

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE VALPARAISO
FACULTAD DE INGENIERIA
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA



PROYECTO PARA OPTAR AL TITULO DE INGENIERO CIVIL
QUIMICO

**EXTRACCIÓN POR SOLVENTE DE COBRE MEDIANTE
LÍQUIDO IÓNICO**

Cristian Gahona Gallardo

Profesor Guía:
Carlos Carlesi Jara

2011

RESUMEN

Se sintetizó el líquido iónico (LI) funcionalizado con un grupo oxima en su catión mediante un proceso original, no documentado, el cual consistió en una serie de etapas batch a baja escala. Los productos fueron caracterizados por cromatografía líquida con lectura por visión ultravioleta cuantificando el grado de conversión. Además se empleó espectroscopia IR y H-NMR para corroborar la estructura química deseada del LI. Se obtuvo rendimientos sobre el 50% en cada etapa menos en la etapa de alquilación que demostró ser el cuello de botella de la síntesis. El LI obtenido presenta una coloración café claro con densidad de $1,22 \text{ [g}\cdot\text{cm}^{-3}]$ y viscosidad de 97 [cP] a $20 \text{ [}^\circ\text{C]}$. Además el LI logró porcentajes mayores de extracciones en comparación a los extractantes comerciales solamente a pH 2. El costo para la producción a mediana escala de 1 [kg] de LI considerando un proceso continuo en donde se incluyeron los reciclos de las materias primas que no se consumieron por completo resultó ser $717,1 \text{ [US}\cdot\text{kg}^{-1}]$, dicho valor de producción es elevado en comparación a los extractantes comerciales los cuales poseen un costo que oscila entre $8\text{-}14 \text{ [US}\cdot\text{kg}^{-1}]$. Se evaluó una operación promedio de extracción por solvente considerando todos los parámetros operacionales dando como resultado una ganancia de $16,7 \text{ [US}\cdot\text{m}^{-3}]$ de extractante utilizado] en comparación al LIX 984N. A su vez se destacan los valores de la reposición del LI en comparación al del LIX 984N en una operación minera promedio que resultaron ser de 1.312 y $409 \text{ [US}\cdot\text{mes}]$ respectivamente. Se demostró que la característica que tiene por sobre los extractantes comerciales es que el LI puede resistir hasta ocho ciclos de extracción - re extracción antes de disminuir su eficiencia a un 50% de extracción, mientras que el mismo porcentaje los extractantes comerciales lo alcanzan en solo cuatro ciclos de extracción - re extracción, por lo que posee mayor resistencia a los ataques químicos de ácido sulfúrico traduciendo a una mayor durabilidad del reactivo. Se consideró realizar el proceso productivo a mediana escala, considerando las recirculaciones de las materias primas que no se consumieron en su totalidad con lo cual se estimó el costo de producción indicado anteriormente. En base al sistema de producción predicho se verificó la importancia de los reciclos de los compuestos

RESUMEN

que no se consumieron en su totalidad o bien de compuestos cuya función es actuar como catalizador, llegando a reducir la cantidad de materia prima necesaria en un orden del 50%.

INDICE

RESUMEN	1
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	7
1.1- Introducción	7
1.2- Objetivo General.	8
1.3-Objetivos Específicos.....	8
1.4 - Actividadesj.....	10
CAPÍTULO II. ANTECEDENTES TEÓRICOS.....	11
2.1- El Cobre.....	11
2.1.2- Propiedades Físico-Químicas.....	13
2.1.3- Producción y Comercio.....	14
2.2- Métodos de Extracción.....	17
2.2.1- Vía Hidrometalúrgica.	17
2.3- Introducción a la Extracción por Solvente.....	19
2.3.1- Desarrollo Histórico.....	19
2.3.2- Objetivos de la Extracción por Solventes.....	21
2.3.3- Proceso General SX.	21
2.3.4- Mecanismo de la Extracción por Solventes.	23
2.3.5- Configuración de plantas SX.	25
2.3.6- Química de la SX.....	27
2.4- Teoría de la Extracción por Solvente.....	29
2.4.1- Principios de Solubilidad.....	29
2.4.2- Fuerzas en el Estado Líquido.	29
2.4.3- Puentes de Hidrógeno.	30
2.4.4- Interacciones Soluta – Solvente.	30
2.4.5- Coeficiente de Distribución.	31
2.4.6- Selectividad.	32
2.4.7- Influencia del pH.	32
2.4.8- Arrastres.	34

INDICE

2.4.9- Razón Orgánico / Acuoso.	35
2.4.10- Continuidad.....	35
2.4.11- Borra.	37
2.4.12- Recuperación del Orgánico.	37
2.4.13- Arrastre de Acuoso.	37
2.5- Química y características de los extractantes comerciales.....	39
2.5.1- Reactivos Extractantes.	39
2.5.2- Ketoximas.	43
2.5.3- Salicilaldoximas.	43
2.5.4- Mezclas salicilaldoximas – Ketoximas.	44
2.5.5- Diluyentes.	45
2.5.6- Modificadores.	46
2.5.7- Degradación Hidrolítica del Extractante.....	47
CAPITULO III. LÍQUIDOS IÓNICOS	48
3.1- Introducción	48
3.2- Composición	50
3.3- Propiedades como disolvente.	52
3.3.1- Densidad.....	52
3.3.2- Viscosidad.	53
3.3.3- Punto de Fusión.....	53
3.3.4- Estabilidad Térmica.	53
3.3.5- Solubilidad.	54
3.3.6- Toxicidad.	54
3.3.7- Peligros.....	54
3.3.8- Miscibilidad.	55
3.4- Ventaja de los Líquidos Iónicos frente a otros disolventes.....	55
3.5- Posibilidad de los Líquidos Iónicos como medio de reacción.	56
3.6- Observaciones	58

INDICE

CAPITULO IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL	60
4.1- Esquema de síntesis del Líquido Iónico.....	60
4.2 – Metodologías Analíticas Utilizadas.....	61
4.2.1- Cromatografía de Capa Fina (TLC ó CCF).....	61
4.2.2- Espectroscopía Infrarroja (IR).....	63
4.2.3- Resonancia Magnética Nuclear (RMN).....	64
Espectroscopia de RMN de ¹ H	65
4.3- Síntesis del Líquido Iónico	67
4.3.1- Rendimiento por etapas.....	79
4.4- Metodología y Pruebas de Laboratorio	79
4.4.1- Protocolo de Laboratorio.....	80
4.5- Diagrama de McCabe Thiele	82
4.6- Isotermas de Extracción y Re-Extracción	85
CAPÍTULO V. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS.....	87
5.1- Isotermas de Extracción.....	87
5.2- Isotermas de Re-Extracción.....	105
5.3- Ciclos de Extracción	117
CAPÍTULO VI. PROPUESTA DE PRODUCCIÓN DE LÍQUIDO IÓNICO	119
6.1- Introducción	119
6.2- Balance de Masa y Energía.....	119
6.2.1- Flowsheet del proceso productivo.....	120
6.2.2- Balance de Masa.	121
6.2.3- Balance de Energía.	148
CAPITULO VII. ANÁLISIS ECONÓMICO Y CONCLUSIONES.	149
7.1- Análisis Económico.....	149
7.2- Conclusión	155

INDICE

REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA	158
ANEXOS.....	162
Anexo A: Glosario Técnico.....	162
Anexo B: Resultado de las Isotermas de Extracción.....	164
Anexo C: Resultado de las Isotermas de Re-Extracción.....	166
Anexo D: Resultado Ciclos de Extracción	168
Anexo E: Alcances del Estudio	169
Anexo F: Mecanismos de las Síntesis del Líquido Iónico	174
Anexo G: Metodologías Analíticas Utilizadas en la Síntesis	177
Cromatografía de Capa Fina.....	177
Espectroscopía Infrarroja (IR)	178
Espectroscopia de RMN de ¹ H	180
Anexo H: Cálculo de la eficiencia molar en las etapas de extracción.	183
Anexo I: Selectividad Cobre / Hierro.....	187

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1- Introducción

La industria química responde a la demanda de soluciones para satisfacer las crecientes necesidades materiales de nuestra sociedad aportando nuevos productos y desarrollando nuevos procedimientos de fabricación. Encontrar soluciones en el marco del desarrollo sostenible obliga a trabajar simultáneamente con variables económicas, sociales y ambientales, la principal herramienta que tiene la industria química para seguir este camino es el estudio de los productos, de las reacciones químicas y de los procedimientos de fabricación para introducir novedades científicas y tecnológicas en el entorno comercial.

El presente proyecto se encuentra enfocado a la extracción por solvente de cobre mediante un Líquido Iónico (LI) proveniente de una síntesis única desarrollada por los docentes de la Escuela de Ingeniería Química de la Pontificia Universidad Católica de Valparaíso en conjunto con la Facultad de Química de la misma entidad educacional. El objetivo final del trabajo fue sintetizar un LI único y nuevo que ha sido formulado pensando en su capacidad selectiva hacia el cobre y su inmiscibilidad entre la fase acuosa y la fase orgánica, además de propiedades tales que confieran un mayor reciclabilidad de éste permitiendo así menores emisiones contaminantes al medio.

Posteriormente generar la caracterización del LI por medio de pruebas de laboratorio, con el objetivo obtener y determinar las capacidades selectivas y de extracción de cobre en el proceso de extracción por solvente, de esta forma se obtendrá una propuesta que permitirá finalmente generar un proceso más amigable con el medio ambiente.

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El requisito que debe satisfacer el disolvente iónico es su capacidad de adaptación a las condiciones en las que se realiza la transformación química, esta adaptación implica que debe mantenerse líquido a la temperatura de operación y que no debe reaccionar, alterar o alterarse, en presencia de los reactivos para que tenga lugar la reacción.

Los disolventes iónicos a temperatura ambiente aportan un nuevo medio líquido para estudiar las reacciones químicas y para utilizarlos en la fabricación de productos en las instalaciones químicas y metalúrgicas.

1.2- Objetivo General.

- Objetivo General

“Obtener un extractante para el proceso de extracción por solvente de cobre basado en un líquido iónico que tenga las características de un bajo costo operacional y buen rendimiento tanto de extracción como de re-extracción en comparación a los extractantes comerciales”.

1.3-Objetivos Específicos.

- Contar con un diagnóstico acabado del proceso de Extracción por Solvente sus variables, objetivos, parámetros, entre otros aspectos.
- Definir metodología experimental de los ensayos y pruebas que se realizarán, tales como isotermas de extracción y re-extracción, además de ciclos de extracción.
- Analizar el rendimiento del Líquido Iónico en comparación a otros extractantes comerciales.
- Definir un mecanismo de síntesis para un líquido iónico enfocado a la aplicación de extracción de cobre desde solución ácida, sintetizar y caracterizarlo, evaluando posteriormente los rendimientos de síntesis.

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

- Evaluar económicamente el rendimiento del líquido iónico, estimando su precio en base a su producción a mediana escala, obteniendo razones de costo – beneficioso comparándolas con otros extractantes comerciales.

1.4 - Actividades

El cumplimiento de los objetivos específicos contemplo las siguientes actividades desarrolladas:

1. Análisis teórico: Con el fin de obtener una idea clara del proceso de extracción por solvente y de la situación económica del metal a tratar.
2. Desarrollo de la síntesis: Realizar la síntesis del LI, considerando la separación y purificación de los productos tanto los intermedios como el final junto con la respectiva caracterización.
3. Determinar condiciones de estudio: Programar el estudio a realizar, fijando las condiciones y alcances del programa de laboratorio.
4. Programa de Laboratorio: Realizar isotermas de extracción y re-extracción en diferentes escenarios emulando lo que se realiza en la minería actual.
5. Análisis de resultados: Con las isotermas elaboradas en la actividad 4 comparar cuál de los extractantes posee un mejor desempeño en base a parámetros establecidos, tales como: porcentaje de extracción, selectividad, etc.
6. Evaluación económica: Evaluar en términos económicos la implementación del líquido iónico en el proceso de extracción por solvente de cobre.

CAPÍTULO II. ANTECEDENTES TEÓRICOS

2.1- El Cobre

Es un elemento metálico que provino de las profundidades de la tierra hace millones de años, impulsado por los procesos geológicos que esculpieron nuestro planeta, y al llegar cerca de la superficie dio origen a diversos tipos de yacimientos.¹

En su manifestación más evidente aparece en vetas con muy alto contenido de cobre (90% de pureza), e incluso como cobre nativo o natural, una peculiaridad que permitió su descubrimiento por parte de sociedades primitivas cuando apenas se iniciaban en el conocimiento de los metales.¹

Pero estos depósitos de cobre en estado natural o de muy alta pureza abastecieron a la humanidad durante largo tiempo, y después de miles de años se agotaron. En la actualidad la mayor parte del cobre disponible aparece disperso en grandes áreas, mezclado con material mineralizado y con roca estéril. Estos son los yacimientos porfíricos, que sólo pudieron ser explotados cuando se desarrollaron las habilidades metalúrgicas necesarias para separar y recuperar el metal.¹

Hay una gran cantidad de compuestos que contienen cobre, que se clasifican en dos grupos:

- Los minerales sulfurados.
- Los minerales oxidados.

El porcentaje de cobre presente en estos minerales es conocido por los especialistas como 'ley de cobre', y su valor es variable. En algunos yacimientos esa ley es de 1 a 1,8 por ciento, y con frecuencia resulta menor, así que la mayor parte del material explotado en las minas es desechado.¹

En el ámbito nacional Codelco vende a sus clientes de todo el mundo el cobre en varios formatos. El producto más relevante es el cátodo grado A de 99,99 por ciento

CAPÍTULO II. ANTECEDENTES TEÓRICOS

de pureza, con la forma de grandes planchas de metal obtenidas con procesos de electroobtención y electrorefinación. Otro formato de cobre de alta pureza comercializado por Codelco son los lingotes refinados a fuego (RAF), obtenidos mediante procesos sucesivos de fundición. El metal rojizo es utilizado en forma pura para fabricar una amplia gama de productos como cables y tuberías, pero también forma parte de aleaciones para diversos usos elaboradas a partir de su combinación con otros compuestos como zinc, estaño, plata, plomo, sílice, berilio, fierro, aluminio, entre otros.²

La economía de nuestro país depende principalmente de la explotación de dicho mineral en los yacimientos junto con el precio establecido en el mercado internacional del mismo, esto último se puede apreciar en la figura 2.1.

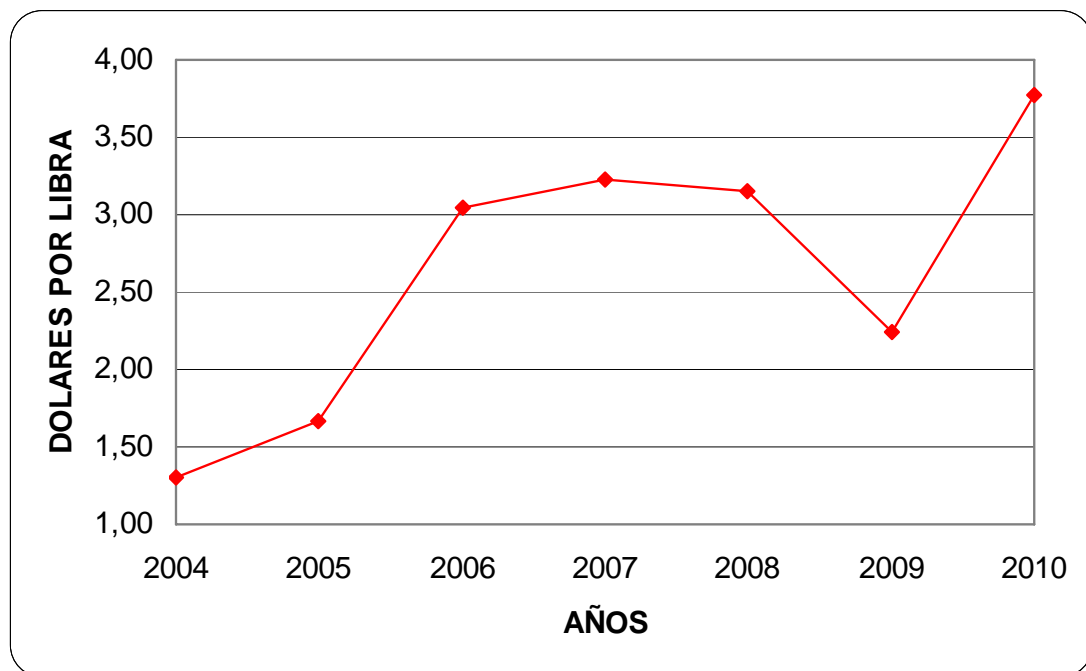


Figura 2.1. Cotización del Cobre.³

Se observa durante el año 2009 una merma en el valor de dicho metal producto de un suceso de carácter internacional, la crisis económica. La que abarcó la mayoría de las bolsas del mercado internacional.

2.1.2- Propiedades Físico-Químicas.

El cobre es uno de los pocos metales que se encuentran en la naturaleza en estado "nativo", es decir, como metal directamente aprovechable. Por ello fue uno de los primeros en ser utilizado por el ser humano. Los otros metales nativos son el oro, el platino, la plata y el hierro.

➤ **Características Físicas:**

Es un metal cuya densidad es de $8.920 \text{ [kg}\cdot\text{m}^{-3}]$, posee un punto de fusión de $1.083[^\circ\text{C}]$ (1.356 [K] aproximadamente), su peso atómico es de 63,56. Metal de color rojizo, buen conductor calor. Después de la plata es el de mayor conductividad eléctrica ($58,1\cdot 10^6 \text{ [S}\cdot\text{m}^{-1}]$). Forma aleaciones metálicas para mejorar las prestaciones metálicas, resistente a la corrosión y oxidación actuando como capa protectora en estos casos.⁴

➤ **Características Mecánicas:**

De fácil mecanizado. Muy maleable, permite la producción de láminas muy delgadas. Muy dúctil, permite la fabricación de cables eléctricos muy finos. Material blando. Permite la fabricación de piezas por fundición y moldeo. Resistencia en tracción 25-30 $[\text{kg}\cdot\text{mm}^{-2}]$.⁵

➤ **Características Químicas:**

En la mayoría de sus compuestos el cobre presenta estados de oxidación bajos, siendo el más común el +2, aunque también hay algunos con estado de oxidación +1. Expuesto al aire, el color rojo salmón inicial se torna rojo violeta por la formación de óxido cuproso (Cu_2O) para ennegrecerse posteriormente por la formación de óxido cúprico (CuO). La coloración azul del Cu^{2+} se debe a la formación del ión hexacobre $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{+2}$. Los halógenos atacan con facilidad al cobre especialmente en presencia de humedad; en seco el cloro y el bromo no producen efecto y el flúor sólo le ataca a temperaturas superiores a $500[^\circ\text{C}]$. Los oxiácidos atacan al cobre, aprovechándose dicha circunstancia para emplearlos como

CAPÍTULO II. ANTECEDENTES TEÓRICOS

decapantes (ácido sulfúrico) y abrillantadores (ácido nítrico). Con el azufre forma un sulfuro (CuS) de color negro.⁶

2.1.3- Producción y Comercio.

➤ Producción minera.

La producción mundial de cobre durante 2009 alcanzó un total de 13,6 millones de toneladas métricas de cobre fino. El principal país productor es Chile, con más de un tercio del total, seguido por Perú y Estados Unidos⁷, tal como se observa en la tabla 2.1.

Puesto	País	Producción en 2009 [MTon]
1	Chile	5,32
2	Perú	1,26
3	Estados Unidos	1,19
4	China	0,96
5	Indonesia	0,95
6	Australia	0,90
7	Rusia	0,75
8	Zambia	0,65
9	Canadá	0,52
10	Polonia	0,44
11	Kazajistán	0,41
12	México	0,25

Tabla 2.1. Producción Mundial de Cobre, año 2009.⁷

De entre las diez mayores minas de cobre del mundo, cinco se encuentran en Chile (Escondida, Codelco Norte, Collahuasi, El Teniente y Los Pelambres), dos en Indonesia, una en Estados Unidos, una en Rusia y otra en Perú (Antamina).⁸

CAPÍTULO II. ANTECEDENTES TEÓRICOS

➤ Reservas.

De acuerdo a información entregada en el informe anual del United States Geological Survey (USGS), las estimaciones señalan que las reservas conocidas de cobre en el 2009 a nivel mundial alcanzarían 446 millones de toneladas métricas de cobre fino. Y según las estimaciones de USGS, en Chile existirían del orden de 160 millones de toneladas económicamente explotables, equivalentes al 30% del total de reservas mundiales del mineral; seguido de Perú con 63 millones de toneladas económicamente explotables, equivalentes al 12% del total de reservas mundiales del mineral⁷, tal como se observa en la tabla 2.2.

Puesto	País	Reservas de Cobre [MTon]	Porcentaje del total (aprox.)
1	Chile	160	30%
2	Perú	63	12%
3	México	38	7%
4	Estados Unidos	35	6%
5	Indonesia	31	6%
6	China	30	6%
7	Polonia	26	5%
8	Australia	24	5%
9	Rusia	20	4%
10	Zambia	19	3%

Tabla 2.2. Reservas Mundiales de Cobre, año 2009.⁷

CAPÍTULO II. ANTECEDENTES TEÓRICOS

➤ Comercio y consumo.

El cobre es el tercer metal más utilizado en el mundo, por detrás del acero y el aluminio.⁹ Existe un importante comercio mundial de cobre que invierte unos 30.000 millones de dólares anuales.¹⁰

Los tres principales mercados de cobre son el LME de Londres, el COMEX de Nueva York y la Bolsa de Metales de Shanghai. Estos mercados fijan diariamente el precio del cobre. El precio se suele expresar en dólares / libra y en la última década ha oscilado entre los 0,65 [\$US/lb] de finales de 2001 y los más elevados cercanos a 4,00 [\$US/lb] alcanzados en 2006 y en 2008¹¹, actualmente su precio es de 4[\$US/lb] (Mayo del 2011). El fuerte encarecimiento del cobre desde 2004, fue principalmente al aumento de la demanda de China y otras economías emergentes¹², lo último ha provocado una oleada de robos de objetos de cobre (sobre todo cables) en todo el mundo, con los consiguientes riesgos para la infraestructura eléctrica^{13,14}, la tabla 2.3 muestra el consumo de cobre refinado en diversos países.

Puesto	País	Consumo de cobre refinado [MTon / año]
1	Unión Europea	4,32
2	China	3,67
3	Estados Unidos	2,13
4	Japón	1,28
5	Corea del Sur	0,81
6	Rusia	0,68
7	Taiwan	0,64
8	India	0,44
9	Brasil	0,34
10	México	0,30

Tabla 2.3. Consumo de Cobre Refinado.⁷

2.2- Métodos de Extracción.

Existen diversas maneras de extraer el cobre y esta última va a depender de la materia prima que se posee:

- Minerales sulfurados.
- Minerales oxidados.

Los que se deben tratar bajo diferentes contextos. Los primeros mediante vía pirometalúrgica y los segundos por vía hidrometalúrgica. El siguiente proyecto se enfoca en la obtención de cobre por vía hidrometalúrgica, por lo que se detalla a continuación.

2.2.1- Vía Hidrometalúrgica.

El mineral extraído de la mina es regado con una solución diluida de ácido sulfúrico, entre 2 - 7 [g·l⁻¹], que actúa como medio lixivante disolviendo las sales de cobre a medida que avanza por el mineral, esta solución se conoce como PLS (Pregnant Liquid Solution) y alimenta a la planta de extracción por solvente. Esta solución rica en cobre entra en contacto, en un equipo mezclador, con una fase orgánica formando así un complejo organometálico, esta fase orgánica está conformada por uno, dos o tres componentes: el extractante, el diluyente y algún modificador. La etapa en la cual sucede la formación del complejo se denomina extracción o carga del solvente.¹⁵

La descarga de este equipo mezclador se alimenta a un decantador donde se produce la separación de fases, debido a la propiedad de inmiscibilidad que presentan ambas fases, quedando en la parte superior la fase orgánica por tener una densidad menor que la fase acuosa. Usualmente esta etapa es repetida en dos o más mezcladores /decantadores para lograr una mayor extracción del ión metálico deseado. Generalmente, cuando dos o más etapas de extracción son utilizadas, las fases operan en flujo contracorriente.¹⁵

CAPÍTULO II. ANTECEDENTES TEÓRICOS

Luego de la extracción, la fase acuosa agotada o refino es recirculada a las pilas de lixiviación. La fase orgánica que abandona la etapa de extracción, se alimenta a un mezclador donde se pone en contacto con el electrolito agotado o spent proveniente de la etapa de electroobtención. Esta solución al tener una alta concentración de ácido sulfúrico rompe los complejos del extractante liberando así los iones de cobre presentes en la fase orgánica¹⁵, la figura 2.2 muestra un diagrama de lo anterior.

Después de producirse este fenómeno la solución es alimentada a un decantador donde se separan ambas fases, esta etapa es conocida como re-extracción o stripping. La fase orgánica ya descargada es enviada a los equipos mezcladores de la etapa de extracción, mientras que la fase acuosa que sale de esta etapa denominada electrolito rico o avance se dirige al siguiente proceso denominado electroobtención.¹⁵

El proceso de extracción por solvente lleva a cabo una etapa de lavado, utilizada como intermediaria entre la etapa de extracción y la etapa de re-extracción, con el objetivo de eliminar impurezas presentes en el orgánico, que pueden afectar la electroobtención, como el cloro.¹⁵

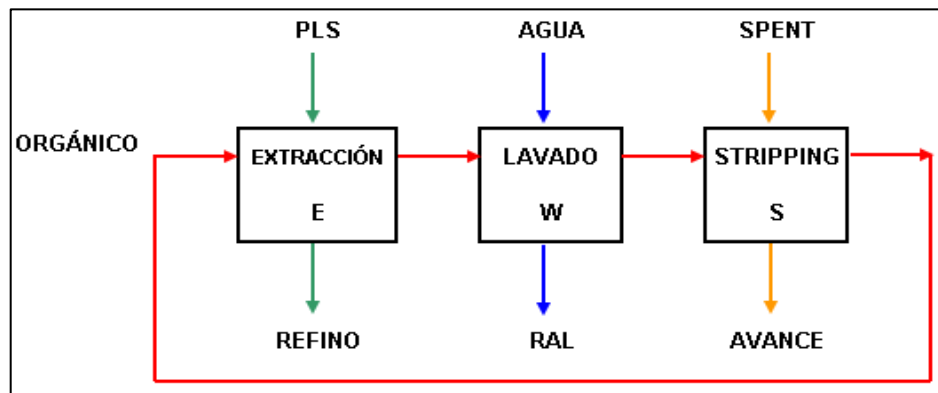


Figura 2.2. Diagrama Proceso Extracción por Solvente.¹⁶

2.3- Introducción a la Extracción por Solvente.

La extracción por solventes, SX de su siglas del Inglés Solvent Extraction, llamada también separación líquido-líquido, es un fenómeno de distribución de un componente en particular entre dos fases inmiscibles (acuosa-orgánica).

La extracción por solventes involucra dos operaciones básicas:

- a) Extracción: El metal de valor contenido en una solución acuosa (proveniente de lixiviación) es transferido a un solvente orgánico inmiscible en la fase por medio de agitación.¹⁷
- b) Re-extracción (Stripping): Recuperación del metal contenido en la fase orgánica a través del contacto con una solución acuosa altamente ácida, que funciona como despojante de los iones formando así una solución acuosa generalmente de concentración mayor que la inicial.¹⁷

2.3.1- Desarrollo Histórico.

La extracción por solventes como técnica para la recuperación selectiva, concentración y purificación de metales, data de al menos de 1.842 cuando el químico francés M.E. Péligot¹⁸ extrajo nitrato de uranio utilizando éter etílico como solvente orgánico, para separar el uranio de otros constituyentes procedentes de la disolución del mismo mineral. Sin embargo, la primera operación industrial de SX en hidrometalurgia sólo se construyó en el año 1.942, como parte del esfuerzo bélico de la Segunda Guerra Mundial, en el Proyecto Manhattan (para purificar uranio, aplicando la misma técnica experimentada por Péligot un siglo antes) en el Mallinckrodt Chemical Works, de EUUU. Desde entonces, la extracción por solventes se ha aplicado en gran escala en la recuperación de uranio desde soluciones generadas por la lixiviación de minerales de mayores leyes usando ácido sulfúrico¹⁹. Las leyes menores se han tratado tradicionalmente con resinas sólidas de intercambio iónico que son más eficaces con soluciones diluidas. Posteriormente numerosos metales fueron separados, concentrados y purificados, mediante SX, utilizando en cada caso diferentes reactivos orgánicos apropiados para cada situación específica.²⁰

CAPÍTULO II. ANTECEDENTES TEÓRICOS

Para el caso del cobre, recién en 1.963, la General Mills Chemicals Inc. presentó la primera “resina orgánica líquida” capaz de extraer cobre en forma comercial. A partir de las iniciales de “Liquid Ion Exchange” y del año de su presentación comercial, se llamó LIX 63. Este primer reactivo tuvo una intensa aplicación experimental y demostrativa, hasta el nivel de planta piloto. Sin embargo, recién en 1.968, partió la primera planta comercial para recuperación de cobre en la mina Bluebird, de Ranchers Corp., en Miami, Arizona, usando como reactivo orgánico el LIX 64, una versión mejorada del LIX 63 inicial. Ese nuevo reactivo fue posteriormente reemplazado, a su vez, por una versión de fabricación más depurada, conocida como el LIX 64N. Estos primeros reactivos son los que se conocen, en las aplicaciones de recuperación de cobre, como los “reactivos de primera generación” y tuvieron una aplicación comercial durante más de una década.²¹

A pesar de haberse estudiado el proceso de SX para su aplicación en Chuquicamata, a diversas escalas de nivel piloto continuo, desde 1.969-70, la Corporación Nacional del Cobre, CODELCO – CHILE, solo incorporó este proceso en el año 1.985, para el tratamiento de las aguas de mina del mineral de El Teniente, pasando a ser una de las aplicaciones de extracción de cobre desde soluciones más diluidas, del orden de 0,5 a 1 [g•l⁻¹] de cobre, con fuertes variaciones estacionales de caudal y de concentraciones. En Chuquicamata se implementó el proceso de SX recién en 1.988, con el Proyecto Ripios, tratando las soluciones combinadas de lixiviación de ripios y de bateas, lo que las hace ser muy concentradas en cobre, en el orden de las 10 a 12 [g•l⁻¹].²²

Por otra parte, la literatura técnica tiene cientos de referencias sobre el uso de la SX como procedimiento de separación en Química Analítica. Una gran cantidad de conocimientos fundamentales en SX, particularmente en las áreas de equilibrios y separaciones químicas y extractantes orgánicos, provienen de ese origen.²¹

Es importante entender que la extracción por solventes no constituye un sistema independiente y, por lo tanto, no puede analizarse aisladamente de los procesos que le preceden y le siguen. En este sentido, se trata tan solo de un proceso incluido en

CAPÍTULO II. ANTECEDENTES TEÓRICOS

una sucesión de varios procesos unitarios en serie, en que resultan todos ellos indispensables para obtener finalmente el metal de interés desde un mineral.²¹

2.3.2- Objetivos de la Extracción por Solventes.

El proceso de extracción por solventes se incorpora como parte de un sistema integral de recuperación hidrometalúrgica, generalmente para cumplir por lo menos alguno de estos tres objetivos:

- La separación y purificación de uno o más metales de interés de las impurezas que les acompañan, sea extractando el o los metales deseados desde las soluciones, que quedan con las impurezas, o bien extractando las impurezas dejando el o los metales deseados.¹⁷
- La concentración de los metales disueltos con el objetivo de disminuir los volúmenes a procesar y así reducir los costos para el proceso siguiente.¹⁷
- La transferencia de los metales disueltos, desde una solución acuosa compleja a otra solución acuosa diferente, que simplifique el proceso siguiente.¹⁷

2.3.3- Proceso General SX.

Como ya se ha mencionado, el proceso de extracción por solvente, consiste en la extracción selectiva del cobre contenido en las soluciones de lixiviación mediante un solvente orgánico para luego transferirlo a una solución de sulfato de cobre pura y concentrada, denominada electrolito rico. La planta SX recibe la solución rica generada en la etapa de lixiviación de minerales de cobre. Esta solución se caracteriza por tener una baja concentración de cobre disuelto, junto con impurezas como el Fe, Cl, Al, Mn, Mg, Na y otros disueltos durante el proceso.¹⁶

CAPÍTULO II. ANTECEDENTES TEÓRICOS

El objetivo del proceso SX es extraer selectivamente el cobre contenido en esta solución rica impura, mediante intercambio iónico entre la fase acuosa (solución rica) y el reactivo orgánico. Este reactivo es capaz de descargar el cobre en una etapa posterior del proceso a una solución de alta pureza y concentración de cobre y ácido, formando un electrolito apto para ser electrodepositado en el sector electroobtención (EW del Inglés ElectroWinning) ¹⁶, tal como se aprecia en la figura 2.3.



Figura 2.3. Proceso Hidrometalúrgico del cobre.¹⁸

➤ Extracción (Extraction)

La solución rica proveniente de las pilas es mezclada con la fase orgánica (orgánico descargado), para extraer selectivamente el cobre obteniendo una solución pobre en cobre, llamada refino, que es reciclada a la etapa de lixiviación en pilas. Se obtiene en esta etapa una fase orgánica cargada.¹⁸

➤ Reextracción (Stripping)

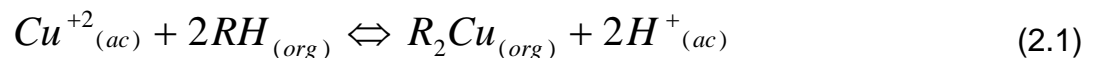
El orgánico cargado se pone en contacto con electrolito pobre proveniente del proceso de electroobtención, de alta acidez ($150-220 \text{ [g}\cdot\text{l}^{-1}] \text{ H}_2\text{SO}_4$). El cobre pasa de la fase orgánica a la fase acuosa, obteniéndose una fase orgánica descargada que se recicla a la etapa de extracción y un electrolito rico que avanza hacia la electroobtención.¹⁸

En resumen, la extracción por solventes transfiere el cobre desde la solución rica al electrolito, por medio de la fase orgánica

2.3.4- Mecanismo de la Extracción por Solventes.

El proceso de la extracción por solvente se basa principalmente en dos mecanismos de intercambio iónico. En el caso de la extracción, cada ión de cobre se intercambia con dos iones de hidrógeno que pasan a la fase acuosa donde se regenera ácido sulfúrico en una proporción $1.54 \text{ [kg. de ácido / kg. de cobre]}$.¹⁷

En la re-extracción, debido al aumento de la acidez en la fase acuosa, se revierte la reacción, generando un electrolito de alta concentración de cobre y de alta pureza. Este mecanismo se puede describir por la siguiente ecuación:



Donde:

- $\text{Cu}^{+2}_{(ac)}$: concentración del ión cobre disuelto en la fase acuosa.
- $\text{R}_2\text{Cu}_{(org)}$: concentración de cobre disuelto en la fase orgánica.
- $\text{RH}_{(org)}$: concentración del extractante en la fase orgánica.
- $\text{H}^{+}_{(ac)}$: concentración de ácido libre en la fase acuosa.

El extractante se enlaza químicamente al ión metálico por lo menos en dos puntos, como se aprecia en la figura 2.4, para lograr esto cada molécula de extractante libera un ión hidrógeno, el que pasa a la solución acuosa que contiene el metal.

CAPÍTULO II. ANTECEDENTES TEÓRICOS

Este tipo de extractante orgánico se denomina de tipo quelante, y tiene como características que opera bien en soluciones ácidas como soluciones amoniacaes y tiene buenas características operacionales respecto al tiempo de separación de fases¹⁷.

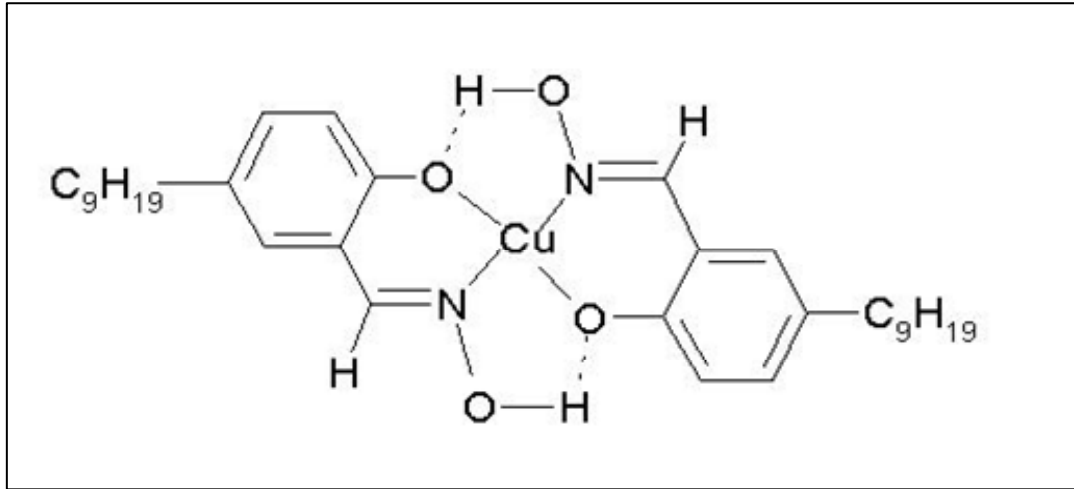


Figura 2.4. Estructura General del complejo órgano-metálico.²⁰

La transferencia neta de cobre de un reactivo es la diferencia efectiva que hay entre el cobre completamente cargado y el cobre completamente descargado, contenidos en la fase orgánica, cuanto mayor sea la transferencia neta de cobre, menor será la cantidad de reactivo que se necesita para transferir una cantidad dada de cobre. Hay variables que aumentan la transferencia neta de cobre, tales como, alto pH de la solución de lixiviación, alto contenido de ácido en la solución acuosa de descarga, menor contenido de cobre en la solución acuosa de descarga, mayor número de etapas en contracorriente, menor exigencia de recuperación de cobre desde la solución de lixiviación, alta eficiencia medida en una mayor aproximación al equilibrio en las diversas etapas, entre otras.¹⁷

2.3.5- Configuración de plantas SX.

Las plantas de extracción por solventes, tanto en la extracción como en la re-extracción, están configuradas en una, dos o tres etapas de contacto de las fases acuosas y orgánica, con el objeto de aumentar el tiempo de contacto entre ambas fases y mejorar la transferencia de cobre. El contacto de las fases orgánica y acuosa se realiza en contra-corriente.¹⁷

Además, en algunos casos, se debe incorporar una etapa de lavado del orgánico cargado, con el objeto de eliminar impurezas co-extraídas y/o atrapadas en el orgánico, las cuales son dañinas para la electroobtención, por ejemplo el cloro.¹⁷

La figura 2.5 y la tabla 2.1 muestran una configuración típica y los rangos de concentración de una planta de extracción por solventes, compuesta por dos etapas de extracción y una etapa de re-extracción. (2E-1S).¹⁷

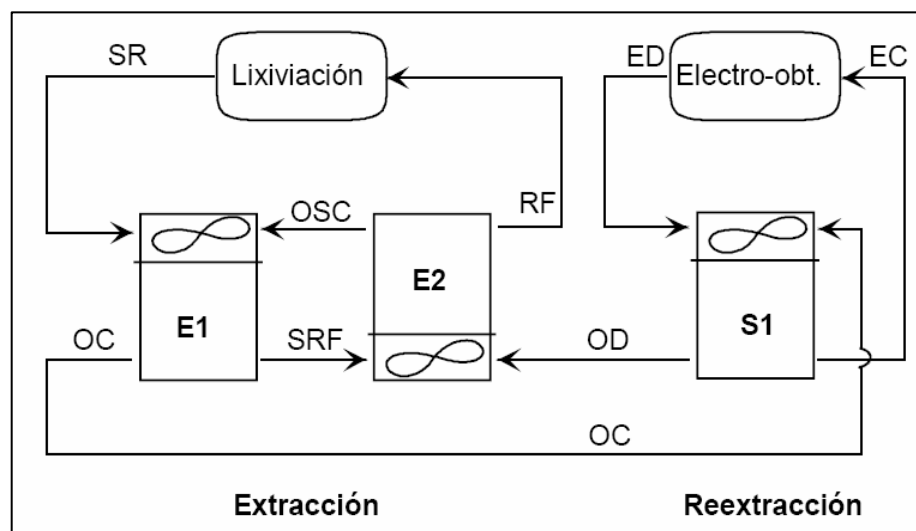


Figura 2.5. Configuración 2E-1S.¹⁷

CAPÍTULO II. ANTECEDENTES TEÓRICOS

Nombre	Definición
Solución Rica (SR)	Solución proveniente de la etapa de lixiviación, que alimenta a la planta SX.
Refino (RF)	Solución diluida en cobre que sale de la planta SX.
Orgánico	Mezcla en volumen de un extractante orgánico y un diluyente (8 a 25% v/v).
Extractante	Es un reactivo orgánico especial que forma un complejo con el cobre en la fase orgánica. Es bastante viscoso.
Diluyente	Es un solvente orgánico de tipo parafina, que sirve para diluir el extractante orgánico y reducir su viscosidad.
Orgánico descargado (OD)	Es el orgánico con una menor concentración de cobre, que sale de la etapa de re-extracción.
Orgánico cargado (OC)	Es el orgánico cargado con cobre. Transfiere el cobre de la etapa de extracción a la etapa de re-extracción.
Electrolito	Es la solución de sulfato de cobre de la planta de Electro-obtención.
Electrolito Descargado (ED)	Es el electrolito que viene de la etapa de electro-obtención.
Electrolito Cargado (EC)	Es el electrolito que se carga de cobre en la etapa de re-extracción.
(OSC)	Orgánico semi-cargado.
(SRF)	Semi-refino.

Tabla 2.1. Detalle de cada flujo de una planta de Extracción por Solvente.¹⁷

2.3.6- Química de la SX.

La comprensión de los mecanismos que rigen este proceso, depende de varios factores, entre estos: las condiciones prevalecientes en la fase acuosa y la naturaleza de las especies metálicas extractables es de fundamental importancia en los sistemas de extracción. De aquí que la teoría de extracción de metales involucra esencialmente la química de los complejos organometálicos formados en ambos medios.²³

La naturaleza para que se transfieran los aniones o cationes metálicos hacia el solvente orgánico se presenta mediante la neutralización de las cargas, esto es debido a la formación de un complejo neutro entre el reactivo orgánico soluble y el anión o catión de la fase acuosa. Otra forma se presenta cuando existe una reacción directa entre el ión metálico y el compuesto orgánico para formar especies neutras solubles en la fase orgánica.

En los sistemas de extracción por solvente existe la formación de algunas especies, ya sea por extracción reactiva o no reactiva. Los mecanismos de reacción se determinan llevando a cabo la identificación de dichas especies y ajustando estequiométricamente las reacciones de extracción propuestas.

De acuerdo con la química que involucra la SX, los procesos de extracción se clasifican de acuerdo a ella²⁴:

- a) Sistemas que involucran formación de compuestos.
- b) Sistemas que involucran asociación de iones.
- c) Sistemas que involucran solvatación de iones metálicos.

El primer tipo de reacción lo constituye la quelatación, que se caracteriza por la aparición de uno o más enlaces químicos específicos muy fuertes, debido a que el ión queda atrapado entre las moléculas del extractante formando un anillo que confiere estabilidad a la especie extraída. Los extractantes de este tipo están

CAPÍTULO II. ANTECEDENTES TEÓRICOS

constituidos por dos grupos funcionales que tienen una alta selectividad para formar complejos con una gran variedad de iones metálicos.²⁵

El segundo tipo es el que corresponde al de intercambio iónico, que se caracteriza por la formación de uno o más enlaces entre el extractante y una especie metálica, lo que da lugar a la formación de una sal. El intercambio puede ser catiónico o aniónico, dependiendo del carácter iónico de la especie extraída.²⁶

Dentro de los extractantes iónicos de mayor importancia se encuentran los compuestos cuaternarios amoniacales y las aminas primarias, secundarias y terciarias.

El tercer y último tipo de reacción es el de solvatación, el cual involucra la transferencia de una especie molecular neutra, de la fase acuosa a la fase orgánica. El factor principal que gobierna el grado de extracción en este caso es la solubilidad; por ejemplo el desplazamiento de moléculas coordinadas de agua por una molécula de solvente.²⁶

2.4- Teoría de la Extracción por Solvente.

2.4.1- Principios de Solubilidad.

La solubilidad de los solutos en los solventes está determinada por las fuerzas de interacción que existen entre ambos, de manera que en un sistema con dos solventes prácticamente inmiscibles, la disolución de un soluto no será uniforme en las dos fases. Esta es la base de la extracción por solvente.

Durante la extracción por solventes, la distribución de un soluto entre dos líquidos depende de su preferencia por uno u otro líquido, lo cual está relacionado con su solubilidad en cada uno de ellos. En una solución, los iones y moléculas del soluto interactúan con las moléculas del solvente. La extracción con solvente ocurre cuando una fase acuosa se pone en contacto con una fase orgánica, por lo que las propiedades en el líquido son fundamentales para la interacción de las fases.²⁷

2.4.2- Fuerzas en el Estado Líquido.

La interacción de los dipolos eléctricos inducidos, produce fuerzas de atracción llamadas fuerzas de London o de dispersión. Los hidrocarburos usados como diluyentes en la fase orgánica de un sistema de extracción con solventes, son generalmente mantenidos como líquidos por estas fuerzas de dispersión, operando entre segmentos vecinos de diferentes moléculas. En sustancias no polares, las únicas fuerzas cohesivas son las fuerzas de dispersión.²⁸

Cuando en líquidos polares los dipolos eléctricos son capaces de arreglarse en una configuración “cabeza-cola”, esto es, cuando su parte positiva está más en la vecindad del lado negativo de las moléculas vecinas, dan lugar a fuerzas de atracción. La energía asociada con esta fuerza es proporcional al producto de los momentos bipolares de las moléculas e inversamente proporcional a la distancia promedio entre las moléculas a la sexta potencia. Por otro lado, también es posible que la estructura de las moléculas sea tal, que no se dé el acercamiento “positivo-

negativo”, sino bien un acercamiento “cabeza-cabeza”, causando una repulsión de las moléculas polares.²⁷

2.4.3- Puentes de Hidrógeno.

Algunos de los líquidos usados en extracción por solvente, especialmente el agua, interactúan por medio de enlaces de hidrógeno. Sus moléculas tienen átomos de hidrógeno que pueden enlazarse a átomos electronegativos (O, N y F) de sus moléculas vecinas, formando un puente de hidrógeno. Como un puente requiere de una geometría rígida, entonces, puede existir una configuración lineal de los dos átomos electronegativos de las moléculas vecinas con dos átomos de hidrógeno.

Este enlace es considerablemente más fuerte que las interacciones dipolo-dipolo y de dispersión (London). Si las moléculas de una sustancia pueden donar y aceptar un enlace de hidrógeno, se forma un dímero que es considerablemente menos polar que el monómero de su sustancia. La energía de enlace para el puente de hidrógeno es de 20,93 [kJ·mol⁻¹], ésta es relativamente más pequeña que la energía de enlaces de valencia (376,74 [kJ]).²⁸

2.4.4- Interacciones Soluta – Solvente.

Cuando una partícula de soluto se introduce en un líquido, interactúa con las partículas de solvente de sus alrededores. La suma de estas interacciones se llamada solvatación del soluto en el solvente. Cuando el solvente es agua, el término usado es hidratación. El fenómeno de solvatación tiene ciertas consecuencias relacionadas con la energía, el volumen, la viscosidad, la conductividad eléctrica y las propiedades espectroscópicas del sistema soluto – solvente, tales como dobles enlaces, presencia de nitrógenos, entre otras.²⁹

Los iones presentes en una solución son afectados constantemente por las fuerzas ión-solvente; para comprender el comportamiento de los iones dentro de una solución electrolítica, es necesario conocer la influencia que ejerce el solvente sobre

CAPÍTULO II. ANTECEDENTES TEÓRICOS

los iones en solución y cuáles son las fuerzas ión-solvente que pueden intervenir para que se efectúe un proceso de extracción por solvente.²⁹

2.4.5- Coeficiente de Distribución.

