

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AGROINDUSTRIA

MAESTRÍA DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA

**EVALUACIÓN DE LA APLICACIÓN DE DISOLVENTES
EUTÉCTICOS PROFUNDOS BASADOS EN CLORURO DE COLINA
PARA LA LIXIVIACIÓN DE METALES (Cu, Pb, Fe y Zn)
PROVENIENTES DE UN CONCENTRADO POLIMETÁLICO**

**TESIS PREVIA A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE MAGISTER EN
METALURGIA**

CARLOS FRANCISCO ARAGÓN TOBAR
carlos.aragont@epn.edu.ec

DIRECTOR: Ing. ERNESTO HALE DE LA TORRE CHAUVÍN Ph.D.
ernesto.delatorre@epn.edu.ec

Quito, diciembre 2022

© Escuela Politécnica Nacional (2022)
Reservados todos los derechos de reproducción

DECLARACIÓN DE AUTORÍA

“Yo, Carlos Francisco Aragón Tobar, declaro bajo juramento que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

Sin perjuicio de los derechos reconocidos en el primer párrafo del artículo 114 del Código Orgánico de la Economía de los Conocimientos, Creatividad e Innovación –COESC-, cedo los derechos patrimoniales de este trabajo, a la Escuela Politécnica Nacional.”

Carlos Francisco Aragón Tobar

CI: 1719251553

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por Carlos Francisco Aragón Tobar, bajo mi supervisión.

ERNESTO HALE
DE LA TORRE
CHAUVIN

Firmado digitalmente por
ERNESTO HALE DE LA TORRE
CHAUVIN
Fecha: 2022.10.31 11:07:30
-05'00'

Ing. Ernesto Hale de la Torre Chauvín Ph.D.
DIRECTOR DE TESIS

AUSPICIO

La presente investigación contó con el auspicio financiero del proyecto PIS-20-06, que se ejecutó en el Departamento de Metalurgia Extractiva de la Facultad de Ingeniería Química y Agroindustria.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por ser la fuerza motora de mi existencia, por su infinito amor...

Han sido varias personas gracias a las cuales este trabajo puede ver finalmente la luz. Durante esta aventura que comenzó en el año 2019 y que llega a feliz término en el año 2022 he tenido la suerte y el inmenso honor de encontrarme con varias personas que me han brindado su ayuda. Lo que pueda escribir a continuación queda muy limitado al inmenso sentimiento de gratitud que me llena el corazón al momento de escribir estos párrafos.

A mi familia (Aragón Duque y Tobar Rosas) y su apoyo incondicional, en especial a mi madre Elena, a mi Padre Carlos, a mi hermana Laura y a mi sobrino Enrique. Sin su entrega diaria no habría llegado tan lejos. An meine deutsche Familie in Hamburg.

Al Doctor Ernesto de la Torre, mentor de este trabajo de investigación, amigo, colega y maestro. Gracias por la generosidad en compartir su conocimiento y experiencia de vida.

A la Doctora Alicia Guevara, directora de la maestría de Investigación en Metalurgia, colega, amiga y maestra. Gracias por seguir confiando en mí.

A la Escuela Politécnica Nacional y al Departamento de Metalurgia Extractiva por el apoyo financiando mis estudios de maestría.

A mis queridos profesores de la maestría que con gran paciencia y cariño han sabido inculcar en mí el amor a la docencia, a la investigación y a la metalurgia. A la Doctora Diana Endara, a la Doctora Eliana Manangón, a la Doctora Ximena Díaz, al Doctor Eddy Pazmiño, al Doctor Fausto Oviedo y a la Doctora Grace Llerena.

A mi muy estimada familia DEMEX (Eve Criollo, Verito Díaz, Kleverito Collantes, Betticita Escobar, Wilmerito Betún), quienes desde el primer día me han recibido con los brazos abiertos, mis amigos y colegas en esta nuestra segunda casa la Poli. Al grupo de talentosos jóvenes investigadores de la maestría en Metalurgia con quien compartí las aulas de clase y mi trabajo en el laboratorio: Angelita Quishpe, Freddy Escobar, Anita-Belén Lozada, Mauri Acosta, Vale Ibujés, Luis-Andrés Ullauri, Verónica Cascante, Katherine Moreno, Fernando Sánchez, Carlos Veloz. Gracias por las risas, los buenos momentos y las discusiones científicas que hemos tenido en las aulas del DEMEX.

A mis amig@s de siempre que con una palabra o una sonrisa supieron motivarme en esta aventura, Aga, Asher, Eva, Elena, Françoise, Julianne, Inga, Alex, Yolanda, Rawaa, Mathilde, François, Ely, Anita, Tañita, Dianita, Caro, Cris, Katty, July, Pauli, Majito, Nathy, Isaac, Nancy, Iván, Ery, Rita.

A todos aquellos que no necesito mencionar pero que al leer estas palabras se van a sentir identificados.

DEDICATORIA

A aquellos que no se cansan de trabajar diariamente por hacer del mundo un lugar mejor.

“Nuestra recompensa se encuentra en el esfuerzo y no en el resultado.

Un esfuerzo total es una victoria completa”

Mahatma Gandhi

Evaluación de la Aplicación de Disolventes Eutécticos Profundos Basados en Cloruro de Colina para la Lixiviación de Metales (Cu, Pb, Fe y Zn) Provenientes de un Concentrado Polimetálico

Aragón-Tobar, Carlos Francisco¹

¹ *Departamento de Metalurgia Extractiva, Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador*

Resumen: Los solventes eutécticos profundos (DES) se perfilan como una alternativa ambientalmente amigable que podría sustituir a solventes industriales tradicionales. Sin embargo, el uso de los DES en la lixiviación de minerales polisulfurados es limitado. En este estudio se plantea evaluar las características de estos como solventes para el beneficio de un concentrado polimetálico ecuatoriano. Se partió con la caracterización química y mineralógica de este concentrado. Posteriormente, tres DES basados en cloruro de colina (ChCl) fueron preparados: relina (urea-ChCl), etalina (etilenglicol-ChCl) y glicelina (glicerina-ChCl). Estos DES fueron caracterizados mediante termogravimetría y espectroscopía infrarroja. Luego, se realizaron ensayos de disolución con diferentes compuestos portadores de los metales estudiados (sulfatos, óxidos y sulfuros de Cu, Fe, Pb y Zn). Finalmente, se realizaron ensayos de lixiviación del concentrado. Se determinó que los minerales portadores de metales en el concentrado fueron: la calcopirita, la pirita, la anglesita y la esfalerita. Mediante el análisis termogravimétrico se demostró que los DES son estables a la temperatura del ensayo (30°C) e incluso a temperaturas más elevadas (150°C). Mediante la espectrofotometría infrarroja de los DES se corroboró la presencia de grupos funcionales de los componentes individuales puros. En cuanto a los ensayos de disolución se comprobó que la solubilidad del metal está dictada por la especie portadora, alcanzándose valores más elevados para los sulfatos, seguidos de los óxidos y finalmente los sulfuros. En el caso del concentrado se alcanzó una mayor recuperación de plomo (90%), seguida de zinc (40%), cobre (30%) y hierro (10%).

Palabras clave: solventes eutécticos profundos, lixiviación, concentrado polimetálico

Evaluation of the Application of Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride for Leaching of Metals (Cu, Pb, Fe and Zn) from a Polymetallic Concentrate

Abstract: Deep eutectic solvents (DES) are emerging as an environmentally friendly alternative that could replace traditional industrial solvents. However, the use of DES in the leaching of polysulfide minerals is limited. This study aims to evaluate the characteristics of DES as solvents for the beneficiation of an Ecuadorian polymetallic concentrate. First, the chemical and mineralogical characterization of this concentrate was performed. Subsequently, three DES based on choline chloride (ChCl) were prepared: reline (urea-ChCl), ethaline (ethylene glycol-ChCl) and glyceline (glycerin-ChCl). These DES were characterized by thermogravimetry and infrared spectroscopy. Then, dissolution tests were carried out with these DES and different metal bearing compounds (Cu, Fe, Pb and Zn sulfates, oxides, and sulfides). Finally, leaching tests of the concentrate were carried out. It was determined that the metal-bearing minerals in the concentrate were: chalcopyrite, pyrite, anglesite, and sphalerite. Thermogravimetric analysis showed that DES are stable at the test temperature (30°C) and even at higher temperatures (150°C). Using the infrared spectrophotometry of the DES, the presence of functional groups of the pure individual components was identified. Regarding the dissolution tests, it was found that the solubility of the metal is dictated by the bearing species, reaching higher values for sulfates, followed by oxides and finally sulfides. In the case of concentrate, a higher recovery of lead (90%) was achieved, followed by zinc (40%), copper (30%) and iron (10%).

Keywords: deep eutectic solvents, leaching, polymetallic concentrate

1. INTRODUCCIÓN

El uso de disolventes respetuosos con el medio ambiente, seguros, no tóxicos y baratos se perfila como uno de los desafíos más importantes que la química verde impone a la industria metalúrgica (Zante & Boltoeva, 2020). De hecho, los procesos hidrometalúrgicos emplean grandes cantidades de ácidos o bases fuertes e incluso sustancias tóxicas como el cianuro. Es entonces que aparecen los líquidos iónicos de solvente eutéctico profundo (DES), los cuales prometen un enfoque respetuoso con el medio ambiente en el procesamiento de minerales, en particular de aquellos difíciles de tratar o que consumen mucha energía (Jenkin et al., 2016).

1.1. Tratamiento hidrometalúrgico convencional de minerales sulfurados

Los sulfuros representados por minerales como la pirita (FeS_2), la calcopirita (CuFeS_2), la esfalerita (ZnS) y la galena (PbS) son fuentes principales para la recuperación hidrometalúrgica de metales preciosos como el oro (Suratman, 2017) y la plata (Bae et al., 2020), o de metales base como el cobre (Cháidez et al., 2019; Hernández et al., 2018) el plomo (Anugrah et al., 2017; Olanipekun, 2000), el zinc (Picazo-Rodríguez et al., 2020), e incluso el cobalto (Kobayashi et al., 2018) o el uranio (Pastukhov et al., 2017).

Si se emplea la vía hidrometalúrgica, la recuperación de los metales provenientes de sulfuros involucra el uso de diferentes solventes en el proceso de lixiviación (Habashi, 1997). La lixiviación utiliza soluciones a partir de sustancias como H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , NH_3 , FeCl_3 y CN^- . Estas soluciones son capaces de solubilizar el metal de interés presente en el mineral portador y llevarlo hacia la fase líquida (Hunt et al., 2013). Por ejemplo, la lixiviación de cobre a partir de minerales de óxido de cobre se logra mediante el uso de ácido sulfúrico acuoso. Los óxidos metálicos son lixiviados directamente por la solución de lixiviación, mientras que los sulfuros metálicos necesitan un agente oxidante para aumentar la solubilidad de los sulfuros en la solución de lixiviación (Habashi, 1997). La lixiviación de sulfuro de cobre depende en gran medida de las condiciones redox del sistema y la adición de agentes oxidantes. En algunos casos, las condiciones de temperatura y presión son necesarias para favorecer el proceso. Los agentes oxidantes más utilizados son el oxígeno, iones férricos (Fe^{3+}), ácido nítrico (HNO_3), ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) e iones cúpricos (Cu^{2+}) (Neira et al., 2021). Otro ejemplo de lixiviación es el uso de cianuro de sodio (NaCN) con oxígeno para lixiviar minerales de oro (Mardsen & House, 2009).

Los minerales de sulfuro requieren con frecuencia grandes volúmenes de ácidos o bases fuertes para solubilizarlos (Habashi, 1997). Los minerales de sulfuro son poco solubles en solventes ordinarios debido a la fuerte unión del azufre con estos metales. Se ha visto que el procesamiento de estos minerales requiere oxidación antes de la extracción del metal, lo cual puede ser complejo y generar problemas ambientales (Carrillo Pedroza et al., 2012).

La etapa de lixiviación es claramente perjudicial desde el punto de vista ambiental, de hecho, el uso de los ácidos

minerales como el HCl tienen una gran contribución al análisis del ciclo de vida de los procesos de reciclaje de desechos electrónicos vía hidrometalúrgica (Li et al., 2019). Así también, se ha estimado que el uso de ácido nítrico en la etapa de lixiviación durante el reciclaje de residuos electrónicos contribuye entre el 40% y el 80% al impacto del proceso (Iannicelli-Zubiani et al., 2017). Por lo tanto, la sustitución de estos ácidos minerales por solventes alternativos menos tóxicos, como los líquidos iónicos, es un aspecto clave para reducir los impactos ambientales de los procesos hidrometalúrgicos (Zante & Boltoeva, 2020).

1.2. Líquidos iónicos (IL)

Los líquidos iónicos (IL) son sales con bajo punto de fusión, menor a 100°C . Están compuestos por una parte aniónica y otra catiónica y debido a su gran estabilidad térmica y química se pueden emplear en procesos a altas temperaturas hasta de 300°C (Castillo Borja, 2015). Los IL no deben ser confundidos con las sales fundidas de altos puntos de fusión (NaCl , KCl , LiCl , LiF , NaBr etc), las cuales son altamente viscosas y corrosivas a las altas temperaturas (500 - 1000°C) a las cuales están en fase líquida (Seddon, 1997).

En los IL, una gran parte de los cationes tienen naturaleza aromática con átomos de nitrógeno en el anillo o heterociclos nitrogenados; mientras que los aniones suelen estar constituidos por diferentes elementos químicos como Cl , P , F , Br entre otros (Castillo Borja, 2015). Algunos de los cationes más estudiados son los cationes de tetraalquilamonio, tetraalquilfosfonio, N-N dialquilimidazolio y N-alquilpiridina, mientras que en el caso de los aniones, entre los más usados se encuentran: hexafluorofosfato, tetrafluoroborato, bistriflimida y trifluoroacetato (Binnemans & Jones, 2017; Díaz Alvarez et al., 2012; Wasserscheid & Welton, 2008).

Algunos materiales que ahora se reconocerían como líquidos iónicos ya se habían observado desde mediados del siglo XIX (Wilkes, 2002). Sin embargo, el uso de IL en el procesamiento de minerales se ha venido documentado en la literatura únicamente desde hace un poco más de veinte años (Oldham et al., 2002). Un área de especial interés ha sido el uso de los IL como fases hidrofóbicas para la extracción líquido-líquido de metales a partir de soluciones acuosas. Se han estudiado una enorme variedad tanto de IL, como de metales, existiendo una gran cantidad de literatura al respecto (Janssen et al., 2015).

Los IL también han sido utilizados como agentes lixiviantes. Se puede mencionar el estudio de Whitehead et al., (2004) en el cual se reporta por primera vez la recuperación de oro ($\geq 85\%$) y plata ($\geq 60\%$) en un líquido iónico a partir de un mineral que contenía calcopirita, pirita, pirrotita y esfalerita. Se empleó un IL de sulfato de hidrógeno de 1-butil-3-metilimidazolio ($\text{bmim}+\text{HSO}_4^-$), con oxidante de sulfato de hierro (III) y se añadió tiourea. Así también, el IL de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio ($[\text{Bmim}]\text{BF}_4$) como solvente y $\text{Fe}(\text{BF}_4)_3$ como oxidante se usaron para la lixiviación de calcopirita, alcanzándose un 90% de recuperación de cobre, tal como se presenta en el estudio de McCluskey et al. (2002). Otros estudios más recientes acerca del uso de los IL en la hidrometalurgia se pueden encontrar para los metales no

ferrosos (Tian et al., 2010), procesamiento de tierras raras y metales del grupo del platino (Park et al., 2014), residuos electrónicos (Wstawski et al., 2021)

Sin embargo, la toxicidad y el costo de muchos líquidos iónicos los excluye de aplicaciones a gran escala, como el procesamiento de minerales, aunque se ha demostrado que son útiles para la extracción bifásica de soluciones acuosas (Cvijetko Bubalo et al., 2017; Flieger & Flieger, 2020).

1.3. Solventes eutécticos profundos (DES)

Los solventes eutécticos profundos (DES) son una cierta clase de IL que presentan composiciones binarias, en las que cada uno de los dos componentes tiene un punto de fusión por encima del punto de fusión del DES formado (Marcus, 2019).

Un modo general para la formulación de un solvente eutéctico profundo es tener en uno de los componentes de la mezcla binaria un aceptor de enlaces de hidrógeno (HBA), por ejemplo, un componente iónico con un anión como cloruro, y el otro un donador de enlaces de hidrógeno (HBD), como una amida, un alcohol o un ácido carboxílico. El solvente eutéctico profundo mantiene las identidades de los componentes que interactúan a través de enlaces de hidrógeno y no se forma ningún compuesto covalente entre ellos. La proporción óptima del aceptor de enlaces de hidrógeno y el donante de enlaces de hidrógeno que forma el eutéctico depende de las capacidades mutuas de enlace de hidrógeno de los componentes (Marcus, 2019).

El primer solvente eutéctico profundo (DES) fue sugerido por Abbott et al., (2003), siendo la combinación eutéctica de cloruro de colina y urea. Este solvente eutéctico profundo se conoce con el nombre de “relina”. La relina se prepara al mezclar los dos componentes sólidos en la proporción molar apropiada, 1 mol de cloruro de colina por cada 2 moles de urea. Esta mezcla es calentada mientras se agita a 80 °C, hasta que se forma un líquido transparente homogéneo que corresponde al solvente eutéctico profundo. El DES así formado se deja enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente (~15°C); temperatura en la cual permanece en estado líquido (Marcus, 2019).

El aceptor de enlaces hidrógeno (HBA) en la relina es el cloruro de colina (ChCl). El cloruro de colina o cloruro de 2-hidroxietil N, N, N-trimetilamonio ($\text{HOC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Cl}^-$) es un producto que se emplea como aditivo para la alimentación de aves de corral. Este aditivo conocido también bajo el nombre de vitamina B4 promueve el crecimiento del ganado y de las aves de corral ya que la colina se requiere como constituyente de los fosfolípidos necesarios para la maduración normal de la matriz cartilaginosa del hueso en estos animales (Chaudhari et al., 2017). Esta sustancia es un sólido cristalino blanco y una masa molar de 139,62 g mol⁻¹. El cloruro de colina tiene un punto de fusión de 302 °C, pero se descompone al fundirse. Es muy hidrófilo y es altamente soluble en agua alcanzando una solubilidad de 650 g L⁻¹ a temperatura ambiente. Este material es combustible pero no es fácilmente inflamable (Marcus, 2019).

El donador de enlaces hidrógeno (HBD) de la relina es la urea. La urea ($\text{O}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$) se produce en masa como fertilizante nitrogenado. Es un sólido cristalino blanco, tiene una masa molar de 60,06 g mol⁻¹ y tiene un punto de fusión de 132,7°C. Es moderadamente hidrófilo y es muy soluble en agua alcanzando una solubilidad de 1080 g L⁻¹ a 20 °C. La urea irrita la piel y es peligrosa en caso de ingestión e inhalación. La urea no es inflamable, pero puede ser combustible a altas temperaturas (Marcus, 2019).

La formación de un DES resulta de una interacción entre el donador de enlaces de hidrógeno (HBD) y los haluros del amonio cuaternario (Smith et al., 2014). En el caso de la relina, al mezclar una sal de amonio cuaternario (HBA) como el cloruro de colina (ChCl) (Temperatura de fusión= 301 °C) con un HBD como urea, (Temperatura de fusión = 133 °C), da como resultado un líquido eutéctico con un punto de fusión de 12 °C (Abbott et al., 2003). La disminución en los puntos de fusión de DES resulta de una reducción tanto en la energía reticular como en la densidad de carga de esas sustancias durante su formación. Esto se muestra esquemáticamente en la Figura 1 a continuación, que ilustra el diagrama de fase de la mayoría de los DES estudiados (Al-Bassam, 2018).

