

EQUILIBRIO Y CINETICA DE EXTRACCION Y REEXTRAC—  
CION DE COBRE CON LIX 70 Y SU APLICACION A LOS  
LIXIVIADOS DE SEBORUCO

*J. Suárez, S. Miranda, L. Escalona  
Facultad de Ingeniería ULA  
Escuela de Ingeniería Química*

**RESUMEN**

Se hace un estudio a la escala de Laboratorio de el equilibrio así como de la cinética de el proceso de extracción del ión  $\text{Cu}^{++}$  con Lix 70 (General Mills) disuelto en Kerosene. De la misma manera se hacen los estudios de la reextracción con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Las influencias de: las relaciones Orgánico: acuoso, la concentración del Lix 70, del ácido libre y la temperatura se han estudiado. Concentraciones de Lix 70 al 30% en kerosene son capaces de extraer 9 gr/litro de  $\text{Cu}^{++}$  a temperatura ordinaria (Orgánico: acuoso = 1:1) en 8 minutos. Las reextracciones alcanzan su equilibrio en 4 a 6 minutos dependiendo de la concentración del Lix en kerosene (30 y 10% ) y de la concentración de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  libre (300 gr/litro). Los resultados obtenidos con soluciones patrones fueron probadas con las soluciones de lixiviación de los Minerales Oxidados de cobre de Seboruco comprobándose una total coincidencia de los resultados.

## 1.— GENERALIDADES.

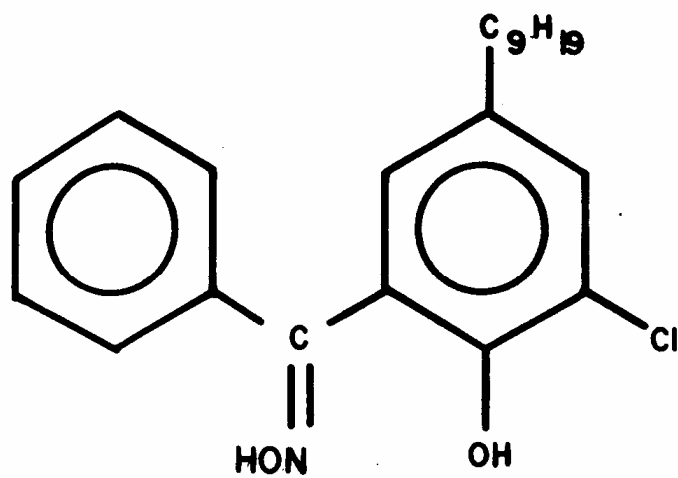
El uso de extractantes orgánicos en la metalurgia asimismo como el de las resinas de intercambio iónico es conocido hace bastante tiempo. La posibilidad de obtener una resina líquida, soluble en una fase orgánica e insoluble en agua, ha sido estudiada en especial por la gran empresa química. A fines de la década del 60 (1) General Mills introdujo las primeras  $\alpha$  - hidroxioximas substituidas (fig. 1) al mercado bajo los nombres Lix (Liquid exchanger) las cuales se demostraron de gran eficiencia en la extracción del  $\text{Cu}^{++}$  con respecto a otros iones entre los cuales, los de hierro se consideraron los más molestos. El gran resto orgánico de las moléculas de estos reactivos hacen, que su solubilidad en solventes orgánicos sea elevada. Se ha encontrado que la capacidad extractante empieza a decrecer por encima del 30% en kerosene (2) pero es posible trabajar hasta esos rangos de concentración. Cuando la solución orgánica se pone en contacto con una solución acuosa, los grupos hidroxioxima de gran polaridad se orientan a la fase acuosa (como los ácidos grasos) y el intercambio iónico y la formación del quelato se realizan por lo tanto en la interfase. En la formación del quelato intervienen dos moléculas de Lix lo cual significa que el complejo será tetracoordinado, indica esto, que la mayor estabilidad la tendrán los complejos de los iones que son estables en esa coordinación.

Por éstas razones las  $\alpha$  hidroxioximas del tipo Lix son buenos extractantes de  $\text{Cu}^{++}$  y  $\text{Ni}^{++}$  pero no así de sus vecinos del sistema periódico. El intercambio es reversible por lo tanto la reextracción puede efectuarse con soluciones de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  cuyas concentraciones óptimas han de ser estudiadas.

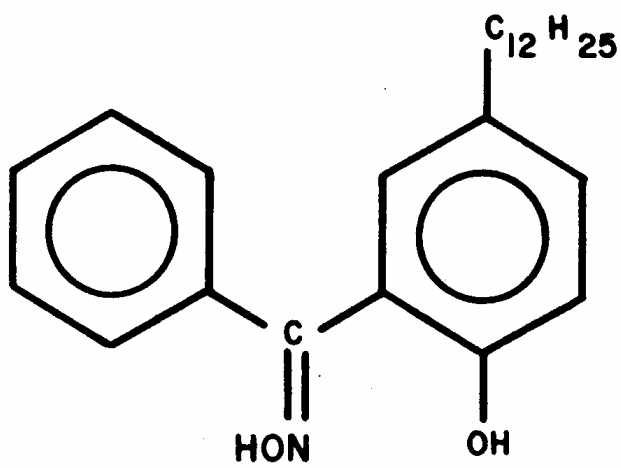
El reactivo utilizado en este trabajo, Lix 70, fué introducido por General Mills en ese año (1970) para corregir la falta de eficiencia de los primitivos Lix en medios ácidos ( $\text{pH} < 3$ ) además según General Mills presenta una enorme selectividad para el  $\text{Cu}^{++}$  respecto al Fe (Cu: Fe = 3000: 1)

