inician con el proceso

unitario de lixiviación con soluciones diluidas de ácido sulfúrico, proceso en el cual se obtiene una solución acuosa de cobre denominada en la industria como PLS (*pregnant liquid solution*), la cual es llevada a una etapa secuencial de extracción con un solvente orgánico (proceso SX o *Solvent eXtraction process*) para generar una solución de cobre pura y concentrada, libre de otras especies iónicas interferentes [6,7]. Finalmente, esta solución en la mediana y gran minería es tratada mediante un proceso electroquímico, denominada *electrowinnig* (EW) o electrodeposición del metal para producir cátodos de cobre [8,9]. Alternativamente, las soluciones obtenidas después del proceso SX (denominado en la práctica industrial “electrolito de avance”) pueden tratarse mediante operaciones unitarias de cristalización por enfriamiento y/o saturación para producir  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  de alta calidad.

Los minerales sulfurados, primarios y secundarios, pasan inicialmente tratamientos similares de conminución de tamaño mediante etapas de chancado seguido de una segunda etapa de molienda húmeda en molinos de barra y de bolas. Sin embargo, dado que estas especies minerales no son solubles en soluciones de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , deben ser tratadas mediante procesos pirometalúrgicos a altas temperaturas, previo tratamiento en etapas de flotación espumante [10,11,12] En el proceso de flotación, el cobre se concentra desde su ley original en la mina hasta aproximadamente un 35%. En esta operación unitaria se realiza en un reactor o celda de flotación, mediante la generación de burbujas de aire, y en el cual participan reactivos de flotación que tornan aerófila la superficie del mineral, permitiendo así su separación de la mayor parte de la ganga que lo acompaña [13, 14, 15]. Es este concentrado el que es derivado a etapas de fundición, en un proceso que demanda alto consumo de energía, altamente contaminante y de baja eficiencia [16,17]. Dado esto, en los últimos años se han venido realizando múltiples esfuerzos intentando reemplazar, inicialmente al menos en una fracción

limitada, los procesos de fundición por procesos hidrometalúrgicos basados en la lixiviación de concentrados o de minerales de baja ley mediante agentes oxidantes y/o complejantes [18,19]. Se suma a esta poderosa razón el hecho que las fracciones oxidadas de cobre se han venido agotando en el país a medida que los yacimientos han venido siendo explotados [20], generándose una amenaza del uso de la infraestructura existente en la minería nacional de tratamiento de óxidos mediante procesos hidrometalúrgicos.[21]

Con estos objetivos, en el Laboratorio de Operaciones Unitarias e Hidrometalurgia de nuestra facultad se han estado desarrollando en los últimos años varios estudios de lixiviación de concentrados de flotación de cobre mediante agentes oxidantes enérgicos. Todos estos procesos conducen a obtener soluciones PLS resultantes de la lixiviación, las cuales contienen además de concentraciones variables de cobre, varias otras especies metálicas interferentes disueltas, debido a que la lixiviación no es un proceso muy selectivo. Por esta razón, en todo tratamiento hidrometalúrgico, las soluciones PLS deben ser tratadas para concentrar y purificar el metal de interés, en este caso, sus contenidos de cobre.

Es en este punto donde se inserta los objetivos de esta Memoria de Título. Hoy en día se están estudiando en nuestro laboratorio opciones tecnológicas de disolución de concentrado de cobre mediante metodologías oxidantes empleando ion  $\text{Fe}^{3+}$  en medio clorurado [22,23,24], ion  $\text{Fe}^{3+}$  en medio iodurado [25,26] y mediante ion  $\text{Cu}^{2+}$  también en medio clorurado [27]. Todos estos medios de lixiviación de sulfuros son atractivos de estudiar, en particular el medio clorurado dado su fuerte carácter oxidante y a la opción de utilizar el agua de mar de manera directa o semidesalinizada, disminuyendo así el uso de agua dulce tan escasa en particular en el norte de nuestro país y que debe ser compartida por los asentamientos humanos para la agricultura y la ganadería [28, 29]. El medio iodurado

también es interesante de estudiar, su presencia en el medio de reacción generaría iodo el cual a su vez es también un gran oxidante y dada también la alta presencia de este elemento en los caliches salitreros del norte grande del país. El ion  $\text{Cu}^{2+}$  es también una especie altamente oxidante en medio clorurado o sulfatado y de amplia disponibilidad para uso industrial.

En estos estudios, las soluciones PLS obtenidas deben ser tratadas para recuperar selectivamente este ion y concentrarlo de forma de hacer posible el tratamiento final mediante electrodeposición (EW).[30] En esta memoria de título se estudia la recuperación de cobre mediante el proceso de extracción por solventes (SX) empleando extractantes del tipo  $\beta$ -hidroximas disueltas en diluyentes alifáticos y aromáticos, extractante que teóricamente serían selectivos para recuperar y concentrar Cu(II) respecto a otros iones metálicos, especies aniónicas y del tipo metaloides como las de As(V) y As(III) [31,32].

La extracción con solvente es una operación unitaria de transferencia de masa entre dos fases líquidas inmiscibles, una acuosa y una orgánica, con el objetivo de purificar y concentrar el metal de interés, en nuestro caso el cobre, y eliminar contaminantes no deseados. Esta consta de dos subetapas: a) La etapa de **extracción propiamente tal** en que la solución acuosa PLS se contacta con una fase orgánica compuesta por un extractante selectivo para el metal de interés disuelto en un diluyente apropiado y b) la etapa final de **retroextracción** (*stripping*), en la cual, la fase orgánica que contiene el metal de interés complejoado con el extractante escogido, se contacta con una solución acuosa ácida o básica concentrada que rompe el complejo, generando una solución acuosa pura y concentrada del metal que actúa como electrolito de avance en el proceso de *electrowinning* para producir cátodos de cobre,

regenerándose de paso el extractante para un nuevo ciclo de extracción-retroextracción [33,34]

Actualmente en el proceso de extracción con solvente se utilizan extractantes orgánicos del tipo quelante, es decir aquellos que forman complejos bidentados con los cationes de cobre. Entre los compuestos más usados están los derivados de oximas, las  $\beta$ -hidroxioximas, siendo los más mencionados las aldoximas y las cetoximas. Como solvente para estos extractantes se utilizan diluyentes orgánicos alifáticos y aromáticos como así también diluyentes industriales obtenidos de fracciones del petróleo [35, 36].

Sin embargo, los compuestos extractantes oxímicos se han probado normalmente en circuitos sulfatados, en los cuales no dejan de presentar algunas dificultades incluyendo fenómenos de degradación química por diversas razones. [37,38] El empleo industrial y/o estudios de investigación de estas  $\beta$ -hidroxioximas en procesos SX para cobre desde soluciones PLS obtenidas en medio clorurado y yodurados son bastantes escasos, lo que constituye todo un desafío a enfrentar en esta memoria. Considerando que los estudios de lixiviación en medio oxidante se están realizando en forma paralela a este estudio, en esta memoria de título, se emplean soluciones acuosas que simulan las soluciones PLS obtenidas en los diferentes medios oxidantes. El estudio incluye bajo las condiciones oxidativas estudiadas, la realización de experimentos de equilibrio y cinética de extracción, ensayos de selectividad de extracción de Cu(II) respecto a otras especies contaminantes presentes en las soluciones acuosas PLS, como así también la construcción de diagramas de McCabe-Thiele que permiten diseñar el proceso de extracción a nivel piloto e industrial. De forma comparativa, se realizarán estudios del comportamiento de estos extractantes oxímicos en medio sulfatado, de amplio uso actual.

## **2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS**

### **2.1 Hipótesis**

Los extractantes  $\beta$ -hidroxioxímicos a utilizar en este estudio serán capaces de extraer en forma selectiva los contenidos de Cu(II) presentes en soluciones acuosas que simulan PLS obtenidos en la lixiviación de concentrados sulfurados de cobre en medios oxidativos en base a ion Fe(III), tanto en medio clorurado como en medio iodurado, mediante mecanismos de formación de complejos del tipo quelatos, sin sufrir degradación química.

### **2.2 Objetivo General**

Estudiar la extracción selectiva y la concentración de iones Cu(II) desde soluciones acuosas que simulan PLS de procesos de lixiviación oxidativa, mediante extracción por solventes empleando extractantes  $\beta$ -hidroxioxímicos quelantes.

### 2.3 Objetivos Específicos

1. Estudiar el proceso de extracción de Cu(II) desde soluciones de lixiviación en medio clorurado, probando extractantes del tipo  $\beta$ -salicilaldoxima y  $\beta$ -cetoxima disueltos en diluyentes alifáticos y aromáticos.
2. Estudiar el proceso de extracción de Cu(II) desde soluciones de lixiviación en medio iodurado, probando extractantes del tipo  $\beta$ -salicilaldoxima y  $\beta$ -cetoxima disueltos en diluyentes alifáticos y aromáticos.
3. Comparar los resultados obtenidos en los puntos anteriores con los logrados realizando la extracción desde un medio sulfatado convencional.
4. Estudiar el proceso de retroextracción (*stripping*) del cobre complejado en la fase orgánica empleando soluciones acuosas ácidas concentradas.
5. Determinar coeficientes de selectividad de los extractantes de cobre estudiados, respecto a las principales especies iónicas contaminantes (Fe(III)/Fe(II), Ca(II), Mg(II), Zn(II), As(V), Cd(II) y Mn (II)) presentes en las soluciones PLS probadas.
6. Diseñar un proceso de extracción por solventes en los medios estudiados, mediante la construcción de los diagramas de McCabe-Thiele tanto para las etapas de extracción como de retroextracción del metal.

### 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 Extracción de Cu(II) mediante extractantes $\beta$ -hidroxioxímicos desde soluciones acuosas generadas en la lixiviación oxidativa de especies sulfuradas del metal.

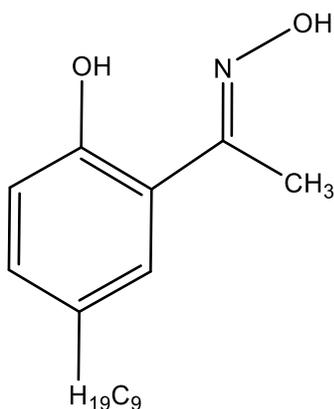
##### 3.1.1 Reactivos y soluciones

En este estudio se realizaron pruebas de extracción por solventes de Cu(II) desde soluciones de lixiviación en medio clorurados y medio iodurado, y cuyos resultados se comparan con los obtenidos en el medio sulfatado convencional, propio del tratamiento de especies oxidadas del metal. La lixiviación oxidante con ion férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) en medio clorurado y iodurado es adecuada para disolver especies sulfuradas de cobre, tanto para minerales de baja ley como de concentrados de flotación. En el proceso estudiado, se contacta una solución acuosa contenedora de Cu(II) que simula un PLS obtenido en las etapas de lixiviación con una solución orgánica compuesta por un extractante específico y eventualmente selectivo para cobre disuelto en un diluyente adecuado.

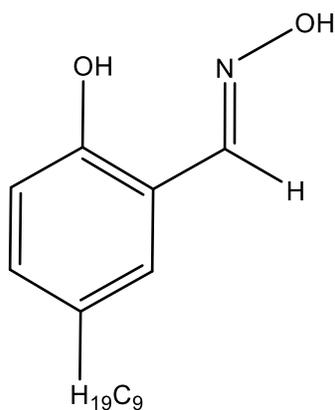
En este estudio se emplearon dos extractantes provistos por BASF, ambos del tipo  $\beta$ -hidroxioximas que forman quelatos estables con el metal, los compuestos LIX 84-IC y LIX 860N-IC, los cuales se describen a continuación.

- i) **LIX 84-IC**: es un compuesto de origen industrial del tipo cetoxima cuya especie activa es el compuesto 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima. Es un reactivo líquido de color ámbar, con densidad relativa de 0,94 - 0,96 g/cm<sup>3</sup> a 20°C, prácticamente insoluble en agua, que presenta una pureza de 60-70% en kerosene, que posee un peso molecular aproximado de 277 g/mol y cuya estructura se presenta en la Figura 1.

ii) **LIX 860N-IC** : corresponde también a un reactivo de origen industrial del tipo aldoxima cuya especie activa es el compuesto 5-nonilsalicilaldoxima, es un reactivo líquido de color ámbar, con densidad relativa de 0,950 g/cm<sup>3</sup> a 20°C, insoluble en agua, que presenta una pureza de 65-80% en kerosene, de peso molecular aproximado de 263 g/mol y cuya estructura se presenta en la Figura 2.



**Figura 1: Estructura del extractante LIX 84-IC**



**Figura 2: Estructura del extractante LIX 860N-IC**

En el proceso de extracción por solventes, en la preparación de la fase orgánica, los extractantes orgánicos que suelen ser muy viscosos se diluyen hasta un grado apropiado. En este estudio, se emplearon como diluyente un compuesto alifático (n-hexano) y otro

aromático (tolueno), y en los cuales los extractantes se diluyeron en un rango entre 1 – 20 % v/v.

- n-Hexano:  $C_6H_{14}$ , de grado técnico, líquido incoloro, con olor característico, peso molecular de 86,18 g/mol y una densidad relativa de 0,66 g/cm<sup>3</sup> a 25°C.

- Tolueno:  $C_7H_8$ , tolueno para análisis, reactivo líquido incoloro, de peso molecular 92,14 g/mol y densidad relativa de 0,87 g/cm<sup>3</sup> a 25°C.

Se prepararon fases acuosas en los tres medios estudiados, las cuales corresponden a soluciones acuosas que simulan los PLS generados en las etapas de lixiviación en el estudio que se realiza en paralelo a esta memoria.

a) Medio clorurado: corresponden a soluciones de ion Fe(III) en medio cloruro, las cuales se prepararon disolviendo en agua destilada  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  como fuente de cobre en una concentración del metal variable entre 1 - 10 g/L y  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  que otorga el grado oxidante en un contenido variable entre 0 – 0,8 M. Adicionalmente, en algunos experimentos se procedió a aumentar la concentración del ion cloruro en el PLS mediante la adición controlada de  $CaCl_2$ ,  $NaCl$  o  $HCl$ , obteniéndose en general soluciones muy ácidas en el rango de pH entre 0,5 y 1,5.

b) Medio iodurado: en este caso, las soluciones acuosas se prepararon utilizando  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  como fuente de cobre cuyo contenido del metal se varió también entre 1-10 g/L,  $Fe_2(SO_4)_3$  como oxidante empleando una concentración de hierro entre 0 - 12 g/L y  $KI$  de concentración variable entre 0 - 0,5 g/L y que presentaban una fuerte acidez variable según las concentraciones utilizadas en cada caso.

c) Medio sulfatado: de acuerdo a lo mencionado anteriormente, los experimentos de extracción por solventes realizados en medio sulfatado, habitual en las plantas de óxidos de

cobre, se diseñaron en este estudio con el fin de comparar el comportamiento de ambos extractantes en los medios oxidantes propuestos. Correspondieron a soluciones acuosas de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  de concentraciones variables entre 0,5 - 3,5 g/L y que presentaban una acidez inicial en el rango de pH entre 2,5 y 4,0 aproximadamente.

### 3.1.2 Equipo Experimental

Para la realización de los experimentos de equilibrio y cinética de extracción se emplearon reactores de vidrio de 100 mL de capacidad, los cuales se depositaron en un equipo agitador Dual Action Shaker POLYSCIENCE con control de temperatura y velocidad de oscilación mecánica.



**Figura 3: Imagen del equipo agitador orbital Dual Action Shaker POLYSCIENCE.**

Se utilizaron además los siguientes instrumentos de laboratorio: balanza analítica digital RADWAG, modelo AS 220/C/2 y modelo PS 1000.R1, medidor de pH digital JENWAY modelo 3510, agitadores de placa calefactora marca LABTECH modelo LMS-1003 y marca HEIDOLPH modelo MR Hei-Standard. La determinación de las concentración de los iones metálicos en todas las soluciones acuosas se determinaron mediante espectrofotometría de

absorción atómica en un aparato Perkin Elmer, modelo PinAAcle 900F, empleando llama aire/acetileno, en las siguientes condiciones que se indican para cada metal en la Tabla 1.

**Tabla 1. Condiciones experimentales usadas en los análisis de metales mediante espectrofotometría de absorción atómica**

Elemento	Longitud de onda $\lambda$ [nm]	Curva de calibración [mg/L]
Cu	324,75	0,2 – 5,0
Fe	248,33	1,0 – 5,0
Zn	213,86	0,2 – 1,0
Mn	279,83	1,0 – 5,0
As	193,7	0,1 – 55,0
Cd	228,8	0,1 – 2,0
Ca	422,67	1,0 – 5,0
Mg	285,21	0,1 - 0,5

### 3.1.3 Experimentos de la etapa de extracción

Las fases orgánicas se prepararon disolviendo los extractantes señalados anteriormente en alguno de los diluyentes indicados. No fue necesario el uso de modificadores de fases en esta etapa de extracción, dado a que en todas las experiencias realizadas se logró una óptima separación de fases acuosa-orgánica, una vez alcanzado el equilibrio. Probablemente esto se deba a que los reactivos comerciales LIX incluyen en su composición el compuesto p-nonilfenol, una impureza propia de su síntesis, el cual actuaría como un eficiente modificador de fases.

En cada una de las experiencias de extracción se procedió a precalentar cuidadosamente 25 mL de cada fase durante 10 minutos a la temperatura de proceso (25°C), para a continuación proceder a verter lenta y cuidadosamente la fase orgánica –menos densa – sobre la fase acuosa. A continuación, se procedió a efectuar la extracción manteniendo una agitación

vigorosa de 190 rpm durante el tiempo establecido en el agitador orbital, de tal forma de permitir alcanzar condiciones de equilibrio. Antes y después de cada experimento, se midieron el pH y el potencial de oxidación (Eh) de cada fase acuosa, guardando una contramuestra de ellas para la determinación exacta del contenido inicial de las especies metálicas en ellas mediante absorción atómica. Después de la extracción, ambas fases se dejaron decantar y reposar en un embudo de decantación durante un tiempo adecuado, tras lo cual se separaron. Alícuotas de las fases acuosas fueron obtenidas para determinar directamente, previa dilución apropiada, la concentración de cobre y otras especies metálicas mediante espectrofotometría de absorción atómica en el equipo anteriormente señalado. El contenido del metal en las fases orgánicas (*extractos*), denominadas en la práctica minera comúnmente “*fases orgánicas cargadas*”, se determinaron por balance de masa, a partir de las concentraciones conocidas en las fases acuosas en equilibrio (denominadas *refinos* o *refinados*), y las concentraciones en las fases acuosas iniciales (*alimentación*). Todas las fases orgánicas obtenidas se etiquetaron adecuadamente y se guardaron para el estudio de la etapa de retroextracción. Como soluciones patrones analíticas de metales y de pH se usaron reactivos Merck Ltda.

Respecto a las variables estudiadas en esta etapa del estudio y su efecto en el grado de extracción del cobre, se estudió el tiempo de proceso (pseudocinética), el contenido de cobre y la acidez en la solución de alimentación, el tipo de extractante y el tipo de diluyente para conformar el solvente orgánico y el contenido de extractante en ellas. En particular en los experimentos de extracción en medio clorurado, se estudió la variación del contenido de Fe(III) y la concentración de ion cloruro en las fases acuosas que simulan soluciones PLS. A su vez, durante los experimentos de extracción realizados en medio yoduro se estudió sobre la extracción del metal, la influencia del contenido de Fe(III) y la concentración de KI en las

soluciones PLS. En los experimentos realizados en medio sulfatado se verificó fundamentalmente el efecto de la acidez inicial (pH) de las fases acuosas sobre el grado de extracción de Cu(II).

### **3.2 Experimentos de la etapa retroextracción del cobre complejo en las fases orgánicas a partir de soluciones acuosas cloruradas férricas**

#### **3.2.1 Reactivos y soluciones**

En esta etapa de retroextracción o *stripping* en idioma inglés y así utilizado en la práctica minera, se provoca la ruptura de los complejos Cu-Extractantes formado en la fase orgánica durante la extracción. En este caso, al emplear extractantes ácidos quelantes, para producir la retroextracción se requiere revertir la reacción química de extracción, tratando la fase orgánica cargada con el metal con soluciones ácidas concentradas, las cuales liberaran el ion metálico hacia la solución acuosa de retroextracción denominada “licor de *stripping*” o electrolito avanzado cuando sigue a etapa de electrodeposición (EW). Al mismo tiempo se generan las denominadas “*fases orgánicas descargadas*”, es decir sin el metal complejo, quedando el extractante regenerado para una nueva etapa de extracción. En particular, en este estudio, como agente de retroextracción se emplearon, según el caso, soluciones concentradas de los ácidos minerales H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y HCl, en concentraciones que se indican en cada experimento. Son estas las soluciones que fueron contactadas con las fases orgánicas cargadas conformadas por soluciones de los complejos de Cu(II) obtenidas con los extractantes LIX 860-IC y LIX 84-IC tanto en los diluyentes n-hexano como en tolueno, incluyendo diferentes concentraciones del extractante libre, es decir, sin reaccionar durante la etapa de extracción.

### **3.2.2 Equipo de retroextracción**

Se emplearon los mismos reactores discontinuos empleados en la etapa de extracción descrito en la sección 3.1.2 de este trabajo.