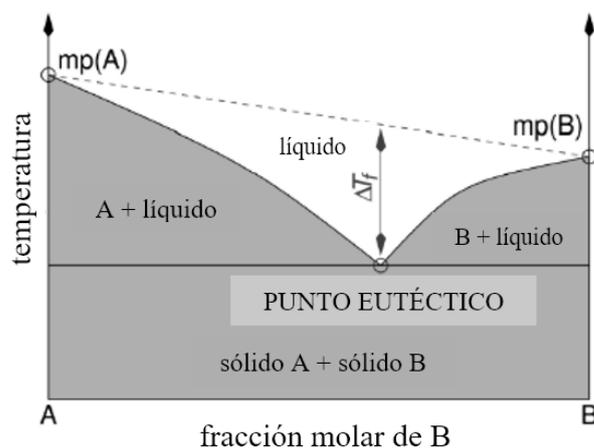


Figura 1. Representación esquemática de un punto eutéctico en un diagrama de fase de dos componentes
Tomado de Al-Bassam (2018)

Sin embargo, el cloruro de colina, como aceptor de enlaces hidrógeno (HBA), puede ser sustituido por otras sales de amonio cuaternario similares, las cuales también forman solventes eutécticos profundos con la urea (Abbott et al., 2003; García et al., 2015). Así se tiene que la mezcla eutéctica formada por la urea y el cloruro de 2-hidroxietil-etil-N,N-dimetilamina tiene una temperatura de fusión de -38 °C, mientras que el eutéctico entre la urea y la 2-hidroxietil-bencil-N,N-dimetilamina tiene temperatura de fusión de -33 °C (Abbott et al., 2003).

Así también, algunas amidas además de la urea pueden actuar como donadores de enlace hidrógeno (HBD) y producir un DES con el cloruro de colina. De entre estas amidas, se tiene la trifluoroacetamida ($\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$) con la que se puede preparar un DES en una relación molar de cloruro de colina:amida de 2:5 (temperatura de fusión de -43,6°C) (Gilman & Jones, 1943; Shahbaz et al., 2011). Se han probado también otras amidas, pero estas no producen solventes

eutécticos profundos, presentando puntos de fusión por encima de la temperatura ambiente. Se pueden nombrar los siguientes eutécticos del cloruro de colina con 1-metil-urea (temperatura de fusión de 29°C), con 1,2-dimetil-urea (temperatura de fusión de 70°C), con 1,1-dimetil-urea (temperatura de fusión de 149°C), con acetamida (temperatura de fusión de 80 °C), con benzamida (temperatura de fusión de 129°C) y con tiourea (temperatura de fusión de 175°C) (Abbott et al., 2003; Marcus, 2019).

El cloruro de colina también puede formar DES con otras sustancias. Así se tienen los DES formados por el cloruro de colina (HBA) con los ácidos carboxílicos los cuales actúan como donadores del enlace hidrógeno (HBD). En esta categoría se puede mencionar al DES formado por 2 moles de ChCl con 1 mol de ácido fenilpropanoico ($C_6H_5C_2H_4CO_2H$), cuya temperatura de fusión alcanza los 20°C. También se puede mencionar el DES conocido como “malina” formado por 1 mol de ChCl con 1 mol de ácido malónico $CH_2(CO_2H)_2$ cuya temperatura de fusión es de 10 °C. Entre otros ácidos carboxílicos que producen eutécticos con el cloruro de colina se encuentran: el ácido fenilacético, (temperatura de fusión del eutéctico: 25 °C), el ácido oxálico (temperatura de fusión del eutéctico: 34 °C), el ácido succínico, (temperatura de fusión del eutéctico: 71 °C) y el ácido cítrico (temperatura de fusión del eutéctico: 69 °C) (Abbott et al., 2004).

Otro grupo de compuestos que también se ha utilizado como donadores de enlace hidrógeno (HBD) para la producción de DES basados en el ChCl son los polioles. De entre estos, se puede destacar el etilenglicol (1,2-etanodiol, HOC_2H_4OH), que se utiliza en la formación del DES conocido como “etalina”. La etalina se obtiene de la mezcla del ChCl con el etilenglicol en una proporción molar de 1:2, respectivamente. De esta manera, se obtiene un DES cuyo punto de fusión es de -66°C. Otro poliol que también se puede emplear para la obtención de un DES es la glicerina (glicerol, 1,2,3-propanotriol, $HOCH_2CH(OH)-CH_2OH$). El DES que se obtiene al mezclar 1 mol de ChCl por cada 2 moles de glicerina es conocido como “Glicelina” (Abbott et al., 2004; Espino et al., 2016). Azúcares, como la d-fructosa y la d-glucosa, también forman disolventes eutécticos profundos con cloruro de colina en proporciones molares de 1:2, obteniéndose DES con temperaturas de fusión de 10 y 15 °C, respectivamente (García et al., 2015).

Finalmente, otro tipo de donadores de enlaces de hidrógeno para DES basados en el ChCl son los fenoles. Se han preparado DES en una relación molar de 1:3 usando: fenol (temperatura de fusión del DES: -20.1°C); o-cresol (2-metilfenol, temperatura de fusión del DES: -23,8°C) o también 2,3-xilenol (2,3-dimetilfenol temperatura de fusión del DES: -17,7 °C) (García et al., 2015; Guo et al., 2013). Sin embargo, una limitante en el uso de los fenoles para la producción de DES radica en su toxicidad (Marcus, 2019).

1.4. Propiedades físicas y químicas de los solventes eutécticos profundos (DES)

Según ha sido mencionado por Marcus (2019), la aplicación práctica de los solventes eutécticos profundos viene

necesariamente acompañada de una correcta caracterización de los mismos. La caracterización de los solventes eutécticos profundos involucra el uso de los diagramas de fase y la determinación de ciertas propiedades (termodinámicas, volumétricas, de transporte, electroquímicas, ópticas, espectroscópicas y químicas). Además, el conocimiento de la toxicidad y el comportamiento ecológico son puntos importantes en la selección de un determinado DES para aplicaciones prácticas. Por tal motivo, en esta sección se presentan las propiedades más relevantes que deben tenerse en consideración para el trabajo con DES.

1.4.1. Diagramas de fase sólido-líquido

Los diagramas de fase sólido-líquido para sistemas binarios presentan las temperaturas a las cuales los estados sólidos cristalinos de agregación de una mezcla de sustancias están en equilibrio con los estados líquidos. En otras palabras, los diagramas de fase presentan los puntos de fusión/congelación de la mezcla en función de la composición de esta. En el caso de una mezcla binaria puede ocurrir un eutéctico, es decir, una composición que tiene un punto de fusión más bajo que cualquier otra composición, incluidos los componentes puros (Marcus, 2019). En esta sección se hace una recopilación de los diagramas de fase para los tres solventes eutécticos derivados del cloruro de colina (relina, etalina y glicelina) que se van a utilizar en este estudio.

En la figura 2 se muestra el diagrama de fase de la relina (cloruro de colina 1: 2 y urea) según ha sido presentado originalmente por Abbott et al., (2003). La temperatura eutéctica para la mezcla eutéctica 1:2 ha sido reportada por varios autores presentando valores de 12°C (Abbott et al., 2003), 12,70 °C (Chemat et al., 2016) o 17,1 °C (Morrison et al., 2009).

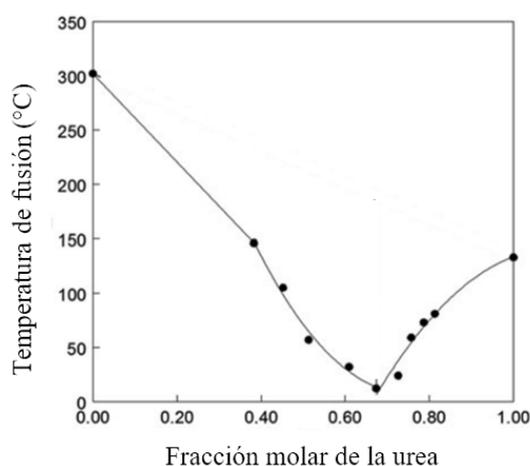


Figura 2. Diagrama de fase sólido-líquido del sistema binario cloruro de colina/urea
Tomado de Marcus (2019)

Para otros DES, no se han informado diagramas de fase sólido-líquido completos, sino solo los puntos de fusión de ciertas proporciones. Para la “etalina” (mezcla de cloruro de colina y etilenglicol-EG), se han recolectado puntos de fusión para tres composiciones: $X_{EG} = 0,636$ con $T_{fusión} = -33,3$ °C, $X_{EG} = 0,667$ con $T_{fusión} = -6,0$ °C y $X_{EG} = 0,714$ con $T_{fusión} = 4,2$ °C.

De manera similar, para la glicelina (mezcla de cloruro de colina y el glicerol-Gl) los puntos de fusión están en $X_{GL} = 0,500$ con $T_{fusión} = 8\text{ }^{\circ}\text{C}$, $X_{GL} = 0,667$ con $T_{fusión} = -36,2$ y $X_{GL} = 0,750$ con $T_{fusión} = -32,7$ (Shahbaz et al., 2011).

1.4.2. Propiedades físicas relevantes en el contexto de este estudio de los solventes eutécticos profundos (DES)

Entre las propiedades volumétricas se puede resaltar la densidad. Valores de densidad a 25°C para los DES estudiados se encuentran entre $1,1974$ y $1,1981\text{ g cm}^{-3}$ para la relina (Leron & Li, 2012; Shekaari et al., 2017; Yadav & Pandey, 2014); entre $1,1141$ y $1,1182\text{ g cm}^{-3}$ para la etalina (Marcus, 2018; Mjalli et al., 2014; Yadav et al., 2014, 2015) y entre $1,1913$ y $1,2070\text{ g cm}^{-3}$ para la glicelina (Jibril et al., 2014; Mjalli et al., 2014; Yadav et al., 2014). Entre las propiedades de transporte se puede nombrar la viscosidad. Valores de viscosidad a 25°C para la relina están entre 748 y 1571 mPa s (Chemat et al., 2016; Xie et al., 2014; Yadav et al., 2014), para la etalina entre 40 y $44,4\text{ mPa s}$ (Hagbakhsh et al., 2018; Harifi-Mood & Buchner, 2017) y entre 302 y 329 mPa s para la glicelina (Alomar et al., 2016; Yadav et al., 2014).

En cuanto a la conductividad eléctrica específica se reportan: para la relina valores de $0,199\text{ mS cm}^{-1}$ a 40°C (Abbott, Capper, & Gray, 2006) y de $2,31\text{ mS cm}^{-1}$ a 30°C (Bahadori et al., 2013); para la etalina valores de $7,61\text{ mS cm}^{-1}$ a 20°C (Abbott et al., 2007) $7,33\text{ mS cm}^{-1}$ a 25°C (Bagh et al., 2013); y para la glicelina valores de 329 mS cm^{-1} a 25°C (Yadav et al., 2014) y 302 mS cm^{-1} a 25°C (Alomar et al., 2016).

Los valores de índice de refracción n_D para la mayoría de los solventes eutécticos profundos están entre $1,46$ y $1,51$, observándose valores mayores para los solventes eutécticos profundos que involucran grupos fenilo en cualquiera de los componentes (Marcus, 2019).

Valores de otras propiedades como: capacidad calorífica, tensión superficial, compresibilidad, conductividad térmica, permitividad dieléctrica, susceptibilidad magnética, solubilidad de gases, propiedades electroquímicas, y coeficientes de auto difusión han sido también determinadas para los tres DES estudiados. Los valores de estas propiedades pueden encontrarse en la revisión de Marcus (2019) junto con las referencias contenidas en ese estudio, y no se las ha incluido en este apartado ya que se encuentran fuera del alcance de este trabajo.

1.4.4. Propiedades químicas de los solventes eutécticos profundos (DES)

1.4.4.1. Estructura del líquido

Un DES se encuentra formado por un donador de enlace hidrógeno (e.g. urea, etilenglicol o glicerol) y de una sal cuaternaria de amonio (e.g. cloruro de colina) en una proporción definida. Para ilustrar las interacciones que forman el DES y que se establecen entre el donador de enlace hidrógeno y los iones de la sal (catión colina y anión cloruro), se pueden aplicar simulaciones de dinámica molecular para

representar las mezclas de estos componentes (Perkins et al., 2013).

En el caso de la relina, tomando como punto de partida el estudio de Sun et al., (2013), se ha llegado a conocer que durante la formación de este DES para acomodar las moléculas de urea, la mayoría de los aniones de cloruro se colocan cerca de los átomos de hidrógeno asociados con los átomos de oxígeno de los cationes. De esta manera, la distribución de los otros cationes alrededor del catión dado se va haciendo más desordenada y los otros cationes se alejan. Esta tendencia provoca la alteración de la estructura ordenada de largo alcance del cloruro de colina para la producción del DES (ver figura 3). Gracias a esta interpretación se ha llegado a justificar el bajo punto de fusión de la mezcla eutéctica líquida formada, dado que las interacciones catión-anión, catión-urea y anión-urea reportadas son solo modestas en comparación con las interacciones que presentan los componentes puros sólidos (Perkins et al., 2013; Sun et al., 2013).

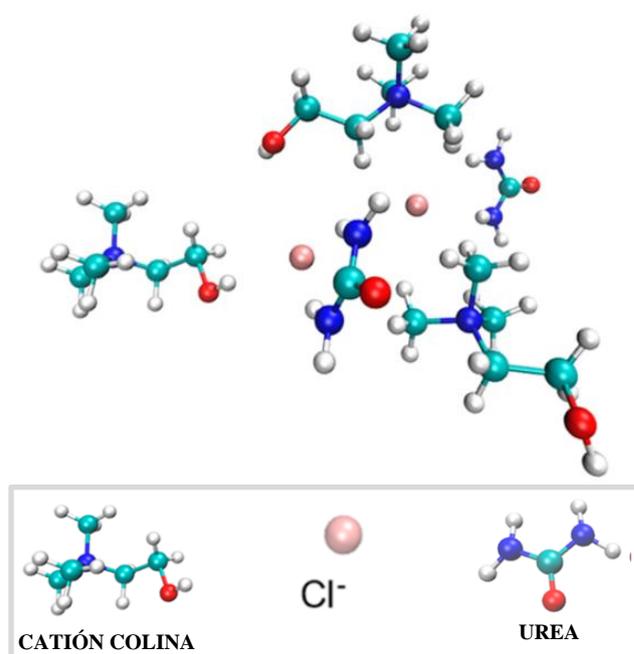


Figura 3. Estructura propuesta para la relina. Los átomos de hidrógeno están en blanco, los átomos de carbono en celeste, los átomos de nitrógeno en azul, el cloro en rosa y los átomos de oxígeno en rojo. Los componentes del DES se observan en el cuadro de la parte baja de la figura
Tomado de Perkins et al. (2013)

Para los otros dos DES que se analizan en este estudio (etalina y glicelina) se toma como referencia el trabajo de Perkins et al., (2014) que utiliza el mismo enfoque empleando simulación dinámica molecular para ilustrar las interacciones entre los componentes de los DES. Para las dos mezclas eutécticas que usan polioles (etalina y glicelina) la mayor fracción de interacciones de enlaces de hidrógeno ocurre entre el donador del enlace hidrógeno (etilenglicol o glicerina) y el anión Cl^- . Esto contrasta con el caso de la relina en donde también se pueden observar una gran cantidad de interacciones urea-urea, porque el átomo de oxígeno en la urea también actúa como un aceptor de enlaces de hidrógeno relativamente fuerte. Tanto la glicerina como el etilenglicol tienen tendencias similares para los diferentes tipos de enlaces de hidrógeno (es decir, ambos

sistemas tienen la mayor contribución de las interacciones HBD-anión). La principal diferencia es una mayor contribución de los enlaces de hidrógeno HBD-HBD en la glicelina que en la etalina, debido al grupo funcional OH adicional presente en el glicerol (Perkins et al., 2014).

1.4.4.2. Otras propiedades químicas de los DES

El pH puede servir para determinar la medida de acidez de los DES. Este parámetro se puede medir mediante el uso de sondas de pH e instrumentos calibrados con soluciones tampón acuosas. Sin embargo, este tipo de medición solamente arrojaría valores de "pH aparente" a los que no se les puede asignar significados físicos más allá de sus valores empíricos dado que los DES no son soluciones acuosas (Marcus, 2019). Se han reportado valores de pH aparente de 10,22 para la relina y de 7,63 para la etalina (Mjalli & Jabbar, 2014).

Respecto a la hidrofobicidad, los solventes eutécticos profundos, al ser iónicos son generalmente altamente hidrofílicos y miscibles con agua (Marcus, 2019). Sin embargo, se cuenta también con el desarrollo de DES hidrofóbicos. Así por ejemplo, se han obtenido DES hidrofóbicos a partir de mezclas de ciertas sales de amonio cuaternario (HBA) con ácido decanoico (HBO) en proporciones molares de 2:1 (Van Osch et al., 2015).

La solubilidad de los DES en agua es elevada y según ha sido mencionado en el estudio de Nolasco et al., (2022), es importante conocer este tipo de interacción DES-agua ya que la adición de agua promueve cambios estructurales en los DES a nivel microscópico. Se han podido así diferenciar tres niveles de interacción DES-agua de acuerdo al contenido de agua (bajo contenido de agua, contenido de agua medio y alto contenido de agua) (Gabriele et al., 2019; Hammond et al., 2017; Ma et al., 2018; Shah & Mjalli, 2014). En el estudio de Ma et al., (2018) se afirma que cantidades de agua tan pequeñas como aquellas comprendidas entre 0-15% w/w, llegan a cambiar las estructuras tridimensionales de los componentes puros de un DES. A medida que el contenido de agua sigue aumentando hasta aproximadamente un 50 % (w/w), las interacciones entre los dos componentes del DES se van debilitando progresivamente, aunque las estructuras supramoleculares se mantienen hasta cierto grado (Gabriele et al., 2019). Por sobre esta proporción, la adición de agua conduce a la desaparición progresiva de las interacciones entre los componentes del DES hasta que la mezcla se convierte en una solución acuosa. De hecho, se ha propuesto que el paso del sistema agua-en-DES a un sistema DES-en-agua se produce con un determinado nivel de hidratación de acuerdo al DES estudiado (El Achkar et al., 2021). Así en el estudio de Celebi et al., (2019) se afirma que para una fracción de masa de agua del 40%, la mayoría de los enlaces de hidrógeno presentes entre los compuestos de relina y etalina se rompen y los DES se disuelven completamente en agua.

1.4.5. Toxicidad y biodegradabilidad de los DES

Una de las ventajas del uso de los DES como solventes "verdes" radica en su baja toxicidad en comparación con los solventes orgánicos comunes y con otros líquidos iónicos

(Marcus, 2019). Sin embargo, algunos estudios han determinado que ciertos DES, por ejemplo aquellos basados en fosfonio como HBA, tienen una toxicidad no despreciable (Hayyan et al., 2013). Esto puede tener un efecto nocivo cuando se consideran para usos industriales a gran escala, pero cualquier toxicidad existente puede ser beneficiosa en usos antisépticos y terapéuticos (Hayyan, et al., 2015; Mbous et al., 2017). Adicionalmente, es necesario mencionar que la toxicidad individual de los componentes iniciales no puede utilizarse como factor predictivo de la ecotoxicidad de un DES (Lomba et al., 2021).

Referente a la toxicidad de los DES que se presentan en este estudio (relina, etalina, glicelina), se ha encontrado que estos DES no son tóxicos para cuatro tipos de bacterias (tanto grampositivas como gramnegativas). Por otro lado, su citotoxicidad para las artemias, un artrópodo acuático primitivo que se encuentra en lagos, es mucho mayor que la de los componentes individuales de los DES (Hayyan et al., 2013). Estudios más detallados sobre la toxicidad de los DES en otros organismos se pueden encontrar en Lomba et al., (2021).