Los minerales de Cu de Seboruco (3) son en su parte oxidada

49



LIX 70



LIX 64

FIGURA I.

azurita y malaquita principalmente. Su lixiviación ha sido estudiada (4) y entrega licores cuyos contaminantes principales son el Fe, aunque en pequeñísimas cantidades. La posibilidad de poder obtener soluciones de pureza electrolítica ha sido lo que ha motivado este trabajo, en el cual fué previo el estudio minucioso de las condiciones para extraer  $\text{Cu}^{++}$  de soluciones patrones. Como estos datos pueden ser usados en el cálculo de una planta química o en la elaboración de los diagramas de Mc Cabe Thiele ha sido descrito anteriormente (5) y no haremos incapie aquí.

## 2.— EXPERIMENTAL.

Las soluciones acuosas patrones se prepararon usando sulfato cúprico Merck y ácido sulfúrico pro-análisis Fischer Scientific. Los pH se controlaron con un pH-metro marca Metron E 520 ajustándose el pH mediante soluciones de NaOH o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  según fuese el caso. El Lix 70 se diluyó en kerosene de manera de obtener las concentraciones requeridas. El kerosene es el producto normal que se suministra en las diferentes estaciones de servicios en Venezuela.

Las soluciones acuosas 50 grs y las orgánicas (50, 100, 150 grs) se llevaron a frascos con tapa esmerilada, los cuales sellados con bandas de goma se instalaron en un agitador oscilante, marca laboral, donde se les sometió durante un tiempo estandar de 10 minutos a agitación con una misma frecuencia. Terminada ésta se los llevó a embudos de decantación donde se separaron las capas. La capa orgánica se reextrajo con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y la acuosa del remanente de extracción más la de reextracción se llevaron convenientemente diluídas, a su lectura en un espectroptómetro de absorción atómica Hilger—Watts Atomspek, donde se leyó el  $\text{Cu}^{++}$  a 214 nm.

En las determinaciones cinéticas, se tomaron muestras cada uno o dos minutos deteniendo la agitación; se considera aquí, que siendo el intercambio un problema de superficie la detención de la agitación produce un quenching en la reacción. En éste caso se tomó con una pipeta un  $\text{cm}^3$  del acuoso y se procedió a pesar evitando los posibles errores volumétricos.

• El estudio de la influencia de la temperatura se realizó usando un baño termostado marca Prolabo y usando un vaso precipitado, la agitación se realizó con un agitador de espas marca Heidolph.

En total se estudiaron las siguientes influencias:

- a.- Concentración de cobre en la fase acuosa: De 5 a 30 gr/litro de
- a.- Concentración de cobre en la fase acuosa: De 5 a 30 gr/litro de cobre, (fig. 2-3-4).
- b.- Relación orgánico: acuoso
- c.- Dependencia de la temperatura
- d.- Cinética de la reacción
- e.- Concentración del  $H_2SO_4$  libre:  
Extracción: de 0 a 100 gr/litro  
Reextracción: de 100 a 400 gr/litro

Finalmente se compararon estos resultados con los obtenidos usando soluciones de lixiviación de Seboruco. Estas soluciones se concentraron o diluyeron por métodos tradicionales y su procedimiento de extracción fué idéntico al ya descrito.

### 3.— DISCUSION DE RESULTADOS.

Extracción Isoterma de equilibrio. La fig. 2 muestra una isoterma de extracción con una relación orgánico: acuoso 1:1, para Lix 70, 30 % sin ácido libre inicial, la suma de las concentraciones del acuoso y del orgánico corresponde a la concentración del acuoso al iniciar la extracción.

Inicialmente la concentración del orgánico en equilibrio con el acuoso, aumenta rápidamente hasta que la concentración del acuoso llega a 2 g/l, a partir de aquí a pesar del aumento en la concentración de la fase acuosa inicial, la del orgánico tiende a estabilizarse; esto corresponde a la saturación del intercambiador orgánico en cobre, aproximadamente 9 g/l. Este valor se determi-

