

## Extracción de cobre desde soluciones clorhídricas con LIX 860N-IC y LIX 84-IC(\*)

Carlos María Navarro\*, María Cristina Ruiz\*\*

- Resumen** En este trabajo se discute el estudio de la extracción de cobre desde soluciones clorhídricas con dos hidroxioximas: 5-nonilsalicilaldoxima (LIX 860N-IC), y 2-hidroxi-5-nonilacetofenona oxima (LIX 84-IC). Los resultados indicaron que al aumentar la acidez o aumentar la concentración de cloruro en la fase acuosa se produce una significativa disminución en la extracción de cobre y hierro con ambas hidroxioximas. Este efecto del ión cloruro se explica por la formación de varios cloro complejos de Cu(II) y Fe(III) en la solución acuosa. El efecto del pH y la concentración total de cloruro en la extracción de cloruro sugiere que el LIX 860N-IC, y en menor grado el LIX 84-IC extraen pequeñas cantidades del catión monovalente,  $\text{CuCl}^+$ . Se determinó también que un aumento en la concentración de cloruro en la solución acuosa produce una leve disminución en la velocidad de extracción del cobre con ambas hidroxioximas.
- Palabras clave** Cobre. Extracción con solventes. Soluciones clorhídricas. Hidroxioximas. LIX 860N-IC. LIX 84-IC.

### Solvent extraction of copper from chloride solutions with LIX 860N-IC and LIX 84-IC

- Abstract** In this work, the extraction of copper from chloride solutions with two hydroxyoximes: 5-nonilsalicylaldehyde oxime (LIX 860N-IC) and 2-hydroxy-5-nonylacetylphenone oxime (LIX 84-IC) is discussed. The results showed that an increase in the acidity and an increase in the total concentration of chloride ions in the aqueous phase decreased significantly the extraction of copper as well as the extraction of iron for both extractants. This effect of the chloride ions can be explained by the formation of a series of chloro complexes of Cu(II) and Fe(III) in the aqueous phase. The effect of initial pH and total chloride concentration on the extraction of chloride by the organic phase suggests that LIX 860N-IC, and to a lesser extent LIX 84-IC, extract small amounts of the cationic complex,  $\text{CuCl}^+$ . An increase in the concentration of chloride ions also produced a small decrease in the rate of copper extraction with both hydroxyoximes.
- Keywords** Copper. Solvent extraction. Chloride solutions. Hydroxyoximes. LIX 860N-IC. LIX 84-IC.

## 1. INTRODUCCIÓN

La mayor parte de la producción de cobre primario mundial proviene de minerales sulfurados que son tratados tradicionalmente por procesos pirometalúrgicos. Estos procesos, inevitablemente, generan contaminación ambiental con  $\text{SO}_2$  con la previsible degradación del medio ambiente.

Una alternativa, que se perfila como atractiva para el tratamiento de menas sulfuradas, es aquella basada en una lixiviación en soluciones clorhídricas, seguida de una purificación por extracción por

solventes para finalizar con una etapa de electrólisis. Esta alternativa podría tener significativas ventajas frente a los procesos pirometalúrgicos<sup>[1 y 2]</sup>.

La extracción de cobre desde soluciones sulfúricas mediante hidroxioximas se ha estudiado ampliamente y el proceso se utiliza en forma industrial desde principios de los años 70. El mecanismo de extracción por estos reactivos responde, básicamente, a un intercambio de cationes a través de un enlace del cobre con el grupo hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) de la oxima. Además, estos reactivos contienen grupos donantes de electrones que son los

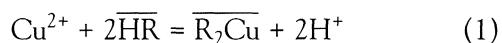
(\*) Trabajo recibido el día 5 de septiembre de 2.000 y aceptado, en su forma final, el día 10 de septiembre de 2.001.

(\*) Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Jujuy, Gorriti 237, San Salvador de Jujuy, Argentina.

(\*\*) Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Concepción, Casilla 53-C, Concepción, Chile.

responsables de la formación de compuestos quelatos entre el cobre y la oxima.

La reacción de extracción del cobre con hidroxioximas puede representarse por<sup>[3-5]</sup>:



donde  $\overline{\text{HR}}$  es el reactivo orgánico y  $\overline{\text{R}_2\text{Cu}}$  el complejo extraído.

La expresión de la constante de equilibrio para esta reacción, considerando constantes las actividades de las especies tanto en la fase orgánica como en la fase acuosa, es como sigue:

$$K = \frac{[\overline{\text{R}_2\text{Cu}}][\text{H}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}][\overline{\text{HR}}]^2} \quad (2)$$

Por otra parte, la extracción de cobre con hidroxioximas desde soluciones clorhídricas ha sido poco investigada. Szymanowski<sup>[6]</sup> hizo una revisión sobre el tema. Para el caso en que las soluciones de lixiviación contienen iones cloruro la extracción de metales se complica, debido a que la mayor parte de los metales de transición son capaces de formar complejos con el ión cloruro. Para el caso del Cu(II) se tienen cinco especies cúpricas en la fase acuosa,  $\text{CuCl}_j^{(2-j)+}$ , donde  $j = 0 - 4$ . Algo similar ocurre con el Fe(III) que también forma una serie de complejos hasta con 4 iones cloruro. La formación de estos complejos puede afectar la extracción de cobre con hidroxioximas de dos maneras: por reducción de la concentración de la especie catiónica divalente  $\text{Cu}^{2+}$  y por la posibilidad de extracción del complejo catiónico monovalente,  $\text{CuCl}^+$ , o incluso del complejo neutro  $\text{CuCl}_2$ <sup>[7-10]</sup>.