### **3.2.3 Experimentos de retroextracción**

En esta etapa se contactaron nuevamente fases orgánicas y fases acuosas, generándose equilibrios líquido-líquido acuosos/orgánicos. Las fases orgánicas estaban constituidas por las fases resultantes de la etapa de extracción, es decir, soluciones orgánicas compuestas por los complejos de cobre-extractantes oxímicos y por las fracciones del extractantes que quedaron sin complejar, todos en los diluyentes escogidos para cada experimento. La concentración del metal complejado en ellas se determinó en triplicado mediante un *stripping* analítico contactando 3 mL de fase orgánica con 10 mL de soluciones de HCl 6N que asegura la ruptura total del complejo. A su vez, las fases acuosas contactadas correspondieron en todos los casos a soluciones concentradas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en un rango entre 25 y 150 g/L, concentraciones teóricas suficientes para romper los complejos formados. Ambas fases se contactaron vigorosamente agitándolas entre 400 a 700 rpm durante un período de tiempo en exceso variable entre 30 y 60 minutos de forma de asegurar una retroextracción eficiente. Tras el proceso, ambas fases se separaron mediante decantación, procediéndose a tomar muestras de ellas para analizar su contenido de cobre mediante espectrofotometría de absorción atómica. Los contenidos de cobre en los licores de *stripping* se determinaron directamente y las de las fases orgánicas descargadas mediante balance de masa.

### **3.3 Estudio de selectividad de extracción**

Es normal en los procesos de lixiviación de minerales o concentrados, que dado que el agente lixivante no es muy selectivo, en la solución PLS obtenida se encuentren disuelto el metal

de interés pero también otras especies catiónicas y aniónicas. Por ejemplo, al lixiviar un mineral oxidado de cobre con soluciones ácidas diluidas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en la solución resultante junto a  $\text{Cu(II)}$  se codisuelvan también especies iónicas de hierro, de manganeso,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{AsO}_3^{3-}$ , entre otras.

Por lo tanto, dado que los medios de lixiviación clorurado y iodurado son bastante nuevos en hidrometalurgia, se hace necesario estudiar la selectividad de extracción en ellos, medida en % de extracción, coeficientes de partición y fundamentalmente coeficientes de selectividad hacia  $\text{Cu(II)}$ . Ambos medios de lixiviación son oxidantes y pueden provocar cambios en las especies disueltas según la acidez y el potencial redox medido en ellas.

Estos experimentos se realizaron empleando el mismo reactor mezclador-decantador discontinuo, utilizando en todos los casos una fase orgánica constituida por una solución de la oxima LIX 860N-IC al 3% v/v en n-hexano, el diluyente de mejor resultado en la etapa previa. Como fases acuosas, se emplearon soluciones que simulan una solución PLS, conformada de acuerdo a lo señalado en la Tabla 2. Las concentraciones establecidas corresponden a las habitualmente encontradas en las soluciones acuosas de lixiviación de minerales o concentrados en medio ácido.

Se contactaron volúmenes iguales de ambas fases, siguiendo el mismo procedimiento de extracción descrito en la sección 3.1.3 de esta Memoria. Una vez concluidos los experimentos de selectividad, se procedió a determinar el contenido de cada especie iónica mediante espectrofotometría de absorción atómica (EAA) en el equipo Perkin Elmer PinAAcle 900F, de acuerdo a las condiciones experimentales señaladas para cada ion en la Tabla 1.

**Tabla 2. Composición de la fase acuosa en los estudios de selectividad**

Elemento	Concentración [mg/L]	Especie utilizada
Cu	1.000	CuCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O
Fe	10.000	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O
Zn	100	ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O
Mn	100	MnCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O
Ca	2000	CaCl <sub>2</sub>
Mg	500	MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O
Cd	5	Patrón de Cd, CdCl <sub>2</sub>
As	10	Patrón de As, As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>

### **3.4 Determinación de las etapas de extracción mediante el método de McCabe-Thiele**

El propósito de esta parte del estudio es poder predecir y predeterminar el número de etapas de extracción y de retroextracción que se requerirían para alcanzar un grado de extracción suficiente que torne económico el proceso. Cada etapa de extracción corresponde a un equilibrio líquido-líquido (acuoso/orgánico) necesario para alcanzar una buena transferencia de masa entre las fases participantes del proceso. La idea es alcanzar un refinado con la menor concentración posible del metal de interés, partiendo de una solución acuosa de alimentación PLS definida en cuanto a su contenido en el metal, en el menor número de etapas y empleando el menor volumen posible de solvente orgánico. Con tal fin. Se procedió a aplicar el método de McCabe-Thiele [39,40,41] factible de aplicar en varias operaciones unitarias de equilibrio. El método consiste en construir los diagramas de equilibrio, los cuales se obtienen al contactar en diferentes proporciones en volúmenes las fases acuosas (soluciones PLS) y las fases orgánicas (el solvente), procediendo posteriormente a determinar el contenido del metal

en las fases resultantes, conformándose así las denominadas “curvas de equilibrio”. Estas curvas se incorporan a los diagramas de equilibrios, de acuerdo al método de McCabe-Thiele. Los diagramas de extracción fueron construidos para los tres medios acuosos probados. Como fases acuosas se emplearon soluciones que simulan PLS en los medios de lixiviación estudiados (clorurado, iodurado y sulfatado) empleando en todas ellas un contenido de cobre de 1 g/L y una acidez determinada por el medio acuoso utilizado. Como fases orgánicas se utilizaron soluciones de LIX 860N-IC al 3% v/v en n-hexano, dado los resultados observados en las etapas anteriores. La determinación de cobre en las fases acuosas se realizó directamente mediante EAA y las de las fases orgánicas mediante balance de masa, considerando la concentración de cobre en las soluciones acuosas iniciales y en los refinados correspondientes. Se emplearon en todos los casos una relación de fases en volumen variables entre 10/1 y 1/10 de volumen acuoso/volumen orgánico.

Los diagramas de McCabe-Thiele para la etapa de retroextracción se construyeron de forma análoga a los de la etapa de extracción. Como fases orgánicas cargadas en el metal se emplearon soluciones de los complejos metal-extractante en n-hexano de concentración de cobre de variante según el medio y de acuerdo a lo obtenido en la etapa de extracción. Las soluciones de retroextracción o *stripping* contenían 150 g/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

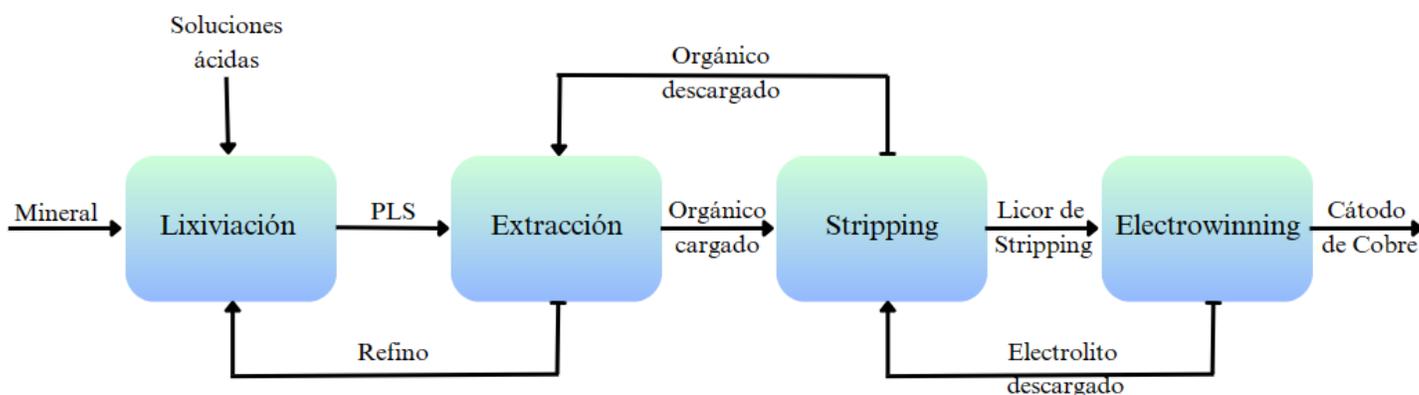
## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentan los resultados experimentales obtenidos, los cuales se han dividido de acuerdo al medio acuoso ácido oxidante empleado, según la siguiente distribución:

- Resultados de la extracción de Cu(II) en medio clorurado
- Resultados de la extracción de Cu(II) en medio iodurado
- Resultados de la extracción de Cu(II) en medio sulfatado

### 4.1 Extracción de Cu(II) desde un medio ácido oxidante clorurado

En la Figura 4 se presenta un esquema general de un proceso hidrometalúrgico de recuperación de cobre empleado normalmente en la industria minera de nuestro país, partiendo por un proceso de la lixiviación de minerales o concentrados del metal, las etapas de extracción y retroextracción del metal (*stripping*) y la etapa final de deposición del metal en cátodos de cobre. Una alternativa a este último proceso en vez de el *electrowinning* es la de obtener cristales de sulfato de cobre pentahidratado mediante saturación y enfriamiento.



**Figura 4. Esquema de un proceso de recuperación de cobre mediante hidrometalurgia**

Los resultados obtenidos en esta memoria se expresan mediante los siguientes parámetros:

a) El porcentaje de extracción del ion Cu(II) en la fase orgánica  $E_{Cu}$  (%). A partir de su concentración inicial en la fase acuosa de alimentación,  $E_{Cu}$  (%), definido de acuerdo a:

$$E_{Cu}(\%) = \frac{[Cu]_{org}}{[Cu^{+2}]_{aq,i}} \times 100 \quad (1)$$

donde  $[Cu]_{org}$  representa la concentración del metal complejado con los extractantes en la fase orgánica, es decir en el extracto, una vez alcanzado el equilibrio de extracción L-L. A su vez,  $[Cu^{2+}]_{aq,i}$  representa el contenido de Cu(II) en la solución acuosa inicial, es decir en la fase acuosa de alimentación a la etapa de extracción, de acuerdo a lo indicado en la sección anterior de este documento. La concentración de cobre en la fase orgánica,  $[Cu]_{org}$ , se determinó indirectamente mediante balance de masa, conociendo el contenido inicial de cobre en la fase acuosa de alimentación y la determinada en el equilibrio o refino  $[Cu]_{aq,eq}$ .

Por tanto, la ecuación 1 se puede reformular de acuerdo a lo siguiente:

$$E_{Cu}(\%) = \frac{([Cu]_{aq,i} - [Cu]_{aq,eq})}{[Cu]_{aq,i}} \times 100 \quad (2)$$

b) El coeficiente de distribución o partición del metal,  $D_{Cu}$ . Este parámetro representa la distribución de la concentración inicial de cobre entre las fases orgánicas y las fases acuosas en equilibrio, es decir resultantes después de la etapa de extracción, de acuerdo a:

$$D_{Cu} = \frac{[Cu]_{org}}{[Cu]_{aq,eq}} \quad (3)$$

donde los términos  $[Cu]_{org}$  y  $[Cu]_{aq,eq}$  quedan definidos por lo anteriormente señalado. Análogamente, es posible expresar  $D_{Cu}$  a partir del análisis del contenido metal en ambas fases acuosas

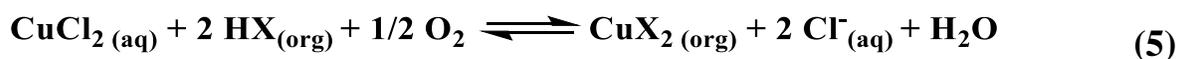
$$D_{Cu} = \frac{([Cu]_{aq,i} - [Cu]_{aq,eq})}{[Cu]_{aq,eq}} \quad (4)$$

Tal como lo veremos más adelante, la determinación del coeficiente de distribución del metal nos permite calcular variables de equilibrio de extracción y coeficientes de selectividad.

#### 4.1.1 Resultados de la etapa de extracción de Cu(II) en medio clorurado con extractantes $\beta$ -hidroximicos

Estos experimentos se realizaron según lo descrito en la sección 3.1.3 y los equipos de la sección 3.1.2. Se emplearon soluciones acuosas en medio clorurado cuyos contenidos de Cu(II) se ajustó alrededor de 1 g/L, conformando las fases orgánicas por soluciones de los extractantes LIX 860N-IC y LIX 84-IC al 3% v/v disueltos en n-hexano o tolueno. La primera variable a estudiar fue el efecto de la concentración de hierro en la solución PLS, variando su contenido en el rango entre 0 y 0,8 M de FeCl<sub>3</sub>, contenidos de iones Cl<sup>-</sup> que generan pH iniciales muy ácidos. En la Tabla 3 se presentan los primeros resultados alcanzados.

Del análisis de los resultados de la Tabla 3 se observan algunas consideraciones. En primer lugar es claro que la extracción del metal en ambos diluyentes es superior al emplear la aldoxima 5-nonilsalicilaldoxima (LIX 860N-IC) respecto a la cetoxima 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima. Considerando que ambos extractantes actúan mediante un mecanismo de extracción por intercambio catiónico, la acidez del protón fenólico, que es el que se intercambia durante la extracción, sería mayor en la aldoxima que en la cetoxima. La mayor acidez de dicho ion-hidrógeno intercambiable haría posible que la extracción ocurra incluso en un medio más ácido que para LIX 84-IC, es decir LIX 860N-IC extraería Cu<sup>2+</sup> desde medios muy ácidos, a pH inferior 2. Se propone la siguiente reacción de extracción en medio oxidante:



En esta ecuación y en todas las siguientes reacciones química de equilibrio, el sufijo (aq)

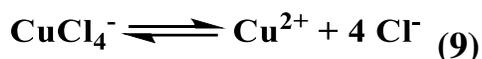
denota fase acuosa y el sufijo (org) fase orgánica. A su vez, HX representa a los extractantes ácidos oxímicos incluyendo su protón ácido y  $\text{CuX}_2$  representa al complejo metal-extractante.

**Tabla 3. Resultados de extracción de Cu(II) en medio clorurado en función de la variación de la concentración de  $\text{FeCl}_3$**

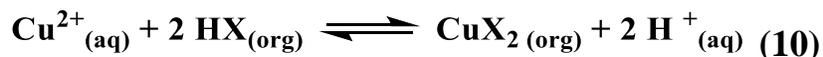
$\text{FeCl}_3$ [M]	Extractante	Diluyente	$D_{\text{Cu}}$	E %	$\text{FeCl}_3$ [M]	Extractante	Diluyente	$D_{\text{Cu}}$	E %
0	LIX 860	n-Hexano	4,88	83,00	0	LIX 84	n-Hexano	0,42	29,48
0,5	LIX 860	n-Hexano	7,41	88,11	0,5	LIX 84	n-Hexano	0,41	28,84
0,55	LIX 860	n-Hexano	7,10	87,65	0,55	LIX 84	n-Hexano	0,67	40,19
0,6	LIX 860	n-Hexano	10,09	90,98	0,6	LIX 84	n-Hexano	0,66	39,72
0,65	LIX 860	n-Hexano	4,77	82,66	0,65	LIX 84	n-Hexano	0,53	34,61
0,7	LIX 860	n-Hexano	6,36	86,42	0,7	LIX 84	n-Hexano	0,54	34,99
0,75	LIX 860	n-Hexano	7,14	87,72	0,75	LIX 84	n-Hexano	0,67	40,12
0,8	LIX 860	n-Hexano	6,91	87,36	0,8	LIX 84	n-Hexano	0,59	37,04
0	LIX 860	Tolueno	2,31	69,78	0	LIX 84	Tolueno	0,22	18,01
0,5	LIX 860	Tolueno	1,08	51,83	0,5	LIX 84	Tolueno	0,26	20,63
0,55	LIX 860	Tolueno	1,72	63,24	0,55	LIX 84	Tolueno	0,27	21,22
0,6	LIX 860	Tolueno	2,87	74,13	0,6	LIX 84	Tolueno	0,15	13,36
0,65	LIX 860	Tolueno	1,50	59,96	0,65	LIX 84	Tolueno	0,17	14,62
0,7	LIX 860	Tolueno	1,19	54,41	0,7	LIX 84	Tolueno	0,15	13,18
0,75	LIX 860	Tolueno	1,26	55,68	0,75	LIX 84	Tolueno	0,15	13,10
0,8	LIX 860	Tolueno	1,37	57,78	0,8	LIX 84	Tolueno	0,18	15,15

Si bien  $\text{CuCl}_2$  representa la especie clorurada del metal en fase acuosa, según la concentración de iones cloruros en las soluciones acuosas de alimentación (soluciones PLS), es posible encontrar diferentes especies complejas cloro-cúpricas del tipo  $\text{CuCl}^+$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_3^-$  y  $\text{CuCl}_4^{2-}$ , entre otras. Sin embargo, para poder extraer el metal con la  $\beta$ -hidroximas, se requiere

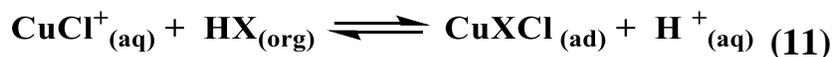
que ocurran equilibrios anión-catión en fase acuosa de acuerdo a lo ilustrado en las ecuaciones 6-9.



En estos equilibrios se da paso a la formación iones cúpricos  $\text{Cu}^{2+}$ , los cual si serían extraíbles por los extractantes, mediante intercambio catiónico y formando los complejos quelatos Cu(II)/Hidroximas, según:



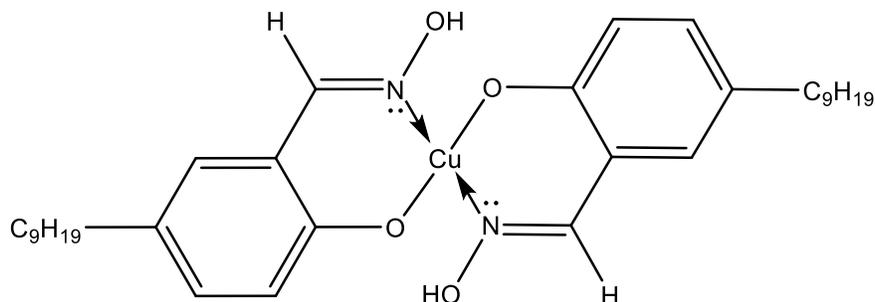
Sin embargo, la especie catiónica del cloro-complejo señalada en la ecuación 6 también podría ser extraída directamente de acuerdo a los siguientes equilibrios:



En las ecuaciones 11 y 12 se plantea que el cloro no entra a la fase orgánica reaccionado químicamente, sino que por una parte queda adsorbido en la interfase acuosa/orgánica  $\text{CuXCl}_{(\text{ad})}$  o bien penetra como impureza por arrastre mecánico (*entrainment*) al orgánico cargado, lo que obliga a lavar la fase orgánica con agua polarizada para evitar un contenido alto de él en el electrolito de retroextracción.

En la Figura 5 se presenta la estructura del complejo quelato cobre/ $\beta$ -hidroxioxima, la cual requiere de acuerdo a la ecuación, dos moléculas de extractante por cada átomo de cobre.

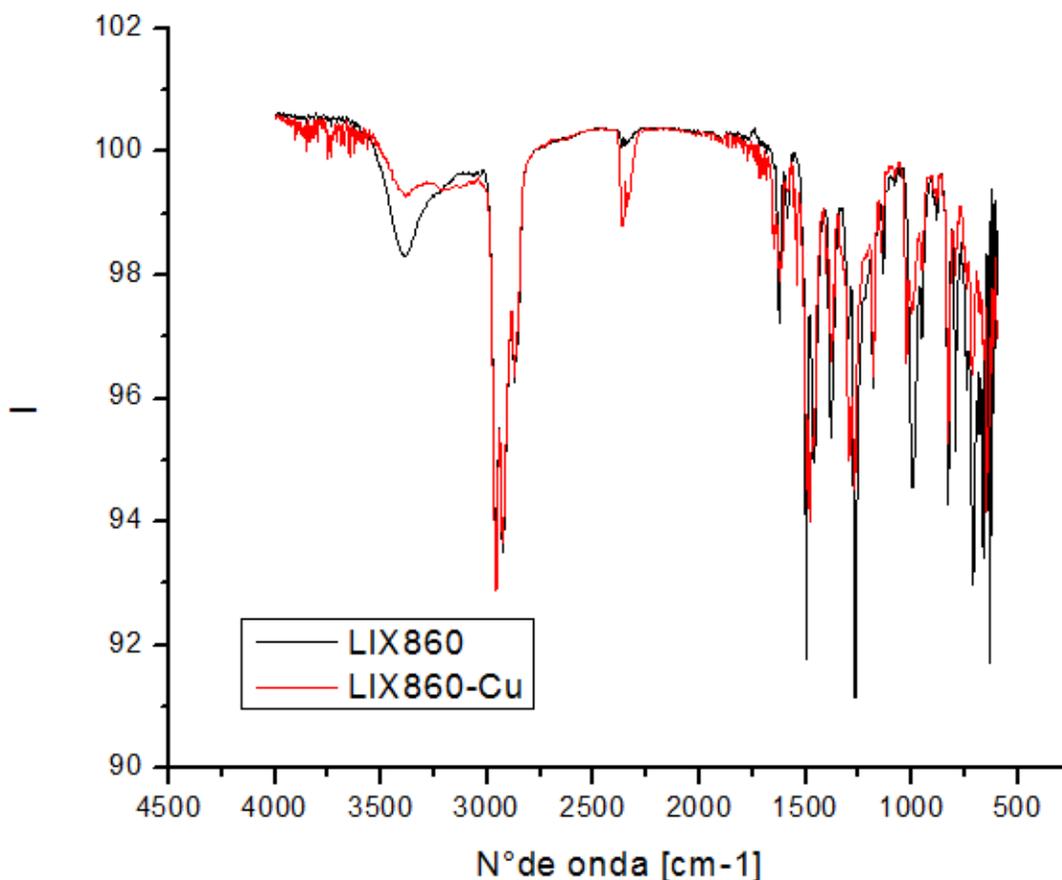
Se observa efectivamente que son los hidrógenos de los grupos OH<sup>-</sup> fenólicos los que se unen por enlace covalente al ion cobre y se produce otro enlace covalente de coordinación con el par de electrones del átomo de nitrógeno del grupo hidroxímico.