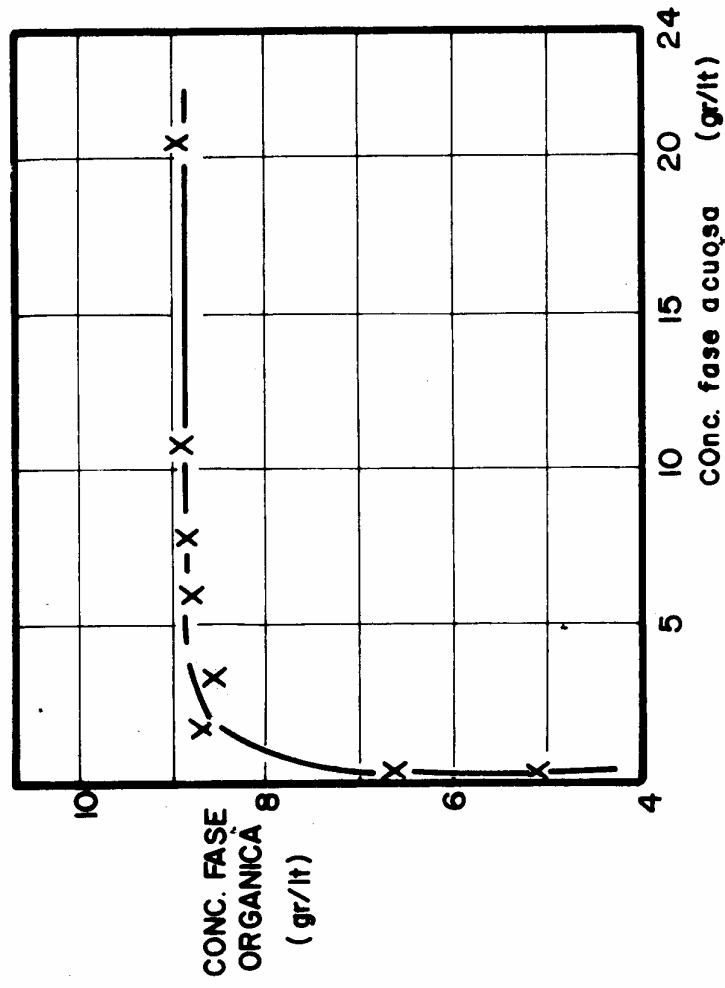


FIGURA 2. EXTRACCION ISOTERMA DE EQUILIBRIO

na también de la intersección de las curvas de la figura 3, para 10, 15 y 20 gr/l de cobre inicial en la fase acuosa, con el eje de las ordenadas.

De las isoterms de equilibrio y de la línea de trabajo con pendiente igual a la unidad (relación, orgánico: acuoso), se pueden calcular las etapas de extracción para un determinado agotamiento del acuoso. Cuando el intercambiador se satura, la variación de la concentración del acuoso para una etapa corresponde a la capacidad del intercambiador.

#### *Influencia del Acido libre.*

La figura 3 representa la concentración de la fase orgánica en función del ácido libre inicial para concentraciones de cobre en el acuoso inicial de 5 a 20 gr/l.

Para una concentración inicial dada de cobre, la concentración de equilibrio en el orgánico disminuye con el ácido libre; así por ejemplo, para 5 gr/l de cobre sin ácido libre, todo el cobre pasa a la fase orgánica, para 100 gr/l de ácido sulfúrico solo lo hace un 50% aproximadamente.

De éstos resultados se puede afirmar que es posible intercambiar cobre desde soluciones acuosas que contengan 100 o más gr/l de ácido sulfúrico libre, obteniéndose una recuperación del orden de 50% de la correspondiente a la obtenida con soluciones neutras.

A medida que la concentración inicial del cobre crece, las curvas tienden a juntarse, debido a que la capacidad de carga del intercambiador se satura. Sin ácido libre las curvas de 10, 15 y 20 gr/l de cobre inicial cortan el eje de las ordenadas cerca de 9 g/Kg de cobre en el orgánico, este punto corresponde a la capacidad máxima de intercambio en las condiciones de operación. De ésta figura, tomando como parámetro la concentración inicial de ácido sulfúrico libre, se pueden trazar las isoterms de equilibrio. Por ejemplo a 100 gr/l de ácido para una concentración inicial de