Ruiz<sup>[11]</sup> estudió la extracción de Cu(II) desde soluciones clorhídricas con los reactivos LIX 64, LIX 64N y Kelex 100. Sus resultados indicaron que la extracción de cobre desde soluciones clorhídricas es mayor que desde soluciones sulfúricas y que un aumento en la concentración de iones cloruro favorece la extracción del metal, especialmente en el caso de LIX 64. Por otro lado, Carpenter *et al.*<sup>[7]</sup>, que utilizaron varios reactivos de la serie LIX (63, 64N, 65N, 70, 71 y 73) y Kelex 100, concluyeron que la extracción de cobre desde soluciones clorhídricas se producía a un pH menor que desde soluciones sulfúricas, a extracciones similares. Además estos extractantes, con la excepción del LIX 63, no transferían cloruro a la fase orgánica. Cagnet *et al.*<sup>[12]</sup> confirmaron que la extracción de cobre con LIX 64N era mayor desde soluciones

clorhídricas que desde soluciones sulfúricas de igual pH, mientras que Christie *et al.*<sup>[8]</sup> postularon que la extracción de iones cloruros por el LIX 63 y en menor grado por el LIX 64N (que contiene LIX 63 como un componente menor) se debía a la extracción del complejo neutro  $\text{CuCl}_2$ , la cual ocurría especialmente a pH muy ácido.

Posteriormente Sato *et al.*<sup>[9]</sup> estudiaron los complejos formados en la extracción de cobre desde soluciones de ácido clorhídrico con 5,8-dietil-7-hidroxixi-6-dodecanona oxima (componente activo del LIX 63) y concluyeron que las especies formadas en la fase orgánica variaban con el pH de la fase acuosa. Para la extracción desde soluciones acuosas conteniendo más de 1 mol/l de HCl, se encontró que los iones Cu(II) se extraían según la siguiente reacción:



mientras que, a pH mayor, el Cu(II) se extraía, predominantemente, a través de la reacción de intercambio catiónico (Ec. (1)).

Finalmente Zhou *et al.*<sup>[10]</sup> determinaron experimentalmente la influencia de la concentración de cloruro en la cinética de extracción de Cu(II) por LIX 65N HS diluido en Escaid 100 y encontraron que la velocidad de extracción era máxima a un nivel intermedio de concentración de cloruro. Este fenómeno fue explicado usando un mecanismo interfacial en el cual la etapa controlante era la formación del complejo  $\text{CuR}_2$  y suponiendo que ambos iones,  $\text{CuCl}^+$  y  $\text{Cu}^{2+}$ , eran parte del proceso de extracción.

El objetivo de la presente investigación fue estudiar la extracción de Cu(II) desde soluciones de cloruro cúprico y soluciones de cloruro cúprico-cloruro férrico, con concentraciones variables de cloruro de sodio, mediante dos hidroxioximas:

- LIX 860N-IC (cuyo componente activo es la 5-nonilsalicilaldoxima)
- LIX 84-IC (cuyo componente activo es la 2-hidroxi-5-nonilacetofenona oxima)

Estos extractantes son utilizados en numerosas plantas para la extracción de cobre desde soluciones de lixiviación de menas con ácido sulfúrico.

Se estudió cómo afectan el equilibrio de extracción del cobre las siguientes variables: concentración del ión cloruro en la fase acuosa, presencia de ión férrico, pH inicial y tipo de extractante. Se determinó además la cantidad de

cloruro extraído por el orgánico en las diferentes condiciones y la extracción de hierro en los casos pertinentes. También se estudió el efecto de la concentración de cloruro en la velocidad de extracción del cobre.

## 2. MATERIALES Y EQUIPO

Los reactivos LIX 860N-IC y LIX 84-IC fueron suministrados por Henkel Chile y se utilizaron sin ningún tratamiento previo. El diluyente utilizado en todos los casos fue Escaid 103, suministrado por Esso Chile Petrolera Ltda, con las siguientes especificaciones: gravedad específica, 0,805 (15 °C); punto de ebullición, 211-245 °C; punto de inflamación, 78 °C; contenido de aromáticos, 12 %. Las soluciones orgánicas se prepararon mezclando volúmenes apropiados de la correspondiente oxima en el diluyente.

Las soluciones acuosas  $\text{CuCl}_2\text{-NaCl-HCl}$  y  $\text{CuCl}_2\text{-FeCl}_3\text{-NaCl-HCl}$  se prepararon usando reactivos de grado analítico (Merck).

El equipo utilizado en el estudio del equilibrio de extracción consistió de una serie de recipientes de vidrio, cada uno con un sistema de agitación mecánica e inmersos en un baño de agua a temperatura constante de 25 °C.

Para las pruebas de determinación del índice de cinética de extracción,  $\text{CE}_{30}$ , se utilizó un equipo estándar recomendado por el fabricante de los extractantes que consistía en un recipiente de vidrio con forma de paralelepípedo de  $8,9 \times 8,9$  cm de base y 15,4 cm de altura, con agitación mecánica a 1.750 rpm, con un impulsor de 4,45 cm de diámetro con 6 ranuras radiales en su parte inferior de 0,32 cm de profundidad y 0,32 cm de ancho.

Los análisis de cobre y hierro se realizaron mediante volumetría redox para contenidos superiores a 0,25 g/l y espectrofotometría de absorción atómica para contenidos inferiores. Para los análisis de cloruro se utilizó el método de Volhard. Este método consistió en precipitar el cloruro por adición de un exceso conocido de  $\text{AgNO}_3$ , remoción o inactivación del precipitado y titulación del exceso de  $\text{AgNO}_3$  con soluciones estándar de  $\text{KSCN}$ .

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Efecto de la concentración de cloruro en la carga máxima de los extractantes

En primer lugar se determinó la carga máxima de cobre para soluciones orgánicas con distintas concentraciones de LIX 860N-IC y LIX 84-IC. Como

fases acuosas se usaron soluciones con 0,11 mol/l de  $\text{Cu}^{2+}$ , pH 2,0 y concentraciones variables de NaCl. La metodología consistió en contactar repetidamente la fase orgánica con un volumen igual de la fase acuosa fresca en un embudo de decantación hasta que no ocurriera transferencia de cobre desde la fase acuosa a la orgánica. Los resultados para ambos extractantes se muestran en la figura 1. La concentración de  $\text{Cl}^-$  indicada en la figura corresponde a la concentración total de cloruro proveniente de  $\text{CuCl}_2$ , NaCl y HCl presentes en la solución acuosa. De los resultados mostrados, se puede concluir que la concentración de cloruro no afecta la capacidad de carga de ninguno de los dos extractantes. Los valores de las pendientes de la figura 1 dieron una capacidad de carga máxima de 0,80 y 0,70 g/l de Cu por 1% v/v para el LIX 860N-IC y el LIX 84-IC, respectivamente. Estos valores están dentro del rango dado por los fabricantes de estos reactivos para extracción de cobre desde soluciones sulfúricas.