**Figura 5. Estructura del complejo Cu/LIX 860N-IC [36]**

Para evidenciar la formación de complejos quelados entre en el extractante y el metal, se consideró el medio orgánico con mejores resultados de extracción para el análisis mediante espectroscopía infrarrojo. En la Figura 6 podemos apreciar el espectro IR obtenido el cual cuenta con dos curvas, la primera de color negro corresponde al extractante LIX 860N-IC sin diluir previo a la extracción. La segunda curva, en color rojo, corresponde al orgánico cargado en este medio, es decir al complejo cobre/oxima formado durante la extracción, diluido en n-hexano y cuya estructura se presenta en la Figura 5. Comparando ambos espectros, la diferencia y la señal más relevante es la cercana a los  $3500\text{ cm}^{-1}$  asociada a la señal enlace *stretching* O-H. Se aprecia en el espectro correspondiente al extractante sin complejar una curva más intensa, la cual disminuye en el espectro del complejo cobre-extractante, evidenciándose la formación del complejo Cu/Oxima, al perderse los grupos hidroxilos fenólicos. Es éste protón fenólico el que es intercambiado por el ion Cu(II), en la reacción química de extracción de la ecuación 10, quedando sin embargo en los complejos

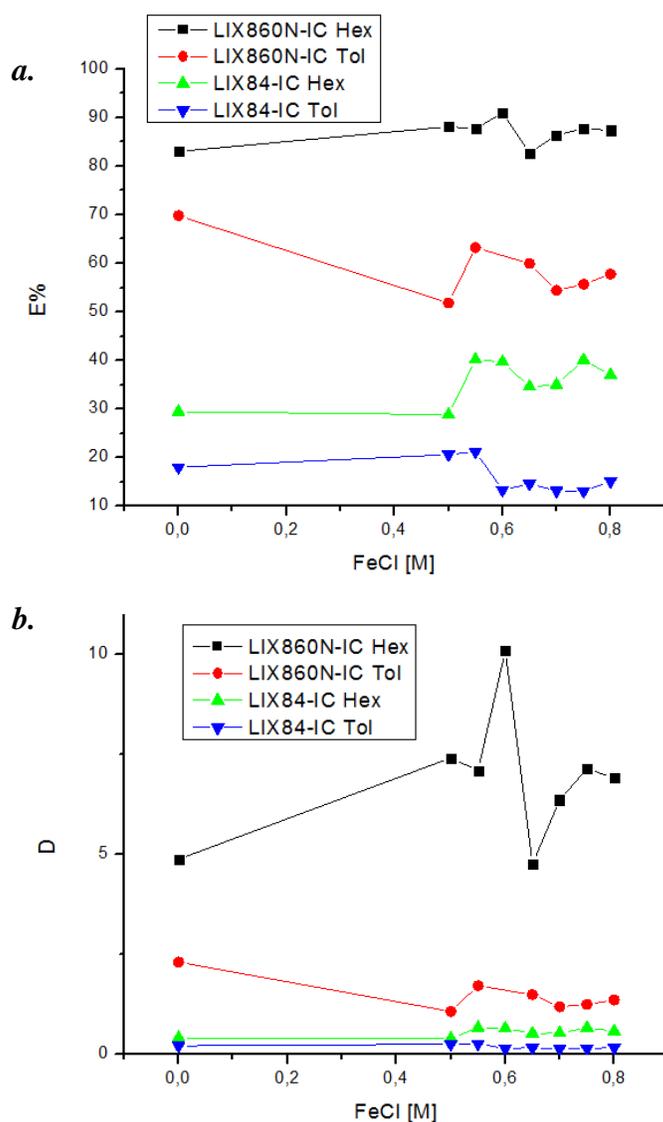
los grupos OH- hidroxímicos en el complejo, por lo cual no desaparece completamente esta señal en esa posición.



**Figura 6. Espectro infrarrojo del extractante y su complejo metal-extractante.**

Del análisis de los resultados expuestos en la Tabla 3, se observa que al emplear ambos extractantes, la aldoxima y la cetoxima, se obtuvieron mejores resultados de extracción al diluirlos en n-hexano que en tolueno. La Figura 7a corresponde a un gráfico del porcentaje de extracción en función del aumento del ion  $\text{Fe}^{3+}$  en la solución PLS. A su vez, la Figura 7b representa la variación del coeficiente de distribución de cobre en función del contenido de  $\text{Fe}^{3+}$  en la fase acuosa. Es claro que, si bien la solubilidad de ambos extractantes son similares y muy buenas en ambos tipos de diluyentes, y que la difusividad del metal en la fase acuosa hacia la interfase acuosa/orgánica es la misma al ser la misma solución PLS, la formación

del complejo en dicha interfase se beneficia tanto desde el punto de vista del equilibrio y de la cinética al emplear diluyentes alifáticos, resultando también mejor la difusión hacia la fase orgánica, una vez formado ya el complejo.



**Figura 7: a. Variación del porcentaje de extracción en función del aumento de ion  $Fe^{+3}$ . b. Variación del coeficiente de distribución en función del aumento de ion  $Fe^{+3}$ .**

Efectivamente, es posible plantear un mecanismo de extracción en tres etapas:

- i) Difusión del metal en la fase acuosa hacia la interfase acuosa/orgánica
- ii) Reacción química de formación del complejo Cu-Extractante en la interfase acuosa/orgánica

iii) Difusión del complejo formado hacia el interior de la fase orgánica

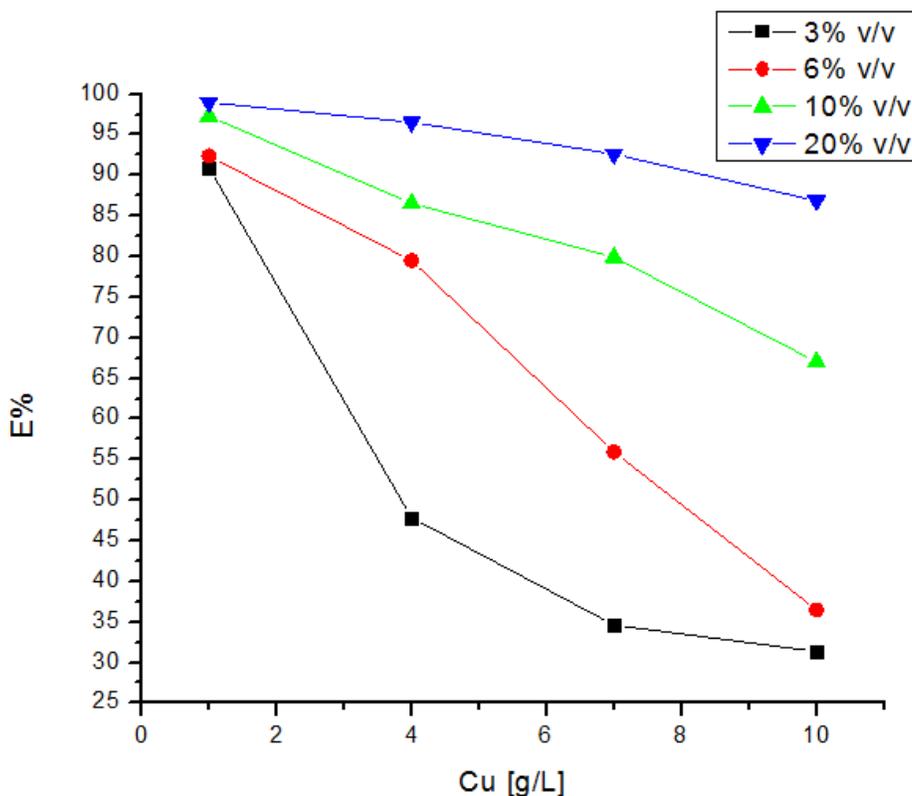
Considerando que los mejores resultados se obtuvieron al emplear el extractante LIX 860N-IC disuelto en n-hexano, la mayor parte del resto de los experimentos de esta memoria se realizaron en este solvente orgánico. De la Tabla 3 se observa que un aumento de la concentración de  $\text{FeCl}_3$  en la fase acuosa de alimentación en el rango entre 0,5 a 0,8 M no presenta mayor efecto en la extracción de cobre, alcanzándose % de extracción alrededor del 86 al 88%, determinándose coeficientes de distribución  $D_{\text{Cu}}$  entre 7 y 10, tal como se aprecia en la Figura 7b, los que significan que se midió contenidos del metal en la fase orgánica 7 a 10 veces mayor que la residual en el refinado. En estas experiencias, la variación en el potencial de oxidación entre la alimentación y el refinado es bastante baja no más de 10 mV, lo que estaría de acuerdo con lo anteriormente señalado de que la variación del contenido del ion  $\text{Fe}^{+3}$  en la fase acuosa no afectaría en gran manera la extracción del cobre en este medio.

Buscando mejorar un poco más el grado de extracción, y dado que un aumento de  $\text{FeCl}_3$  no había tenido mayor efecto, se procedió a realizar otra serie de experimentos variando el contenido de iones  $\text{Cl}^-$  en el PLS empleando concentraciones variables de  $\text{NaCl}$  o  $\text{CaCl}_2$ , ambas opciones que están siendo probadas en la etapa de lixiviación previa en medio clorurado, al ser ambos reactivos de bajo costo de uso en hidrometalurgia en minería. Para esto, se emplearon soluciones acuosas en la etapa de extracción que contenían en forma constante 0,5 M de  $\text{Fe(III)}$ , manteniendo el cobre en 1 g/L, pero variando la concentración del ion  $\text{Cl}^-$  entre 0 y 3 M utilizando ambas sales mencionadas. Estas experiencias se realizaron utilizando solventes orgánicos constituidos por la aldoxima LIX 860N-IC en una concentración del 3% v/v disuelta en uno de los diluyentes trabajados, n-hexano o tolueno.

**Tabla 4. Efecto sobre la extracción de cobre con LIX 860N-IC en medio clorurado al aumentar el contenido del ion Cl<sup>-</sup> como NaCl y CaCl<sub>2</sub>.**

NaCl [M]	CaCl <sub>2</sub> [M]	Cl <sup>-</sup> adicionado [M]	Extractante	Diluyente	D	E %
0	0	0	LIX 860N-IC	Hexano	7,41	88,11
0,2	0	0,2	LIX 860N-IC	Hexano	6,36	86,42
0,5	0	0,5	LIX 860N-IC	Hexano	7,87	88,73
0,8	0	0,8	LIX 860N-IC	Hexano	9,74	90,69
1	0	1	LIX 860N-IC	Hexano	10,63	91,40
1,25	0	1,25	LIX 860N-IC	Hexano	8,88	89,87
1,5	0	1,5	LIX 860N-IC	Hexano	8,24	89,18
1,75	0	1,75	LIX 860N-IC	Hexano	8,70	89,69
2	0	2	LIX 860N-IC	Hexano	8,19	89,12
0	0,1	0,2	LIX 860N-IC	Hexano	6,73	87,06
0	0,25	0,5	LIX 860N-IC	Hexano	8,07	88,98
0	0,4	0,8	LIX 860N-IC	Hexano	8,52	89,49
0	0,5	1	LIX 860N-IC	Hexano	10,16	91,04
0	0,75	1,5	LIX 860N-IC	Hexano	9,52	90,50
0	1	2	LIX 860N-IC	Hexano	7,68	88,48
0	1,25	2,5	LIX 860N-IC	Hexano	7,14	87,72
0	1,5	3	LIX 860N-IC	Hexano	5,89	85,49
0	0	0	LIX 860N-IC	Tolueno	1,08	51,83
0,2	0	0,2	LIX 860N-IC	Tolueno	1,19	54,41
0,5	0	0,5	LIX 860N-IC	Tolueno	1,00	50,06
0,8	0	0,8	LIX 860N-IC	Tolueno	1,09	52,26
1	0	1	LIX 860N-IC	Tolueno	1,28	56,22
1,25	0	1,25	LIX 860N-IC	Tolueno	2,10	67,70
1,5	0	1,5	LIX 860N-IC	Tolueno	1,86	64,98
1,75	0	1,75	LIX 860N-IC	Tolueno	2,73	73,22
2	0	2	LIX 860N-IC	Tolueno	2,60	72,23
0	0,1	0,2	LIX 860N-IC	Tolueno	1,21	54,81
0	0,25	0,5	LIX 860N-IC	Tolueno	1,24	55,44
0	0,4	0,8	LIX 860N-IC	Tolueno	1,98	66,41
0	0,5	1	LIX 860N-IC	Tolueno	2,73	73,17
0	0,75	1,5	LIX 860N-IC	Tolueno	1,93	65,89
0	1	2	LIX 860N-IC	Tolueno	1,79	64,14
0	1,25	2,5	LIX 860N-IC	Tolueno	2,28	69,52
0	1,5	3	LIX 860N-IC	Tolueno	1,85	64,94

En la Tabla 4 se observan los resultados obtenidos. Ante todo, se vuelve a medir mayores % de extracción de Cu al disolver la oxima 5-nonilsalicilaldoxima en el diluyente alifático, variables entre un 86% al 91%, respecto a los obtenidos en tolueno claramente inferiores al 70% en el mejor de los casos. Al variar la concentración de iones cloruros agregadas como NaCl, se observó en todos los casos grados de extracción muy similares, alrededor del 90%, al emplear el solvente LIX 860N-IC en n-hexano, incluso en aquellos casos que se elevó el contenido de Cl<sup>-</sup> hasta 2M. Sin embargo, se observa en la Tabla 4, que al elevar el contenido cloruros por sobre 2M, la extracción decrece hasta valores cercanos al 85%, al emplear como fuente de este anión la sal CaCl<sub>2</sub>. Sin embargo, al disolver la oxima en tolueno, se observa un aumento en la extracción al incrementar el contenido de iones cloruros en la solución PLS, particularmente al emplear NaCl como fuente del anión.



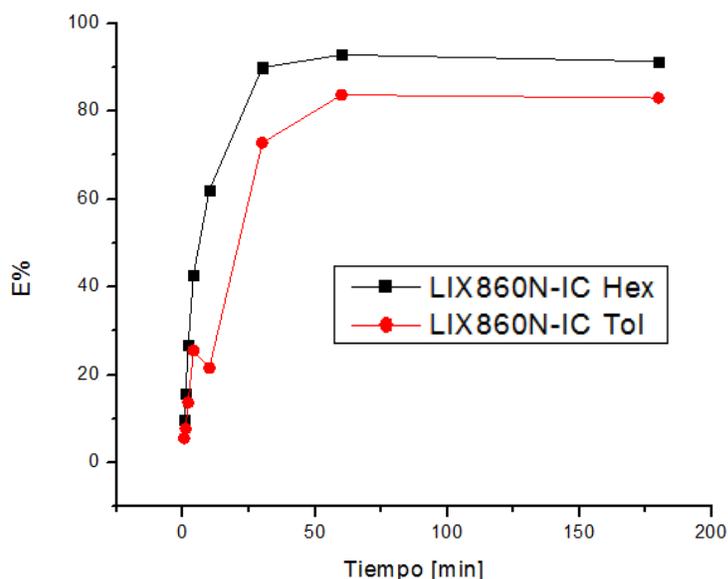
**Figura 8. Dependencia de la extracción del metal en función del contenido de Cu en la fase acuosa y del extractante en el solvente orgánico.**

En la Figura 8 se presentan los resultados de extracción al variar tanto la concentración del metal en la fase acuosa como la concentración del extractante en el solvente orgánico. Estos experimentos son importantes de realizar, pues al efectuar la lixiviación de un mineral sulfurado de baja ley y más importantemente, la lixiviación de concentrados de cobre en medio clorurado, es común encontrar soluciones PLS con contenidos de cobre superiores a los 5 g/L, llegando en algunos casos hasta 20 g/L. Esto constituye un desafío en extracción por solventes, al requerir probar extractantes de cobre estables al contactarlos con acuosos de tan alto contenido de cobre y probar también los límites de solubilidad en fase orgánica de los complejos formados. En la Figura 8 se presentan los resultados alcanzados al variar la concentración de Cu entre 1 y 10 g/L en el PLS, manteniendo constante un contenido de 0,5 M de  $\text{FeCl}_3$  y modificando el contenido del extractante aldoxímico en concentraciones entre 3 y 20 %v/v.

De los resultados observados en la Figura 8 se observa claramente que hay una correlación estequiométrica entre el contenido de cobre en la fase acuosa y el requerimiento de extractante en el solvente orgánico. A mayor contenido del metal en fase acuosa se requiere una mayor concentración de la  $\beta$ -hidroxioxima en la fase orgánica. Por ejemplo, empleando un 10 %v/v de LIX 860N-IC en el solvente, fue posible extraer sin dificultad los 10 g/L de cobre en el PLS, alcanzándose rendimientos superiores al 90 %, valor establecido como óptimo en plantas industriales. Considerando en las cuatro curvas rendimientos de extracción superiores al 90%, es posible estimar en todos los casos capacidades de extracción del metal del orden entre 0,5-0,7 g Cu/1 % v/v de extractante el solvente, rango de valores muy eficientes y comparables al medio sulfatado convencional.

En los procesos de extracción por solventes para Cu(II) con extractantes oxímicos en medio sulfatado, propio de la lixiviación de óxidos y carbonatos de cobre con soluciones de  $\text{H}_2\text{SO}_4$

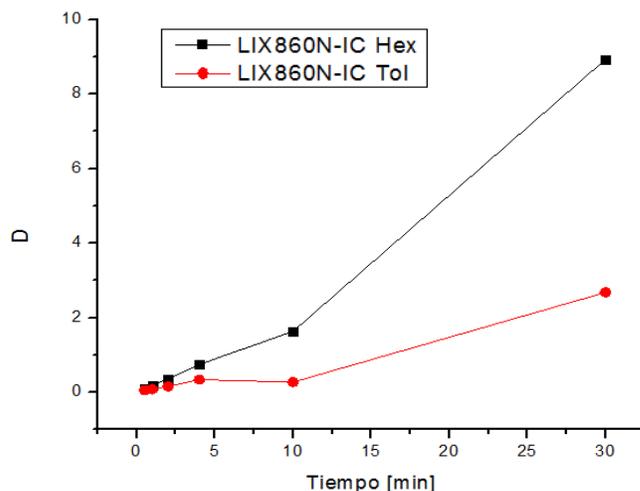
al 5-10% la cinética de extracción es muy rápida lográndose la formación del complejo en 60 a 120 segundos. En la Figura 9 se presentan los resultados obtenidos al extraer cobre en un medio clorurado con el extractante LIX 860N-IC.



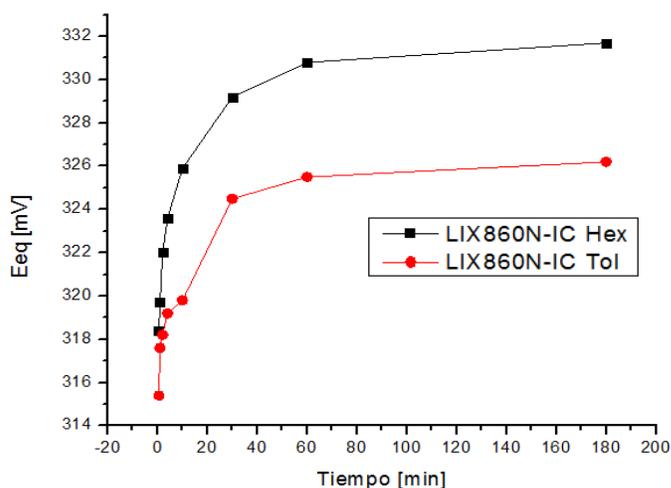
**Figura 9. Efecto del tiempo de proceso sobre el grado de extracción de Cu(II) en medio clorurado.**

Se observa que en este medio, la cinética de extracción es menor, sin embargo, cerca de los 30 minutos se logra extraer sobre el 90% del Cu con la oxima disuelta en n-hexano y sobre el 80% al disolverla en tolueno, resultados coherentes con los mostrados anteriormente. Sin duda la reacción química del extractante con el metal en la interfase acuosa/orgánica es menor como también es menor la difusión del ion  $\text{Cu}^{2+}$  en la fase acuosa hacia la interfase de reacción. Una forma de determinar cuál de los dos mecanismos son los controladores de la cinética del proceso es mediante cálculos de energías de activación, experimentos que en un trabajo anterior demostraron que hay un control compartido entre la reacción química y los fenómenos de transferencia de masa [42]. En la Figura 10 se presenta la variación de coeficiente de distribución del metal en función del tiempo. Se observa que la máxima distribución en la fase orgánica se alcanza cerca de los 30 minutos, coherentemente con los

resultados anteriores. A su vez, en la Figura 11 se presenta la variación del potencial de oxidación del medio de reacción, Eh, en función del tiempo de proceso. Valores máximos sobre 330 mV se obtuvieron también alrededor de los 30 minutos al disolver la  $\beta$ -hidroxioxima en n-hexano, condición afectada por la etapa anterior de lixiviación.