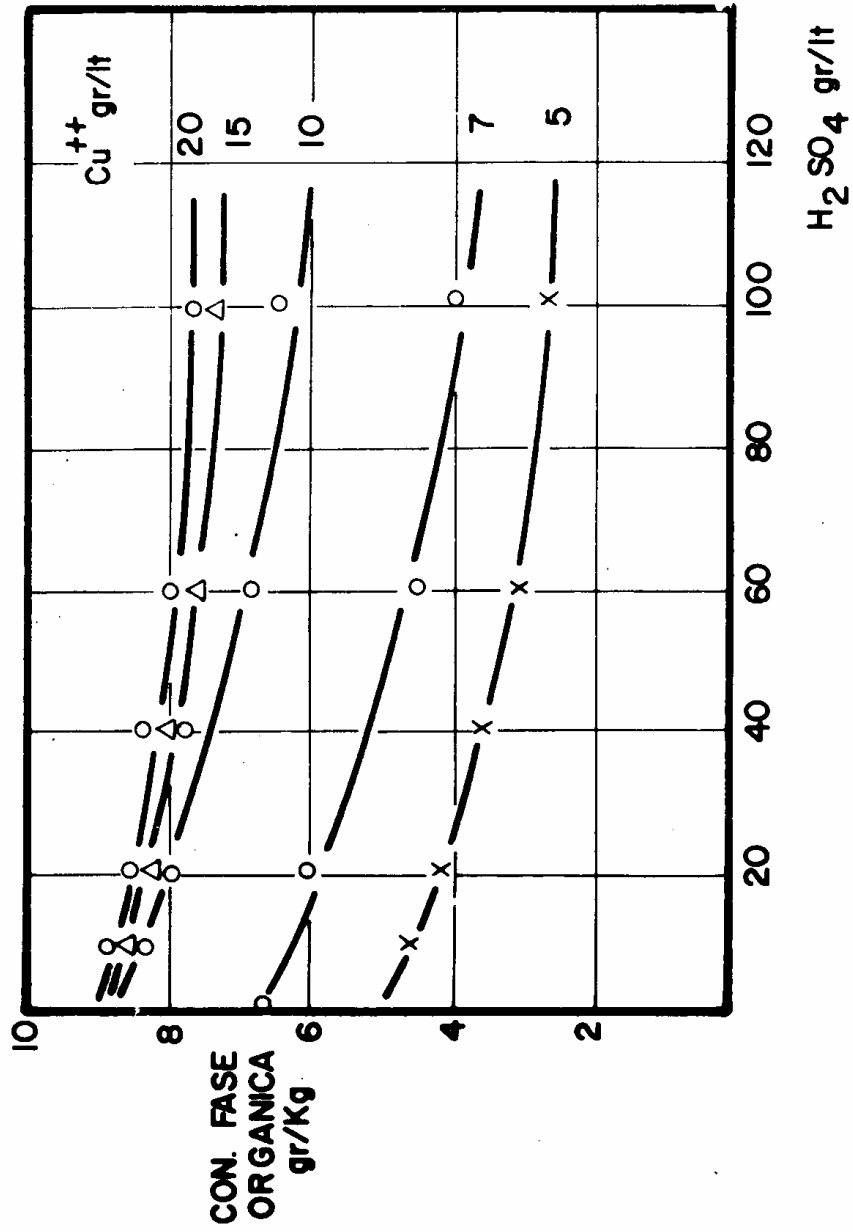


FIGURA 3. INFLUENCIA DEL ACIDO LIBRE.



cobre en la fase acuosa de 5 gr/l, el orgánico al equilibrio tiene 2.5 g/kg, la diferencia de éstos valores-transformando el acuoso a gr/kg por medio de la densidad, da la concentración de equilibrio del acuoso. Representando la concentración del acuoso en equilibrio en función de la concentración del orgánico en equilibrio, se tiene la isoterma correspondiente a la fig. 2, pero con 100 gr/l de ácido sulfúrico.

#### *Relación Orgánico Acuoso.*

En la fig. 4, se representan los resultados del estudio de la influencia de la relación entre las fases orgánicas y acuosas de 20 gr/l y relación orgánico: acuoso = 1, 2 y 3.

Considerando como capacidad máxima de intercambio del Lix 70 al 30 % en kerosene 9 gr/l, se calcula como varía la eficiencia y el porcentaje extraído sin ácido libre. (eficiencia =  $\frac{\text{g extraído}}{\text{capacidad máxima}}$ ).

O/A	1	2	3
% eficiencia	100	83,5	66.7
% extraído	45	75	90

Al pasar de O/A= 1 a O/A= 3 la eficiencia disminuye en 33% y el % extraído se duplica. Para determinar las mejores condiciones de operación se debe hacer un estudio económico. Una alta relación O/A significa mover mayores volúmenes de orgánico y por lo tanto unidades de extracción de gran volumen. Si se considera el alto costo del intercambiador y la mayor inversión requerida por las unidades mezcladoras-sedimentadoras, puede resultar más favorable emplear varias etapas de extracción en lugar de una rela-