### 3.2. Pruebas de extracción desde soluciones de $\text{CuCl}_2\text{-NaCl-HCl}$ .

Se contactaron soluciones orgánicas de LIX 860N-IC y LIX 84-IC al 20 % v/v con soluciones acuosas que contenían 0,11 mol/l de  $\text{Cu}^{2+}$ , cantidades variables de NaCl y varios pH, regulados con HCl. En todos los casos se usaron 100 cc de cada fase y el mezclado se realizó a 800 rpm durante 15

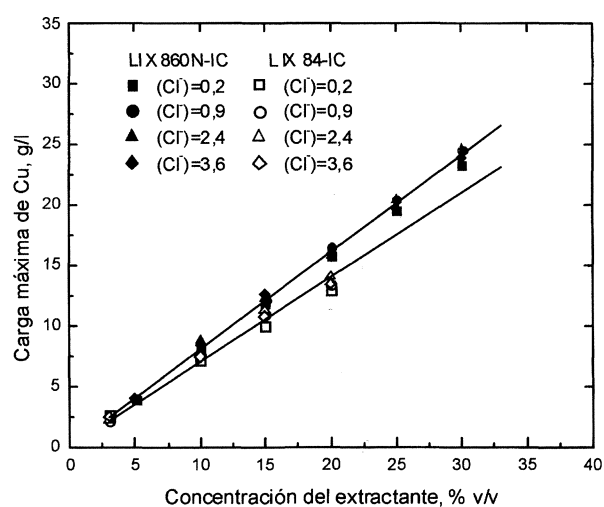
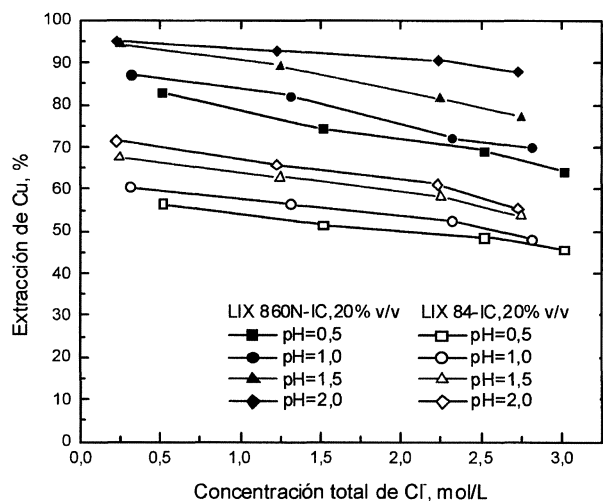


Figura 1. Carga máxima de cobre para LIX 860N-IC y LIX 84-IC en Escaid 103 desde soluciones clorhídricas.

Figure 1. Maximum copper loading for LIX 860N-IC and LIX 84-IC in Escaid 103 from chloride solutions.

min. Terminado el período de contacto las fases se vaciaron en embudos de decantación y se dejaron separar durante 10 min. Posteriormente se tomaron dos muestras de la fase orgánica: la primera, se descargó del cobre mediante contacto con una solución de 160 g/l de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y, la segunda, se lavó repetidas veces con una solución de HNO<sub>3</sub> al 1% para descargar el cloruro extraído. Las soluciones acuosas obtenidas se analizaron por cobre y cloruro respectivamente.

Las extracciones de cobre obtenidas tanto para el LIX 860N-IC como para el LIX 84-IC se muestran en la figura 2. Lo primero que se puede apreciar en esta figura es la marcada diferencia en la fuerza extractiva de ambas hidroxioximas en este medio, siendo las extracciones con LIX 860N-IC, siempre, mucho mayores que las extracciones con LIX 84-IC. Es conocido que las salicilaldoximas son extractantes más fuertes que las cetoximas<sup>[4]</sup>. Específicamente, para la extracción de Cu(II) con 5-nonilsalicilaldoxima, Tanaka<sup>[13]</sup> determinó un valor de la constante de equilibrio de extracción de 58,5, mientras que para la 2-hidroxi-5-nonilacetofenona oxima los valores de la constante de equilibrio informados en la literatura varían entre 1,1 a 19 según el diluyente usado en la fase orgánica y el medio acuoso de extracción<sup>[3, 14 y 15]</sup>.

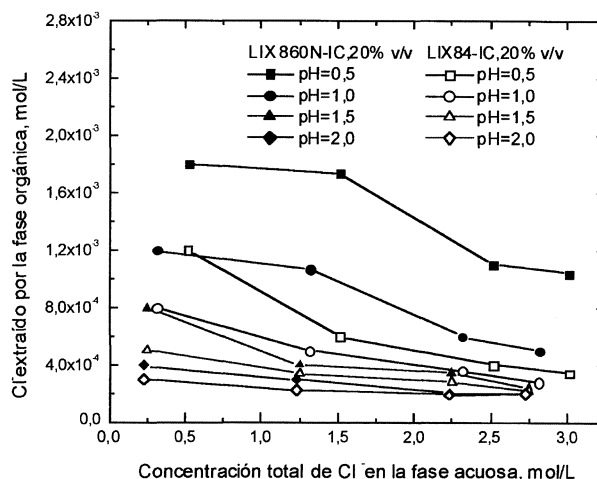


**Figura 2.** Efecto del pH inicial y la concentración de cloruro en la extracción de cobre desde soluciones de CuCl<sub>2</sub>-NaCl-HCl con LIX 860N-IC y LIX 84-IC en Escaid 103. Fase acuosa: 0,11 mol/l de Cu<sup>2+</sup>. Temperatura: 25 °C. Tiempo de equilibrado: 15 min.