En la extracción por solventes se hace posible la transferencia selectiva y eficiente de una especie iónica metálica presente en una solución acuosa a un solvente orgánico. La solución acuosa, que contiene el metal de interés en concentraciones bajas junto con otros metales, se mezcla con un solvente orgánico, el cual va a reaccionar selectivamente con el metal formando un complejo químico (organometálico). Subsecuentemente, el complejo químico solvente-metal se pone en contacto con una solución acuosa fuertemente ácida con lo que el metal es recuperado en una nueva solución acuosa con concentración mucho mayor que la inicial.¹⁷

Cuando la distribución del metal llega al equilibrio, se tiene una concentración dada en ambas fases respectivamente ($[M]_{ACUOSA}$ y $[M]_{ORGANICA}$), por lo que la relación de distribución del metal será la concentración total analítica de éste en la fase acuosa y orgánica, esto se representa con el coeficiente de distribución (D_M), también llamado coeficiente de extracción (E_M).

$$D_M = \frac{[M]_{ORGANICA}}{[M]_{ACUOSA}} \quad (2.2)$$

A pesar del avance de las teorías de solución y formación de complejos extractables, la predicción de coeficientes de distribución se hace por comparación con sistemas similares. Los esfuerzos continuos para predecir parámetros de solubilidad, parámetros de solvatación y números de donación resultan efectivos dentro de intervalos limitados para cada sistema. Los mecanismos de la química cuántica tienen aún un largo camino antes de que la obtención de tales valores contribuya a la predicción de coeficientes de distribución.¹⁷

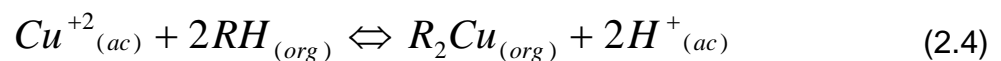
2.4.6- Selectividad.

La existencia de más de una especie química en solución dará lugar a que dichas especies se distribuyan entre las fases acuosa y orgánica de acuerdo a sus respectivas solubilidades. Las diferencias en las solubilidades entre ambas fases se pueden aprovechar para extraer las especies más solubles y separarlas de las menos solubles. De este modo, se puede establecer el concepto de factor de separación como la relación de los coeficientes de distribución de dos especies distintas (D_M y D_N), que realmente mide la posibilidad de separación de las especies M y N y que se conoce con el nombre de selectividad.¹⁷

$$S = \frac{D_M}{D_N} \quad (2.3)$$

2.4.7- Influencia del pH.

En el caso de agentes de extracción que formen especies químicas con iones de cobre en solución, la reacción de extracción por solvente se puede escribir como¹⁷:



Con una constante de reacción (K) definida por:

$$K = \frac{[R_2Cu]_{(org)} \cdot [H^+]^2_{(ac)}}{[RH]^2_{(org)} \cdot [Cu^{+2}]_{(ac)}} \quad (2.5)$$

Además se sabe que el coeficiente de distribución (D) es tal que:

$$D = \frac{[R_2Cu]_{(org)}}{[Cu^{+2}]_{(ac)}} \quad (2.6)$$

CAPÍTULO II. ANTECEDENTES TEÓRICOS

Reemplazando el coeficiente de distribución en la expresión de la constante de reacción, tenemos lo siguiente:

$$K = D \cdot \frac{[H^+]^2_{(ac)}}{[RH]^2_{(org)}} \quad (2.7)$$

Donde K es una característica del sistema y sólo depende de la temperatura. Aplicando logaritmos a esta última expresión, resulta:

$$D = \log(K) + 2pH + 2\log[RH]_{(org)} \quad (2.8)$$

Dicha ecuación relaciona el coeficiente de distribución con el pH e indica que la extracción esta efectuada por el pH de la solución. En la figura 2.6 se puede observar este efecto y su importancia para la extracción individual de los elementos como para la separación de varios metales acuosos. Por ejemplo, se aprecia que en la extracción de cobre con una oxima comercial a pH = 2, ni el Co^{+2} ni el Ni^{+2} podrían ocasionar problemas de pureza en la solución a obtener¹⁷.

El mecanismo de la reacción de extracción es reversible, dependiendo de la acidez de las soluciones contactadas. En la extracción del metal acuoso, y para obtener una elevada transferencia de masa del metal a la fase orgánica, el pH de la solución debe ser moderadamente alto para que D aumente. Por el contrario, en la recuperación del metal desde la fase orgánica, el coeficiente de distribución debe ser bajo, lo cual se consigue contactando la fase orgánica cargada con una solución acuosa de alta acidez (150 – 200 $[g \cdot l^{-1}] H_2SO_4$), es decir, disminuyendo drásticamente el pH de la solución¹⁷, en la figura 2.6 se muestra la influencia del pH con un determinado agente extractante.

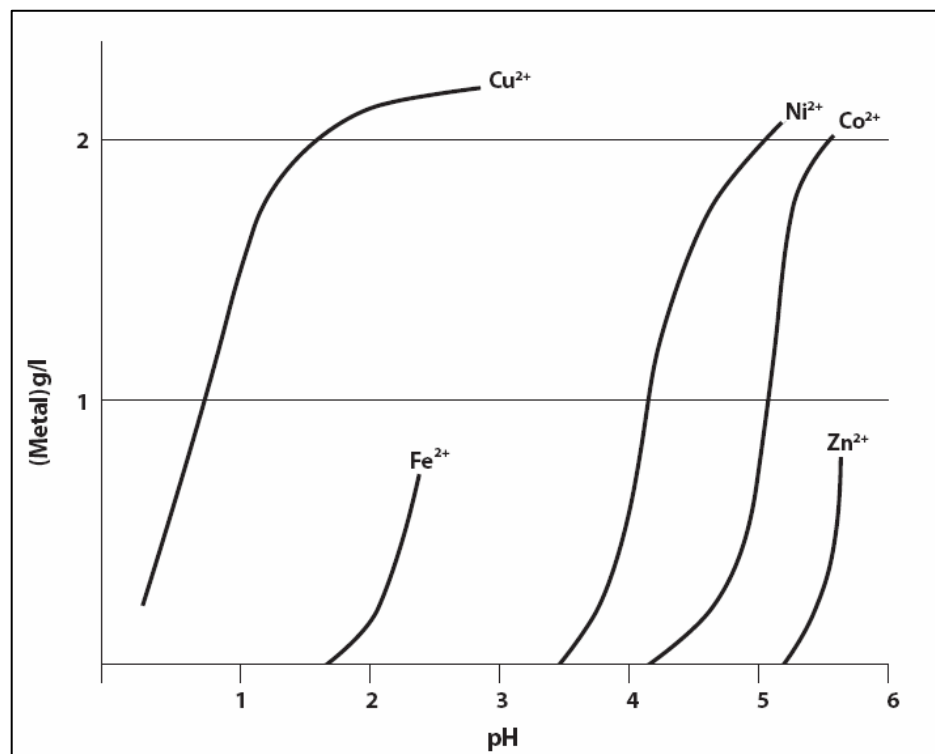


Figura 2.6. Extracción de Metales en función del pH con LIX 84-I.³⁰

Se observa que la extracción depende directamente del pH de la solución PLS, el extractante LIX 84-I, solo extraerá cobre en un rango de pH determinado entre 0,5 y 2,4.

2.4.8- Arrastres.

Los arrastres o atrapamientos de orgánico en acuoso o acuoso en orgánico son microgotas de solución que no coalescieron en los decantadores y permanecen en la fase que no les corresponde, esto produce problemas operacionales como calidad catódica, corrosión anódica por transferencia de Manganeseo o Cloruro a electroobtención, riesgos de incendios en naves electrolíticas y demandan una gran cantidad de mano de obra para la limpieza de celdas y circuitos como también pérdidas de inventario de orgánico.¹⁷

2.4.9- Razón Orgánico / Acuoso.

La razón orgánico / acuoso (O/A) es el cociente entre el flujo de orgánico y el flujo de acuoso, que ingresan al estanque de mezclado principal. La práctica industrial muestra que un O/A cercano a 1,0 origina la mejor separación de fases.

$$\frac{O}{A} = \frac{\text{Orgánico} \left[m^3 h^{-1} \right]}{\text{Acuoso} \left[m^3 h^{-1} \right]} \quad (2.9)$$

La mejor condición operativa física no siempre coincide con la química. En re-extracción, el flujo de acuoso está determinado por la transferencia de cobre necesario para el proceso posterior (electroobtención), que es transferido desde el orgánico al electrolito. Por ello, el flujo de electrolito es menor que el de orgánico. Para operar re-extracción con un O/A similar a uno, se recircula electrolito que abandona el mezclador – decantador, hacia el estanque de mezclado del mismo mezclador – decantador que abandona de modo que la combinación entre flujos de electrolito reciclado y el que continúa hacia otra operación externa al área SX, coincidan con el flujo orgánico.¹⁷

2.4.10- Continuidad.

Al mezclarse en un mezclador dos fases inmiscibles, una de ellas debe encontrarse dispersa en la otra. Se presentan dos casos:

- Cuando la fase acuosa está dispersa en la fase orgánica, se habla de continuidad orgánica.
- Cuando la fase orgánica está dispersa en la fase acuosa, se habla de continuidad acuosa.

CAPÍTULO II. ANTECEDENTES TEÓRICOS

Lo anterior se ve reflejado en la figura 2.7.

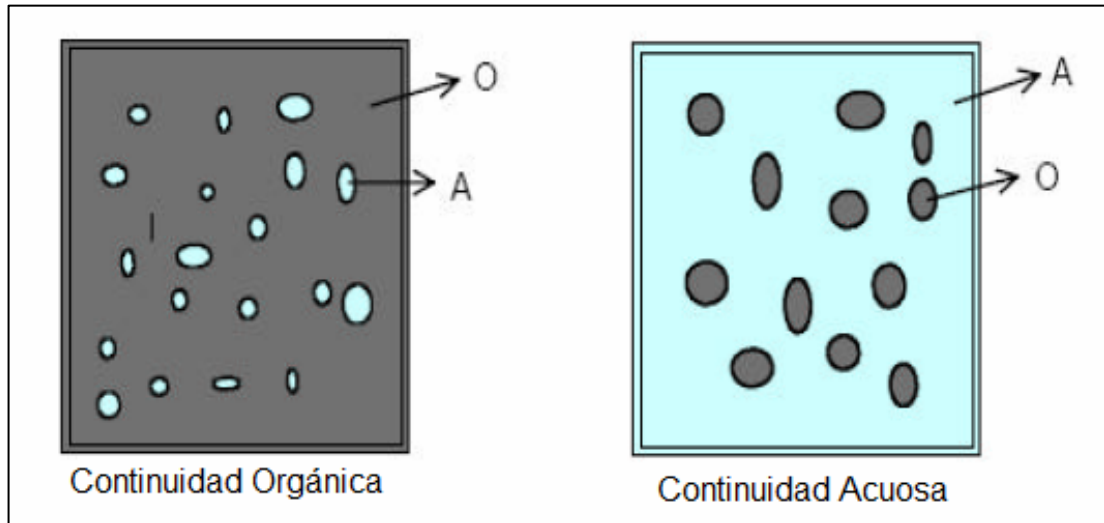


Figura 2.7. Continuidad de fases.¹⁷

Si $O/A = 1,0$, la mezcla puede tener una u otra continuidad de fase, dependiendo de las condiciones específicas con que se creó la mezcla. Al aumentar la razón O/A , crece la posibilidad de que la fase continua sea orgánica y al disminuir la razón O/A , crece la posibilidad de que la fase continua sea acuosa. La práctica industrial muestra que en continuidad de fase orgánica, el arrastre de orgánico en el acuoso que abandona un mezclador – decantador, es menor que el arrastre de acuoso en el orgánico que abandona el mismo equipo, y viceversa.

La continuidad adecuada en un equipo depende la preferencia en el arrastre a minimizar. La continuidad de fase puede ser afectada por el contenido de sólidos en el acuoso, variaciones en flujos alimentados a un decantador.

Las continuidades de orgánico y de acuoso tienen diferentes apariencias a simple vista; la superficie de una mezcla bajo continuidad orgánica se aprecia menos turbia que bajo continuidad acuosa.¹⁷

2.4.11- Borra.

La borra es una emulsión compuesta por orgánico, acuoso, aire y sólidos coloidales. Durante la separación de fases, la borra usualmente integra la fase discontinua. Bajo continuidad orgánica la borra tiende a asentarse entre la capa de acuoso libre y la interfase que se separa; esto ayuda a evitar que la borra migre junto con el orgánico, entre los equipos de un circuito. Bajo continuidad acuosa la borra tiende a asentarse entre el orgánico y la interfase que se separa, de modo que tiende a flotar, siendo común que fluya junto con el orgánico a través del circuito. Esto puede contaminar con la borra el orgánico de todo el circuito, y además el electrolito.

2.4.12- Recuperación del Orgánico.

El principal costo de operación en una planta de SX es la reposición de extractante, ya que se pierde por arrastre físico en el refinado y electrolito.

2.4.13- Arrastre de Acuoso.

De manera similar a los arrastres de orgánico, existen arrastres de acuoso en la fase orgánica, los que constituyen la principal fuente de contaminación del extractante. El cloro (Cl) y manganeso (Mn), además de Hierro (Fe), son actualmente las mayores impurezas. Los principales efectos asociados a los arrastres de acuoso son mayor contaminación de impurezas en la fase orgánica, mayor corrosión anódica, contaminación catódica, pérdidas de Cu^{+2} .¹⁷

En general, existe una serie de factores que afectan los arrastres de acuoso.

Existen factores operacionales, de propiedades del orgánico y factores externos.

CAPÍTULO II. ANTECEDENTES TEÓRICOS

Algunos factores son:

- Continuidad de fases, se refiere a que ambas fases mantienen su inmiscibilidad sin dejar gotas una en la otra.
- Viscosidad y densidad de la fase orgánica (la viscosidad aumenta en presencia de modificadores tales como esteres o tridecanol).
- Temperatura. (altas temperaturas favorecen la velocidad de coalescencia de las gotas de acuoso).
- Alturas de capas de orgánico, acuoso y banda de dispersión (tiempos de separación de fases).
- Compuestos tenso activos en el sistema.
- Grado de agitación en los mezcladores, a mayor agitación se aumenta la cinética de extracción.
- Flujo de alimentación (PLS y orgánico).
- Selectividad y estabilidad química del extractante.

2.5- Química y características de los extractantes comerciales.

2.5.1- Reactivos Extractantes.

Los reactivos orgánicos, en la reacción química de intercambio son representado con la formula general R-H, del tipo hidroxifenil oxima, los cuales son agentes quelantes, por la forma en que el ión metálico se fija al extractante orgánico. Pertenecen a esa estructura general dos clases diferentes de reactivos, según su estructura y propiedades: las aldoximas que tienen un hidrógeno como sustitución en el grupo funcional A (ver figura 2.8) y son de gran fuerza extractiva, por otro lado las cetoximas, que poseen un CH₃ o un C₆H₅ en el grupo funcional A y son de moderada fuerza extractiva respecto al cobre.

Aldoximas y cetoximas tienen dos posibles sustituciones en el grupo funcional R. Puede ser un sustituyente nonil o un radical dodecil. La tabla 2.2 muestra los diferentes reactivos orgánicos comerciales con sus grupos funcionales respectivos³⁰, así como la figura 2.8 muestra la estructura química de los extractantes comerciales.

Nombre	G. Func. "R"	G. Func. "A"	Modificador	%A
LIX 860-I	C ₁₂ H ₂₅	H	NO	100
LIX 860-NI	C ₉ H ₁₉	H	NO	100
LIX 84-I	C ₉ H ₁₉	CH ₃	NO	100
LIX 860	C ₁₂ H ₂₅	H	NO	90
	C ₉ H ₁₉	CH ₃	NO	10
LIX 84	C ₉ H ₁₉	CH ₃	NO	50
	C ₉ H ₁₉	H	NO	50
LIX 984	C ₁₂ H ₂₅	H	NO	50
	C ₉ H ₁₉	CH ₃	NO	50
LIX 984 N	C ₉ H ₁₉	H	NO	50
	C ₉ H ₁₉	CH ₃	NO	50

Tabla 2.2. Reactivos comerciales para extracción por solvente. COGNIS S.A.³⁰

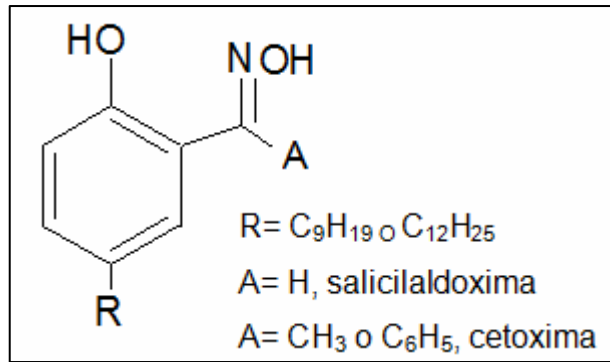


Figura 2.8. Estructura Química General de las Hidroximas utilizadas comercialmente para la extracción por solvente de cobre.³⁰

Hay un conjunto de propiedades y características que debe poseer un extractante para ser utilizable en un proceso de extracción de cobre, que se pueden puntualizar como sigue:

- Extraer y re-extraer cobre bajo condiciones que sean compatibles con los procesos precedentes y siguientes (Lixiviación y Electroobtención).
- Extraer cobre selectivamente desde soluciones que contienen otras especies como impurezas.
- Debe tener aceptable cinética de extracción y re-extracción.
- Deben ser estables bajo condiciones de operación del circuito.
- Debe ser soluble en un diluyente de bajo costo, en el cual también es soluble el ión cúprico.
- No deben promover emulsiones estables.
- Deber ser no tóxico, no cancerígeno y no inflamable.
- Debe tener propiedades de separación de fases, en base a las diferencia de densidades de las fases.
- Debe tener baja o nula solubilidad en la fase acuosa.
- Debe tener un costo que lo haga competitivo con el resto.

Las cetoximas fueron los primeros reactivos que se usaron comercialmente (hidroxioximas) y en forma exclusiva por alrededor de 12 años. Tienen algunas propiedades sobresalientes y se comportan muy bien con soluciones de lixiviación

CAPÍTULO II. ANTECEDENTES TEÓRICOS

algo temperadas (mayor a 15[°C]) y con pH superior a 1,7-1,8; adolecen de fuerza extractiva necesaria para obtener altas recuperaciones de cobre desde los PLS que contienen concentraciones de cobre mayores o que tienen bajo pH.

Las aldoximas se desarrollaron para resolver el problema de la falta de fuerza extractiva de los reactivos tipo cetoximas. Su característica relevante es la alta fuerza extractiva, tiene sin embargo un lado débil, y es que cuando se usa solo este tipo de reactivo, es tal la fuerza extractiva que el cobre no se re-extrae bien con un electrolito típico de electroobtención. Como resultado, la transferencia de cobre neta de una aldoxima es baja y por esta razón, estos extractantes se usan en combinación ya sea con un modificador de equilibrio o con una cetoxima.

Mezclas de Cetoximas/Aldoximas sin modificadores de fases tienen en la actualidad un extenso uso en el proceso SX para cobre. Estas mezclas tienen la ventaja de combinar la alta fuerza extractiva y rápida cinética de las aldoximas con las buenas características físicas de operación y estabilidad de las cetoximas; las mezclas se pueden efectuar en un amplio rango de proporciones permitiendo adecuarlas a las características específicas del PLS a tratar.

Por ejemplo una mezcla 1:1 de una cetoxima/aldoxima se considera un extractante fuerte, no tan poderoso como un aldoxima modificada, pero con características mejores en separación de fases, en generación de borras, en selectividad y en estabilidad.

CAPÍTULO II. ANTECEDENTES TEÓRICOS

Una comparación general de las propiedades y características de los reactivos Cetoximas, Aldoximas y mezclas Cetoximas/Aldoximas se muestra en la tabla 2.3.

Propiedades	Cetoximas	Aldoximas	Mezcla
Fuerza Extractiva	Moderada	Muy Fuerte	Según Proporción
Re-extracción	Muy Buena	No Buena	Según Proporción
Selectividad Cu/Fe	Excelente	Excelente	Excelente
Cinética de Extracción	Rápida	Muy Rápida	Rápida
Separación de Fases	Muy Buena	Muy Buena	Muy Buena
Estabilidad	Muy Buena	Muy Buena	Muy Buena
Generación de Borrás	Mínima	Variable	Baja

Tabla 2.3. Comparación de las propiedades de los extractantes basado en Cetoximas, Aldoximas y mezclas de ambos.²⁰

Los tipos más usados son: LIX 984N, LIX 84-I, LIX 860N. Los cuales son adquiridos mediante la empresa COGNIS CHILE S.A. Sus características principales son (en promedio) las que se muestran en la tabla 2.4.

Característica	Valor
Densidad	0,91 [g·cm ⁻³]
Color	Ámbar
Punto de Inflamación	70 [°C]
Selectividad Cu/Fe	Mayor que 2000
Separación de Fases	Menor a 90 segundos
Cinética de Extracción	Mayor del 95% en 60 segundos

Tabla 2.4. Características Generales de los Extractantes LIX.²⁰

2.5.2- Ketoximas.

Las ketoximas (o cetoximas) fueron los primeros reactivos usados comercialmente para la extracción de cobre desde soluciones diluidas y fueron usados exclusivamente durante 12 años. Donde las propiedades son: excelente separación de fases, bajas pérdidas de orgánico por arrastre y baja formación de borra. Su uso, sin embargo fue limitado, debido a dos desventajas principales: Extractante moderado de cobre y cinética lenta a bajas temperaturas. El reactivo típico fue el LIX 64N¹⁷, tal como se muestra en la figura 2.9.

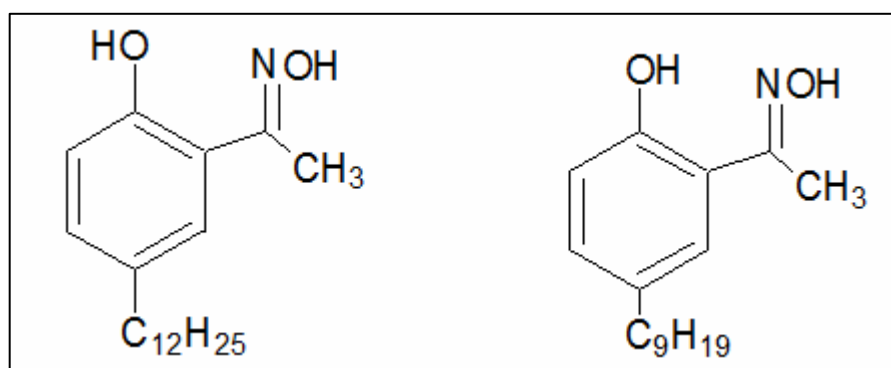


Figura 2.9. Estructura Molecular de las Ketoximas.³⁰

2.5.3- Salicilaldoximas.

Para superar estas desventajas se desarrollaron las salicilaldoximas, lo que permitió reducir circuitos 4E+3S o 3E+2S a 2E+2S o 2E+1S, incluso para elevadas concentraciones de cobre y bajo pH (40[g·l⁻¹] de Cu y pH 1,5). Sin embargo, estos reactivos son extractantes tan fuertes que requieren un modificador para realizar eficientemente la re-extracción.

El uso de modificadores (tridecanol o nonifenol) presentan las siguientes desventajas: hidrólisis y degradación del reactivo, mayor transferencia de Fe al electrolito, mayor pérdida de orgánico por arrastres físico y mayor formación de borra. Reactivos típicos es el LIX 860¹⁷, exhibido en la figura 2.10.

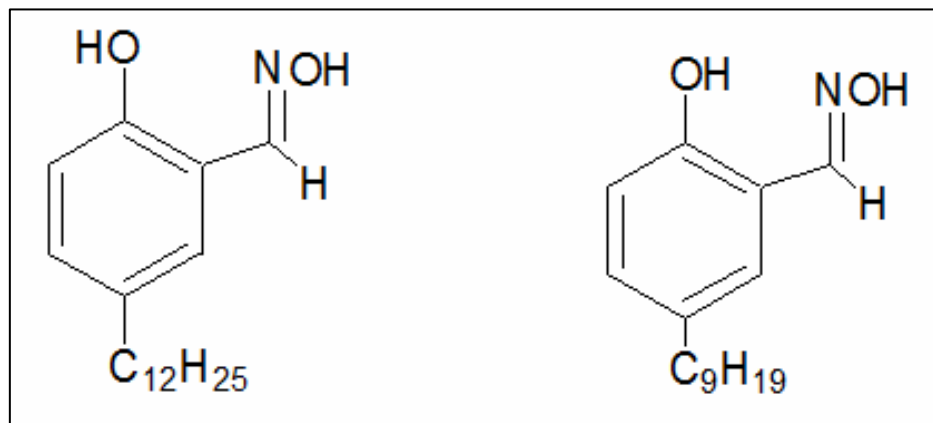


Figura 2.10. Estructura Molecular de la Salicilaloximas.³⁰

2.5.4- Mezclas salicilaloximas – Ketoximas.

Estas mezclas no contienen modificadores. El LIX 984, por ejemplo, es una mezcla de LIX 860(salicilaloximas) y LIX 84 (ketoxima). Combina la capacidad extractiva y cinética rápida de la salicilaloxima con la estabilidad y propiedades físicas de las ketoximas.¹⁷

Actualmente proveedores ofrecen la posibilidad a las plantas de trabajar con porcentajes de oximas a preferencia de operación, y las dosificaciones son vendidas a petición del consumidor.

Una lista de los reactivos actualmente en uso se indican en la tabla 2.5.

Reactivo		Extractante	Modificador
LIX	84	Ketoxima	No
	984	Mezcla	No
	622	Aldoxima	Tridecanol
	960	Aldoxima	No

Tabla 2.5. Reactivos en uso actualmente.¹⁷

2.5.5- Diluyentes.

Los extractantes comerciales debido a su alta viscosidad, para funcionar adecuadamente en el proceso SX, requieren de un diluyente para llevarlo a una concentración deseada, lo cual se hace con diluyentes hidrocarburos. Los diluyentes usados en el proceso SX son de gran importancia desde el punto de vista físico, si se considera que su función principal es ser el medio para el extractante y también para el complejo órgano-metálico por lo que se encuentran diversos tipos en el comercio.

En muchos casos, el rol del diluyente en la química del sistema es menor y la elección del diluyente se hace simplemente de acuerdo a propiedades físicas tales como la separación de fases, punto de inflamación, evaporación entre otros factores; es muy importante desplegar el máximo esfuerzo en la selección del diluyente y más adelante en el monitoreo de la calidad de las reposiciones, ya que no son sustancias inertes son que interactúan con la hidroxima y con el complejo de cobre, afectando significativamente la termodinámica y la cinética de extracción y por lo tanto deben satisfacer una serie de condiciones o poseer características, como las que se indican:¹⁷

- Tener baja viscosidad, apropiada densidad y no debe cristalizar bajo condiciones de proceso.
- Debe mostrar una evaporación congruente, esto es, no cambiar su composición por evaporación.
- Debe mantener estabilidad química, no contener hidrocarburos insaturados que den origen a reacciones que generen actividad interfacial con los consiguientes efectos nocivos en la separación de fases.
- No deben formar emulsiones con la fase acuosa.
- Deben tener un bajo punto de inflamación que asegure una baja condición de riesgo de incendio por combustión.
- Debe disolver el extractante y al complejo de cobre de manera que no haya precipitaciones ni formaciones de indeseables terceras fases.
- Debe tener la mínima toxicidad posible y alta degradabilidad biológica.

CAPÍTULO II. ANTECEDENTES TEÓRICOS

- Debe ser fácilmente accesible en grandes volúmenes y tener bajo precio.
- Debe facilitar una alta transferencia de cobre desde y hacia la fase orgánica; mostrar rápida y completa separación de fases en las etapas de extracción y re-extracción.

En la práctica industrial se usan diluyentes hidrocarburos de alto punto de ebullición y de adecuada solubilidad de hidroximas y los complejos de cobre, lo que se asegura con un cierto contenido de hidrocarburos aromáticos. Se sabe que altos contenidos de aromáticos es una desventaja tanto para el equilibrio de extracción como para la cinética, de ahí entonces que el nivel óptimo de aromáticos es el mínimo que asegure los requerimientos de solubilidad.

Los tipos de diluyentes más utilizados son³⁰: ESCAID 103 y ORFOM SX80.

Sus características principales son:

- Densidad: $0,81[\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}]$
- Punto de Inflamación: $79[^\circ\text{C}]$

2.5.6- Modificadores.

Los modificadores son compuestos que aumentan la solubilidad del extractante orgánico y del metal en la fase orgánica, mejoran la velocidad de separación de fases y extracción de cobre, favorecen la coalescencia.

Los modificadores más usados son el Tridecanol y los Esteres.³⁰

2.5.7- Degradación Hidrolítica del Extractante.

La acumulación de productos de degradación y de contaminantes foráneos causa un deterioro gradual de la capacidad extractiva del reactivo y de las características de decantación de las fases orgánico/acuoso, lo que se traduce en pérdidas química del orden del 10 al 30% de las pérdidas totales de extractante.

La hidrólisis como se muestra en la figura 2.11, es una reacción de óxido reducción de oxima inducida por alcoholes modificadores y por la acción de un oxidante, este último puede ser tanto el MnO_4^- como la acción del Ácido Sulfúrico.³⁰

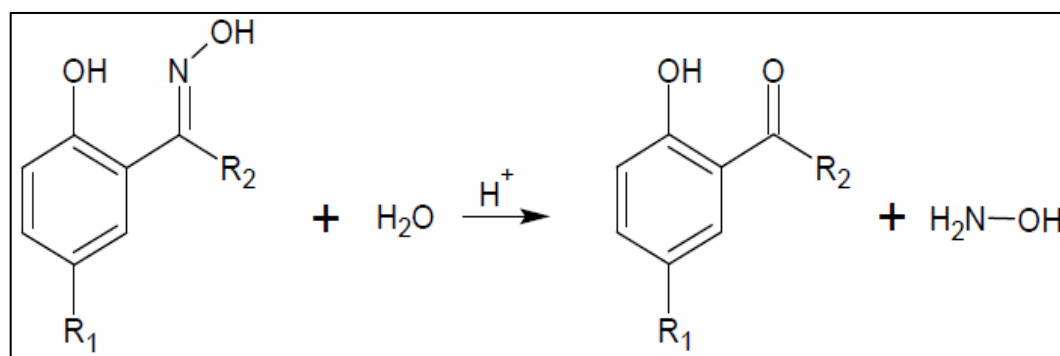


Figura 2.11. Degradación Hidrolítica de una oxima.³⁰

Descripción:

El proceso de degradación ocurre en soluciones acuosas ácidas, en donde el grupo que le confiere la propiedad de oxima a la molécula, $=\text{N-OH}$, se disuelve por consiguiente pierde su capacidad de extracción. Se consideró este efecto, ya que el líquido iónico posee la propiedad de ser una oxima.

CAPITULO III. LÍQUIDOS IÓNICOS

3.1- Introducción

Un compuesto iónico es aquel que se encuentra formado exclusivamente por iones³¹. En nuestro caso cuando se habla de líquido iónico, nos referimos a un compuesto en fase líquida que se rige por la definición antes mencionada.

Cabe hacer presente que el cloruro sódico disuelto en agua no es un líquido iónico, porque el agua es el disolvente molecular de los iones que forman la disolución. Sin embargo, el cloruro sódico fundido es un líquido iónico ya que se encuentra constituido únicamente por iones. La temperatura a la que este compuesto se encuentra en fase líquida es de unos 800[°C], demasiado elevada para efectuar la mayor parte de las reacciones químicas. Además, es excesivamente reactivo para que se comporte como exclusivo disolvente. Por ello, a pesar de ser un líquido iónico, sus propiedades impiden que pueda emplearse como un medio líquido para efectuar transformaciones químicas.³¹

Como se hizo notar, las sales fundidas son líquidos que están constituidos por iones, pero debido a su elevada temperatura de fusión, gran poder de corrosión y alta viscosidad, no pueden utilizarse como fase líquida para efectuar reacciones químicas. Por esta razón, el término de líquido iónico no se utiliza, a pesar de que formalmente lo son, para designar a las sales fundidas. Con este término de líquidos iónicos, se designa a otros compuestos que también son líquidos formados exclusivamente por iones pero sus propiedades son muy diferentes a las que tienen los líquidos procedentes de sales fundidas. La singularidad de sus propiedades ha atraído la atención de científicos y técnicos y ha impulsado su estudio con el objetivo de explorar las posibilidades de este tipo de compuestos como un nuevo medio líquido en el que efectuar reacciones químicas. La bibliografía científica al igual que la literatura de patentes reserva el término líquido iónico para designar a los compuestos que están formados exclusivamente por iones y que son líquidos a

CAPÍTULO III. LÍQUIDOS IÓNICOS

temperaturas moderadas (puede considerarse que su límite superior es del orden de los 100[°C]). Existen referencias de este tipo de compuestos desde 1.914, pero es en la segunda mitad del siglo XX cuando Hurley y Weir descubren que se pueden sintetizar sales que son líquidas a temperatura ambiente³¹. Mezclando cloruro de alquilpiridinio con cloruro de aluminio se produce una reacción cuyo resultado es un líquido iónico incoloro. Este descubrimiento permanece mucho tiempo como una curiosidad sin suficiente interés para los químicos hasta que se van conociendo sus propiedades singulares como líquidos y se inician los estudios electroquímicos³²

La atención que despertaron los primeros resultados de las reacciones en líquidos iónicos impulso la síntesis de este tipo de compuestos. Utilizando diferentes precursores del catión y del anión se obtiene un gran número de compuestos cuya caracterización denota la gran variedad de propiedades que ofrecen. En estas décadas en las que se ha trabajado en la síntesis de estos compuestos se ha logrado disminuir la temperatura necesaria para conseguir un líquido desde los 800[°C], el procedente de la fusión de cloruro sódico, hasta temperaturas inferiores a los -90[°C]. Además, se ha sustituido el entorno corrosivo que caracteriza a las sales fundidas por otro que, al ser mucho más suave e inerte, es adecuado para efectuar reacciones químicas entre compuestos orgánicos.

Los disolventes iónicos a temperatura ambiente aportan un nuevo medio para estudiar las reacciones químicas y para utilizarlo en la fabricación de productos en las instalaciones industriales. El requisito que debe satisfacer el disolvente iónico es su adaptación a las condiciones en las que se realiza la transformación química. Esta adaptación implica que debe ser líquido a la temperatura de operación y que no debe reaccionar, alterar o alterarse, en presencia de los reactivos, productos o catalizadores, necesarios para que tenga lugar la reacción.³²

3.2- Composición

Los diferentes líquidos iónicos están formados por un catión y un anión. La mayor parte de los cationes tienen naturaleza aromática con átomos de nitrógeno en el anillo, mientras que los aniones suelen estar constituido por diferentes elementos químicos. En la figura 3.1 se muestra el catión y el anión que forman uno de estos líquidos iónicos. Los disolventes iónicos más conocidos y utilizados corresponden a los sistemas formados a partir de cloruro de 1-etil 3-metilimidazol/cloruro de aluminio (III) y de cloruro de N-butilpiridinio/cloruro de aluminio (III). Para facilitar su identificación se utiliza la siguiente notación: (emin)Cl-AlCl₃ para el primero, (Nbupy)Cl-AlCl₃ y (emin)⁺ (Nbupy)⁺ para los cationes correspondientes a ambos líquidos iónicos.

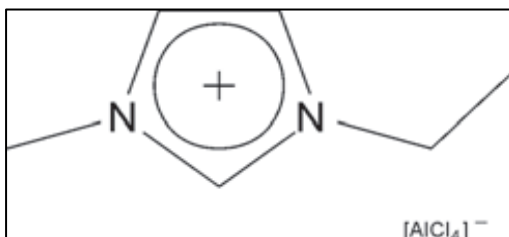


Figura 3.1. Catión y anión de un líquido iónico. Catión: 1-etil 3-metilimidazol.

Anión: tetracloroaluminato.³¹

En la figura 3.2 se muestran diferentes cationes y en la figura 3.3 diferentes aniones con los que se pueden construir un gran número de líquidos iónicos al combinarlos. Al disponer de un gran número de aniones y de cationes para diseñar los líquidos iónicos se puede elegir la combinación más apropiada para que se adapte a las exigencias de una determinada aplicación. El diseñador del líquido iónico dispone de un componente, el catión, principal responsable del comportamiento químico y de otro, el anión, que aporta la mayor parte de las propiedades físicas. ¿Por qué son líquidos estos compuestos? Los líquidos iónicos son sales formadas por iones muy asimétricos y de gran tamaño por lo que las fuerzas atractivas catión-anión son más débiles que las fuerzas que intervienen en las sales iónicas convencionales (sales

CAPÍTULO III. LÍQUIDOS IÓNICOS

fundidas). Cuando se van uniendo los iones negativos de cloro con los iones positivos de sodio se produce un elevado empaquetamiento entre ellos para formar el cristal de cloruro sódico. Sin embargo, al partir de dos iones poco uniformes y uno de ellos, el catión orgánico, muy asimétrico no puede lograrse un empaquetamiento que de lugar a una estructura compacta. Basta un pequeño aporte de energía para separar los aniones y los cationes que configuran el sólido y transformarlo en un líquido. Este pequeño aporte se logra cuando se expone a temperaturas próximas a las del ambiente.

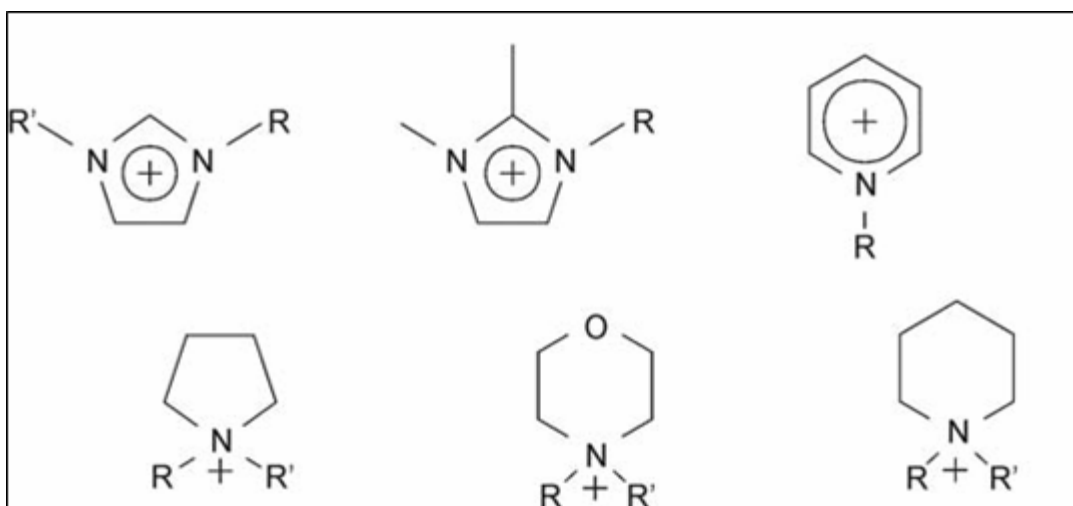


Figura 3.2. Diferentes cationes que configuran los líquidos iónicos. R y R' son cadenas orgánicas lineales: Etil, Propil, Butil, Pentil, Hexil, etc.³²

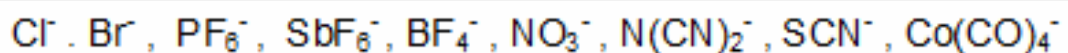


Figura 3.3. Diferentes aniones que configuran los líquidos iónicos.³²

3.3- Propiedades como disolvente.

La elección de un disolvente como medio en el que efectuar una reacción química se realiza en función de una serie de características:

- Intervalo de la temperatura de operación.
- Solubilidad de reactantes, catalizadores y productos de reacción.
- Comportamiento ambiental.

A las que hay que añadir otros elementos representativos como seguridad, pureza necesaria, costes de inversión y de operación, que deben analizarse para seleccionar los disolventes empleados en procesos de fabricación. Las posibilidades que tienen los líquidos iónicos como disolventes alternativos a los disolventes moleculares dependen de las ventajas que aporten para esta finalidad.³¹

Una de las propiedades más importantes y singulares de los líquidos iónicos es su baja presión de vapor a presiones y temperaturas moderadas. Como su volatilidad es tan pequeña, se les considera disolventes no volátiles. Datos tan importantes en disolventes orgánicos como los valores de la presión de vapor, punto de ebullición, presión crítica o calor de vaporización, entre otros, carecen de interés general en el caso de los líquidos iónicos y por ello no es necesario realizar su determinación.³¹

Finalmente existen un grupo de propiedades que es preciso conocer para poder evaluar la aplicación de un líquido iónico como medio para llevar a cabo una determinada reacción química. Estas propiedades se comentan a continuación y son muy sensibles a la pureza del disolvente iónico.³³

3.3.1- Densidad.

Se ha medido esta propiedad física para la mayor parte de los líquidos iónicos ya que cualquier aplicación requiere conocer su valor. En general todos tienen mayor densidad que el agua. Por ejemplo, (bmim)(PF₆) tiene una densidad de 1,37 [g·cm⁻³] a 20[°C]. La densidad de los líquidos iónicos puede modificarse cambiando la

longitud de la cadena del sustituyente del anillo imidazólico. A medida que crece el número de carbonos de la cadena disminuye la densidad.³³

3.3.2- Viscosidad.

La viscosidad es una propiedad que afecta a la difusión de los solutos y a importantes parámetros técnicos de la operación como la agitación de la mezcla y el bombeo de los fluidos. Los líquidos iónicos son, por su propia naturaleza iónica, mucho más viscosos que los medios de reacción convencionales. El efecto de la temperatura en la viscosidad es mucho más complicado en los líquidos iónicos, no puede describirse con la ecuación de Arrhenius, como ocurre con los disolventes moleculares. Sus coeficientes de viscosidad a temperatura ambiente se encuentran entre 10 y 1000 [centipoises]. Por ejemplo, la viscosidad dinámica de (bmim)(PF₆) es 330 [cP] a 20[°C]. También esta propiedad se modifica con el número de carbonos del radical del anillo aromático. La viscosidad aumenta al aumentar la longitud de la cadena del sustituyente del imidazol.³³

3.3.3- Punto de Fusión.

El punto de fusión establece el límite inferior del intervalo de temperatura en el que puede utilizarse el líquido iónico como disolvente. Se puede disponer de líquidos iónicos en un intervalo cercano a los 300[°C] ya que dicha propiedad en este tipo de compuestos varía desde 90[°C] hasta 200[°C]. La baja presión de vapor junto al amplio intervalo de temperatura de los líquidos iónicos constituye un gran atractivo para que sustituyan a los compuestos orgánicos volátiles como disolventes y permitan desarrollar una química más limpia y sostenible.³³

3.3.4- Estabilidad Térmica.

La descomposición térmica define el límite superior del intervalo de temperatura en el que pueden utilizarse. Muchos líquidos iónicos usados como disolventes son tan estables que el límite superior de temperatura no constituye ningún obstáculo para su empleo como medio para efectuar reacciones químicas. En general, la temperatura a la que tiene lugar la reacción química es bastante más pequeña que la temperatura a

CAPÍTULO III. LÍQUIDOS IÓNICOS

la que se inicia el proceso de descomposición del líquido iónico. La estabilidad térmica se establece como la temperatura a la que se inicia el cambio en la curva de análisis termogravimétrico (TGA). Este criterio tiene la ventaja de ser reproducible y de sencilla determinación pero con su aplicación no se garantiza que la descomposición del líquido iónico sea despreciable. Los experimentos gravimétricos isoterms aportan unos resultados más fiables para asegurar la estabilidad térmica, requisito imprescindible para operar a temperaturas próximas al límite medido por TGA.³³

3.3.5- Solubilidad.

Aunque se dispone de una serie de parámetros para seleccionar el disolvente apropiado para una determinada aplicación, el más empleado para describir el comportamiento disolvente-soluto es la polaridad. La forma de abordar la polaridad en disolventes moleculares no puede extrapolarse a los líquidos iónicos, porque es preciso tener en cuenta las complejas interacciones entre soluto y disolvente mediante coeficientes que expresen la contribución de cada una de ellas. A partir de las medidas experimentales en distintos sistemas constituidos por combinaciones moléculas- líquidos iónicos se han calculado estos coeficientes. Sus valores aportan información para seleccionar el disolvente adecuado para una aplicación determinada.³³

3.3.6- Toxicidad.

Las bajas presiones de vapor de los líquidos iónicos hacen que las emisiones de éste en el aire sean irrelevantes. Las medidas de dosis letal son adecuadas para conocer su efecto cuando se ingieren por la boca o por la piel, estas medidas de la toxicidad dan a conocer que hay grandes diferencias entre los distintos líquidos iónicos y que sus valores son similares a los obtenidos con disolventes convencionales.³³

3.3.7- Peligros.

Algunos líquidos iónicos son reactivos y corrosivos, pero la gran mayoría son mucho más seguros que los disolventes orgánicos. Se consideran compuestos no inflamables debido a su baja presión de vapor. Su naturaleza no inflamable hace que

disminuya considerablemente el riesgo de fuegos e incendios que presentan los disolventes orgánicos utilizados en la industria.³³

3.3.8- Miscibilidad.

Algunos líquidos iónicos son sensibles, sufren modificaciones en su estructura o en su comportamiento, cuando se les interactúa con agua por lo que deben emplearse en ambientes secos, pero otros son hidrofóbicos y pueden emplearse en atmósferas húmedas.³³

3.4- Ventaja de los Líquidos Iónicos frente a otros disolventes.

La presión de vapor de los líquidos iónicos a temperaturas y presiones moderadas es tan pequeña que pueden considerarse compuestos no volátiles. Esta propiedad es la principal justificación del interés de la “Química Verde” por encontrar en la familia de los líquidos iónicos, disolventes que puedan sustituir a los compuestos orgánicos volátiles y desarrollar unos procesos químicos más limpios y sostenibles.³¹

Uno de los problemas ambientales de los disolventes orgánicos es su elevado potencial de contaminación de la atmósfera debido a su presión de vapor. Con el empleo de líquidos iónicos, en lugar de disolventes orgánicos, se evita la contaminación atmosférica debido a la enorme diferencia de volatilidades entre estos dos tipos de disolventes. El número de líquidos iónicos es de varios órdenes de magnitud superior al número de disolventes moleculares, entre seiscientos y setecientos, utilizados en la industria. Cada uno de estos líquidos iónicos tiene unas propiedades determinadas dependiendo del anión y del catión que lo configuran. Como el número de posibles líquidos iónicos es tan elevado, se puede diseñar uno que reúna las propiedades más adecuadas para ser el disolvente “óptimo” de la reacción que se pretende efectuar.³¹

Cada reacción química tiene unas características específicas por lo que su ejecución en condiciones óptimas implica encontrar y sintetizar el disolvente apropiado.

CAPÍTULO III. LÍQUIDOS IÓNICOS

Propiedades tales como punto de fusión, densidad, viscosidad, capacidad de solvatación o acidez pueden seleccionarse alterando el anión y el catión.³²

Los líquidos iónicos reúnen varias propiedades como: baja volatilidad, elevado punto de fusión, elevada estabilidad térmica y química (condición imprescindible para su utilización como medio de reacción), formación de sistemas polifásicos, elevada densidad y viscosidad, baja toxicidad, que aportan grandes ventajas frente a otros disolventes para que se utilicen como fase líquida en la que efectuar reacciones químicas en condiciones de operación, presión y temperatura, moderadas. Pero el aprovechamiento de estas ventajas potenciales para efectuar un proceso químico a escala industrial está sujeto a dos condiciones previas:

- Una es su capacidad para que pueda efectuarse en este medio la reacción química con resultados comparables a los obtenidos con otros disolventes.
- La otra condición la establece la economía y la protección ambiental. Es imprescindible reciclar el líquido iónico debido al elevado costo de estos productos frente al costo de los disolventes convencionales.³²

3.5- Posibilidad de los Líquidos Iónicos como medio de reacción.

La velocidad de las reacciones bifásicas depende de la solubilidad de los reactivos en la fase donde se produce la reacción. Cuando la reacción tiene lugar con la intervención de un catalizador disuelto en una fase líquida, la velocidad de reacción depende de la solubilidad de los reactivos en esta fase. Si la solubilidad es pequeña la velocidad de reacción puede ser demasiado lenta para que sea un proceso competitivo. Esta situación se produce con la mayor parte de moléculas orgánicas de interés como materia prima en fase acuosa.