**Figura 10. Variación del coeficiente de distribución del metal, D, en el tiempo.**



**Figura 11. Variación del potencial de oxidación en el medio de reacción en el tiempo.**

Considerando que esta etapa de extracción por solventes es secuencialmente posterior a la etapa de lixiviación, se debe señalar que es en etapa de lixiviación en medio clorurado donde se genera el medio oxidante, en función de la concentración de ion  $\text{Fe}^{3+}$  y del ion cloruro. Esa etapa que se está realizando paralelamente a una tesis de magister cuyo objetivo es lixiviar los contenidos de cobre desde concentrados sulfurados de este metal, lográndose Eh

habituales en el rango entre 300 y 500 mV, valores que decrecen un tanto al realizar la extracción por solventes, en particular al reciclar el orgánico después de la etapa de *stripping* que se hace en medio sulfúrico concentrado, El H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> que es un ácido fuerte, es menos oxidante que un medio clorurado.

#### 4.1.2 Resultados de selectividad de extracción en medio clorurado

Uno de los factores más interesantes de estudiar en la extracción con solvente es la selectividad que presentan los extractante hacia el metal de interés y las otras especies iónicas presentes en las soluciones generadas en la etapa de lixiviación. Si algún ion es co-extraído hacia la fase orgánica en la extracción, lo más probable es que será retroextraído en la etapa siguiente, contaminando así el licor de *stripping* resultante, y por tanto el producto final del metal. En particular es de preocupación el arrastre de hierro, presente en la solución de lixiviación al emplearlo como lixivante oxidante, pero también como resultado de la disolución de la especie mineral lixiviada. La presencia de hierro hacia el licor de *stripping* puede generar problemas en las etapas de electro-obtención, reduciendo la eficiencia en el uso de la corriente eléctrica al depositarse parte de él también en los cátodos. Adicionalmente generan impurezas en los ánodos, entorpeciendo de igual manera el proceso de oxidoreducción en las celdas electrolíticas.

En estos experimentos de selectividad se empleó una solución acuosa que simula una solución PLS de lixiviación en medio clorurado y cuya composición se presentó en la Tabla 2 de este estudio. Se define un coeficiente de selectividad entre dos elementos extraídos a partir del cociente de distribución o partición de cada uno de ellos, de acuerdo a:

$$S_{Cu/M_2} = \frac{D_{Cu}}{D_{M_2}} \quad (14)$$

donde S representa el coeficiente de selectividad de extracción de Cu respecto a otro metal  $M_2$  y  $D_{Cu}$  y  $D_{M_2}$  denotan los coeficientes de partición de cobre y el otro metal, respectivamente. Si el coeficiente de selectividad  $S_{Cu/M_2}$  es igual a 1,0, significa que ambos metales se extraen por igual y por tanto no hay selectividad hacia ninguno de los dos. A mayor valor de los coeficientes de selectividad, mayor es la eficiencia del proceso de separación mediante extracción por solventes con el extractante empleado. Como los valores de D dependen de las condiciones en las cuales son hecho los experimentos, no corresponden a valores absolutos de selectividad, sino a valores relativos u aparentes. En la Tabla 5 se presentan los resultados obtenidos.

Se observa en la Tabla 5 que el extractante aldoxímico LIX 860N-IC presentó una gran selectividad de extracción hacia cobre respecto a todos los otros iones interferentes en la solución PLS. En el menor de los casos, extrae 129 veces más Cu(II) que arsénico y 3400 veces más que manganeso. Los valores de selectividad y coeficientes de partición de cada elemento químico son sensibles a las concentraciones de cada uno de ellos en la fase acuosa.

**Tabla 5. Selectividad del extractante LIX860N-IC en hexano para cobre respecto a otros iones presentes en la fase acuosa**

Metal	Concentración inicial	D	E%	S (Cu/M)
Cu	1 g/L	18,684	94,920	1
Fe	10 g/L	0,091	8,372	204
Zn	100 mg/L	0,034	3,319	544
Mn	100 mg/L	0,005	0,546	3400
As	10 mg/L	0,145	12,628	129
Cd	5 mg/L	0,012	1,220	1513
Ca	2 g/L	0,048	4,543	393
Mg	0,5 mg/L	0,017	1,681	1093

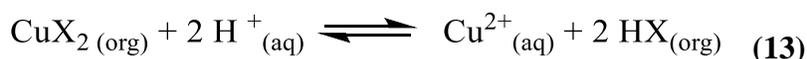
En particular llama la atención de coextracción de arsénico dado que este elemento metaloide suele encontrarse en soluciones ácidas formando aniones del tipo  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{AsO}_3^{3-}$  no factibles de ser extraídas por la oxima, lo que obliga a pensar en equilibrios hacia la formación de especies catiónicas.

Respecto a la selectividad hacia hierro, en la Tabla 5 se observan selectividades  $S_{\text{Cu,Fe}}$  en este medio clorurado del orden de 200, que parecen ser razonablemente buenas. Sin embargo, el mismo tipo de oxima en medio sulfúrico presentan selectividades Cu/Fe superior a 2000. De todas formas, LIX 860N-IC mantiene una gran selectividad para cobre respecto a todos los otros elementos estudiados. Salvo arsénico, los otras especies iónicas estudiadas suelen formar especies catiónicas bivalentes Considerando que esta etapa de extracción por solventes es secuencialmente posterior a la etapa de lixiviación, se debe señalar que es en etapa de lixiviación en medio clorurado donde en solución acuosa que podrían ser extraídas por las oximas. Sin embargo, el bajo nivel de coextracción de ellos se debería a su incapacidad de formar complejos del tipo quelatos estables durante esta etapa de extracción o bien a la formación de ellos en medio clorurado de complejos aniónicos del tipo  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_3^-$  y  $\text{CdCl}_4^{2-}$ , para cadmio por ejemplo. Zn(II) que forma especies catiónicas  $\text{Zn}^{2+}$  en soluciones acuosas, debido a su carácter anfotérico tiende a formar también en soluciones acuosas especies polihidroxiladas aniónicas del tipo  $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$  o  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  menos extraíbles. Ca, Mg, Mn e incluso Fe sufren un comportamiento similar, afectando su extracción.

#### **4.1.3 Resultados de la etapa de retroextracción de Cu(II) con soluciones ácidas concentradas**

En la práctica industrial, los procesos de extracción por solventes se pueden dividir en tres etapas principales: la de “extracción” propiamente tal, la de “*scrubbing*” o lavado del orgánico cuando es necesario y la final de retroextracción o *stripping*. La etapa de lavado es

requerida cuando el solvente orgánico “cargado” o complejoado con el metal se contamina con iones no deseados provenientes del PLS en la etapa de lixiviación, iones tales como sulfatos, cloruros, entre otros los cuales se eliminan con un lavado con agua levemente polarizada a pH 5,0 aproximadamente, y en la cual dichos iones presentan una alta solubilidad. En el proceso de retroextracción, se contacta el orgánico cargado obtenido con una fase acuosa fuertemente ácida que genera el rompimiento del complejo cobre-extractante, revirtiendo el equilibrio de la reacción química de extracción señalada en la ecuación 10 y que ahora se ilustra en la ecuación 13. De esta forma, se obtiene una solución acuosa resultante de *stripping* denominada “licor de *stripping*” prácticamente pura de cobre dado que las especies iónicas interferente no fueron extraídas por el extractante oxímico selectivo hacia Cu(II), solución que se bombea a etapas de electrodeposición del metal o eventualmente a procesos de cristalización de sulfato de cobre.

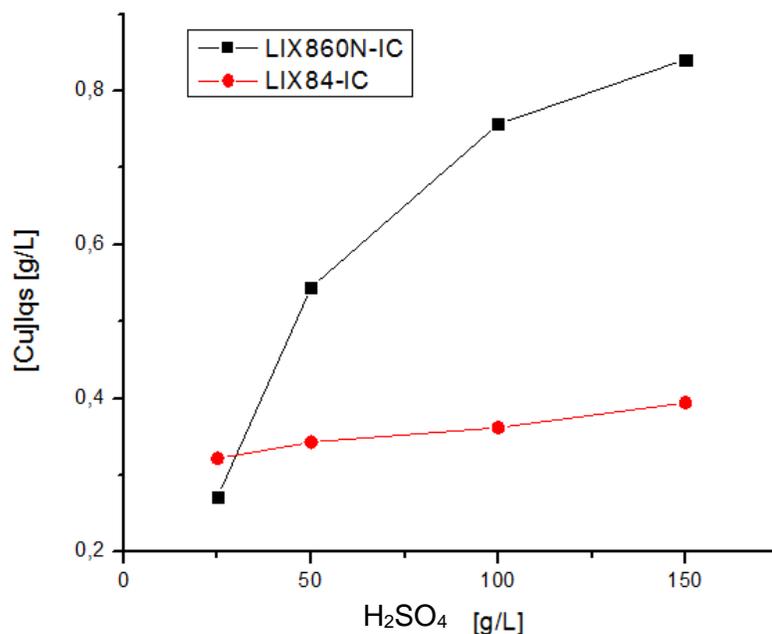


Se observa también en la ecuación 13, que durante esta etapa de retroextracción, se regenera el extractante (HX) el cual es reciclado a una nueva etapa de extracción, tal como se observa en la Figura 4 presentada en la sección anterior. En esta etapa de esta memoria se estudió básicamente la concentración de la solución ácida de retroextracción, conformadas por soluciones concentradas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. En concreto, en esta etapa se emplearon las fases orgánicas obtenidas en la etapa de extracción, todas las cuales se homogenizaron para obtener una concentración uniforme de cobre en ellas. Para esto, y de acuerdo a lo estipulado en la sección 3.2.2 se efectuaron *stripping* analíticos empleando soluciones de HCl 6N. En la Tabla 6 se presentan los resultados logrados.

**Tabla 6. Contenido promedio de cobre en las fases orgánicas determinado mediante retroextracción con HCl 6N.**

Extractante	Diluyente	Cu <sub>org</sub> [g/L]
LIX 860N-IC	Hexano	0,873
LIX 84-IC	Hexano	0,340

Se observa en la Tabla 6, que coherentemente con los resultados observados en la etapa de extracción, los solventes orgánicos obtenidos con el extractante salicilaldoxímico LIX 860N-IC presentan un contenido promedio de 0,873 g/L Cu<sub>org</sub>, mucho más alto que al emplear la cetoxima LIX 84-IC, ambos disueltos en n-hexano, diluyente con el cual se lograron también mejores resultados de extracción. Los experimentos de retroextracción se realizaron empleando el reactor mezclador-decantador empleado en la etapa anterior, contactando la fase orgánica cargada en el metal y la solución de retroextracción en una proporción en volumen de 1/1. En la Figura 12 se presentan los resultados de Cu(II) obtenidos en el licor de *stripping*, [Cu]lqs, al variar la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en la solución de retroextracción en un rango entre 25 y 150 g/L de ácido libre.



**Figura 12. Variación de la concentración de cobre recuperado en función del aumento en la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.**

Se observa en la Figura 12 que se requiere una un alto contenido de ácido en la solución de retroextracción, siendo necesaria un mínimo de sobre 100 g/L para lograr rendimientos de retroextracción superiores al 90% y de 150 g/L de ácido para lograr prácticamente el 100 % de cobre retroextraído hacia el licor de *stripping*. Estos resultados son similares a los obtenidos al emplear soluciones ácidas sulfúricas en la etapa de lixiviación, indicando que el realizar la lixiviación en medio clorurado no afecta el proceso de extracción por solventes, en particular la etapa de retroextracción. En todo caso, es en la etapa de extracción, donde la oxima extractante debe mantenerse estable y no degradarse en un medio clorurado oxidante.

Teóricamente, es posible extraer Cu(II) con la aldoxima a pH más bajos, menores a pH 2 incluso, sin embargo eso obliga a emplear concentraciones más altas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en la retroextracción. En cambio, con la cetoxima LIX 84N-IC sólo se extrae Cu(II) en forma cuantitativa sobre pH 2, requiriéndose menor ácido en la etapa de *stripping*, tal como se observa en la Figura 12.

Los resultados obtenidos en este estudio también indicaron que la etapa de retroextracción es también muy rápida, alcanzándose el equilibrio de retroextracción en breves minutos, tal como ha sido informado por otros autores [29]. Tampoco es necesario ni conveniente emplear soluciones ácidas sulfúricas de mayor concentración que 150 g/L, no sólo por costo, sino también por al ser más concentradas el ácido está menos disociado iónicamente y también pues aumenta la dificultad de su manejo y transporte al incrementarse su viscosidad. Sin embargo, el contenido de cobre en el extracto orgánico y en el licor de *stripping* varía no sólo por la concentración de ácido en la fase acuosa, sino también por la relación Volumen orgánico/Volumen acuoso empleada en el proceso. En particular en la etapa de retroextracción, al emplear un menor volumen de fase acuosa de retroextracción respecto al

volumen de fase orgánica, se logra provocar una mayor concentración del ion metálico en el licor de *stripping* conducido a etapa de electrodeposición en cátodos. Este punto es revisado en la etapa 4.1.4 de esta memoria.

#### **4.1.4 Número de etapas de extracción y retroextracción en medio clorurado mediante el método McCabe-Thiele**

El método McCabe-Thiele tal como se describe en la sección 3.4. es utilizado para determinar el número de etapas de extracción y retroextracción en un proceso hidrometalúrgico. En particular en la etapa de extracción el objetivo es lograr obtener una determinada cantidad de cobre en la fase orgánica y generar una solución acuosa refino con el menor contenido de cobre posible. Tal propósito es posible lograrlo variando el número de etapas del proceso o bien la línea operacional que representa justamente la relación en volumen de ambas fases. De esta forma se asegura la rentabilidad del proceso. Tal como se ha mencionado, en la práctica industrial, esto se relaciona con el tamaño de la planta SX, dado que el número de etapas teóricas corresponden al número de “bateas” o de reactores-mezcladores de extracción a instalar, y la relación en volúmenes nos indica el requerimiento de extractante, flujo de fluidos, número y potencia de bombeo y de agitadores mecánicos, tamaño de los decantadores, etc. Para la construcción de los diagramas es necesario construir las curvas de equilibrio a partir de los resultados presentados en la Tabla 7. En los experimentos se empleó una concentración inicial de Cu(II) en la fase acuosa de 1,057 g/L y de 0 g/L en la fase orgánica inicial. La fase acuosa fue de 0,5 M de FeCl<sub>3</sub> y se empleó un contenido de LIX 860N-IC del 3% v/v en n-hexano.

En la Tabla 7  $V_{aq}$  representa el volumen de la fase acuosa,  $V_{org}$  el volumen de la fase orgánica y la Relación A/O se corresponde exactamente con la relación en volumen de ambas fases.

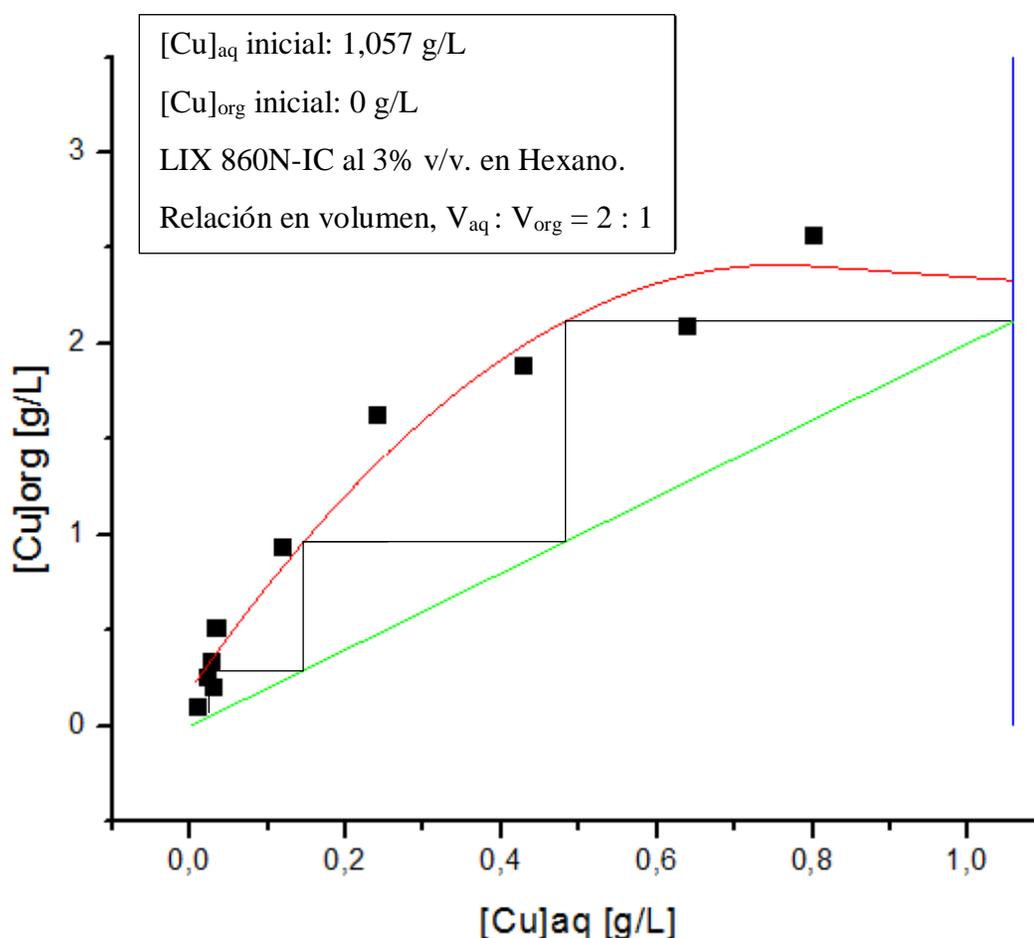
La curva de equilibrio (color rojo) para la etapa de extracción se representa en la Figura 13, donde en el eje de la abscisa se grafica la concentración del metal en la fase acuosa, “[Cu]<sub>aq</sub>”, y en el de la ordenada el contenido de cobre en la fase orgánica, “[Cu]<sub>org</sub>”. La línea de color verde en dicha figura representa la línea operacional, la cual representa gráficamente el balance de masa de Cu(II) del sistema y cuya pendiente es igual a la relación en volúmenes de las fases a ser empleada. En estos experimentos se estableció una pendiente de la línea operacional de  $V_{aq}/V_{org} = 2/1$ . Eso significa que se asume contactar el doble de volumen acuoso respecto al orgánico, logrando con una buena extracción, el obtener una fase orgánica teóricamente con el doble de concentración de cobre.

**Tabla 7. Datos de equilibrio para la extracción de Cu(II) con LIX860N-IC disuelto en n-hexano**

$V_{aq}$ [mL]	$V_{org}$ [mL]	Relación $V_{aq}/V_{org}$	$Cu_{aq}$ [g/L]	$Cu_{org}$ [g/L]
50	5	10	0,800	2,573
25	5	5	0,638	2,097
30	10	3	0,428	1,889
20	10	2	0,240	1,634
20	20	1	0,118	0,940
10	20	0,5	0,033	0,512
10	30	0,33	0,026	0,344
5	20	0,25	0,021	0,259
5	25	0,2	0,028	0,206
5	50	0,1	0,008	0,105

Al unir sucesivamente la curva de equilibrio con la línea operacional, desde las condiciones iniciales de la fase acuosa de alimentación hasta las del refino final deseado, se determina gráficamente el número de contactos teóricos que representan los equilibrios líquido-líquidos necesarios para el proceso. Se desprende de la Figura 13 que partiendo de una alimentación

acuosa con 1,057 g/L de Cu(II) se logra un extracto (fase orgánica final) con prácticamente 2 g/L de cobre complejado, y que utilizando una relación en volumen acuosa/orgánica de 2:1, se precisan de sólo tres etapas para la recuperación prácticamente total del metal, es decir quedando un refino en la práctica con 0 g/L de Cu(II). Se observa también en la Figura 13, por ejemplo que si sólo se restringieran a dos etapas del proceso se obtendrían fases orgánicas con sólo 1 g/L de Cu(II), permaneciendo en el refino aun sin extraer aproximadamente 0,15 g/L del metal.



**Figura 13. Diagrama de McCabe-Thiele para la extracción de Cu(II) con LIX 860N-IC en medio clorurado.**

Es decir, empleando esta relación en volumen de las fases participantes, se necesita idealmente tres etapas de extracción. Con dicho extracto de 2 g/L de Cu(II) es suficiente para

conducirlo mediante bombeo a la etapa de retroextracción. Aquí caben dos opciones: o cambio la relación en volumen de las fases participantes (pendiente de la línea operacional de color verde) ahorrando solvente orgánico o aumento el tamaño de la planta al requerirse un mayor número de equilibrios de extracción. Por ejemplo, al variar la pendiente de la línea operacional se cambia la relación de flujos volumétricos a contactar, de forma tal que un aumento de la pendiente – por ejemplo 1/3 - produce una disminución en los requerimientos de inventario de solvente orgánico, pero a su vez ocasionará un aumento en el número de etapas teóricas para lograr el mismo contenido de cobre en el extracto, es decir aumenta y encarece el tamaño de la planta (tuberías, bombas, agitadores, decantadores, etc). Es claro que se debe buscar un equilibrio entre ambos factores que asegure la máxima economía global del proceso.