Figure 2. Effect of initial pH and total chloride concentration on the copper extraction from CuCl<sub>2</sub>-NaCl-HCl solutions with LIX 860N-IC and LIX 84-IC in Escaid 103. Aqueous phase: 0.11 mol/l of Cu<sup>2+</sup>. Temperature: 25 °C. Equilibration time: 15 min.

Respecto a la influencia de las variables estudiadas, se puede observar que el pH inicial y la concentración de ión cloruro en la fase acuosa afectan el equilibrio de extracción de LIX 860N-IC y LIX 84-IC. El efecto es el mismo con ambos extractantes; se observa una disminución de la extracción de cobre a medida que aumenta la acidez o la concentración de cloruro en la fase acuosa. Debido a que la concentración de H<sup>+</sup> aparece, explícitamente, en la expresión de la constante de equilibrio de la reacción de extracción, (Ec. (2)), el efecto del pH no merece mayor comentario. En cuanto al efecto del ión cloruro, éste puede atribuirse a la disminución en la concentración de ión cúprico libre en la solución acuosa debido a la formación de los complejos mencionados entre los iones cúpricos y el ión cloruro.

La figura 3 muestra la cantidad de Cl<sup>-</sup> que extraen ambos extractantes para distintos pH y distintas concentraciones totales de cloruro en la fase acuosa. Se puede observar que, en todas las condiciones, el LIX 860N-IC extrae más cloruro que el LIX 84-IC. Además, para ambos extractantes, la extracción de cloruro disminuye al subir el pH y al aumentar la concentración total de cloruro en la fase acuosa. Estos resultados no son consistentes con una extracción, puramente física, de cloruro por la fase orgánica. En efecto, si el arrastre de



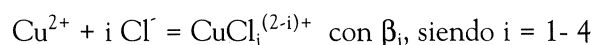
**Figura 3.** Efecto del pH inicial y la concentración total de cloruro sobre la extracción de cloruro desde soluciones de CuCl<sub>2</sub>-NaCl-HCl con LIX 860N-IC y LIX 84-IC en Escaid 103. Fase acuosa: 0,11 mol/l de Cu<sup>2+</sup>. Temperatura: 25 °C. Tiempo de equilibrado: 15 min.

Figure 3. Effect of initial pH and total chloride concentration on chloride extraction from CuCl<sub>2</sub>-NaCl-HCl solutions with LIX 860N-IC and LIX 84-IC in Escaid 103. Aqueous phase: 0.11 mol/l of Cu<sup>2+</sup>. Temperature: 25 °C. Equilibration time: 15 min.

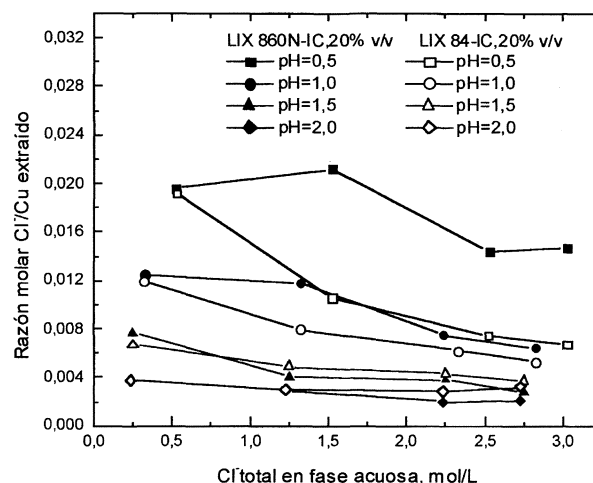
cloruro se debiera exclusivamente a arrastre físico, la concentración de cloruro en la fase orgánica debería aumentar al aumentar la concentración total de cloruro en la fase acuosa, puesto que se arrastrarían microgotas cada vez más ricas en ión cloruro. Además, no hay razón para que el arrastre físico sea afectado por el pH de la solución acuosa. Por lo tanto, el comportamiento del ión cloruro en la fase orgánica mostrado en la figura 3 debe ser el resultado principalmente de un proceso químico, es decir co-extracción de un complejo de cobre con ión cloruro. El complejo extraído es, probablemente,  $\text{CuCl}^+$  porque es el único complejo catiónico presente en el sistema y, además, su extracción explica la dependencia observada entre la extracción de cloruro y la composición de la fase acuosa. Como se muestra más adelante, la concentración de  $\text{CuCl}^+$  en la solución acuosa es máxima a niveles bajos de cloruro total, disminuyendo a medida que la concentración de  $\text{Cl}^-$  aumenta y se hacen más estables los complejos superiores de cloruro. Por el contrario, la concentración de todos los demás complejos de Cu(II) con ión cloruro, aumenta con un aumento en la concentración de cloruro dentro del rango considerado. Por otro lado, el efecto del pH inicial en la extracción de cloruro por la fase orgánica se debería a que la extracción de  $\text{CuCl}^+$  compite con la extracción del  $\text{Cu}^{2+}$  y, por lo tanto, se hace más significativa a pH bajo, condición que es más desfavorable para la extracción de  $\text{Cu}^{2+}$ .

Adicionalmente, en la figura 4 se muestra la razón molar  $\text{Cl}^-/\text{Cu}$  extraída por los dos extractantes. Se puede ver en esta figura que, aún cuando todo el cloruro extraído por la fase orgánica correspondiera a extracción de  $\text{CuCl}^+$  (es decir, suponiendo que no hubiera arrastre físico), la extracción de este complejo por el LIX 860N-IC al 20% v/v, desde las soluciones más ácidas usadas (pH inicial 0,5), sólo sería el 2,1 % del cobre total extraído.