A este grave inconveniente de los disolventes acuosos se une el descenso de rendimiento. La formación de subproductos se debe al aumento de la velocidad de las reacciones secundarias como consecuencia de la presencia de agua en el medio. Es posible mantener las ventajas que ofrece la catálisis bifásica en fase acuosa y evitar estos inconvenientes utilizando un líquido iónico que sustituya al disolvente

CAPÍTULO III. LÍQUIDOS IÓNICOS

acuoso. El líquido iónico debe ser inmiscible con los productos orgánicos formados en la reacción y, además, debe:

- Aumentar la solubilidad de los reactivos orgánicos con lo que se puede trabajar a elevadas relaciones sustrato/catalizador y velocidades de reacción.
- Evitar la formación de productos secundarios mediante reacciones secundarias que involucran al agua como reactivo.

El gran número de líquidos iónicos entre los que puede hacerse la elección de un disolvente para una determinada aplicación permite mantener estas ventajas sobre el medio acuoso a la vez que buscar otras cualidades con las que alcanzar objetivos adicionales y evitar los problemas que pueden surgir en cada una de las aplicaciones:

- Permitir la reutilización del catalizador y la separación de los productos de reacción con la pureza necesaria y sin recurrir a complejas técnicas de purificación.
- Disolver los precursores del catalizador más adecuados.
- Evitar la descomposición del disolvente en las condiciones de reacción y su reacción con el catalizador.
- Ser buenos disolventes de los complejos de metales de transición utilizados en catálisis homogénea.

La facilidad con la que las propiedades de los líquidos iónicos pueden ser diseñadas, eligiendo la estructura del catión o del anión o de ambos, para que cumplan los requisitos de una determinada aplicación es un buen motivo para empezar a desarrollar una química benigna con el ambiente. Un indicador del interés por explorar las posibilidades de estos compuestos iónicos a temperatura ambiente como disolventes para procesos de separación y de reacciones químicas es el número de publicaciones que han aparecido en los últimos años. En la figura 3.4 se observa un crecimiento exponencial de los artículos científicos y patentes sobre líquidos iónicos. El esfuerzo realizado para conseguir líquidos iónicos capaces de disolver los componentes de importantes reacciones industriales ha permitido conseguir

CAPÍTULO III. LÍQUIDOS IÓNICOS

información con la que valorar las posibilidades que tienen estos nuevos disolventes de sustituir a los convencionales.

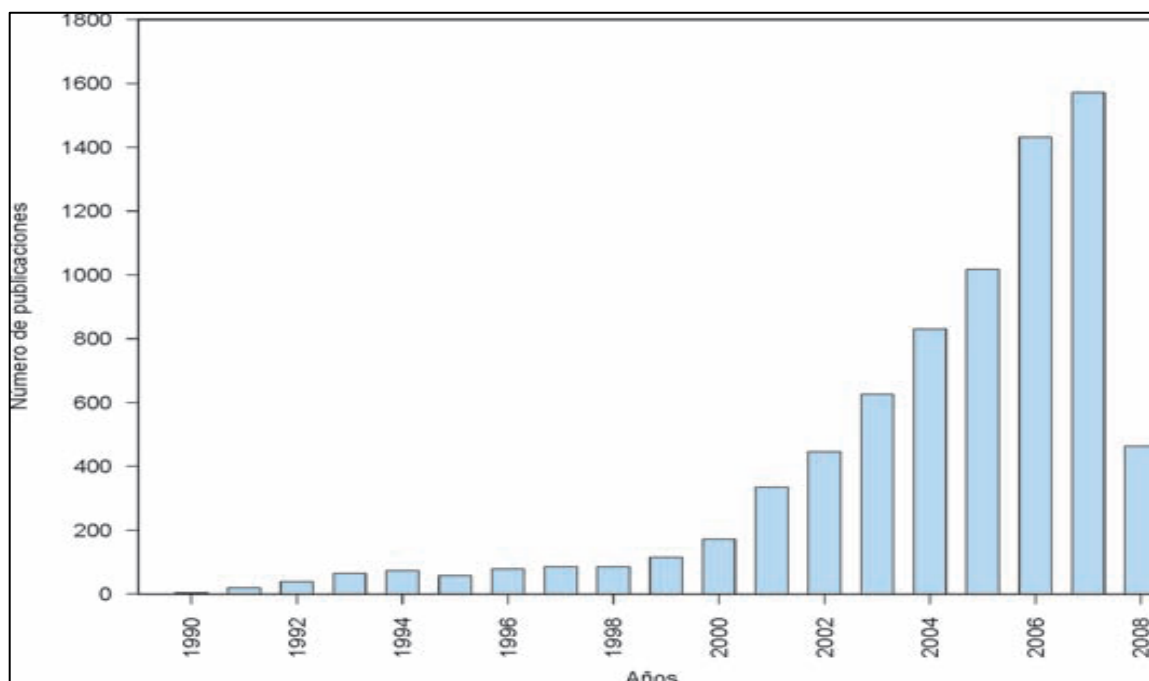


Figura 3.4 Evolución de las publicaciones sobre líquidos iónicos. Los datos de 2008 corresponden a los primeros meses.³¹

3.6- Observaciones

En esencia propiedades singulares como la pequeña presión de vapor, el amplio intervalo de temperatura en el que son líquidos, su capacidad para disolver sustancias orgánicas e inorgánicas o la posibilidad de elegir las propiedades físicas y químicas sin más que modificar la naturaleza del catión y del anión son un comienzo suficiente para empezar a considerarlos como una fuente cercana de uso en la industria de la extracción por solvente. Sus propiedades son las responsables de las ventajas que ofrecen frente a los disolventes convencionales para efectuar reacciones químicas. Estos líquidos a temperatura ambiente, formados por un catión orgánico de gran tamaño y un anión inorgánico mucho más pequeño, son candidatos muy adecuados para sustituir a los disolventes orgánicos porque no se evaporan, no se queman, tienen una toxicidad muy pequeña, pueden disolver compuestos similares a los que disuelven los disolventes orgánicos y se pueden reciclar con facilidad evitando el excesivo consumo de materias primas. Dentro de las alternativas

CAPÍTULO III. LÍQUIDOS IÓNICOS

a los tradicionales disolventes orgánicos, el uso de líquidos iónicos como medio de reacción supone un reto para desarrollar procesos comerciales más seguros, más limpios, más respetuosos con el ambiente y probablemente, más baratos.

El énfasis del proyecto es resolver los problemas con los actuales extractantes (sin alterar los parámetros de operación como el pH, temperatura, concentración de ácido, etc.), los cuales son los siguientes:

- Alta degradación hidrolítica, lo cual involucra una tasa de reposición constante.
- A concentraciones mayores a $6[\text{g}\cdot\text{l}^{-1}]$ los extractantes generan demasiado arrastre de acuoso.
- Pérdidas de extractantes por volatilidad, ya que el proceso de re-extracción trae consigo un aumento en la temperatura de la mezcla.

El líquido iónico posee ventajas respecto a esto, ya que al ser un compuesto iónico ostenta una mayor resistencia a los ataques químicos con lo cual disminuirá la tasa de reposición. Además su baja presión de vapor asegura que las pérdidas por volatilidad serán mínimas.

CAPITULO IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el desarrollo de este capítulo se detallará el proceso de obtención del líquido iónico (LI), junto con los métodos analíticos involucrados en la caracterización de los compuestos obtenidos. Además de los procedimientos de laboratorio a seguir y la obtención de las isothermas de Extracción y Re-extracción, criterios y consideraciones ocupadas entre otros aspectos.

4.1- Esquema de síntesis del Líquido Iónico

El esquema que representa la síntesis del Líquido Iónico utilizado en el presente proyecto se presenta en la figura 4.1.

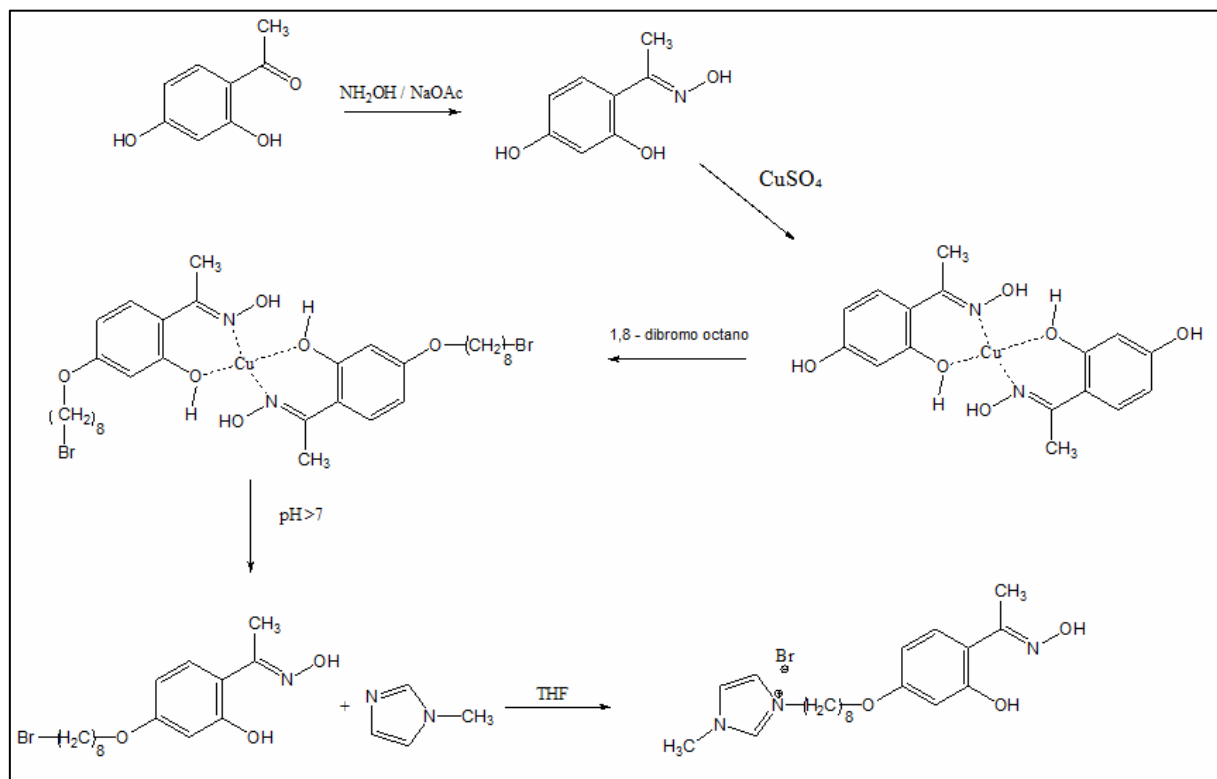


Figura 4.1. Esquema de Síntesis Líquido Iónico.

Las cantidades másicas y razones molares utilizadas se encuentran en el anexo F.

4.2 – Metodologías Analíticas Utilizadas

Durante cada paso de la síntesis se originaron productos y la manera de separarlos e identificarlos es por medio de técnicas analíticas, desde identificar los grupos funcionales hasta conocer la estructura completa de la molécula.

Dichas técnicas se explican a brevemente a continuación, mientras que en el anexo G se exponen con más detalle.

4.2.1- Cromatografía de Capa Fina (TLC ó CCF)

La cromatografía de capa fina se conoce por sus siglas en inglés TLC (thin layer chromatography) es una técnica de separación versátil que presenta distintas variantes, las que se pueden observar en la tabla 4.1. En toda separación mediante cromatografía hay dos de estas tres fases (sólida, líquida o gas) una móvil y otra estacionaria, que se mueven una con respecto de la otra manteniendo un contacto íntimo. La muestra se introduce en la fase móvil y los componentes de ésta se distribuyen entre la fase estacionaria y la móvil. Los componentes de la mezcla a separar invierten un tiempo diferente en recorrer cada una de las fases, con lo que se produce la separación. Si un componente está la mayor parte del tiempo en la fase móvil el producto se mueve rápidamente, mientras que si se encuentra la mayor parte en la fase estacionaria, el producto queda retenido y su salida es mucho más lenta.³⁴

Configuración	Fase Estacionaria	Fase Móvil
Líquido - Sólido	Sólido inerte como gel de sílice o alúmina	Disolventes
Intercambio Iónico	Resina cambiadora	Disoluciones acuosas
Líquido - Líquido	Líquido adsorbido en un soporte sólido	Líquido
Gas - Líquido	Película de líquido adsorbida sobre un soporte sólido	Gas

Tabla 4.1. Diversos tipos de separación por TLC.³⁴

CAPÍTULO IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El desarrollo de la cromatografía consiste en probar distintas combinaciones de solventes para conseguir una separación completa de los productos de la reacción a analizar. Dichas combinaciones se realizan en capas cromatográficas tal como se muestra en la figura 4.2.

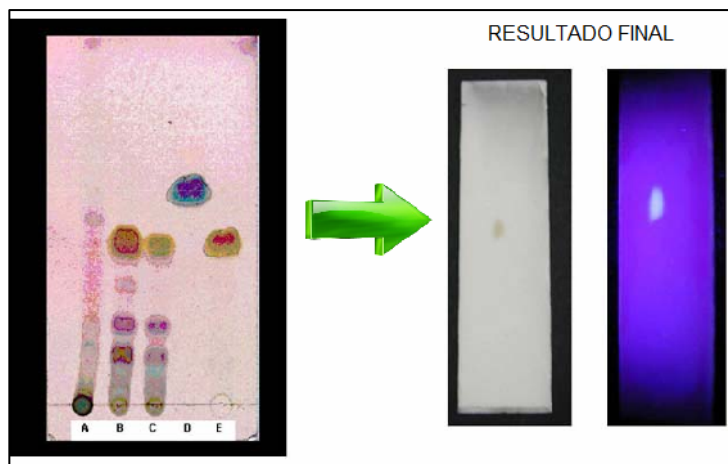


Figura 4.2. Placas cromatográficas.

Descripción:

- Punto A: Placa sin solvente alguno, se debiese distinguir un solo punto en la línea base.
- Punto B: Placa con combinación de solventes, se distinguen cuatro productos.
- Punto C: Se varia el solvente obteniéndose tres productos.
- Punto D y Punto E: Separación de producto puro, resultado final alcanzado.

Dichas placas se leen mediante un aparato con visión ultravioleta mostrado en la figura 4.3.



Figura 4.3. Aparato de visión ultravioleta utilizado para la lectura de las placas cromatográficas.

4.2.2- Espectroscopia Infrarroja (IR)

La espectroscopia infrarroja, o IR, es una técnica analítica instrumental que permite conocer los principales grupos funcionales de la estructura molecular de un compuesto.³⁴ Esta técnica se basa en las distintas absorciones de radiación infrarroja que presentan los distintos grupos funcionales que puede presentar una molécula: con el espectro de infrarrojo se puede saber el tipo de compuesto (alcohol, amina, ácido, etc.), y con un análisis detallado de éste y su comparación con otros espectros catalogados, se puede en muchos casos visualizar completamente la estructura de la molécula.³⁵

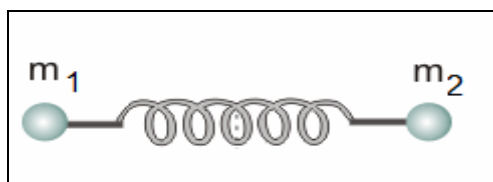


Figura 4.4. Movimiento armónico simple.³⁵

4.2.2.1- Absorciones de Grupos Funcionales en el IR

➤ Alcoholes

-OH: Vibración de alargamiento, para un alcohol asociado la característica es una banda intensa y ancha en la región de $3000-3700\text{ cm}^{-1}$.

C-O: Vibración de alargamiento localizada en $1000-1200\text{ cm}^{-1}$.

C-OH: Flexión en el plano en $1200-1500\text{ cm}^{-1}$ C-OH: Flexión fuera del plano en $250-650\text{ cm}^{-1}$.

➤ Hidrocarburos

La absorción por alargamiento carbono-hidrogeno (C-H), está relacionada a la hibridación del carbono, como se aprecia en la tabla 4.3.

Región	Intervalo de longitud de onda, μm
Cercano	0,78 a 2,5
Medio	2,5 a 50
Lejano	50 a 1000

Tabla 4.2. Regiones del espectro infrarrojo.³⁵

Orbital	Tipo de alcano	Longitud de onda, cm^{-1}
$\text{Csp}^3\text{—H}$	-CH, alcanos	2800-3000
$\text{Csp}^2\text{—H}$	=CH, alquenos	3000-3100
$\text{Csp}^2\text{—h}$	=H, aromáticos	3030
Csp—H	=CH, alquinos	3300

Tabla 4.3. Longitud de onda para diferentes hibridaciones del carbono.³⁵

➤ Alcanos

C-H: Vibración de alargamiento 3000 cm^{-1} .

En alcanos la absorción ocurre a la derecha de 3000 cm^{-1} .

Si un compuesto tiene hidrógenos aromáticos o acetilenos, la absorción del -CH es a la izquierda de 3000 cm^{-1} . Los metilenos tienen una absorción características de $1450\text{--}1485\text{ cm}^{-1}$.

Una descripción más detallada de esta técnica se encuentra en el anexo G.

4.2.3- Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Es una de las principales técnicas empleadas para obtener información física, química, electrónica y estructural sobre moléculas. Es un fenómeno físico basado en las propiedades mecánico-cuánticas de los núcleos atómicos. RMN también se refiere a la familia de métodos científicos que explotan este fenómeno para estudiar moléculas (espectroscopia de RMN), macromoléculas (RMN biomolecular), así como tejidos y organismos completos (imagen por resonancia magnética), entre otros.³⁶ Todos los núcleos que poseen un número impar de protones o neutrones tienen un momento magnético y un momento angular intrínseco, en otras palabras, tienen un espín mayor que cero. Los núcleos más comúnmente empleados en RMN son el protón (^1H , el isótopo más sensible en RMN después del inestable tritio, ^3H), el ^{13}C y el ^{15}N , aunque los isótopos de núcleos de muchos otros elementos (^2H , ^{10}B , ^{11}B , ^{14}N , ^{17}O , ^{19}F , ^{23}Na , ^{29}Si , ^{31}P , ^{35}Cl , ^{113}Cd , ^{195}Pt) son también utilizados.³⁷

Espectroscopia de RMN de ^1H

Un espectro de RMN de ^1H proporciona cuatro elementos de información importantes: el número de señales distintas, el desplazamiento químico, el patrón de desdoblamiento y la integración de la intensidad de las señales.

➤ Desplazamientos químicos

La interpretación de un espectro de RMN de ^1H se inicia con la determinación del número de señales con desplazamiento químicos definidos. La tabla 4.4 permite correlacionar el desplazamiento químico de cada señal de RMN de ^1H con el ambiente molecular (el tipo y ubicación de los grupos funcionales) de ese tipo de núcleo.³⁸

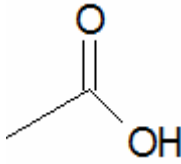
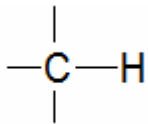
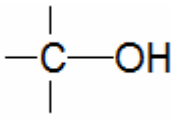
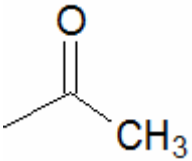
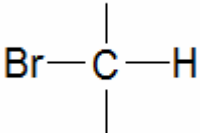
Tipo de protón	Desplazamiento (δ)	Tipo de protón	Desplazamiento (δ)
$-\text{CH}_3$	2 – 2,5	$\text{N}=\text{C}-\text{H}$	9,0 – 10,0
$-\text{CH}_2-$	1,2 – 1,4		10,0 – 12,0
	1,4 – 1,7		1,0 – 6,0 (cambia con el disolvente)
	2,1 – 2,6	$\text{N}-\text{OH}$	8,0 – 9,0
$\text{Ar}-\text{CH}_3$	2,2 – 2,7		2,5 – 4,0
$\text{C}=\text{CH}$	5,0 – 6,0	$\text{N}-\text{CH}_3$	3,5 – 4,0
$\text{Ar}-\text{H}$	6,0 – 9,0		

 Tabla 4.4. Desplazamientos químicos representativos ^1H .³⁸

➤ Curva de Integración

La intensidad relativa de una señal en la espectroscopia de RMN de ^1H es proporcional al número de protones que contribuyen a la señal.³⁸

Se explica a mayor detalle en el anexo G del presente documento.

4.3- Síntesis del Líquido Iónico

Se inició la síntesis con un compuesto denominado 2,4 – dihidroxiacetofenona, el cual se adquirió por vía comercial, su estructura se muestra en la figura 4.5.

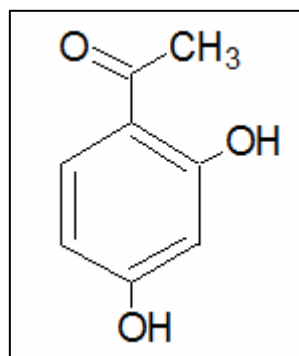


Figura 4.5. Materia Prima para la obtención del líquido iónico.

El paso siguiente fue transformar dicha molécula a una estructura similar al de una oxima, tal como se observa en la figura 4.3.

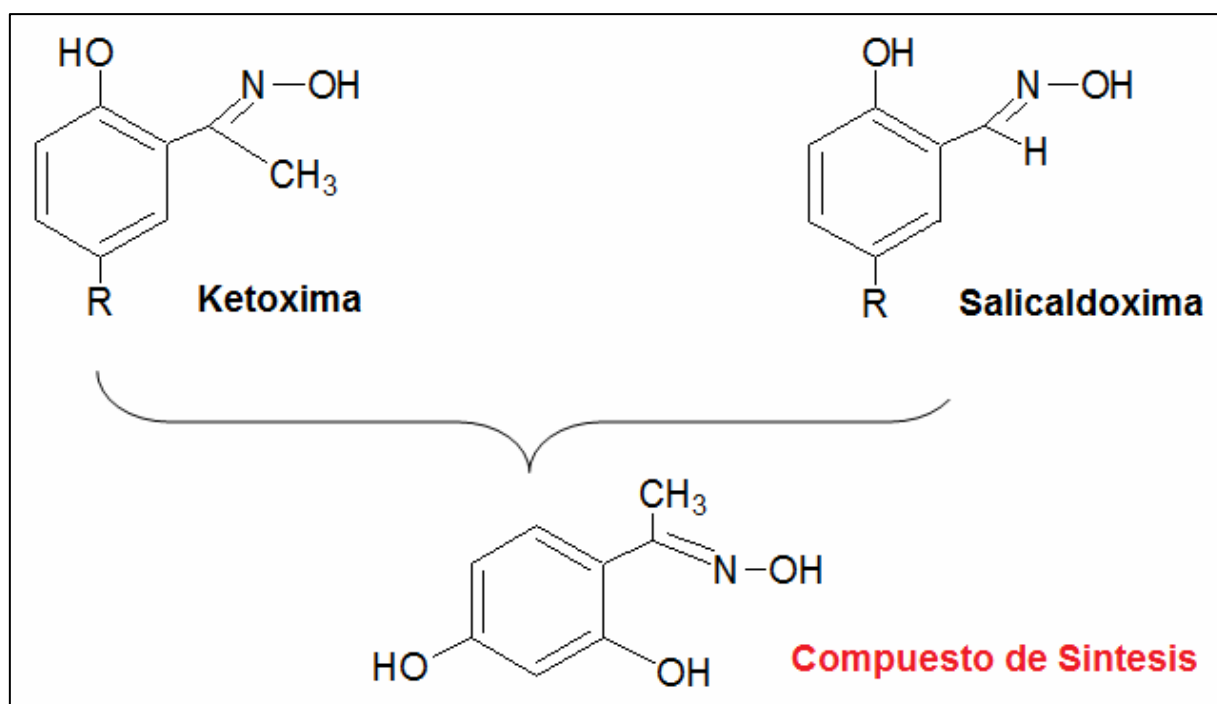


Figura 4.6. Comparación entre la estructura química de una oxima y el compuesto de síntesis.

CAPÍTULO IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para llevar a cabo lo anterior, se realizó en un sistema batch la reacción con NH_2OH (hidroxilamina) junto con NaOAc (Acetato de Sodio) en medio acuoso, como se muestra en la figura 4.7. Lo anterior acompañado con reflujo de agua para la correspondiente condensación de los gases de reacción, el tiempo de reacción estimado fue de una hora. La figura 4.8 muestra el sistema montado para dicha reacción, el que consiste en un recipiente de vidrio con refrigeramiento externo de agua mediante una bomba en el estanque verde (sistema cerrado).

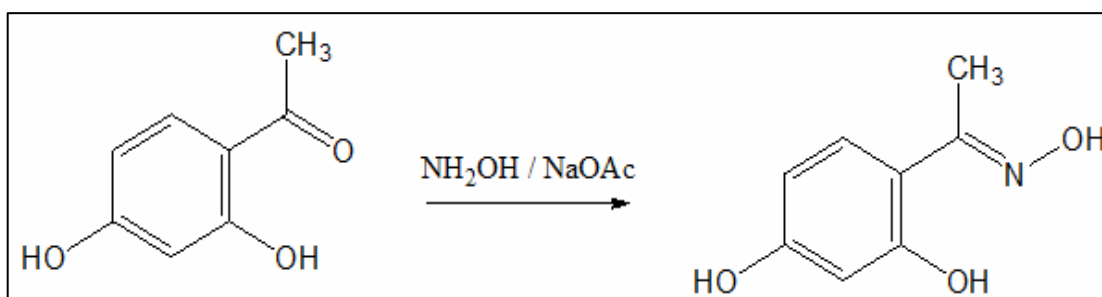


Figura 4.7. Primera etapa de síntesis.



Figura 4.8. Sistema de reacción con reflujo de agua.

El mecanismo que describe a la reacción expuesta en la figura 4.4 es el que se detalla a continuación en la figura 4.9.

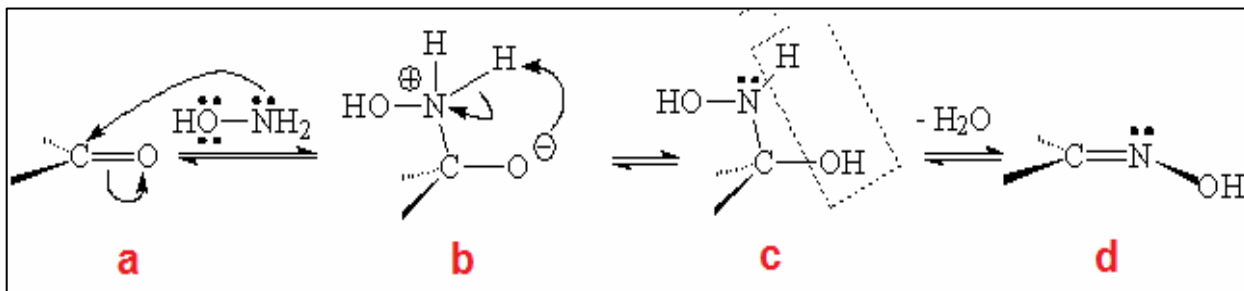


Figura 4.9. Mecanismo de reacción de la hidroxilamina.

Descripción:

- **Etapa a:** Uno de los electrones de valencia del nitrógeno reacciona con el carbono del grupo carboxilo para enlazarse a éste, en consecuencia el doble enlace se rompe generando que el electrón responsable de dicho enlace se establezca en el oxígeno generando una carga parcial negativa en él.
- **Etapa b:** Se generaron dos cargas parciales, una positiva en el nitrógeno y otra negativa en el oxígeno, la primero generada producto del enlazamiento del nitrógeno con el carbono y la segunda por el rompimiento del enlace doble del oxígeno.
- **Etapa c:** Producto de la inestabilidad de las cargas parciales la molécula se tiende a estabilizar, por lo que para compensar las cargas libera el enlace con el hidrógeno neutralizando la carga positiva del nitrógeno y el hidrógeno liberado se enlaza con el oxígeno gracias a la carga parcial negativa que posee este último. Lo que sucede en esta etapa es una eliminación de la molécula de agua.
- **Etapa d:** Se obtiene el producto final, una estructura denominada con el nombre de oxima. Dicha denominación la reciben los compuestos que poseen un grupo hidroxilo (-OH) unido a un nitrógeno.

Una vez realizada la reacción y los productos identificados por cromatografía de capa fina, estos deben separarse de los solventes utilizados en el último paso, para dicho efecto se utiliza un rotavapor tal como se muestra en la figura 4.10.



Figura 4.10. Rotavapor utilizado en cada paso después de la separación cromatográfica.

El sistema trabaja debido a que el vacío que genera el equipo disminuye la presión y por lo tanto disminuye el punto de ebullición del solvente que se desea evaporar. Esto permite que el solvente sea removido sin la necesidad de aplicar calor excesivo al sistema. Otra ventaja del rotavapor es que como el recipiente con el solvente rota, el líquido es forzado a apoyarse en las paredes del recipiente por fuerza centrífuga y así aumenta la superficie de evaporación del líquido, por lo que se evapora en un menor tiempo que si realizo el mismo proceso sin rotación. Se utiliza para evaporar la mayoría de los solventes orgánicos. Después de la separación de los solventes el producto obtenido es un sólido de color gris tal como se muestra en la figura 4.11.

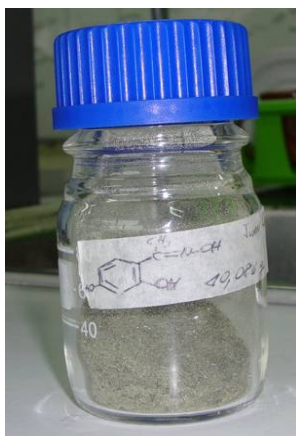


Figura 4.11. Primer compuesto de la síntesis.

CAPÍTULO IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La primera etapa de la síntesis obtuvo un rendimiento del 83% en función a la cantidad de producto obtenido y a lo teórico que la estequiometría de la reacción establece.

En la figura 4.12 se muestra un espectro de resonancia magnética nuclear del primer compuesto de síntesis obtenido.

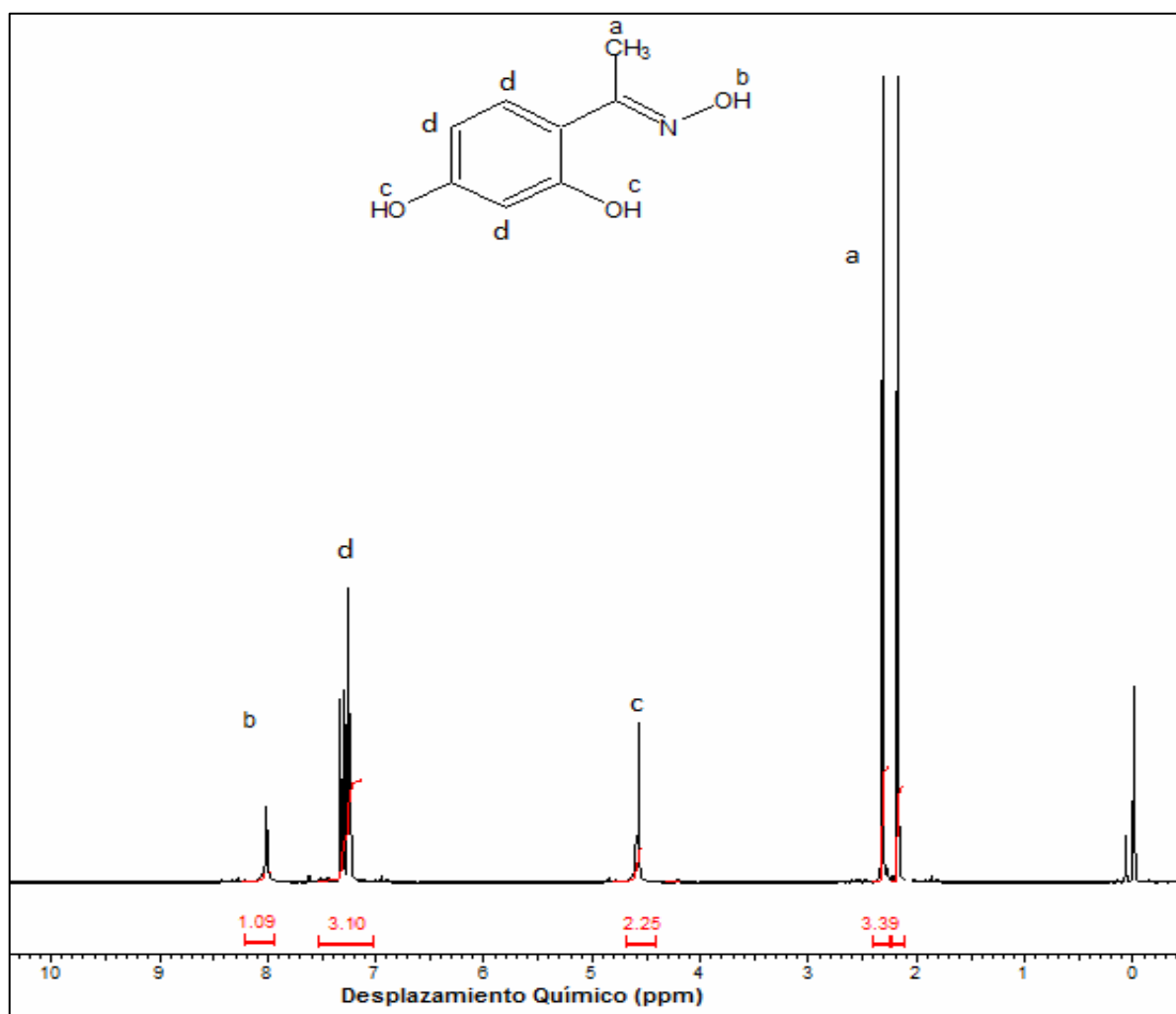


Figura 4.12. Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno, del primer compuesto de síntesis.

Descripción:

La manera de interpretar el espectro mostrado en la figura 4.12 es la siguiente: cada pico mostrado en la figura denota la presencia de un comportamiento específico de los hidrógenos asociados a una molécula en particular, vale decir: -CH₃, -OH, entre otros. Cada uno de estos comportamientos se encuentra determinado por el

CAPÍTULO IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL

desplazamiento químico de los átomos de hidrogeno, el área de integración bajo cada pico nos muestra la cantidad de hidrógenos que muestran dicho comportamiento, estos últimos se detallaron en la tabla 4.4.

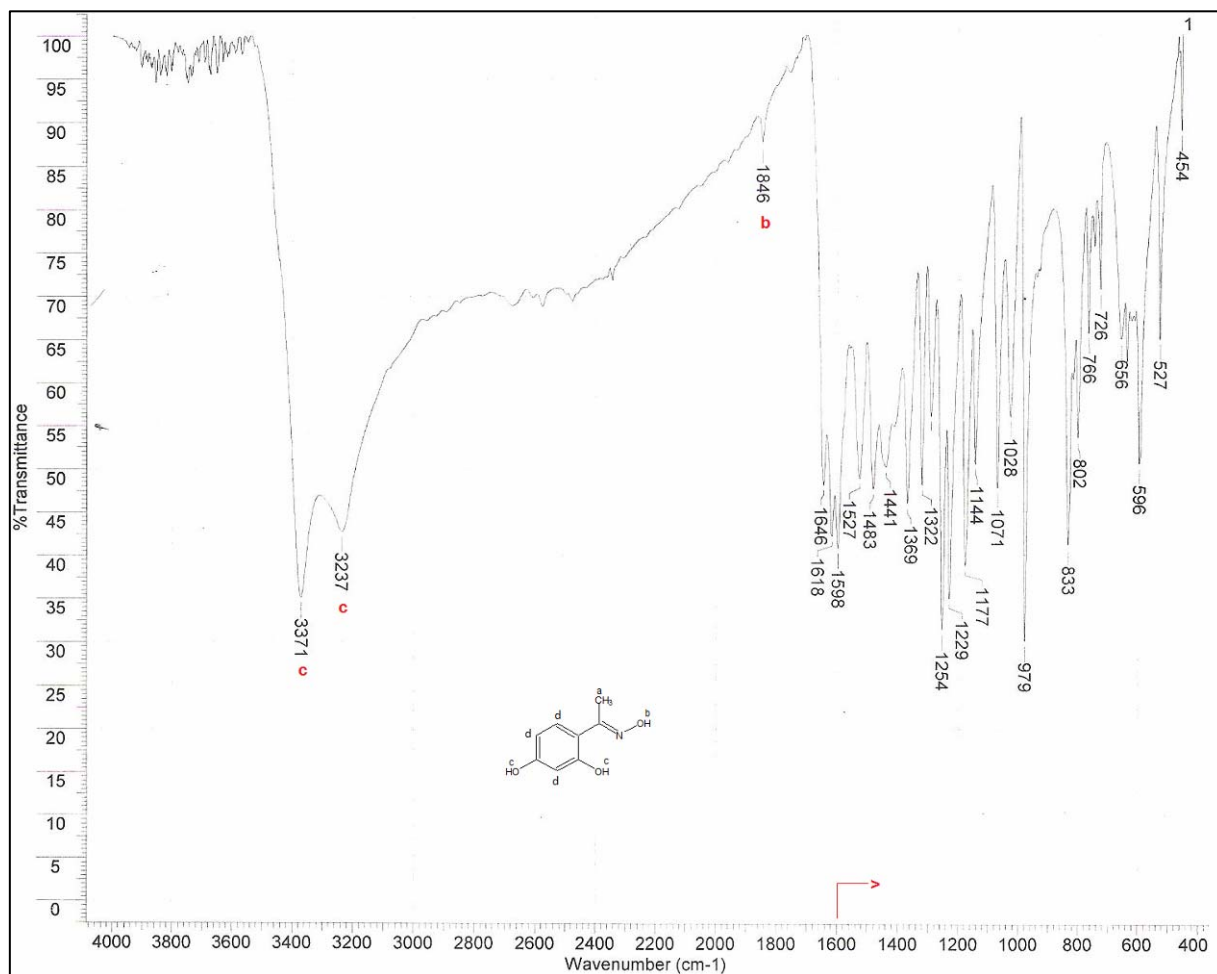


Figura 4.13. Espectro infrarrojo, oxima de primera etapa.

Descripción:

En la figura 4.13 se destacaron los enlaces -OH, ya que son los que se distinguen con mayor claridad, ya que desde la frecuencia 1600 cm⁻¹ hacia abajo los valores representan enlaces tales como: C-C, C=C, C-N los cuales son demasiados en la molécula, cabe destacar que esta técnica se utiliza para conocer qué tipo de enlaces presenta la molécula para su posterior análisis por resonancia magnética nuclear de hidrógeno.

CAPÍTULO IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El siguiente paso en la síntesis fue el de adicionar una cadena dibromo-alquilo desde la posición “para” del benceno denotado por la letra “a” como se aprecia en la figura 4.14, pero el problema que se presentó fue que la molécula poseía además otros grupos hidroxilos donde se podía realizar la alquilación, los cuales obviamente se debían evitar. Para dicho efecto se complejó la molécula con CuSO_4 en medio ácido, comprobando a su vez la capacidad de extraer cobre, lo cual no presentó ningún problema ya que posee la estructura de una oxima como se mencionó anteriormente. El sistema de reacción para la alquilación fue el mismo utilizado en la etapa anterior, repitiendo el reflujo con agua, pero esta vez el tiempo de reacción fue de 48 horas a $40[^\circ\text{C}]$. No se visualizó un incremento de temperatura, con respecto a la reacción.

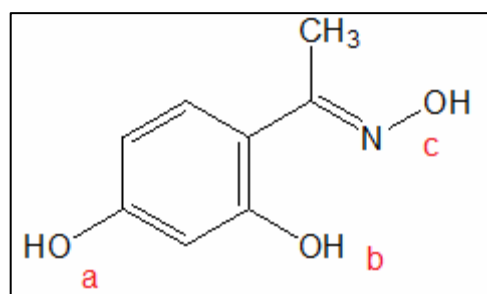


Figura 4.14. Posibles problemas en la dibromo-alquilación.

Como toda reacción no se lleva a cabo en un 100%, siempre queda material sin reaccionar o bien se generan subproductos indeseados. El motivo por el que se decidió complejar la molécula con cobre fue para producir un efecto de estrés, éste último se puede entender de la siguiente manera, la magnitud de la cadena de alquilación posee un tamaño no despreciable, ya que está constituida por ocho carbonos, al poseer un volumen, la cadena trata de encajar por un grupo hidroxilo, los cuales se encuentran atrapados por el cobre quedando “libre” el hidroxilo que necesitamos alquilizar. Después de las 48 horas de reacción es necesario separar e identificar los productos obtenidos, ya que se busca la alquilación en el grupo hidroxilo “a”. Para separar los productos de la reacción se utilizó la separación por cromatografía, tal como se muestra en la figura 4.15.

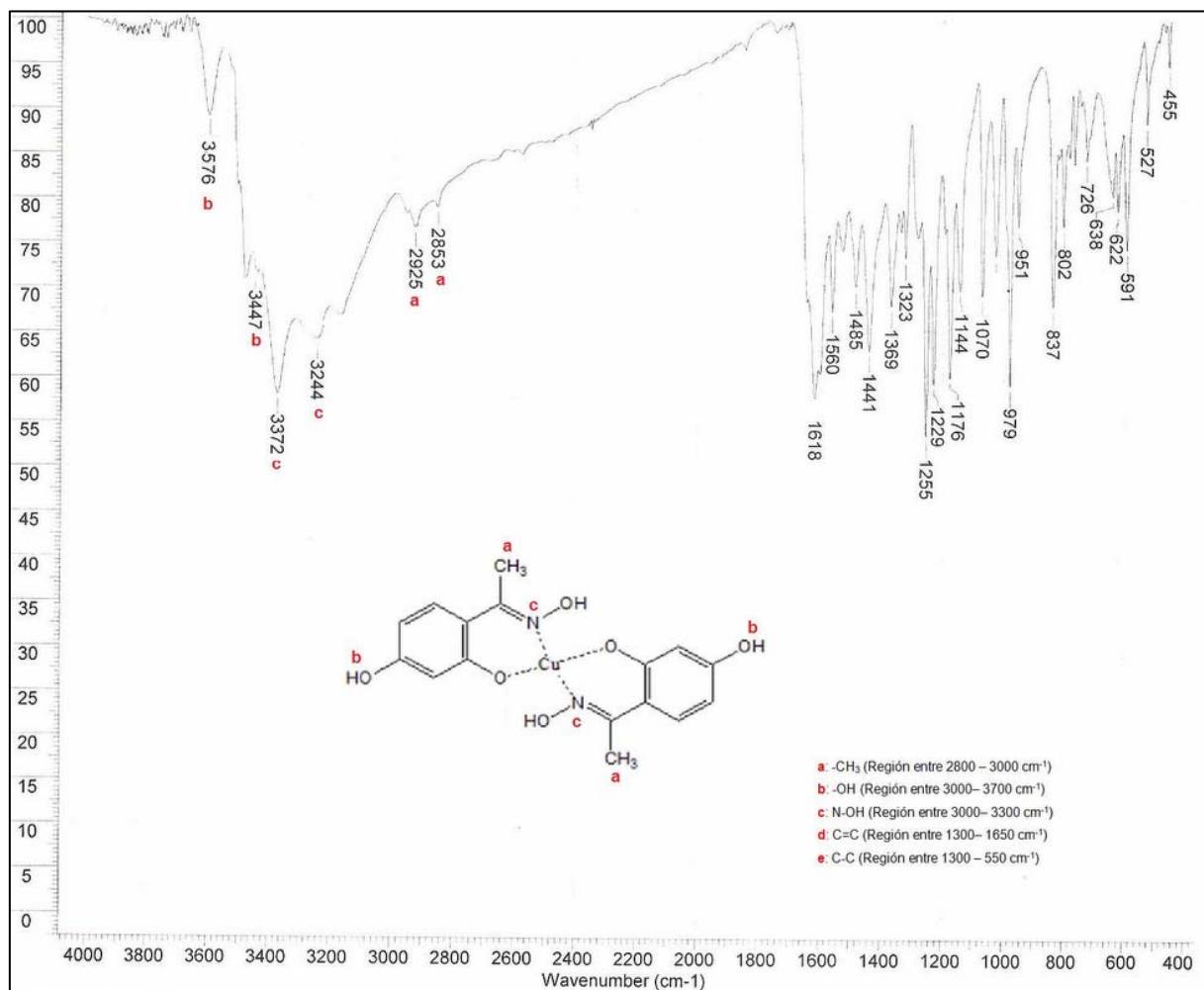


Figura 4.15. Separación por Cromatografía de Capa Fina.

La reacción de complejamiento logró un rendimiento del 89%, mientras que la de alquilación, debido a las razones expuestas, solamente alcanzó un 42%. Después de la alquilación se debe despojar el cobre del compuesto, lo que se lleva a cabo contactando este último con una solución de ácido sulfúrico concentrado, $180[\text{g}\cdot\text{l}^{-1}]$, dicho proceso logró un despojamiento del 88% del metal.

CAPÍTULO IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En la figura 4.16 se muestra el espectro infrarrojo (IR) del compuesto complejado con cobre.



Descripción:

Al igual que el primer compuesto obtenido la figura 4.16 refleja un análisis infrarrojo del compuesto alquilado denotando con letras los enlaces que se pueden apreciar con mayor claridad. Se aprecia a su vez que el espectro es mucho más denso que la molécula anterior, esto se debe a la complejidad de la última. En base a lo anterior solamente se expondrán las resonancias magnéticas de los compuestos analizados las cuales son mucho más significativas que los espectros IR.

CAPÍTULO IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Una vez separados los productos por cromatografía, se analizaron nuevamente por RMN de hidrógeno, el espectro obtenido se muestra en la figura 4.17.

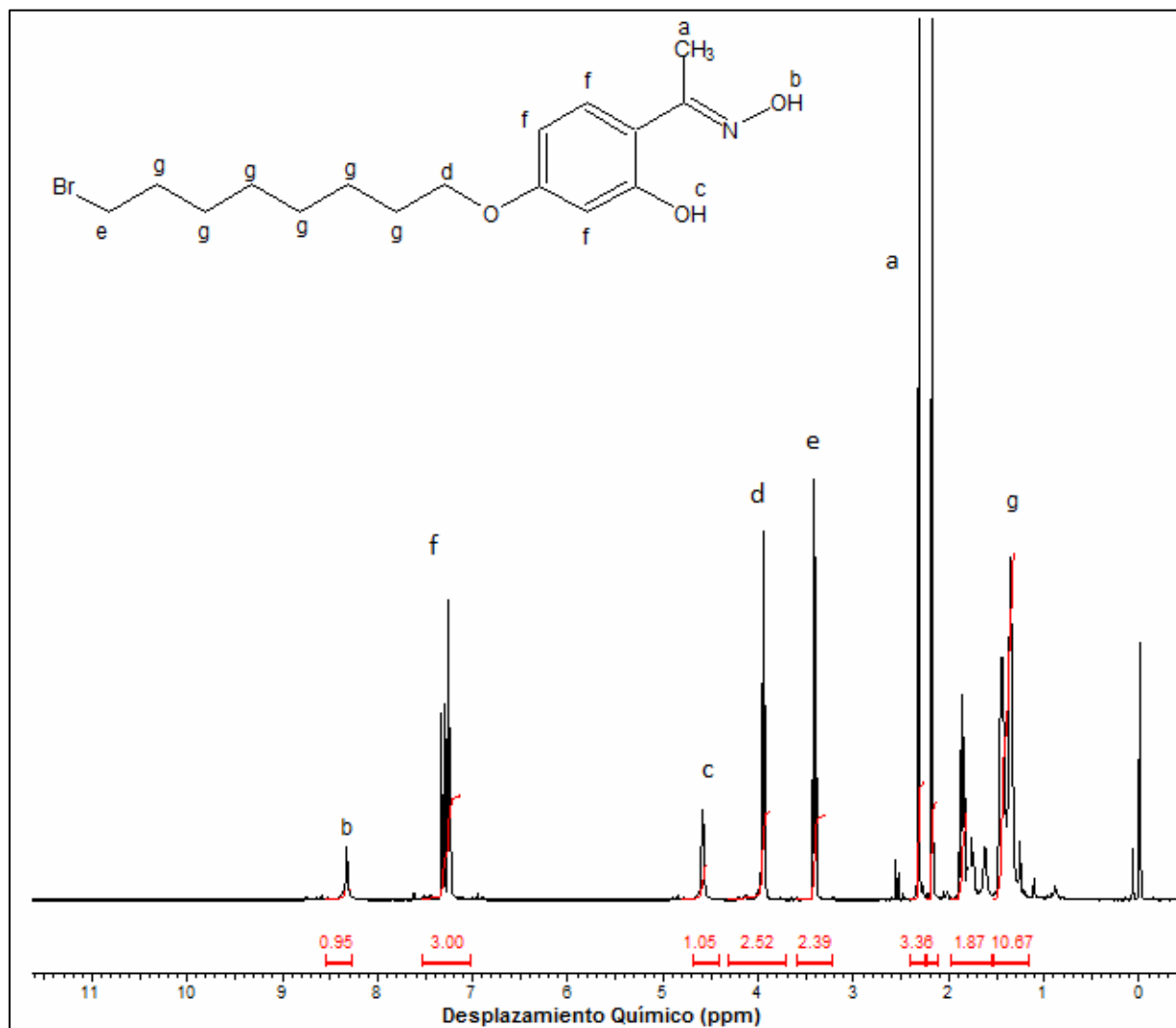


Figura 4.17. Resonancia Magnética Nuclear de Hidrogeno.