**Tabla 8. Datos de equilibrio para la retroextracción de cobre para el sistema Cu(II)-LIX 860N-IC / H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 150 g/L**

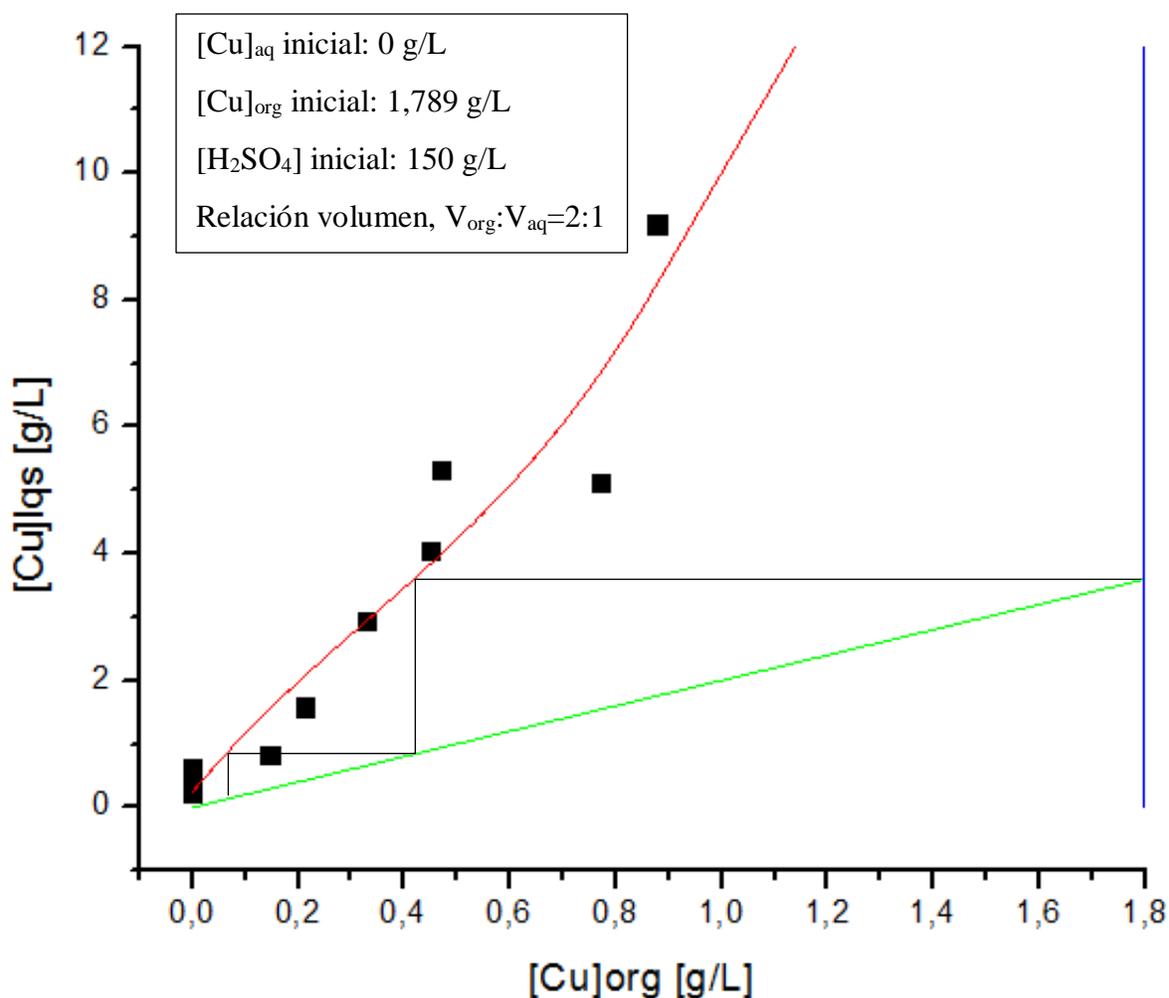
V <sub>aq</sub> [mL]	V <sub>org</sub> [mL]	Relación V <sub>aq</sub> /V <sub>org</sub>	[Cu] <sub>aq</sub> [g/L]	[Cu] <sub>org</sub> [g/L]
50	5	10	0,214	0,000
25	5	5	0,364	0,000
30	10	3	0,620	0,000
20	10	2	0,825	0,146
20	20	1	1,583	0,214
10	20	0,5	2,936	0,329
10	30	0,33	4,038	0,451
5	20	0,25	5,312	0,469
5	25	0,2	5,131	0,771
5	50	0,1	9,197	0,877

A continuación, se procedió a construir el diagrama de McCabe-Thiele para la etapa de retroextracción. En la Tabla 8 se presentan los datos de equilibrios obtenidos en esta etapa

señalando en las dos últimas columnas el contenido medido de cobre en las fases acuosas  $[Cu]_{aq}$  y en las fases orgánicas,  $[Cu]_{org}$ , respectivamente, ambas expresadas en g/L. La curva de equilibrio (de color rojo) se presenta en la Figura 14 donde en el eje de la abscisa se grafica la concentración del metal en la fase orgánica, " $[Cu]_{org}$ ", y en el de la ordenada el contenido de cobre en la fase acuosa o licor de *stripping*, " $[Cu]_{lqs}$ ". También en este caso la línea de color verde en dicha figura representa la línea operacional, la cual representa gráficamente el balance de masa de Cu(II) del sistema y cuya pendiente es igual a la relación en volúmenes de las fases a ser empleadas. En estos experimentos se estableció una pendiente de la línea operacional de  $V_{aq}/V_{org} = 1/2$ . Eso significa que se contactó el doble de volumen de fase orgánica respecto al de la fase acuosa, logrando con una buena extracción, obtener una fase acuosa de *stripping* teóricamente con el doble de concentración de cobre, permitiendo de esta forma un primer efecto de su concentración. Al unir sucesivamente la curva de equilibrio de retroextracción con la línea operacional, desde las condiciones iniciales de la fase orgánica cargada en el metal hasta las del solvente orgánico descargado de cobre deseado, se determina gráficamente el número de contactos teóricos que representan los equilibrios líquido-líquido requeridos para esta etapa del proceso.

Se observa en la Figura 14 que partiendo de una alimentación acuosa con 1,789 g/L de Cu(II) en el solvente orgánico cargado, levemente inferior al logrado en el Mc Cabe-Thiele para la etapa de extracción, se logra un licor de *stripping* (fase acuosa final) con prácticamente 4 g/L de cobre en él, al utilizar una relación en volumen acuosa/orgánica de 1:2. Se aprecia además que se necesitan de sólo dos etapas para la retroextracción prácticamente total del metal, es decir quedando una fase orgánica empobrecida en cobre con sólo menos de 0,1 g/L del metal, fase que en la práctica industrial se recicla a etapa de extracción. Se observa

además en la Figura 14, que si el proceso se interrumpiera en una sola etapa de retroextracción, manteniendo la pendiente de la recta operacional, sólo se lograría despojar



**Figura 14. Diagrama de equilibrio Mc Cabe-Thiele para la retroextracción de cobre para el sistema Cu(II)-LIX860N-IC / H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 150 g/L**

parcialmente el orgánico de cobre obteniéndose licores de *stripping* con menos de 1 g/L de Cu(II). Es claro que se requieren, empleando esta relación en volumen de las fases participantes, se necesita idealmente dos etapas de retroextracción. También en esta etapa se debe buscar un equilibrio entre el número de etapas del proceso y el inventario de solución ácida sulfúrica para permitir un proceso eficiente técnicamente y con el menor costo posible.

## **4.2 Extracción de Cu(II) desde un medio ácido oxidante iodurado**

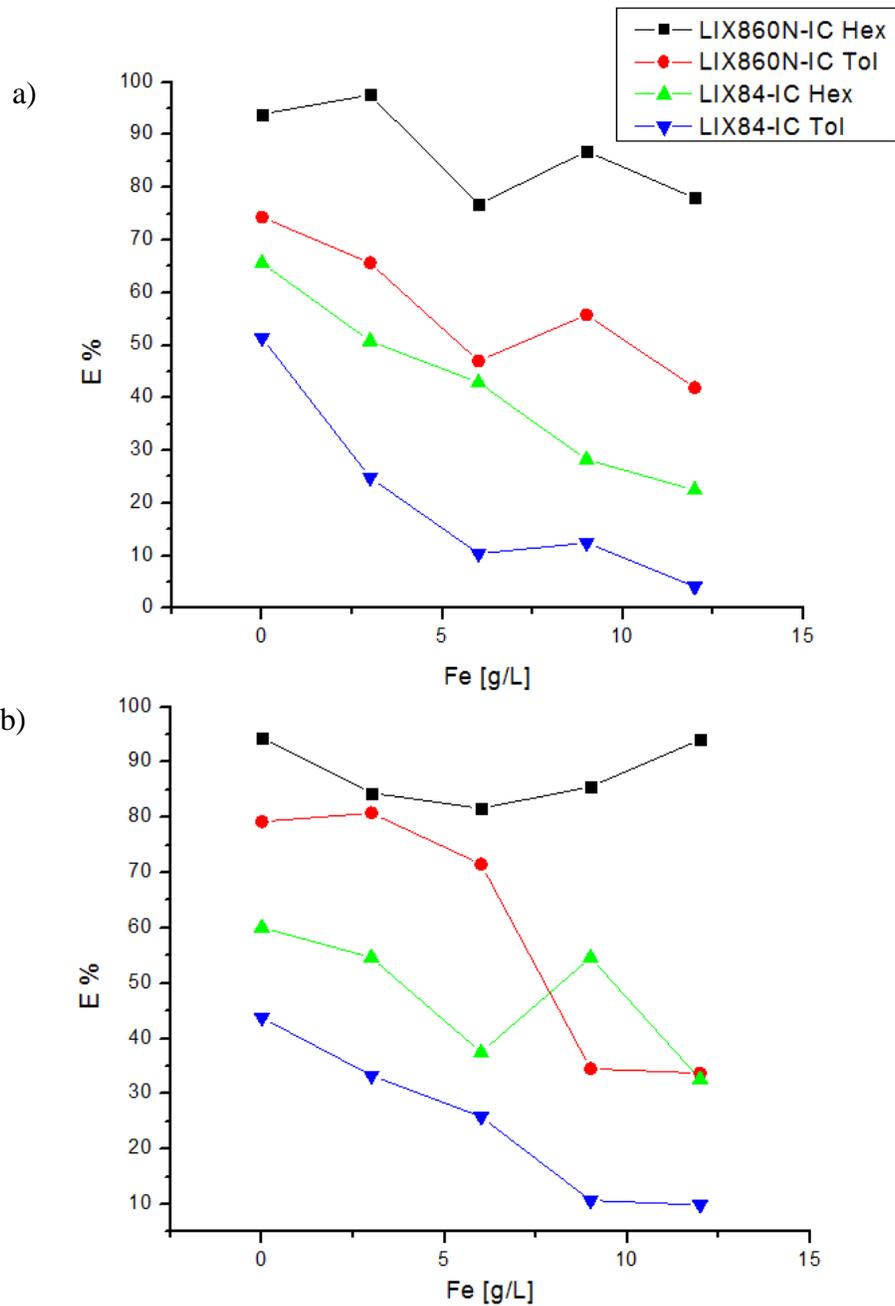
En este segundo medio oxidante a estudiar, se propone tratar soluciones PLS provenientes de la lixiviación de concentrados de cobre en medio sulfatado mediante ion  $\text{Fe}^{+3}$  asistida por yoduro. Esto conlleva a que los equilibrios generados con los extractantes  $\beta$ -hidroxioxímicos, diluidos con tolueno o hexano según se indique, ocurran mediante reacciones químicas de equilibrio de extracción a revisar.

### **4.2.1 Resultados de la etapa de extracción de Cu(II) en medio iodurado con extractantes $\beta$ -hidroxioxímicos**

Es claro que la aplicación de procesos hidrometalúrgicos para tratar minerales y concentrados de cobre presenta ventajas económicas y ambientales sobre los procesos pirometalúrgicos convencionales [43]. En una etapa anterior de esta línea de investigación hemos estudiado la disolución de los contenidos de cobre presentes en un concentrado de este metal mediante ion férrico en medio clorurado. Pero también hemos estudiado la disolución de cobre con ion férrico asistida en medio iodurado generándose soluciones acuosas PLS desde las cuales se debe extraer sus contenidos de cobre mediante extractantes  $\beta$ -hidroxioxímicos [44,45]. Los procesos basados en medio sulfato, a diferencia de los medios de cloruro, son más adecuados para la recuperación final de cobre mediante electro-obtención. El gran desafío de la lixiviación de calcopirita en medios ácidos de sulfato férrico a temperatura ambiente es su cinética lenta, que se ha atribuido a la formación de productos secundarios insolubles en las superficies de calcopirita, fenómeno conocido como pasivación, siendo entre los principales causantes de ella principalmente la jarosita y el azufre elemental [46] Las variables fundamentales de lixiviación de calcopirita, la especie más abundante de los concentrados de cobre, en medio oxidante son el contenido de ion  $\text{Fe(III)}$  y la adición de yoduro de potasio a la solución de lixiviación de sulfato férrico [47] De esta manera, el yoduro se oxidaría a yodo

mediante la acción del ion férrico pudiendo ejercer así su capacidad oxidante hacia la calcopirita. También se hace necesario estudiar la cinética del proceso comprometido. Todos los experimentos se realizaron según lo estipulado en la sección 3.1.3 y con los equipos descritos en 3.1.2.

Los primeros experimentos en este medio se efectuaron con el propósito de estudiar el efecto del agente oxidante  $\text{Fe}^{+3}$  en un rango entre 0 y 12 g/L (0 – 0,21 M) y de la sal KI estableciendo un rango para ella variable entre 0,1 g/L y 0,5 g/L, equivalente a un rango entre  $6 \cdot 10^{-4}$  y  $3 \cdot 10^{-3}$  M. En la Figura 15a se presentan los resultados de extracción de Cu(II) obtenidos al variar el contenido de  $\text{Fe}^{3+}$  en la fase acuosa manteniendo constante un contenido de KI de 0,1 g/L en las soluciones estudiadas. Se estudió el comportamiento de ambos extractantes, la aldoxima LIX 860N-IC y la cetoxima LIX 84-IC, ambas disueltas al 3% v/v en los diluyentes n-hexano o tolueno. A su vez, en la Figura 15b se presentan los resultados logrados al intentar extraer Cu(II) con los extractantes oxímicos disueltos en n-hexano y o tolueno, pero aumentando el contenido de KI hasta 0,5 g/L en la fase acuosa. En los estudios de lixiviación, que dan origen a las soluciones acuosas PLS empleadas en este estudio, se detectó que efectivamente un mayor contenido de KI durante la lixiviación poseía un efecto positivo sobre la disolución de cobre, al menos en el rango señalado en este estudio [44]. Sin embargo, el papel del KI es asistir la oxidación de las especies sulfuradas de cobre oxidándose a iodo. De ambas figuras se puede deducir la siguiente información: a) El extractante aldoxímico LIX 860N-IC resultó ser un mejor extractante para Cu(II) que la cetoxima, tal como se observó en medio clorurado. Al ser un extractante más fuerte en medio más ácido, permite la formación de complejos de cobre más estables incluso en medio más ácido. Por ejemplo, LIX 860N-IC puede extraer cobre a pH inferiores a 2 en cambio la cetoxima sólo lo hace a



**Figura 15. Variación del porcentaje de extracción en función del aumento de ion Férrico en presencia de una concentración constante de KI. a) 0,1 M de KI. b) 0,5 M de KI.**

partir de pH 2,5. b) Por otra parte y también como se observó en los resultados de extracción de Cu(II) con estos extractantes en medio ion  $Fe^{3+}$  clorurado, la disolución de ambas oximas en n-hexano favoreció la extracción del metal. Si bien la solubilidad y la difusividad del metal en la fase acuosa hacia la interfase acuosa/orgánica de ambos extractantes son similares en

ambos tipos de diluyentes, la formación del complejo en dicha interfase es mejor incluso más estable a mayores concentraciones del complejo. De hecho, en plantas industriales de extracción por solventes para cobre en medio sulfatado, diluyentes con un pequeño % de componentes aromáticos suelen degradarse más temprano, obligando a reemplazo de los inventarios del extractante. Mayores concentraciones de KI no tuvo mayores efectos sobre la disolución de cobre y por tanto sobre el proceso de extracción por solventes estudiados.

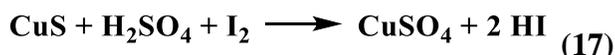
Respecto al mecanismo de extracción, en este caso, al contrario a lo que ocurre en medio clorado, el efecto del KI empleando ion  $\text{Fe}^{3+}$  es en medio sulfatado. Efectivamente, en la etapa anterior de este proyecto de investigación la disolución de especies sulfuradas primarias y secundarias de cobre ocurriría de acuerdo al siguiente ciclo de etapas de disolución. En la primera de ella, el oxidante ion  $\text{Fe}^{3+}$  oxidaría al anión ioduro de acuerdo a la siguiente reacción exotérmica:



En una segunda etapa, el yodo así producido, favorecería la oxidación de los sulfuros de cobre en medio ácido, ejemplarizado en la ecuación 16 con la lixiviación de calcopirita, el principal sulfuro primario:



En el caso de la disolución de sulfuros secundarios como la covelita ( $\text{CuS}$ ), la lixiviación ocurriría de acuerdo a:



Ambas ecuaciones de disolución de sulfuros de cobre, ecuaciones 16 y 17 conducen a la

formación de  $\text{CuSO}_4$  generándose un PLS con el cobre sulfatado que explica la alta eficiencia del proceso de extracción por solventes empleando ion  $\text{Fe}^{3+}$  en medio sulfúrico.

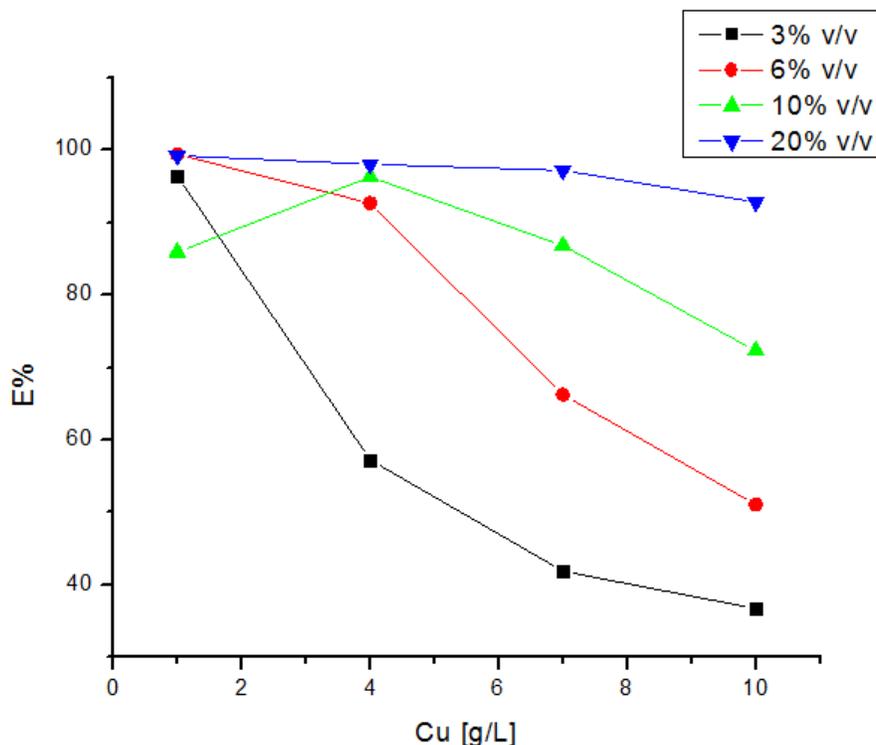
Es claro que corresponde a un ciclo sinérgico entre  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{I}^-$  que participa activamente en la lixiviación de los sulfuros de cobre, y que mantiene regenerada una alta concentración de HI para el proceso.

Dado que  $\text{Fe}^{3+}$  es un agente oxidante mucho más fuerte que el yoduro, es el ion férrico quién actúa como el final aceptor de electrones en la lixiviación de la calcopirita. Sin embargo, el papel del KI es actuar como acelerante de la oxidación de los sulfuros, afectando la cinética del proceso tal como se observó en la etapa anterior de esta investigación. Efectivamente, en dicha etapa también se evidenció mediante la formación de una fracción de sólido amarillo, la deposición de azufre sobre el ripio de lixiviación [45].