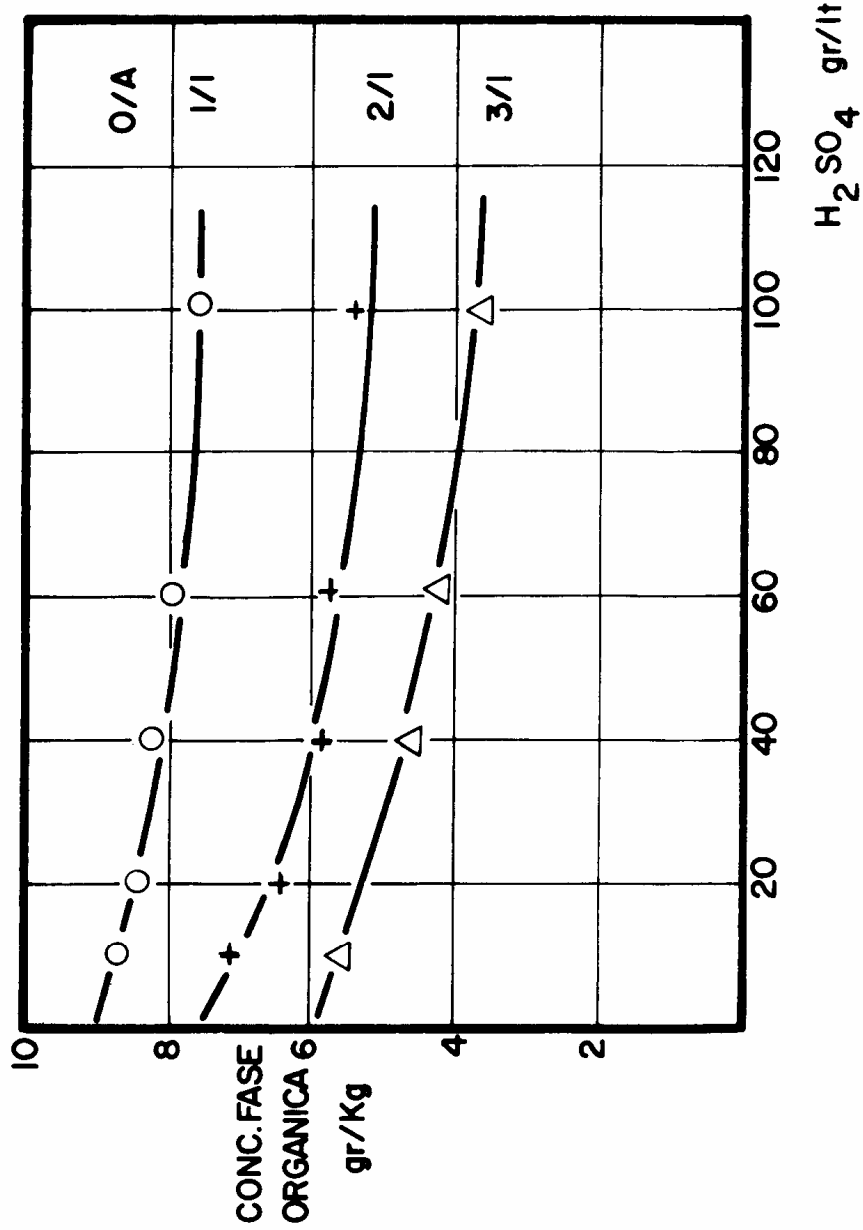


FIGURA 4. VARIACION DE LA RELACION O/A

ión o/a muy alta. Otra razón de limitación de la relación o/a es la eficiencia de mezcla requerida para que los tiempos de intercambio no sean muy largos. Todos estos razonamientos son igualmente válidos para una alta relación a/o.

#### *Influencia de temperatura.*

La fig. 5, muestra el efecto de la temperatura sobre la eficiencia del intercambiador. Para 6 gr/lit de cobre inicial en la fase acuosa y 20 gr/lit de ácido sulfúrico libre, la recuperación a 24°C es de 85 % mientras que a 40°C esta alcanza 98% se tiene un aumento de 13 %. Sobre 40°C la recuperación se estabiliza; por otra parte, se sale fuera del rango de trabajo recomendado por los fabricantes del Lix 70. De aquí se puede concluir que un aumento de temperatura favorece el proceso de intercambio líquido-líquido. En la práctica, se opera siempre a temperatura ambiente por las dificultades técnicas y económicas, que surgen para calentar grandes volúmenes de líquidos en unidades que operan con recipientes abiertos. Otro factor que se debe considerar al trabajar a temperaturas superiores a la ambiente es el aumento de la presión de vapor del kerosene y la posibilidad de ataques bacterianos y/o cultivos de hongos en la interfase líquido-líquido.

#### *Re-extracción. Equilibrio.*

##### *Isotermas.*

La fig. 6, muestra las isotermas de re-extracción con soluciones ácidas de 300 y 400 gr/l de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La concentración de la fase acuosa aumenta en forma casi proporcional con la concentración del orgánico inicial en el rango estudiado. El proceso se ve favorecido por el aumento de la concentración del ácido.

Una relación O/A = 1 no permite obtener una solución acuosa de re-extracción mayor al orgánico inicial, sin embargo, esto puede obtenerse operando con relaciones O/A mayores que 1.

Al igual que en las isotermas de extracción, las de re-extrac-

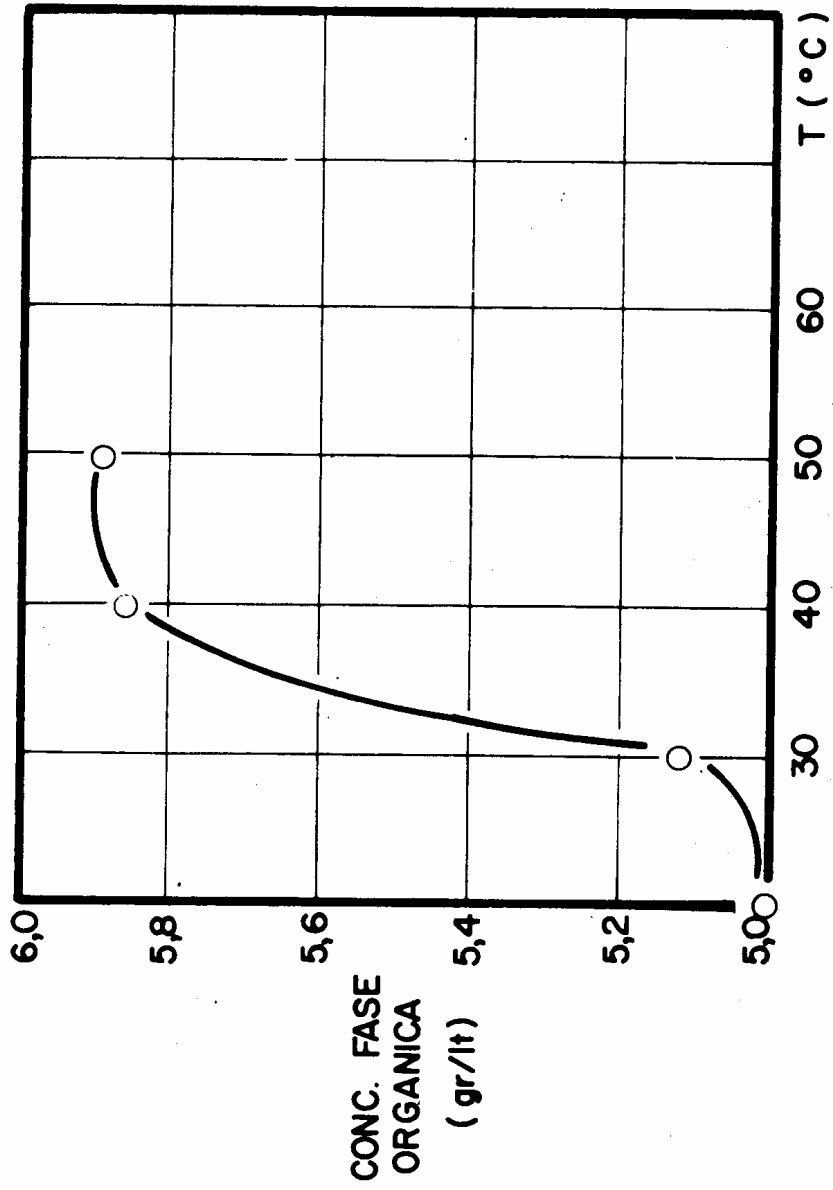


FIGURA 5 EFECTO DE LA TEMPERATURA.