Hasta el momento se obtuvieron los siguientes resultados, mostrados en la figura 4.18

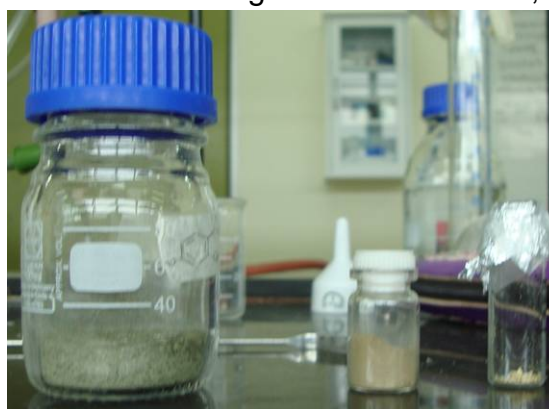


Figura 4.18. Productos de la síntesis.

CAPÍTULO IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se pueden apreciar en la figura anterior, de izquierda a derecha, primer producto de síntesis, segundo y compuesto alquilado.

Continuando con la síntesis, la etapa siguiente es la reacción de la molécula previamente alquilada con 1-metil-imidazol, todo esto en un medio básico junto con Tetrahidrofurano (THF).

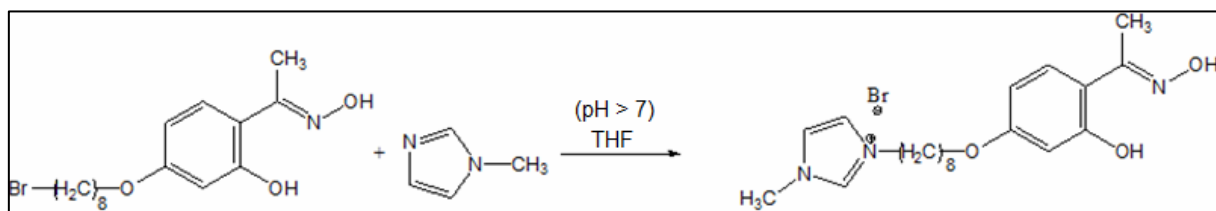


Figura 4.19. Última etapa de la síntesis.

Descripción:

La presente reacción se llevó a cabo en medio básico, pH nueve, modificado con hidróxido de sodio (NaOH), ya que el compuesto 1-metil-imidazol inhibe su capacidad de reacción a pH's ácidos menores que seis. La función que cumple el THF es el de solvente en la reacción. El mecanismo que utilizado es que el metil-imidazol posee una capacidad nucleofílica, capacidad de atraer aniones, tal que atrae al bromo de la cadena y se une a esta última, generando el líquido iónico, en la figura 4.20 se observa el RMN del compuesto final. El rendimiento de la reacción fue elevado, alrededor del 92%, lo cual se atribuye a la capacidad del imidazol como compuesto nucleofílico, el tiempo de reacción fue de 72 horas. No se visualizó un incremento de temperatura, con respecto a la reacción.

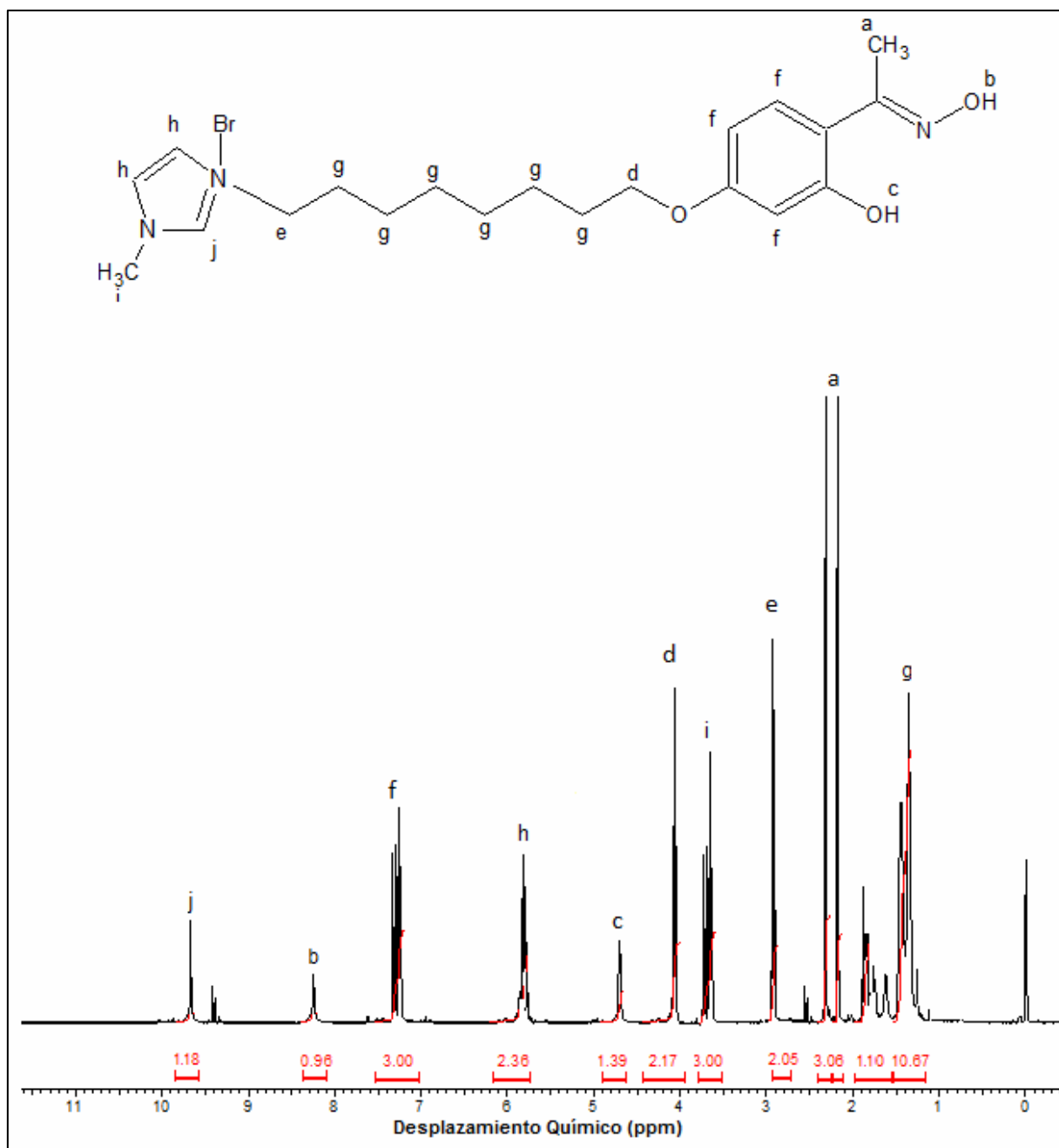


Figura 4.20. RMN H^1 de Líquido Iónico.

4.3.1- Rendimiento por etapas

En la tabla 4.5 se detallan los rendimientos de cada etapa de la síntesis.

ETAPA	RENDIMIENTO
I	83 %
II COMPLEJAMIENTO	89 %
III ALQUILACIÓN	42 %
IV DESPOJAMIENTO	88%
V	92 %

Tabla 4.5. Rendimientos por etapa en la síntesis del LI.

Se aprecia que los rendimientos fueron considerablemente altos, pero el “cuello de botella” de la síntesis sin duda es el proceso de alquilación, proceso que ya se detalló anteriormente. Se debe trabajar para aumentar el grado de conversión de esta etapa, una idea es aumentar el largo de la cadena de hidrocarburos en lugar de ocho carbonos utilizar una de diez o doce, pero junto con lo anterior se debe tener en cuenta que al aumentar el tamaño de la cadena se aumenta la viscosidad del LI por lo cual dicho paso necesita un análisis mucho más detallado.

4.4- Metodología y Pruebas de Laboratorio

El objetivo de ocupar el LI radica principalmente en lograr mejores transferencias y eficiencias de extracción. Como ya se ha mencionado anteriormente se comparará la performance del Líquido Iónico (LI) con la de dos extractantes comerciales que se utilizan actualmente en la minería del cobre, LIX 84-IC y LIX 984N, ambos fueron provistos por COGNIS CHILE S.A.

Para lograr una aproximación a lo que ocurre en operaciones de planta se realizaron muestras con PLS sintéticos en el laboratorio a distintas concentraciones de cobre y pH's, esto último se aprecia en la tabla 4.6.

CAPÍTULO IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL

LIX 84-IC	pH	1,3			2		
	Conc. Cobre g·l ⁻¹	2	6	10	2	6	10
LIX 984-N	pH	1,3			2		
	Conc. Cobre g·l ⁻¹	2	6	10	2	6	10
LIQUIDO IÓNICO	pH	1,3			2		
	Conc. Cobre g·l ⁻¹	2	6	10	2	6	10

Tabla 4.6. Programa y Soluciones desarrolladas.

Dichos rangos de trabajo se establecieron debido a las siguientes restricciones:

- $1 < \text{pH} < 2$ a mayores el extractante puede polimerizarse.
- Concentraciones de Cobre $> 10 \text{ [g·l}^{-1}\text{]}$ involucra una gran cantidad de extractante, lo cual dificulta la separación de fases.

La idea del proyecto es solamente cambiar el extractante manteniendo intacta las demás variables involucradas en el proceso de extracción por solvente de cobre como los son el pH y la concentración de la soluciones PLS.

4.4.1- Protocolo de Laboratorio

A continuación se detallan las actividades con sus alcances:

- Preparación de soluciones PLS: Esta actividad está enfocada al correcto desarrollo de las soluciones utilizadas a lo largo del programa de laboratorio.
 - **Acondicionamiento de soluciones**: Para cumplir con las especificaciones de la tabla 4.5. El ajuste de pH se realizó con ácido sulfúrico al 98% en peso, dicha acción fue controlada mediante un instrumento para medir pH. Además, para obtener la concentración de cobre deseada, se pesó en balanza analítica la cantidad de masa necesaria a partir de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, junto con analizar la selectividad Cu/Fe se trabajó con $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. La limpieza de los embudos de separación se realizó con ácido acético al 5% en peso.³⁰

CAPÍTULO IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL

- **Verificación cuantitativa de los extractantes:** Antes de utilizar cualquier reactivo orgánico, es necesario verificar que sus cualidades físicas y químicas como su característica extractante, permanezcan intactas y no que durante su periodo de almacenaje o envasado se haya degradado o vencido el producto. Por tal motivo se verificará que su factor de carga coincida con las especificaciones del proveedor, para esto se toma una muestra de oxima concentrada y es llevada al porcentaje volumen/volumen deseado, luego se contacta tres veces con PLS sintético en razón 3/1 y se analiza el orgánico por cobre lo que entregará como resultada la carga máxima, luego se calcula el factor de carga mediante la siguientes ecuación (4.1) y se compara con el entregado por el proveedor.

$$\text{Factor de Car ga} = \frac{\text{Car ga Máxima}}{\% \text{ volumen / volumen}} \quad (4.1)$$

Luego de verificar la condición de los extractante se debe calcular la cantidad que se ocupará para cada extracción, para dicho efecto se utilizará una regla empleada por algunas mineras que vincula la cantidad de extractante con la concentración de cobre en el PLS, como se muestra en la ecuación 4.2.

$$\% v/v = \frac{\text{Vol.Extractan te}}{\text{Vol.Extractan te} + \text{Vol.Solvente}} = 3,5 \cdot [Cu^{+2}]_{PLS} \quad (4.2)$$

- **Desarrollo de Isotermas:** Contando con el set de soluciones, la forma más utilizada para construir la isoterma de extracción es contactar en diferentes proporciones el acuoso y el orgánico, y analizar por el elemento metálico una vez logrado el equilibrio. Las fases orgánicas y acuosas se pusieron en contacto en un embudo decantador (250 cc), el cual se agitó durante 5 minutos. Luego se dejó decantar las fases. Se

CAPÍTULO IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL

utilizaron razones O/A de 2/1, 3/2, 1/1, 1/2 y 1/5. Finalmente se analizó cada fase mediante un equipo espectrofotómetro de absorción atómica y registrando los datos acorde a la planilla mostrada en la tabla 4.7. Para la elaboración de la isoterma de re-extracción se tomaron razones de O/A de 1:1 y se contactaron con una solución de gran nivel de acidez $200[\text{g}\cdot\text{l}^{-1}] \text{H}_2\text{SO}_4$, con el fin de apreciar la degradación de la oxima.

Razón O/A		Vol. Org. [mL]	Vol. Ac. [mL]	$[\text{Cu}^{+2}]_{\text{Eq}}$	$[\text{CuR}_2]_{\text{Eq}}$
O	A				
2	1	20	10		
3	2	30	20		
1	1	10	10		
1	2	10	20		
1	5	10	50		

Tabla 4.7. Registro de datos de laboratorio.

4.5- Diagrama de McCabe Thiele

Las isotermas de extracción y de re-extracción generadas, representan las condiciones de equilibrio y, como tales, predicen la mejor extracción y re-extracción que se pueden obtener. Estas isotermas se pueden usar para establecer la configuración de etapas de un circuito.

Consideremos por ejemplo, la isoterma de extracción de la figura 4.21 y supongamos que el orgánico descargado que entra en la última etapa de extracción (primer punto de la serie O/A) contiene $1,8 [\text{g}\cdot\text{l}^{-1}] \text{Cu}$ y que los flujos de la solución de lixiviación y de la fase orgánica son iguales. Sabiendo esto, se puede construir una línea de operación, partiendo desde el punto donde el orgánico descargado intercepta la isoterma y dibujando la línea hacia arriba a la derecha con una pendiente igual a la relación O/A de los flujos (que en este caso es uno) y hasta que intercepte la vertical

CAPÍTULO IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL

que corresponde a la concentración de cobre de la solución de alimentación. A continuación, se traza una horizontal hasta la isoterma y desde la intersección bajando hasta la recta de operación, se ha creado una “etapa”. Este proceso se repite, creando una segunda etapa y completando así un “Diagrama de McCabe-Thiele” de dos etapas. Cada triángulo representa una sola etapa de extracción. En este sistema, se puede predecir un refinado de $0,22 \text{ [g}\cdot\text{l}^{-1}]$ Cu y un orgánico cargado de $4,3 \text{ [g}\cdot\text{l}^{-1}]$ Cu en dos etapas de extracción.³⁰

Aunque el diagrama de McCabe-Thiele mostrado en la Figura 4.21, no representa el equilibrio real, sino una primera aproximación, aun así es muy usado.³⁰

La construcción de un verdadero diagrama de equilibrio McCabe-Thiele es un proceso iterativo. Con el ejemplo en discusión, el segundo paso de iteración es todo lo que se necesita para producir un diagrama cercano al equilibrio de McCabe-Thiele.

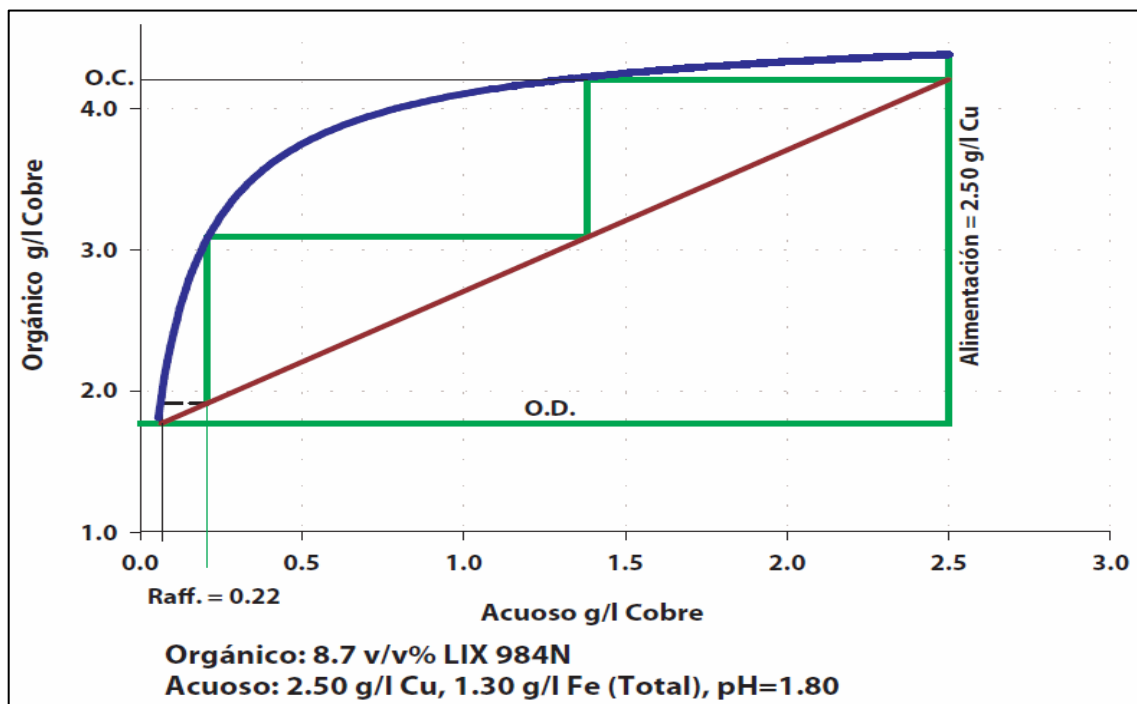


Figura 4.21. Isoterma de Extracción. Dos etapas de contacto.³⁰

CAPÍTULO IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La construcción de un diagrama de equilibrio de McCabe-Thiele, representando una etapa de re-extracción se muestra en la figura 4.22. Se dibuja una línea horizontal desde la línea del orgánico cargado ($3,9 \text{ [g}\cdot\text{l}^{-1}] \text{ Cu}$) a la línea isoterma en el valor del electrolito rico (E.R.) deseado, $51 \text{ [g}\cdot\text{l}^{-1}] \text{ Cu}$, valor operacional. Luego se baja una línea vertical desde el punto donde el electrolito rico intercepta la línea isoterma hacia el eje horizontal. Esto da el orgánico descargado (O.D.) esperado ($1,77 \text{ [g}\cdot\text{l}^{-1}] \text{ Cu}$). Luego se dibuja horizontalmente la línea del electrolito pobre (E.P.), $30,7 \text{ [g}\cdot\text{l}^{-1}] \text{ Cu}$, desde el eje vertical hacia la línea del O.C. A continuación se dibuja una línea desde el punto de intercepción de las líneas del O.D. y electrolito pobre hacia la intercepción de O.C. con electrolito rico, esta es la línea de operación. La pendiente de la línea de operación ($20,3/2,13 = 9,5$) es igual a la razón de los flujos de orgánico y acuoso de re-extracción que se necesitan para obtener la solución deseada de electrolito rico de re-extracción. La idea principal de la isoterma de re-extracción de coincidir los puntos de O.C. y O.D. obtenidos en la isoterma de extracción.

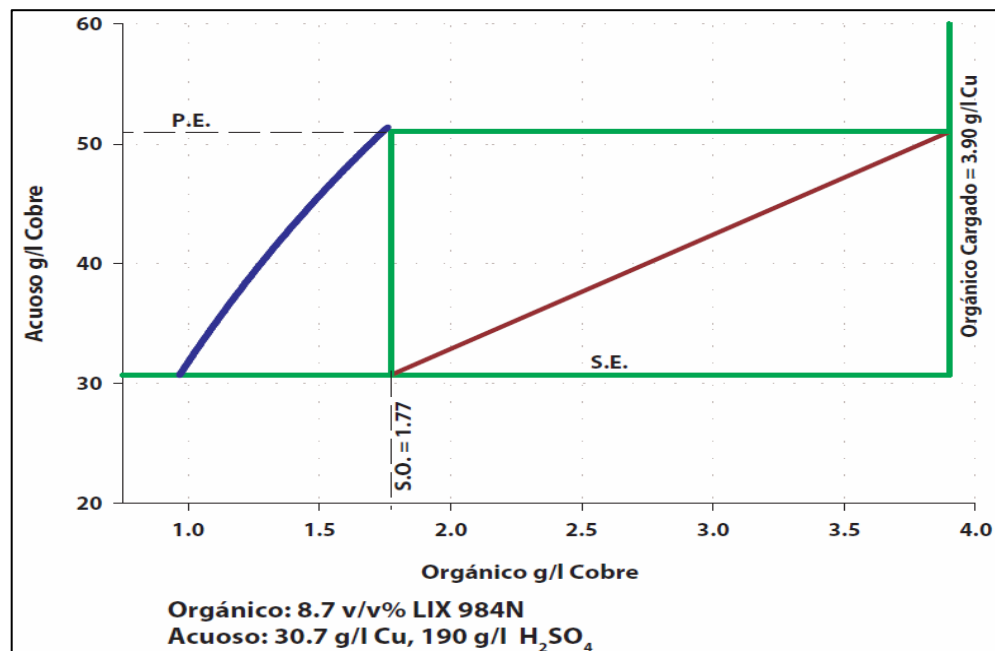


Figura 4.22. Diagrama de Re-Extracción una etapa de contacto.³⁰

4.6- Isotermas de Extracción y Re-Extracción

No Luego de obtener los datos de las pruebas obtenidas en laboratorio, y tener claro los resultados de los análisis para cobre de las fases acuosa y orgánica, de las diferentes razones a las cuales se realizaron los contactos, estos se proceden a graficar y ordenar tal cual se mostró en la tabla 4.6. Las isotermas son únicas bajo las condiciones que se generan. Si alguno de los parámetros se cambia, por ejemplo, la concentración del reactivo, la concentración de cobre de la fase acuosa, el pH del PLS, la temperatura, etc., entonces se generará una isoterma diferente.

Como se mencionó con anterioridad se realizaron mezclas en razones determinadas, dichas cantidades se llevaron a cabo en probetas graduadas de 50 [mL]. Además se debió calcular la cantidad de extractante y diluyente, solución orgánica, según la concentración de cobre en la solución acuosa tal como se muestra en la figura 4.23, de izquierda a derecha, cantidad de extractante y cantidad de diluyente respectivamente. El diluyente utilizado para las pruebas fue un corte de petróleo, kerosene. Luego de obtener los volúmenes correctos de solución orgánica y acuosa se mezclaron en un embudo de separación de 250 [mL] donde se agitaron vigorosamente por cinco minutos, posteriormente se dejaron separar las fases como se puede apreciar en la figura 4.24.



Figura 4.23. Toma de volúmenes para formar la solución orgánica.



Figura 4.24. Separación de fases.

Al finalizar la separación de las fases, se tomaron alícuotas de cada una, se filtraron y guardaron en tubos de ensayo (figura 4.25) para su posterior análisis mediante absorción atómica.



Figura 4.25. Muestras de fase acuosa y orgánica.

CAPÍTULO V. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

En el presente capítulo se mostrarán y discutirán los resultados de las isotermas de extracción y re-extracción, en conjunto con un balance de masa y energía del proceso de producción del líquido iónico a mediana escala.

5.1- Isotermas de Extracción

Antes de iniciar, el análisis de las isotermas de extracción se limitará a la construcción de dos etapas de equilibrio, ya que el objetivo del líquido iónico es competir con la capacidad extractiva de los extractantes comerciales, los cuales se ocupan en dichas etapas.

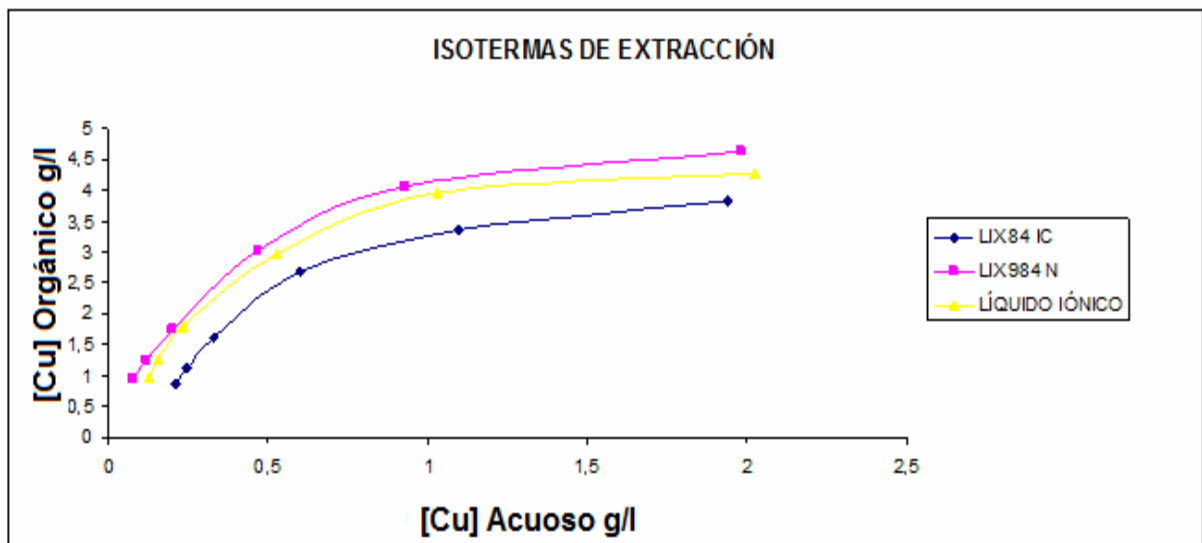


Figura 5.1. Isotermas de Extracción de los tres extractantes a pH=1,3 y Conc. Cobre = 2 [g•l⁻¹]

Con el fin de analizar las isotermas de extracción de la figura 5.1 se considerarán índices tales como porcentaje de extracción y además la carga máxima.

Considerando el esquema de la figura 5.2 podemos determinar cuantitativamente el grado de extracción o re-extracción real logrado.

CAPÍTULO V. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

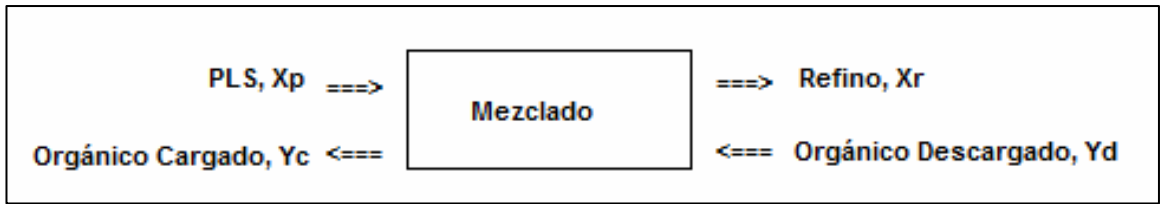


Figura 5.2. Representación de una etapa en un sistema de SX.

Se define “porcentaje de extracción” (%E) como la relación entre la masa de cobre transferida desde el acuoso a la fase orgánica respecto de la masa de cobre en la solución original:

$$\% E = \frac{M_{PLS} - M_R}{M_{PLS}} \cdot 100 \quad (5.1)$$

Dónde:

- M_{PLS} : Masa de cobre a extraer del PLS.
- M_R : Masa de cobre residual en el refino.

Uno de los modos clásicos es expresar la ecuación 5.1 en función de las concentraciones y caudales.

$$\% E = \frac{(X_{PLS} \cdot Q_{PLS} - X_R \cdot Q_R)}{X_{PLS} \cdot Q_{PLS}} \cdot 100 \quad (5.2)$$

Dónde:

- X_{PLS} : Concentración de cobre en el PLS [$\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$].
- X_R : Concentración de cobre en el refino [$\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$].
- Q_{PLS} : Flujo volumétrico de PLS [$\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$].
- Q_R : Flujo volumétrico de refino [$\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$].

Si los caudales utilizados son iguales obtenemos finalmente:

$$\% E = \frac{(X_{PLS} - X_R)}{X_{PLS}} \cdot 100 \quad (5.3)$$

CAPÍTULO V. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

De manera similar para la re-extracción:

$$\% REX = \frac{(Y_C - Y_D)}{Y_C} \cdot 100 \quad (5.4)$$

Dónde:

- Y_C : Concentración de cobre en el orgánico cargado.
- Y_D : Concentración de cobre en el orgánico descargado.

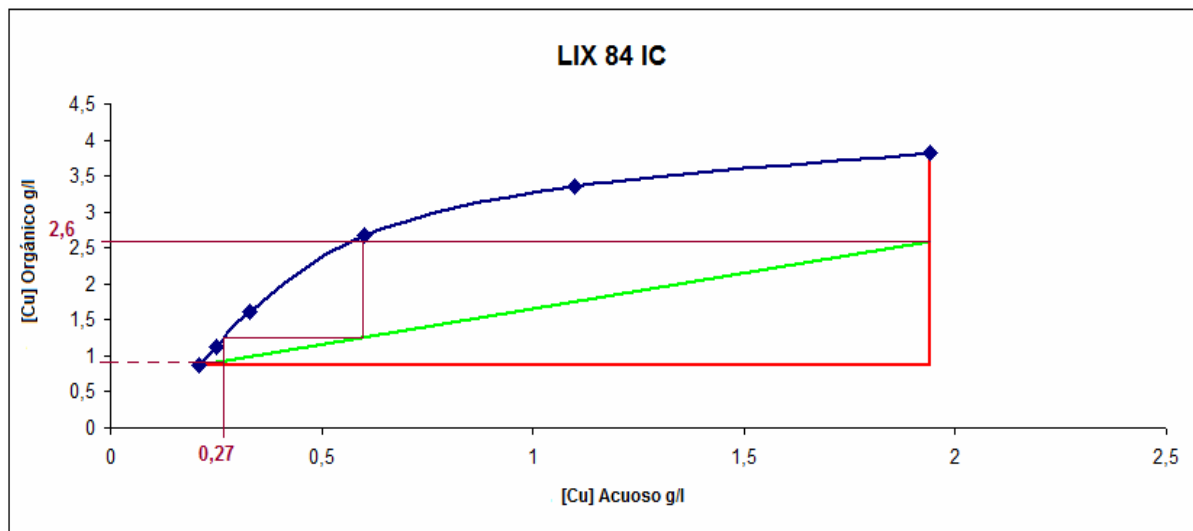


Figura 5.3. Isotherma de Extracción LIX 84 IC a pH=1,3 y Conc. Cobre = 2 [g·l⁻¹]

Comentarios:

De la figura 5.3 se puede apreciar que en dos etapas de extracción se genera un orgánico cargado de 2,6 [g·l⁻¹] de cobre y una solución refino de 0,27 [g·l⁻¹] de cobre.

CAPÍTULO V. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

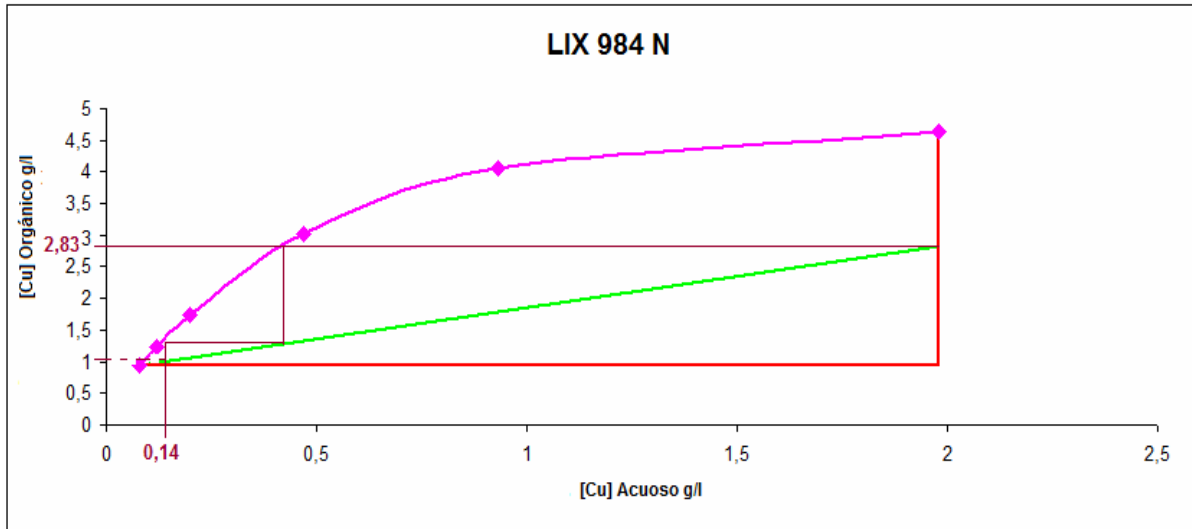


Figura 5.4. Isotherma de Extracción LIX 984 N a pH=1,3 y Conc. Cobre = 2 [g•l⁻¹]

Comentarios:

En contraste a la figura 5.3, la isoterma de extracción de la figura 5.4 se encuentra más cercana al origen del gráfico, lo que significa que posee una capacidad extractiva superior correspondiente al LIX 984 N. A su vez se obtuvo un orgánico cargado de 2,83 [g•l⁻¹] de cobre y un refino de 0,14 [g•l⁻¹] de cobre, una corriente acuosa con un nivel de cobre mucho menor al 0,27 [g•l⁻¹] del LIX 84 IC

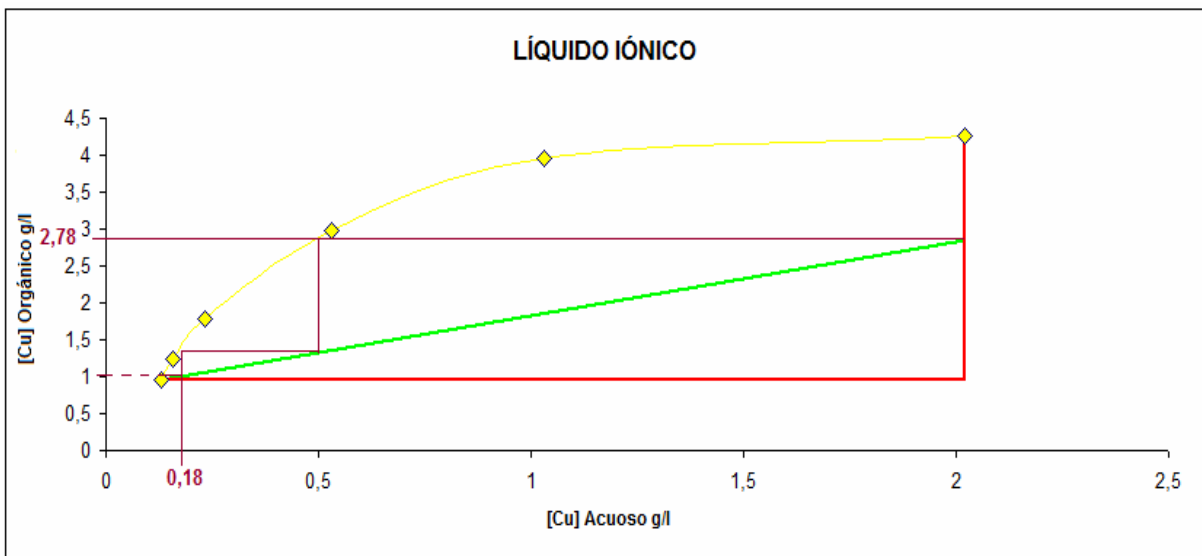


Figura 5.5. Isotherma de Extracción Líquido Iónico a pH=1,3 y Conc. Cobre = 2 [g•l⁻¹]

CAPÍTULO V. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

Comentarios:

En la figura 5.5 se aprecia la solución iónica se comporta de una forma semejante a como lo hacen los extractantes comerciales. Llama la atención de que en dos etapas de extracción se genera un orgánico cargado de $2,78[\text{g}\cdot\text{l}^{-1}]$ de cobre y un refino de $0,18 [\text{g}\cdot\text{l}^{-1}]$ de cobre valores que se encuentran en un rango intermedio comparado con los extractantes anteriores.

En la tabla 5.1 se muestra un resumen con algunos indicadores que son de interés cuando se compara la eficiencia extractiva de cada solvente. En la última columna se aprecia:

- La ganancia (+), se debe entender que el LI ha adquirido “X” gramos de cobre por sobre el extractante en comparación por litro de extractante utilizado.
- La pérdida (--), se debe entender que el extractante en comparación ha adquirido “X” gramos de cobre en comparación al LI por litro de extractante utilizado.

Como se acaba de mencionar dicho parámetro es el cociente entre la diferencia de masa del orgánico cargado (entre el LI menos el extractante comparado) respecto a la cantidad (volumen) de extractante utilizado ($\Delta m_{OC}/L_{EXTRACTANTE}$) que en este caso fue de 7%v/v, para dichos cálculos se utilizó un volumen de fase orgánica de 1 litro, ya que el factor Δm_{OC} está en unidades de $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$.

$$\Delta m_{OC} = masa_{LI} - masa_{LIX\ 984N} \quad \text{O bien, } \Delta m_{OC} = masa_{LI} - masa_{LIX\ 84IC} \quad (5.5)$$

Para calcular la cantidad volumétrica del extractante utilizado se debe conocer el %v/v de éste en la mezcla orgánica que se pone en contacto con el PLS. En la ecuación 5.6 se detalla en cálculo de lo anterior:

$$\%v/v = 3,5 \cdot [Cu]_{PLS} \Rightarrow V_{EXTRAC.} = \%v/v \cdot V_{SOLUCION\ ORGÁNICA} \quad (5.6)$$

CAPÍTULO V. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

Como se había explicado en el capítulo IV el porcentaje de extractante en la solución orgánica es función de la concentración de cobre en el PLS.

Otro indicador que es de relevancia es la “eficiencia molar” (η) de la extracción, la cual hace directa referencia de la selectividad de los extractantes hacia el cobre. El indicador es la razón entre la extracción molar de cobre real sobre la teórica como se muestra en la ecuación 5.6.

$$Extracción_{MOLAR} = \frac{mol\ Cu}{mol\ Extrac.} = \frac{\left(\frac{g\ Cu}{PM\ Cu} \right)}{\left(\frac{g\ Extrac.}{PM\ Extrac.} \right)} \quad (5.5)$$

$$\eta = \frac{Extracción_{MOLAR\ REAL}}{Extracción_{MOLAR\ TEÓRICA}} \quad (5.6)$$

La extracción molar teórica se puede conocer en base a las ecuaciones químicas que involucran el proceso de extracción de cobre, como se puede apreciar en la figura 2.4 es un mol de cobre por dos moles de extractante, por lo que la expresión de la eficiencia molar queda reducida a lo siguiente:

$$\eta = 2 \cdot Extracción_{MOLAR\ REAL} \quad (5.7)$$

El peso molecular de los tres extractantes es:

- LIX 84 IC: 277.
- LIX 984 N: 305
- Líquido Iónico: 440.

La extracción molar se calculó en base a los moles de cobre en el orgánico cargado después de una etapa de extracción sobre los moles de extractante alimentados en la fase orgánica. Dicho procedimiento de cálculo se encuentre explicado detalladamente en el anexo H.

CAPÍTULO V. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

Extractante	%E	Orgánico Cargado [g•l ⁻¹]	Carga Máxima [g•l ⁻¹]		$\Delta m_{OC}/L_{EXTRACTANTE}$ [g•l ⁻¹]
LIX 84 IC	86,1	2,60	3,45	0,346	+ 2,57
LIX 984 N	93,0	2,83	4,43	0,435	- 0,71
Líquido Iónico	91,1	2,78	3,84	0,453	-

Tabla 5.1. Resumen a pH 1,3 y Conc. Cobre = 2 [g•l⁻¹]

Comentarios:

Acorde a los datos registrados en la tabla 5.1 la solución iónica posee una capacidad extractiva superior al LIX 84 IC. Demostrando a su vez la gran selectividad hacia al cobre a las condiciones de operación, ya que al poseer un mayor peso molecular, se poseen menor cantidad de moles, pero esto últimos son más efectivos en su labor de atraer al cobre a la fase orgánica.

Continuando con el programa de laboratorio expuesto en la tabla 4.5 se realizaron las isotermas de extracción a pH 1,3, pero a una concentración de cobre en el PLS de 6 [g•l⁻¹] de cobre.

Para realizar un análisis más dinámico, se expondrán los tres gráficos juntos para sus comentarios posteriores.

CAPÍTULO V. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

En la figura 5.6 se observa el mismo patrón de las isotermas anteriores, es decir, el líquido iónico se encuentra en medio de los dos extractantes comerciales siendo el LIX 984 N la de mayor tamaño, no se observa un cambio significativo con el aumento de la concentración de cobre.

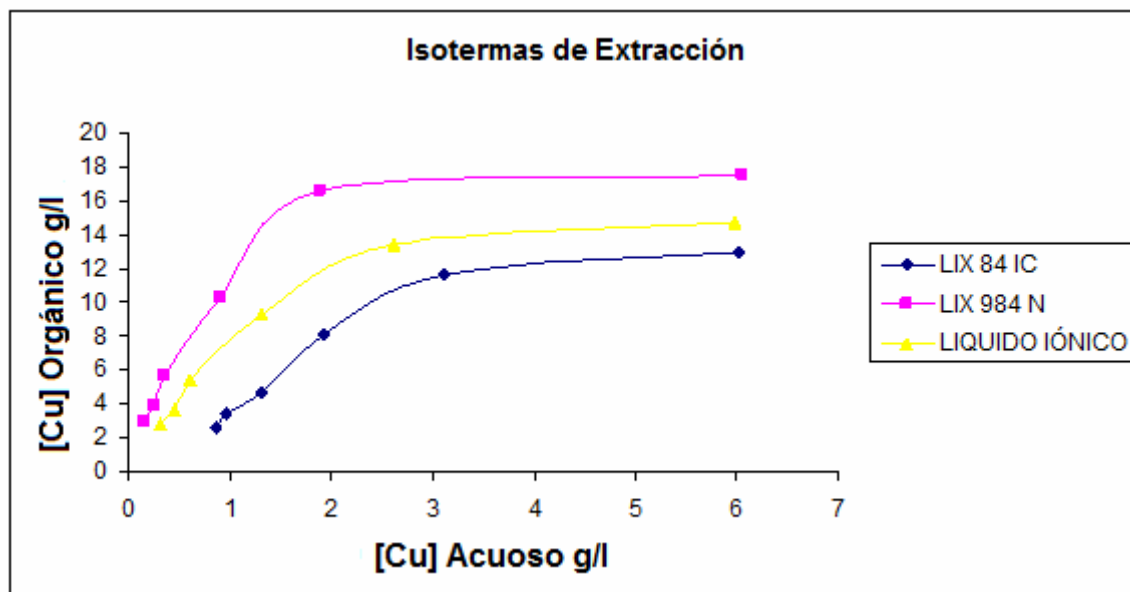


Figura 5.6. Isotermas de Extracción de los tres extractantes a pH=1,3 y Conc. Cobre = $6 \text{ [g}\cdot\text{l}^{-1}]$

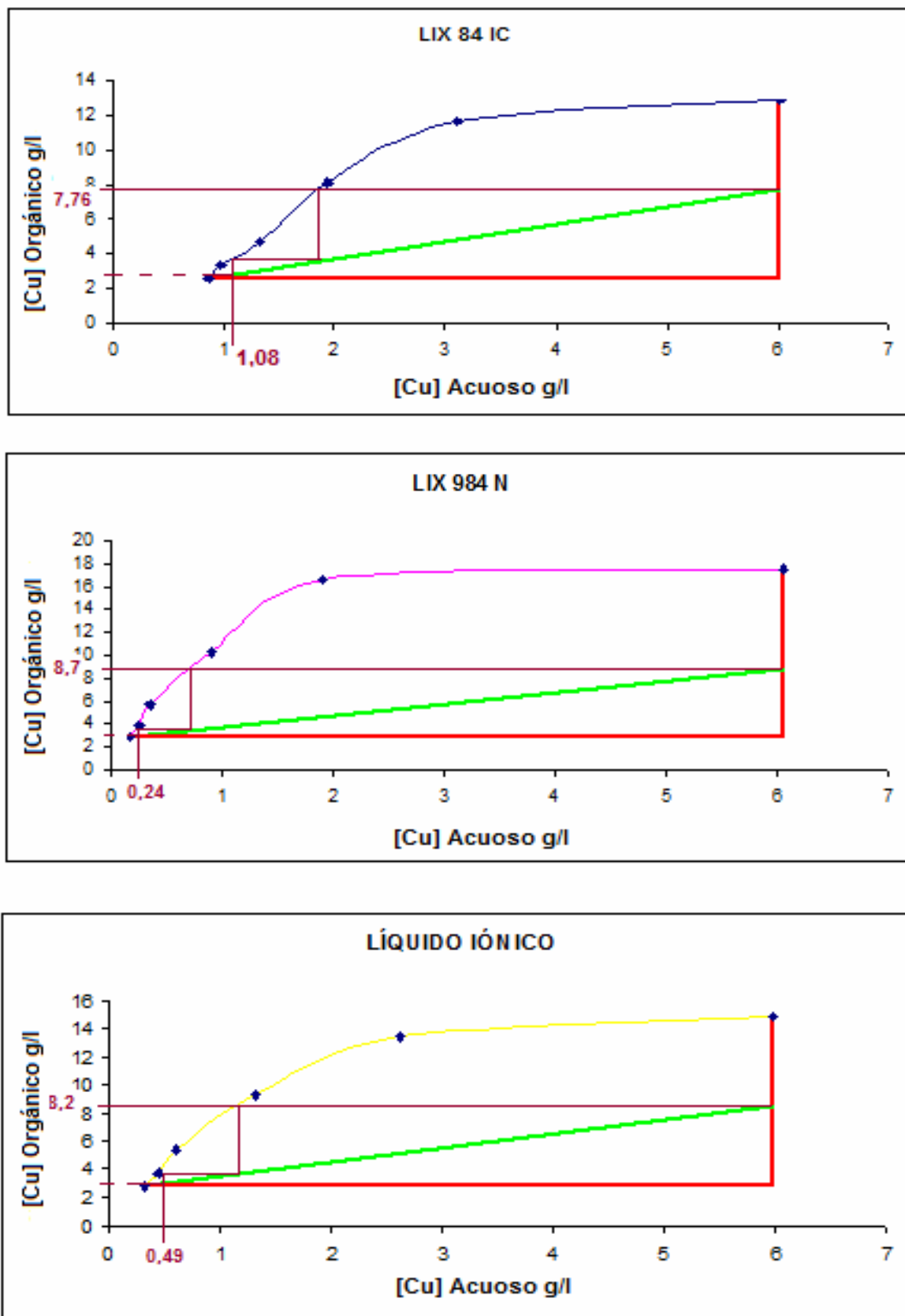


Figura 5.7. Isothermas de extracción a pH=1,3 y Conc. Cobre = 6 [g•l⁻¹]

CAPÍTULO V. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

Extractante	%E	Orgánico Cargado [g·l ⁻¹]	Carga Máxima [g·l ⁻¹]		$\Delta m_{OC}/L_{EXTRACTANTE}$ [g·l ⁻¹]
LIX 84 IC	82,0	7,76	12,82	0,339	+ 2,09
LIX 984 N	96,0	8,70	17,48	0,442	- 2,38
Líquido Iónico	91,8	8,20	14,75	0,444	-

Tabla 5.2. Resumen a pH 1,3 y Conc. Cobre = 6 [g·l⁻¹]

Comentarios:

A partir de las isotermas ilustradas en la figura 5.7 se observa a través de los indicadores enlistados en la tabla 5.2 que a mayor cantidad de cobre en solución, mayor fue la extracción por parte de los tres extractantes, el porcentaje en volumen de extractante utilizado en este caso fue de 21%, este dato es de importancia ya que a mayor cantidad de cobre en solución mayor es la cantidad de extractante necesario, y la viscosidad de la fase orgánica juega un papel importante en el proceso de extracción, ya que la fase orgánica se vuelve mucho más espesa dificultando la transferencia de masa, por lo que se necesitaría mayor tiempo (más de cinco – siete minutos) de agitación para obtener un grado de complejamiento óptimo, dicho fenómeno no afectó al líquido iónico tanto como se esperaba (menor a 90%).