Por tanto, en la solución PLS lo que se obtiene es una solución de ion  $\text{Cu}^{2+}$  en medio sulfatado junto a sulfato ferroso en medio iodurado al provenir el cobre de la calcopirita y con menos sulfato ferroso al provenir de sulfuros como la covelita. También se observaría algo de yodo sin reaccionar o bien HI formado durante la disolución de los sulfuros. En todos los casos no afecta la extracción por solventes con las oximas, siguiendo la siguiente reacción:



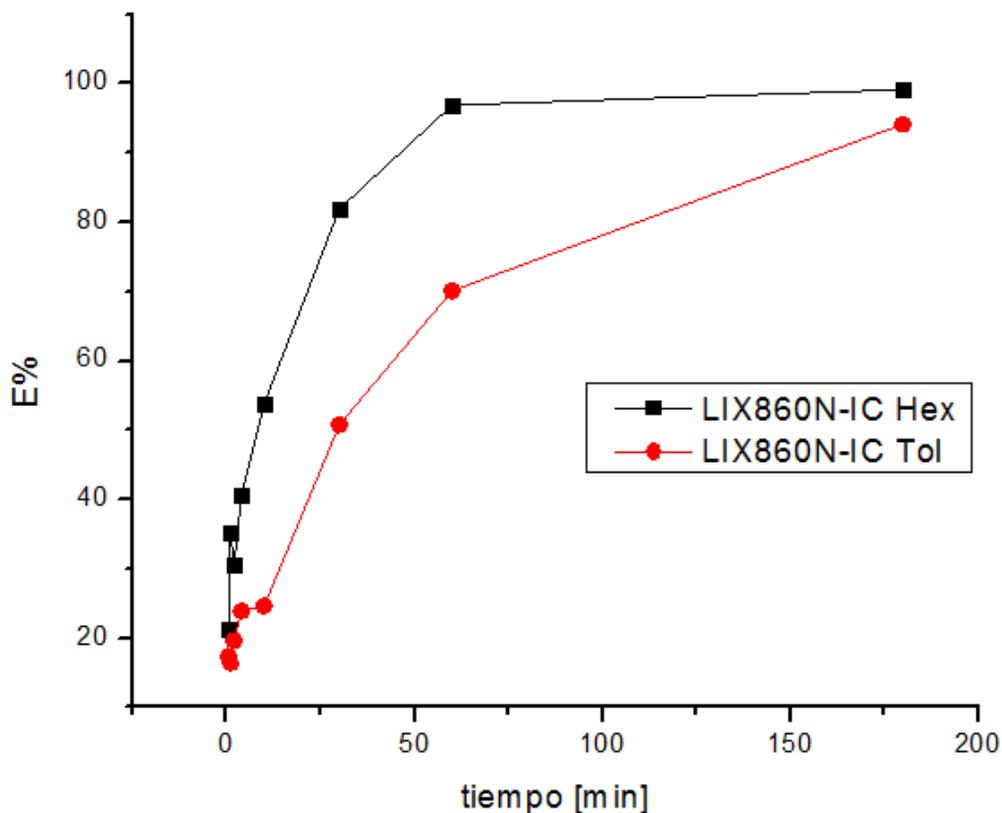
La alta selectividad de la oxima LIX 860N-IC hacia cobre respecto a hierro permitió efectivamente extraer en una alta eficiencia los contenidos de Cu(II) en la solución PLS, sin perjuicio de la también alta concentración de ion ferroso y/o férrico en la misma. Los resultados señalados en la Tabla 6 indican que LIX 860N-IC extrae más de doscientas veces más Cu que Fe.



**Figura 16. Dependencia de la extracción del metal en función del contenido de Cu en la fase acuosa y del extractante en el solvente orgánico.**

Una vez establecido una concentración de  $\text{Fe}^{+3}$  y KI para todas las extracciones, que en este caso corresponden a 5 y 0,5 g/L, es que se procedió a variar la concentración de cobre y del extractante, estas concentraciones de establecieron tal como en el medio clorurado entre 1 hasta 10 g/L del metal en la fase acuosa y el extractante LIX860N-IC entre 3 y 20% en hexano, para la fase orgánica.

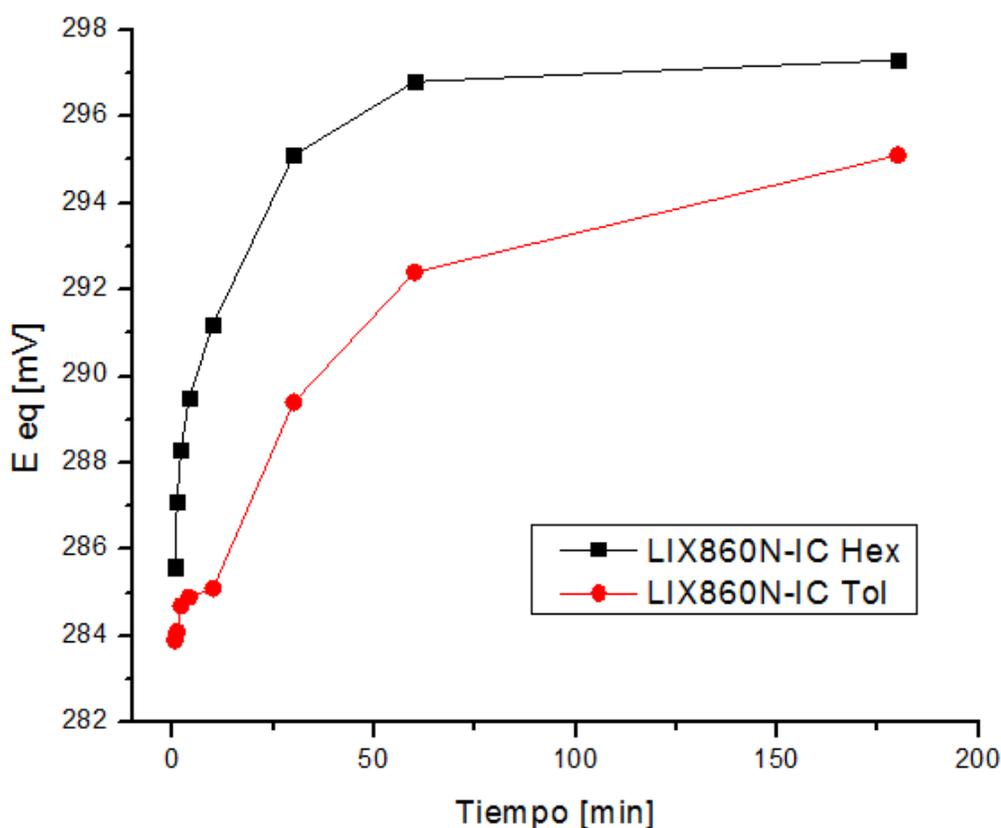
Tal como se aprecia en la Figura 16, vemos como el proceso en el medio iodurado también sería rentable para PLS con altas concentraciones de cobre como lo son los de 20 g/L, dado que obtenemos porcentajes de extracción superiores al 90%, con el suficiente extractante a disposición del metal, manteniendo así lo obtenido en medio clorurado y volviendo a indicar que el extractante 5-nonilsalicilaldoxima posee una capacidad de carga del cobre cercano a



**Figura 17. Efecto del tiempo de proceso sobre el grado de extracción de Cu(II) en medio yodurado.**

los 0,5 gramos por cada 1% v/v de él en la fase orgánica. Estos resultados demuestran que el medio oxidante si bien interfiere de cierta medida en la extracción ya que no logra el 100% de ella, aun así, posee una efectividad aceptable en la industria y con la cual se puede trabajar con una o más extracciones para lograr los mejores rendimientos. Obtener soluciones PLS con hasta 20 g/L de Cu(II) es posible en etapas de lixiviación de concentrados de cobre de contenidos promedios del 35% en ellos. No se observó insolubilidades en los complejos Cu/oxima formados, lo que permitió separaciones de fases acuosas/orgánicas bastante claras y nítidas.

Por otra parte, se realizaron los experimentos de pseudo cinética de equilibrio. Estos manteniendo una concentración de KI en 0,5 g/L,  $\text{Fe}^{3+}$  de 5 g/L y Cu 1g/L en la fase acuosa y una concentración del extractante LIX 860N-IC al 3%v/v en el respectivo diluyente. Tal como en el anterior medio oxidante, el tiempo de contacto varió entre 0,5 y 180 minutos, manteniendo una relación de volumen 1:1 para cada fase. En la Figura 17 se observa como pasados los 60 minutos obtenemos resultados de porcentajes de extracción superiores a los 95% en el medio alifático, no así en el aromático que logra este nivel de extracción pasado



**Figura 18. Variación del potencial de oxidación en el medio de reacción en el tiempo.**

las 3 horas de contacto acuoso/orgánico, lo cual concuerda con lo mencionado anteriormente de que el diluyente n-hexano genera una mejor difusión del metal en la fase orgánica y retención del complejo formado en esta, a diferencia del diluyente aromático. Lo anterior se logra evidenciar en la Figura 18, en ella se aprecia como el potencial de oxidación del refino

aumenta junto con el tiempo de proceso, pero con una curva más pronunciada hasta su límite de extracción alcanzado en la primera hora de contacto con el solvente alifático, no así con el tolueno, el cual demora más en lograr un potencial cercano a su símil alifático y con una curva menos pronunciada. Esto demuestra y confirma la dificultad para extraer Cu(II) que presenta la oxima en diluyentes con alto contenido de aromáticos, difundiendo mejor el metal en el medio orgánico compuesto por la aldoxima en n-hexano tal como ocurría en el primer medio oxidante.

#### **4.2.2 Resultados de la retroextracción de Cu(II) con soluciones ácidas concentradas desde soluciones férricas asistidas con KI**

Esta etapa es la que permite por una parte la regeneración del extractante para un nuevo ciclo de extracción, y permite además recuperar el metal ( $\text{Cu}^{2+}$ ) en una solución pura, libre teóricamente de las otras especies iónicas presentes en el PLS, en una solución acuosa concentrada, en un grado que depende de la relación en volumen de la fase orgánica y la fase acuosa se *stripping* a contactar. Tal como se presentó en el equilibrio para la extracción en el medio iodurado en la ecuación 17, así como la etapa de lixiviación ocurre en medio iónico férrico sulfatado, el orgánico cargado en cobre pudiese arrastrar alguna contaminación cruzada con iones sulfatos provenientes de la etapa de extracción. No siendo el caso de los experimentos realizados en esta memoria, pero industrialmente, si la contaminación por arrastre con iones sulfatos fuera significativa hacia la fase orgánica, habrá que insertar previa a la etapa de retroextracción, una etapa de *scrubbing* o lavado con agua levemente polarizada a pH aproximadamente de 5 para remover los iones  $\text{SO}_4^{2-}$ . Está claro que el papel de KI es provocar su oxidación a yodo y este a su vez mejorar la cinética de extracción. Pero no jugaría un papel activo en la etapa de extracción por solventes. Comparado con el proceso de extracción por solventes en medio fuertemente clorurado como el descrito en la sección 4.1

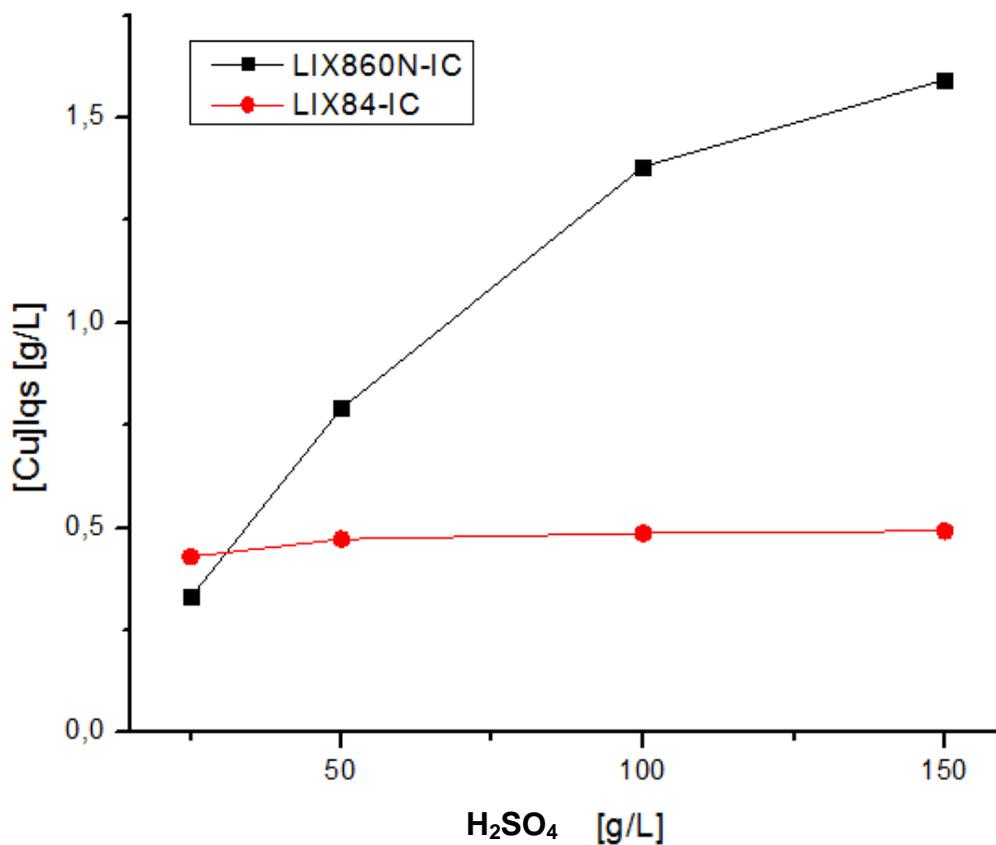
de este escrito, el proceso SX en medio ion férrico sulfatado es menos agresivo degradándose en menor medida y velocidad las moléculas extractantes, siendo también un medio menos corrosivo para el equipamiento industrial empleado en el proceso.

Tal como en la etapa anterior, se juntaron todas las soluciones orgánicas cargadas con Cu(II) en este medio iodurado, separadas por tipo de extractante usado, se homogeneizaron, para proceder a efectuar un *stripping* analítico y determinar su contenido de cobre mediante espectrofotometría de absorción atómica. El análisis se realizó empleando soluciones de HCl 6N que asegura un completo rompimiento de los complejos cobre-oximas. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 9. Coherentemente con los resultados de extracción observados previamente, los orgánicos cargados al emplear como extractante la salicilaldoxima LIX 860N-IC contenían un mucho mayor nivel del metal

**Tabla 9. Contenido promedio de cobre en las fases orgánicas determinado mediante retroextracción analítica con HCl 6N.**

Extractante	Diluyente	Cu <sub>org</sub> [g/L]
LIX 860N-IC	Hexano	1,746
LIX 84-IC	Hexano	0,504

Respecto a los experimentos de retroextracción propiamente tal, estos se realizaron en el reactor-decantador empleado en todos los experimentos previos. Se estudió el efecto de la concentración de la solución ácida sulfúrica sobre la ruptura de los complejos cobre-oxima, asegurando en todos los casos una suficiente velocidad de agitación mecánica empleando impulsores de hélice marina. Los experimentos se realizaron empleando una razón en volumen de V<sub>org</sub>/V<sub>aq</sub> de 1,0. En la Figura 19 podemos observar los resultados alcanzados.



**Figura 19. Variación de la concentración de cobre recuperado en función del aumento en la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.**

De la figura es posible observar la siguiente información: efectivamente el extractante LIX 84-I es una cetoxima, menos ácido que LIX 860N-IC, y si bien requiere de un mayor pH para extraer eficientemente el metal y formar con él complejos estables, requiere una menor fuerza de acidez en la etapa de retroextracción. Se observa que se logra transferir al licor de *stripping* desde la fase orgánica prácticamente el 90 % del cobre orgánico inicial con tan solo 50 g/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, no aumentando la ruptura del complejo con una mayor fuerza ácida de la solución de *stripping*. Caso contrario, el extractante aldoxímico LIX 860N-IC, fuertemente ácido, si bien es capaz de extraer cobre a menores pH, requeriría en el *stripping* una mayor fuerza ácida para romper el complejo. En la Figura 19 se aprecia que se requieren sobre 150 g/L de ácido para romper la mayor parte del cobre complejoado en la fase orgánica, es decir para

revertir el equilibrio químico de extracción propuesto en la ecuación 17, de la siguiente forma:



Es decir, la retroextracción de cobre desde una fase orgánica en medio iodurada, al emplear el extractante aldoxímico es proporcional a la concentración del ácido en la solución de *stripping*. Si bien requiere más ácido, la aldoxima demostró ser en este medio acuoso y en medio clorurado ser un mucho mejor extractante que la cetoxima, en particular al disolverla en diluyentes alifáticos como n-hexano o querosene industrial.

Adicionalmente, la retroextracción resultó ocurrir incluso a una mayor velocidad que la etapa de extracción, lográndose una separación de fases mucha más nítida. La retroextracción al igual que la etapa de extracción en este medio acuoso es también una reacción química espontánea que ocurre eficientemente a temperatura ambiente. Regulando la relación en volumen  $V_{\text{org}}/V_{\text{aq}}$ , por ejemplo, contactando en la etapa de retroextracción 1 m<sup>3</sup> de fase orgánica cuyo contenido es 1,5 g/L de Cu(II) con 0,1 m<sup>3</sup> de solución de *stripping* de 150 g/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ácido se logra igualmente transferir todo el cobre al licor de *stripping* concentrándolo aproximadamente hasta 15 g/L, es decir unas diez veces. Bajo esta consideración, se requerirían sólo dos etapas de retroextracción para obtener un licor de *stripping* con sobre 30 g/L de Cu(II), apropiadas para una etapa final de *electrowinning* (EW) o de cristalización de CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O comercial.

#### **4.2.3 Construcción de diagramas de McCabe-Thiele para la retroextracción del metal en medio iodurado**

Tal como se explicó en la sección 4.1.4, el método McCabe-Thiele se emplea para determinar el número de equilibrios acuoso/orgánicos necesarios para un determinado ciclo de

extracción y retroextracción, lo que constituye el primer acercamiento para determinar el tamaño de una planta industrial de extracción por solventes. Es decir, cuántas etapas de extracción y cuántas de retroextracción se precisan para obtener, a partir de una determinada solución acuosa PLS inicial, un licor de *stripping* apropiado para dirigirlo a etapas de electrodeposición u otro método metalúrgico de recuperación del metal de interés.

En particular en la etapa de extracción el objetivo es lograr obtener, a partir de la fase acuosa de alimentación, la máxima cantidad de cobre en la fase orgánica y generar una solución acuosa refino con el menor contenido de cobre posible. Tal propósito es posible lograrlo variando el número de etapas del proceso o bien modificando la línea operacional que representa justamente la relación en volumen de ambas fases. El ideal es tener que emplear el menor tamaño de planta posible, con el menor número de etapas y empleado el menor volumen posible del solvente orgánico.

Tal como en los diagramas de McCabe-Thiele construidos en los experimentos de extracción de Cu(II) en medio clorurado empleando ion  $Fe^{3+}$  como oxidante, en estos experimentos en medio iodurado fue necesario construir las curvas de equilibrio a partir de los resultados presentados en la Tabla 10. En los experimentos se empleó una concentración inicial de Cu(II) en la fase acuosa de 1,085 g/L y de 0 g/L en la fase orgánica inicial. La acidez de la fase acuosa corresponde aproximadamente a un contenido de  $H_2SO_4$  de 100 g/L y se empleó un contenido de LIX 860N-IC del 3% v/v en n-hexano. A partir de los datos de la Tabla 10 se dibujó la curva de equilibrio en la Figura 20. Se observa en la Figura 20 que partiendo de una concentración de 1,085 g/L de Cu(II) en la fase acuosa inicial (línea recta azul) y empleando una línea operacional Vac/Vorg de 2/1 línea de color verde, se requieren sólo dos etapas de extracción para lograr una solución refino con prácticamente nada de Cu(II),

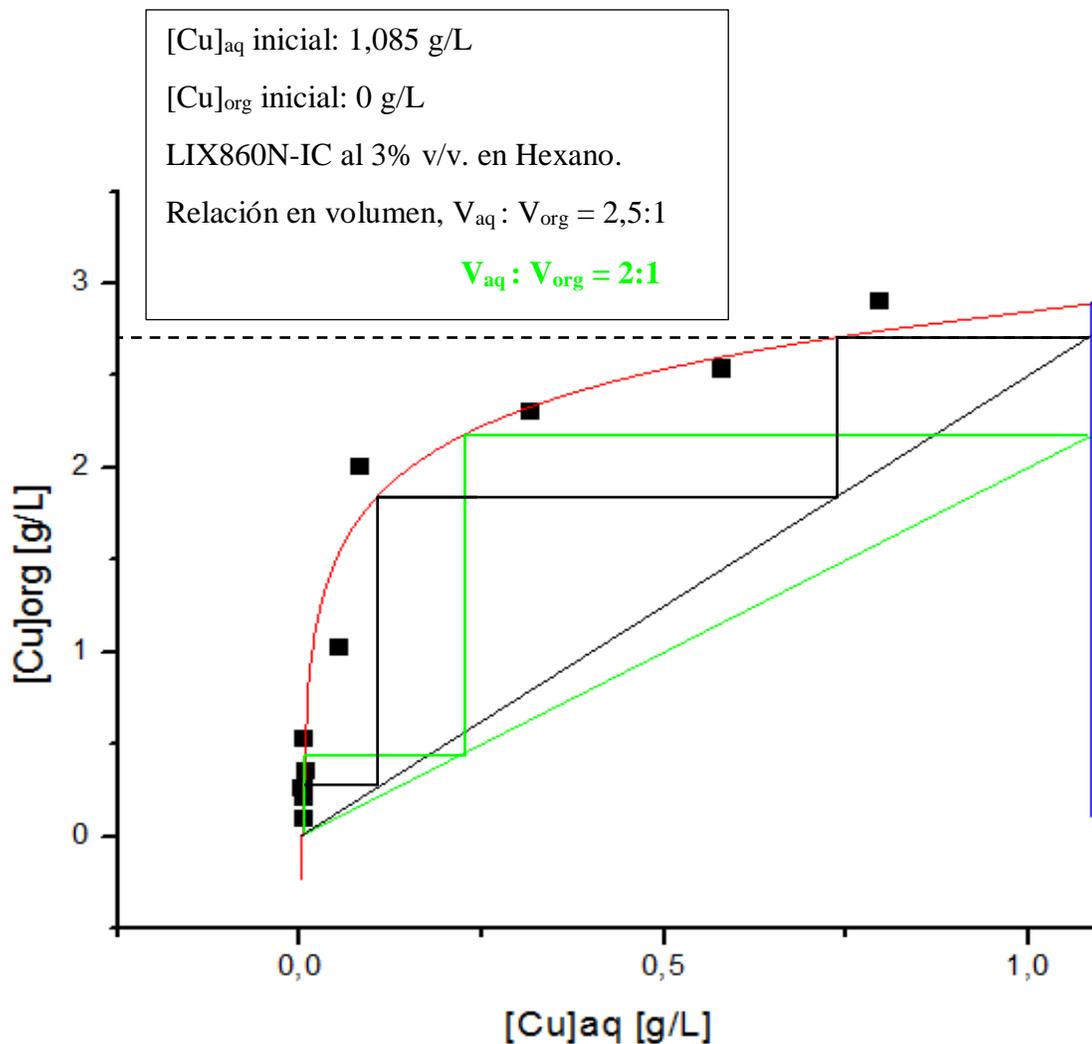
obteniendo de paso un extracto orgánico con prácticamente 2 g/L. Es decir una etapa menos que en el caso de la extracción en medio clorurado.