Para verificar el comportamiento de los complejos de Cu(II) con ión cloruro en la solución acuosa se calcularon las concentraciones de equilibrio de las distintas especies involucradas, considerando la reacción general de formación siguiente:



y donde  $\beta_i$  es la constante de formación de los distintos clorocomplejos. Las constantes de formación de los clorocomplejos utilizadas<sup>[16-26]</sup> se muestran en la tabla I. Para las constantes de formación  $\beta_1$  y  $\beta_2$  se ajustaron funciones a los datos de la tabla I para estimar valores a fuerzas iónicas interme-



**Figura 4.** Efecto del pH inicial y la concentración total de cloruro sobre la razón molar  $\text{Cl}^-/\text{Cu}$  extraído desde soluciones de  $\text{CuCl}_2\text{-NaCl-HCl}$  con LIX 860N-IC y LIX 84-IC en Escaid 103. Fase acuosa: 0,11 mol/l de  $\text{Cu}^{2+}$ . Temperatura 25 °C. Tiempo de equilibrado: 15 min.

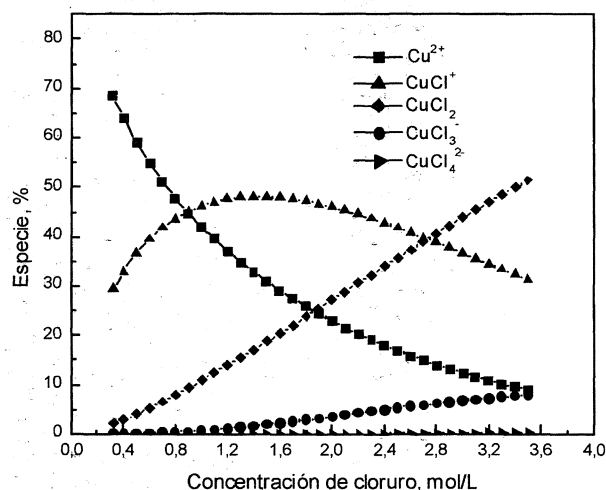
Figura 4. Effect of the initial pH and total chloride concentration on the molar ratio  $\text{Cl}^-/\text{Cu}$  extracted from  $\text{CuCl}_2\text{-NaCl-HCl}$  solutions with LIX 860N-IC and LIX 84-IC in Escaid 103. Aqueous phase: 0.11 mol/l of  $\text{Cu}^{2+}$ . Temperature: 25 °C. Equilibration time: 15 min.

**Tabla I.** Valores seleccionados de las constantes de formación de los complejos de Cu(II) con iones cloruro

Table I. Selected values of the constant of formation of the complex between Cu(II) and chloride ions

Fuerza iónica, M	$\beta_1$	Ref.	$\beta_2$	Ref.
0	4,36	16	1,44	24
0,05	2,3	17	–	
1,0	2,09-1,3	18 y 19	0,30	19
2,0	1,22	20	–	
3,0	1,03	21	0,30-0,40	21 y 25
5,0	1,43-1,5	22 y 23	1,03-0,63	22 y 23
	$\beta_3$		$\beta_4$	
5,0	0,024	26	2,4E-4	26

dias. Las constantes de formación  $\beta_3$  y  $\beta_4$  se consideraron independientes de la fuerza iónica por no disponerse de datos a varias fuerzas iónicas. En todo caso, debido a sus pequeños valores,  $\beta_3$  y  $\beta_4$  no afectan significativamente el equilibrio global en el sistema. La figura 5 muestra los porcentajes de cada especie presente, en función de la concentración de cloruro para soluciones acuosas



**Figura 5.** Distribución de cloro-complejos de Cu(II) en función de la concentración de ion cloruro, para una solución acuosa que contiene 0,11 mol/l de Cu<sup>2+</sup>, pH 1 y cantidades variables de cloruro.

Figure 5. Distribution of chloro complexes of Cu(II) as a function of total chloride concentration, for an aqueous solution containing 0.11 mol/l of Cu<sup>2+</sup>, pH 1 and variable amounts of chloride.

conteniendo 0,11 mol/l de Cu<sup>2+</sup>. Aunque esta figura corresponde al equilibrio en la solución acuosa antes del proceso de extracción, ilustra claramente cómo aumenta la concentración de CuCl<sup>+</sup>, inicialmente, con un aumento en la concentración total de cloruro, para luego disminuir a concentraciones de cloruro mayores. Este resultado está en completo acuerdo con los resultados experimentales.

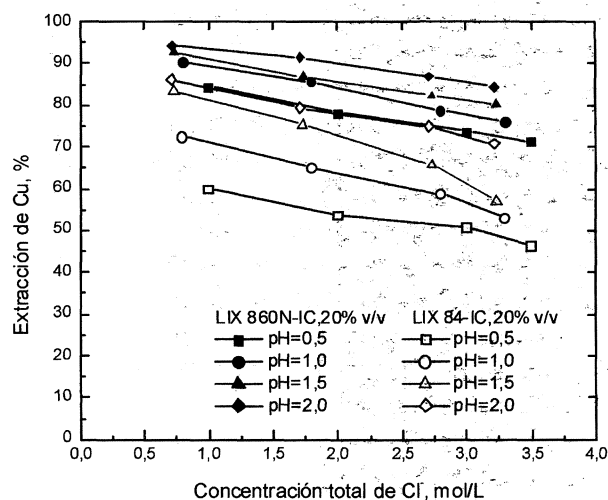
### 3.3. Pruebas de extracción desde soluciones de CuCl<sub>2</sub>-FeCl<sub>3</sub>-NaCl-HCl

En estas pruebas se utilizaron también soluciones orgánicas con 20 % v/v de LIX 860N-IC o LIX 84-IC, pero las fases acuosas en este caso contenían 0,11 mol/l de Cu<sup>2+</sup>, 0,16 mol/l de Fe<sup>3+</sup> y cantidades variables de NaCl. El pH inicial de la fase acuosa se reguló añadiendo también ácido clorhídrico. El procedimiento experimental fue el mismo que para las pruebas descritas anteriormente, sólo que, en este caso, se determinó la extracción de cobre, hierro y cloruro.

El efecto del pH y la concentración total de cloruro en la extracción de cobre desde estas soluciones con LIX 860N-IC y LIX 84-IC se ilustra en la figura 6. En este caso, la concentración total de cloruro incluye aquel proveniente de CuCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, NaCl y HCl.