Si se analiza la biodegradabilidad, en el estudio de Lapeña et al., (2020) se determinó que los tres DES puros (relina, etalina, glicelina) presentan una biodegradabilidad elevada (>60%). Sin embargo, también se pudo observar que el contenido de agua modificó el comportamiento de biodegradación. En el caso de la relina, las mezclas de relina-agua alcanzaron valores más elevados de biodegradación en comparación con la relina pura; mientras que en el caso de las mezclas glicelina-agua y etalina-agua se reportó una disminución en el porcentaje de degradación respecto a los DES puros.

1.5. Aplicaciones de los DES para la extracción de metales

Desde su aparición en 2003, los disolventes eutécticos profundos han encontrado aplicaciones en numerosos campos donde sus propiedades como disolventes han permitido la disolución de una gran variedad de solutos (Marcus, 2019). Según ha sido categorizado por Marcus (2019), las aplicaciones de los DES pueden caer dentro de una las siguientes categorías: como medios de reacción en síntesis orgánica e inorgánica; como solvente en el procesamiento de biomasa y biodiésel; como electrolito en la electrodeposición y electropulido de metales; en preparación de metales y aleaciones nanoestructuradas.

El uso de DES como agentes lixiviantes para la recuperación de metales se encuentra ampliamente documentado en la literatura. Se pueden destacar los siguiente estudios, como el de Abbott et al. (2004) en el cual se disolvieron óxidos metálicos (CuO, Fe₃O₄, ZnO) en DES formados por cloruro de colina y ácidos carboxílicos (ácido malónico, ácido oxálico y ácido fenilpropiónico). Otros óxidos (TiO₂, V₂O₅, Cr₂O₃) fueron disueltos en DES formados por la combinación de cloruro de colina con ácido malónico, urea o etilenglicol (Abbott et al., 2006). Se logró también solubilizar ZnO a partir de polvos provenientes de un horno de arco eléctrico utilizando CHCl₃ como HBA y urea y etilenglicol como HBD (Abbott et al., 2009). Adicionalmente, Pateli et al., (2020)

presentan a la oxidación electroquímica como alternativa para la disolución de óxidos metálicos (MnO_2 , MnO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Co_3O_4 , CoO , NiO , CuO , Cu_2O , ZnO y PbO) en un DES formado por etilenglicol y $ChCl$. En el estudio de Entezari-Zarandi & Larachi (2019) se presentó la disolución de carbonatos de tierras raras (Y, La, Ce, Nd y Sm) en DES formados por $ChCl$ con urea, ácido malónico y ácido cítrico. A partir de este estudio, se pudo concluir que existe una disolución selectiva de las tierras raras de mayor peso molecular. Otro estudio que involucra el uso de DES es el realizado por Riaño et al., (2017) en el que se empleó un DES a base de cloruro de colina y ácido láctico (proporción molar 1:2) para la lixiviación de tierras raras y otros metales de los imanes de $NdFeB$.

Los DES también se han empleado con éxito en el reciclaje de baterías de litio, teniéndose el estudio de Tran et al., (2019) en el que se logró extraer cerca al 90% de Li y Co al usar un DES de $ChCl$ y etilenglicol. Peeters et al., (2020) lograron la recuperación de cobalto a partir de los materiales del cátodo de una batería de ion litio utilizando un DES formado por $ChCl$ y ácido cítrico en presencia de cobre como agente reductor. Además, Wang et al., (2020) reportaron la disolución del 95% del litio y cobalto proveniente del cátodo de una batería de ion litio usando una lixiviación en relina a $180^\circ C$ durante 24 horas. En esta misma línea de reciclaje se puede mencionar el estudio de Bakkar, (2014) en el que se trabajó con polvos de hornos de fundición y se encontró que alrededor del 60% de Zn y el 39% de Pb presente en este residuo podían disolverse cuando se agitaban durante 48 h en relina a $60^\circ C$.

Los DES también han sido aplicados en la remediación ambiental a través del lavado de suelos contaminados con metales pesados. De hecho, en el estudio de Mukhopadhyay et al., (2016) se llegó a remover hasta el 72% de Pb al usar DES formados por $ChCl$ junto con fructosa, sucrosa, etilenglicol y glicerina. Otra aplicación en el campo de remediación ambiental ha sido documentada por Petračić et al., (2019) en el que se logró extraer elementos traza (Na; K; Mg; Ca; P; B; Fe) a partir de residuos de grasas usando DES (HBA: $ChCl$ o K_2CO_3 ; HBD: etilenglicol o glicerol). También se puede mencionar el estudio de Zürner & Frisch, (2019) en el que se lixivió un polvo de combustión de óxido de zinc con tres DES basados en $ChCl$ (relina, etalina y oxalina) para extraer selectivamente indio y estaño.

Los DES también se han estado involucrados con la disolución de metales provenientes de minerales. Se ha reportado la disolución de electrum (oro-plata), calcopirita, galena y telurio nativo utilizando yodo (I_2) como agente reductor en un DES (etalina) a $50^\circ C$ (Jenkin et al., 2016). En el estudio de Abbott et al., (2017) se examinó la influencia de etalina en el comportamiento electroquímico de la pirita (FeS_2) a temperatura ambiente con el objetivo de desarrollar un protocolo de disolución no ácida, con la ayuda de un electrodo en el que se depositó una pasta constituida por el mineral y el DES. Usando el mismo enfoque del estudio de Abbott et al., (2017), Hartley et al., (2020) presentaron la electrodisolución de cinco minerales de hierro: pirita (FeS_2), marcasita (FeS_2), pirrotita ($Fe_{1-x}S$), arsenopirita ($FeAsS$) y loellingita ($FeAs_2$). En esta misma línea, el estudio de Anggara et al., (2019)

demonstró que los DES pueden ayudar a solubilizar y recuperar directamente cobre de alta pureza a partir de tres minerales de sulfuro de cobre: covelita (CuS), calcocita (Cu_2S) y calcopirita ($CuFeS_2$).

Fuera de la lixiviación, los DES también se han utilizado en otras operaciones unitarias que involucran el procesamiento de metales. Así se tiene el estudio de Cen et al. (2020) que presenta la extracción con solventes de oro, paladio, tecnecio, indio y renio a partir de mezclas de un DES con soluciones salinas acuosas. También se ha reportado el uso de DES como la etalina y la lactilina (1:2 proporción molar de $ChCl$ y ácido láctico) como alternativas a la fase acuosa en la extracción con solventes de hierro(III), zinc(II) y plomo(II) (Spathariotis et al., 2020).

Por otro lado, en el área de pulido y acabado de metales se tiene el estudio de Karim et al., (2021) que investigó el efecto de aditivos, como sales metálicas, y agua en la disolución electroquímica de cobre metálico en etalina. Los DES también se usan como electrolitos. De hecho, en el estudio de Ballantyne et al., (2015) se presenta la deposición galvánica de recubrimientos de oro sobre sustratos de níquel donde el electrolito estuvo constituido por DES (etalina) con sales de oro disueltas ($AuCl$, $AuCN$ y $KAu(CN)_2$). En un estudio posterior, Ballantyne et al. (2018) realizaron la deposición de cobre y plata sobre un sustrato de electrodo de oro a partir de cloruros metálicos disueltos en etalina. Por su parte, Vieira et al., (2017) presentan la electrodeposición de aleaciones de estaño, bismuto y estaño-bismuto a partir de sales disueltas de $Sn(II)$ y $Bi(III)$ en DES (etalina).

Actualmente el tratamiento de minerales sulfurados involucra un considerable costo de energía y de recursos, ya que incluye etapas hidrometalúrgicas como la flotación y la lixiviación, además de operaciones pirometalúrgicas como la tostación. Los solventes eutécticos profundos (DES) aparecen entonces como una tecnología alternativa y novedosa que puede sustituir estas operaciones. Si bien los DES se han aplicado con éxito en otras áreas de la industria como la purificación de agua y la síntesis de fármacos, su uso para la extracción de metales se ha volcado principalmente al beneficio de fuentes secundarias (baterías, polvos de hornos, magnetos) (Zante & Boltoeva, 2020). Es así como el uso de DES para la extracción de metales de fuentes primarias ofrece un gran potencial de innovación, además de presentar una solución ecológica para el tratamiento de minerales. Adicionalmente, los DES basados en cloruro de colina usan insumos baratos que se utilizan extensamente en el campo agroindustrial.

El estudio de la aplicación de DES basados en cloruro de colina para la extracción de metales provenientes de minerales sulfurados se constituye así en un tema innovador que no ha sido lo suficientemente explorado dentro del contexto minero ecuatoriano. Por tal motivo, en este estudio se va a evaluar la aplicación de disolventes eutécticos profundos basados en el cloruro de colina sobre la recuperación de metales (Cu, Pb, Fe y Zn) provenientes de un concentrado polimetálico.

2. METODOLOGÍA

2.1. Evaluación de la cantidad de metales (Cu, Fe, Pb y Zn) solubilizados en disolventes eutécticos profundos basados en el cloruro de colina a partir de los óxidos, sulfuros y sulfatos de estos metales

Para evaluar la cantidad de metales (Cu, Fe, Pb y Zn) que pueden solubilizar tres disolventes eutécticos profundos basados en cloruro de colina (relina, etalina, glicelina) se realizaron ensayos de disolución individuales a partir de los óxidos, sulfuros y sulfatos portadores de los metales presentes en un concentrado polimetálico (Fe, Cu, Pb y Zn). Detalles de la preparación y caracterización de los DES (relina, etalina y glicelina) se presentan en la sección de información suplementaria N°1.

Como sulfuros portadores de los metales se utilizaron las siguientes especies: calcopirita (CuFeS_2) como portador de cobre, pirita (FeS_2) como portador de hierro, galena (PbS) como portador de plomo y esfalerita (Zn,FeS) como portador de zinc. Las muestras de sulfuros mencionadas anteriormente se obtuvieron de la colección de minerales del Departamento de Metalurgia Extractiva. Se seleccionaron las muestras de roca (~ 3 g) que según los criterios de análisis macroscópico (brillo, densidad, clivaje) cumplieron con las características de estos sulfuros y posteriormente fueron sometidas a un proceso de pulverización (malla 150, 105 μm). Para verificar la composición mineralógica de los sulfuros empleados se empleó difracción de rayos X usando el equipo Bruker AXS D8 Advance model (Bruker, Karlsruhe, Alemania) (ver información suplementaria N°4).

Como óxidos portadores de los metales se utilizaron las siguientes especies: óxido cuproso (CuO , Merck 99% de pureza) como portador de cobre; óxido férrico (Fe_2O_3 , BDH 85% de pureza) como portador de hierro, dióxido de plomo (PbO_2 , Fluka 98% de pureza) como portador de plomo y óxido de zinc (ZnO , Merck 99% de pureza) como portador de zinc.

Como sulfatos portadores de los metales se utilizaron las siguientes especies: sulfato cúprico pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, BDH grado analítico) como portador de cobre; sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Panreac 75% de pureza) como portador de hierro, sulfato tribásico de plomo ($\text{PbSO}_4 \cdot 3\text{PbO}$, SULDESA 99,9% de pureza) como portador de plomo y sulfato de zinc heptahidratado ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Merck 99% de pureza) como portador de zinc.

Los ensayos de lixiviación se llevaron a cabo con las muestras de sulfuros, óxidos y sulfatos de los metales estudiados (Cu, Fe, Pb, Zn). Como agentes lixiviantes se emplearon los tres solventes eutécticos profundos (relina, etalina o glicelina) cuya caracterización se presenta en la información suplementaria N°1. Para cada ensayo de lixiviación agitada se colocaron 0,5 g de cada especie de sulfuros, óxidos y sulfatos metálicos descritos anteriormente en 20 g del solvente eutéctico respectivo (relina, etalina o glicelina) a 30°C.

Las concentraciones de Cu, Fe, Pb y Zn en cada solvente eutéctico profundo (relina, etalina o glicelina), usado como

agente lixivante, se determinaron mediante absorción atómica en un equipo Perkin Elmer AA 300 (Perkin Elmer, Shelton, CT, EE. UU.) tomando como referencia la metodología presentada por Hartley et al. (2020). Para este fin, se tomaron muestras de 100 μL de solución enriquecida a diferentes tiempos (1,3, 5, 7, 9, 12 y 24 horas). Cada muestra fue primero filtrada y posteriormente diluida en un matraz volumétrico de 50 mL usando: una solución de 2% de HNO_3 (para la lectura de Cu, Pb y Zn) o una solución de 1% de HCl (para la lectura de Fe).

2.2. Ensayos de lixiviación usando disolventes eutécticos profundos en contacto con muestras de concentrado de mineral sulfurado ecuatoriano

Los ensayos de lixiviación se llevaron a cabo con muestras de concentrado de mineral de Portovelo. Detalles de la caracterización física, química y mineralógica del mineral concentrado proveniente de Portovelo se pueden encontrar en la sección de información suplementaria N°2. Como agentes lixiviantes se emplearon los tres solventes eutécticos profundos (relina, etalina o glicelina); los cuales fueron preparados y caracterizados en la sección de información suplementaria N°1. Para cada ensayo de lixiviación agitada se colocaron 0,4 g de concentrado de mineral de Portovelo en 20 g de los mencionados solventes, según ha sido propuesto en el estudio de Anggara et al. (2019).

Las concentraciones de Cu, Zn, Pb y Fe en el solvente eutéctico, usado como agente lixivante, se determinaron tomando como referencia la metodología presentada por Hartley et al. (2020). Para este fin, se tomaron muestras de 100 μL de solución enriquecida a diferentes tiempos (1,3, 5, 7, 9, 12 y 24 horas). Cada muestra fue diluida en un matraz volumétrico de 50 mL usando una solución de 2% de HNO_3 (en el caso de la cuantificación de hierro se utilizó una solución de 1% de HCl). La cuantificación de los metales disueltos en el solvente eutéctico se realizó mediante absorción atómica. Las mediciones de absorción atómica se realizaron en un equipo Perkin Elmer AA 300 (Perkin Elmer, Shelton, CT, EE. UU.).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Evaluación de la cantidad de metales (Cu, Fe, Pb y Zn) solubilizados en disolventes eutécticos profundos basados en el cloruro de colina a partir de los óxidos, sulfuros y sulfatos de estos metales

Para conocer el comportamiento de los diferentes metales que se han reportado en el concentrado (ver sección suplementaria N°2) primero es necesario conocer la solubilidad individual de estos metales a partir de diferentes fuentes portadoras. Es así como esta sección presenta los resultados de los ensayos de solubilidad expresados como mg del metal estudiado por cada Kg de DES empleado. Como fuentes portadoras se han seleccionado a los óxidos, a los sulfuros y a los sulfatos, compuestos cuya solubilidad varía de acuerdo con la manera en la que se encuentra asociado el metal sea con el azufre, en el caso de los sulfuros, sea con el oxígeno en el caso de los óxidos, sea con el ion sulfato (SO_4)²⁻ en el caso de los sulfatos.

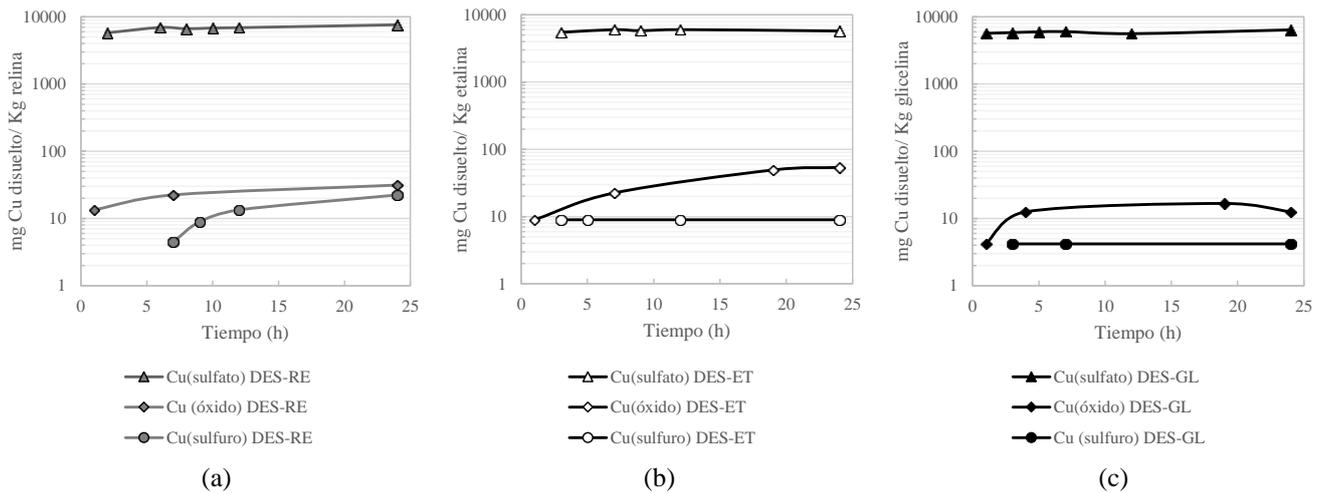


Figura 3. Cantidad de cobre disuelto (mg) proveniente de diferentes fuentes (sulfato de cobre, sulfuro de cobre-calcopirita, y óxido de cobre II) por cada Kg de disolvente eutéctico profundo en (a) RE-relina (b), ET-etalina y (c) GL-glicelina

De manera preliminar, se conoce que los sulfatos son especies altamente solubles en agua, mientras que los óxidos y sulfuros presentan una solubilidad limitada, incluso recurriendo a soluciones ácidas fuertes o incluso métodos pirometalúrgicos como la tostación para incrementar la solubilidad de estas especies.

El primer metal estudiado es el cobre y los resultados de las pruebas de solubilidad se presentan en la figura 3. En dicha figura se muestran las diferentes solubilidades del cobre de acuerdo con la fuente portadora (~ 0,5 g de muestra en cada ensayo). Se ha empleado la escala logarítmica para una mejor comparación entre los resultados. El cobre proveniente de sulfato llega a alcanzar valores de alrededor de 5,5 g de cobre disueltos por cada Kg de DES a partir de las primeras horas del ensayo para los tres DES empleados. Así se pueden reportar los siguientes valores de solubilidad promedio durante los ensayos de disolución: $6,7 \pm 0,5$ g de Cu por cada Kg de relina, $5,8 \pm 0,2$ g de Cu por cada Kg de etalina y $5,9 \pm 0,3$ g de Cu por cada Kg de glicelina. Estos valores de solubilidad para el sulfato llegan a ser tan altos como dos órdenes de magnitud si se comparan con la solubilidad del cobre en las otras dos fuentes portadoras del metal.

Así se tiene que después del sulfato, el óxido es la especie que llega a lixiviar cobre en mayor cantidad comparada con el sulfuro como especie portadora. En el caso de la relina se ha llegado a lixiviar entre 13 y 31 mg de Cu por cada Kg de relina cuando la fuente es óxido, mientras que se ha llegado a lixiviar entre 4 y 22 mg de Cu por cada Kg de relina cuando la fuente es el sulfuro del metal. En el caso de la etalina se ha llegado a lixiviar entre 9 y 53 mg de Cu por cada Kg de etalina cuando la fuente es óxido, mientras que se ha llegado a liberar 9 mg de Cu por cada Kg de etalina cuando la fuente es el sulfuro del metal. Finalmente, para la glicelina se ha llegado a liberar entre 4 y 17 mg de Cu por cada Kg de glicelina cuando la fuente es óxido, mientras que en el caso del sulfuro la cantidad de cobre liberada es de 4 mg de cobre por cada Kg de glicelina. De esto se puede observar que, para el caso del cobre, la relina es el DES que logra solubilizar de mejor manera este metal ya sea a partir del sulfato o del sulfuro, mientras que la etalina disuelve más cobre cuando la fuente es el óxido.