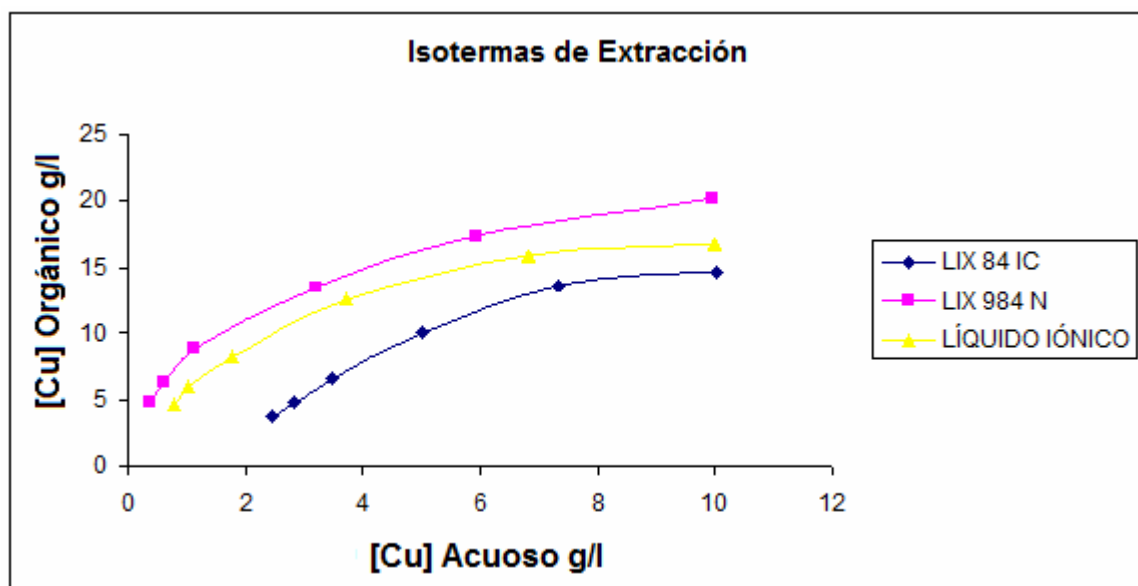


Figura 5.8. Isotermas de Extracción de los tres extractantes a pH=1,3 y Conc. Cobre = 10 [g·l⁻¹]

CAPÍTULO V. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

En la figura 5.8 se observa la misma tendencia de la isoterma de la solución iónica de posicionarse en medio de las otras dos. A continuación en la figura 5.8 se analizaron por separado las isotermas de los tres extractantes a una concentración de $10[\text{g}\cdot\text{l}^{-1}]$ de cobre.

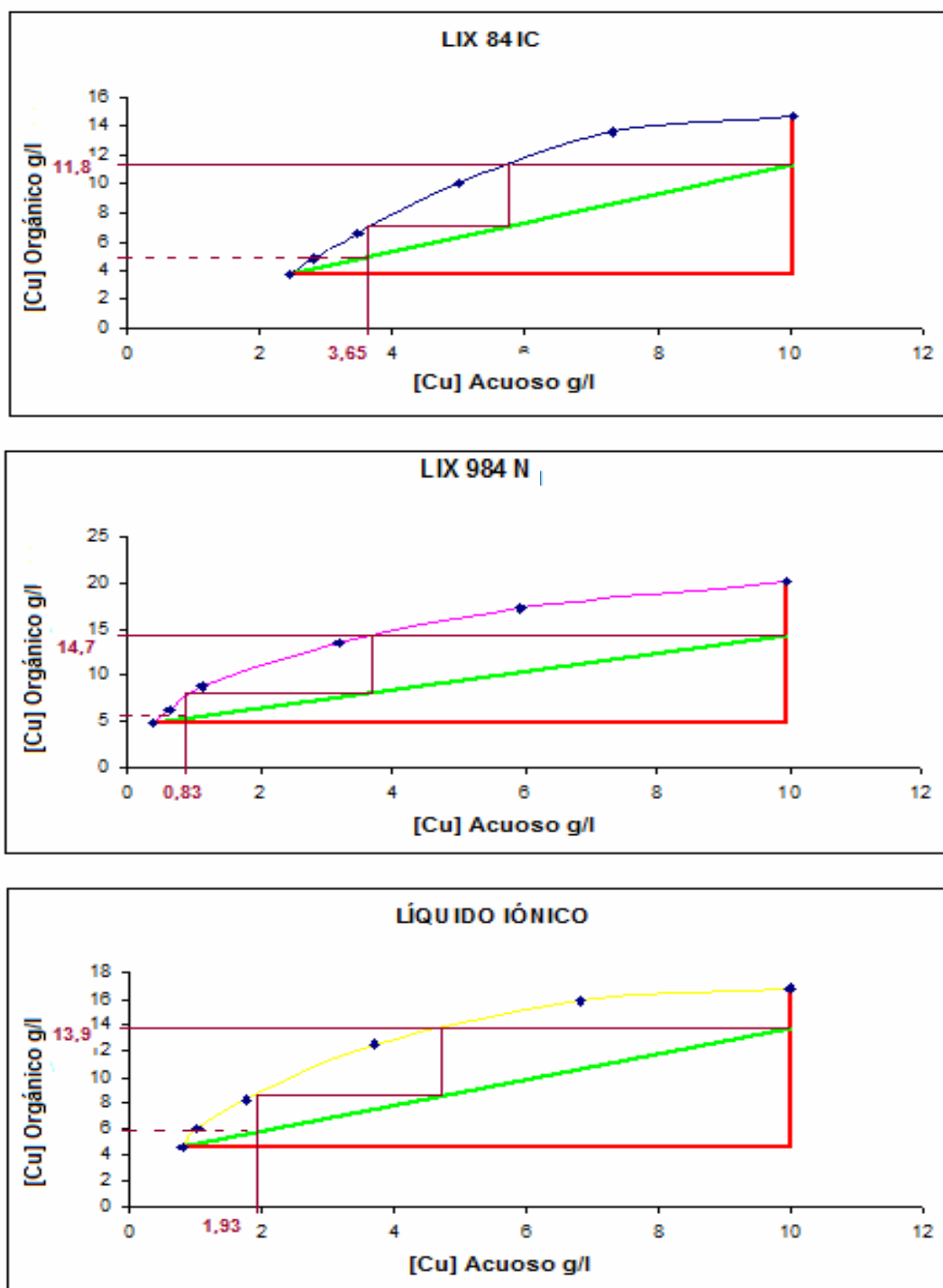


Figura 5.9. Isotermas de extracción a $\text{pH}=1,3$ y $\text{Conc. Cobre} = 10 [\text{g}\cdot\text{l}^{-1}]$

CAPÍTULO V. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

Extractante	%E	Orgánico Cargado [g·l ⁻¹]	Carga Máxima [g·l ⁻¹]		$\Delta m_{OC}/L_{EXTRACTANTE}$ [g·l ⁻¹]
LIX 84 IC	63,6	11,8	14,65	0,310	+ 6,00
LIX 984 N	91,7	14,7	20,14	0,448	- 2,28
Líquido Iónico	80,7	13,9	16,78	0,450	-

Tabla 5.3. Resumen a pH 1,3 y Conc. Cobre = 10 [g·l⁻¹]

Comentarios:

De la figura 5.9 se observó una disminución cuantitativa de la capacidad de extracción del líquido iónico comparada a la del LIX 984 N. En la tabla 5.3 se registró una diferencia del 11,7%, la cual se puede atribuir al factor de la viscosidad, el porcentaje en volumen utilizado fue de un 35%, considerando que la viscosidad obtenida por el viscosímetro de saybolt fue de 97 [cP] visiblemente mucho más viscoso que los extractantes comerciales, del orden de 40 [cP], dificultando la capacidad de extracción a concentraciones de cobre superiores a 6 [g·l⁻¹].

Se realizaron pruebas a pH 2 con el fin de comprobar como varía la capacidad extractiva y la selectividad del líquido iónico en comparación a otros extractantes.

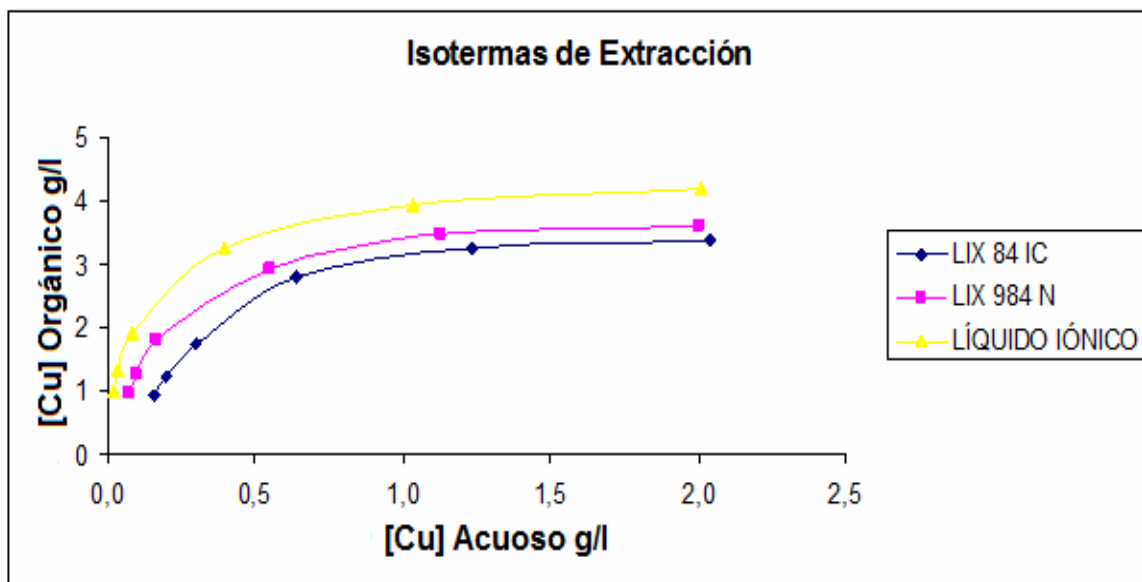


Figura 5.10. Isotermas de Extracción de los tres extractantes a pH= 2 y Conc. Cobre = 2,5 [g·l⁻¹]

CAPÍTULO V. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

De la figura 5.10 se aprecia que la isoterma del líquido iónico se encuentra por encima de las otras dos, además se encuentra mucho más apegada al origen cartesiano, por lo que posee una mayor capacidad extractiva, el análisis se basa en los datos de la tabla 5.4.

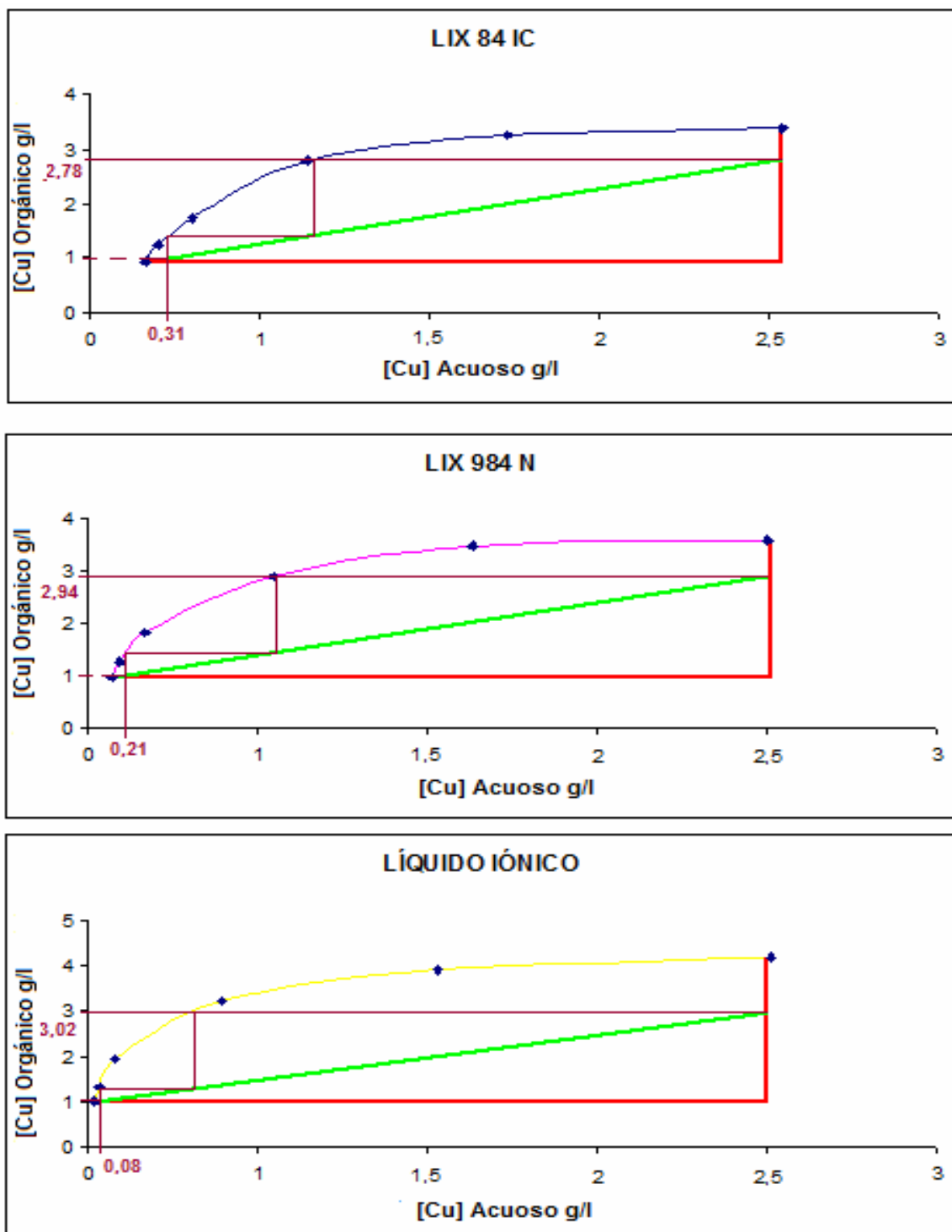


Figura 5.11. Isothermas de extracción a pH= 2 y Conc. Cobre = 2,5 [g·l⁻¹]

CAPÍTULO V. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

Extractante	%E	Orgánico Cargado [g·l ⁻¹]	Carga Máxima [g·l ⁻¹]		$\Delta m_{OC}/L_{EXTRACTANTE}$ [g·l ⁻¹]
LIX 84 IC	84,8	2,78	3,38	0,365	+ 3,42
LIX 984 N	89,5	2,94	3,60	0,448	+ 1,14
Líquido Iónico	96,0	3,02	4,19	0,488	-

Tabla 5.4. Resumen a pH 2 y Conc. Cobre = 2,5 [g·l⁻¹]

Comentarios:

Se observa una ventaja del líquido iónico en comparación a los extractantes comerciales, especialmente en la selectividad hacia el cobre superando en 200 unidades al LIX 984 N. Considerando además el hecho de poseer una mayor capacidad de carga máxima (4,19[g·l⁻¹]), factor importante cuando se habla acerca de ciclos repetitivos. La selectividad hacia el cobre también resalta, recordando que en la figura 2.6 se explicó que la selectividad hacia el hierro es un factor no despreciable a pH cercanos a 2.

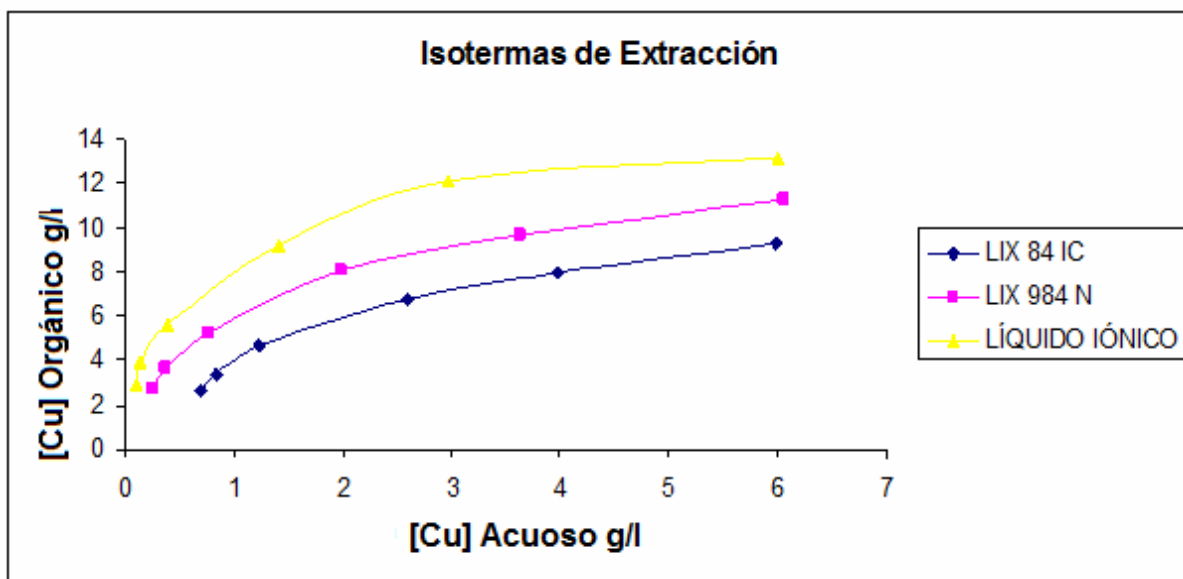


Figura 5.12. Isotermas de Extracción de los tres extractantes a pH= 2 y Conc. Cobre = 6 [g·l⁻¹]

En la figura 5.12 se observa que las cualidades de extracción del líquido iónica no se ve mermada por la viscosidad de la fase orgánica (21% extractante), sino que

CAPÍTULO V. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

continua siendo mayor a los de los otros dos, factor que se ve reflejada en la selectividad hacia el cobre.

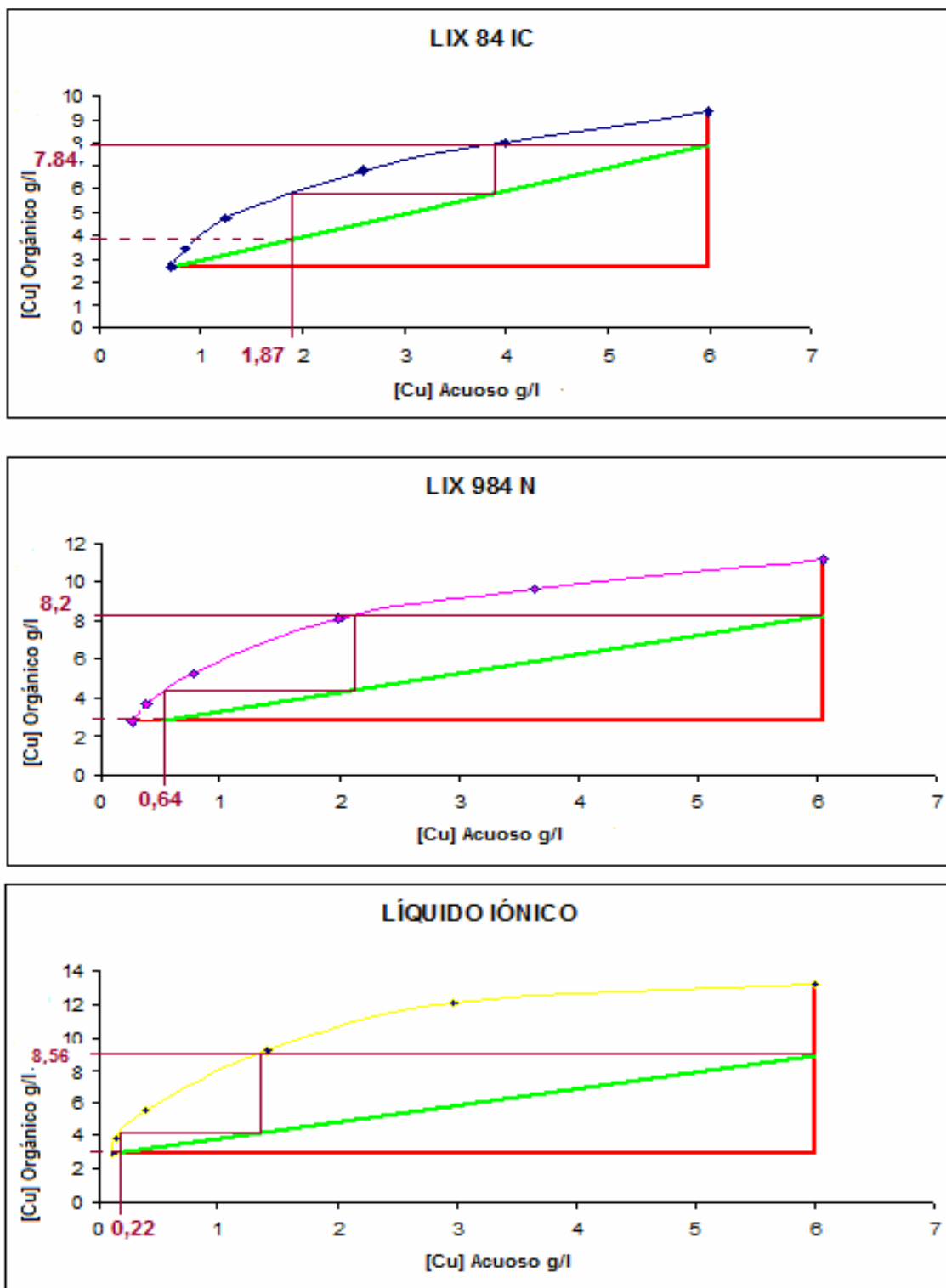


Figura 5.13. Isothermas de extracción a pH= 2 y Conc. Cobre = 6 [g•l⁻¹]

CAPÍTULO V. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

Extractante	%E	Orgánico Cargado [g·l ⁻¹]	Carga Máxima [g·l ⁻¹]		$\Delta m_{OC}/L_{EXTRACTANTE}$ [g·l ⁻¹]
LIX 84 IC	68,7	7,84	9,3	0,343	+ 3,42
LIX 984 N	89,4	8,20	11,4	0,422	+ 1,71
Líquido Iónico	96,0	8,56	13,2	0,463	-

Tabla 5.5. Resumen a pH 2 y Conc. Cobre = 6 [g·l⁻¹]

Comentarios:

A partir de las isotermas de la figura 5.13 se recopilieron los datos de la tabla 5.5 los cuales muestran que el porcentaje de extracción del líquido iónico fue mayor nuevamente (96%), pero la diferencia entre la columna de orgánico cargado no es amplia (4.2% de diferencia). En tanto que la capacidad máxima de carga nuevamente es mayor (13,2[g·l⁻¹]).

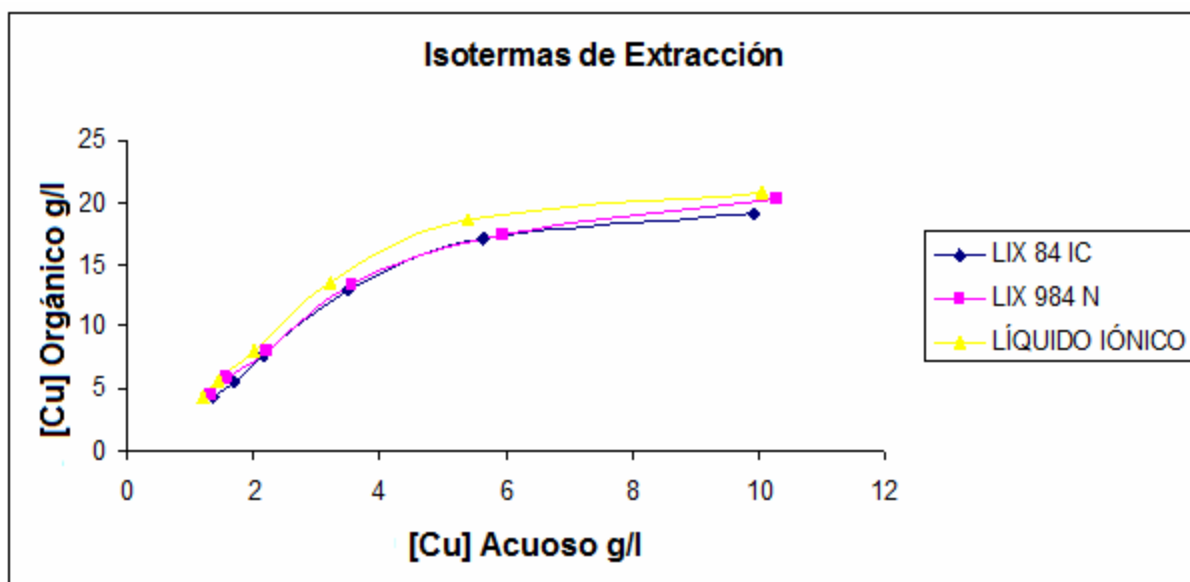


Figura 5.14. Isotermas de Extracción de los tres extractantes a pH= 2 y Conc. Cobre = 10 [g·l⁻¹]

Una versión muy diferente a todas las isotermas se ilustra en la figura 5.14 donde los tres extractantes muestran una capacidad similar. La situación del líquido iónico se debe al factor de su viscosidad, tal como sucedió a pH 1,3 con la misma concentración de cobre, pero este efecto se ve plasmado con mayor acento esta vez.

CAPÍTULO V. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

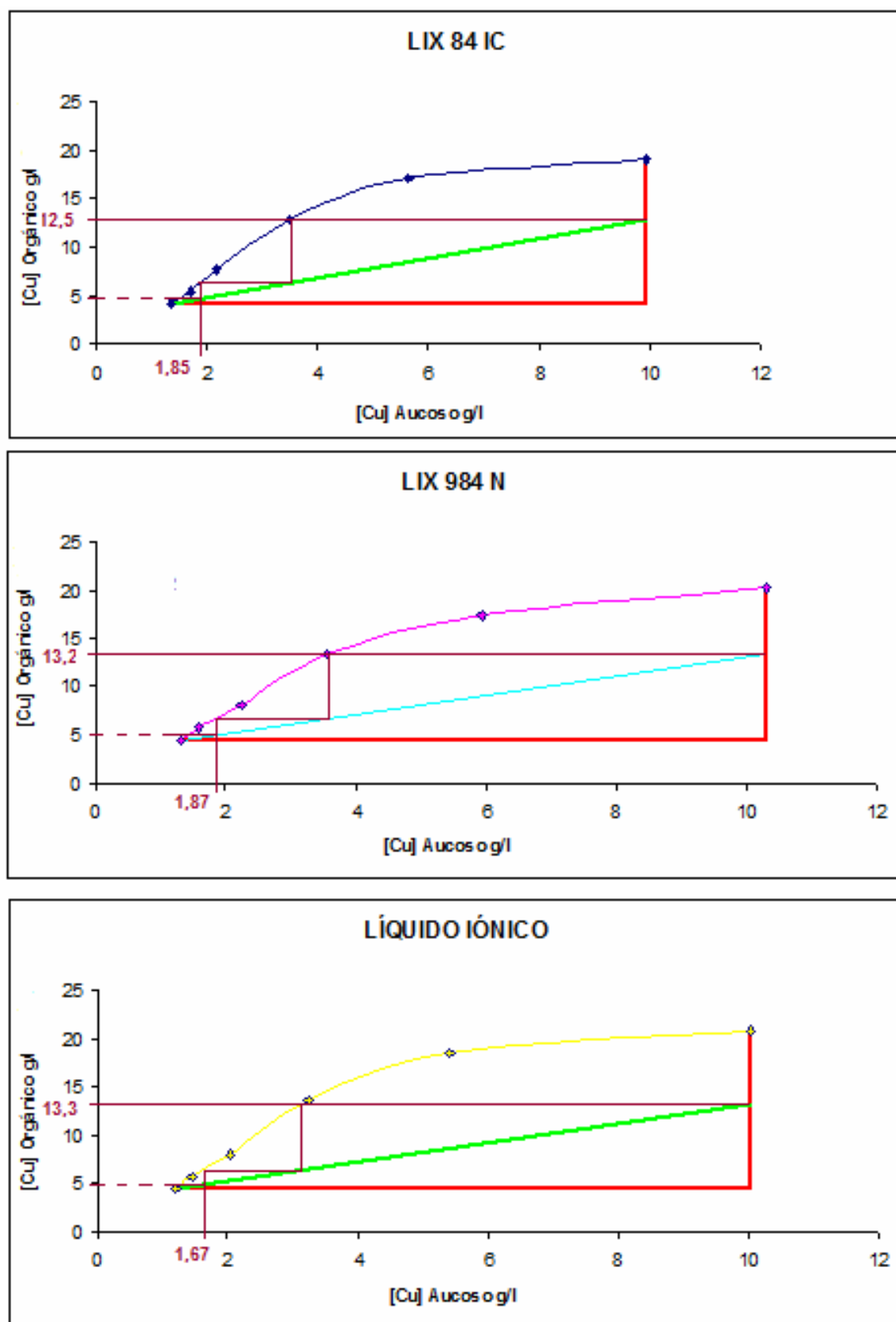


Figura 5.15. Isothermas de extracción a pH= 2 y Conc. Cobre = 10 [g•l⁻¹]

CAPÍTULO V. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

Extractante	%E	Orgánico Cargado [g•l⁻¹]	Carga Máxima [g•l⁻¹]		$\Delta m_{OC}/L_{EXTRACTANTE}$ [g•l⁻¹]
LIX 84 IC	81,3	12,5	19,2	0,328	+ 2,28
LIX 984 N	81,8	13,2	20,3	0,403	+ 0,28
Líquido Iónico	83,3	13,3	20,8	0,431	-

Tabla 5.6. Resumen a pH 2 y Conc. Cobre = 10 [g•l⁻¹]

Comentarios:

Del porcentaje de extracción en la tabla 5.6 se deduce que el efecto de la viscosidad de vuelve a notar en el grado de extracción del líquido iónico, al mermar su capacidad extractiva. Aunque se genera un orgánico cargado mayor en comparación al LIX 984 N no es suficiente diferencia para hacerlo atractivo. En resumen si bien la viscosidad afecta el comportamiento del líquido iónico es recomendable su utilización, pero a concentraciones menores a 10[g•l⁻¹] de cobre.

5.2- Isotermas de Re-Extracción

Continuando con las pruebas de laboratorio se realizaron isotermas de re-extracción con el objetivo de analizar el comportamiento de la solución iónica durante la etapa de recuperación de cobre (stripping). Se mantuvo el mismo programa de trabajo ilustrado en la tabla 4.6.

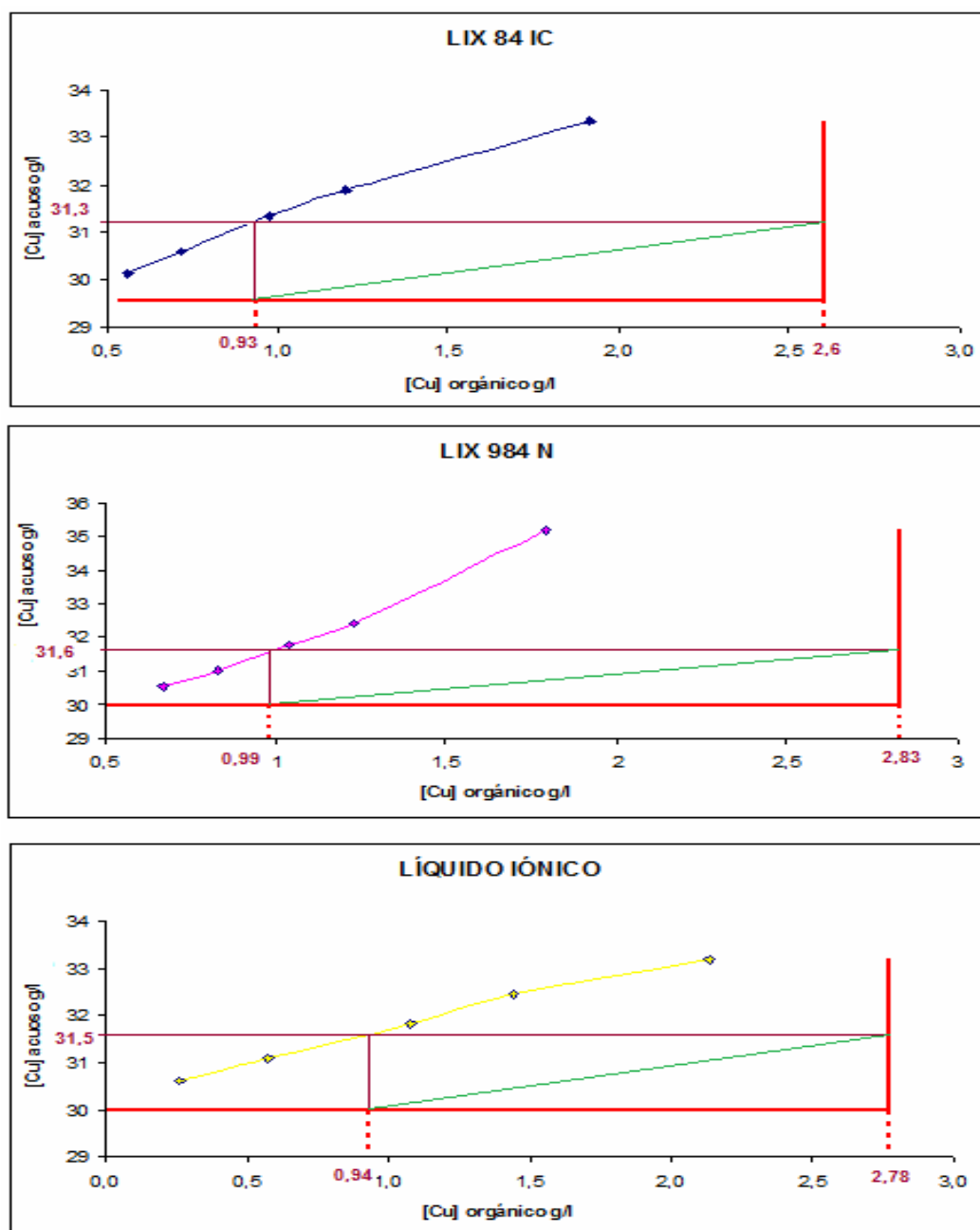


Figura 5.16. Isotermas de re-extracción. Acuoso 30 [g·l⁻¹] de cobre y Conc. Ácido de 200 [g·l⁻¹] (Conc. PLS = 2 [g·l⁻¹] de cobre, pH 1,3)

CAPÍTULO V. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

En la figura 5.16 se aprecian las isotermas de re-extracción bajo las condiciones de 200 [g·l⁻¹] de ácido sulfúrico desde un PLS de 2 [g·l⁻¹] de cobre.

Extractante	%REX	Electrolito Rico [g·l⁻¹]	Razón O/A
LIX 84 IC	64,2	31,3	1,28
LIX 984 N	65,0	31,6	1,15
Líquido Iónico	66,2	31,5	1,23

Tabla 5.9. Resumen figura 5.16.

Comentarios:

Una de las características de los líquidos iónicos es su estabilidad a ataques físicos como el del ácido sulfúrico, pero esto último se debe comprobar con varios ciclos de extracción. Lo que se observa de la figura 5.16 y de los datos registrados en la tabla 5.9 es que la capacidad re-extractiva del líquido iónico es similar a la de los extractantes comerciales.

Cabe destacar que la “Razón O/A” expuesta en la cuarta columna de la tabla 5.9 se obtiene a partir de las isotermas, según se explicó en la sección 4.5. Y su significado debe ser comprendido como: “La razón a la cual se debe trabajar para obtener el electrolito rico en cuestión”.

A continuación en la figura 5.17 se llevaron a cabo las isotermas de re-extracción a partir de PLS a 6 [g·l⁻¹] de cobre a pH 1,3.

CAPÍTULO V. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

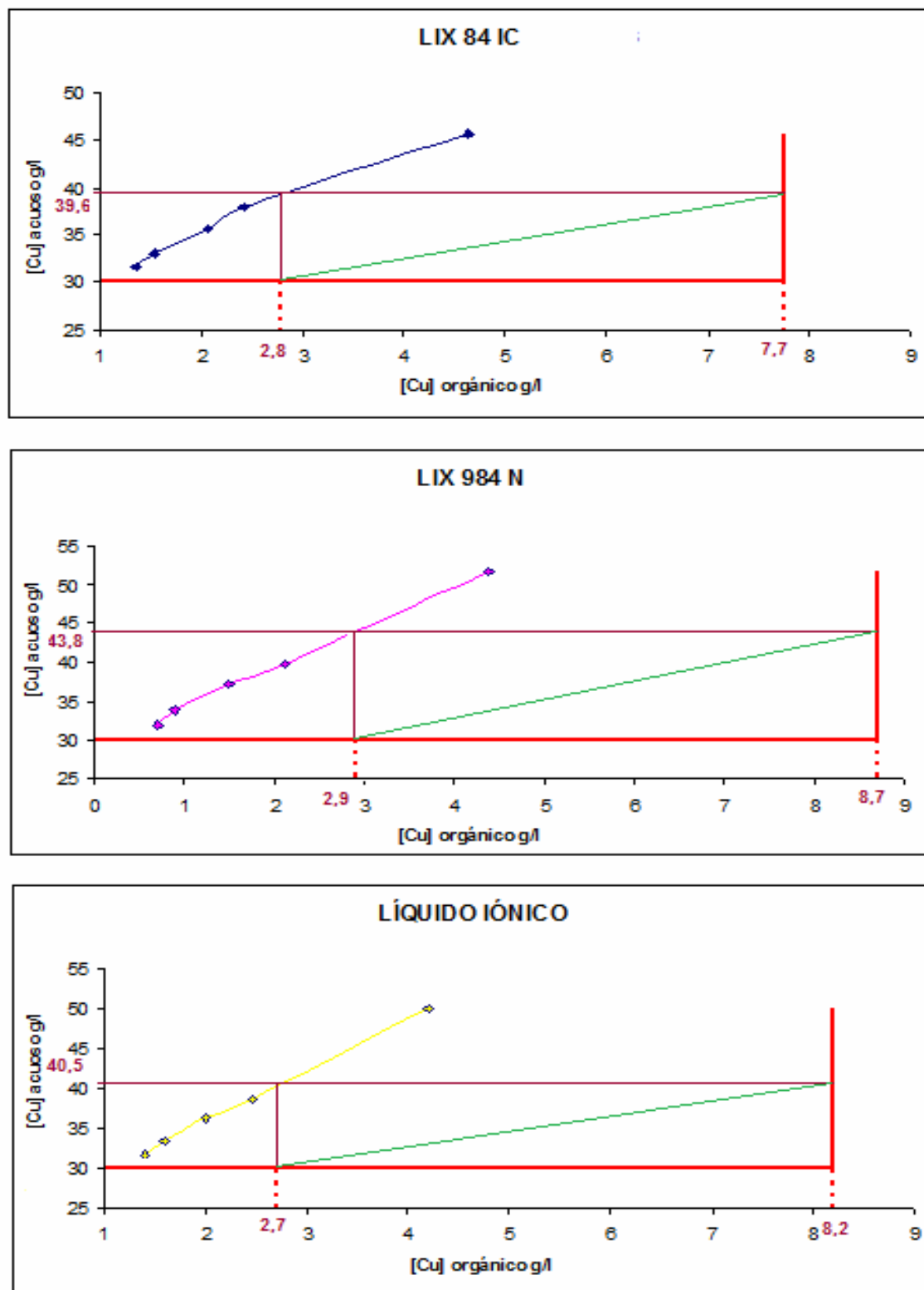


Figura 5.17. Isothermas de re-extracción acuoso $30 \text{ [g}\cdot\text{l}^{-1}]$ de cobre y Conc. Ácido de $200 \text{ [g}\cdot\text{l}^{-1}]$ (Conc. PLS = $6 \text{ [g}\cdot\text{l}^{-1}]$ de cobre, pH 1,3)

CAPÍTULO V. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

Extractante	%REX	Electrolito Rico [g·l⁻¹]	Razón O/A
LIX 84 IC	63,6	39,6	1,96
LIX 984 N	66,7	43,8	2,32
Líquido Iónico	67,1	40,5	1,92

Tabla 5.10. Resumen figura 5.17.

Comentarios:

De la figura 5.17 se aprecia que si bien el líquido iónico posee mayor porcentaje de re-extracción, genera un electrolito rico por debajo del LIX 984 N donde a veces por factores de proceso la concentración de este último es fundamental para el proceso que viene que es el de electo-obtención.

CAPÍTULO V. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

Los parámetros que se variaron en la construcción de las isothermas de la figura 5.18 fue la concentración del PLS, $10[\text{g}\cdot\text{l}^{-1}]$ de cobre manteniendo su pH a 1,3.

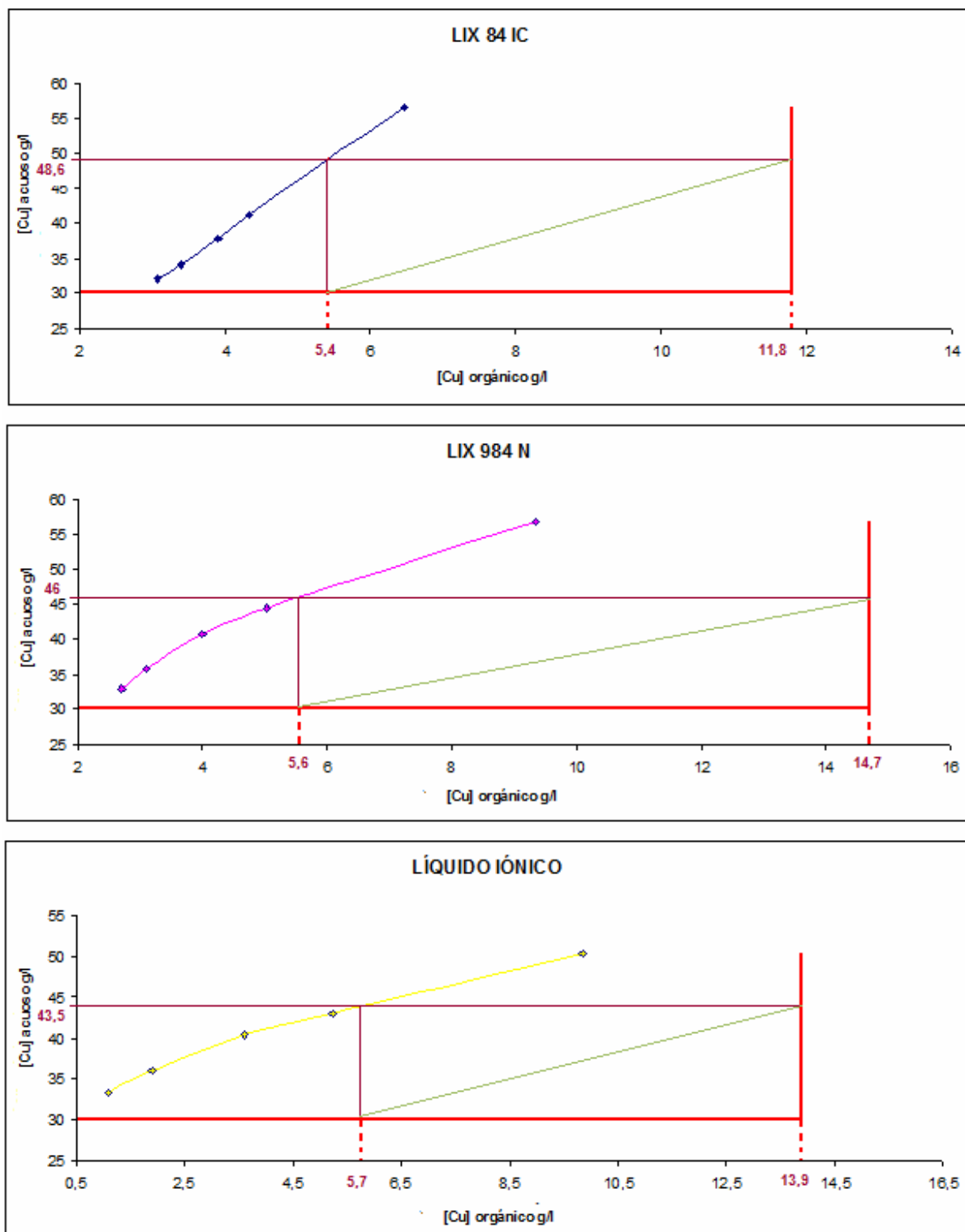


Figura 5.18. Isothermas de re-extracción acuoso $30 [\text{g}\cdot\text{l}^{-1}]$ de cobre y Conc. Ácido de $200 [\text{g}\cdot\text{l}^{-1}]$ (Conc. PLS = $10 [\text{g}\cdot\text{l}^{-1}]$ de cobre, pH 1,3)

CAPÍTULO V. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

Extractante	%REX	Electrolito Rico [g•l⁻¹]	Razón O/A
LIX 84 IC	54	48,6	2,94
LIX 984 N	62	46,0	1,75
Líquido Iónico	59	43,5	1,67

Tabla 5.11. Resumen figura 5.18.

Comentarios:

Al igual como ha sucedido con los otros caso a concentraciones de 10[g•l⁻¹] el líquido iónico disminuye su desempeño, pero esta vez en re-extraer el metal presente en la fase orgánica, posicionándose un 3% bajo el LIX 984 N.

Se aprecia de la tabla 5.11 que el líquido iónico genera el electrolito rico con más baja concentración de cobre.

CAPÍTULO V. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

Una vez finalizadas las pruebas a pH 1,3, se realizaron el mismo set de pruebas, pero esta vez se varió el pH del PLS aumentándolo a 2. En la figura 5.18 se realizaron las isothermas a una concentración de $2[\text{g}\cdot\text{l}^{-1}]$ de cobre en el PLS.

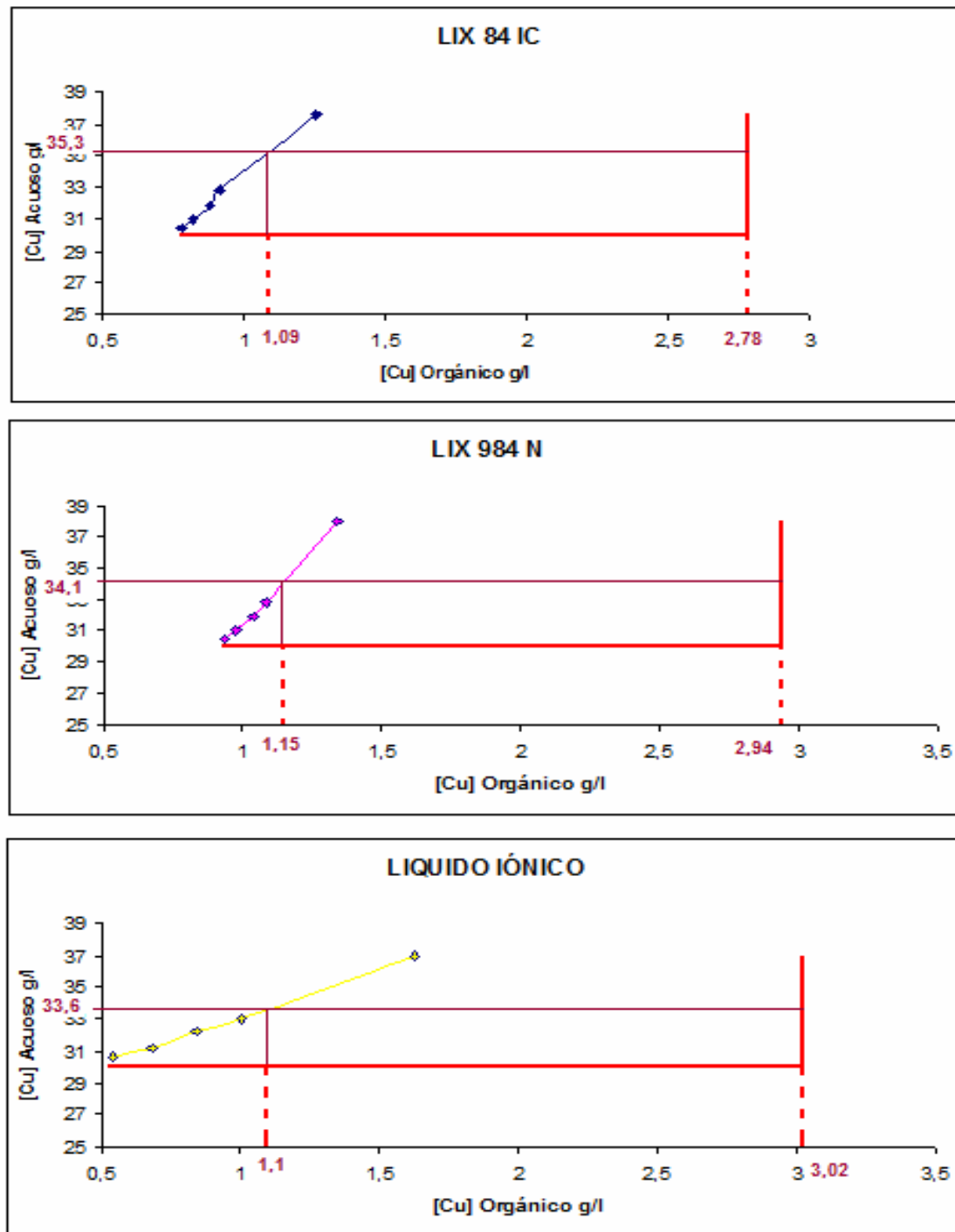


Figura 5.19. Isothermas de re-extracción acuoso $30 [\text{g}\cdot\text{l}^{-1}]$ de cobre y Conc. Ácido de $200 [\text{g}\cdot\text{l}^{-1}]$ (Conc. PLS = $2 [\text{g}\cdot\text{l}^{-1}]$ de cobre, pH 2)

CAPÍTULO V. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

Extractante	%REX	Electrolito Rico [g·l⁻¹]	Razón O/A
LIX 84 IC	60,8	35,3	3,13
LIX 984 N	60,9	34,1	2,3
Líquido Iónico	63,6	33,6	1,87

Tabla 5.12. Resumen figura 5.19.