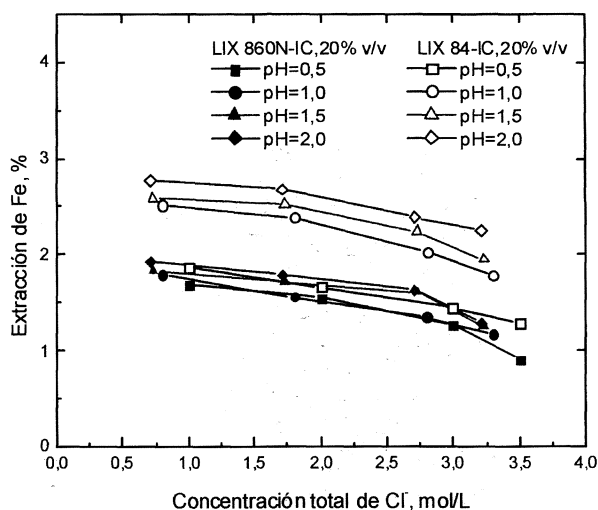
Se puede observar en la figura 6 que el efecto del pH inicial y la concentración de cloruro en la extracción de cobre es el mismo que en el caso anterior. Sin embargo, la extracción de cobre desde soluciones conteniendo hierro es mayor que la obtenida desde soluciones conteniendo sólo cobre. La diferencia es pequeña en el caso de LIX 860N-IC y más acentuada en el caso de LIX 84-IC. Este resultado se explica por la mayor estabilidad de los complejos de ión férrico con cloruro en comparación con los complejos de ión cúprico con cloruro<sup>[24]</sup>, lo cual hace disminuir la concentración de los complejos de cobre en la solución, dejando una fracción mayor de Cu<sup>2+</sup> libre.

El efecto del pH y la concentración total de cloruro en la extracción de hierro desde soluciones de CuCl<sub>2</sub>-NaCl-HCl con LIX 860N-IC y LIX 84-IC se ilustra en la figura 7. Se puede apreciar que la concentración de cloruro también afecta el equilibrio de extracción de hierro con ambos extractantes. Al igual que en el caso del cobre, este efecto se puede atribuir a la formación de complejos entre el ión férrico y el cloruro. Además, en todas las condiciones experimentales ensayadas el LIX 860N-IC extrae menos hierro que el LIX 84-IC, teniendo, por tanto, una mayor selectividad en la extracción del cobre.



**Figura 6.** Efecto del pH inicial y la concentración total de cloruro sobre la extracción de cobre desde soluciones de CuCl<sub>2</sub>-FeCl<sub>3</sub>-NaCl-HCl con LIX 860N-IC y LIX 84-IC en Escald 103. Fase acuosa: 0,11 mol/l de Cu<sup>2+</sup> y 0,16 mol/l de Fe<sup>3+</sup>. Temperatura: 25 °C. Tiempo de equilibrado: 15 min.

Figure 6. Effect of initial pH and total chloride concentration on the extraction of copper from CuCl<sub>2</sub>-FeCl<sub>3</sub>-NaCl-HCl solutions with LIX 860N-IC and LIX 84-IC in Escald 103. Aqueous phase: 0.11 mol/l of Cu<sup>2+</sup> and 0.16 mol/l of Fe<sup>3+</sup>. Temperature: 25 °C. Equilibration time: 15 min.



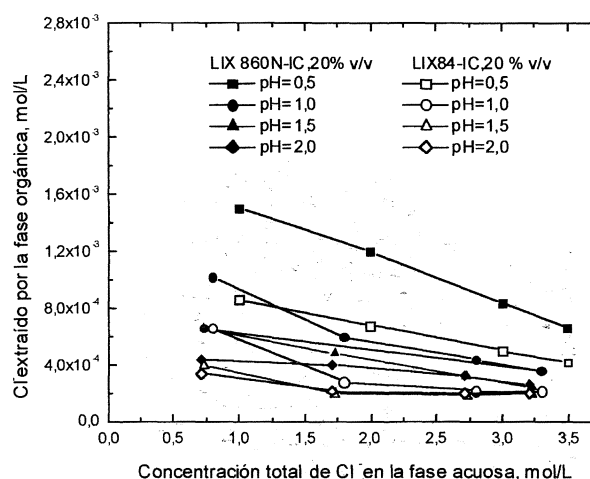
**Figura 7.** Efecto del pH inicial y la concentración de cloruro en la extracción de hierro desde soluciones de  $\text{CuCl}_2\text{-FeCl}_3\text{-NaCl-HCl}$  con LIX 860N-IC y LIX 84-IC en Escaid 103. Fase acuosa: 0,11 mol/l de  $\text{Cu}^{2+}$  y 0,16 mol/l de  $\text{Fe}^{3+}$ . Temperatura: 25 °C. Tiempo de equilibrado: 15 min.

Figure 7. Effect of initial pH and total chloride concentration on iron extraction from  $\text{CuCl}_2\text{-FeCl}_3\text{-NaCl-HCl}$  solutions with LIX 860N-IC and LIX 84-IC in Escaid 103. Aqueous phase: 0.11 mol/l of  $\text{Cu}^{2+}$  and 0.16 mol/l of  $\text{Fe}^{3+}$ . Temperature: 25 °C. Equilibration time: 15 min.

El efecto del pH y la concentración total de cloruro en la extracción de cloruro desde soluciones de  $\text{CuCl}_2\text{-FeCl}_3\text{-NaCl-HCl}$  con LIX 860N-IC y LIX 84-IC se ilustra en la figura 8. Nuevamente, se puede apreciar en esta figura que, a mayor concentración de cloruro y mayor pH, disminuye la extracción de cloruro con ambos extractantes. Sin embargo, los niveles de extracción del ión cloruro en este caso son menores que los obtenidos con soluciones acuosas sin hierro. Esto puede atribuirse al mayor grado de extracción del cobre y a la competencia adicional que representa la extracción de hierro en este sistema, que inhiben la extracción del catión complejo,  $\text{CuCl}^+$ .