La disolución de este metal ha sido también estudiada en literatura encontrándose por ejemplo valores de 6,4 g de cobre proveniente del óxido (CuO) por cada Kg de relina a 50°C (reportado como: $0,12 \text{ mol Cu dm}^{-3}$ relina) (Abbott et al., 2003). Abbott et al., (2005) reportan valores de solubilidad de 393 mg de cobre proveniente del óxido (CuO) por cada Kg de relina a 60°C después de 48 h de disolución (reportado como: 470 ppm). En el caso de la disolución del cobre proveniente de óxidos en etalina (48 h y 50°C) se puede mencionar el estudio de Pateli, Thompson, et al., (2020) en el cual se han reportado valores de 224 mg de Cu disuelto proveniente del óxido (CuO) por cada Kg de etalina (reportado como: 251 mg Cu L^{-1}). Se observan variaciones entre los resultados de Pateli, Thompson, et al., (2020) y aquellos reportados en este estudio. Según ha sido sugerido en el estudio de Pateli, Thompson, et al., (2020), las variaciones en solubilidad de los diferentes metales en DES reportadas en diferentes estudios estarían ligadas a los diferentes métodos de análisis químico o a las diferencias en las propiedades físicas del polvo sólido, por ejemplo, el tamaño de partícula y la cristalinidad, o el contenido de agua del DES donde el óxido metálico es menos soluble en solución acuosa.

En el caso de la disolución del sulfuro portador de cobre (calcopirita), los resultados obtenidos en este estudio se pueden comparar con aquellos reportados por Jenkin et al., (2016) en el que se empleó etalina con yodo ($0,1 \text{ mol cm}^{-3}$) como agente oxidante para disolver este mineral. De este estudio se ha presentado una velocidad de disolución de $0,019 \mu\text{m min}^{-1}$. De nuestro estudio se conoce que la cantidad de cobre reportada en la disolución de 507 mg calcopirita en etalina después de 24 horas alcanza un valor de 0,18 mg Cu. Como se menciona en la sección 2.1 las muestras de sulfuros fueron pulverizadas y se alcanzó un tamaño referencial de $105 \mu\text{m}$. Para poder reportar un valor comparable al dato obtenido por Jenkin et al., (2016) se asume que el mineral empleado en el experimento de disolución se encuentra repartido en esferas de $105 \mu\text{m}$ de diámetro y a partir de esto se ha podido determinar el volumen de calcopirita disuelto teniendo en cuenta la densidad referencial de la calcopirita con un valor de $4,19 \text{ g cm}^{-3}$ (Deer et al., 1992). De esta forma

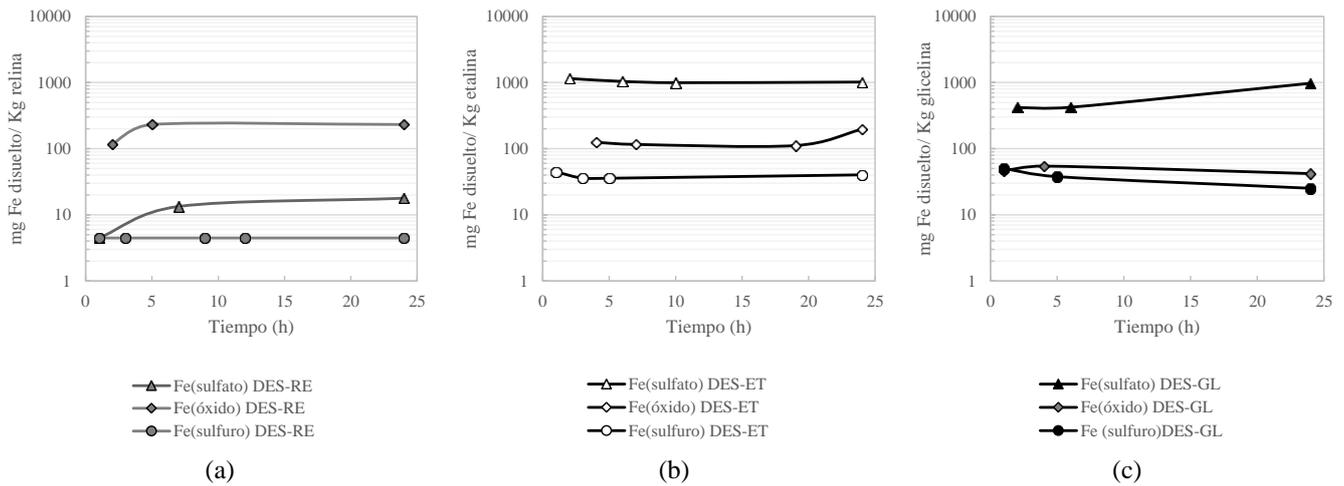


Figura 4. Cantidad de hierro disuelto (mg) proveniente de diferentes fuentes (sulfato de hierro, óxido de hierro III y sulfuro de hierro-pirita) por cada Kg de disolvente eutéctico profundo (a) RE-relina (b), ET-etalina y (c) GL-glicelina

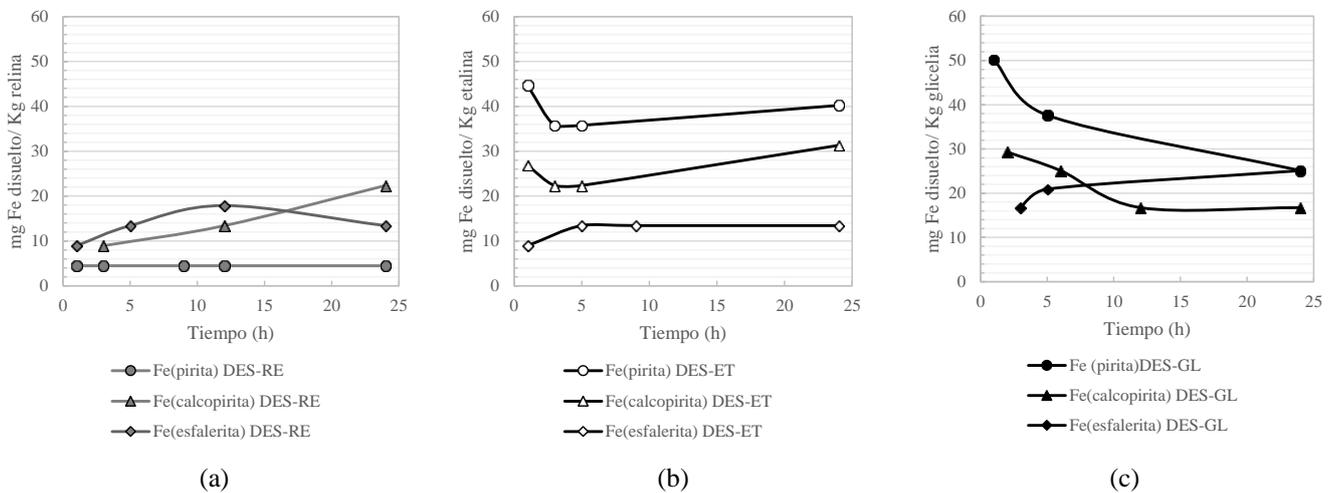


Figura 5. Cantidad de hierro disuelto (mg) proveniente de diferentes minerales sulfurados (pirita, calcopirita y esfalerita) por cada Kg de disolvente eutéctico profundo (a) RE-relina (b), ET-etalina y (c) GL-glicelina

se ha logrado estimar un valor de $1,24 \times 10^{-5} \mu\text{m min}^{-1}$, el cual llega a ser de hasta tres órdenes de magnitud menor que el dato bibliográfico. Esta diferencia puede deberse a la presencia del yodo como agente oxidante y abre la posibilidad del uso de este agente oxidante para incrementar la recuperación del metal para futuras investigaciones.

El segundo metal estudiado es el hierro, los valores de solubilidad encontrados para esta especie se presentan en la figura 4. En la figura se muestran las diferentes solubilidades del hierro de acuerdo con la fuente portadora. Se ha empleado la escala logarítmica para una mejor comparación entre los resultados. De manera similar a lo observado en el cobre, el hierro solubilizado proveniente del sulfato se disuelve en mayor proporción que las otras fuentes portadoras y alcanza valores tan altos como un orden de magnitud en comparación con el hierro solubilizado proveniente del sulfuro o del óxido cuando se utiliza etalina y glicelina. En el caso de la relina, la cantidad solubilizada de hierro es menor con valores de entre 4,5 y 17 mg de Fe por cada Kg de relina. En el caso de la etalina

se alcanzan valores de 0,9 a 1,1 g de hierro solubilizado por Kg de etalina, mientras que para la glicelina se tienen valores de entre 0,4 a 0,9 g de hierro solubilizado por Kg de glicelina.

Las otras dos especies portadoras (óxidos y sulfuros) registran una menor solubilidad. En el caso de la relina se ha llegado a lixiviar entre 116 y 232 mg de Fe por cada Kg de relina cuando la fuente es óxido, mientras que se ha llegado a lixiviar solamente 4 mg de Fe por cada Kg de relina cuando la fuente es el sulfuro del metal. En el caso de la etalina se ha llegado a lixiviar entre 111 y 196 mg de Fe por cada Kg de etalina cuando la fuente es óxido, mientras que se ha llegado a lixiviar entre 35 y 45 mg de Fe por cada Kg de etalina cuando la fuente es el sulfuro del metal. Finalmente, para la glicelina se ha llegado a liberar entre 41 y 54 mg de Fe por cada Kg de glicelina cuando la fuente es óxido, mientras que en el caso del sulfuro la cantidad de hierro lixiviada es de entre 25 y 50 mg de Fe por cada Kg de glicelina. De esto se puede observar que, para el caso del hierro, la etalina es el DES que logra solubilizar de mejor manera este metal a partir del sulfato y el

sulfuro mientras que la relina es el DES que mejor disuelve el hierro proveniente del óxido. La menor solubilidad del sulfuro se observó al emplear la relina como DES.

La disolución de este metal ha sido también estudiada en literatura encontrándose el estudio de Abbott et al., (2005) en el cual se reportan valores de solubilidad de 41 mg de hierro proveniente del óxido (Fe_2O_3) por cada Kg de relina a 60°C después de 48 h de disolución (reportado como: 49 ppm). Este valor es ligeramente menor al observado en este estudio en el cual se han reportado valores de entre 116 y 232 mg de Fe por cada Kg de relina. En el caso de la disolución del hierro proveniente de óxidos en etalina (48 h y 50°C) se puede mencionar el estudio de Pateli, Thompson, et al., (2020) en el cual se han reportado valores de 0,12 mg de hierro disuelto proveniente del óxido (Fe_2O_3) por cada Kg de etalina (reportado como: 0,13 mg Fe L^{-1}). En este estudio los valores reportados son mayores alcanzándose valores de entre 111 y 196 mg de Fe por cada Kg de etalina. Se puede ver que en el caso de este metal se reportan concentraciones más elevadas de las reportadas en literatura, lo cual puede llegar a interferir con la selectividad de estos solventes en la recuperación de elementos más valiosos como el cobre o el zinc.

Adicionalmente a la pirita, en el caso de los sulfuros portadores de cobre (calcopirita) y zinc (esfalerita) se reconoce también la presencia de hierro en su composición. Para comparar la solubilidad del hierro en tres diferentes sulfuros (pirita, calcopirita y esfalerita) se presentan los miligramos de hierro disuelto por cada Kg de DES (relina, etalina y glicina) en la figura 5.

De la figura 5 se puede notar que la disolución del hierro proveniente de sulfuros está comprendida entre 4 y 50 mg de hierro por cada Kg de DES utilizado. Se puede notar que para los tres sulfuros ensayados se obtienen solubilidades dentro del mismo orden de magnitud. En el caso de la pirita se alcanzan valores solamente de 4 mg de hierro por cada Kg de relina, mientras que valores tan altos como 40 mg de hierro por cada Kg de etalina y 50 mg de hierro por cada Kg de glicelina han sido reportados. En el caso del hierro proveniente de la calcopirita se alcanzan valores tan altos como 22 mg de hierro por cada Kg de relina, 31 mg de hierro por cada Kg de etalina y 29 mg de hierro por cada Kg de glicelina. En el caso del hierro proveniente de la esfalerita se alcanzan valores tan altos como 18 mg de hierro por cada Kg de relina, 13 mg de hierro por cada Kg de etalina y 25 mg de hierro por cada Kg de glicelina. Por lo tanto, se puede inferir que la glicelina disuelve mejor el hierro presente en la pirita y la esfalerita, mientras que la etalina lo hace con el hierro proveniente de la calcopirita.

Además, se nota que los DES ensayados son más eficientes solubilizando hierro, cuando este metal proviene de minerales como la calcopirita o la esfalerita, mientras que la eficiencia de los DES ensayados disminuye al trabajar con pirita. De hecho, esta observación corrobora que la pirita es un sulfuro más estable comparado con otros sulfuros portadores de hierro y otros metales como la calcopirita y la esfalerita (Deer et al., 1992; Klein & Hurlbut, 1937). Es necesario también reconocer que si bien la cantidad de mineral fue la misma en los tres casos ($\sim 0,5$ g), la cantidad de hierro disponible en la

pirita es de alrededor de 0,23 g mientras que en la calcopirita es de 0,15 g y en la esfalerita es de solamente 0,08 g. Por lo tanto, se observa que el hierro se disuelve más fácilmente cuando en el sulfuro portador se presentan otros metales como el zinc y el cobre.

El tercer metal estudiado es el plomo, los valores de solubilidad encontrados para esta especie se presentan en la figura 6. En dicha figura se muestran las diferentes solubilidades del plomo de acuerdo con la fuente portadora. Se ha empleado la escala logarítmica para una mejor comparación entre los resultados. De manera similar a lo observado en el cobre y el hierro, el plomo solubilizado proveniente del sulfato alcanza valores tan altos como dos órdenes de magnitud en comparación con el plomo solubilizado proveniente del sulfuro o del óxido cuando se utiliza etalina y relina, mientras que en el caso del uso de glicelina se alcanzan valores similares. En el caso de la relina la cantidad solubilizada de plomo proveniente del sulfato alcanza valores de entre 0,2 a 2,3 g de Pb por cada Kg de relina. En el caso de la etalina se alcanzan valores de 1,2 a 3,4 g de plomo solubilizado a partir del sulfato por Kg de etalina, mientras que para la glicelina se tienen valores más bajos de entre 155 a 372 mg de plomo solubilizado a partir del sulfato por Kg de glicelina.

Las otras dos especies portadoras de plomo (óxidos y sulfatos) registran una menor solubilidad mostrando una tendencia similar a lo observado en el caso del cobre y del hierro. En el caso de la relina se ha llegado a lixiviar entre 151 y 527 mg de plomo por cada Kg de relina cuando la fuente es óxido, mientras que se ha llegado a lixiviar entre 71 y 286 mg de plomo por cada Kg de relina cuando la fuente es el sulfuro del metal. En el caso de la etalina se han llegado a lixiviar entre 187 y 460 mg de Pb por cada Kg de etalina cuando la fuente es óxido, mientras que se ha llegado a lixiviar entre 80 y 165 mg de Pb por cada Kg de etalina cuando la fuente es el sulfuro del metal. Finalmente, para la glicelina se han llegado a lixiviar entre 109 y 205 mg de Pb por cada Kg de glicelina cuando la fuente es óxido, mientras que en el caso del sulfuro la cantidad de plomo lixiviada está entre 105 y 134 mg de Pb por cada Kg de glicelina. De esto se puede observar que, para el caso del plomo, la etalina solubiliza mejor el sulfato, mientras que la relina es más eficiente en solubilizar el plomo proveniente del óxido o del sulfuro. Por otro lado, la glicelina es el menos eficiente de los tres DES ensayados con cualquiera de las fuentes portadoras de plomo.

La disolución de este metal ha sido también estudiada en literatura encontrándose el estudio de Abbott et al., (2005) en el que se reportan valores de solubilidad de 7,66 g de plomo proveniente del óxido (PbO_2) por cada Kg de relina a 60°C después de 48 h de disolución (reportado como: 9157 ppm). Este valor llega ser 15 veces mayor al reportado en este estudio. En el caso de la disolución del plomo proveniente de óxidos en etalina (48 h y 50°C) se puede mencionar el estudio de Pateli, Thompson, et al., (2020) en el cual se han reportado valores de 1492 mg de plomo disuelto proveniente del óxido (PbO) por cada Kg de etalina (1670 mg Pb L^{-1}). Estos valores de plomo disuelto en etalina llegan a ser el doble del reportado en este estudio. Es necesario mencionar que las condiciones

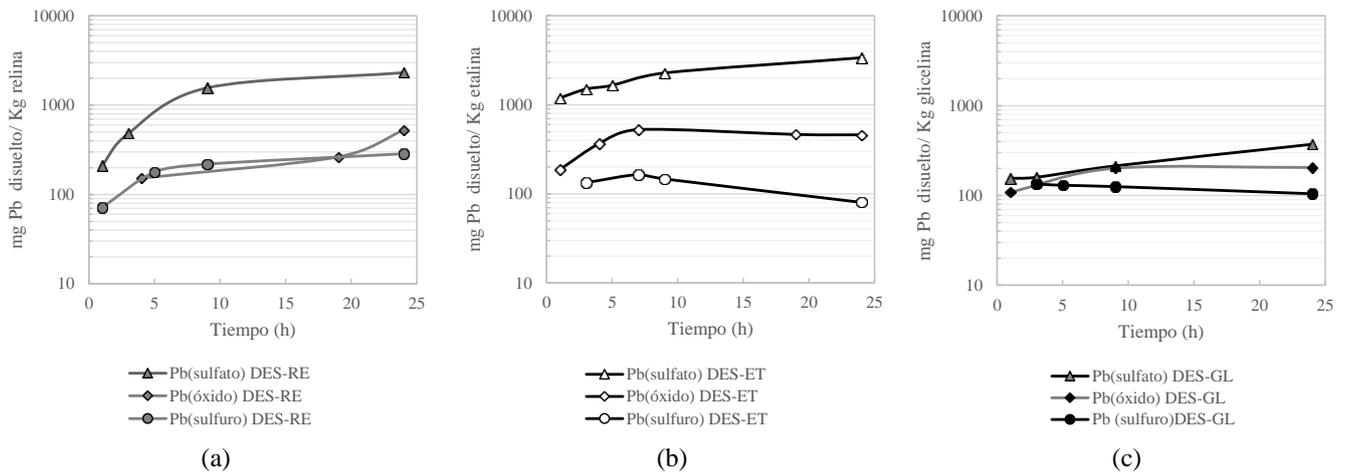


Figura 6. Cantidad de plomo disuelto (mg) proveniente de diferentes fuentes (sulfato de plomo, óxido de plomo VI y sulfuro de plomo-pirita) por cada Kg de disolvente eutéctico profundo en (a) RE-relina (b), ET-etalina y (c) GL-glicelina)

experimentales reportadas en literatura involucran una mayor temperatura (50°C frente a los 30°C usados en este experimento) y un mayor tiempo (48 h frente las 24 h de este experimento). Por lo tanto, la influencia de la temperatura y el tiempo son parámetros operativos que deberían ser investigados más a detalle en futuros estudios.

En el caso de la disolución del sulfuro portador de plomo (galena), los resultados obtenidos en este estudio se pueden comparar con aquellos reportados por Jenkin et al., (2016) en el que se empleó etalina con yodo (0,1 mol cm⁻³) como agente oxidante para disolver este mineral. De este estudio se ha presentado una velocidad de disolución de 0,099 μm min⁻¹. De nuestro estudio se conoce que la mayor cantidad de plomo reportada en la disolución de 514 mg de galena en etalina corresponde a las 3 horas con un valor de 2,7 mg de Pb. Como se menciona en la sección 2.1 las muestras de sulfuros fueron pulverizadas y se alcanzó un tamaño referencial de 105 μm. Para poder reportar un valor comparable al dato obtenido por Jenkin et al., (2016) se asume que el mineral empleado en el experimento de disolución se encuentra repartido en esferas de 105 μm de diámetro y a partir de esto se ha podido determinar el volumen de galena disuelto teniendo en cuenta la densidad referencial de la galena con un valor de 7,4 g cm⁻³ (Deer et al., 1992). De esta forma se ha logrado estimar un valor de 5,91 x 10⁻⁴ μm min⁻¹, el cual llega a ser de hasta dos órdenes de magnitud menor que el dato bibliográfico. Al igual que se mencionó previamente en el caso de la calcopirita, esta diferencia con los valores bibliográficos puede deberse a la presencia del yodo como agente oxidante y abre la posibilidad del uso de este agente oxidante para incrementar la recuperación del metal para futuras investigaciones.