Comentarios:

Al igual que en la extracción a pH 2 se esperaba una “activación” del líquido iónico en el sentido de que se desempeñara mejor que los extractantes comerciales. En la tabla 5.12 se registró un 63,6% de re-extracción, cerca de un 3% mayor que los otros dos. Pero generando, como se viene dando, el electrolito rico más pobre.

CAPÍTULO V. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

En las isotermas de la figura 5.20 se varió la concentración del PLS a $6[\text{g}\cdot\text{l}^{-1}]$ de cobre. Con el objetivo de comprobar si en la re-extracción la viscosidad jugaba un papel importante.

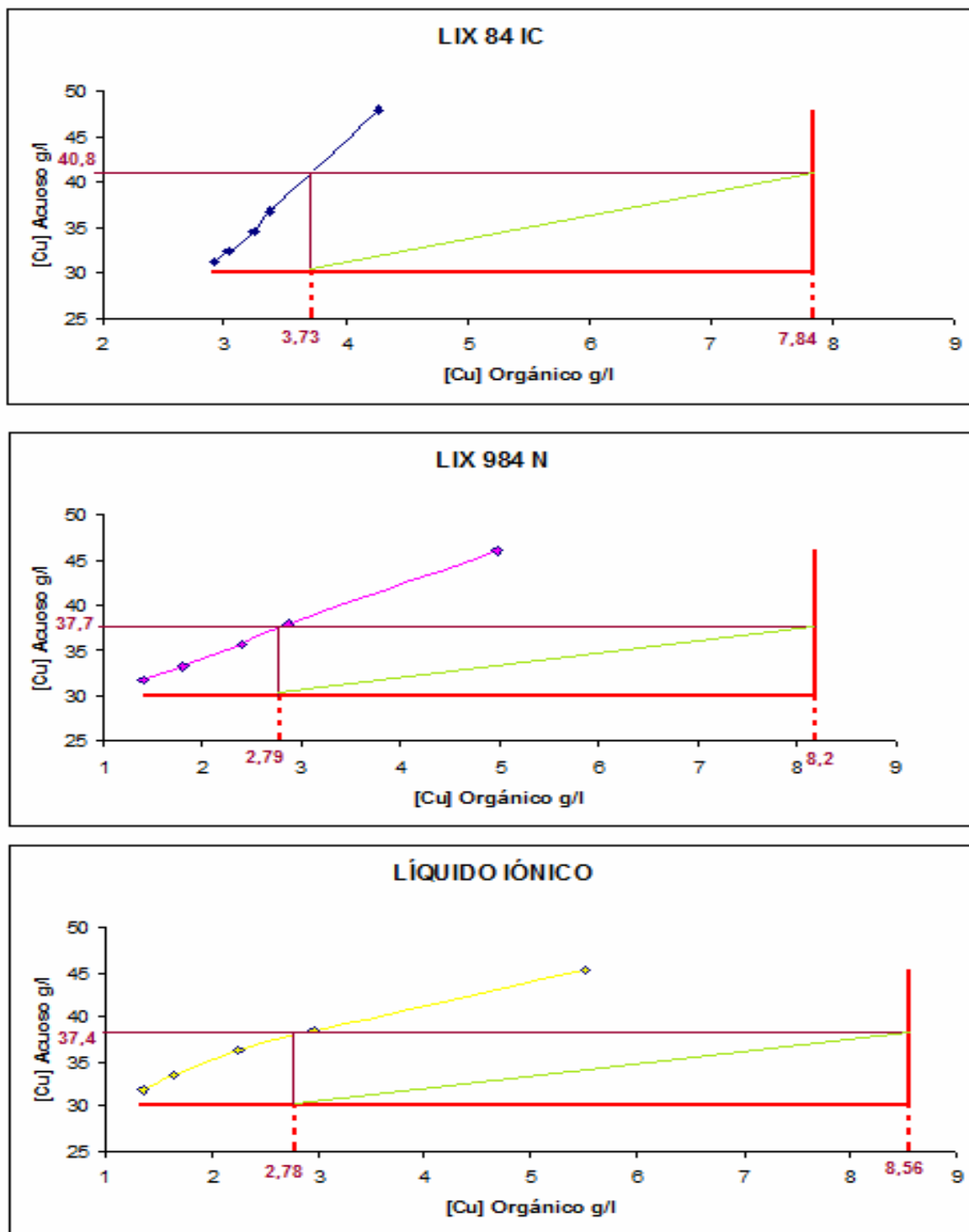


Figura 5.20. Isotermas de re-extracción acuoso $30[\text{g}\cdot\text{l}^{-1}]$ de cobre y Conc. Ácido de $200[\text{g}\cdot\text{l}^{-1}]$ (Conc. PLS = $6[\text{g}\cdot\text{l}^{-1}]$ de cobre, pH 2)

CAPÍTULO V. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

Extractante	%REX	Electrolito Rico [g·l⁻¹]	Razón O/A
LIX 84 IC	52,4	40,8	2,62
LIX 984 N	66,0	37,7	1,42
Líquido Iónico	67,5	37,4	1,28

Tabla 5.13. Resumen figura 5.20.

Comentarios:

De los datos en la tabla 5.13 se observa lo mismo que otras ocasiones, el líquido iónico genera el menor electrolito rico, pero posee mayor capacidad de despojamiento, este último puede deberse a la sensibilidad de las lecturas ocasionando un error en los datos.

CAPÍTULO V. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

Las ultimas isothermas de la figura 5.21 se llevaron a cabo por un PLS de 10 [g·l⁻¹] de cobre, manteniendo el pH de este en 2.

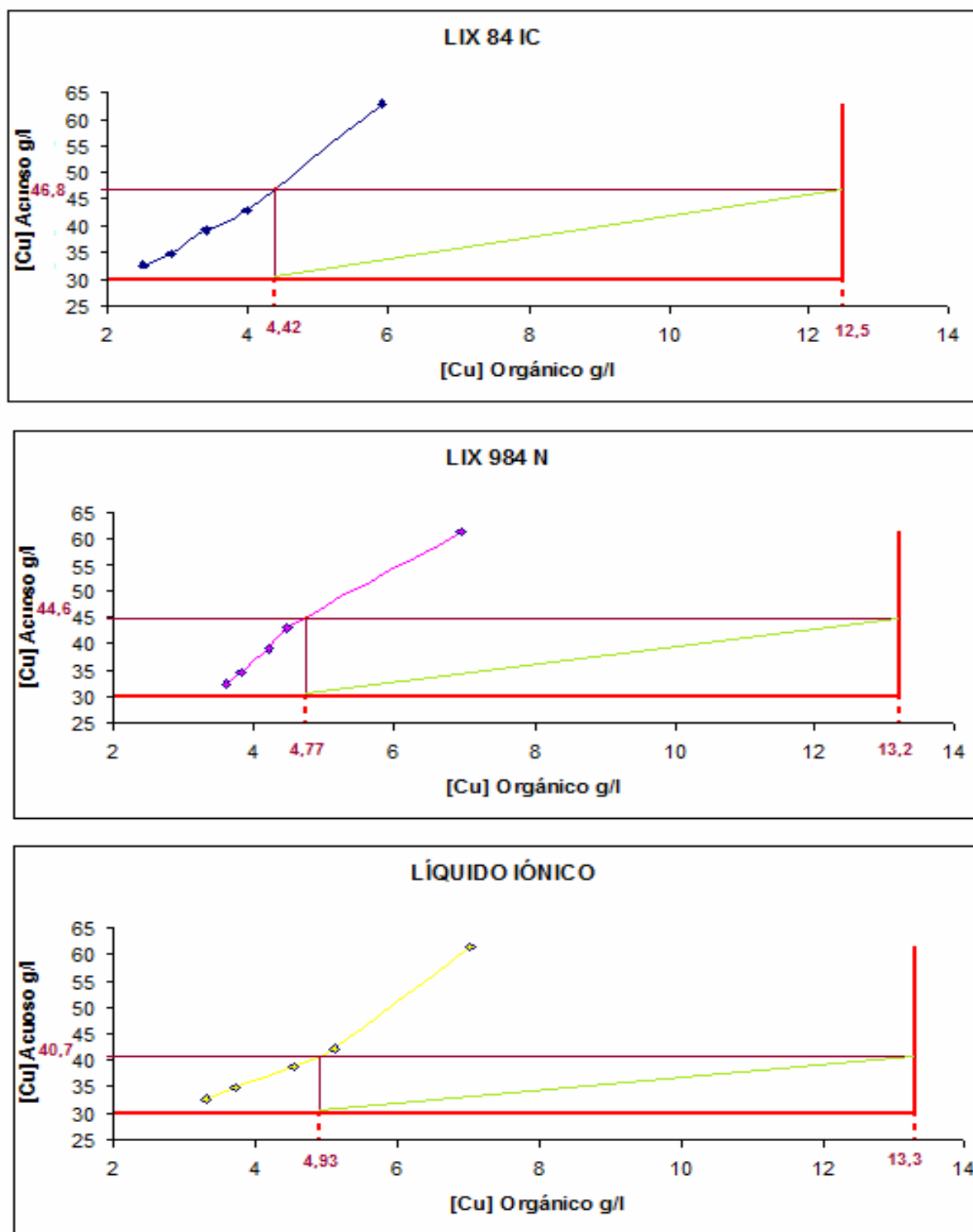


Figura 5.21. Isothermas de re-extracción acuoso 30 [g·l⁻¹] de cobre y Conc. Ácido de 200 [g·l⁻¹] (Conc. PLS = 10 [g·l⁻¹] de cobre, pH 2)

CAPÍTULO V. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

Extractante	%REX	Electrolito Rico [g•l⁻¹]	Razón O/A
LIX 84 IC	64,6	46,8	2,1
LIX 984 N	64,6	44,6	1,73
Líquido Iónico	62,1	40,7	1,28

Tabla 5.14. Resumen figura 5.21.

Comentarios:

De los datos registrados en la tabla 5.14 se observa que el porcentaje de extracción del líquido iónico es menor en comparación a los LIX's, pero en un 2%. Dicha diferencia se atribuye a la viscosidad, la cual a demostrado ser un factor que aminora la actividad de la solución iónica a concentraciones de cobre mayores a 6 [g•l⁻¹] de cobre, en este caso 10 [g•l⁻¹] de cobre.

5.3- Ciclos de Extracción

A partir de los resultados mostrados en el anexo D, se generó la figura 5.22 emulando una operación típica de extracción por solvente, es decir, una concentración de PLS de 2,5 [g•l⁻¹] de cobre a pH 1,88 y relaciones Orgánico / Acuoso = 1 / 1 en extracción y 2:1 en re-extracción con una concentración de ácido de 220 [g•l⁻¹].

Se realizó solamente un ciclo debido al poco volumen de solución de líquido iónico con el que se contaba.

% EXTRACCIÓN	LIX 84 IC	LIX 984 N	LÍQUIDO IÓNICO
I	73,2	88,4	90,4
II	41,6	77,2	82,8
III	37,2	70,4	78
IV	26,4	54,4	73,6
V	-	-	68,4
VI	-	-	65,2
VII	-	-	61,8
VIII	-	-	52,8

Tabla 5.15. Porcentajes de Extracción.

El motivo por el que se llevó a cabo este ítem de los ciclos de extracción fue para comprobar la resistencia del líquido iónico a los procesos de re-extracción seguidos, dicho tratamiento se hace para demostrar la reposición del reactivo.

En la mayor parte de las mineras se realiza la reposición del reactivo cuando este alcanza un 50% de extracción, es por esto que se realizó hasta dicho porcentaje.

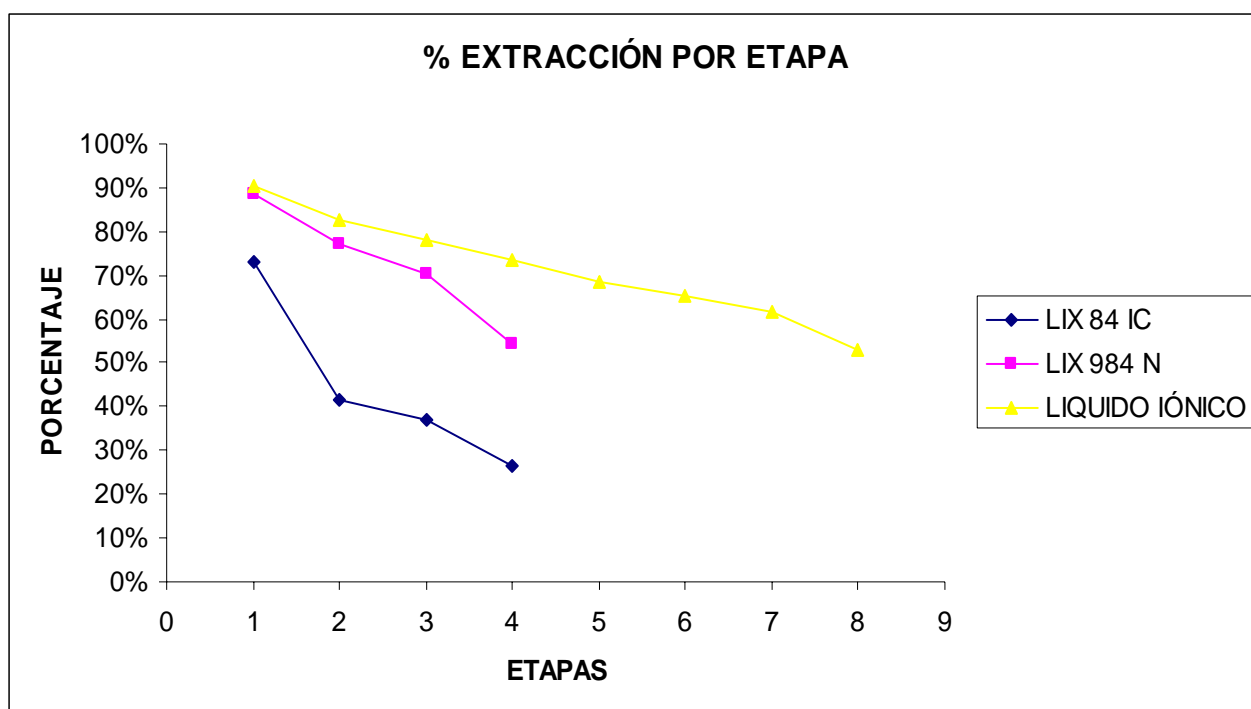


Figura 5.22. Variación de los porcentajes de extracción por etapa.

Comentarios:

Se aprecia en la figura 5.22 que el líquido iónico es mucho más resistente a los ataques ácidos en los reiterados ciclos, por ende posee una menor tasa de reposición en comparación a ambos extractantes. El extractante LIX 84-IC baja considerablemente su porcentaje de extracción, ya que no fue diseñado para resistir concentraciones de ácido superiores a $190 \text{ [g}\cdot\text{l}^{-1}]$.

CAPÍTULO VI. PROPUESTA DE PRODUCCIÓN DE LÍQUIDO IÓNICO

6.1- Introducción

El objetivo de este capítulo es generar un estimación de cómo podría ser el proceso productivo a mediana escala de la solución iónica, generando un flowsheet del mismo junto con considerar que tipo de equipos se pueden utilizar según los parámetros vistos en la síntesis de cada etapa en el capítulo IV.

Con lo anterior realizar una estimación preliminar de costo de producción.

6.2- Balance de Masa y Energía

La siguiente sección tiene por objetivo ilustrar un diagrama de flujo del proceso de producción del líquido iónico, manteniendo las relaciones estequiométricas utilizadas así como los rendimientos obtenidos, logrando de esta forma conocer la cantidad de los reactivos necesarios para producirlo a mediana escala.

6.2.1- Flowsheet del proceso productivo

En la figura 6.1 se detalla un flowsheet del proceso productivo del líquido iónico con las respectivas corrientes identificadas para el desarrollo del balance de masa y energía del mismo.

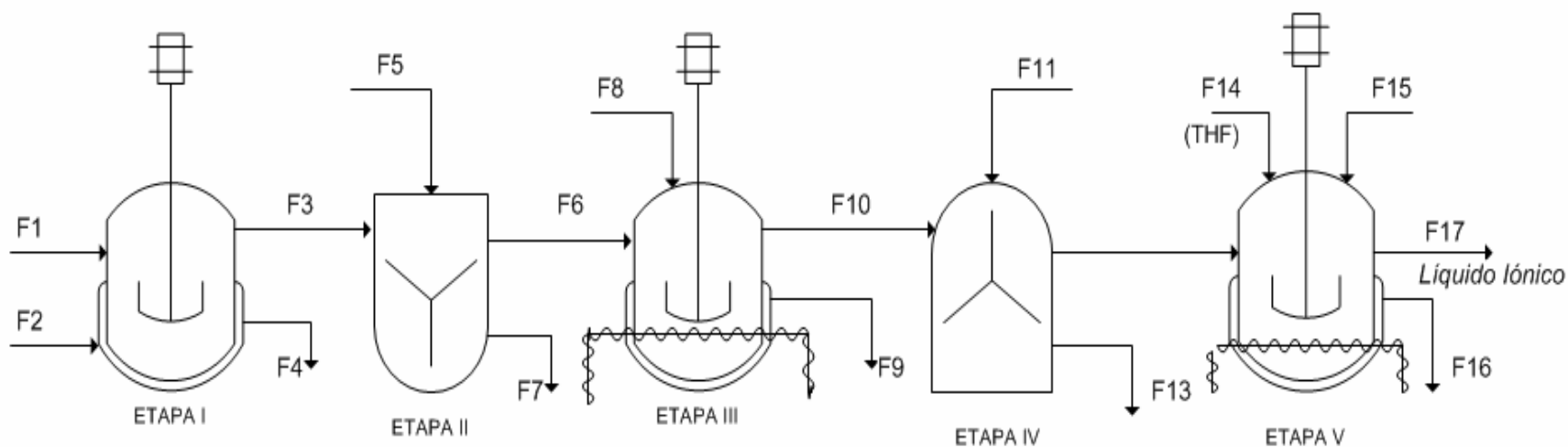


Figura 6.1. Esquema Inicial Productivo del Líquido Iónico.

En la tabla 6.1 se exponen los flujos y que representa cada uno en el diagrama de producción.

FLUJO	COMPUESTO	FLUJO	COMPUESTO
F1	2,4 Dihidroxiacetofenona (100%)	F8	1,8 dibromooctano puro (100%)
F2	Hidrocloruro de Hidroxilamina (24,8% peso)	F10	Oxima Alquilada Complejada
F3	2,4 Dihidroxiacetofenona oxima	F11	Ácido sulfúrico, 180[g·l ⁻¹]
F5	Sulfato de cobre, 3[g·l ⁻¹]	F12	Oxima Alquilada Descomplejada
F6	Oxima complejada	F15	1 metilimidazol (99% peso)

Tabla 6.1. Identificación de cada flujo en flowsheet.

CAPÍTULO VI. PROPUESTA DE PRODUCCIÓN DE LÍQUIDO IÓNICO

Cabe mencionar que la preparación de todas las corrientes se encuentra en el anexo F.

Las corrientes F4, F7, F9 y F13 son corresponden a los reactivos que no reaccionan y a co-productos de la reacción. El THF (F14) se añade puro.

6.2.2- Balance de Masa.

Se ilustrará el balance de masa para la producción de 1 kilogramo de líquido iónico.

La ETAPA I ilustrada en la figura 6.2 se lleva cabo la siguiente reacción con un tiempo de residencia de una hora, la cual se obtuvo conservando el método de síntesis.

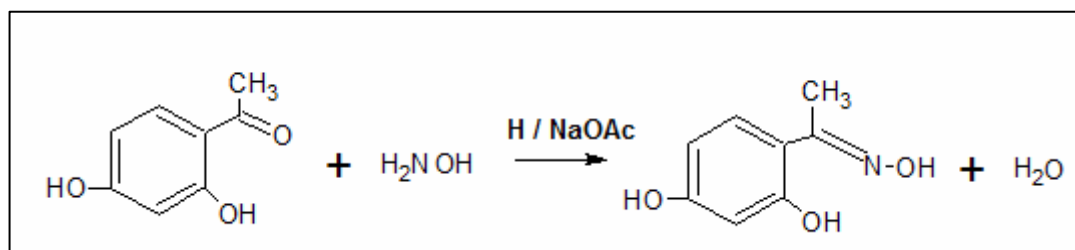


Figura 6.2. Primera Etapa de Síntesis.

De la figura 6.1 se aprecia que F_1 corresponde al flujo de 2,4-Dihidroxiacetofenona, mientras que F_2 corresponde a la solución de hidrocloreto de hidroxilamina, la cual involucra acetato de sodio y agua en los siguientes porcentajes en peso:

- $F_2 \rightarrow$ Hidrocloreto de Hidroxilamina (24,8%), Acetato de Sodio (12,4%) y el resto agua.

La función del acetato de sodio en la reacción es la de un catalizador, ya que a ciertas cantidades acelera el proceso sin necesidad de aplicar energía externa para calentar la reacción y la del agua es servir como medio de reacción. Se debe tener en cuenta que el medio donde se lleva a cabo la reacción es un medio ácido catalizado con NaOAc, el ambiente ácido es proporcionado por la hidroxilamina, ya

CAPÍTULO VI. PROPUESTA DE PRODUCCIÓN DE LÍQUIDO IÓNICO

que su estructura molecular es $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, donde la parte del ácido clorhídrico le confiere un pH cercano a 3 a la solución. Cabe destacar que la hidroxilamina (solución acuosa) y la 2,4 - Dihidroxiacetofenona (solución orgánica) son fases inmiscibles, la reacción ocurre mediante la agitación mecánica.

Como se trabajó con una relación molar entre la dihidroxiacetofenona : hidroxilamina de 3 : 5, y considerando como base de cálculo $F_1 = 1360 [\text{g}\cdot\text{h}^{-1}] = 8,94 [\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}]$, en base al valor anterior y con la relación molar conocida se puede detallar F_2 , tal como sigue:

$F_2 [\text{g}\cdot\text{h}^{-1}]$		
Hidroxilamina	Acetato de Sodio	Agua
1035,5	518	2623,4

Tabla 6.2. Composición Flujo 2.

Se debe tener en cuenta que la reacción obtuvo una conversión del 83% en base al 2,4 - Dihidroxiacetofenona.

ESPECIE	ENTRA	REACCIONA	PRODUCE	SALE [$\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$]
2,4 - Dihidroxiacetofenona	8,94	7,41	-	1,52
Hidroxilamina	14,88	7,41	-	7,47
2,4 - Dihidroxiacetofenona Oxima	-	-	7,41	7,41
Agua	-	-	7,41	7,41

Tabla 6.3. Tabla molar ETAPA I.

Con lo anterior tenemos:

➤ $F_3 = 7,41 [\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}]$.

El proceso de separación de F3 y F4 se puede realizar bajo un proceso de cromatografía similar al utilizado en la síntesis. Aunque también se puede considerar

CAPÍTULO VI. PROPUESTA DE PRODUCCIÓN DE LÍQUIDO IÓNICO

la separación por destilación, siendo este último mas factible ya que el primero involucra demasiado gasto en solvente para la separación.

La reacción requiere de un estanque con agitador, para estimar el volumen del estanque se utilizará la siguiente relación:

$$Tiempo\ de\ residencia = \frac{Volumen\ (L)}{Caudal\ (L \cdot h^{-1})} \quad (6.1)$$

El caudal de entrada al reactor corresponde al flujo volumétrico de F1 y F2 siendo este aproximadamente 6 [L·h⁻¹] contando además con un tiempo de residencia de una hora se obtiene un volumen de reactor de 6[L].

En resumen tenemos:

ESPECIE	Gramos	
	ENTRA	SALE
2,4 Dihidroxiacetofenona	1358,26	230,9
Hidroxilamina	491,02	246,49
Acetofenona Oxima	0	1238,51
Agua	0	133,38
TOTAL	1849,29	1849,29

Tabla 6.4. Resumen Balance de Masa Etapa I.

Se considera que toda el agua involucrada como medio de reacción se recircula al sistema de la ETAPA I, para evitar la acumulación de agua se debe considerar una purga del sistema, pero eso ya necesita un análisis mayor. De la tabla 6.4 podemos apreciar que alrededor del 50% de la hidroxilamina no se consume, motivo por el cual debe ser recirculada, al igual que los 230,9[g] de 2,4 Dihidroxiacetofenona, ambos con el fin de reducir la cantidad de alimentación fresca de cada compuesto.

CAPÍTULO VI. PROPUESTA DE PRODUCCIÓN DE LÍQUIDO IÓNICO

Continuando con el proceso en la ETAPA II de la figura 6.3, se realiza la reacción de complejamiento de la oxima con cobre mediante una solución de 3 [g·l⁻¹] de este metal, la cual se mantuvo de acuerdo al los resultado de la síntesis.

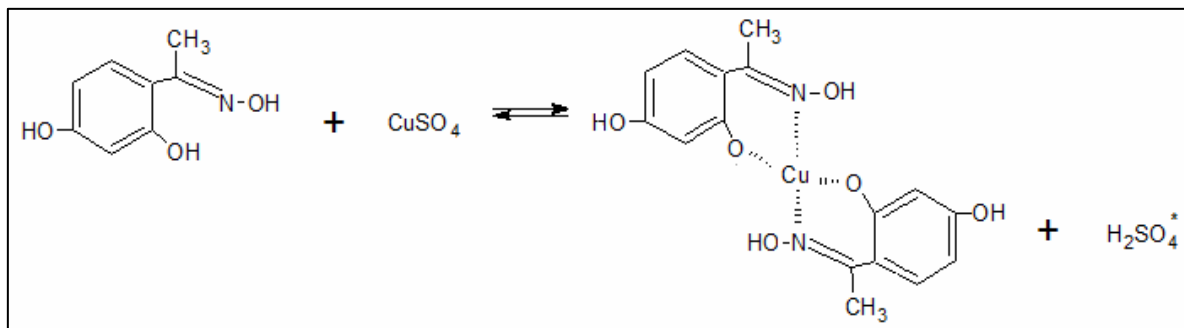


Figura 6.3. Segunda Etapa de Síntesis.

Por analogía tenemos:



Se realizó la reacción manteniendo un exceso de cobre del 20%. El grado de conversión alcanzado en esta reacción fue de un 90%.

ESPECIE	ENTRA	REACCIONA	PRODUCE	SALE [mol·h ⁻¹]
Acetofenona oxima	7,41	6,67	-	0,74
Sulfato de cobre	4,00	3,33	-	0,67
Acetofenona oxima complejada	-	-	3,33	3,33
Ácido Sulfúrico	-	-	3,33	3,33

Tabla 6.5. Tabla molar ETAPA II.

Los moles de sulfato de cobre en la tabla 6.5, son solamente los de ese compuesto presentes en la solución a 3[g·l⁻¹], no son los moles de la solución. Para obtener una solución de cobre de 3[g·l⁻¹] se consideró su preparación a partir de la dilución de una

CAPÍTULO VI. PROPUESTA DE PRODUCCIÓN DE LÍQUIDO IÓNICO

solución de sulfato de cobre al 0,1[M]. Para su preparación contamos con 1[L] de una solución de sulfato de cobre de 0,1[M], correspondiente a 6,35[g·l⁻¹] de cobre, como sabemos que es solo un proceso de dilución la masa de cobre no variará, por lo que tenemos de la ecuación 6.3:

$$C_{Cobre\ Inicial} \cdot V_{Inicial} = C_{Cobre\ Final} \cdot V_{Final} \quad (6.3)$$

Por lo que tenemos:

$$6,35[g \cdot l^{-1}] \cdot 1[L] = 3[g \cdot l^{-1}] \cdot V_{Final} \Rightarrow V_{Final} = 2,11[L] \therefore V_{Agregado} = 1,11[L] \quad (6.4)$$

Para el cálculo anterior se consideró que la densidad de la solución de sulfato de cobre era similar a la del agua. En resumen para llegar a la condición de concentración de cobre deseado se necesita agregar 1,1 litros de agua por cada litro de solución de sulfato de cobre. Cabe destacar que dicha solución se debe preparar en un estanque aparte para luego mezclarla con la oxima.

El proceso de separación en la segunda etapa es por inmiscibilidad, ya que el compuesto se comportó como una oxima comercial, es decir, una típica extracción por solvente de cobre generando una fase acuosa y una orgánica.

El tiempo de residencia es de aproximadamente 10[*min*] mediante agitación mecánica, la razón volumétrica O : A utilizada fue la misma que en la síntesis de 1 : 2. Se estimó que el flujo de la oxima (con gravedad específica de 0,9 y peso molecular de 167) a esta etapa era de 1,4[L·h⁻¹] por lo que el caudal de la solución acuosa 2,8 [L·h⁻¹]. En función a lo anterior se necesitarán 1,65[L·h⁻¹] de la solución de sulfato de cobre a 0,1[M] junto con la adición de 1,85[L·h⁻¹] de agua. Con lo anterior el volumen del reactor se estimó de 2 [L].

CAPÍTULO VI. PROPUESTA DE PRODUCCIÓN DE LÍQUIDO IÓNICO

ESPECIE	Gramos	
	ENTRA	SALE
Acetofenona Oxima	1237,04	123,7
Sulfato de Cobre	638	106,33
Oxima Complejada	0	1318,33
Ácido Sulfúrico	0	326,67
TOTAL	1875,04	1875,04

Tabla 6.6. Resumen Balance de Masa Etapa II.

De la tabla 6.6 se puede apreciar que tanto la masa de Oxima y de sulfato de cobre que salen no son despreciables, se podría considerar como un reciclaje a su alimentación respectiva, siempre cuidando la concentración de alimentación al reactor. (En este caso sulfato de cobre $3[\text{g}\cdot\text{l}^{-1}]$). Además la generación de ácido sulfúrico es de interés, ya que se puede utilizar para la Etapa IV como reactivo activo. Pero antes hay que separar la corriente acuosa generada en esta etapa, ya que contiene tanto solución de sulfato de cobre como de ácido sulfúrico.

La ETAPA III consiste en la alquilación de la Oxima previamente complejada con cobre, para dicho proceso se mezclaron en relación molar Oxima complejada : Alquilo = 1 : 3. También se utilizó K_2CO_3 como base y acetona como medio de reacción en lugar de agua, ya que el ácido bromhídrico (HBr) reacciona violentamente al tener contacto con este último solvente. El grado de conversión de la reacción fue de 42%.

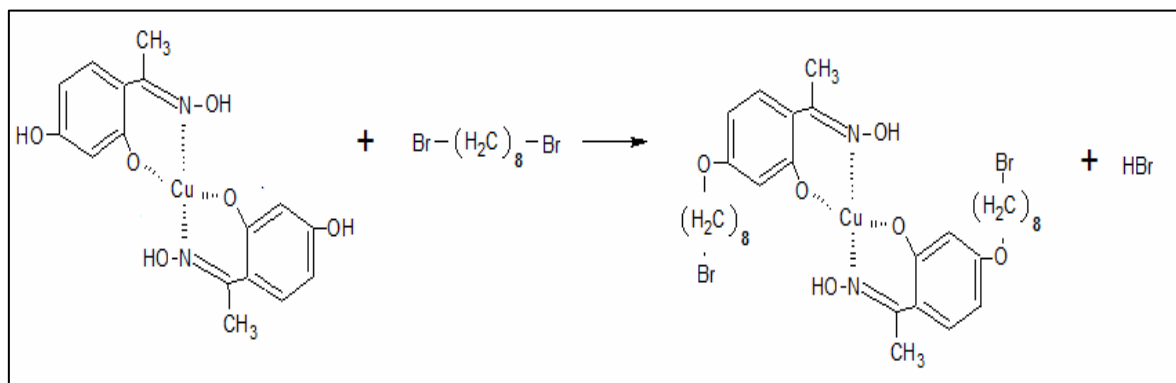
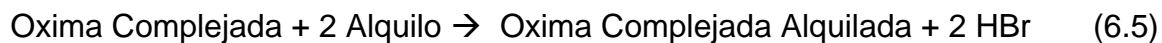


Figura 6.4. Tercera Etapa de Síntesis.

CAPÍTULO VI. PROPUESTA DE PRODUCCIÓN DE LÍQUIDO IÓNICO

Por analogía:



ESPECIE	ENTRA	REACCIONA	PRODUCE	SALE [mol•h ⁻¹]
Oxima complejada	3,33	1,4	-	1,93
Alquilo	10,0	2,8	-	7,20
Oxima complejada alquilada	-	-	1,4	1,4
HBr	-	-	2,8	2,8

Tabla 6.7. Tabla molar ETAPA III.

En esta etapa del proceso existen tres corrientes de alimentación:

- Oxima Alquilada en Acetona, a una concentración de 0,1[M].
- Alquilo (líquido).
- K₂CO₃ en Acetona, a una concentración de 1,5[M].

La relación molar entre alquilo y K₂CO₃ es de 1 : 2,4, por lo que los moles de K₂CO₃ corresponden a 24[mol] (3,32[kg]), una vez conocidos los moles de oxima complejada (3,34[mol]) y K₂CO₃ se puede obtener el volumen de acetona para cada corriente.

- Oxima Alquilada en Acetona, 33,4[L].
- K₂CO₃ en Acetona, 16[L].

Además como se conocen los moles de 1,8 – dibromooctano (10,02[mol]), se puede calcular su volumen ya que sabemos su peso molecular 272 y si densidad 1,46[kg·l⁻¹], lo cual da como resultado 1,87[L].

CAPÍTULO VI. PROPUESTA DE PRODUCCIÓN DE LÍQUIDO IÓNICO

El tiempo de reacción fue de 48 horas, y considerando tanto la oxima como el K_2CO_3 se encuentran totalmente disueltos en la acetona sin modificar su volumen el reactor debe poseer un volumen estimado de 2,5[m³].

ESPECIE	Gramos	
	ENTRA	SALE
Oxima complejada con cobre	1317,53	764,17
1,8-Dibromooctano	2720,2	1958,54
Oxima complejada y alquilada	0	1088,5
HBr	0	226,52
TOTAL	4037,73	4047,73

Tabla 6.8. Resumen Balance de Masa Etapa III.

De la tabla 6.8 observamos que sucede lo mismo que en etapas anteriores. A la salida del reactor una cantidad no despreciable, del orden de 72%, de 1,8-Dibromooctano no es consumida, por lo que es recomendable pensar en recircularla a la alimentación. Lo mismo sucede para la oxima complejada con cobre, ya que cerca del 58% sale de la etapa sin reaccionar.

El paso siguiente consiste en el despojamiento del cobre, lo cual se logró contactando la oxima complejada alquilada con ácido sulfúrico a una concentración de 180 [g•l⁻¹], a una razón volumétrica de O : A de 1 : 1.

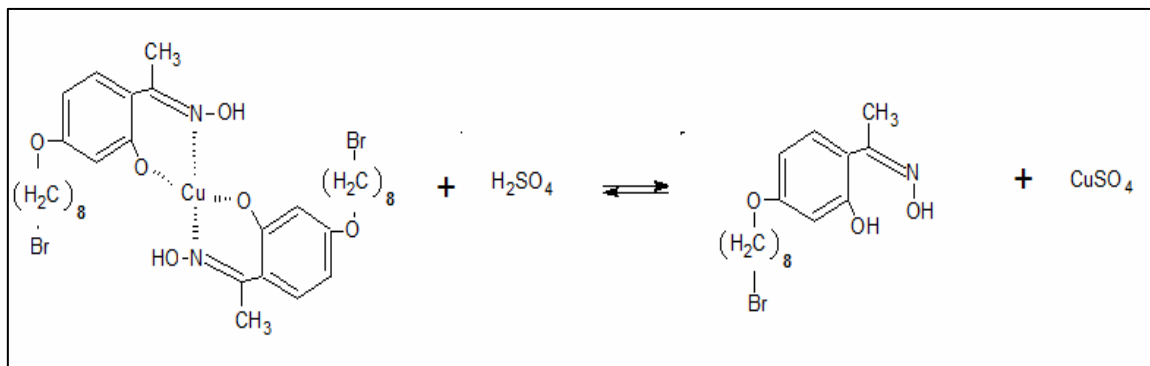


Figura 6.5. Cuarta Etapa de Síntesis.

De manera similar al proceso de complejamiento tenemos:

CAPÍTULO VI. PROPUESTA DE PRODUCCIÓN DE LÍQUIDO IÓNICO



La conversión lograda en esta etapa fue de 88%.

ESPECIE	ENTRA	REACCIONA	PRODUCE	SALE [mol·h ⁻¹]
Oxima Alquilada Complejada	1,40	1,23	-	0,17
Ácido Sulfúrico	2,81	1,23	-	1,57
Oxima Alquilada	-	-	2,47	2,47
Sulfato de Cobre	-	-	1,23	1,23

Tabla 6.9. Tabla molar ETAPA IV.

El tiempo de residencia es de 10[min], con agitación mecánica.

Al igual que en la Etapa II, hay que recordar que los moles de ácido sulfúrico de la tabla 6.9, son los moles de ácido presentes en la solución de 180[g·l⁻¹] que se alimenta al reactor.

Se estimó que flujo volumétrico de la oxima (con gravedad específica de 1,1 y peso molecular de 886,9) es de 1,2 [L·h⁻¹]. Para la preparación de la solución ácida se debe mezclar previamente en un recipiente aparte 1,52[L·h⁻¹] de agua con 0,15[L·h⁻¹] (2,8[mol]) de ácido sulfúrico al 98% en peso. La razón volumétrica en que se contactaron ambas corrientes fue O : A = 1 : 1. Por lo que el volumen estimado del reactor considerando el tiempo de residencia es de 10[L], con un sobredimensionamiento.

Al igual que el proceso de complejamiento la vía de separación es por el proceso de inmiscibilidad que se genera.

CAPÍTULO VI. PROPUESTA DE PRODUCCIÓN DE LÍQUIDO IÓNICO

ESPECIE	Gramos	
	ENTRA	SALE
Oxima Complejada y Alquilada	1091,06	130,93
Ácido Sulfúrico	275,05	154,03
Oxima Alquilada	0	884,19
Sulfato de Cobre	0	196,97
TOTAL	1366,11	1366,11

Tabla 6.10. Resumen Balance de Masa Etapa IV.

De la Etapa IV podemos apreciar que no se consume por completo el ácido sulfúrico existente en la solución ácida de $180 \text{ [g}\cdot\text{l}^{-1}]$, motivo por el cual se puede recircular, al igual que la oxima restante que no se reaccionó. Se consideró que toda el agua presente en la composición de la solución ácida entra y sale del reactor sin consumirse. Por otra parte la generación de sulfato de cobre puede ser aprovechada siendo separada del ácido sulfúrico con el objetivo de re-utilizarla en la Etapa II.

La ETAPA V corresponde a la reacción con metilimidazol que finalmente le da la característica de líquido iónico. Se utiliza tetrahidrofurano (THF) como catalizador mezclado con la oxima alquilada a una concentración de 3 [M] . Además la relación molar entre oxima alquilada : metilimidazol = $1 : 2$. El reactor se calienta a $50[^\circ\text{C}]$ y se agita por un tiempo de $72[\text{h}]$, el pH de la solución debe ser básico mayor a 7 por lo que debe ser controlado mediante la adición de NaOH. Se obtuvo una conversión del 92%.

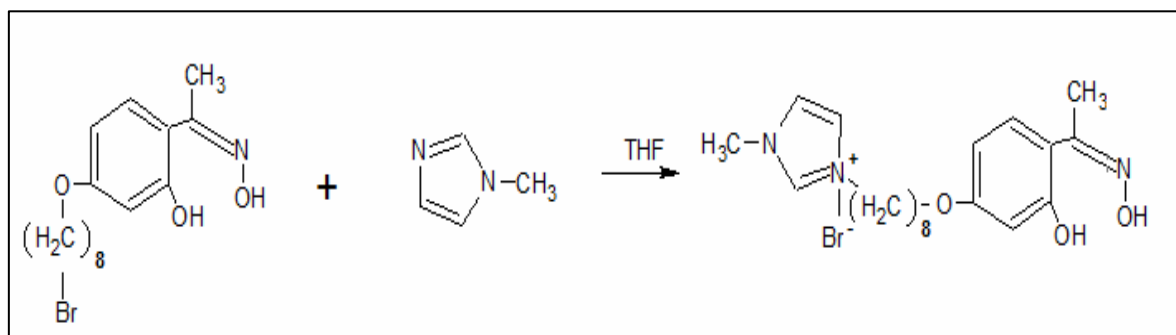


Figura 6.6. Quinta Etapa de Síntesis.

CAPÍTULO VI. PROPUESTA DE PRODUCCIÓN DE LÍQUIDO IÓNICO

ESPECIE	ENTRA	REACCIONA	PRODUCE	SALE [mol·h ⁻¹]
Oxima Alquilada	2,47	2,27	-	0,20
1-Metilimidazol	4.94	2,27	-	2,67
Líquido Iónico	-	-	2,27	2,27

Tabla 6.11. Tabla molar ETAPA V.

Manteniendo la concentración molar entre la oxima alquilada y el tetrahidrofurano (THF) de 3[M] nos da como resultado que el volumen THF debe ser 0,82 [L].

Las corrientes de alimentación son dos:

- Oxima Alquilada en THF.
- 1-Metilimidazol (líquido), 0,4[L].

Si consideramos que el tiempo de residencia en el reactor es de 72[h] y que los volúmenes no varían tenemos que el volumen estimado de este es de 88[L].

El peso molecular del líquido iónico es de 440,1[g·mol⁻¹], por lo que si tenemos un flujo de 2,27[mol·h⁻¹] resulta igual a 999,1[g·h⁻¹], alrededor de 1[kg] de líquido iónico.

ESPECIE	Gramos	
	ENTRA	SALE
Oxima Alquilada	884,2	70,7
1-metilimidazol	405,5	219
Líquido Iónico	0	1000
TOTAL	1289,7	1289,7

Tabla 6.12. Resumen Balance de Masa Etapa V.

Como se puede apreciar de la tabla 6.12 un 54% de 1-metilimidazol no reacciona, motivo por el cual es necesario recircularlo al proceso, disminuyendo con esto la

CAPÍTULO VI. PROPUESTA DE PRODUCCIÓN DE LÍQUIDO IÓNICO

necesidad de reposición cada vez que se inicia un nuevo proceso de producción, ya que su precio no es despreciable en el mercado.

Como se venía mencionando anteriormente, el proceso productivo anteriormente expuesto no considera el reciclaje de ciertas materias primas que no fueron consumidas en su totalidad y pueden ser de útiles para un nuevo ciclo de producción, reduciendo costos en su adquisición.

En consecuencia se presenta en la figura 6.7 un flowsheet optimizado del proceso de producción del líquido iónico.

CAPÍTULO VI. PROPUESTA DE PRODUCCIÓN DE LÍQUIDO IÓNICO

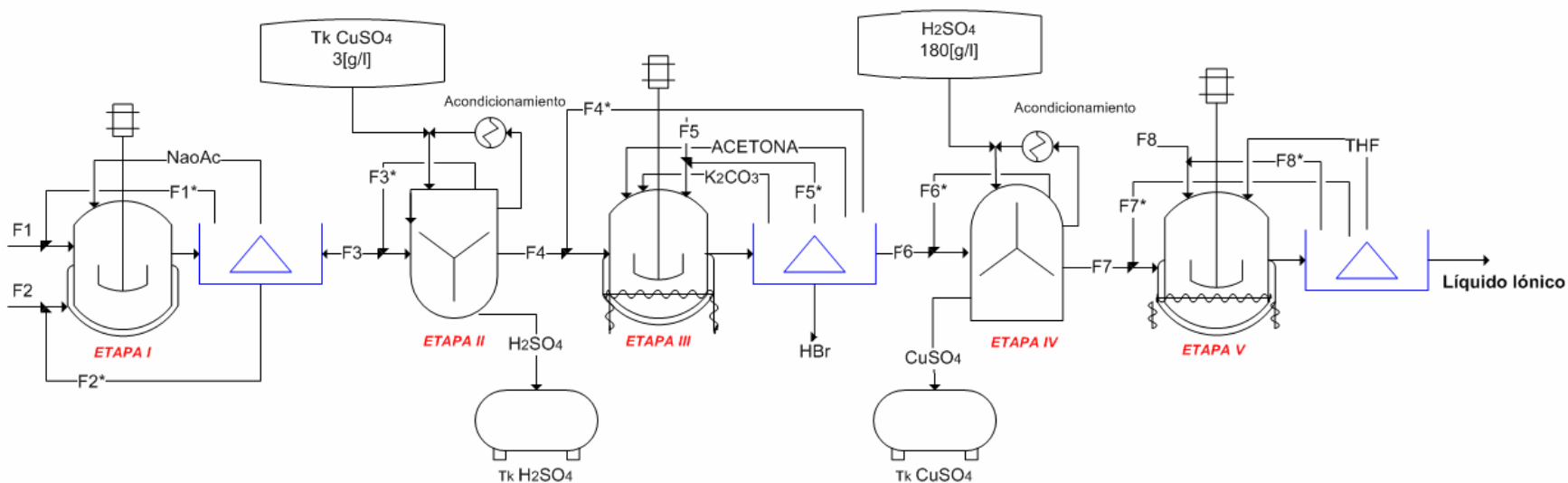


Figura 6.7. Proceso Productivo del Líquido Iónico Optimizado.

De la figura 6.7 se pueden apreciar grandes cambios, ya que se consideraron los reciclos que optimizan al proceso de producción a mediana escala del líquido iónico. Además se distinguen las etapas de separación por colores azules.

La caracterización de cada corriente se encuentra en la tabla 6.8.

FLUJO	COMPUESTO	FLUJO	COMPUESTO
F1	2,4- Dihidroxiacetofenona	F5	1,8-dibromooctano (100%)
F2	Hidroxilamina (28,3% peso)	F6	Oxima Alquilada Complejada
F3	2,4- Dihidroxiacetofenona Oxima	F7	Oxima Alquilada
F4	Oxima Complejada	F8	1-metilimidazol (99%peso)

Tabla 6.8. Caracterización de las corrientes, alimentaciones frescas.

CAPÍTULO VI. PROPUESTA DE PRODUCCIÓN DE LÍQUIDO IÓNICO

Las corrientes que se poseen un asterisco tales como: F1*,F2*,F3*,F4*,F5*,F6*,F7* y F8* corresponden a los reciclos de sus correspondientes alimentaciones frescas.

Por consecuencia se debe realizar un nuevo balance de masa con el objetivo de calcular las cantidades de las alimentaciones frescas de las materias primas para la producción del líquido iónico.

➤ ETAPA V

Comenzando por la etapa V tenemos que se generará la cantidad de 1 [kg] de líquido iónico, equivalente a 2,27[mol], y que se alimenta al reactor una razón molar de Oxima Alquilada : 1-metilimidazol de 1 : 2, por lo que la Oxima Alquilada es el reactivo limitante, además conocemos que el porcentaje de conversión fue de 92%.

El balance de masa del reactor se mantiene igual que el anterior, pero cambia la cantidad de alimentación fresca de 1-metilimidazol, expuesto en la tabla 6.13.