### 3.4. Efecto del tiempo en la extracción de cobre desde soluciones de $\text{CuCl}_2\text{-FeCl}_3\text{-NaCl-HCl}$

Además del equilibrio, la velocidad con que la reacción de extracción alcanza el equilibrio es una consideración importante en la aplicación práctica de la extracción con solventes desde soluciones clorhídricas mediante hidroxioximas. Los ensayos de extracción se realizaron según un procedimiento estándar que se utiliza para control de calidad



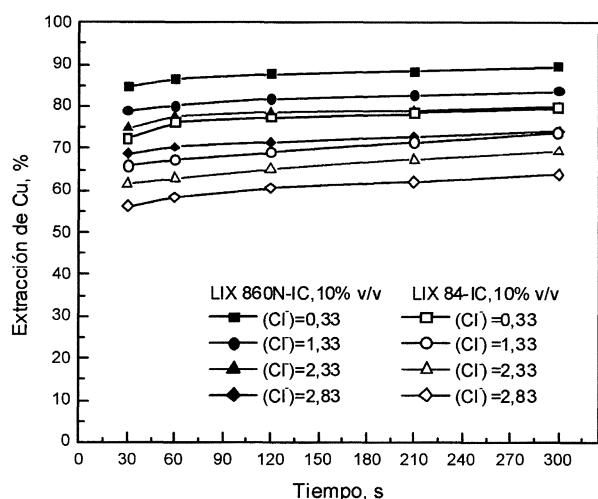
**Figura 8.** Efecto del pH inicial y la concentración de total de cloruro sobre la extracción de cloruro desde soluciones de  $\text{CuCl}_2\text{-FeCl}_3\text{-NaCl-HCl}$  con LIX 860N-IC y LIX 84-IC en Escaid 103. Fase acuosa: 0,11 mol/l de  $\text{Cu}^{2+}$  y 0,16 mol/l de  $\text{Fe}^{3+}$ . Temperatura: 25 °C. Tiempo de equilibrado: 15 min.

Figure 8. Effect of initial pH and total chloride concentration on chloride extraction from  $\text{CuCl}_2\text{-FeCl}_3\text{-NaCl-HCl}$  solutions with LIX 860N-IC and LIX 84-IC in Escaid 103. Aqueous phase: 0.11 mol/l of  $\text{Cu}^{2+}$  and 0.16 mol/l of  $\text{Fe}^{3+}$ . Temperature: 25 °C. Equilibration time: 15 min.

de los extractantes. Como fase orgánica se usaron soluciones con 10 % v/v de LIX 860N-IC o LIX 84-IC en Escaid 103. La fase acuosa contenía 0,094 mol/l de  $\text{Cu}^{2+}$  (6 g/l), 0,054 mol/l de  $\text{Fe}^{3+}$  (3 g/l), pH 2 y cantidades variables de NaCl para tener concentraciones totales de cloruro en el rango 0,33 a 2,83 mol/l. Se mezclaron 350 cc de orgánico y 350 cc de acuoso a 1.750 rpm. Se sacaron muestras de la dispersión a intervalos, de 30 hasta 300 s, para determinar el grado de extracción de cobre alcanzado en función del tiempo. Los resultados obtenidos se ilustran en la figura 9, donde se puede observar que la extracción del cobre es bastante rápida con ambos extractantes y para todas las concentraciones de cloruro ensayadas.

Debido a que el equilibrio de extracción depende del tipo de extractante y de la concentración de cloruro en la fase acuosa, no resulta fácil comparar, directamente en esta figura, el grado de aproximación al equilibrio alcanzado por cada extractante a tiempos cortos de agitación. Por consiguiente, se calculó un índice de cinética de extracción,  $\text{CE}_{30}$ , que es muy utilizado para comparar datos de este tipo, el cual se define como:

$$\text{CE}_{30}(\%) = \frac{\text{Extr}_{30}}{\text{Extr}_{300}} \times 100 \quad (4)$$



**Figura 9.** Influencia del tiempo de agitación sobre la extracción de cobre desde soluciones de  $\text{CuCl}_2\text{-FeCl}_3\text{-NaCl-HCl}$  para LIX 860N-IC y LIX 84-IC en Escaid 103. Fase acuosa: 0,094 mol/l de  $\text{Cu}^{2+}$ , 0,054 mol/l de  $\text{Fe}^{3+}$  y pH 2,0. Temperatura: 25 °C.

*Figure 9. Influence of agitation time on copper extraction from  $\text{CuCl}_2\text{-FeCl}_3\text{-NaCl-HCl}$  solutions with LIX 860N-IC and LIX 84-IC in Escaid 103. Aqueous phase: 0.094 mol/l of  $\text{Cu}^{2+}$ , 0.054 mol/l of  $\text{Fe}^{3+}$  and pH 2.0. Temperature: 25 °C.*

donde  $\text{Extr}_{30}$  = Extracción de cobre a los 30 s de agitación y  $\text{Extr}_{300}$  = Extracción de cobre a los 300 s de agitación.

Los valores de  $\text{CE}_{30}$  calculados de los datos de la figura 9 se muestran en la tabla II. Los resultados muestran que, en todos los casos, la extracción del LIX 860N-IC es algo más rápida que la extracción del LIX 84-IC. Además, para ambos extractantes

**Tabla II.** Valores del índice cinético,  $\text{CE}_{30}$ , para extracción de cobre desde soluciones de  $\text{CuCl}_2\text{-FeCl}_3\text{-NaCl-HCl}$  con LIX 860N-IC y LIX 84-IC en Escaid. Fase acuosa: 0,092 mol/l de  $\text{Cu}^{2+}$ , 0,054 mol/l de  $\text{Fe}^{3+}$  y pH 2,0. Temperatura: 25 °C

*Table II. Values of the kinetic index,  $\text{CE}_{30}$ , for copper extraction from  $\text{CuCl}_2\text{-FeCl}_3\text{-NaCl-HCl}$  solutions with LIX 860N-IC and LIX 84-IC in Escaid. Aqueous phase: 0.092 mol/l of  $\text{Cu}^{2+}$ , 0.054 mol/l of  $\text{Fe}^{3+}$  and pH 2.0. Temperature: 25 °C*

Concentración total de cloruro, mol/L	$\text{CE}_{30}$ (%)	
	LIX 860N-IC	LIX 84-IC
0,33	94,4	90,7
1,33	94,2	89,2
2,33	93,7	88,5
2,83	92,7	88,1

se observa una leve disminución del índice  $\text{CE}_{30}$ , a mayor concentración de cloruro en la fase acuosa. Este resultado difiere de lo determinado por Ritcey *et al.*<sup>[27]</sup> que encontraron que la velocidad de extracción del cobre con hydroxioximas aumenta al aumentar la concentración de cloruro en la fase acuosa.