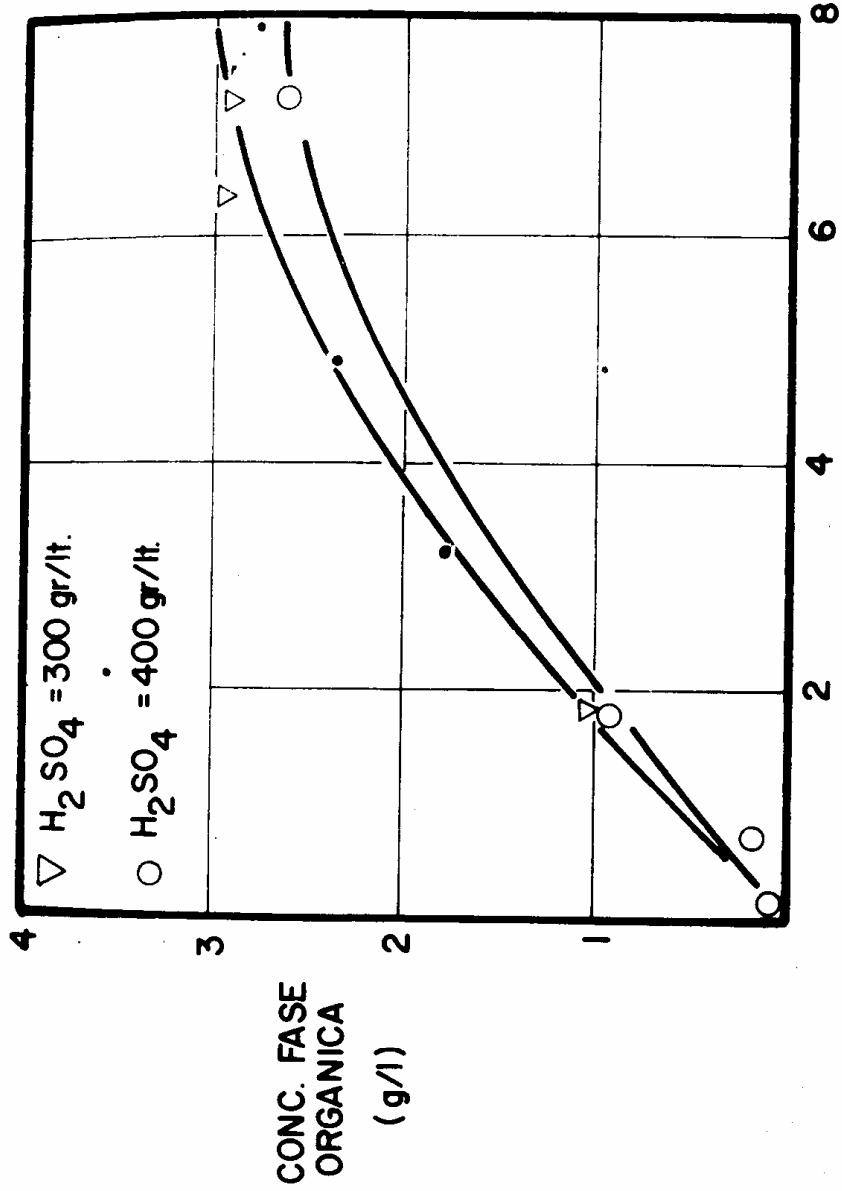


FIGURA 6. RE-EXTRACCION

ción, las de re-extracción asociadas a la línea de operación cuya pendiente está determinada por la relación de flujo de las fases, permite calcular el número de etapas para un agotamiento determinado del orgánico.

### *Influencia Acido libre.*

La fig. 7, muestra los resultados de la re-extracción de un orgánico con 9,44 gr/l de cobre, con soluciones de ácidos sulfúricos de distintas concentraciones. En la re-extracción con agua pura la eficiencia es 0 % y aumenta en forma lineal aproximadamente, con la concentración del ácido hasta llegar a 300 gr/l en que se tiene una eficiencia de 69 %; posteriormente al pasar de 300 a 400 gr/l la variación es de sólo 5 %, aparentemente la curva tiende a estabilizarse. De aquí, se puede concluir que la concentración óptima para el ácido en la re-extracción se ubica en las cercanías de los 300 gr/l.

### *Cinética.*

#### *a.— Extracción.*

La fig. 8, muestra la variación de la concentración de la fase orgánica en función del tiempo para Lix al 10 % y al 30 %, concentración inicial de cobre 11 gr/l y ácido libre 20 gr/l. Para Lix 10 % la concentración del orgánico aumenta en forma gradual para estabilizarse cerca de los 4 gr/l a los 6 minutos. Para Lix 30 % la estabilización se produce a los 8 minutos. Esta diferencia no es significativa, ella podría deberse a que la variación de las propiedades físicas de la fase orgánica con la concentración del intercambiador hagan más difícil la dispersión mutua de las fases durante la agitación. Comparando las concentraciones máximas alcanzadas por la fase orgánica se observa que, a pesar que la dilución fué de 3 a 1 la concentración pasó de 8 a 4 gr/l, solamente a la mitad. Esto parece indicar que una dilución del intercambiador favorece el desplazamiento del equilibrio de intercambio hacia el extractante.