ESPECIE	ENTRA	REACCIONA	PRODUCE	SALE [mol]
Oxima Alquilada	2,47	2,27	-	0,20
1-Metilimidazol	4,94	2,27	-	2,67
Líquido Iónico	-	-	2,27	2,27

Tabla 6.13. Balance V ETAPA.

Tenemos el siguiente balance de masa al punto de unión de 1-metilimidazol antes de entrar al reactor:

$$F8 + F8^* = 1 - \text{metilimidazol que entra al reactor} = 4,94[\text{mol}] \quad (6.7)$$

De la tabla 6.13 conocemos el valor de F8* correspondiente al reciclo de 1-metilimidazol igual a 2,67[mol], por lo tanto sabemos el valor de la alimentación fresca de 1-metilimidazol, F8, correspondiente a 2,27[mol] (0,17[L]). El Volumen de THF es el mismo calculado para el anterior balance de masa, 0,82[L].

CAPÍTULO VI. PROPUESTA DE PRODUCCIÓN DE LÍQUIDO IÓNICO

A su vez se puede considerar el reciclo de Oxima Alquilada que no alcanzó a reaccionar, que según la tabla 6.12 corresponde a 70[g]. Por lo que realizando un balance al punto de unión de las corrientes de Oxima Alquilada antes de entrar al reactor tenemos:

$$F7_{DE ETAPA IV} + F7^* = F7_{ENTRA AL REACTOR} = 2,47[mol] \quad (6.8)$$

De la tabla 6.13 conocemos el valor de $F7^*$ que corresponde a la cantidad de Oxima Alquilada que no reaccionó equivalente a 0,2[mol]. En consecuencia conocemos la cantidad de $F7$ que debería provenir de la Etapa IV, la cual resulta de 2,27[mol].

La separación de fases en esta etapa se genera mediante una destilación fraccionaria, ya que los compuestos poseen diferentes temperaturas de ebullición, estas son:

- THF = 66[°C]
- 1-metilimidazol = 198[°C]

Claro está que el compuesto iónico generado posee una estabilidad térmica característica de su especie, explicada en el capítulo III, por lo cual no se generarían mayores pérdidas de éste. Se debe hacer alcance que el THF se agrega una vez al proceso y se recicla desde entonces, ya que al ser catalizador por definición no se consume.

ESPECIE	Gramos	
	ENTRA	SALE
Oxima Alquilada _{DE ETAPA IV}	813,5	0
1-metilimidazol _{ALIMENTACION FRESCA}	186,5	0
Líquido Iónico	0	1000
TOTAL	1000	1000

Tabla 6.14. Resumen Balance de Masa Etapa V, con Reciclo.

CAPÍTULO VI. PROPUESTA DE PRODUCCIÓN DE LÍQUIDO IÓNICO

Con el correspondiente reciclado de la Oxima Alquilada se disminuye la cantidad generada de esta proveniente de la Etapa IV, con lo cual se disminuye a su vez la cantidad de reactivos necesarios para dicha etapa.

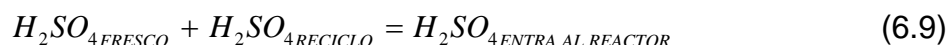
➤ ETAPA IV

Por lo que se explicó en el párrafo anterior la tabla molar de la ETAPA IV presenta cambios con respecto a la del balance de masa sin reciclados, estos se detallan en la tabla 6.15.

ESPECIE	ENTRA	REACCIONA	PRODUCE	SALE [mol]
Oxima Complejada y Alquilada	1,29	1,14	-	0,15
Ácido Sulfúrico	2,58	1,14	-	1,44
Oxima Alquilada	-	-	2,27	2,27
Sulfato de Cobre	-	-	2,27	1,14

Tabla 6.15. Balance IV ETAPA.

Como se observa de la tabla 6.15 el ácido sulfúrico que entra no se consume completamente, por lo se decidió recircularlo al proceso. Mediante un balance de masa al ácido sulfúrico tenemos:



De la tabla 6.15 junto con la figura 6.7 sabemos:

- $H_2SO_{4 RECICLO} = 1,44[\text{mol}]$ (acondicionar para obtener una concentración de $180[\text{g}\cdot\text{l}^{-1}]$)
- $H_2SO_{4 ENTRA AL REACTOR} = 2,58[\text{mol}]$ (concentración de $180[\text{g}\cdot\text{l}^{-1}]$)

De la ecuación 6.9 tenemos que $H_2SO_{4 ENTRA AL REACTOR} = 1,14[\text{mol}]$, se consideró el último valor como la cantidad de moles de ácido sulfúrico presentes en la solución de

CAPÍTULO VI. PROPUESTA DE PRODUCCIÓN DE LÍQUIDO IÓNICO

alimentación fresca de $180[\text{g}\cdot\text{l}^{-1}]$. Se debe notar que a la salida del reactor el ácido sulfúrico que se recicla no está a la misma concentración de la alimentación fresca, por lo que la corriente debe acondicionarse, ya sea evaporar agua de esta con el fin de concentrarla mediante un intercambiador de calor o bien añadiendo ácido sulfúrico concentrado al 98 % en peso.

Se estimó el flujo volumétrico de la Oxima (con gravedad específica de 1,1 y peso molecular de 886,9) de $1,2 [\text{L}\cdot\text{h}^{-1}]$, por lo que el flujo de la solución ácida mezclada con la anterior es el mismo, ya que se mantuvo la relación de flujos O : A de 1 : 1.

La alimentación fresca de ácido sulfúrico corresponde a $1,14[\text{mol}]$ ($111,7[\text{g}]$; $65,4[\text{mL}]$). Para calcular la cantidad de agua necesaria para obtener una concentración de ácido a $180[\text{g}\cdot\text{l}^{-1}]$ debemos estimar la densidad de la solución, lo cual se llevó a cabo mediante la siguiente expresión⁴⁵:

$$\frac{1}{\rho_{\text{SOLUCION}}} = \sum_i^n \frac{x_i}{\rho_i} \quad (6.10)$$

Dónde:

- X_i : Fracción en peso de compuesto i en la mezcla.
- ρ_i : Densidad del compuesto i en la mezcla.

Sea:

- m_0 = Masa de agua en la mezcla [g].

Sabemos que:

Compuesto	$\rho_i [\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}]$
Ácido Sulfúrico	1,8
Agua	1

Tabla 6.16. Densidades de los compuestos en la mezcla ácida.

CAPÍTULO VI. PROPUESTA DE PRODUCCIÓN DE LÍQUIDO IÓNICO

Reemplazando en la expresión 6.10, tenemos:

$$\frac{1}{\left(\frac{m_0 + 117,7}{V_{MEZCLA}}\right)} = \left(\frac{m_0}{m_0 + 117,7}\right) \cdot \frac{1}{1} + \left(\frac{117,7}{m_0 + 117,7}\right) \cdot \frac{1}{1,8} \quad (6.11)$$

Se debe tener en cuenta que el flujo de la solución ácida es menor al flujo que se pone en contacto con el flujo orgánico de $1,2[\text{L}\cdot\text{h}^{-1}]$. De lo anterior, considerando 1 litro de volumen de solución ácida tenemos que la masa de agua necesaria para obtener una concentración de ácido de $180[\text{g}\cdot\text{l}^{-1}]$ es de $934,6[\text{mL}]$ ($0,93[\text{L}]$).

Además se tiene que considerar que la corriente de ácido recirculado no viene a la misma concentración de la alimentación fresca, por dicho motivo se insertó una etapa de acondicionamiento que puede ser la calentar la solución con vapor para evaporar agua y concentrar el ácido, o bien agregar ácido sulfúrico al 98% en peso directamente a la línea.

La separación del compuesto orgánico producido de la corriente acuosa se realiza mediante separación de fases por inmiscibilidad, mientras que los productos de la corriente acuosa se separan mediante destilación para su posterior recirculación al proceso.

Al igual que el proceso anterior en el cual se recirculo la cantidad de Oxima Alquilada que no había reaccionado, en este etapa ocurre algo similar, pero con la Oxima Complejada Alquilada.

Realizando un balance al punto de unión a la Oxima Complejada (F4) antes de entrar a la Etapa IV tenemos lo siguiente:

$$F6_{DE ETAPA III} + F6^* = F6_{ENTRA AL REACTOR} = 1,29[\text{mol}] \quad (6.12)$$

CAPÍTULO VI. PROPUESTA DE PRODUCCIÓN DE LÍQUIDO IÓNICO

De la tabla 6.15 podemos conocer la cantidad de Oxima Complejada y Alquilada recirculada (F6*) equivalente a 0,15[mol], por lo que la cantidad de Oxima Complejada y Alquilada proveniente de la Etapa III es de 1,14[mol] (882,5[g]).

ESPECIE	Gramos	
	ENTRA	SALE
Oxima Complejada y Alquilada _{DE ETAPA III}	882,5	0
Ácido Sulfúrico _{ALIMENTACIÓN FRESCA}	111,2	0
Oxima Alquilada	0	812,7
Sulfato de Cobre	0	181
TOTAL	993,7	993,7

Tabla 6.17. Resumen Balance de Masa Etapa IV.

➤ ETAPA III

En la ETAPA III se generaron los siguientes reciclos:

- Al compuesto 1,8 – dibromooctano.
- A la acetona, ya que no se consume.
- Al K_2CO_3 , tampoco se consume.

El proceso de separación al cual se puede optar puede ser por destilación, por la diferencia de los puntos de ebullición de cada compuesto, pero este último sistema debe analizarse con más detalle debido a la variedad de compuestos presentes en el.

CAPÍTULO VI. PROPUESTA DE PRODUCCIÓN DE LÍQUIDO IÓNICO

El balance de masa se vio alterado, ya que la cantidad de Oxima Complejada y Alquilada generada en esta etapa es menor debido al reciclo de la Etapa IV.

ESPECIE	ENTRA	REACCIONA	PRODUCE	SALE [mol]
Oxima complejada	2,71	1,14	-	1,57
Alquilo	8,14	2,28	-	5,86
Oxima complejada alquilada	-	-	1,14	1,14
HBr	-	-	2,28	2,28

Tabla 6.18. Balance III ETAPA.

En esta etapa del proceso existen tres corrientes de alimentación:

- Oxima Alquilada en Acetona, a una concentración de 0,1[M].
- Alquilo (liquido).
- K_2CO_3 en Acetona, a una concentración de 1,5[M].

La relación molar K_2CO_3 : Alquilo es de 2,4 : 1, por lo que los moles de K_2CO_3 corresponden a 19,5[mol], una vez conocidos los moles de oxima complejada (2,71[mol]) y K_2CO_3 se puede obtener el volumen de acetona para cada corriente.

- Oxima Alquilada en Acetona, 27,1[L].
- K_2CO_3 en Acetona, 13[L].

En el diagrama de la figura 6.7 se agrega la acetona en una corriente aparte, lo cual también es una opción, desde el punto de vista de ser el medio de reacción en esta etapa de la producción.

CAPÍTULO VI. PROPUESTA DE PRODUCCIÓN DE LÍQUIDO IÓNICO

De la tabla 6.18 podemos observar que hay dos productos de la reacción, el HBr y la Oxima Alquilada Complejada. El primero de estos es un gas corrosivo y reacciona violentamente con el agua, motivo por el cual se escogió acetona como medio de reacción. Además se puede apreciar que no se consume alquilo (1,8 - Dibromooctano) en su totalidad, solo se consume un 28% de lo que entra al reactor. Su reutilización no se descarta por lo cual el reciclo F5* fue añadido al esquema de la figura 6.7. El balance respectivo es el siguiente:

$$F5 + F5^* = 1,8 - \text{dibromooctano que entra al reactor} = 8,14[\text{mol}] \quad (6.13)$$

De la tabla 6.18 se conoce el valor del reciclo (F5*) equivalente a 5,86 [mol] (1,1[L]). Por consiguiente se puede determinar el valor de la alimentación fresca (F5) que es de 2,28 [mol] (0,42[L]).

Además podemos recircular la cantidad de Oxima Complejada (F4) que no reacciona durante su estadía en el reactor. Realizando un balance al punto de unión de a Oxima Complejada antes de entrar al reactor (F4), tenemos:

$$F4_{\text{DE ETAPA II}} + F4^* = F4_{\text{ENTRA AL REACTOR}} = 2,71[\text{mol}] \quad (6.14)$$

De la tabla 6.18 podemos conocer la cantidad de Oxima Compleja que se recircula (F4*), la que resultan ser los moles que salen del reactor, equivalentes a 1,57[mol], por lo que reemplazando dicho valor en la ecuación 6.14 podemos conocer la cantidad de moles que provienen de la Etapa II (1,14[mol]).

CAPÍTULO VI. PROPUESTA DE PRODUCCIÓN DE LÍQUIDO IÓNICO

ESPECIE	Gramos	
	ENTRA	SALE
Oxima Complejada con Cobre _{DE ETAPA II}	450,6	0
1,8-Dibromooctano _{ALIMENTACIÓN FRESCA}	620,1	0
Oxima Complejada y Alquilada	0	886,4
HBr	0	184,5
TOTAL	1070,8	1070,8

Tabla 6.19. Resumen Balance de Masa Etapa III.

Con el reciclo anterior se minimiza la cantidad de reactivos de la Etapa II. Cabe destacar que el HBr es un gas que reacciona violentamente con agua, por lo que su almacenaje debe ser cuidadoso.

➤ ETAPA II

De manera similar que en la etapa IV tenemos un reciclo bajo las mismas condiciones de acondicionamiento, pero esta vez de la solución de sulfato de cobre. El balance de masa al agitador presenta cambios por razones expuestas en el párrafo anterior. Podemos apreciar el balance en la tabla 6.20.

ESPECIE	ENTRA	REACCIONA	PRODUCE	SALE [mol]
Acetofenona oxima	2,53	2,28	-	0,25
Sulfato de cobre	1,37	1,14	-	0,23
Acetofenona oxima complejada	-	-	1,14	1,14
Ácido Sulfúrico	-	-	1,14	1,14

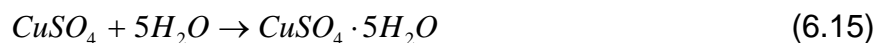
Tabla 6.20. Balance II ETAPA.

La alimentación fresca de sulfato de cobre corresponde a 1,14[mol], equivalente a 181,8[g]. Debemos recordar que dichos moles se deben entender como los moles de sulfato de cobre presentes en la solución, no son los moles de la solución de 3[g·l⁻¹] de cobre.

CAPÍTULO VI. PROPUESTA DE PRODUCCIÓN DE LÍQUIDO IÓNICO

Al contrario del balance de masa anterior la solución de cobre que proviene como alimentación fresca se va a preparar en otro estanque mediante agitación mecánica mezclando cristales de sulfato de cobre con agua, controlando a su vez al pH de la solución con ácido sulfúrico. La concentración de la alimentación fresca de sulfato de cobre es una solución de $3[\text{g}\cdot\text{l}^{-1}]$ de este metal. En base a lo anterior se calculará la cantidad de cristales de sulfato de cobre y agua necesarios para la preparación de la alimentación fresca.

De la siguiente reacción:



Podemos conocer la cantidad de cristales de sulfato de cobre, ya que los moles de cristales son iguales a los moles de sulfato de cobre, por lo que tenemos:

➤ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 1,14[\text{mol}] = 284,43[\text{g}]$

Considerando la figura 6.8:

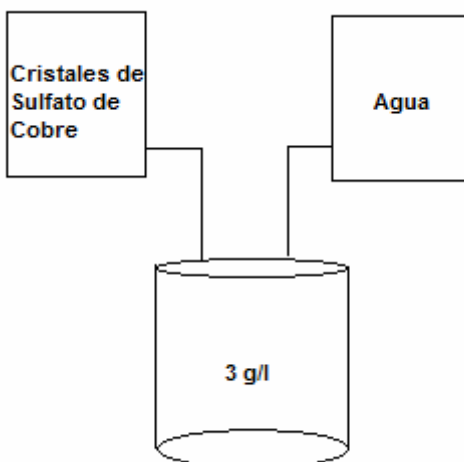


Figura 6.8. Producción de la alimentación fresca de sulfato de cobre, $3[\text{g}\cdot\text{l}^{-1}]$

Sea:

➤ V : Volumen del estanque de alimentación fresca, $3[\text{g}\cdot\text{l}^{-1}]$.

CAPÍTULO VI. PROPUESTA DE PRODUCCIÓN DE LÍQUIDO IÓNICO

Realizando un balance de masa al cobre tenemos:

$$3 \cdot V = 0,254 \cdot m_{\text{CRISTALES}} \quad (6.16)$$

El factor de 0,254 corresponde al porcentaje en peso de cobre en los cristales de sulfato de cobre pentahidratado. De la ecuación 6.16 podemos conocer el volumen de la solución de cobre que corresponde a 24,1[L]. Para obtener la masa de agua necesaria debemos conocer la densidad de la solución, para lo cual usaremos el mismo razonamiento para aplicado en la ecuación 6.9.

Sabemos que:

Compuesto	ρ [g·cm ⁻³]
Cristales de sulfato de cobre	2,3
Agua	1

Tabla 6.21. Densidades de los compuestos en la alimentación fresca de sulfato de cobre.

Reemplazando en la expresión 6.10, tenemos:

$$\frac{1}{\left(\frac{m_0 + 284,4}{V_{\text{MEZCLA}}} \right)} = \left(\frac{m_0}{m_0 + 284,4} \right) \cdot \frac{1}{1} + \left(\frac{284,4}{m_0 + 284,4} \right) \cdot \frac{1}{2,3} \quad (6.17)$$

Dónde:

➤ m_0 = Masa de agua en la mezcla [g].

Por un tema de unidades el Volumen de la mezcla de la ecuación 6.17 debe estar en cm³, es decir, $V_{\text{MEZCLA}} = 24100[\text{cm}^3]$, mediante una resolución analítica de la ecuación anterior podemos conocer el volumen de agua necesario, el cual es de 23,9[L]. Además se estimó el caudal de la solución orgánica (Acetofenona Oxima, gravedad específica 0,95 app. y peso molecular 167) en 0,45[L·h⁻¹] mientras que el caudal de la solución acuosa con una razón O : A de 1 : 2 es de 0,9[L·h⁻¹].

CAPÍTULO VI. PROPUESTA DE PRODUCCIÓN DE LÍQUIDO IÓNICO

Si apreciamos la tabla 6.20 la Acetofenona Oxima que entra al reactor no se consume en su totalidad, dejando sin reaccionar 0,25[mol] (41,7[g]), los cuales se pueden considerar en un reciclo a la corriente correspondiente (F3). De esta manera se disminuirá la cantidad de reactivos necesarios en la Etapa I. Entonces, realizando un balance de masa al punto de unión de la Acetofenona Oxima (F3), tenemos:

$$F3_{DE ETAPA I} + F3^* = F3_{ENTRA AL REACTOR} = 2,53 [mol] \quad (6.18)$$

De la tabla 6.20 se puede conocer la cantidad de Acetofenona Oxima recirculada (F3*), la cual es la cantidad que sale del reactor, equivalente a 0,25[mol]. Con el valor anterior podemos reemplazar en la ecuación 6.18 para conocer la cantidad de Acetofenona Oxima que proviene de la Etapa I resultando 2,28[mol] (380,8[g]).

ESPECIE	Gramos	
	ENTRA	SALE
Acetofenona Oxima _{DE ETAPA I}	380,8	0
Sulfato de Cobre _{ALIMENTACIÓN FRESCA}	181,8	0
Oxima Complejada con Cobre	0	450,9
Ácido Sulfúrico	0	111,7
TOTAL	562,6	562,6

Tabla 6.22. Resumen Balance de Masa Etapa III.

➤ ETAPA I

Finalmente en la ETAPA I se generaron tres reciclos con el fin de reutilizar los componentes que no se consumieron o bien quedaron si reaccionar. Uno de estos es el acetato de sodio (NaOAc) que cumple la función de catalizar la reacción, papel similar al que cumple el THF en la ETAPA V. En la tabla 6.23 podemos expresar el balance al reactor de la ETAPA I, la cual no sufre ningún cambio.

CAPÍTULO VI. PROPUESTA DE PRODUCCIÓN DE LÍQUIDO IÓNICO

ESPECIE	ENTRA	REACCIONA	PRODUCE	SALE [mol]
2,4 – Dihidroxiacetofenona	2,75	2,28	-	0,47
Hidroxilamina	4,58	2,28	-	2,30
2,4 - Dihidroxiacetofenona Oxima	-	-	2,28	2,28
Agua	-	-	2,28	2,28

Tabla 6.23. Balance I ETAPA.

De la tabla anterior se aprecia que una gran parte de hidroxilamina no es consumida, razón por la cual es vital su reciclo (F2*), además resulta conveniente el reciclo de la acetofenona que no se consumió, si bien no es una gran cantidad en términos de disminución de costos resulta mejor recircularla.

Para efectuar los respectivos reciclos se debe efectuar la correspondiente separación, el 2,4 – Dihidroxiacetofenona es inmisible con la solución de hidroxilamina, y el compuesto resultante de la reacción también lo es. Por lo que la separación se efectúa mediante separación de fases, con lo cual tenemos dos corrientes a separar, una acuosa y una orgánica, estas son:

Corriente acuosa:

- Hidrocloruro de hidroxilamina
- NaOAc

Corriente orgánica:

- 2,4 Dihidroxiacetofenona
- 2,4 Dihidroxiacetofenona Oxima

Tal como se ha venido realizando se puede calcular la cantidad de alimentación fresca de F1 y F2 que resulta ser de 2,28 [mol] para ambos.

Alimentaciones frescas:

- 2,4 Dihidroxiacetofenona = 346,9[g]
- Hidrocloruro de Hidroxilamina = 158,5[g]

CAPÍTULO VI. PROPUESTA DE PRODUCCIÓN DE LÍQUIDO IÓNICO

De esta forma finaliza el balance de masa del proceso que involucra los reciclados de las materias primas que no se consumieron para la producción del líquido iónico.

Cabe destacar que al introducir los reciclados de los componentes que no se utilizaron por completo en las diferentes etapas de la reacción redujo completamente la cantidad de reactivos necesarios en las etapas anteriores. Debemos hacer notar que todo lo relacionado a la práctica de los reciclados comenzó con la hipótesis de que es mucho más económico separar los compuestos y recircularlos que reponerlos por completo al proceso.

6.2.3- Balance de Energía.

Las únicas etapas del proceso que involucran importantes intercambios de energía son las ETAPA III y ETAPA V.

ETAPA III:

COMPUESTO	MASA [kg]	Cp [kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹] ⁴²
Oxima con cobre	1,36	6,09
Alquilo	2,21	9,09
Acetona	31,7	1,48
K ₂ CO ₃	2,70	0,82

Tabla 6.16. Compuestos de la ETAPA III.

La ecuación para el calor suministrado fue la siguiente

$$Q = m \cdot Cp \cdot \Delta T \quad (6.15)$$

Los Cp's de las oximas fueron estimados en base a los elementos químicos que la constituyen.⁴² Donde la diferencia de temperatura fue de 20 [°C] a 40 [°C], por lo que el calor suministrado corresponde a 1802,3 [kJ·kg⁻¹] en términos de energía específica por masa de producto obtenido.

ETAPA V:

De igual manera que en la etapa III tenemos:

COMPUESTO	MASA [kg]	Cp [kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹] ⁴²
Oxima Alquilada	0,88	8,02
THF	0,73	9,10
1-metilimidazol	0,40	7,61

Tabla 6.17. Compuestos de la ETAPA V.

El incremento de temperatura fue de 20[°C] a 50[°C]. Por lo que el calor suministrado fue de 502 [kJ·kg⁻¹]. En conclusión como se mostró en la tabla 4.5 la etapa de la alquilación es el cuello de botella de la síntesis, mientras que la etapa V es la que necesita más energía en orden de incrementar más la temperatura que la etapa III.

CAPITULO VII. ANÁLISIS ECONÓMICO Y CONCLUSIONES.

En esta sección se evaluará económicamente la producción del líquido iónico estimando su costo y la factible utilización en el proceso actual de extracción por solvente.

7.1- Análisis Económico

En base al balance de masa realizado en el Capítulo VI se estimará el costo del líquido iónico a partir de las materias primas utilizadas para su obtención y de los equipos involucrados en esta.

Antes que todo, se considerarán para la estimación de precio las materias primas que se consumieron en las reacciones para llevar a cabo el líquido iónico. Bajo este punto de vista en la tabla 7.1 se enlistaron las materias primas en base al esquema de la figura 6.7 considerando las corrientes de entrada de las alimentaciones frescas, condición que se aplica cuando se el proceso de encuentra en estado estacionario.

COMPUESTO	CANTIDAD	UNIDAD
Hidrocloruro de Hidroxilamina	158,5	Gramos
2,4 – Dihidroxiacetofenona	346,9	Gramos
1,8 – Dibromooctano	620,2	Gramos
1 – Metilimidazol	170	mL

Tabla 7.1. Cantidad de Compuestos utilizados.

Conocidos los compuestos y sus cantidades utilizadas, se cotizaron los precios en el mercado de cada uno como se refleja en la tabla 7.2.

CAPÍTULO VII. CONCLUSIONES Y ANÁLISIS ECONÓMICO DEL PROYECTO

COMPUESTO	COSTO [\$]	UNIDAD
Hidrocloreuro de Hidroxilamina, 99% peso	42.842 ⁴³	500 g
2,4 – Dihidroxiacetofenona	197.144 ⁴³	500 g
1,8 – Dibromooctano	119.549 ⁴³	100 g
1 – Metilimidazol	67.125 ⁴³	100 mL

Tabla 7.2. Costo de los compuestos en el mercado. (Pureza de laboratorio)

Los precios de los compuestos cotizados en la tabla 7.2 son compuestos con una pureza a nivel de laboratorio. Los precios de los mismos compuestos producidos a escala industrial son por lo menos tres veces más baratos. Los precios a escala industrial no se pudieron incluir en la bibliografía, ya que estos poseen un stock limitado, pero se fabricó la tabla 7.3 con una estimación de los precios en base a los de la tabla 7.1.

COMPUESTO	COSTO [\$]	UNIDAD
Hidrocloreuro de Hidroxilamina, 99%	14.281	500 g
2,4 – Dihidroxiacetofenona	65.715	500 g
1,8 – Dibromooctano	39.850	100 g
1 – Metilimidazol	22.375	100 mL

Tabla 7.3. Costo estimados de los compuestos. (Escala Industrial)

Con lo anterior podemos estimar el precio de producción del líquido iónico en función de los costos de las alimentaciones frescas de las materias primas.

$$\text{Costo Estimado del Líquido Iónico} = \sum \left[\left(\frac{\text{COSTO}}{\text{UNIDAD}} \right) \cdot \text{CANTIDAD UTILIZADA} \right] \quad (7.1)$$

La razón COSTO/UNIDAD de la ecuación 7.1 se calculó dividiendo las columnas de la tabla 7.3 y las cantidades utilizadas de cada reactivo se obtuvieron de la tabla 7.1.

CAPÍTULO VII. CONCLUSIONES Y ANÁLISIS ECONÓMICO DEL PROYECTO

La ecuación 7.1 da como resultado que el costo estimado de 1[kg] de líquido iónico es 335.307,4[\$], si consideramos que 1[US\$] equivalen a 467,6 pesos chilenos tenemos que el costo es de 717,1[US\$/kg]. Dicho valor se encuentra muy por encima del valor de los extractantes comerciales LIX's que oscilan entre 8 - 14[US\$/kg].⁴¹

Actualmente el precio de venta de los líquidos iónicos en el mercado es extremadamente costoso, en la tabla 7.4 se muestran tres LI's con sus respectivos precios en el mercado actual.

NOMBRE	COSTO [US\$/kg]
1-Ethyl-3-methylimidazolium 1,1,2,2-tetrafluoroethanesulfonate	10.190
1,3-Dihydroxy-2-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	9.700
1-Allyl-3-methylimidazolium dicyanamide	9.990

Tabla 7.4. Precios de Líquidos Iónicos (2011).⁴¹

Lo anterior solo demuestra que el valor agregado del LI es grande por el hecho de que estos últimos están saliendo al mercado hace pocos años y se están pagando recientemente el valor de poner al mercado estos productos (productos, marcas, permisos químicos, ambientales, etc). Por otro lado el precio es dado a que son vendidos casi netamente para investigación, lo que permite los altos precios, además los LI son producidos por una o dos empresas químicas a nivel nacional, es decir, la competencia es muy baja.

Se debe considerar el costo de los equipos involucrados en cada etapa de producción, para conocer el valor de inversión estimada para ellos. En la tabla 7.5 se identifican tres columnas:

- Volumen Estimado, es el volumen del equipo correspondiente estimado en el balance de masa.

CAPÍTULO VII. CONCLUSIONES Y ANÁLISIS ECONÓMICO DEL PROYECTO

- Volumen Comercial, es el volumen más cercano del equipo en cuestión en el comercio.
- Precio, corresponde al costo del equipo.

ETAPA	EQUIPO	VOLUMEN ESTIMADO	VOLUMEN COMERCIAL ⁴⁴	PRECIO ⁴⁴ [US\$]
I	Reactor con agitador	6 L	2 gal (7,4 L)	10.000
II	Reactor con agitador	2 L	1 gal (3,7 L)	7.500
III	Reactor con agitador y serpentín	2,5 m ³	700 gal (2,6 m ³)	35.000
IV	Reactor con agitador	10 L	5 gal (18,5 L)	14.500
V	Reactor con agitador y serpentín	88 L	50 gal (185 L)	21.000

Tabla 7.5. Costo de los equipos, acero inoxidable.

Otro factor importante de mencionar es la reposición del líquido iónico en comparación a los LIX's. Como se observa de la figura 5.21 la solución iónica puede soportar ocho ciclos de extracción seguidos en comparación a los cuatro del LIX 984N. Para analizar este factor se evaluará una actividad minera promedio bajo las condiciones de los ciclos de extracción realizados en la presente experiencia, los datos de operación se adjuntan en la tabla 7.6.

PARAMETROS DE OPERACIÓN	
[Cu] en PLS , kgm ⁻³	2,5
Flujo PLS, m ³ h ⁻¹	12
pH PLS	1,9
Razón O:A	1:1
% Extractante (v/v)	8,7

Tabla 7.6. Actividad promedio de una minera, en extracción por solvente.

CAPÍTULO VII. CONCLUSIONES Y ANÁLISIS ECONÓMICO DEL PROYECTO

La eficiencia de la extracción para este caso en particular se puede estimar en base a las pruebas de extracción realizadas en el capítulo V a pH 2. Dichas eficiencias son 89,5% y 96% para el LIX 984N y el Líquido Iónico respectivamente.

En base a dichos parámetros se pueden establecer algunos indicadores los cuales son útiles al realizar una comparación económica, como se observa en la tabla 7.7.

INDICADOR	LIX 984N	Líquido Iónico
Kg Cu extraído / m ³ extractante	25,7	27,6
kg Cu extraído / gasto US\$ extractante	0,18	0,03

Tabla 7.7. Indicadores comparativos.

Considerando además que el precio de venta del cobre se encuentra alrededor de 4[US\$.lb⁻¹] (8,8[US\$.kg⁻¹]) se obtienen ganancias ya que el LI retuvo más cobre en la fase orgánica por unidad de volumen, en la tabla 7.8 se detalla lo anterior.

INDICADOR	LIX 984N	Líquido Iónico
Ganancia [US\$] / m ³ extractante	226,2	242,9

Tabla 7.8. Indicadores comparativos.

De la tabla anterior se puede observar que existe una diferencia de 16,72[US\$.m⁻³] a favor de LI, lo cual pudiese llegar a amortiguar el costo de inversión de este último, pero esto necesita un mayor análisis, ya que lo expuesto es solamente una comparación sin mayor detalle y solo considera 2 etapas de extracción y una de re-extracción.

Debido al elevado precio estimado del LI la razón cobre extraído por gasto de dinero en concepto de extractante es muy inferior a la del LIX 984N, el otro factor a analizar es el gasto realizado en la minería por concepto de reposición de los extractantes.

CAPÍTULO VII. CONCLUSIONES Y ANÁLISIS ECONÓMICO DEL PROYECTO

En promedio la reposición de extractante tipo LIX es de 3 [m³·mes⁻¹]³⁰, según los datos de la tabla 5.14 la tasa de reposición de la solución iónica es la mitad en comparación al LIX 984N, por lo que si hacemos una comparación lineal la tasa de reposición de líquido iónico resultaría de 1,5 [m³·mes⁻¹], en la tabla 7.9 se aprecia con mayor claridad lo anterior.

INDICADOR	LIX 984N	Líquido iónico
Tasa de Reposición [m ³ / mes]	3	1,5
Gastos por Reposición [US\$/mes]	409,5	1312,3

Tabla 7.9. Indicadores de Reposición de Extractante.

7.2- Conclusión

Se propuso la síntesis de un líquido iónico con el fin de mejorar la tasa de reposición en comparación a los extractantes comerciales.

Se logró obtener, sintetizar, el líquido iónico a nivel de laboratorio conociendo sus propiedades como la densidad y viscosidad, esta última un factor importante en la operación de extracción por solvente.

Se constata la factibilidad técnica del uso de líquido iónico como agente de extracción, logrando concentraciones de cobre en la fase orgánica superiores a los extractantes comerciales, especialmente a pH 2.

Debido al elevado costo estimado en el capítulo VII, no es factible la utilización del líquido iónico en comparación de los extractantes comerciales, aun cuando el líquido iónico presente una tasa de reposición menor a los agentes extractantes comerciales. Cabe destacar que el proceso propuesto para la obtención del LI es a escala de laboratorio. Se debe estudiar con detalle el proceso de obtención para llevarlo a mediana escala, por el momento la vía batch obtuvo rendimientos por sobre 80%. No se descarta la posibilidad de realizar el proceso en forma continua, pero la limitante a realizarlo a mediana o mayor escala son las maneras de separación de los productos de reacción, ya que no es viable utilizar la cromatografía debido al elevado costo de solventes involucrado en esta. El otro factor es tratar de realizar la síntesis en menos etapas, pero lo último también cae en el marco de separación de productos. La parte donde se podría intervenir para rebajar los costos podría ser la reutilización de las materias primas que no se consumen en las diversas etapas de la línea de producción. De la tabla 7.1 podemos observar que la materia prima que se utiliza en mayor cantidad es el 1,8 –dibromooctano, cuyo precio a su vez es uno de las más elevados expuestos en la tabla 7.2. Se debería estudiar la factibilidad de la reposición de la acetona, ya que esta forma parte como medio de reacción en la

CAPÍTULO VII. CONCLUSIONES Y ANÁLISIS ECONÓMICO DEL PROYECTO

Etapa III correspondiente a la alquilación de la Oxima, ya que dicho compuesto es sumamente volátil, se volatiliza a partir de los 50[°C], pero no se descarta su reciclaje. A su vez como se ha dicho anteriormente las industrias que se encuentran dentro del mercado de los LI's son escasas, por lo que hay muy poca competencia cuando se habla de comercializar un LI cuya función es la de extraer cobre y que posee cualidades que sobresalen comparadas con los extractantes comerciales (LIX 84 – IC y LIX 984 –N).

Respecto al proceso productivo, el precio del LI en un proceso con reciclaje donde se aprovechan los compuestos que no se consumen baja considerablemente. Es importante, desde el aspecto económico, el uso de algunos reactivos cuya función es servir de catalizador o bien añadirle algún pH al medio de reacción, recirculándolos al proceso de producción, en vez de alimentarlos cada vez a este. Cabe destacar que los procesos de separación de los productos intermedios en la producción a mediana escala o bien a gran escala debe ser estudiada, ya que las propiedades de estos tales como: viscosidad, densidad, entre otras puede afectar la eficiencia de la separación.

Las expectativas a futuro para la continuación del presente trabajo podrían ser probar nuevos procesos de producción o bien estudiar en qué casos resultaría interesante el uso del reactivo, ya sea:

- A pHs extremos o fuera del rango normal de operación en SX, ya que el LI obtuvo rendimientos mayores a los extractantes comerciales a pH 2.
- Presencia de oxidantes en solución, ya que las soluciones de experimentación fueron sintéticas y solo consideraron sulfato de cobre y hierro, no así todos los compuestos de una solución PLS, la cual posee manganeso y otros oxidantes que pueden mermar la capacidad extractiva del LI, además de considerar impurezas como el cloro, el cual afecta la SX de cobre.
- Procesos a elevada temperatura, estos con el fin de probar su estabilidad térmica.

CAPÍTULO VII. CONCLUSIONES Y ANÁLISIS ECONÓMICO DEL PROYECTO

Respecto a la selectividad del LI hacia el cobre, esta última se encuentra dentro de los rangos de los extractantes comerciales, lo cual indica una tendencia a atraer el cobre presente en solución. Los valores de selectividad del LI aumentan a pH 2, pero solo para concentraciones de 2 y 6 [g^l⁻¹] de cobre, lo cual se puede atribuir a una mayor capacidad extractiva a dichos parámetros de operación.

REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA

- 1) DUQUE JARMILLO, JAIME et al. "Estructura cristalina del cobre, propiedades microscópicas mecánicas y de procesamiento". Editorial Ciencia e Ingeniería Neogranadina. Segunda Edición, Vol. 16. (2007).
- 2) ARLANDIS RUBIO, JOSÉ. "La Metalurgia del Cobre". (1999).
- 3) GOBIERNO DE CHILE, COMISIÓN DEL COBRE. "Informe de Prensa: Mercado Internacional del Cobre". [En línea]. [Visitado Junio 5, 2010]. Disponible en World Wide Web: http://www.cochilco.cl/archivos/Semanal/20090605114615_sem05062009.pdf
- 4) COPPER DEVELOPMENT ASSOCIATION. "Appendix 4 - Types of Copper" (En Inglés). [En línea]. [Visitado Junio 18, 2010]. Disponible en World Wide Web: <http://www.copperinfo.co.uk/alloys/copper/>
- 5) SALINAS, I. "Obtención de Polvos de Cobre Aleados Mecánicamente con Cerámicas". Memoria de Ingeniero Civil Mecánico, Universidad de Chile. (1996)
- 6) CENIM. "Efectos de la contaminación atmosférica en la conservación del Patrimonio Histórico", Red Temática de Patrimonio Histórico Cultural, Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, España. [En línea]. [Visitado Junio 18, 2010]. Disponible en World Wide Web: <http://www.rtphc.csic.es/Abstracts%20Reuniones%20Red%20Tem%20E1tica/Abstracts%201%AA%20Reuni%20F3n.pdf>
- 7) UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY (USGS). "La producción de cobre en el mundo en 2009". Mineral Commodity Summaries. (2010).
- 8) INTERNATIONAL COPPER STUDY GROUP. "The World Copper Factbook 2007" (En Inglés). [En línea]. [Visitado Junio 29, 2010]. Disponible en World Wide Web: http://www.icsg.org/News/Press_Release/2007WorldCopperFactbook.pdf
- 9) DEGTEROV, S.A. y PELTON, A.D.J. "Phase Equilibrium", vol. 17. (1996).
- 10) CODELCO. "Zona del Cobre". [En línea]. [Visitado Junio 20, 2010]. Disponible en World Wide Web: http://www.codelco.cl/cu_zonacobre/fr_zona.html
- 11) THE WALL STREET JOURNAL "Las causas del alto precio del cobre" (Traducción). [En línea]. [Visitado Junio 28, 2010]. Disponible en World Wide Web: <http://www.fernandoflores.cl/node/1233>

REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA

- 12) DIARIO SUR, DE MÁLAGA (ESPAÑA). “El alto precio del cobre multiplica los robos de cable”. (Marzo 2006). [En línea]. [Visitado Junio 24, 2010]. Disponible en World Wide Web: http://www.diariosur.es/prensa/20070306/portada/alto-precio-cobre-multiplica_20070306.html
- 13) EL AGORA, DE CHIGUAGUA MEXICO. “Urgente campaña vs robo de cobre”. (Marzo 2008). [En línea]. [Visitado Junio 24, 2010]. Disponible en World Wide Web: <http://www.elagoradechihuahua.com/Urgente-campana-vs-robo-de-cobre,3924.html>
- 14) BAILEY, J.B.W. y GARNER, F.A.”Minerals Sci. Eng.”, vol. 6. (1999).
- 15) DOMIC MIHOVILOVIC, ESTEBAN MIGUEL. “Hidrometalurgia: fundamentos, procesos y aplicaciones”. Consejo Minero de Chile. (2001).
- 16) JERGENSEN, GERALD. “Copper leaching solvent extraction and electrowinning technology”. Ed. Society for Mining Metallurgy and Exploration. (1999).
- 17) HABASHI, FATHI. “Kinetics of metalurgical processes”. Ed. Metallurgie Extractive Quebec. (1999).
- 18) RYDBERG J., MUSIKAS C. y G. CHOPPIN. “Principles and Pracrices of Hydrometallurgy”, Marcel Dekker Inc., (1992).
- 19) RITCEY, G.M. y ASHBROOK, A.W. “Solvent Extraction, Principles and Applications to Process Metallurgy”. Ed. Elsevier. (1984).
- 20) ALGUACIL, F.J. “Los agentes de extracción de cobre. Asociaciones en la fase orgánica”. Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, CENIM (CISC), Madrid España. (1998).
- 21) GUPTA, C, K et al. “Hydrometallurgy in extraction processes”. Ed. CRC. (1990).
- 22) MONTOYA, RICARDO y CRUZ, ALBERTO. “ La hidrometalurgia en Codelco Norte situación actual y proyecciones futuras”. Presentación en HydroCopper 2005.
- 23) TWIDWELL, et al. “Unit Process in Extractive Metallurgy Hydrometallurgy, Part II, Modulo VI, (1979).
- 24) FLETT, D.S.”Solvent Extraction in Hydrometallurgy”. AIME, (1989).
- 25) THEODORE, J. “Química de la Ciencia Central”. Ed. Hispanoamericana. (1985).
- 26) TEH, C.L. y BAIRD, M. “Handbook of Solvent Extraction”, Ed. John Wiley and Sons, (1983).

REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA

- 27) CHAPMAN, T, W et al. "Fundamental aspects of hydrometallurgical processes". Ed. American Institute of Chemical Engineering. (1978).
- 28) SZYMANOWKI, J., "hydroxioximes and Koper Hydrometallurgy". Ed. CRC Press, (1990).
- 29) NELLY. E.G et al. "Introducción al Procesamiento de Minerales". Ed. Limusa, (1990).
- 30) COGNIS S.A., "MCT Redbook, Reactivos de extracción por Solventes y sus Aplicaciones", (2008).
- 31) ROMERO SALVADOR, ARTURO. "Líquidos Iónicos a Temperatura Ambiente: Un Nuevo Medio Para Las Reacciones Químicas". Real Academia de Ciencias Exactas, Física y naturales. Vol. 102, N°1. p 79-90. (2008).
- 32) HOLBREY, J.D. et al. "Ionic Liquid". Clean Products and Process p.223-236. (1999).
- 33) WILKES, J.S. "Properties of Ionic Liquid Solvents for catalysis". Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 214, p 11-17. (2004).
- 34) WILLARD, HOBART H., "Métodos Instrumentales de Análisis", CECSA, (1990).
- 35) SKOOG, DOUGLAS A. et al, "Análisis Instrumental", Mc Graw Hill, Cuarta Edición, (1994).
- 36) KEELER, J. "Understanding NMR Spectroscopy". Editorial John Wiley & Sons. (2005).
- 37) AKITT, J.W. y MANN, B.E. "NMR and Chemistry". Cheltenham. (2000).
- 38) ANNTOX, MARY y WHITESELL, JAMES. "Química Orgánica". Segunda Edición. Editorial Pearson. (2007).
- 39) BUREAU OF LABOR STATISTICS. Producer Price Index. (En Inglés). [En línea]. [Visitado Enero 3, 2011]. Disponible en World Wide Web: <http://www.bls.gov/ppi/>
- 40) COGNIS CHILE.
- 41) SIGMA – ALDRICH. (En Inglés). [En línea]. [Visitado Enero 28, 2011]. Disponible en World Wide Web: <http://www.sigmaaldrich.com/chile.html>

REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA

42) Capacidad calorífica de los compuestos en función de sus elementos. CAPACIDAD CALORIFICA DE LOS ELEMENTOS DE LA TABLA PERIODICA. [En línea]. [Visitado Marzo 14, 2011]. Disponible en World Wide Web: <http://translate.google.cl/translate?hl=es&langpair=en|es&u=http://web.mit.edu/course/3/3.091/www3/pt/pert13.html>

43) SIGMA-ALDRICH CHILE.

44) MACHINERY & TECHNOLOGY GROUP LLC. STAINLESS STEEL REACTOR, AUTOCLAVES. (En Inglés). [En línea]. [Visitado Enero 20, 2011]. Disponible en World Wide Web: <http://www.machinerytechnologygroup.com/reactors.htm>

45) PERRY, ROBERT H. y GREEN, DOW W. CHEMICAL ENGINEER'S HANDBOOK. 7th EDITION. Mc Graw Hill.

ANEXOS

Anexo A: Glosario Técnico.

- **Acuosa Continua:** Es la condición cuando la fase orgánica está dispersa como pequeñas gotas a través de toda la fase acuosa.
- **Diluyente:** Solvente orgánico donde se encuentra disuelto el extractante para formar la fase orgánica. Consiste de hidrocarburos alifáticos o aromáticos o una mezcla de los dos.
- **Dispersión:** Es una emulsión inestable causada por el contacto de las fases orgánica y acuosa.
- **Coefficiente de Distribución:** Es la medida de la fuerza de extracción de la fase orgánica. Es igual a la concentración del metal en la fase orgánica dividida por la concentración en la fase acuosa.
- **Curva de Distribución:** También conocida como isoterma y el diagrama de Mc Cabe-Thiele. Es una curva graficada que muestra la relación en equilibrio, entre la concentración del metal en la fase acuosa como una función del metal en la fase orgánica.
- **Emulsión:** Es una dispersión estable de las fases orgánica y acuosa que requiere de un largo tiempo para la coalescencia y separación.
- **Extractante:** Es el compuesto activo en la fase orgánica que reacciona químicamente con el ión metálico para formar un complejo órgano-metal el cual es soluble en la fase orgánica.

ANEXOS

- **Arrastre:** es la suspensión de pequeñas gotas de una fase que son arrastradas por la otra fase.
- **Modificador:** Es el componente añadido a la fase orgánica, generalmente para prevenir la formación de una tercera fase por el aumento de la solubilidad del complejo órgano-metal.
- **Relación O/A:** Es la cantidad volumétrica de la fase orgánica dividida por la cantidad de fase acuosa.
- **Orgánica continua:** Es la condición cuando la fase acuosa es dispersa como pequeñas gotas a través de toda la fase orgánica.
- **Continuidad de fase:** Es el tipo de dispersión de las dos fases, acuosa u orgánica continua.
- **Separación de fase:** Es un término usado para describir cuando se establece la coalescencia y separación en dos componentes de las fases orgánica y acuosa.