**Tabla 10. Datos de equilibrio para la extracción de Cu(II) con LIX860N-IC disuelto en n-hexano.**

$V_{aq}$ [mL]	$V_{org}$ [mL]	Relación $V_{aq}/V_{org}$	$[Cu]_{aq}$ [g/L]	$[Cu]_{org}$ [g/L]
50	5	10	0,795	2,907
25	5	5	0,576	2,545
30	10	3	0,316	2,309
20	10	2	0,080	2,011
20	20	1	0,053	1,032
10	20	0,5	0,004	0,541
10	30	0,33	0,005	0,360
5	20	0,25	0,002	0,271
5	25	0,2	0,003	0,217
5	50	0,1	0,003	0,108

Observando la Figura 20, es claro que empleando una línea operacional de  $V_{aq} : V_{org} = 1:2,5$  línea de color negro e insertándola en ella, se lograría concentrar casi tres veces la fase orgánica en casi un mismo número de etapas, pero claro empleando un mayor volumen de solución orgánica.

Respecto a él diagrama de McCabe-Thiele para la etapa de retroextracción en medio iodurado, en este caso el eje de las abscisas corresponde a la concentración de cobre en la fase orgánica inicial y el de las ordenadas a la fase acuosa receptora. Para estos experimentos, se empleó una fase orgánica cargada en cobre cuyo contenido de 3,026 g/L fue determinado mediante *stripping* analítico empleando una solución de HCl 6N. En la Tabla 11 se presentan los datos analíticos obtenidos para construir la curva de equilibrio de retroextracción señalada



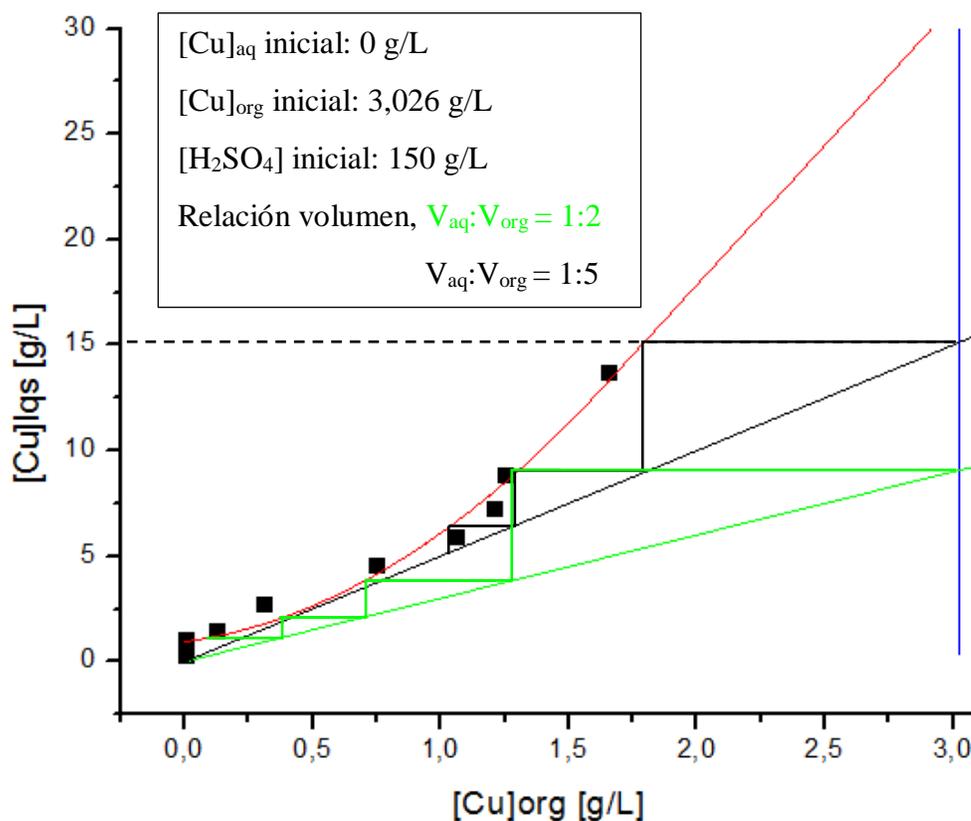
**Figura 20. Diagrama de McCabe-Thiele para la extracción de Cu(II) con LIX 860N-IC en medio iodurado**

de color rojo en la Figura 21. En dicha figura se ha empleado una recta operacional correspondiente a una relación en volumen  $V_{org}/V_{aq}$  de 2:1, línea de color verde, intentando concentrar al menos al doble el contenido del metal en el licor de *stripping*.

Se observa en la Figura 21 que se requieren de tres etapas sucesivas de retroextracción para despojar prácticamente todo el cobre complejoado en la fase orgánica obteniendo de paso un electrolito de avance con casi 6 g/L, es decir prácticamente el doble, y por cierto libre de todas las impurezas que no fueron extraídas en la etapa de extracción.

**Tabla 11. Datos de equilibrio para la retroextracción de Cu(II) en medio iodurado con LIX860N-IC disuelto en n-hexano.**

$V_{aq}$ [mL]	$V_{org}$ [mL]	Relación $V_{aq}/V_{org}$	$[Cu]_{aq}$ [g/L]	$[Cu]_{org}$ [g/L]
50	5	10	0,3335	0,000
25	5	5	0,644	0,000
30	10	3	1,0435	0,000
20	10	2	1,4495	0,127
20	20	1	2,716	0,310
10	20	0,5	4,555	0,749
10	30	0,33	5,8975	1,060
5	20	0,25	7,2675	1,209
5	25	0,2	8,865	1,253
5	50	0,1	13,705	1,656

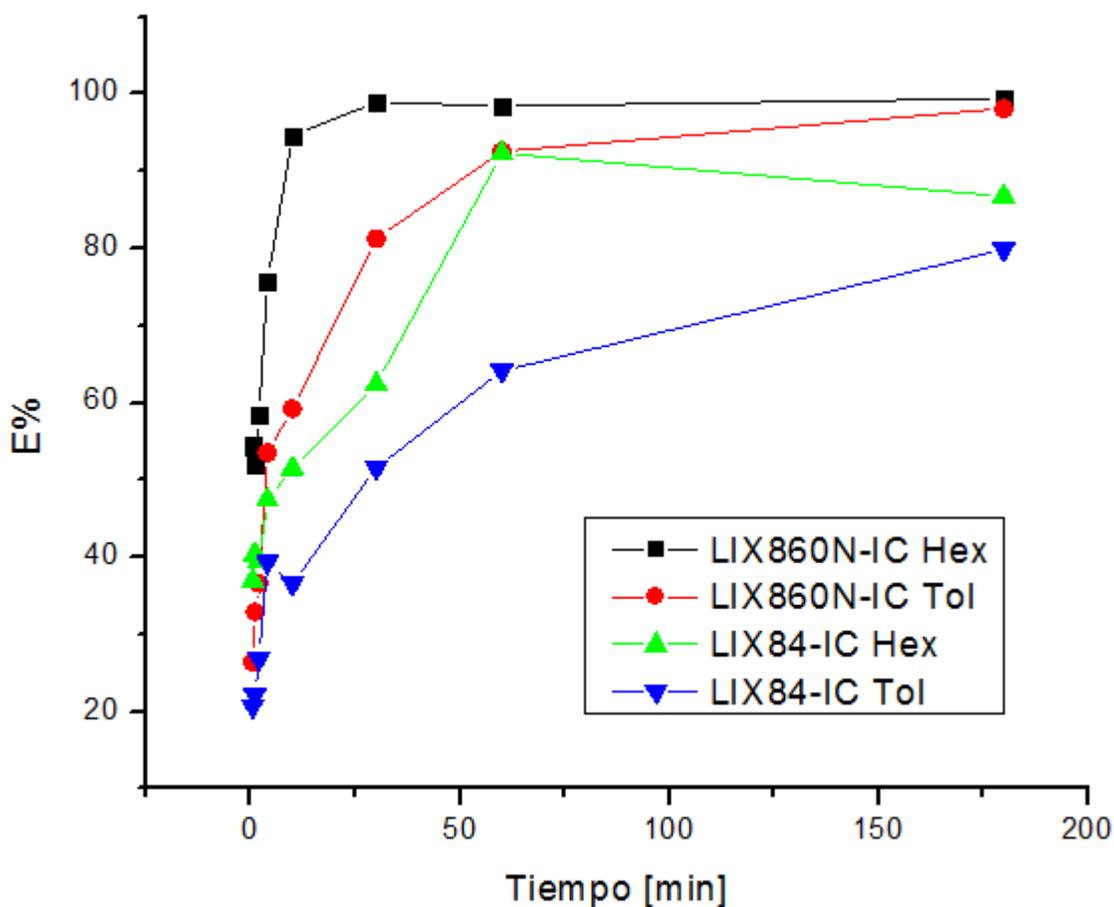


**Figura 21. Diagrama de equilibrio McCabe-Thiele para la retroextracción de cobre para el sistema Cu(II)-LIX860N-IC /  $H_2SO_4$  150 g/L en medio iodurado**

Se observa igualmente en la Figura 21 que si se emplease una línea operacional correspondiente a una relación en volumen de  $V_{aq}:V_{org} = 1:5$ , línea de color negro, se lograría un licor de *stripping* con casi 15 g/L de Cu(II) en un número de etapas muy similar, aumentando probablemente un poco la concentración del ácido en la solución de retroextracción.

### **4.3 Extracción de Cu(II) desde un medio sulfatado convencional**

La extracción con solventes en medio sulfatado es la forma original y hasta hoy convencional de recuperar selectivamente ion  $Cu^{2+}$  desde soluciones acuosas obtenidas de procesos de lixiviación. Tal como ya se ha indicado, la lixiviación de minerales y concentrados no es un proceso selectivo, por ejemplo al disolver óxidos de cobre con soluciones diluidas de  $H_2SO_4$  si bien se lixivian exitosamente cobre, también lo hacen todas las otras especies iónicas solubles en este ácido. Por ejemplo, se disuelven óxidos de Ca, Mg, Zn, Cd, Fe entre otros, además de especies arsenicales del tipo  $AsO_4^{3-}$  y  $AsO_3^{3-}$  entre otras. En cambio, los procesos de extracción por solventes para cobre en medio oxidantes clorurados y iodurados no se han desarrollado mayormente. En esta parte de esta memoria se revisó a modo de comparación, la extracción por solventes de Cu(II) con los mismos extractante  $\beta$ -hidroxioxímicos disueltos en n-hexano y tolueno. De hecho, hoy en día existen cerca de 30 plantas de extracción por solventes de diferentes tamaños en nuestro país en medio sulfatado para recuperar los contenidos de cobre después de la lixiviación de los contenidos oxidados de cobre. En la Figura 22 se presentan los resultados de cinética de extracción de Cu(II) con ambos extractantes disueltos en ambos diluyentes.

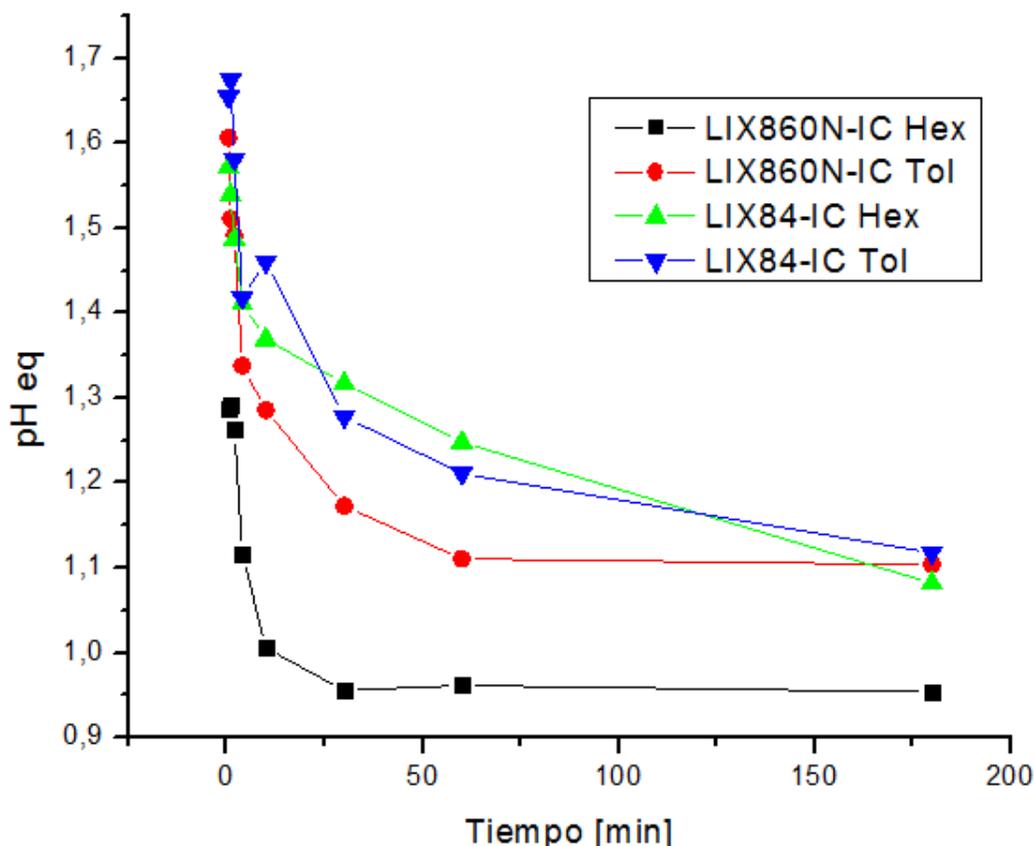


**Figura 22. Extracción de Cu(II) con los extractantes  $\beta$ -hidroxioxímicos en medio sulfatado**

Ante todo, se observa una cinética de extracción mucho más rápida que en medio clorurado o iodurado. Bastan breves minutos para alcanzar rendimientos de extracción cercanos al 100 %, en particular al emplear la 5.nonilsalicilaldoxima disuelta en n-hexano. Estos experimentos fueron realizados empleando un contenido de Cu(II) en la alimentación acuosa de 1,5 g/L y que poseía una acidez inicial de pH de 3,09. Las fases orgánicas contenían una concentración de la oxima de 4 % v/v. Se comprueba que la extracción de cobre en este medio es inferior al utilizar la cetoxima y en particular al disolverla en tolueno.

A su vez en la Figura 23 se presenta el aumento de la acidez de los refinados acuosos después de la extracción, resultados coherentes con los grados de extracción informados. A mayor

grado de extracción, mayor intercambio catiónico de iones  $\text{Cu}^{2+}$  en las soluciones PLS con los iones hidrógenos liberados del extractante, tal como se manifiesta en la siguiente reacción química que gobernaría el proceso extractivo:

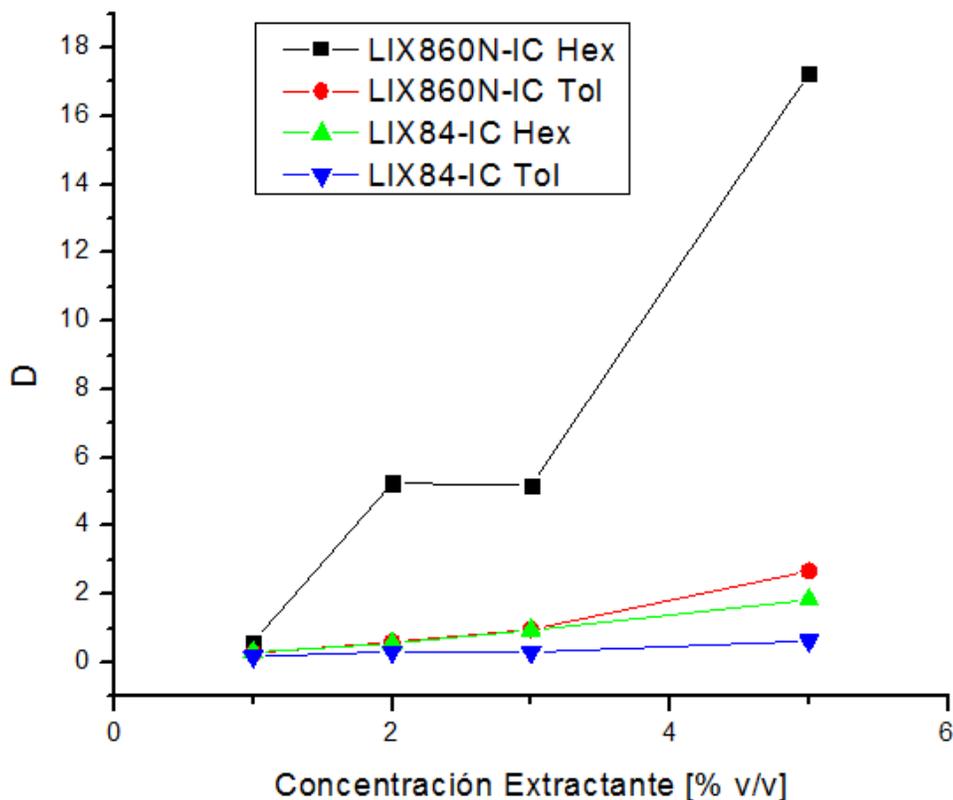


**Figura 23. Variación de la acidez de los refinados de extracción durante la extracción de Cu en medio sulfatado.**

La extracción con LIX 860N-IC es muy rápida y se logra acidificar el refino a valores de pH inferiores a 1,0, lo que permite su reciclaje a pilas de lixiviación. Este hecho refleja también una diferencia respecto a la extracción en medio oxidativo clorurado, en las cuales en los refinados se concentran más que iones hidrógenos, iones  $\text{Cl}^-$ , tal como se presenta en las ecuaciones de extracción propuestas en esa parte del estudio. En medio iodurado, la concentración de yoduro es mucho más baja que la de los cloruros, y el efectuarla con ion

$\text{Fe}^{3+}$  en medio sulfúrico, la extracción es más similar a la del medio sulfatado mediante liberación de protones al refino.

En la Figura 24 se presenta el efecto de aumentar la concentración de ambos extractantes estudiados en los diluyentes escogidos sobre el coeficiente de distribución de cobre en ambas fases.