El cuarto metal estudiado es el zinc, los valores de solubilidad encontrados para esta especie se presentan en la figura 7. En dicha figura se muestran las diferentes solubilidades del zinc de acuerdo con la fuente portadora. Se ha empleado la escala logarítmica para una mejor comparación entre los resultados. El uso de la escala logarítmica presentado en la figura 7, al igual que en la figura 3 para la solubilidad del cobre, permite la observación de diferencias en la solubilidad del zinc que

alcanzan hasta los tres órdenes de magnitud según sea la fuente portadora, siendo el sulfato de zinc altamente soluble en comparación al óxido y al sulfuro de este metal. El zinc proveniente de sulfato llega a alcanzar valores de alrededor de 2,9 g de zinc disueltos por cada Kg de DES a partir de las primeras horas del ensayo para los tres DES empleados. Así se pueden reportar los siguientes valores promedio durante los ensayos de disolución: 3,2 ± 0,2 g de Zn por cada Kg de relina, 3,4 ± 0,1 g de Zn por cada Kg de etalina y 3,1 ± 0,2 g de Zn por cada Kg de glicelina. Estos valores de solubilidad para el sulfato llegan a ser tan altos como tres órdenes de magnitud si se comparan con los valores de solubilidad para el óxido y el sulfuro.

Así se tiene que después del sulfato, el óxido es la especie que llega a lixiviar zinc en mayor cantidad comparada con el sulfuro como especie portadora. Las otras dos especies portadoras registran una menor solubilidad mostrando una tendencia similar a lo observado en el caso del cobre, hierro y plomo. En el caso de la relina se ha llegado a lixiviar entre 183 y 777 mg de Zn por cada Kg de relina cuando la fuente es óxido, mientras que se ha llegado a lixiviar entre 4 y 8 mg de Zn por cada Kg de relina cuando la fuente es el sulfuro del metal. En el caso de la etalina se han llegado a lixiviar entre 188 y 375 mg de Zn por cada Kg de etalina cuando la fuente es óxido, mientras que se ha llegado a lixiviar entre 9 y 13 mg de Zn por cada Kg de etalina cuando la fuente es el sulfuro del metal. Finalmente, para la glicelina se han llegado a lixiviar entre 79 y 142 mg de Zn por cada Kg de glicelina cuando la fuente es óxido, mientras que en el caso del sulfuro la cantidad de zinc liberada está entre 4 y 8 mg de Zn por cada Kg de glicelina. De esto se puede observar que, para el caso del zinc, la relina logra solubilizar mayor cantidad de zinc cuando la fuente es sulfato u óxido, mientras que la etalina lo hace con el zinc proveniente del sulfuro. Se observa también que la glicelina es el menos eficiente de los tres DES empleados.

La disolución de este metal ha sido también estudiada en literatura encontrándose por ejemplo el estudio de Abbott et al., (2005) en el cual se reportan valores de solubilidad de

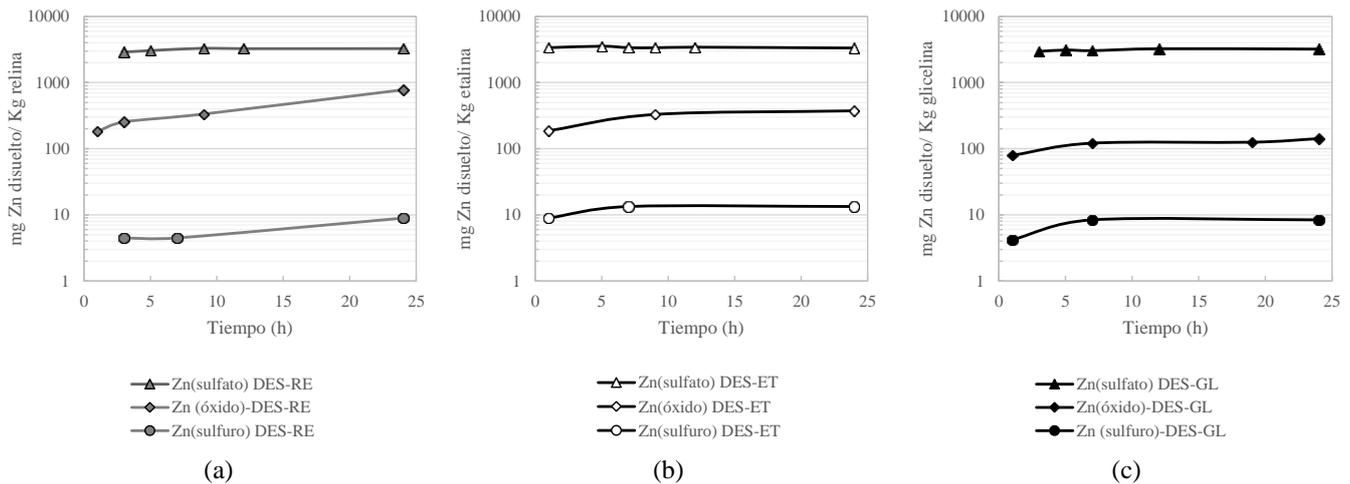


Figura 7. Cantidad de zinc disuelto (mg) proveniente de diferentes fuentes (sulfuro de zinc-esfalerita, sulfato de zinc y óxido de zinc) por cada Kg de disolvente eutéctico profundo en (a) RE-relina (b), ET-etalina y (c) GL-glicelina)

7,1 g de zinc proveniente del óxido (ZnO) por cada Kg de relina a 60°C después de 48 h de disolución (reportado como: 8466 ppm). Este valor llega a ser hasta 10 veces mayor al reportado en este estudio. En el caso de la disolución del zinc proveniente de óxidos en etalina (48 h y 50°C) se puede mencionar el estudio de Pateli, Thompson, et al., (2020) en el cual se han reportado valores de 516 mg de zinc disuelto proveniente del óxido (ZnO) por cada Kg de etalina (578 mg Zn/L). Este valor se encuentra muy cercano al encontrado en este estudio en el mismo orden de magnitud siendo ligeramente menor. Las diferencias observadas en el caso del zinc podrían atribuirse a la menor temperatura y menor tiempo trabajados en los experimentos (30°C y 24 horas) frente a las condiciones de trabajo de 50°C y 48 horas reportadas en literatura. Por tanto, al igual que ya se ha mencionado previamente para los otros metales analizados, la temperatura y el tiempo de disolución son parámetros a considerar en futuras investigaciones.

A partir de estos ensayos de disolución empleando los tres DES (relina, etalina y glicelina) se ha logrado establecer características de solubilidad de los cuatro metales (Cu, Fe, Pb y Zn) provenientes de tres fuentes portadoras (sulfatos, óxidos y sulfuros). De manera general para los tres DES estudiados se ha observado una mayor solubilidad de las especies cuando provienen de los sulfatos respecto a otras fuentes como óxidos y sulfuros alcanzándose diferencias de hasta dos órdenes de magnitud para metales como el cobre y el zinc, y en menor medida para el hierro y el plomo. En el caso de los sulfatos, la relina logra disolver mejor el sulfato de cobre, hierro, o zinc mientras que la etalina lo hace con el sulfato de plomo. En el caso de la disolución de los metales a partir de óxidos se nota que la relina disuelve la mayor cantidad de óxido de hierro, plomo o zinc, mientras la etalina lo hace con el óxido de cobre. Los sulfuros presentaron la menor solubilidad de entre las tres especies portadoras estudiadas (sulfatos, óxidos y sulfuros) para los cuatro metales estudiados (Cu, Fe, Pb y Zn) alcanzándose recuperaciones inferiores al 5%. Sin embargo, también es posible identificar ciertos patrones en la disolución. Así se tiene que la relina disuelve mayor cantidad de Cu (proveniente de la calcopirita) y Pb (proveniente de la galena);

la glicelina disuelve la mayor cantidad de hierro (proveniente de la pirita o de la esfalerita) y la etalina disuelve mayor cantidad de hierro (proveniente de la calcopirita) y zinc (proveniente de la esfalerita).

3.1.1. Principios de la disolución de metales provenientes de sulfuros, óxidos y sulfatos en DES (relina, etalina, glicelina)

Las operaciones hidrometalúrgicas tradicionales que usan agentes lixiviantes ácidos y básicos han podido ser explicadas de una manera más satisfactoria a través de los mecanismos de disolución de metales en estos solventes acuosos. Para este fin el rol de la termodinámica y la cinética de disolución de estos metales es innegable (por ejemplo a través de propiedades como las energías de formación de Gibbs, las relaciones de equilibrio termodinámico, las ecuaciones de Nernst o la teoría Debye-Hückel) (Habashi, 1997). Sin embargo y a diferencia de los solventes acuosos, los principios de la disolución de estos mismos metales en solventes no convencionales como los IL, y en específico los DES, todavía no se encuentran muy documentada en literatura (Abbott et al., 2021; Alabdullah, 2018). A continuación, se introducen algunos conceptos que pueden ayudar a entender mejor el comportamiento observado de los metales disueltos en los DES estudiados.

Por ejemplo, los diagramas de Pourbaix brindan información sobre las especies predominantes según el potencial (Eh) y el pH de la solución. Estos diagramas han encontrado aplicaciones no solamente en la metalurgia extractiva, sino que también se emplean en el campo de la ingeniería de la corrosión, ya que ayudan a predecir las fases solubles de los metales y las condiciones de pH y potencial para promover la selectividad entre diferentes metales. Según ha sido mencionado por Pateli, Thompson, et al.,(2020), el desarrollo de diagramas de Pourbaix en medios iónicos como los DES permitiría predecir las fases estables de un metal bajo ciertas condiciones y así diseñar procesos de procesamiento de metales en DES. Sin embargo, no se conocen todos los datos termodinámicos correspondientes a las diferentes formas de especiación de metales en estos líquidos. Además, dada la gran

variedad de DES (ver sección 1.3) hace que la tarea de recopilar datos adecuados para cada sistema DES-metal sea por el momento muy difícil. Por otro lado, el valor de la actividad del agua, que se toma como la unidad en solventes acuosos, es diferente y depende del DES con el que se esté trabajando, lo cual supone una dificultad adicional en la tarea de generar los diagramas de Pourbaix para los DES y los metales presentados en este estudio.

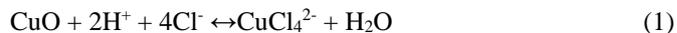
Los compuestos analizados en este estudio (sulfatos, óxidos y sulfuros metálicos) tienen diferentes enlaces tipo iónico y covalente y para disolverse en medios polares como los DES necesitan que la entalpía de solvatación sea mayor que la energía de red para así formar especies cargadas (Alabdullah, 2018). De hecho, este tipo de interacciones ya ha sido observada en muchos procesos de metales en los cuales se utilizan sales fundidas a altas temperaturas, para la recuperación de metales como Li, Na, Ti y Al (Habashi, 1997).

En el caso específico de los óxidos metálicos, estos compuestos son estables debido a los fuertes enlaces iónicos/covalentes, es decir, altas energías de red, entre el anión oxígeno y el catión metálico. La gran estabilidad de los óxidos metálicos es el resultado de una estructura cristalina empaquetada cerrada, lo que significa que la distancia entre los iones es pequeña, lo que resulta en una energía de red más alta (Pateli, Thompson, et al., 2020).

Si se toma como ejemplo el caso de los óxidos metálicos, se puede mencionar el estudio de Pateli, Thompson, et al., (2020) sobre la disolución de óxidos en DES basados en cloruro de colina (HBA) junto con HBD como la urea y otros HBD de características ácidas (ácidos oxálico, láctico, levúnico, maónico) y alcohólicas (etilenglicol y glicerol). En este estudio se afirma que la solubilidad de los óxidos metálicos es mayor en DES con HBD ácidos (ácido oxálico, láctico, levúnico). De esta manera, los DES más ácidos, como la mezcla eutéctica de ácido malónico-cloruro de colina, muestran solubilidades más altas de óxidos metálicos porque los protones (H^+) presentes actúan como aceptores de oxígeno (O^{2-}), rompiendo los enlaces metal-óxido. Cuando se trabaja con DES cuyo HBD tienen una actividad baja de protones como en el caso de la etalina y la glicelina, se sabe que la especiación de los metales se rige principalmente por el alto contenido de cloruro (aprox. 4,25 M) que da como resultado complejos metálicos de cloro. En el caso de la relina se menciona el efecto adicional de la descomposición con el calor y la humedad de este DES, que genera amoníaco y que conduciría a la formación de complejos metal-amina.

En el estudio de Alabdullah (2018), se propone una reacción de disolución de óxidos considerando los aspectos descritos en el párrafo anterior. Para conocer la especiación del metal disuelto en el DES se ha utilizado la técnica de espectroscopía UV-visible acoplada con EXAFS (espectrometría de estructura fina de la absorción de rayos X). Para la mayoría de las muestras analizadas por Alabdullah (2018), los iones metálicos disueltos están presentes como complejos de tetracloruro, lo que indica que los factores principales en la disolución de estos óxidos metálicos son una combinación de pH y complejación de la superficie, seguido de intercambio de

ligandos. Gracias a esta caracterización Alabdullah (2018) propone la siguiente reacción de disolución para el óxido de cúprico con la formación del ion tetracloro cuprato ($CuCl_4^{2-}$), la cual se presentan en la ecuación 1 a continuación:



De lo que se presenta en la ecuación (1), el proceso de disolución implicaría la transferencia de protones, por lo que la concentración de H^+ juega un papel importante. Sin embargo, resulta erróneo relacionar directamente la concentración de los H^+ con la medición del pH determinada con métodos tradicionales (por ejemplo, tiras de pH). De hecho, como ya mencionó en la sección 1.4.4.2 la determinación del pH en los DES puede ser difícil de interpretar ya que implica la actividad de los protones en solventes no acuosos (Abbott et al., 2018). En este contexto se tiene el extenso estudio de Alabdullah, (2018) para la determinación del pH en DES; en el cual se ha llegado a estimar que para los DES utilizados en este estudio; la etalina y la glicelina tienen un pH neutro, mientras que la relina tiene un pH básico. El pH de los DES determinado en el estudio de Alabdullah, (2018) va más allá de la simple determinación de pH en una solución acuosa. Estos valores se obtuvieron a partir de la relación de absorbancias para las formas protonadas y desprotonadas de un indicador en el DES.

Otro factor que podría alterar la actividad de los H^+ que participan en la ecuación 1 vendría dado por la naturaleza del HBD que conforma el DES. Alabdullah (2018) menciona que el HBD (urea, etilenglicol, glicerol) puede afectar la actividad de los H^+ ya que afectaría la actividad de los iones de cloruro a través de la fuerza de la interacción entre el amonio cuaternario del cloruro de colina y el donante del enlace de hidrógeno (urea, etilenglicol, glicerina).

El segundo parámetro por considerar en la ecuación (1) viene dado por la actividad de Cl^- . El valor de actividad del Cl^- puede considerarse como unidad en un DES, debido a su exceso en comparación con todos los demás reactivos (Pateli, Thompson, et al., 2020). Por lo tanto, al comparar el H^+ y el Cl^- presentes en la ecuación (1); se tiene que la actividad de H^+ es el principal factor limitante para la disolución de los óxidos metálicos en DES constituidos por HBD pobremente coordinados como en el caso del etilenglicol (en la etalina) o del glicerol (en la glicelina).

Finalmente, Alabdullah (2018) menciona que para representar la disolución de otros metales en los DES se requiere de un esfuerzo adicional, ya que la especiación de otros metales es menos obvia. De hecho, en la disolución de otros metales se ha observado la presencia de otros ligandos donantes de oxígeno que hacen que el equilibrio sea más difícil de definir respecto a la reacción presentada en la ecuación (1).

En el caso de la disolución de los sulfuros en DES se pueden destacar algunas observaciones presentadas en estudio de Carlesi et al. (2022) sobre la disolución de un concentrado de calcopirita en etalina. Se tiene así que, el cobre y el hierro provenientes del sulfuro se disolvieron en su estado de oxidación original, sin cambio en la actividad de los H^+ ,

formando un complejo con el cloruro. El cobre fue estabilizado como un complejo cuproso (CuCl_2^-). Mientras tanto, el sulfuro se estabilizó en forma iónica sin formación in situ de azufre elemental o ácido sulfhídrico. Se concluyó así que los equilibrios químicos de los complejos de cloruro metálico limitan la disolución, y que el mecanismo controlante viene dado por la interdifusión de los complejos en el DES. Se habla también sobre la adsorción inicial de cloruro en sitios positivos de la superficie del sulfuro como parte del mecanismo de disolución. Finalmente, si bien este estudio aporta información sobre el mecanismo de disolución de un metal proveniente de un sulfuro, todavía tiene limitaciones. De hecho, todavía se requiere más investigación sobre la química de complejos metálicos, para determinar la naturaleza del complejo metálico formado (cobre y hierro) y de las especies de azufre solubilizadas en el DES. Además, es necesario evaluar la importancia de la adsorción de ion cloro en los sitios positivos de las partículas del sulfuro.

Una vez que se han hecho pruebas de solubilidad de los diferentes componentes individuales que se pueden encontrar en un mineral polisulfurado, se plantean ensayos de disolución empleando el concentrado mineral cuya caracterización aparece en la información suplementaria N°2.

3.2. Ensayos de lixiviación usando disolventes eutécticos profundos en contacto con muestras de concentrado de mineral proveniente de Portovelo

Los DES caracterizados en la información suplementarias N°1 han sido empleados para la recuperación de los metales presentes en el concentrado polimetálico presentado en la información suplementarias N°2. En esta sección, se presenta la evolución durante 24 horas en el porcentaje de recuperación de los metales estudiados (Cu, Fe, Pb y Zn) provenientes de la disolución del concentrado en los tres DES (relina, etalina y glicelina).

En la figura 8 se presenta la recuperación de cobre proveniente del concentrado usando los tres DES preparados. Como se observa en dicha figura, la recuperación de cobre proveniente del concentrado, presente en la calcopirita, se incrementa a lo largo del tiempo, empezando ya con al menos 17% a partir de la primera hora y alcanzando las mayores recuperaciones de este metal después de las 24 horas de ensayo; con valores de recuperación de cobre de 24% para la relina, 30% para la etalina y 25% para la glicelina. De esto se puede notar que la etalina es el DES en el que se alcanza la mayor recuperación (30%). La baja recuperación del cobre comparada con la recuperación más elevada de otros metales analizados, como el plomo y el zinc los cuales se presentan más adelante en esta sección, obedecería a la forma en la que aparece el cobre en el concentrado. De hecho, el cobre en el concentrado se encuentra en la forma de sulfuro (calcopirita con 43% en el concentrado) que se traduce en un 9% de Cu en el concentrado. Por tanto, se esperarían bajas recuperaciones ya que como se presentó en la sección 3.1 cuando el cobre se encuentra asociado al azufre formando la calcopirita se obtuvieron los menores valores de solubilidad comparados con los obtenidos para especies portadoras de cobre más solubles como el óxido o el sulfato de cobre.