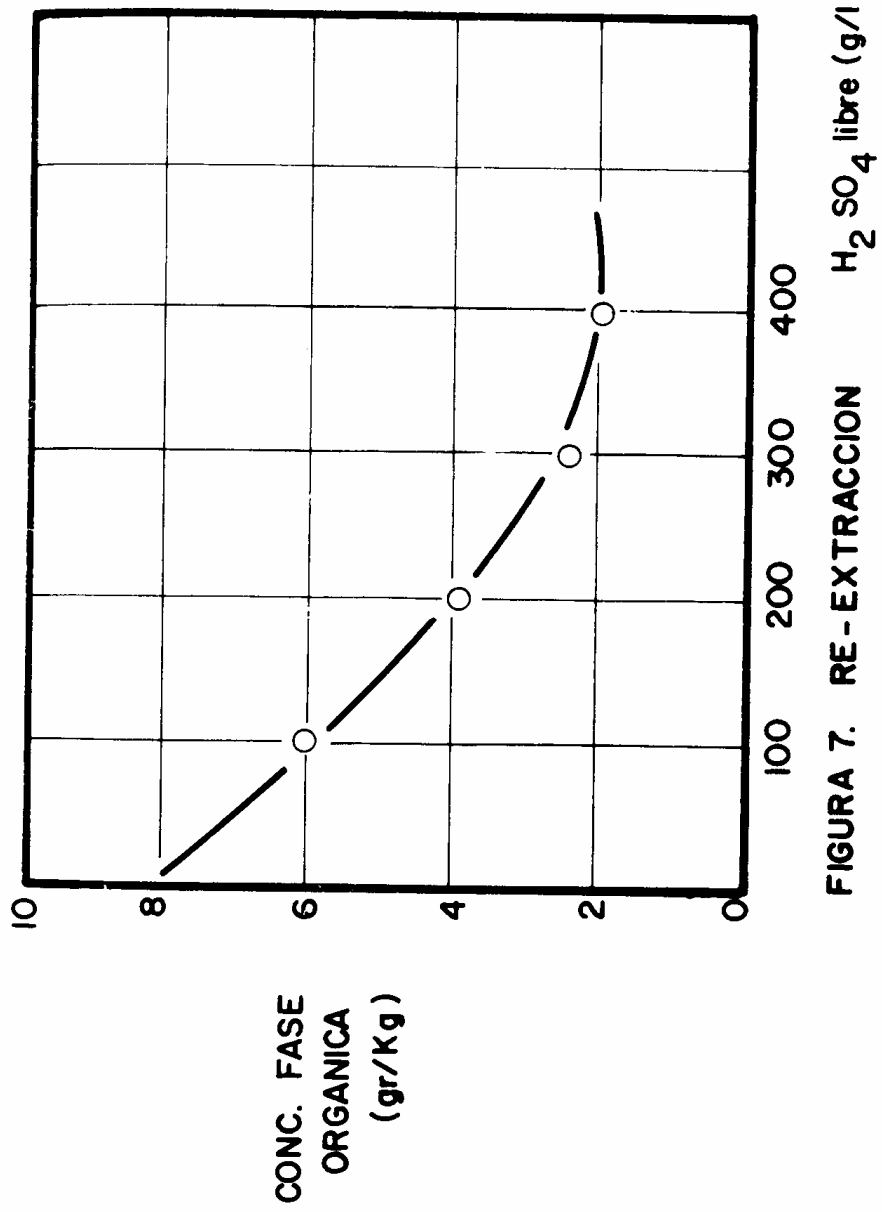


FIGURA 7. RE-EXTRACCION

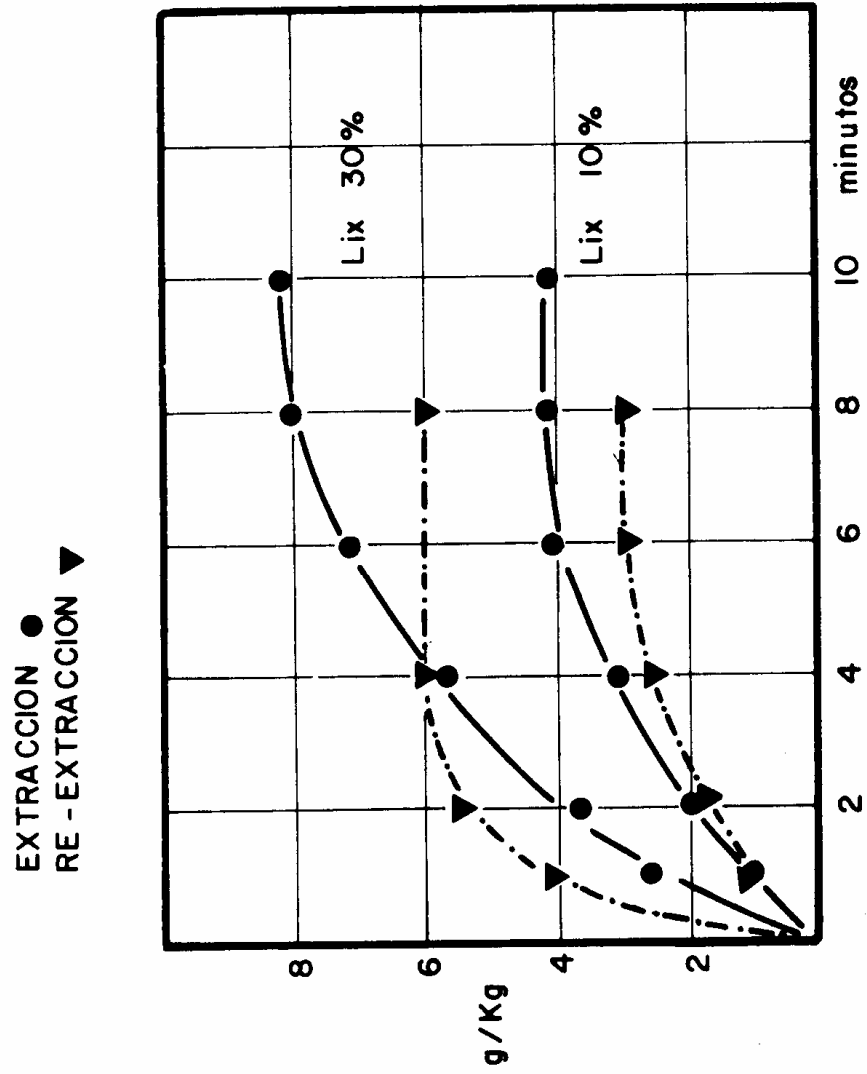


FIGURA 8. CINETICAS.



b.— *Re-extracción.*

Aquí sucede lo contrario que en la extracción, en la fig. 9, se ve que para el Lix 10% la curva se estabiliza a los 6 minutos, en tanto que para el Lix 30%, esto sucede a los 4 minutos. Es decir, la velocidad de re-extracción desde la fase orgánica concentrada es más alta que desde la fase orgánica diluída. Existe aquí también la posibilidad de que ésta diferencia puede deberse a variaciones de las propiedades superficiales del orgánico que hagan más difícil o faciliten el proceso de dispersión mutuo de las fases.

Cuando se ha alcanzado el equilibrio, para el Lix al 10%, un 90% del cobre ha pasado a la fase acuosa; para Lix al 30% solo un 75%. En las condiciones de operación la re-extracción sería facilitada por la dilución del intercambiador en el kerosene.

Estas determinaciones cinéticas confirman que el tiempo de 10 minutos tomando en las experiencias anteriores es suficiente para alcanzar el equilibrio.

*Ensayos con soluciones de lixiviación del mineral de Seboruco.*

Las figuras 9, 10, corresponden al estudio de la influencia de la concentración del ácido libre, en extracción y re-extracción cuando se opera con soluciones de lixiviación del mineral de Seboruco. La concentración del ácido fué ajustada agregando  $H_2SO_4$  a una solución que inicialmente tenía 30 gr/l. Sobre las mismas figuras se han llevado los puntos obtenidos partiendo de soluciones puras.

La coincidencia de los resultados está relacionado con la pureza de las soluciones de lixiviación, debido a la base silíceo del mineral. Si las soluciones agotadas se recirculan varias veces el nivel de impurezas puede aumentar y estas ejercen alguna influencia sobre las etapas de extracción.