#### 4. CONCLUSIONES

Los ensayos de carga máxima mostraron que, la capacidad de extracción de ambos extractantes no varía al modificarse la concentración de cloruro en la fase acuosa y que los valores están dentro del rango dado por los fabricantes para la extracción de cobre desde soluciones sulfúricas.

El comportamiento del LIX 860N-IC y del LIX 84-IC en la extracción de cobre desde soluciones que contienen cloruro es similar. Para los dos extractantes el porcentaje de extracción del cobre disminuye significativamente a medida que aumenta la concentración de iones cloruro en la solución acuosa y disminuye el pH.

Los resultados de la extracción de cloruro en la fase orgánica mostraron que la extracción disminuye al aumentar la concentración de cloruro en la fase acuosa y también disminuye al aumentar el pH inicial de la fase acuosa. Estos resultados sugieren la co-extracción de  $\text{CuCl}^+$  por los extractantes, especialmente, a pH más ácido.

Ambos extractantes co-extraen pequeñas cantidades de ión férrico, siendo la selectividad Cu/Fe mayor para el LIX 860N-IC.

Las pruebas del efecto del tiempo en la extracción de cobre mostraron que, para ambos extractantes, el índice de cinética,  $\text{CE}_{30}$ , disminuye levemente al aumentar la concentración de ión cloruro en la fase acuosa.

#### Agradecimientos

Se agradece al Departamento de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad de Concepción y a CONICYT (proyecto FONDECYT N° 1950783) la financiación para realizar el presente trabajo.

#### REFERENCIAS

- [1] K.J. CATHRO, *Proc. Australas. Inst. Min. Metall.* 252 (1974) 1-11.
- [2] R.F. DALTON, A.Y. BURGESS y P.M. QUAN, *Hydrometallurgy* 30 (1992) 385-400.



- [3] Y. MIYAKE, Y. TAKENOSHITA y M. TERAMOTO, *J. Chem. Eng. Jpn.* 16 (1983) 203-209.
- [4] K. YOSHIKAWA, H. ARITA, Y. BABA y K. INOUE, *Hydrometallurgy* 23 (1990) 247-261.
- [5] J. SIMPSON, P. NAVARRO y F.J. ALGUACIL, *Hydrometallurgy* 42 (1996) 13-20.
- [6] J. SZYMANOWSKI, *Hydroxyoximes and Copper Hydrometallurgy*, C. R. C. Press, 1993.
- [7] J.C. CARPENTER, P.G. CHRISTIE, V.I. LAKSHMANAN, G.J. LAWSON y P.S. NYHOLM, *Extractive Metallurgy of Copper*, vol. 2, AIME, 1976, J. C. Yannopoulos and J. C. Agarwal (Eds.), pp. 1025-1038.
- [8] P.G. CHRISTIE, V.I. LAKSHMANAN y G.J. LAWSON, *Hydrometallurgy*, 2 (1976) 105-115.
- [9] T. SATO, M. ITO, T. SAKAMOTO y R. OTSUKA, *Hydrometallurgy* 18 (1987) 105-115.
- [10] L. ZHOU, W. FÜRST y H. RENON, *Hydrometallurgy* 21 (1988) 213-221.
- [11] M.C. RUIZ-LÓPEZ, *Química Orgánica y Química Analítica*, 76, 1 (1980) 93-100.
- [12] M. C. COGNET, G. VAISSIERE y H. RENON, *Hydrometallurgy* 2 (1976) 265-274.
- [13] M. TANAKA, *Hydrometallurgy* 24 (1990) 317-331.
- [14] K. INOUE y H. TSUNOMACHI, *Hydrometallurgy* 13 (1984) 73-87.
- [15] C.H. YUN, R. PRASAD, A.K. GUHA y K.K. SIRKAR, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993) 1186-1195.
- [16] M. WANG, Y. ZHANG y M. MUHAMMED, *Hydrometallurgy* 45 (1997) 53-72.
- [17] C. B. MONK, *Trans. Faraday Soc.* 47 (1951) 285-291.
- [18] L. A. ASHTON, J.I. BULLOCK y P.W.G. SIMPSON, *Polyhedron* 4 (1985) 1223-1327.
- [19] H. MCCONELL y N. DAVISON, *J. Am. Chem.* 38 (1960) 3164-3167.
- [20] M.W. LISTER y P. ROSENBLUM, *Can. J. Chem.* 38 (1960) 1827-1836.
- [21] R.H. BYRNE, C.H. VAN DER WEIJDEN, D.R. KESTER y R.W. ZUEHLKE, *J. Solution Chem.* 12 (1983) 581-595.
- [22] K.G. ASHURT y R.D. HANCOCK, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1981) 245-250.
- [23] J. BJERRUM y L.H. SKIBSTED, *Acta Chem. Scand.* 31A (1977) 673-677.
- [24] R.T. KIMURA, P.A. HAUNSCHILD y K.C. LIDELL, *Metall. Trans.* 15B (1984) 213-219.
- [25] S.SJÖBERG, *Acta Chem. Scand.* 31A (1977) 729-738.
- [26] J. BJERRUM, *Acta. Chem. Scand.* 41A (1987) 328-334.
- [27] G.M. RITCEY, B.H. LUCAS y K.T. PRICE, *Hydrometallurgy* 8 (1982) 197-222.