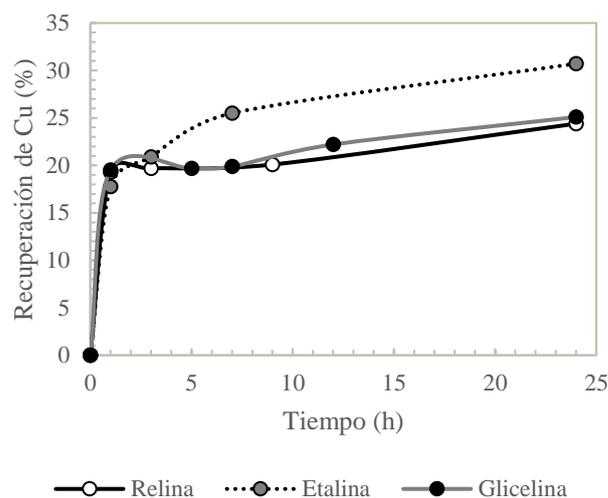


Figura 8. Evolución de la recuperación de cobre proveniente del concentrado usando los tres disolventes eutécticos profundos (glicelina, etalina, relina)

A partir de los resultados obtenidos en la sección 3.1 en la cual se realizaron las pruebas de solubilidad de cobre en diferentes DES, se llegó a establecer que la relina es el DES que logra solubilizar de mejor manera este metal ya sea a partir del sulfato o del sulfuro, mientras que la etalina disuelve más cobre cuando la fuente es el óxido. Entonces según los resultados arrojados por las pruebas de solubilidad el DES que recupera la mayor cantidad de cobre proveniente del sulfuro debería ser la relina; en lugar de la etalina como se obtuvo en esta sección. Sin embargo, la cantidad de cobre disuelta en los tres DES ensayados a partir del concentrado después de 24 horas (656 mg Cu/ kg de etalina, 543 mg Cu/kg de glicelina, y 531 mg Cu/kg de relina) llega a ser hasta 150 veces mayor a la cantidad de cobre recuperada con las pruebas de solubilidad de llevadas a cabo con la calcopirita pura después de 24 horas (9 mg Cu/ Kg etalina, 4 mg Cu/ kg glicelina, 22 mg Cu/ Kg relina). Por lo tanto, si bien las pruebas de solubilidad (sección 3.1) proporcionan una idea sobre la selectividad de los DES hacia el cobre y la solubilidad limitada de la calcopirita; otro factor que necesita ser explorado en futuras investigaciones es la influencia de los otros componentes (por ejemplo, los otros sulfuros) sobre la disolución de cobre a partir de un concentrado polimetálico y su efecto global sobre el incremento en la disolución de la calcopirita observada en el concentrado.

El segundo elemento que se estudió en los ensayos de disolución del concentrado es el hierro. En la figura 9 se presenta la recuperación de hierro proveniente del concentrado usando los tres solventes eutécticos preparados. Como se observa en dicha figura, la recuperación de hierro proveniente del concentrado se incrementa a lo largo del tiempo empezando ya con al menos 14% a partir de la primera hora y alcanzando las mayores recuperaciones de este metal después de las 24 horas de ensayo; con valores de recuperación de hierro de 22,5 % para la relina, 22,3% para la etalina y 21,2% para la glicelina. De esto se puede notar que el hierro presente en el concentrado muestra solubilidades muy parecidas (~22%) en los tres DES ensayados. La baja recuperación del hierro comparada con la recuperación más elevada de otros

metales analizados, como el plomo y el zinc los cuales se presentan más adelante en esta sección, obedecería a la solubilidad limitada de este metal en los DES ensayados y a la forma en la que se encuentra el metal asociado. De hecho, para el caso del hierro en el concentrado, este metal presenta un contenido de 13%. Sin embargo, y a diferencia del cobre, el hierro se encuentra repartido en varios sulfuros como: pirita (FeS_2 con 15% en el concentrado), calcopirita (CuFeS_2 con 43% en el concentrado) y la blenda ($(\text{Zn,Fe})\text{S}$ con 15% en el concentrado). Por tanto, y como ya se presentó en la sección 3.1 cuando el hierro se encuentra asociado al azufre formando algún sulfuro (pirita, calcopirita, esfalerita) se obtuvieron los menores valores de solubilidad comparados con los obtenidos para otras especies portadoras de hierro como el óxido o el sulfato. Es importante mencionar que, las principales fuentes portadoras de hierro se constituyen en los sulfuros que representan un 73% del contenido del concentrado mientras que otros minerales portadores de hierro como los óxidos y los silicatos solo hacen el 4% del concentrado por tanto se asume que el aporte de hierro proveniente de fuentes diferentes a los sulfuros es mínimo en comparación con la abundancia de los sulfuros portadores de hierro en el concentrado.

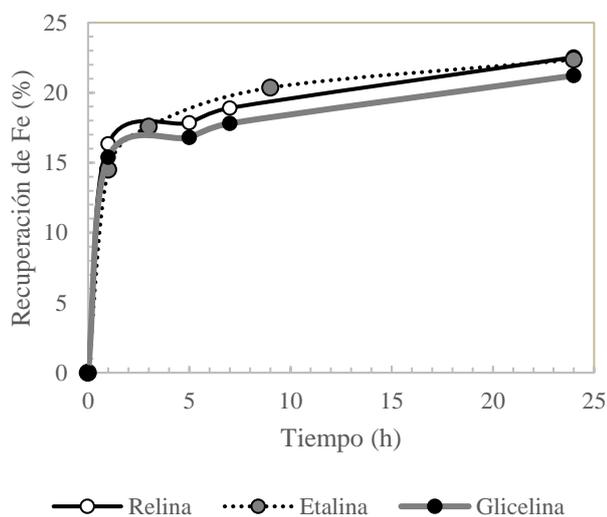


Figura 9. Evolución de la recuperación de hierro proveniente del concentrado usando los tres disolventes eutécticos profundos (glicelina, etalina, relina)

A partir de los resultados obtenidos en la sección 3.1 en la cual se realizaron las pruebas de solubilidad de hierro en diferentes DES, se llegó a establecer que, la relina es el DES que logra solubilizar de mejor manera este metal a partir del óxido o del sulfato. En el caso de los sulfuros portadores de hierro, la glicelina logra disolver una mayor cantidad de hierro cuando se tiene pirita o esfalerita, mientras que la etalina disuelve más hierro cuando la fuente es calcopirita. Entonces según los resultados arrojados por las pruebas de solubilidad (sección 3.1), de acuerdo al sulfuro (pirita, calcopirita, esfalerita) se tendría un DES que es más selectivo recuperando hierro por sobre los otros dos DES ensayados. Sin embargo, la cantidad de hierro disuelta en los tres DES ensayados a partir del concentrado después de 24 horas (665 mg Fe/kg de relina, 647 mg Fe/ Kg de etalina y 623 mg Fe/kg de glicelina) llega a ser hasta 160 veces mayor a la cantidad de hierro recuperada con

las pruebas de solubilidad de llevadas a cabo con la pirita pura después de 24 horas (50 mg Fe/ Kg glicelina, 40 mg Fe/ Kg etalina, 4 mg Fe/ Kg relina); hasta 30 veces mayor a la cantidad de hierro recuperada con las pruebas de solubilidad de llevadas a cabo con la calcopirita pura después de 24 horas (31 mg Fe/ Kg etalina, 29 mg Fe/ Kg glicelina, 22 mg Fe/ Kg relina); y hasta 50 veces mayor a la cantidad de hierro recuperada con las pruebas de solubilidad de llevadas a cabo con la esfalerita pura después de 24 horas (25 mg Fe/ Kg glicelina, 18 mg Fe/ Kg relina, 13 mg Fe/ Kg etalina). Por lo tanto, si bien las pruebas de solubilidad (sección 3.1) proporcionan una idea sobre la selectividad de los DES hacia el hierro y la solubilidad limitada de la pirita frente a otros sulfuros como la calcopirita y la esfalerita; otro factor que necesita ser explorado en futuras investigaciones, al igual que en el caso del cobre, es la influencia de los otros componentes presentes en el concentrado sobre la disolución de hierro a partir de un concentrado polimetálico y su efecto global sobre el incremento en la disolución de los sulfuros portadores de hierro observada en el concentrado. Al observar la elevada recuperación del zinc en el concentrado, lo cual se discute más adelante en esta sección, frente a la solubilidad más baja del cobre hace suponer que la recuperación de hierro en el concentrado sea resultado de la disolución del sulfuro más soluble (esfalerita) por sobre los otros dos sulfuros portadores de hierro (pirita y calcopirita).

El tercer elemento que se estudió en los ensayos de disolución del concentrado es el plomo. En la figura 10 se presenta la recuperación de plomo proveniente del concentrado usando los tres solventes eutécticos preparados.

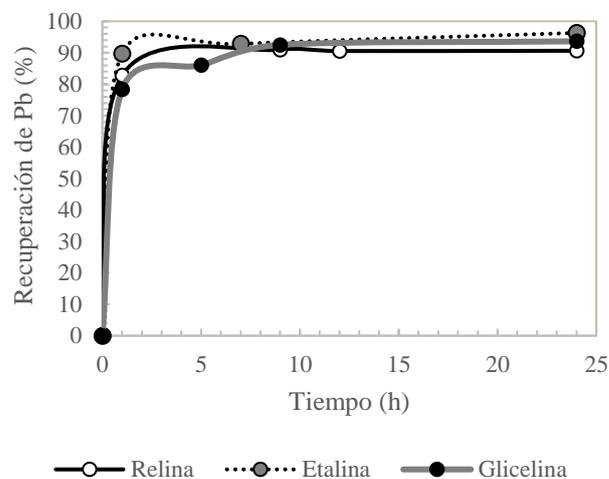


Figura 10. Evolución de la recuperación de plomo proveniente del concentrado usando los tres disolventes eutécticos profundos (glicelina, etalina, relina)

Como se observa en la figura 10, la recuperación de plomo proveniente del concentrado, presente principalmente en la anglesita, se incrementa a lo largo del tiempo empezando ya con valores tan altos como el 78% a partir de la primera hora y alcanzando las mayores recuperaciones de este metal después de las 24 horas de ensayo; con valores de recuperación de plomo de 95% para la relina, 96% para la glicelina. De esto se puede notar que la etalina es el disolvente en el que se alcanza la mayor recuperación (96%) pero que los otros dos solventes también alcanzan valores de

recuperación elevados sobre el 90% después de 24 horas de ensayo. Estos valores elevados de recuperación estarían ligados a la forma en la que aparece el plomo en el concentrado. De hecho, el principal mineral portador de plomo en el concentrado es la anglesita ($PbSO_4$) con un 15%, lo cual se traduce como un 8% de plomo en el concentrado. De acuerdo con los ensayos de solubilidad presentados en la sección 3.1, el sulfato es la especie portadora de plomo más soluble si se compara con el óxido de plomo o el sulfuro de plomo (galena).

A partir de los resultados obtenidos en la sección 3.1 en la cual se realizaron las pruebas de solubilidad de plomo en diferentes DES, se llegó a establecer que la etalina solubiliza mejor el sulfato, mientras que la relina es más eficiente en solubilizar el plomo proveniente del óxido o del sulfuro. Entonces según los resultados arrojados por las pruebas de solubilidad (sección 3.1), el DES que recupera la mayor cantidad de plomo proveniente del sulfato debería ser la etalina, lo cual también es corroborado por la prueba de disolución en el concentrado presentada en esta sección. Por tanto, la etalina es el DES más eficiente para solubilizar plomo proveniente del sulfato. En el caso del plomo, a diferencia de los otros metales estudiados provenientes de sulfuros, se han logrado resultados similares tanto para la disolución del plomo proveniente del sulfato puro como para el plomo proveniente del sulfato presente en el concentrado. De hecho, la cantidad de plomo disuelta en los tres DES ensayados a partir del concentrado después de 24 horas (2,02 g Pb/ Kg de relina, 2,01 g Pb/Kg de etalina y 1,99 g Pb/kg de glicelina) llega a ser tan alta como la cantidad de plomo recuperada con las pruebas de solubilidad de llevadas a cabo con sulfato de plomo puro después de 24 horas (1,9 g Fe/ Kg glicelina, 3,3 g Pb/ Kg etalina, 2,3 g Pb/ Kg relina). Por lo tanto, a diferencia de lo observado en el caso del cobre y del hierro, las pruebas de solubilidad (sección 3.1) lograron predecir la solubilidad que tendría el plomo en los DES ensayados. Así también se puede decir que la solubilidad del plomo proveniente en la anglesita no se ve afectada por la presencia de los otros componentes del concentrado, a diferencia de lo observado previamente en esta sección para el cobre y el hierro

El cuarto elemento que se estudió en los ensayos de disolución del concentrado polimetálico es el zinc. En la figura 11 se presenta la recuperación de zinc proveniente del concentrado usando los tres solventes eutécticos preparados. Como se observa en dicha figura, la recuperación de zinc proveniente del concentrado, presente en la esfalerita, se incrementa a lo largo del tiempo empezando ya con valores tan altos como el 46% a partir de la primera hora y alcanzando las mayores recuperaciones de este metal después de las 24 horas de ensayo; con valores de recuperación de zinc de 65% para la relina, 86% para la etalina y 74% para la glicelina. De esto se puede notar que la etalina es el DES en el que se alcanza la mayor recuperación (86%) de este metal. Para el caso del zinc en el concentrado, este metal se encuentra en la forma de sulfuro (esfalerita con 15% en el concentrado) que se traduce en un 8% de zinc en el concentrado. La elevada recuperación del zinc (86%) comparada con la recuperación menos importante de otros metales analizados en esta sección y que provienen también de sulfuros, como el cobre (~30%) o el

hierro (~22%), sugiere que el sulfuro portador de zinc en el concentrado es más propenso a alterarse cuando se compara con los otros sulfuros metálicos presentes en el concentrado.

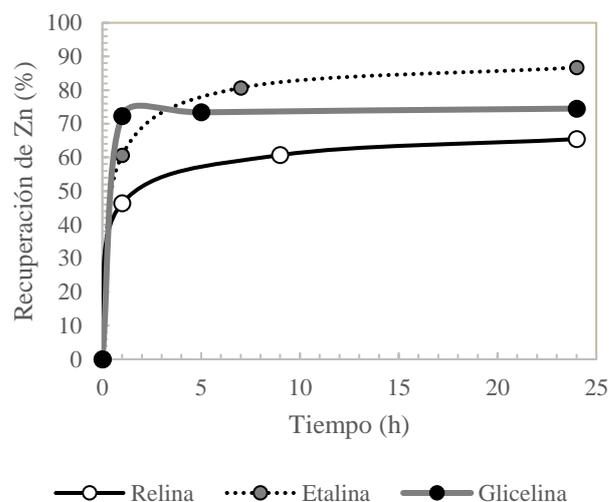


Figura 11. Evolución de la recuperación de zinc proveniente del concentrado usando los tres disolventes eutécticos profundos (glicelina, etalina, relina)

A partir de los resultados obtenidos en la sección 3.1 en la cual se realizaron las pruebas de solubilidad de zinc en diferentes DES, se llegó a establecer que la relina logra solubilizar mayor cantidad de zinc cuando la fuente es sulfato u óxido, mientras que la etalina lo hace con el zinc proveniente del sulfuro. Se ha logrado predecir así, a partir de las pruebas de solubilidad individuales la mayor eficiencia obtenida por uno de los tres DES ensayados, en este caso la etalina, para solubilizar zinc proveniente de la esfalerita presente en el concentrado. Según los resultados arrojados por las pruebas de solubilidad (sección 3.1), el DES que recupera la mayor cantidad de zinc proveniente de la esfalerita es la etalina, lo cual también es corroborado por la prueba de disolución en el concentrado. Por lo tanto, la etalina es el DES más eficiente para solubilizar zinc proveniente de la esfalerita sea en forma pura o en mezcla con otros sulfuros.

Por otro lado, la cantidad de zinc disuelta en los tres DES ensayados a partir del concentrado después de 24 horas (491 mg Pb/ Kg de relina, 638 mg Zn/Kg de etalina y 556 mg Zn/kg de glicelina) llega a ser tan alta como 80 veces la cantidad de zinc recuperada con las pruebas de solubilidad llevadas a cabo con la esfalerita pura después de 24 horas (13 mg Zn/ Kg etalina, 8 mg Zn/ Kg glicelina y 8 mg Zn/ Kg relina). Por lo tanto, y de manera similar a lo observado en el caso del cobre y del hierro, si bien las pruebas de solubilidad (sección 3.1) proporcionan una idea sobre la selectividad de los DES hacia el zinc y la solubilidad de la esfalerita; otro factor que necesita ser explorado en futuras investigaciones es la influencia de los otros componentes (por ejemplo, los otros sulfuros) sobre la disolución de zinc a partir de un concentrado polimetálico y su efecto global sobre el incremento en la disolución de la calcopirita observada en el concentrado.

Finalmente, la recuperación de los cuatro elementos de interés (Cu, Fe, Pb y Zn) provenientes del concentrado polimetálico estuvo marcada por el tipo de DES empleado y por la forma

mineralógica de la especie portadora del metal. Los mayores porcentajes de recuperación se obtuvieron para el plomo (entre 93% y 96% después de 24 horas) cuya especie portadora mayoritaria es el sulfato de plomo (anglesita) y en menor medida el sulfuro de plomo (galena); siendo la etalina el DES más eficiente para la recuperación de este metal. La mayor selectividad de la etalina por el plomo proveniente del sulfato fue también observada en las pruebas de disolución individuales llevadas con el componente puro en la sección 3.1.

Después del plomo, el zinc es el segundo metal cuya recuperación es elevada (65-85% después de 24 horas), siendo la etalina el DES con el cual se obtienen las recuperaciones más elevadas. La mayor selectividad de la etalina por el zinc proveniente del sulfuro fue también observada en las pruebas de disolución presentadas en la sección 3.1. Sin embargo, la cantidad de zinc solubilizada en el concentrado llega a ser hasta 80 veces mayor a la cantidad de zinc solubilizada cuando se usa esfalerita pura. Esta observación hace suponer la presencia de un efecto potenciador de la disolución de la esfalerita cuando se trabaja con el concentrado polimetálico alterado.

Los otros dos metales estudiados fueron el cobre y el hierro, cuya recuperación fue más baja, encontrándose valores de entre 24 y 30% para el cobre y de 22% para el hierro. Para el cobre presente en la calcopiritita se determinó que las mayores recuperaciones se obtienen con la etalina. Esto contrasta con la predicción esperada a partir de las pruebas de solubilidad hechas con la calcopirita pura en las cuales la relina fue el DES más eficiente solubilizando cobre. De manera similar a lo observado en el zinc, la cantidad de cobre solubilizada a partir del concentrado llega a ser hasta 150 veces mayor a la cantidad de cobre solubilizada al emplear la calcopirita pura. Esta observación refuerza la idea de un efecto potenciador de la disolución de la calcopirita cuando se trabaja con el concentrado polimetálico alterado. Sin embargo, este efecto potenciador en la disolución de sulfuros es menor en el caso de la disolución de un sulfuro más estable como la calcopirita. Este mencionado efecto quedaría demostrado con las menores recuperaciones observadas en el cobre (24-30%) en comparación a las recuperaciones obtenidas en el zinc (65-85%).

Con respecto al hierro, este metal puede provenir de la disolución de tres fuentes (pirita, calcopirita, esfalerita), sin embargo, los resultados de las pruebas de solubilidad presentados en la sección 3.1 le confieren a la pirita la menor reactividad frente a los otros dos sulfuros portadores de hierro. Lo que hace suponer que la concentración de hierro detectada en los experimentos de disolución del concentrado proviene mayoritariamente de la disolución de la esfalerita, y en menor proporción de la calcopirita y de la pirita que son sulfuros más estables. A diferencia de lo observado en las pruebas de disolución en los sulfuros puros donde uno de los DES ensayados fue más eficiente solubilizando el hierro (la glicelina para la pirita o la esfalerita y la etalina para la calcopirita), en el concentrado polimetálico los tres DES disolvieron cantidades semejantes, lo cual podría estar relacionado a disolución selectiva de los sulfuros de acuerdo

con el DES empleado. La confirmación de esta hipótesis requiere de una investigación adicional que queda abierta para futuros estudios en el tema.