De todas formas, es posible concluir que los resultados obtenidos con soluciones puras pueden ser aplicados al cálculo de una planta de extracción que opere con soluciones de lixiviación del mineral de Seboruco.

*Resumen de conclusiones.*

Los resultados experimentales obtenidos permiten trazar las isotermas de extracción para cualquier cantidad de ácido libre en la solución de cobre a extraer.

La capacidad máxima de carga de cobre del Lix 70 al 30 % en kerosene es de aproximadamente 9 gr/l.

Las isotermas de equilibrio determinadas hacen posible el cálculo de las etapas de intercambio requeridos para un agotamiento dado de la fase a extraer.

La capacidad de intercambiar cobre del Lix 70 se mantiene aún en medios fuertemente ácidos.

La relación orgánico: acuoso óptima solo puede ser determinada asociando los resultados experimentales obtenidos al costo del Lix 70, la inversión en equipos y los gastos de operación.

Un aumento de temperatura en la extracción, dentro del rango de trabajo del intercambiador, favorece el desplazamiento del equilibrio hacia el orgánico.

Los tiempos necesarios para alcanzar el equilibrio de la extracción son:

Lix 70 al 30% 8 min.

Lix 70 al 10% 6 min.

Los tiempos necesarios para alcanzar el equilibrio de re-extracción son:

Lix	70	al	30 %	4 min.
Lix	70	al	10 %	6 min.

Los resultados obtenidos con soluciones puras pueden ser aplicados al cálculo de una planta de extracción que opera con soluciones de lixiviación de Seboruco.

#### REFERENCIAS

- 1.— *“Lix 70 a mayor advance in liquid Ion Exchange Technology”* Aini, paper 71-B-82; AiMi Centennial Annual Meeting N.Y. Feb. 26 to March 4 (1970)
- 2.— Marlene González. *“Tesis”* Facultad de Ciencias, ULA 1975.
- 3.— J. Suárez. S. Miranda. E. Campos *“Lixiviación Acida de los Oxidados de Seboruco”*, Ciencia y Tecnología N°13 ULA 1976.
- 4.— Rubén Gómez. *“Tesis”*, Facultad de Ingeniería ULA 1975
- 5.— S. Miranda. M. López, J. Suárez *“Ciencia y Tecnología”* N° 13 ULA, 1976.