Anexo B: Resultado de las Isotermas de Extracción

LIX 84-IC

pH	1,28	
Conc. Cobre	1,94	gl ⁻¹

Razón O/A	[Cu] ac.	[Cu] org.
2	0,21	0,87
3/2	0,25	1,13
1	0,33	1,61
1/2	0,60	2,68
1/5	1,30	3,20
Carga Máxima	1,94	3,45

LIX 984-N

pH	1,32	
Conc. Cobre	1,98	gl ⁻¹

Razón O/A	[Cu] ac.	[Cu] org.
2	0,08	0,93
3/2	0,12	1,24
1	0,20	1,74
1/2	0,47	3,02
1/5	1,17	4,05
Carga Máxima	1,98	4,43

LIQUIDO IÓNICO

pH	1,33	
Conc. Cobre	2,02	gl ⁻¹

Razón O/A	[Cu] ac.	[Cu] org.
2	0,11	0,96
3/2	0,16	1,24
1	0,23	1,79
1/2	0,53	2,98
1/5	1,30	3,60
Carga Máxima	2,02	3,84

LIX 84-IC

pH	1,26	
Conc. Cobre	6,02	gl ⁻¹

Razón O/A	[Cu] ac.	[Cu] org.
2	0,86	2,58
3/2	0,98	3,36
1	1,33	4,69
1/2	1,94	8,16
1/5	3,11	11,63
Carga Máxima	6,02	12,89

LIX 984-N

pH	1,30	
Conc. Cobre	6,05	gl ⁻¹

Razón O/A	[Cu] ac.	[Cu] org.
2	0,16	2,94
3/2	0,26	3,86
1	0,35	5,70
1/2	0,91	10,29
1/5	1,90	16,60
Carga Máxima	6,05	17,48

LIQUIDO IÓNICO

pH	1,31	
Conc. Cobre	5,98	gl ⁻¹

Razón O/A	[Cu] ac.	[Cu] org.
2	0,33	2,83
3/2	0,45	3,69
1	0,61	5,37
1/2	1,33	9,31
1/5	2,62	13,44
Carga Máxima	5,98	14,88

LIX 84-IC

pH	1,35	
Conc. Cobre	10,03	gl ⁻¹

Razón O/A	[Cu] ac.	[Cu] org.
2	2,45	3,79
3/2	2,82	4,81
1	3,48	6,55
1/2	5,01	10,05
1/5	7,31	13,58
Carga Máxima	10,03	14,65

LIX 984-N

pH	1,27	
Conc. Cobre	9,97	gl ⁻¹

Razón O/A	[Cu] ac.	[Cu] org.
2	0,384	4,79
3/2	0,629	6,23
1	1,14	8,83
1/2	3,2	13,54
1/5	5,94	17,33
Carga Máxima	9,97	20,14

LIQUIDO IÓNICO

pH	1,34	
Conc. Cobre	9,98	gl ⁻¹

Razón O/A	[Cu] ac.	[Cu] org.
2	0,80	4,59
3/2	1,02	5,97
1	1,77	8,21
1/2	3,70	12,56
1/5	6,82	15,81
Carga Máxima	9,98	16,78

ANEXOS

LIX 84-IC

pH	1,98	
Conc. Cobre	2,04	gl ⁻¹

Razón O/A	[Cu] ac.	[Cu] org.
2	0,16	0,94
3/2	0,20	1,23
1	0,30	1,74
1/2	0,64	2,80
1/5	1,23	3,24
Carga Máxima	2,04	3,38

LIX 984-N

pH	2,03	
Conc. Cobre	2,00	gl ⁻¹

Razón O/A	[Cu] ac.	[Cu] org.
2	0,07	0,97
3/2	0,09	1,27
1	0,17	1,83
1/2	0,55	2,91
1/5	1,13	3,48
Carga Máxima	2,00	3,60

LIQUIDO IÓNICO

pH	2,10	
Conc. Cobre	2,01	gl ⁻¹

Razón O/A	[Cu] ac.	[Cu] org.
2	0,02	1,00
3/2	0,03	1,32
1	0,08	1,93
1/2	0,39	3,23
1/5	1,03	3,92
Carga Máxima	2,01	4,19

LIX 84-IC

pH	2,02	
Conc. Cobre	5,98	gl ⁻¹

Razón O/A	[Cu] ac.	[Cu] org.
2	0,70	2,64
3/2	0,84	3,43
1	1,24	4,74
1/2	2,59	6,78
1/5	3,98	8,00
Carga Máxima	5,98	9,34

LIX 984-N

pH	1,99	
Conc. Cobre	6,05	gl ⁻¹

Razón O/A	[Cu] ac.	[Cu] org.
2	0,26	2,77
3/2	0,38	3,65
1	0,78	5,27
1/2	1,99	8,12
1/5	3,63	9,69
Carga Máxima	6,05	11,23

LIQUIDO IÓNICO

pH	2,04	
Conc. Cobre	6,00	gl ⁻¹

Razón O/A	[Cu] ac.	[Cu] org.
2	0,11	2,94
3/2	0,15	3,90
1	0,39	5,61
1/2	1,41	9,18
1/5	2,98	12,08
Carga Máxima	6,00	13,20

LIX 84-IC

pH	2,03	
Conc. Cobre	9,93	gl ⁻¹

Razón O/A	[Cu] ac.	[Cu] org.
2	1,36	4,29
3/2	1,69	5,49
1	2,18	7,75
1/2	3,49	12,88
1/5	5,64	17,16
Carga Máxima	9,93	19,12

LIX 984-N

pH	1,97	
Conc. Cobre	10,30	gl ⁻¹

Razón O/A	[Cu] ac.	[Cu] org.
2	1,32	4,49
3/2	1,60	5,80
1	2,23	8,07
1/2	3,56	13,47
1/5	5,94	17,44
Carga Máxima	10,30	20,30

LIQUIDO IÓNICO

pH	2,00	
Conc. Cobre	10,04	gl ⁻¹

Razón O/A	[Cu] ac.	[Cu] org.
2	1,20	4,42
3/2	1,45	5,73
1	2,03	8,01
1/2	3,24	13,60
1/5	5,40	18,56
Carga Máxima	10,04	20,83

Anexo C: Resultado de las Isotermas de Re-Extracción**LIX 84-IC**

pH	1,28	
PLS	1,94	gl ⁻¹

Razón O/A	[Cu] ac.	[Cu] org.
5	33,4	1,92
3/2	32,1	1,20
1	31,6	0,98
1/2	30,9	0,72
1/4	30,5	0,56
O.C.	-	2,60

LIX 984-N

pH	1,32	
PLS	1,98	gl ⁻¹

Razón O/A	[Cu] ac.	[Cu] org.
5	35,2	1,79
3/2	32,4	1,23
1	31,8	1,04
1/2	31,0	0,83
1/4	30,5	0,67
O.C.	-	2,83

LIQUIDO IÓNICO

pH	1,33	
PLS	2,02	gl ⁻¹

Razón O/A	[Cu] ac.	[Cu] org.
5	32,4	2,30
3/2	32,0	1,45
1	31,7	1,08
1/2	31,1	0,58
1/4	30,6	0,26
O.C.	-	2,78

LIX 84-IC

pH	1,26	
PLS	6,02	gl ⁻¹

Razón O/A	[Cu] ac.	[Cu] org.
5	45,6	4,64
3/2	38,0	2,43
1	35,7	2,06
1/2	33,1	1,54
1/4	31,6	1,36
O.C.	-	7,76

LIX 984-N

pH	1,30	
PLS	6,05	gl ⁻¹

Razón O/A	[Cu] ac.	[Cu] org.
5	51,6	4,38
3/2	39,9	2,12
1	37,2	1,50
1/2	33,9	0,90
1/4	32,0	0,70
O.C.	-	8,70

LIQUIDO IÓNICO

pH	1,31	
PLS	5,98	gl ⁻¹

Razón O/A	[Cu] ac.	[Cu] org.
5	50,0	4,20
3/2	38,6	2,47
1	36,2	2,00
1/2	33,3	1,60
1/4	31,7	1,40
O.C.	-	8,20

LIX 84-IC

pH	1,35	
PLS	10,03	gl ⁻¹

Razón O/A	[Cu] ac.	[Cu] org.
5	56,7	6,46
3/2	41,2	4,33
1	37,9	3,91
1/2	34,2	3,40
1/4	32,2	3,08
O.C.	-	11,80

LIX 984-N

pH	1,27	
PLS	9,97	gl ⁻¹

Razón O/A	[Cu] ac.	[Cu] org.
5	56,8	9,34
3/2	44,5	5,03
1	40,7	4,00
1/2	35,8	3,10
1/4	33,0	2,70
O.C.	-	14,70

LIQUIDO IÓNICO

pH	1,34	
PLS	9,98	gl ⁻¹

Razón O/A	[Cu] ac.	[Cu] org.
5	50,3	9,84
3/2	43,0	5,23
1	40,3	3,60
1/2	36,0	1,90
1/4	33,2	1,10
O.C.	-	13,90

ANEXOS

LIX 84-IC

pH	1,98	
Conc. Cob	2,54	gl ⁻¹

Razón O/A	[Cu] ac.	[Cu] org.
5	37,6	1,25
3/2	32,8	0,91
1	31,9	0,88
1/2	31,0	0,82
1/4	30,5	0,78
OC.	-	2,78

LIX 984-N

pH	2,03	
Conc. Cob	2,50	gl ⁻¹

Razón O/A	[Cu] ac.	[Cu] org.
5	38,0	1,34
3/2	32,8	1,09
1	31,9	1,04
1/2	31,0	0,98
1/4	30,5	0,94
OC.	-	2,94

LIQUIDO IÓNICO

pH	2,10	
Conc. Cob	2,52	gl ⁻¹

Razón O/A	[Cu] ac.	[Cu] org.
5	37,0	1,62
3/2	33,0	1,01
1	32,2	0,84
1/2	31,2	0,68
1/4	30,6	0,54
OC.	-	3,02

LIX 84-IC

pH	2,02	
Conc. Cob	5,98	gl ⁻¹

Razón O/A	[Cu] ac.	[Cu] org.
5	47,9	4,26
3/2	36,7	3,37
1	34,6	3,24
1/2	32,4	3,04
1/4	31,2	2,92
OC.	-	7,84

LIX 984-N

pH	1,99	
Conc. Cob	6,05	gl ⁻¹

Razón O/A	[Cu] ac.	[Cu] org.
5	46,1	4,98
3/2	38,0	2,87
1	35,8	2,40
1/2	33,2	1,80
1/4	31,7	1,40
OC.	-	8,2

LIQUIDO IÓNICO

pH	2,04	
Conc. Cob	6,00	gl ⁻¹

Razón O/A	[Cu] ac.	[Cu] org.
5	45,2	5,51
3/2	38,4	2,96
1	36,3	2,26
1/2	33,5	1,64
1/4	31,8	1,36
OC.	-	8,56

LIX 84-IC

pH	2,03	
Conc. Cob	9,93	gl ⁻¹

Razón O/A	[Cu] ac.	[Cu] org.
5	62,9	5,92
3/2	42,8	3,97
1	39,1	3,40
1/2	34,8	2,90
1/4	32,5	2,50
OC.	-	12,5

LIX 984-N

pH	1,97	
Conc. Cob	10,30	gl ⁻¹

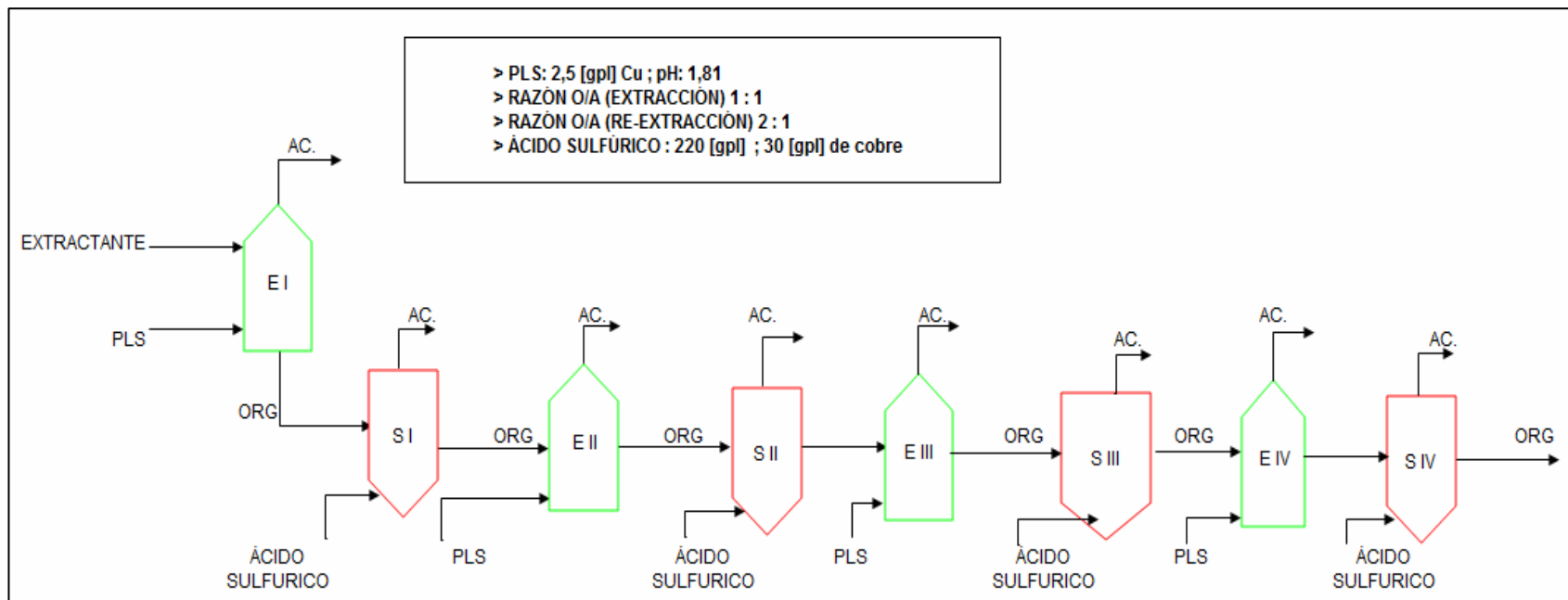
Razón O/A	[Cu] ac.	[Cu] org.
5	61,3	6,94
3/2	43,1	4,47
1	39,0	4,20
1/2	34,7	3,80
1/4	32,4	3,60
OC.	-	13,2

LIQUIDO IÓNICO

pH	2,00	
Conc. Cob	10,04	gl ⁻¹

Razón O/A	[Cu] ac.	[Cu] org.
5	61,4	7,02
3/2	42,3	5,10
1	38,8	4,52
1/2	34,8	3,70
1/4	32,1	3,30
OC.	-	13,3

Anexo D: Resultado Ciclos de Extracción



	Concentración Cobre, gpl ==> ACUOSO															
	E I	S I	E II	S II	E III	S III	E IV	S IV	E V	S V	E VI	S VI	E VII	S VII	E VIII	S VIII
LIX 84-IC	0,67	33,50	1,46	32,10	1,57	31,70	1,84	30,80	-	-	-	-	-	-	-	-
LIX 984-N	0,29	34,30	0,57	33,90	0,74	32,30	1,14	31,20	-	-	-	-	-	-	-	-
LIQUIDO IÓNICO	0,24	34,44	0,31	34,21	0,38	33,86	0,52	33,54	0,68	33,2	0,82	32,34	0,8856	31,23	1,02	30,56

	Concentración Cobre, gpl ==> ORGANICO															
	E I	S I	E II	S II	E III	S III	E IV	S IV	E V	S V	E VI	S VI	E VII	S VII	E VIII	S VIII
LIX 84-IC	1,83	0,08	1,12	0,07	1,00	0,15	0,81	0,41	-	-	-	-	-	-	-	-
LIX 984-N	2,21	0,06	1,99	0,04	1,80	0,65	2,01	1,41	-	-	-	-	-	-	-	-
LIQUIDO IÓNICO	2,26	0,04	2,23	0,13	2,25	0,32	2,30	0,53	2,35	0,75	2,43	1,26	2,87	2,25	3,73	3,45

Anexo E: Alcances del Estudio

El presente proyecto obtuvo una beca donde fue presentado en el Tercer Taller de Procesos Hidrometalúrgicos, Hydroprocess 2010. Realizado en el Hotel Shetaron & Centro de Convenciones de Santiago, Chile, desde el 11 hasta el 13 de Agosto del presente año, además del XI congreso Iberomet 2010, realizado el 2 al 5 de Noviembre en Viña del Mar, Chile.

La modalidad de presentación del tema, durante Hydroprocess, fue mediante un poster titulado: "The use of an Ionic Liquid as Extractant in Copper Solvent Extaction Process", donde se expuso las ideas principales del proyecto, respondiendo las preguntas de: ¿por qué se usa un líquido iónico? y ¿cuáles son los resultados esperados?.

En la figura E se puede apreciar el poster mediante el cual se dio a conocer el tema durante la realización del congreso, a continuación se presenta el resumen presentado para la postulación al congreso.

THE USE OF AN IONIC LIQUID AS EXTRACTANT IN COPPER SOLVENT EXTRACTION PROCESS

Escuela de Ingeniería Química, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso

Avda. Brasil 2147, Valparaíso, Chile

Undergraduate Chemical Engineering Student;

ABSTRACT

The present work includes the description of the ionic liquid synthesis by an original route (developed in the PUCV) and its characterization, this novel reactive present particular properties as low flammability, low vapor pressures, capacity to dissolve a wide range of compounds inorganic and organic, high thermal and oxidative stability and high hydrophobicity which confer a interesting possibility to use it as copper extractant in replace of traditional reactivities. The laboratory tests performed with the objective of examine the selectivity of extractant for copper and iron, in addition to its cycling capacity in conjunction with the concentration of copper retained. These tests were carried out under a range of temperatures and pH to know which of these parameters produces the largest copper extraction

In this way we explore a novel reactive to use in SX process with the aim of obtains a more intensive and environment friendlier process.

INTRODUCTION

The aim of the SX process is to extract selectively the copper contained in the impure rich solution through ion exchange between the aqueous phase (impure copper-rich solution generated in the process of heap leaching of ores) and the organic reagent.

In hydrometallurgy to be economically acceptable reagent must have the following characteristics:

- Selectively extract copper in the solutions from the leaching.

ANEXOS

- To allow the re-extraction of copper in a manner consistent with the recovery of metal to a commercial form.
- Be easy to restore their physical and chemical characteristics, be stable to the conditions of the circuit and to attack by acidic or alkaline environments, so it can be recirculated many times.
- Being non-volatile, non-flammable, non-toxic, non-carcinogenic, non-polluting.

Some aspects of performance for SX processing are now being reviewed as operating conditions exceed past parameters and approach traditional assumptions on operating limits [1]. Particular concerns include:

- operating at high extractant concentrations
- volatility of extractant formulation components at high temperatures,
- Increased importance of hydrolytic stability.

Ionic liquids (IL) could be considered the most promising candidates for this task, extract copper from leach solutions, because of its low toxicity and potential low environmental impact, fulfilling the three above mentioned characteristic. The application of ionic liquids as extractant could become an alternative to current hydrometallurgical processes.

The ILs have many features that make them attractive for hydrometallurgical processes, such as:

- Low flammability and low vapor pressures.
- Capacity to dissolve a wide range of compounds inorganic and organic
- High thermal and oxidative stability
- Low melting point
- Large electrochemical windows
- High hydrophobicity (adjustable property)

The present work includes the description of the ionic liquid synthesis by an original route (developed in the PUCV) and its characterization, and also the laboratory tests

ANEXOS

performed with the objective of examine the selectivity of extractant for copper and iron, in addition to its cycling capacity in conjunction with the concentration of copper retained. These tests were carried out under a range of temperatures and pH to know which of these parameters produces the largest copper extraction.


EXPECTED RESULTS

In this way we explore a novel reactive to use in SX process with the aim of obtains a more intensive and environment friendlier process.

References:

[1] Peter Tasker and Ross Forgan (Cytec Industries), Ron Swart, Keith Cramer and Osvaldo Castro (University of Edinburgh), "Evolution of Copper SX Reagents", presented at Hydrocopper 2007, 16-18 Mayo, Viña del Mar, Chile.

The use of an Ionic Liquid as Extractant in Copper Solvent Extraction Process.



PONTIFICIA UNIVERSIDAD
CATOLICA
DE VALPARAISO

Cristian Gahona G. (gahona.cristian@gmail.com)
Undergraduate student at
Escuela de Ingeniería Química - PUCV, Chile

INTRODUCTION:

Extraction isotherms are commonly used as one of the chemical characterization of liquid-liquid up-grade of copper. This work considers the comparative analysis between a widely used commercial extractant (LIX 860-N) and a new ionic liquid extractant, in the same organic diluent, varying operative temperature, pH and relative concentration of Copper and Iron sulphates.

The experimental work must give enough data to assess the hypothesis which consider that the particular properties of the synthesized molecule could provide a higher degree of recyclability.

GOALS:

- > Obtain extraction isotherms of the IL and LIX 860-N.
- > Analyze the extraction selectivity between Cu and Fe.
- > Determine the maximum number of reuse for the ionic liquid extractant.
- > Set the technical and economical feasibility to improve the SX process by changing the extractant.

EXPECTED RESULTS (ongoing trials):


A experimental procedure has been set-up, with which a preliminary equilibrium results was obtained for the commercial extractant. Once obtaining sufficient quantities of ionic liquid extractant laboratory tests which examine the selectivity of extractant for copper and iron will complete the study. These tests will be under a range of temperatures and pH to know which of these parameters produces the largest copper extraction.

In this way we hope to obtain a critical analysis of the possible renewal to the SX process which will eventually create a more environment friendly procedure.

General scheme of hydrometallurgy process of Copper

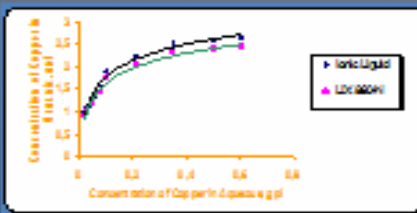
Operative Ranges:

- > Ratio O/A: 0,5 to 2.
- > Aqueous pH: 1,5 to 2.



Two phases formation

Concentration of Copper, ppf	
Extraction 1	Extraction 2
1,10	1,01
1,30	1,20
1,54	1,42



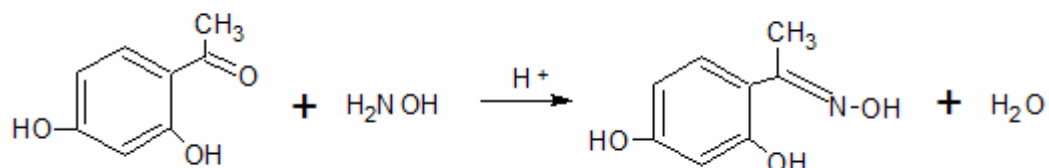
Copper extraction obtained by laboratory test

Escuela de Ingeniería Química
www.eiq.cl

Figura E. Poster expuesto durante Hydroprocess 2010.

Anexo F: Mecanismos de las Síntesis del Líquido Iónico

La primera etapa de síntesis involucra la siguiente reacción:

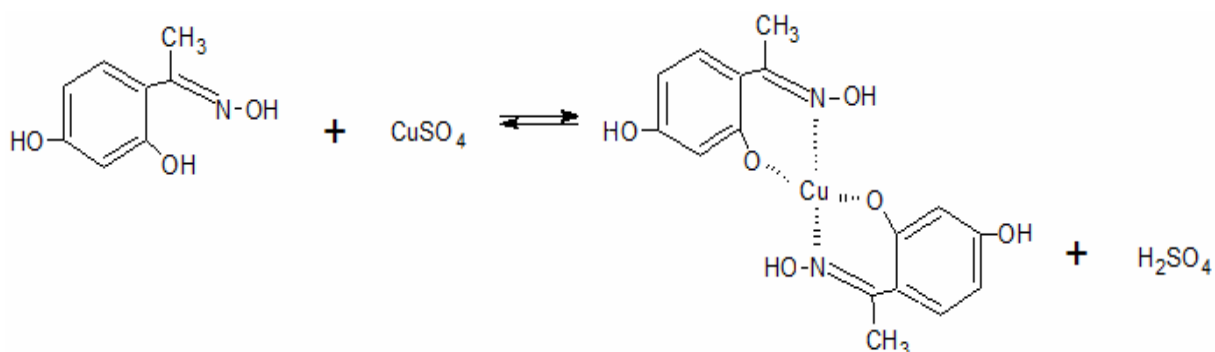


Por analogía tenemos:



2,4 - hidroxiacetofenona (34 g; 0,22 mol) fueron añadidos a una solución de hidrocloreuro de hidroxilamina (25,4 g; 0,37 mol) y acetato de sodio (25,9 g; 0,43 mol) en agua (131 mL). La reacción se llevo a cabo en un sistema con agitación y reflujo de agua por una hora. Manteniendo una relación molar A : B = 3 : 5. El grado de conversión de la reacción alcanzó un 83%, obteniéndose 2,4 – hidroxiacetofenona oxima (40,6 g; 0,183 mol) con una pureza del 87%.

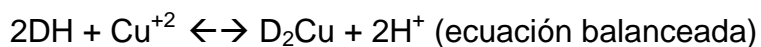
La segunda etapa de la síntesis consiste en el complejamiento de la oxima generada anteriormente con cobre.



Se hace énfasis de que dicha reacción es de carácter reversible, ya que depende del pH del medio en que se realiza.

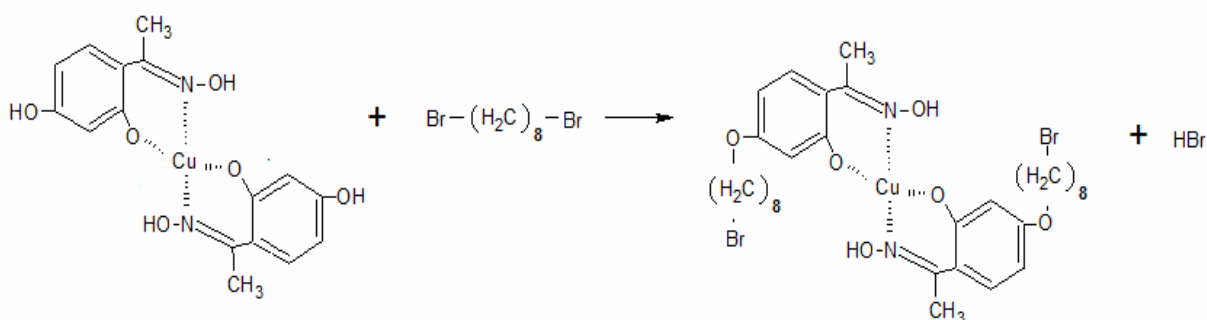
ANEXOS

Por analogía:



El pH de la reacción fue controlado por la adición de ácido sulfúrico a una solución de sulfato de cobre en agua. Lo que se consiguió fue generar un exceso de sulfato de cobre para complejar la mayor cantidad de reactivo posible, utilizando una razón O : A = 1 : 2. Por lo que 2,4 – hidroxiacetofenona oxima (27,3 g; 0,16 mol) fueron mezclados con una solución de 3 [g•l⁻¹] de cobre, no se contabilizó la cantidad de ácido utilizado ya que solo fueron unas cuantas gotas para estabilizar el pH de la solución (pH = 1,8). Logrando una conversión del 90% con una pureza del 88%. Se obtuvo un compuesto complejoado (33 g; 0,08 mol).

Continuando con la síntesis.



La etapa siguiente es la alquilación del compuesto complejoado anteriormente.

Por analogía:



Dónde:

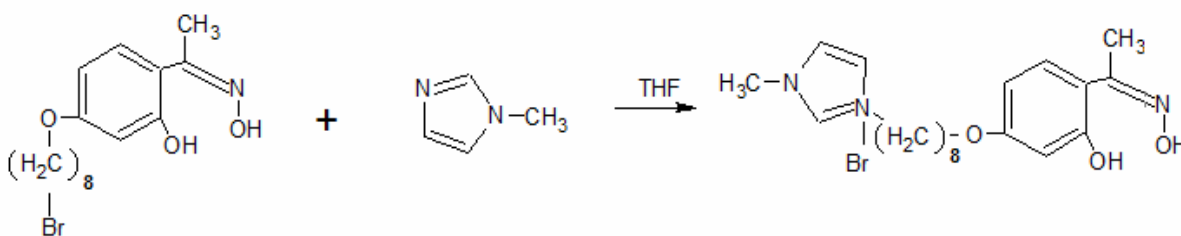
- I: dibromooctano y J: HBr

Una solución del compuesto complejoado (33 g; 0,08 mol) en acetona (800 mL) fueron añadidos por gotas a una velocidad de 15 (mL/min) para una dispersión de 1,8 – dibromooctano (34 mL; 0,24 mol) y K₂CO₃ (13,8 g; 0,1 mol) en acetona (67 mL), luego la mezcla fue calentada a 40[°C] por 48 horas con reflujo de agua.

ANEXOS

Luego la mezcla fue filtrada, el solvente evaporado bajo vacío y el resultante examinado bajo cromatografía de capa fina. La fase orgánica obtenida fue filtrada bajo vacío. El rendimiento de la reacción fue de un 42% con una pureza del 95%.

Posteriormente se debió re-extraer el cobre de la molécula, lo que se realizó como una etapa de stripping de la extracción por solvente de cobre, es decir, se contactó la solución complejada con una solución de ácido sulfúrico concentrada $180 \text{ [g}\cdot\text{l}^{-1}]$, en razones estequiométricas 1 : 2, dicho paso obtuvo un rendimiento del 88% generándose en última instancia del compuesto alquilado (22,1 g; 0,06 mol).



La etapa final de la síntesis consiste en mezcla 1-metilimidazol con el compuesto alquilado en un medio suministrado por Tetrahidrofurano (THF) a pH mayor que siete.

Del compuesto alquilado (22,1 g; 0,06 mol) en THF (20 mL) fue mezclado con 1-metilimidazol (9,8 mL, 10,1 g; 0,12 mol) en una razón molar compuesto alquilado : 1-metilimidazol de 1 : 2, a pH 9 controlado por la adición de hidroxido de sodio (NaOH). Se mezclaron, agitaron y calentaron a $50[^\circ\text{C}]$ por 72 horas con refuljo de agua. El rendimiento de la reacción fue de 92%, generando el líquido iónico (20,4 mL; 24,9 g; 0,057 mol).

Anexo G: Metodologías Analíticas Utilizadas en la Síntesis

Cromatografía de Capa Fina

➤ **Polaridad.**

La mayor o menor velocidad de desplazamiento a lo largo de la columna depende directamente de la estructura de cada molécula así como de los grupos funcionales que pueda poseer. El motivo principal es su diferente polaridad, moléculas más polares quedan más retenidas en la fase estacionaria, es decir “corren menos”, mientras que las moléculas menos polares se ven menos retenidas y avanzan a mayor velocidad arrastradas por el disolvente.³⁵

➤ **Elección del Disolvente.**

La polaridad de la mezcla de disolventes utilizados es la clave para obtener una separación exitosa. Disolventes más polares arrastran más fácilmente a los compuestos, es decir los compuestos “corren más” en disolventes más polares. Por el contrario, mezclas de disolventes con poca polaridad desplazan los compuestos a través de la columna con mayor lentitud. La polaridad relativa de los disolventes más usuales se encuentran relacionadas en tablas denominadas “series eluotrópicas” (polaridad creciente de izquierda a derecha): hexano, ciclohexano, tolueno, éter, cloroformo, diclorometano, THF, acetato de etilo, acetona, etanol, metanol, agua.³⁵

Espectroscopia Infrarroja (IR)

La espectroscopia infrarroja, es una técnica donde se analizan las vibraciones moleculares. Las características de una vibración de tensión entre dos átomos, se pueden aproximar a las de un modelo mecánico consistente en dos masas unidas mediante un resorte. La perturbación de una de estas masas a lo largo del eje del resorte produce una vibración denominada movimiento armónico simple.

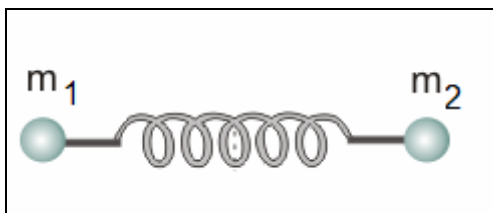


Figura 4.4. Movimiento armónico simple.³⁵

Una vez puestas en movimiento, las esferas comenzarán a oscilar, o vibrar de aquí para allá a lo largo del resorte, a una cierta frecuencia que dependerá de las masas de las esferas y de la rigidez del resorte. Una esfera de masa pequeña se moverá con mayor facilidad que otra de masa mayor. Por lo tanto, las masas más pequeñas oscilan a mayor frecuencia que las masas más grandes. Un resorte sumamente rígido, es difícilmente deformable y rápidamente retorna a su forma original cuando se deja de aplicar la fuerza deformante. Por otro lado, un resorte débil se deforma fácilmente y demora mucho tiempo en volver a su forma original. De ahí que un resorte más rígido oscilará a mayor frecuencia que uno débil. El enlace químico entre dos átomos puede ser considerado como un oscilador armónico simple. El enlace sería el resorte y los dos átomos o grupos de átomos conectados por el enlace, serían las masas. Cada átomo tiene una rigidez, por lo que cada combinación de átomos y enlaces posee su propia frecuencia armónica característica.

A cualquier temperatura por encima del cero absoluto, todos los pequeños osciladores armónicos simples que constituyen una molécula se encuentran en vigorosa vibración. Da la casualidad de que la luz infrarroja se encuentra en el mismo rango de frecuencia que la molécula en vibración. De modo que si irradiamos una molécula en vibración con la luz infrarroja, absorberá aquellas frecuencias de la luz que sean exactamente iguales a las frecuencias de los distintos osciladores

armónicos que constituyen dicha molécula. Cuando la luz es absorbida, los pequeños osciladores de la molécula seguirán vibrando a la misma frecuencia, pero dado que han absorbido la energía de la luz, tendrán una amplitud de vibración más grande. Esto significa que los “resortes” se estirarán más que antes de absorber la luz. La luz que no fue absorbida por ninguno de los osciladores de la molécula, es transmitida desde la muestra a un detector y una computadora la analizará y determinará las frecuencias que fueron absorbidas.³⁵

La función de un espectrofotómetro es proporcionar el espectro de absorción de una muestra, lo cual se consigue irradiando luz infrarroja de sucesivas frecuencias sobre una muestra y midiendo simultáneamente la intensidad de la radiación transmitida.³⁵

➤ **Vibración Molecular**

Las moléculas poseen movimiento vibracional continuo. Las vibraciones suceden a valores cuantizados de energía. Las frecuencias de vibración de los diferentes enlaces en una molécula dependen de la masa de los átomos involucrados y de las fuerzas de unión entre ellos. En términos generales las vibraciones pueden ser de dos tipos: stretching (estiramiento) y bending (flexión).

Las vibraciones de estiramiento son aquellas en las que los átomos de un enlace oscilan alargando y acortando la distancia del mismo sin modificar el eje ni el ángulo de enlace. Las vibraciones de flexión por otro son aquellas que modifican continuamente el ángulo de enlace.³⁵

➤ **Absorción de Energía**

Para que sea posible la absorción de energía infrarroja por parte de una sustancia, es necesario que la energía que incide sobre ella, sea del mismo valor que la energía de vibración que poseen las moléculas de esa sustancia. Ya que en una molécula existen diferentes átomos que forman distintos enlaces, en el espectro de infrarrojo aparecerán bandas de absorción a distintos valores de frecuencia y de longitud de onda.³⁵

➤ **Región de Infrarrojo**

El espectro de infrarrojo de un compuesto es una representación gráfica de los valores de onda (m) o de frecuencia (cm^{-1}) ante los valores de porcentaje de transmitancia (%T). La región del espectro (IR) incluye la radiación con número de onda comprendido entre los 12.800 y los 10 cm^{-1} , lo que corresponde a longitudes de onda de 0,78 a 1.000 μm .³⁵

La gran mayoría de las aplicaciones analíticas se han restringido al uso de una parte de la región del infrarrojo medio comprendida entre los 4.000 y los 400 cm^{-1} . Sin embargo, en la literatura analítica se van encontrando un número creciente de aplicaciones de la espectroscopia infrarroja cercana y lejana, la cual se puede apreciar en la tabla 4.2.

Región	Intervalo de longitud de onda, μm
Cercano	0,78 a 2,5
Medio	2,5 a 50
Lejano	50 a 1000

Tabla 4.2. Regiones del espectro infrarrojo.³⁵

Espectroscopia de RMN de ^1H

Un espectro de RMN de ^1H proporciona cuatro elementos de información importantes: el número de señales distintas, el desplazamiento químico, el patrón de desdoblamiento y la integración de la intensidad de las señales.

➤ **Desplazamientos químicos**

La interpretación de un espectro de RMN de ^1H se inicia con la determinación del número de señales con desplazamiento químicos definidos. La tabla 4.4 permite correlacionar el desplazamiento químico de cada señal de RMN de ^1H con el ambiente molecular (el tipo y ubicación de los grupos funcionales) de ese tipo de núcleo.³⁸

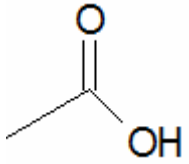
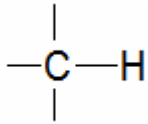
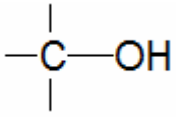
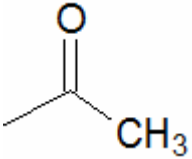
Tipo de protón	Desplazamiento (δ)	Tipo de protón	Desplazamiento (δ)
$-\text{CH}_3$	2 – 2,5	$\text{N}=\text{C}-\text{H}$	9,0 – 10,0
$-\text{CH}_2-$	1,2 – 1,4		10,0 – 12,0
	1,4 – 1,7		1,0 – 6,0 (cambia con el disolvente)
	2,1 – 2,6	$\text{N}-\text{OH}$	8,0 – 9,0
$\text{Ar}-\text{CH}_3$	2,2 – 2,7	$\text{Br}-\text{CH}_2-$	2,5 – 4,0
$\text{C}=\text{CH}$	5,0 – 6,0	$\text{N}-\text{CH}_3$	3,5 – 4,0
$\text{Ar}-\text{H}$	6,0 – 9,0		

Tabla 4.4. Desplazamientos químicos representativos ^1H .³⁸

➤ Curva de Integración

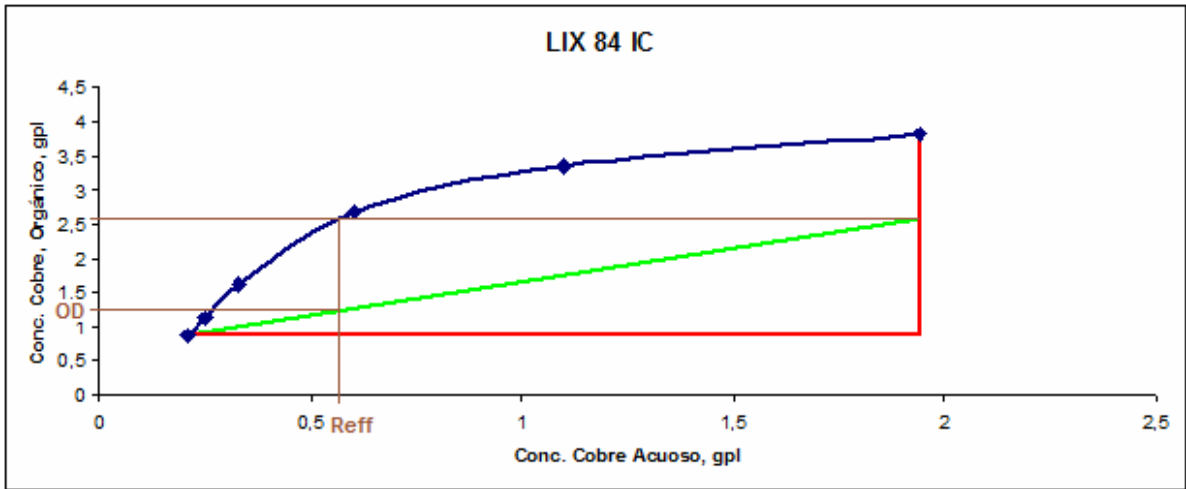
La intensidad relativa de una señal en la espectroscopia de RMN de ^1H es proporcional al número de protones que contribuyen a la señal.³⁸

➤ **Desdoblamiento espin-espin**

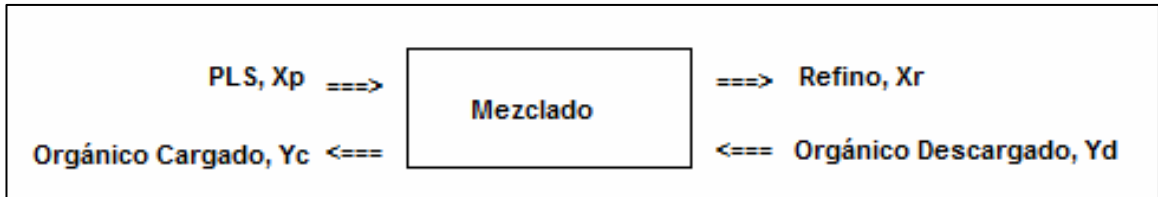
En los RMN cada señal aparece como un patrón complejo, no como una señal individual. El desdoblamiento de una señal suele aportar información valiosa acerca de la estructura de la molécula porque es el resultado directo de la interacción con los protones vecinos. El número de líneas de un multiplete indica el número de hidrógenos que hay en carbonos adyacentes. Los patrones de desdoblamiento que se observan se deben a la interacción del espín magnético de cada núcleo de ^1H con los núcleos vecinos.³⁸

Anexo H: Cálculo de la eficiencia molar en las etapas de extracción.

En primera instancia se deben identificar dos puntos dentro del diagrama de cada isoterma de extracción para cada uno de los tres extractantes (LIX 84 IC, LIX 984 N, LI), estos son: Orgánico Descargado (OD) y Refino (Reff).



Con esto realizar un balance de masa al sistema de extracción, como el que muestra la siguiente figura:



De acuerdo a la metodología de construcción de las isotermas de extracción podemos conocer la razón de las corrientes orgánico : acuoso la cual es uno, pendiente de operación. Una vez que obtenemos ese dato podemos realizar el balance de masa al cobre. Suponiendo como se dijo anteriormente $V_{ORG} = V_{AC}$, y que no se pierde volumen en las fases por arrastre tenemos

$$OC(g \cdot l^{-1}) \cdot V_{ORG}(l) + Reff(g \cdot l^{-1}) \cdot V_{AC}(l) = OD(g \cdot l^{-1}) \cdot V_{ORG}(l) + PLS(g \cdot l^{-1}) \cdot V_{AC}(l)$$

ANEXOS

Por lo que:

$$OC(g \cdot l^{-1}) = \frac{OD(g \cdot l^{-1}) \cdot V_{ORG}(l) + PLS(g \cdot l^{-1}) \cdot V_{AC}(l) - Reff(g \cdot l^{-1}) \cdot V_{AC}(l)}{V_{ORG}(l)}$$

Una vez que conocimos la cantidad de orgánico cargado generado en una etapa, tenemos que considerar cuanto volumen de extractante alimentamos al proceso. Para esto último tenemos que considerar que la cantidad de extractante (%v/v) es función de la concentración en el PLS, dicha variación se expresa en la siguiente tabla:

	Concentración de Cobre en PLS		
	2[g·l ⁻¹]	6[g·l ⁻¹]	10[g·l ⁻¹]
%v/v Extractante	7	21	35

Con todo lo anterior podemos calcular la “eficiencia molar” () de la extracción, la cual hace directa referencia de la selectividad de los extractantes hacia el cobre. En este punto hay que hacer notar que el extractante consiste de dos componentes: el disolvente y el extractante en particular.

Se calculará un indicador el cual es la razón entre la extracción molar de cobre real sobre la teórica como se muestran en las ecuaciones siguientes:

$$Extracción_{MOLAR} = \frac{mol Cu_{ORG}}{mol Extrac.} = \frac{\left(\frac{g Cu_{ORG}}{PM Cu} \right)}{\left(\frac{g Extrac.}{PM Extrac.} \right)}$$

$$\eta = \frac{Extracción_{MOLAR REAL}}{Extracción_{MOLAR TEÓRICA}}$$

La extracción molar teórica se puede conocer en base a las ecuaciones químicas que involucran el proceso de extracción de cobre, como se puede apreciar en la

ANEXOS

figura 2.4 es un mol de cobre por dos moles de extractante, por lo que la expresión de la eficiencia molar queda reducida a lo siguiente:

$$\eta = 2 \cdot \text{Extracción}_{\text{MOLAR REAL}}$$

Podemos generar el siguiente procedimiento de cálculo:

1º: Calculamos la cantidad de extractante (en volumen) presente en la solución orgánica que se pone en contacto con el PLS.

$$V_{\text{EXTRAC.}} = \%v/v \cdot V_{\text{ORG}} (l)$$

2º: Calcular la cantidad de moles a los cuales equivale la cantidad volumétrica anteriormente calculada. Para esto tenemos que conocer tanto la densidad como el peso molecular del extractante a calcular.

$$\text{mol}_{\text{EXTRAC.}} = \frac{V_{\text{EXTRAC.}} (l) \cdot \rho_{\text{EXTRAC.}} (kg \cdot l^{-1}) \cdot 1000}{PM_{\text{EXTRAC.}} (g \cdot mol^{-1})}$$

El factor de 1000 en la ecuación anterior es para la conversión de unidad de kilogramos a gramos.

3º: Calcular la cantidad de moles presentes en la solución de orgánico cargado, cuya concentración conocimos mediante el balance de masa previamente expuesto. Para este efecto consideramos que tanto los volúmenes de orgánico como acuoso son iguales a 1[L].

$$\text{mol Cu}_{\text{ORG}} = \frac{OC (g \cdot l^{-1}) \cdot V_{\text{ORG}} (l)}{PM_{\text{Cu}}}$$

4º: Calcular la eficiencia molar en base a la siguiente expresión:

$$\eta = 2 \cdot \frac{\text{mol Cu}_{\text{ORG}}}{\text{mol}_{\text{EXTRAC.}}}$$

El procedimiento se debe repetir para cada extractante y bajo todas las condiciones de pH y concentraciones de cobre expuestas en el trabajo.

ANEXOS

A continuación se expone una planilla de cálculo en donde se lleva a cabo el procedimiento antes expuesto:

	PM	Densidad: kg/L
LIX 84 IC	277	0,95
LIX 984 N	305	0,9
LI	440	1,22

2gpl pH 1,3 (7%v/v)					←	2gpl Concentración de cobre, gpl			
	V extrac. (L)	mol extrac.	mol Cu org	n		OD	Reff	OC	
LIX 84 IC	0,07	0,24	0,042	0,346		LIX 84 IC	1,30	0,60	2,64
LIX 984 N	0,07	0,21	0,045	0,435		LIX 984 N	1,25	0,40	2,85
LI	0,07	0,19	0,044	0,453		LI	1,28	0,49	2,79

6gpl pH 1,3 (21%v/v)					←	6gpl Concentración de cobre, gpl			
	V extrac. (L)	mol extrac.	mol Cu org	n		OD	Reff	OC	
LIX 84 IC	0,21	0,72	0,122	0,339		LIX 84 IC	3,40	1,66	7,76
LIX 984 N	0,21	0,62	0,137	0,442		LIX 984 N	3,35	0,70	8,70
LI	0,21	0,58	0,129	0,444		LI	3,52	1,30	8,20

10gpl pH 1,3 (35%v/v)					←	10gpl Concentración de cobre, gpl			
	V extrac. (L)	mol extrac.	mol Cu org	n		OD	Reff	OC	
LIX 84 IC	0,35	1,20	0,186	0,310		LIX 84 IC	7,27	5,50	11,80
LIX 984 N	0,35	1,03	0,231	0,448		LIX 984 N	8,02	3,30	14,69
LI	0,35	0,97	0,219	0,450		LI	8,20	4,30	13,88

2gpl pH 2 (7%v/v)					←	2gpl Concentración de cobre, gpl			
	V extrac. (L)	mol extrac.	mol Cu org	n		OD	Reff	OC	
LIX 84 IC	0,07	0,24	0,044	0,365		LIX 84 IC	1,40	1,16	2,78
LIX 984 N	0,07	0,21	0,046	0,448		LIX 984 N	1,47	1,03	2,94
LI	0,07	0,19	0,047	0,488		LI	1,10	0,60	3,01

6gpl pH 2 (21%v/v)					←	6gpl Concentración de cobre, gpl			
	V extrac. (L)	mol extrac.	mol Cu org	n		OD	Reff	OC	
LIX 84 IC	0,21	0,72	0,123	0,343		LIX 84 IC	5,60	3,74	7,84
LIX 984 N	0,21	0,62	0,131	0,422		LIX 984 N	4,35	2,10	8,30
LI	0,21	0,58	0,135	0,463		LI	4,00	1,44	8,56

10gpl pH 2 (35%v/v)					←	10gpl Concentración de cobre, gpl			
	V extrac. (L)	mol extrac.	mol Cu org	n		OD	Reff	OC	
LIX 84 IC	0,35	1,20	0,197	0,328		LIX 84 IC	5,87	3,30	12,50
LIX 984 N	0,35	1,03	0,208	0,403		LIX 984 N	6,45	3,55	13,20
LI	0,35	0,97	0,209	0,431		LI	6,42	3,17	13,29

Anexo I: Selectividad Cobre / Fierro

Se realizaron las pruebas de selectividad considerando solo el contacto con las fases cuya razón O/A fue 1 con el objetivo de emular las razones volumétricas de las mineras.

Selectividad Cu/Fe - pH 1,3			
[Cu]_{PLS} g·l⁻¹	2	6	10
LIX 84-IC	519	1.805	1.456
LIX 984-N	1.243	3.353	2.943
Líquido Iónico	1.117	2.826	2.162

Selectividad Cu/Fe - pH 2			
[Cu]_{PLS} g·l⁻¹	2	6	10
LIX 84-IC	669	1.879	3.073
LIX 984-N	916	2.730	3.316
Líquido Iónico	1.135	3.433	3.381