Recapitulando, los ensayos de disolución presentados en esta sección para un concentrado polimetálico han permitido observar que la disolución de los componentes presentes en el concentrado (sulfuros metálicos) no está influenciada únicamente por la selectividad del DES por el metal presente en el componente puro, sino que involucraría también un efecto potenciador mediado por los otros metales provenientes de los otros componentes que se están disolviendo simultáneamente en el concentrado. Por este motivo si bien las pruebas de disolución presentadas en la sección 3.1 para las fuentes portadoras de metales (sulfuros, óxidos y sulfatos) proporcionan una primera aproximación sobre la selectividad de un DES hacia un metal en una determinada fuente portadora; se ha visto la necesidad de complementar estas observaciones con ensayos de disolución en mezclas minerales reales donde la influencia de parámetros adicionales como la composición de la matriz mineral, la presencia de asociaciones minerales, el estado de alteración de los minerales en el concentrado o el tamaño de partícula desempeñarían un rol significativo dentro del proceso global de disolución. El análisis de estos otros parámetros está fuera del alcance de este estudio, pero deja abierta la posibilidad a futuras investigaciones en el tema.

CONCLUSIONES

Se obtuvieron y caracterizaron tres solventes eutécticos profundos (DES) a base de cloruro de colina: relina (urea y cloruro de colina), etalina (etilenglicol y cloruro de colina) y glicelina (glicerina y cloruro de colina). El análisis térmico arrojó que estos DES pueden utilizarse como solventes en un rango de entre 15°C hasta 150°C (en el caso de la etalina) e incluso hasta los 200°C (en el caso de la relina o la glicelina). El análisis por FTIR de los DES preparados confirmó la estructura de los DES como mezclas binarias mediante la identificación de picos característicos de sus constituyentes individuales en el análisis del espectro obtenido del solvente producido.

Se realizaron pruebas de solubilidad con tres especies portadoras (sulfuros, óxidos y sulfatos) de los metales estudiados (cobre, hierro, plomo y zinc) en los tres DES preparados (relina, etalina y glicelina). La solubilidad de los sulfatos metálicos en los DES llegó a ser hasta dos órdenes de magnitud mayor comparada con la solubilidad de los óxidos y sulfuros metálicos. En el caso de los sulfatos, la relina logró disolver mejor el sulfato de cobre (6,7 g Cu/ Kg relina), hierro (17 mg Fe/Kg relina), o zinc (3,2 g Zn/ Kg relina) mientras que la etalina lo hizo con el sulfato de plomo (3,4 g Pb/ Kg etalina). En el caso de la disolución a partir de los óxidos metálicos, la relina disolvió la mayor cantidad de óxido de hierro (232 mg Fe/ Kg relina), plomo (527 mg Pb/ Kg relina) o zinc (777 mg Zn/ Kg relina), mientras que la etalina lo hizo con el óxido de cobre (53 mg Cu/ Kg etalina). Para los sulfuros, la relina disolvió una mayor cantidad de cobre (proveniente de la calcopirita: 22 mg Cu/Kg relina) y plomo (proveniente de la galena: 286 mg Pb/ Kg relina); la glicelina disolvió la mayor cantidad de hierro

(proveniente de la pirita: 50 mg Fe/ Kg glicelina o de la esfalerita: 25 mg Fe/ Kg glicelina) y la etalina disolvió mayor cantidad de hierro (proveniente de la calcopirita: 31 mg Fe/ Kg etalina) y zinc (proveniente de la esfalerita: 13 mg Zn/ Kg etalina).

Se caracterizó un concentrado polimetálico obtenido mediante operaciones de reducción de tamaño-molienda (tamaño de partícula 30 μm) y flotación proveniente de Portovelo-Ecuador en el que se encontraron como componentes principales sulfuros como la pirita (portador de hierro), calcopirita (portador de cobre y hierro), esfalerita (portador de zinc y hierro) y una especie de sulfato de plomo (anglesita) proveniente de la alteración de la galena (portador de plomo).

Se utilizaron los tres DES preparados (relina, etalina y glicelina) para disolver los metales presentes en un concentrado polimetálico. De los ensayos de disolución con el concentrado para los diferentes DES se obtuvieron recuperaciones de entre 24 y 30% para el cobre, de 22% para el hierro, de entre 93 y 96% para el plomo y de entre 65 y 85 % para el zinc. Siendo la etalina el DES que puede recuperar mayor cantidad de cobre, plomo y zinc a partir de un concentrado polimetálico.

La recuperación de los cuatro elementos de interés (Cu, Fe, Pb y Zn) provenientes del concentrado polimetálico estuvo marcada por el tipo de DES empleado y por la forma mineralógica de la especie portadora del metal. Adicionalmente, la disolución de los sulfuros metálicos no está influenciada únicamente por la selectividad del DES por el metal presente en el componente puro, sino que involucraría también un efecto potenciador mediado por los otros metales provenientes de los otros componentes que se están disolviendo simultáneamente en el concentrado.

RECOMENDACIONES

Se podría explorar el uso de agentes oxidantes como el yodo para incrementar la recuperación de elementos como el cobre.

El incremento en el porcentaje de sólidos para los ensayos de disolución sería una variable que permitiría optimizar la cantidad de DES empleado; sin embargo, se requieren de ensayos exploratorios en este campo.

El efecto de la temperatura sobre la disolución de los metales en los solventes eutécticos profundos podría ser estudiado considerando la estabilidad de estos solventes a temperaturas tan altas como los 150°C.

El uso de otro solvente eutéctico profundo derivado del cloruro de colina podría ser explorado para la disolución de metales provenientes de concentrados de sulfuros. Se sugiere el uso de la oxalina (mezcla de urea y ácido oxálico en proporción 1:1 molar).

En este estudio se han tomado muestras de 100 μL de DES para la cuantificación de los metales por absorción atómica. El desarrollo de un método de análisis que permita usar una mayor cantidad de muestra (por ejemplo, en el orden de mL)

podría ayudar a describir de mejor manera la cinética de disolución de los metales en los DES.

Una siguiente etapa corresponde a la recuperación de los metales disueltos a partir de los DES enriquecidos provenientes de los ensayos de disolución. Se podría explorar el uso de algunas tecnologías de recuperación que han sido aplicadas en otras operaciones metalúrgicas, como la recuperación por solventes, la precipitación, la cementación o la deposición electroquímica.

La aplicación industrial de los DES requeriría el uso de reactivos técnicos de fácil acceso para su preparación. Sin embargo, en este estudio se ha trabajado con reactivos de grado analítico de alta pureza, cuyo costo puede ser una limitante durante la aplicación industrial. De hecho, una presentación menos costosa del cloruro de colina se puede encontrar como alimento de engorde para aves de corral (60% de cloruro de colina). Durante este estudio se hicieron ensayos de purificación de este cloruro de colina de grado comercial empleando etanol, sin embargo, el producto obtenido no ha sido suficientemente caracterizado. Por lo tanto, es necesario conceptualizar un proceso eficiente de purificación previo antes de la producción del DES.

AGRADECIMIENTO

La investigación presentada en este estudio fue posible gracias al financiamiento del Departamento de Metalurgia Extractiva (DEMEX), de la Escuela Politécnica Nacional a través del proyecto de investigación PIS-20-06 titulado "Síntesis, caracterización y evaluación de catalizadores para desulfurización de diésel automotriz".

REFERENCIAS

- [1] Abbas, Q., & Binder, L. (2010). Synthesis and Characterization of Choline Chloride Based Binary Mixtures. *ECS Transactions*, 33(7), 49–59. <https://doi.org/10.1149/1.3484761>
- [2] Abbott, A.P., Capper, G., Davies, D. L., Rasheed, R. K., & Tambyrajah, V. (2003). Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. *Chem Commun*, 70–71.
- [3] Abbott, Andrew P., Al-Bassam, A. Z. M., Goddard, A., Harris, R. C., Jenkin, G. R. T., Nisbet, F. J., & Wieland, M. (2017). Dissolution of pyrite and other Fe-S-As minerals using deep eutectic solvents. *Green Chemistry*, 19(9), 2225–2233. <https://doi.org/10.1039/C7GC00334J>
- [4] Abbott, Andrew P., Alabdullah, S. S. M., Al-Murshedi, A. Y. M., & Ryder, K. S. (2018). Brønsted acidity in deep eutectic solvents and ionic liquids. *Faraday Discussions*, 206, 365–377. <https://doi.org/10.1039/C7FD00153C>
- [5] Abbott, Andrew P., Boothby, D., Capper, G., Davies, D. L., & Rasheed, R. K. (2004). Deep Eutectic Solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: Versatile alternatives to ionic liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 126(29), 9142–9147.

- https://doi.org/10.1021/JA048266J/SUPPL_FILE/JA048266JSI20040521_085323.PDF
- [6] Abbott, Andrew P., Capper, G., Davies, D. L., McKenzie, K. J., & Obi, S. U. (2006). Solubility of metal oxides in deep eutectic solvents based on choline chloride. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 51(4), 1280–1282. <https://doi.org/10.1021/IE060038C>
- [7] Abbott, Andrew P., Capper, G., Davies, D. L., Rasheed, R. K., & Shikotra, P. (2005). Selective Extraction of Metals from Mixed Oxide Matrixes Using Choline-Based Ionic Liquids. *Inorganic Chemistry*, 44(19), 6497–6499. <https://doi.org/10.1021/ic0505450>
- [8] Abbott, Andrew P., Capper, G., Davies, D. L., Rasheed, R. K., & Tambyrajah, V. (2003). Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. *Chemical Communications*, 1, 70–71. <https://doi.org/10.1039/b210714g>
- [9] Abbott, Andrew P., Capper, G., & Gray, S. (2006). Design of improved deep eutectic solvents using hole theory. *ChemPhysChem*, 7(4), 803–806. <https://doi.org/10.1002/CPHC.200500489>
- [10] Abbott, Andrew P., Collins, J., Dalrymple, I., Harris, R. C., Mistry, R., Qiu, F., Scheirer, J., & Wise, W. R. (2009). Processing of Electric Arc Furnace Dust using Deep Eutectic Solvents. *Australian Journal of Chemistry*, 62(4), 341–347. <https://doi.org/10.1071/CH08476>
- [11] Abbott, Andrew P., Edler, K. J., & Page, A. J. (2021). Deep eutectic solvents—The vital link between ionic liquids and ionic solutions. *The Journal of Chemical Physics*, 155(15), 150401. <https://doi.org/10.1063/5.0072268>
- [12] Abbott, Andrew P., Harris, R. C., & Ryder, K. S. (2007). Application of hole theory to define ionic liquids by their transport properties. *Journal of Physical Chemistry B*, 111(18), 4910–4913. <https://doi.org/10.1021/JP0671998>
- [13] Al-Bassam, A. Z. M. H. (2018). Mineral processing using deep eutectic solvents. https://leicester.figshare.com/articles/thesis/Mineral_processing_using_deep_eutectic_solvents/10214663/1
- [14] Alabdullah, S. S. M. (2018). pH Measurements in Ionic Liquids [University of Leicester]. <https://hdl.handle.net/2381/42877>
- [15] Alomar, M. K., Hayyan, M., Alsaadi, M. A., Akib, S., Hayyan, A., & Hashim, M. A. (2016). Glycerol-based deep eutectic solvents: Physical properties. *Journal of Molecular Liquids*, 215, 98–103. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2015.11.032>
- [16] Anggara, S., Bevan, F., Harris, R. C., Hartley, J. M., Frisch, G., Jenkin, G. R. T., & Abbott, A. P. (2019). Direct extraction of copper from copper sulfide minerals using deep eutectic solvents. *Green Chemistry*, 21(23), 6502–6512. <https://doi.org/10.1039/C9GC03213D>
- [17] Anugrah, R. I., Mubarak, M. Z., & Amalia, D. (2017). Study on the leaching behavior of galena concentrate in fluosilicic acid solution using hydrogen peroxide as oxidant. *AIP Conference Proceedings*, 1805. <https://doi.org/10.1063/1.4974417>
- [18] Arkawaz, A. F., Abdullah, A. B., & Mustafa, S. H. (2020). Physical, Thermal and Structural Properties of 1 Choline Chloride: 2 Urea Based Ionic Liquids. *Singapore Journal of Scientific Research*, 10(4), 417–424. <https://doi.org/10.3923/SJSRES.2020.417.424>
- [19] ASTM. (2020). Standard Test Method for Density and Relative Density (Specific Gravity) of Liquids by Bingham Pycnometer. <https://www.astm.org/Standards/D1217.htm>
- [20] Badawi, H. M., & Förner, W. (2011). Analysis of the infrared and Raman spectra of phenylacetic acid and mandelic (2-hydroxy-2-phenylacetic) acid. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 78(3), 1162–1167. <https://doi.org/10.1016/J.SAA.2010.12.070>
- [21] Bae, M., Kim, S., Sohn, J., Yang, D., & Lee, H. (2020). Leaching Behavior of Gold and Silver from Concentrated Sulfide Ore Using Ammonium Thiosulfate. *Metals* 2020, Vol. 10, Page 1029, 10(8), 1029. <https://doi.org/10.3390/MET10081029>
- [22] Bagh, F. S. G., Shahbaz, K., Mjalli, F. S., AlNashef, I. M., & Hashim, M. A. (2013). Electrical conductivity of ammonium and phosphonium based deep eutectic solvents: Measurements and artificial intelligence-based prediction. *Fluid Phase Equilibria*, 356, 30–37. <https://doi.org/10.1016/J.FLUID.2013.07.012>
- [23] Bahadori, L., Chakrabarti, M. H., Mjalli, F. S., Alnashef, I. M., Manan, N. S. A., & Hashim, M. A. (2013). Physicochemical properties of ammonium-based deep eutectic solvents and their electrochemical evaluation using organometallic reference redox systems. *Electrochimica Acta*, 113, 205–211. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2013.09.102>
- [24] Bakkar, A. (2014). Recycling of electric arc furnace dust through dissolution in deep eutectic ionic liquids and electrowinning. *Journal of Hazardous Materials*, 280, 191–199. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2014.07.066>
- [25] Ballantyne, A. D., Barker, R., Dalgliesh, R. M., Ferreira, V. C., Hillman, A. R., Palin, E. J. R., Sapstead, R., Smith, E. L., Steinke, N.-J., & Ryder, K. S. (2018). Electrochemical deposition of silver and copper from a deep eutectic solvent studied using time-resolved neutron reflectivity. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 819, 511–523. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.01.032>
- [26] Ballantyne, A. D., Forrest, G. C. H., Frisch, G., Hartley, J. M., & Ryder, K. S. (2015). Electrochemistry and speciation of Au⁺ in a deep eutectic solvent: growth and morphology of galvanic immersion coatings. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(45), 30540–30550. <https://doi.org/10.1039/c5cp05748e>
- [27] Binnemans, K., & Jones, P. T. (2017). Solvometallurgy: An Emerging Branch of Extractive Metallurgy. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 3(3), 570–600. <https://doi.org/10.1007/S40831-017-0128-2>

- [28] Carlesi, C., Harris, R. C., Abbott, A. P., & Jenkin, G. R. T. (2022). Chemical Dissolution of Chalcopyrite Concentrate in Choline Chloride Ethylene Glycol Deep Eutectic Solvent. *Minerals*, 12(1). <https://doi.org/10.3390/MIN12010065>
- [29] Carrillo Pedroza, F. R., Soria Aguilar, M. D. J., Pecina Treviño, T., Martínez Luévanos, A., & Sánchez Castillo, M. (2012). Treatment of sulfide minerals by oxidative leaching with ozone. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 33(4), 269–279. <https://doi.org/10.1080/08827508.2011.584093>
- [30] Castillo Borja, F. (2015). Líquidos Iónicos: Métodos de Síntesis y Aplicaciones Ionic Liquids: Methods of Synthesis and Applications. *Conciencia Tecnológica*, 49, 52–56.
- [31] Celebi, A. T., Vlugt, T. J. H., & Moults, O. A. (2019). Structural, Thermodynamic, and Transport Properties of Aqueous Reline and Ethaline Solutions from Molecular Dynamics Simulations. *Journal of Physical Chemistry B*, 123(51), 11014–11025. https://doi.org/10.1021/ACS.JPCB.9B09729/SUPPL_FILE/JP9B09729_SI_002.ZIP
- [32] Cen, P., Spahiu, K., Tyumentsev, M. S., & Foreman, M. R. S. J. (2020). Metal extraction from a deep eutectic solvent, an insight into activities. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(19), 11012–11024. <https://doi.org/10.1039/C9CP05982B>
- [33] Cháidez, J., Parga, J., Valenzuela, J., Carrillo, R., & Almaguer, I. (2019). Leaching Chalcopyrite Concentrate with Oxygen and Sulfuric Acid Using a Low-Pressure Reactor. *Metals*, 9, 189. <https://doi.org/10.3390/met9020189>
- [34] Chaudhari, Prajapati, K. I., Lunagariya, D. C., Sorathiya, P. M., Patel, & Nayak. (2017). AN IMPORTANCE OF CHOLINE CHLORIDE FOR POULTRY AND CATTLE: AN OVERVIEW. *International Journal of Science, Environment and Technology*, 6(5), 2804–2810. www.ijset.net
- [35] Chemat, F., Anjum, H., Shariff, A. M., Kumar, P., & Murugesan, T. (2016). Thermal and physical properties of (choline chloride + urea + L-arginine) deep eutectic solvents. *J Mol Liq*, 218, 301–308.
- [36] Cvjetko Bubalo, M., Radošević, K., Radojčić Redovniković, I., Slivac, I., & Gaurina Srček, V. (2017). Toxicity mechanisms of ionic liquids. *Arh Hig Rada Toksikol*, 68, 171–179. <https://doi.org/10.1515/aiht-2017-68-2979>
- [37] De la Torre, E. (1985). Estudio del proceso de tostación de concentrados de minerales de cobre. Escuela Politécnica Nacional.
- [38] Deer, W. A., Howie, R. A., & Zussman, J. (1992). *An Introduction to the Rock-Forming Minerals* (Second ed). Longman.
- [39] Delgado-Mellado, N., Larriba, M., Navarro, P., Rigual, V., Ayuso, M., García, J., & Rodríguez, F. (2018). Thermal stability of choline chloride deep eutectic solvents by TGA/FTIR-ATR analysis. *Journal of Molecular Liquids*, 260, 37–43. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.03.076>
- [40] Díaz Alvarez, J. C., Martínez Rey, R., & Barrero Acosta, R. (2012). Líquidos iónicos: propiedades fisicoquímicas y aplicación potencial en el mejoramiento de crudos pesados. *Revista ION*, 25(1), 61–87.
- [41] Dou, B., Dupont, V., Williams, P. T., Chen, H., & Ding, Y. (2009). Thermogravimetric kinetics of crude glycerol. *Bioresource Technology*, 100(9), 2613–2620. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2008.11.037>
- [42] Du, C., Zhao, B., Chen, X.-B., Birbilis, N., & Yang, H. (2016). Effect of water presence on choline chloride-2urea ionic liquid and coating platings from the hydrated ionic liquid. *Scientific Reports Nature*, 6. <https://doi.org/10.1038/srep29225>
- [43] El Achkar, T., Greige-Gerges, H., & Fourmentin, S. (2021). Basics and properties of deep eutectic solvents: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 19(4), 3397–3408. <https://doi.org/10.1007/S10311-021-01225-8>
- [44] Entezari-Zarandi, A., & Larachi, F. (2019). Selective dissolution of rare-earth element carbonates in deep eutectic solvents. *Journal of Rare Earths*, 37(5), 528–533. <https://doi.org/10.1016/J.JRE.2018.07.015>
- [45] Espino, M., de los Ángeles Fernández, M., Gomez, F. J. V., & Silva, M. F. (2016). Natural designer solvents for greening analytical chemistry. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 76, 126–136. <https://doi.org/10.1016/J.TRAC.2015.11.006>
- [46] Flieger, J., & Flieger, M. (2020). Ionic Liquids Toxicity-Benefits and Threats. *Molecular Sciences*, 21, 6267. <https://doi.org/10.3390/ijms21176267>
- [47] Gabriele, F., Chiarini, M., Germani, R., Tiecco, M., & Spreti, N. (2019). Effect of water addition on choline chloride/glycol deep eutectic solvents: Characterization of their structural and physicochemical properties. *Journal of Molecular Liquids*, 291. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2019.111301>
- [48] García, G., Atilhan, M., & Aparicio, S. (2015). An approach for the rationalization of melting temperature for deep eutectic solvents from DFT. *Chemical Physics Letters*, 634, 151–155. <https://doi.org/10.1016/J.CPLETT.2015.06.017>
- [49] Gilman, H., & Jones, R. G. (1943). 2,2,2-Trifluoroethylamine and 2,2,2-Trifluorodiazethane. *Journal of the American Chemical Society*, 65(8), 1458–1460. <https://doi.org/10.1021/JA01248A005>
- [50] Guo, W., Hou, Y., Ren, S., Tian, S., & Wu, W. (2013). Formation of deep eutectic solvents by phenols and choline chloride and their physical properties. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 58(4), 866–872. <https://doi.org/10.1021/JE300997V>
- [51] Habashi, F. (1997). *Handbook of Extractive Metallurgy*. Wiley-VCH Verlag.
- [52] Haghbakhsh, R., Parvaneh, K., Raeissi, S., & Shariati, A. (2018). A general viscosity model for deep eutectic solvents: The free volume theory coupled with association equations of state. *Fluid Phase Equilibria*, 470, 193–202. <https://doi.org/10.1016/J.FLUID.2017.08.024>
- [53] Hammond, O. S., Bowron, D. T., & Edler, K. J. (2017). The Effect of Water upon Deep Eutectic