**Figura 24. Efecto de la concentración de los extractantes en las fases orgánicas sobre el coeficiente de distribución de cobre.**

Se aprecia que la partición de  $\text{Cu(II)}$  entre las fases orgánicas y los refinados de extracción es también sensible al tipo de extractante y tipo de solvente, lográndose los mejores resultados al emplear LIX 860N-IC disuelto en n-hexano, con el cual se obtuvieron valores aproximados de 18. Es decir, se midió una razón o partición de  $\text{Cu(II)}$  de 18 veces más metal en el extracto obtenido que en el refino acuoso ácido, además de una gran selectividad hacia  $\text{Cu(II)}$  respecto a los otros iones que suelen estar presentes en las soluciones PLS de lixiviación. Estos

experimentos se realizaron empleando un contenido de Cu(II) en la fase acuosa de alimentación de 1,5 g/L. Es claro que el comportamiento de los solventes LIX860N-IC en tolueno, LIX84-IC en hexano y LIX84-IC en tolueno es inferior, alcanzándose coeficientes de distribución no superiores a 2. De todas formas, lo importante es comparar estos valores con los obtenidos en medio ion  $Fe^{3+}$ /clorurado y ion  $Fe^{3+}$ /sulfatado asistido por ioduro. En términos generales, se puede establecer que el comportamiento de ambos extractantes es muy similar en todos los medios comparados, lo que permitiría por una parte aprovechar las múltiples instalaciones industriales de plantas SX hoy existentes y amenazadas de cerrar al bajar en forma considerable la fracción oxidada de

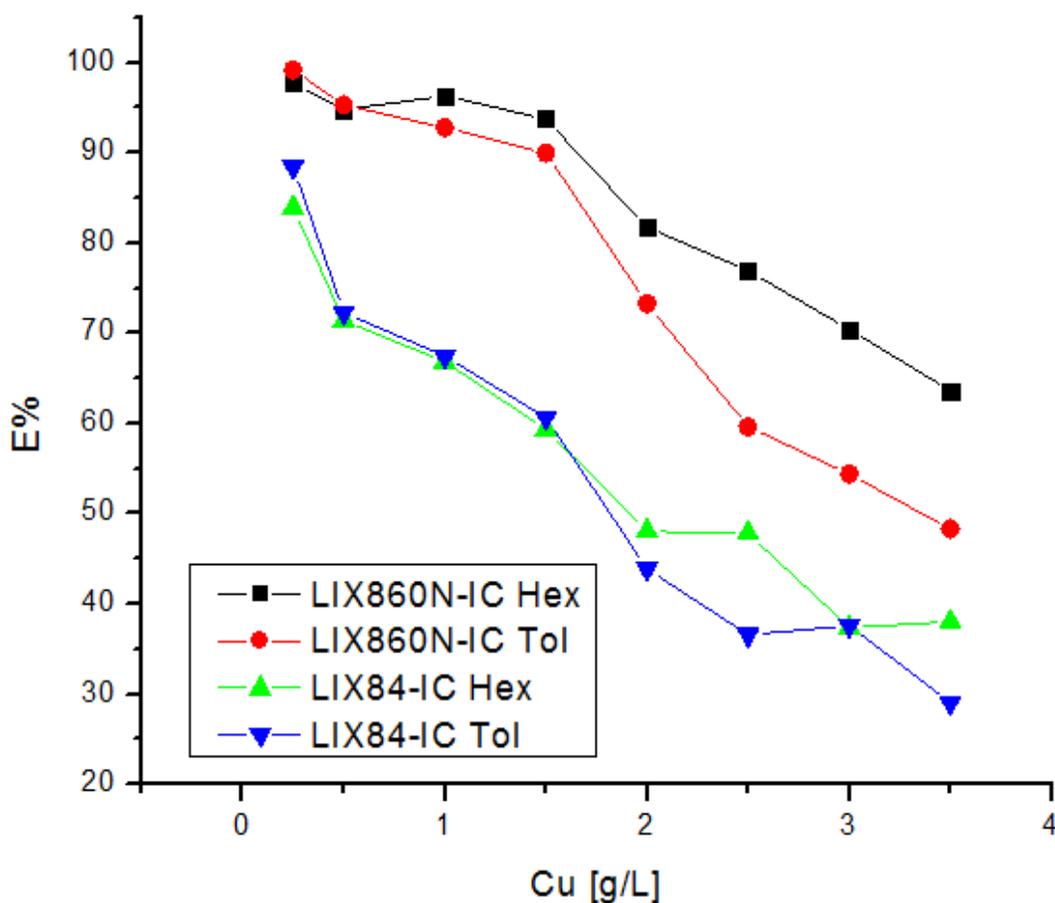


Figura 25. Efecto del contenido del metal en la solución PLS sobre el grado de extracción.

los minerales de cobre en el país. Por otra parte, el comportamiento similar de los extractantes del tipo  $\beta$ -hidroxioxímicos diluidos en diluyentes más bien alifáticos en estos nuevos medios oxidativos estudiados, permite seguir utilizándolos, los cuales son de relativo bajo costo, poco degradables y de alta eficiencia y selectividad hacia Cu(II).

Finalmente, en la Figura 25 se presentan los resultados alcanzados al estudiar la influencia del contenido de Cu(II) en la fase acuosa PLS, respecto a una misma concentración de extractante en el solvente orgánico. Estos experimentos son útiles pues permiten determinar la capacidad de carga de los extractantes bajo determinadas condiciones experimentales. Estos experimentos fueron realizados empleando una concentración de los extractantes en las fases orgánicas de 3 % v/v, lo que permite determinar para el extractante LIX 860N-IC en ambos diluyentes, capacidades de carga entre 0,5 a 0,7 g Cu(II)/ 1 % v/v de extractante. Es decir, absolutamente similar a los valores observados con estos compuestos en los medios oxidantes estudiados, confirmando todo lo anteriormente mencionado.

## 5. CONCLUSIONES

En esta memoria de título se estudió a escala de laboratorio el proceso de extracción líquido-líquido (extracción por solventes) de Cu(II) con extractantes del tipo  $\beta$ -hidroxioxímicos desde soluciones acuosas oxidantes provenientes de etapas de lixiviación de concentrados o minerales sulfurados de baja ley mediante ion  $\text{Fe}^{3+}$  en medio clorurado y en medio sulfatado asistido por iones yoduro. Se compararon los resultados obtenidos con los alcanzados en medio sulfatado convencional. De los resultados experimentales expuestos y de su correspondiente análisis, se puede concluir lo siguiente:

1. En términos generales, se puede indicar que de ambos extractantes quelantes empleados, la salicilaldoxima (LIX 860N-IC) presentó una mayor capacidad de extracción de Cu(II) que la cetoxima (LIX 84-IC), tanto en medio clorurado como en medio asistido por iones yoduros. Considerando que ambos extractantes operan mediante un mecanismo de intercambio catiónico, la causa estaría en la mayor acidez del protón fenólico en la salicilaldoxima, lo que también le permite extraer Cu(II) a pH menores o a mayores concentraciones del ion cloruro en la fase acuosa.
2. De la misma forma, se puede señalar que una mayor solubilidad de la 5-nonilsalicilaldoxima en diluyentes alifáticos como n-hexano respecto al compuesto aromático tolueno y una mejorada difusión del extractante y el complejo metal/extractante en el diluyente alifático permitió un mayor grado de extracción del metal y una mayor estabilidad del complejo formado, en ambos medios oxidantes estudiados.
3. La extracción de iones cobre en medio clorurado dependería de la conformación de las especies cupro-cloruradas en solución acuosa, las que a su vez dependen del contenido

total de cloro en el sistema. Sin embargo, todas ellas sufrirían reacciones de disociación en iones cloruros y iones  $\text{Cu}^{2+}$  extraíbles por las oximas.

4. La evidencia de los complejos cobre-oximas formados en medio clorurado se observó mediante análisis infrarrojo, por el cambio de color de los solventes orgánicos y por la liberación de los protones hacia el refino acuoso final.

5. El proceso de extracción por solventes con LIX 860N-IC disuelto en n-hexano fue muy eficiente, no siendo afectado ni por la variación del ion  $\text{Fe}^{3+}$  hasta contenido de 0,8 M ni por una mayor concentración de ion  $\text{Cl}^-$  al menos hasta un valor de 3 M. En todos esos casos, la fase acuosa resultó ser muy ácida manteniendo un potencial de oxidación en torno a los 300 mV, similar al resultante de las etapas previas de lixiviación.

6. El proceso de extracción por solventes en medio iodurado en soluciones de sulfato férrico ocurriría también mediante un mecanismo de intercambio catiónico entre los iones  $\text{Cu}^{2+}$  y los protones ácidos de los extractantes. Sin embargo, al menos en el rango entre 0,1 a 0,5 g/L de KI en la lixiviación, no afectaría la extractabilidad de las oximas hacia los iones cobre en esta etapa estudiada de extracción por solventes.

7. No se observaron en ambos medios oxidativos, clorurados o iodurados, dificultades de insolubilización o del extractante o de los complejos Cu/extractante al emplear o altas concentraciones de la oxima y altos contenidos del metal en la fase acuosa, lo que permitiría usar estos compuestos extractantes para soluciones PLS por sobre 10 g/L de cobre, fácilmente alcanzables en etapas de lixiviación de concentrados del metal. Se determinaron capacidades de carga para la salicilaldoxima variable entre 0,5 a 0,7 g Cu/1 % v/v de extractante en la fase orgánica, similares a valores en medio sulfatado.

8. La cinética de extracción de Cu(II) con estos compuestos  $\beta$ -hidroxioxímicos en medio clorurado y medio sulfatado asistido por iones ioduro resultó ser más lenta que en medio sulfatado, lo que constituye una desventaja para el proceso industrial.
9. La gran selectividad de los extractantes oxímicos hacia cobre, respecto a los otros iones más comunes factibles de encontrar en soluciones PLS, se mantuvo en medio clorurado, lo que permite obtener electrolitos de avance a etapas posteriores muy puras y concentradas.
10. La retroextracción del cobre desde los complejos formados con los extractantes oxímicos en ambos medios oxidantes, es dependiente de la fuerza de acidez de la solución de *stripping*, requiriéndose en el caso de la aldoxima en n-hexano de un contenido de ácido sulfúrico del orden de 150 g/L, en un proceso muy rápido.
11. El tamaño de la planta de extracción por solventes, se determinó en ambos medios oxidantes (clorurado y iodurado) mediante el método de McCabe-Thiele, basado en los equilibrios acuoso/orgánicos de las fases participantes. El número de etapas de extracción y retroextracción depende de la relación en volumen de las fases contactadas, del contenido del metal en las fases iniciales y de la concentración del extractante empleada en la fase orgánica. En general se requieren en ambas etapas, la de extracción y la de retroextracción, entre 2 a 3 etapas para lograr un proceso eficiente y rentable. A mayor número de etapas, se precisa un menor volumen de extractante. Es decir la planta es mayor pero requiere menos solvente orgánico. A su vez, una planta de menos etapas requerirá necesariamente un mayor inventario de reactivos orgánicos para una misma extracción de cobre.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Consejo Minero. **2022**. Cifras Actualizadas de la Minería. [en línea] <https://consejominero.cl/mineria-en-chile/cifras-actualizadas-de-la-mineria/> [consulta 20 de diciembre 2022].
- [2] Hammarstrom, J.M.; Zientek, M.L.; Parks, H.L.; Dicken, C.L.; and the U.S. Geological Survey Global Copper Mineral Resource Assessment Team, 2019. **2021**. Assessment of Undiscovered Copper Resources of the World, 2015. [en línea] <https://doi.org/10.3133/sir20185160> [consulta 20 de diciembre 2022]
- [3] Emery, X.; Séguret S.A. **2020**. Geoestadística de Yacimientos de Cobre Chilenos. España. Penguin Random House Grupo Editorial. 442p.
- [4] Rojas, F. **2020**. Modelamiento Geoestadístico de la Lixiviabilidad de un Yacimiento de Cobre. Tesis de Magister en Minería. Santiago, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. 136p.
- [5] Medina, F. **2015**. Optimización de la Extracción Secuencial Aplicada a la Interpretación Geoquímica de Sulfuros en Pórfidos Cupríferos. Tesis de Magister en Ciencias, Mención Geología. Santiago, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. 118p.
- [6] Zabala, M.B. **2013**. Comportamiento de la Recuperación de Cobre en una Pila de Lixiviación a Condiciones Ambientales Extremas. Proyecto de Ingeniero Civil Químico. Valparaíso, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Facultad de Ingeniería. 84p.
- [7] Neira, F. **2021**. Evaluación Cuantitativa del Nivel de Química Verde que Poseen Procesos Clásicos de la Industria Minera del Cobre. Memoria de Ingeniero Civil en Minas. Santiago, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. 98p.

- [8] Barragan, J. A.; Ponce de León, C.; Alemán Castro, J. R.; Peregrina-Lucano, A.; Gómez-Zamudio, F.; Larios-Durán, E. R. **2020**. Copper and Antimony Recovery from Electronic Waste by Hydrometallurgical and Electrochemical Techniques. ACS Omega. 5(21):11874-12582.
- [9] Schlesinger, M.; Sole, K.; Davenport, W.; Alvear Flores, G. **2021**. Extractive Metallurgy of Copper. 6<sup>a</sup> ed. Países Bajos. Elsevier Science. 590p.
- [10] Codelco Chile. **2019**. Fundición “Recién Salido del Horno”. [en línea] <https://www.codelcoeduca.cl/codelcoeduca/site/edic/base/port/fundicion.html> [consulta 20 de diciembre 2022].
- [11] Jeldres, G. **2016**. Modelo Geometalurgico Predictivo de la Viscosidad de Escorias de Fusión en Función de la Cantidad de Minerales de Arcilla en Concentrados de Cobre. Tesis de Magister en Ciencias de la Ingeniería, Mención Metalurgia Extractiva. Memoria de Ingeniero Civil de Minas. Santiago, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. 165p.
- [12] Villela, D.; Kutscher C.; Castillo E.; Camtalloppts J. Comisión Chilena del Cobre. **2017**. Sulfuros Primarios: Desafíos y Oportunidades.[en línea] [https://www.cochilco.cl/Listado%20Temtico/sulfuros%20primarios\\_desaf%C3%ADos%20y%20oportunidades.pdf](https://www.cochilco.cl/Listado%20Temtico/sulfuros%20primarios_desaf%C3%ADos%20y%20oportunidades.pdf) [consulta 20 de Diciembre 2022]
- [13] Kemp, A. **2018**. Análisis Crítico de las Eficiencias de Pulpa y Espuma en Experimentos de Flotación a Escala de Laboratorio. Memoria de Ingeniero Civil de Minas. Santiago, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. 156p.

- [14] Ladrón, R. **2016**. Análisis Estadístico y Experimental de Parámetros Involucrados en la Flotación Selectiva de Molibdeno en Minera los Pelambres. Memoria de Ingeniero Civil de Minas. Santiago, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. 141p.
- [15] Pavez, V. **2015**. Efecto del Tipo de Espumante en la Cinética y Selectividad de un Proceso de Flotación a Escala de Laboratorio. Memoria de Ingeniera Civil de Minas. Santiago, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. 210p.
- [16] Etcheverry, J. **2013**. Modelo de Gestión para la Optimización del Proceso de Conversión de la Fundición Chuquicamata. Tesis de Magister en Gestión y Dirección de Empresas. Santiago, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. 61p.
- [17] Cerón, S. **2019**. Desarrollo de Modelo de Costos de Operación de la Línea de Procesamiento Fundición y Refinería del Cobre para Evaluación Económica. Tesis de Ingeniero Civil de Minas. Santiago, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. 153p.
- [18] Fu, W.; Ram, R.; Etschmann, B.; Brugger, J.; Vaughan, J. **2020**. Selective Impurity Removal and Cu Upgrading of Copper Flotation Concentrate by a Spontaneously Oxidative H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Leaching Process. *Hydrometallurgy*. 195:105411.
- [19] Cai, Y.; Chen, X.; Ding, J.; Zhou, D. **2012**. Leaching Mechanism for Chalcopyrite in Hydrochloric Acid. *Hydrometallurgy*. 113-114: 109-118
- [20] Comisión Chilena del Cobre (COCHILCO). **2022**. Producción Chilena de Cobre. [Base de datos electrónica] <https://www.cochilco.cl:4040/boletin-web/pages/tabla16/buscar.jsf> [consulta 20 de Diciembre 2022]

- [21] Ibáñez, T.; Velasquez, L. **2013**. Lixiviación de la Calcopirita en Medios Clorurados. *Revista de Metalurgia*. 49(2):131-144.
- [22] Lu, J.; Dreisinger, D. **2013**. Solvent Extraction of Copper from Chloride Solution I: Extraction Isotherms. *Hydrometallurgy*. 137:13-17.
- [23] Lu, J.; Dreisinger, D. **2013**. Solvent Extraction of Copper from Chloride Solution II: Cuprous Oxidation by Oxygen Coupled with Simultaneous Cupric Solvent Extraction. *Hydrometallurgy*. 138:48-53.
- [24] Ruiz, M.; González, I.; [Rodríguez, V.; Padilla, R. **2021**. Solvent Extraction of Copper from Sulfate–Chloride Solutions Using LIX 84-IC and LIX 860-IC. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 42(1):1-8.
- [25] Winarko, R.; Dreisinger, D.; Miura A.; Tokoro, C.; Liu, W. **2020**. Kinetic Modelling of Chalcopyrite Leaching Assisted by Iodine in Ferric Sulfate Media. *Hydrometallurgy*. 197:105481
- [26] Granata, G.; Miura, A.; Liu, W.; Pagnanelli, F.; Tokoro, C. **2019**. Iodide-assisted Leaching of Chalcopyrite in acidic ferric sulfate media. *Hydrometallurgy*. 186:244-251.
- [27] Vargas, T.; Jaramillo, K.; Rojas, F.; Jumbo, P.; Herlitz, E.; Estay, H.; Kelm, U. **2021**. Chloride Leaching of Copper Sulfide Ores: Some Notes for Further Understanding its Thermodynamic and Kinetic Fundamentals En: HYDROPROCESS 2021. Chile.
- [28] Shakibania, S.; Mahmoudi, A.; Mokmeli, M.; Rashchi, F. **2020**. The Effect of Chloride Ions on Copper Solvent Extraction from Sulfate-Chloride Medium Using LIX 984N. *Minerals Engineering*. 156:106498.

- [29] Rodriguez, V. **2018**. Estudio del efecto del ion cloruro en la extracción de cobre con el extractante LIX 860N-IC utilizando agua de mar. Memoria de Ingeniero Civil Metalúrgico. Concepción. Universidad de Concepción, Facultad de Ingeniería. 66p.
- [30] Vera, G.; Kelly, G. **2021**. SX and EW in the Chloride Leaching Process. En: HYDROPROCESS 2021. Chking Ingeniería, Chile. 13p.
- [31] Alireza Mahmoudi, Sina Shakibania\*,Sadegh Rezaee, Mohammad Mokmeli. **2020**. Effect of the Chloride Content of Seawater on the Copper Solvent Extraction Using Acorga M5774 and LIX 984N Extractants. Separation and Purification Technology. 251:117394.
- [32] Zhu, Z.; Zhang, W.; Pranolo, Y.; Cheng, C.Y. **2012**. Separation and Recovery of Copper, Nickel, Cobalt and Zinc in Chloride Solutions by Synergistic Solvent Extraction. Hydrometallurgy. 127-128:1-7.
- [33] Cáceres, G. **2016**. Hidrometalurgia Avanzada. [en línea] [https://repositorio.unab.cl/xmlui/bitstream/handle/ria/2761/Caceres\\_German\\_Apuntes\\_curs\\_o\\_hidrometalurgia\\_avanzada.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://repositorio.unab.cl/xmlui/bitstream/handle/ria/2761/Caceres_German_Apuntes_curs_o_hidrometalurgia_avanzada.pdf?sequence=1&isAllowed=y) [consulta 20 de diciembre 2022]
- [34] Gahona C. **2011**. Extracción por Solvente de Cobre Mediante Líquido Iónico. Proyecto de Ingeniero Civil Químico. Valparaíso, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Facultad de Ingeniería. 188p.
- [35] Mađrzak-Litwa, I.; Borowiak-Resterna, A. **2019**. Solvent Extraction of Copper(II) from Chloride Solutions Using 1,1'-dialkyl-2,2'-bibenzimidazoles as Extractants. Physicochem. Probl. Miner. Process. 55(5):1165-1178

- [36] Yave, W.; Valenzuela F. 2002. Estudio de Recuperación de Iones de Cobre de aguas mineras utilizando Membranas Líquidas Emulsificadas MLE. *Acta Nova*. 2(1):36-46.
- [37] Barnard, K.R.; Kelly, N.J. **2017**. Effect of long term exposure of aliphatic ELIXORE 205 diluent to acidic and oxidising conditions on copper extraction. *Hydrometallurgy*. 169:362-371.
- [38] Werlinger, F. 2020. Síntesis y Evaluación de Compuestos del Tipo Imino-Fenol Aplicados en el Proceso de Extracción por Solvente para la Recuperación de Metales Divalentes en Medios Ácidos. Tesis de Doctorado en Química. Santiago, Pontificia Universidad Católica de Chile, Facultad de Química y de Farmacia. 148p.
- [39] Taifan, G.; Maravelias, C. **2020**. Integration of Graphical Approaches into Optimization-based Design of Multistage Liquid Extraction. *Computers & Chemical Engineering*. 143:107126.
- [40] Ravi, R. **2006**. A Rigorous Analysis of McCabe-Thiele Assumptions and Their Consequences: Critical Role of Parallel Enthalpy Lines. *Chemical Engineering Communications*. 93(1):55-68.
- [41] Berroeta, J. **1994**. Recuperación del Cobre Presente en los Polvos de Cottrell de la Fundición de Caletones, Mediante un Proceso Hidrometalúrgico Amoniacal. Memoria de Químico. Santiago. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas. 52p.
- [42] Kamio, E.; Matsumoto, M.; Valenzuela F.; Kazuo K. **2005**. Sorption Behavior of Ga(III) and In(III) Into a Microcapsule Containing Long-chain Alkylphosphonic Acid Monoester. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 44 (7):2266-2272.

- [43] Pradhan, N.; Nathsarma, K.; Rao, K.; Sukla, L.; Mishra, B.K. **2008**. Heap Bioleaching of Chalcopyrite: A Review. *Minerals Engineering*. 21(5):355-365.
- [44] Yañez. B; Jara, C; Pérez, F; Basualto, C; Montes-Atenas, G; Valenzuela, F. **2023**. Acid Oxidative Leaching of Copper Concentrate by Means of Fe(III) and Cu(II) in Chloride and Iodide Media. *Hydroprocess 2023, Proceedings Electronic*, noviembre **2023**.
- [45] Yañez. B; Montes-Atenas, G; Basualto, C; Valenzuela, F. **2024**. Química y Minería: Como Recuperar Cobre de un Concentrado de Flotación con Fe(III) en Medio Oxidante Iodurado y Clorurado. *XXXIV Jornada Chile de Química, Proceedings Electronic*, enero **2024**.
- [46] Debernardi, G.; Carlesi, C. **2011**. Chemical-Electrochemical Approaches to the Study Passivation of Chalcopyrite. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 34(1):10-
- [47] Manabe, M., **2012**. Method of leaching copper sulfide ore with the use of iodine. US Patent 8,163,063 B2.