- Solvent Nanostructure: An Unusual Transition from Ionic Mixture to Aqueous Solution. *Angewandte Chemie*, 129(33), 9914–9917. <https://doi.org/10.1002/ANGE.201702486>
- [54] Harifi-Mood, A. R., & Buchner, R. (2017). Density, viscosity, and conductivity of choline chloride + ethylene glycol as a deep eutectic solvent and its binary mixtures with dimethyl sulfoxide. *Journal of Molecular Liquids*, 225, 689–695. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2016.10.115>
- [55] Hartley, J. M., Al-Bassam, A. Z. M., Harris, R. C., Frisch, G., Jenkin, G. R. T., & Abbott, A. P. (2020). Investigating the dissolution of iron sulfide and arsenide minerals in deep eutectic solvents. *Hydrometallurgy*, 198. <https://doi.org/10.1016/J.HYDROMET.2020.105511>
- [56] Hayyan, M., Abo-Hamad, A., Alsaadi, M. A., & Hashim, M. A. (2015). Functionalization of graphene using deep eutectic solvents. *Nanoscale Research Letters*, 10(324), 26. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1004-2>
- [57] Hayyan, M., Hashim, M. A., Al-Saadi, M. A., Hayyan, A., AlNashef, I. M., & Mirghani, M. E. S. (2013). Assessment of cytotoxicity and toxicity for phosphonium-based deep eutectic solvents. *Chemosphere*, 93(2), 455–459. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2013.05.013>
- [58] Hayyan, M., Hashim, M. A., Hayyan, A., Al-Saadi, M. A., AlNashef, I. M., Mirghani, M. E. S., & Saheed, O. K. (2013). Are deep eutectic solvents benign or toxic? *Chemosphere*, 90(7), 2193–2195. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2012.11.004>
- [59] Hayyan, M., Looi, C. Y., Hayyan, A., Wong, W. F., & Hashim, A. (2015). In Vitro and In Vivo Toxicity Profiling of Ammonium-Based Deep Eutectic Solvents. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0117934>
- [60] Hernández, P. C., Taboada, M. E., Herreros, O. O., Graber, T. A., & Ghorbani, Y. (2018). Leaching of Chalcopyrite in Acidified Nitrate Using Seawater-Based Media. *Minerals*, 8, 238. <https://doi.org/10.3390/min8060238>
- [61] Hunt, A. J., Farmer, T. J., & Clark, J. H. (2013). CHAPTER 1: Elemental Sustainability and the Importance of Scarce Element Recovery. 1–28. <https://doi.org/10.1039/9781849737340-00001>
- [62] Iannicelli-Zubiani, E. M., Giani, M. I., Recanati, F., Dotelli, G., Puricelli, S., & Cristiani, C. (2017). Environmental impacts of a hydrometallurgical process for electronic waste treatment: A life cycle assessment case study. *Journal of Cleaner Production*, 140, 1204–1216. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2016.10.040>
- [63] Janssen, C. H. C., Macías-Ruvalcaba, N. A., Aguilar-Martínez, M., & Kobrak, M. N. (2015). Metal extraction to ionic liquids: the relationship between structure, mechanism and application. *International Reviews in Physical Chemistry*, 34(4), 591–622. <https://doi.org/10.1080/0144235X.2015.1088217>
- [64] Jenkin, G. R. T., Al-Bassam, A. Z. M., Harris, R. C., Abbott, A. P., Smith, D. J., Holwell, D. A., Chapman, R. J., & Stanley, C. J. (2016). The application of deep eutectic solvent ionic liquids for environmentally-friendly dissolution and recovery of precious metals. *Minerals Engineering*, 87, 18–24. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.09.026>
- [65] Jibril, B., Mjalli, F., Naser, J., & Gano, Z. (2014). New tetrapropylammonium bromide-based deep eutectic solvents: Synthesis and characterizations. *Journal of Molecular Liquids*, 199, 462–469. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2014.08.004>
- [66] Karim, W. O., Juma, J. A., Omer, K. M., Aziz, K. H. H., Salah, Y. M., & Aziz, S. B. (2021). Effect of copper ion and water on anodic dissolution of metallic copper in a deep eutectic solvent (DES). *Electrochemistry*, 89(1), 71–74. <https://doi.org/10.5796/ELECTROCHEMISTRY.20-00129>
- [67] Klein, C., & Hurlbut, C. S. (1937). *Manual of mineralogy* (J. D. Dana (ed.); 21 st Edit). John Wiley and Sons.
- [68] Kobayashi, H., Shoji, H., Asano, S., & Imamura, M. (2018). Selective Nickel Leaching from Nickel and Cobalt Mixed Sulfide Using Sulfuric Acid. *MATERIALS TRANSACTIONS*, 59(9), 1458–1464. <https://doi.org/10.2320/MATERTRANS.M2018080>
- [69] Lapeña, D., Errazquin, D., Lomba, L., Lafuente, C., & Giner, B. (2020). Ecotoxicity and biodegradability of pure and aqueous mixtures of deep eutectic solvents: glyceline, ethaline, and reline. *Environmental Science and Pollution Research* 2020 28:7, 28(7), 8812–8821. <https://doi.org/10.1007/S11356-020-11144-W>
- [70] Leron, R. B., & Li, M. H. (2012). High-pressure density measurements for choline chloride: Urea deep eutectic solvent and its aqueous mixtures at T = (298.15 to 323.15) K and up to 50 MPa. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 54, 293–301. <https://doi.org/10.1016/J.JCT.2012.05.008>
- [71] Li, Z., Diaz, L. A., Yang, Z., Jin, H., Lister, T. E., Vahidi, E., & Zhao, F. (2019). Comparative life cycle analysis for value recovery of precious metals and rare earth elements from electronic waste. *Resources, Conservation and Recycling*, 149(C), 20–30. <https://doi.org/10.1016/J.RESCONREC.2019.05.025>
- [72] Lomba, L., Ribate, M. P., Zaragoza, E., Concha, J., Garralaga, M. P., Errazquin, D., García, C. B., & Giner, B. (2021). Deep Eutectic Solvents: Are They Safe? *Applied Sciences* 2021, Vol. 11, Page 10061, 11(21), 10061. <https://doi.org/10.3390/APP112110061>
- [73] Ma, C., Laaksonen, A., Liu, C., Lu, X., & Ji, X. (2018). The peculiar effect of water on ionic liquids and deep eutectic solvents. *Chemical Society Reviews*, 47(23), 8685–8720. <https://doi.org/10.1039/C8CS00325D>
- [74] Marcus, Y. (2018). Estimation of the Critical Temperatures of Some More Deep Eutectic Solvents from Their Surface Tensions. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2018. <https://doi.org/10.1155/2018/5749479>

- [75] Marcus, Y. (2019). Deep Eutectic Solvents. Springer Nature. <https://doi.org/978-3-030-00607-5>
- [76] Mardsen, J., & House, I. (2009). The Chemistry of Gold Extraction (2nd Editio). Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. (SME).
- [77] Mbous, Y. P., Hayyan, M., Wong, W. F., Looi, C. Y., & Hashim, M. A. (2017). Unraveling the cytotoxicity and metabolic pathways of binary natural deep eutectic solvent systems. *Scientific Reports*, 7. <https://doi.org/10.1038/SREP41257>
- [78] McCluskey, A., Lawrance, G. A., Leitch, S. K., Owen, M. P., & Hamilton, I. C. (2002). Ionic Liquids and Metal Ions: From Green Chemistry to Ore Refining. *ACS Symposium Series*, 818, 199–212. <https://doi.org/10.1021/BK-2002-0818.CH016>
- [79] Mjalli, F. S., & Jabbar, N. M. A. (2014). Acoustic investigation of choline chloride based ionic liquids analogs. *Fluid Phase Equilibria*, 381, 71–76. <https://doi.org/10.1016/J.FLUID.2014.08.017>
- [80] Mjalli, F. S., Vakili-Nezhaad, G., Shahbaz, K., & Alnashef, I. M. (2014). Application of the Eötvös and Guggenheim empirical rules for predicting the density and surface tension of ionic liquids analogues. *Thermochimica Acta*, 575, 40–44. <https://doi.org/10.1016/J.TCA.2013.10.017>
- [81] Morrison, H. G., Sun, C. C., & Neervannan, S. (2009). Characterization of thermal behavior of deep eutectic solvents and their potential as drug solubilization vehicles. *Int J Pharm*, 378, 136–139.
- [82] Mukhopadhyay, S., Mukherjee, S., Adnan, N. F., Hayyan, A., Hayyan, M., Hashim, M. A., & Sen Gupta, B. (2016). Ammonium-based deep eutectic solvents as novel soil washing agent for lead removal. *Chemical Engineering Journal*, 294, 316–322. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2016.02.030>
- [83] Neira, A., Pizarro, D., Quezada, V., & Velásquez-Yévenes, L. (2021). Pretreatment of Copper Sulphide Ores Prior to Heap Leaching: A Review. *Metals* 2021, Vol. 11, Page 1067, 11(7), 1067. <https://doi.org/10.3390/MET11071067>
- [84] Nolasco, M. M., Pedro, S. N., Vilela, C., Vaz, P. D., Ribeiro-Claro, P., Rudić, S., Parker, S. F., Freire, C. S. R., Freire, M. G., & Silvestre, A. J. D. (2022). Water in Deep Eutectic Solvents: New Insights From Inelastic Neutron Scattering Spectroscopy. *Frontiers in Physics*, 10, 40. <https://doi.org/10.3389/FPHY.2022.834571/BIBTEX>
- [85] Olanipekun, E. O. (2000). Quantitative leaching of galena. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 14(1), 25–32. <https://doi.org/10.4314/BCSE.V14I1.71994>
- [86] Oldham, W. J., Costa, D. A., & Smith, W. H. (2002). Development of Room-Temperature Ionic Liquids for Applications in Actinide Chemistry. *ACS Symposium Series*, 818, 188–198. <https://doi.org/10.1021/BK-2002-0818.CH015>
- [87] Park, J., Jung, Y., Kusumah, P., Lee, J., Kwon, K., & Lee, C. K. (2014). Application of ionic liquids in hydrometallurgy. *International Journal of Molecular Sciences*, 15(9), 15320–15343. <https://doi.org/10.3390/ijms150915320>
- [88] Pastukhov, A. M., Skripchenko, S. Y., Pastukhov, A. M., & Skripchenko, S. Y. (2017). The effect of sulphide minerals on uranium oxidation state in in-situ leaching. *AIPC*, 1886(1), 020035. <https://doi.org/10.1063/1.5002932>
- [89] Pateli, I. M., Abbott, A. P., Jenkin, G. R. T., & Hartley, J. M. (2020). Electrochemical oxidation as alternative for dissolution of metal oxides in deep eutectic solvents. *Green Chemistry*, 22(23), 8360–8368. <https://doi.org/10.1039/D0GC03491F>
- [90] Pateli, I. M., Thompson, D., Alabdullah, S. S. M., Abbott, A. P., Jenkin, G. R. T., & Hartley, J. M. (2020). The effect of pH and hydrogen bond donor on the dissolution of metal oxides in deep eutectic solvents. *Green Chemistry*, 22, 5476–5486.
- [91] Peeters, N., Binnemans, K., & Riaño, S. (2020). Solvometallurgical recovery of cobalt from lithium-ion battery cathode materials using deep-eutectic solvents. *Green Chemistry*, 22(13), 4210–4221. <https://doi.org/10.1039/d0gc00940g>
- [92] Perkins, S. L., Painter, P., & Colina, C. M. (2013). Molecular dynamic simulations and vibrational analysis of an ionic liquid analogue. *Journal of Physical Chemistry B*, 117(35), 10250–10260. <https://doi.org/10.1021/JP404619X>
- [93] Perkins, S. L., Painter, P., & Colina, C. M. (2014). Experimental and computational studies of choline chloride-based deep eutectic solvents. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 59(11), 3652–3662. <https://doi.org/10.1021/JE500520H>
- [94] Perry, R. H., & Green, D. W. (2008). Perry's Chemical Engineer's Handbook (D. W. Green & R. H. Perry (eds.); 8 th). McGraw-Hill Companies, Inc. <https://doi.org/10.1036/0071422943>
- [95] Petračić, A., Sander, A., & Cvetnić, M. (2019). A novel approach for the removal of trace elements from waste fats and oils. <https://Doi.Org/10.1080/01496395.2019.1706575>, 55(18), 3487–3501.
- [96] Picazo-Rodríguez, N. G., Soria-Aguilar, M. D. J., Martínez-Luévanos, A., Almaguer-Guzmán, I., Chaidez-Félix, J., & Carrillo-Pedroza, F. R. (2020). Direct acid leaching of sphalerite: An approach comparative and kinetics analysis. *Minerals*, 10(4). <https://doi.org/10.3390/MIN10040359>
- [97] Riaño, S., Petranikova, M., Onghena, B., Vander Hoogerstraete, T., Banerjee, D., Foreman, M. R. S., Ekberg, C., & Binnemans, K. (2017). Separation of rare earths and other valuable metals from deep-eutectic solvents: A new alternative for the recycling of used NdFeB magnets. *RSC Advances*, 7(51), 32100–32113. <https://doi.org/10.1039/c7ra06540j>
- [98] Schaber, P. M., Colson, J., Higgins, S., Thielen, D., Anspach, B., & Brauer, J. (2004). Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel. *Thermochimica Acta*, 424(1–2), 131–142. <https://doi.org/10.1016/J.TCA.2004.05.018>
- [99] Seddon, K. R. (1997). Ionic liquids for clean technology. *J. Chem. Tech. Biotechnol*, 68, 351–356.
- [100] Shah, D., & Mjalli, F. S. (2014). Effect of water on the thermo-physical properties of Reline: An

- experimental and molecular simulation based approach. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(43), 23900–23907. <https://doi.org/10.1039/C4CP02600D>
- [101] Shahbaz, K., Mjalli, F. S., Hashim, M. A., & Alnashef, I. M. (2011). Eutectic solvents for the removal of residual palm oil-based biodiesel catalyst. *Separation and Purification Technology*, 81(2), 216–222. <https://doi.org/10.1016/J.SEPUR.2011.07.032>
- [102] Shekaari, H., Zafarani-Moattar, M. T., & Mohammadi, B. (2017). Thermophysical characterization of aqueous deep eutectic solvent (choline chloride/urea) solutions in full ranges of concentration at T = (293.15–323.15) K. *Journal of Molecular Liquids*, 243, 451–461. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2017.08.051>
- [103] Smith, E. L., Abbott, A. P., & Ryder, K. S. (2014). Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. <https://doi.org/10.1021/cr300162p>
- [104] Spathariotis, S., Peeters, N., Ryder, K. S., Abbott, A. P., Binnemans, K., & Riaño, S. (2020). Separation of iron(III), zinc(II) and lead(II) from a choline chloride-ethylene glycol deep eutectic solvent by solvent extraction. *RSC Advances*, 10(55), 33161–33170. <https://doi.org/10.1039/D0RA06091G>
- [105] Sun, H., Li, Y., Wu, X., & Li, G. (2013). Theoretical study on the structures and properties of mixtures of urea and choline chloride. *Journal of Molecular Modeling*, 19(6), 2433–2441. <https://doi.org/10.1007/S00894-013-1791-2>
- [106] Suratman, S. (2017). Gold recovery of refractory sulfide concentrates using direct cyanide leaching with nitrite as an oxidant. *Indonesian Mining Journal*, 19(3), 153–165. <https://doi.org/10.30556/imj.vol19.no3.2016.541>
- [107] Tian, G. Cai, Li, J., & Hua, Y. Xin. (2010). Application of ionic liquids in hydrometallurgy of nonferrous metals. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20(3), 513–520. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(09\)60171-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(09)60171-0)
- [108] Tischer, S., Bö, M., Amsler, J., Nter Schoch, G., & Deutschmann, O. (2019). Thermodynamics and reaction mechanism of urea decomposition †. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 21, 16785. <https://doi.org/10.1039/c9cp01529a>
- [109] Toxqui-Terán, A., Leyva-Porras, C., Ángel Ruíz-Cabrera, M., Cruz-Alcantar, P., Zenaida Saavedra-Leos, M., Potosí, L., Nava, M., & Luis Potosí, S. (2018). Thermal Study of Polyols for the Technological Application as Plasticizers in Food Industry. *Polymers*, 10(467), 13. <https://doi.org/10.3390/polym10050467>
- [110] Tran, M. K., Rodrigues, M. T. F., Kato, K., Babu, G., & Ajayan, P. M. (2019). Deep eutectic solvents for cathode recycling of Li-ion batteries. *Nature Energy*, 4(4), 339–345. <https://doi.org/10.1038/S41560-019-0368-4>
- [111] Van Osch, D. J. G. P., Zubeir, L. F., Van Den Bruinhorst, A., Rocha, M. A. A., & Kroon, M. C. (2015). Hydrophobic deep eutectic solvents as water-immiscible extractants. *Green Chemistry*, 17(9), 4518–4521. <https://doi.org/10.1039/C5GC01451D>
- [112] Vieira, L., Burt, J., Richardson, P. W., Schloffer, D., Fuchs, D., Moser, A., Bartlett, P. N., Reid, G., & Gollas, B. (2017). Tin, Bismuth, and Tin–Bismuth Alloy Electrodeposition from Chlorometalate Salts in Deep Eutectic Solvents. *ChemistryOpen*, 6(3), 393–401. <https://doi.org/10.1002/open.201700045>
- [113] Wang, S., Zhang, Z., Lu, Z., & Xu, Z. (2020). A novel method for screening deep eutectic solvent to recycle the cathode of Li-ion batteries. *Green Chemistry*, 22(14), 4473–4482. <https://doi.org/10.1039/D0GC00701C>
- [114] Wasserscheid, P., & Welton, T. (2008). *Ionic Liquids in Synthesis: Second Edition*. *Ionic Liquids in Synthesis: Second Edition*, 1, 1–721. <https://doi.org/10.1002/9783527621194>
- [115] Whitehead, J. A., Lawrance, G. A., & McCluskey, A. (2004). “Green” leaching: Recyclable and selective leaching of gold-bearing ore in an ionic liquid. *Green Chemistry*, 6(7), 313–315. <https://doi.org/10.1039/B406148A>
- [116] Wilkes, J. S. (2002). A short history of ionic liquids - From molten salts to neoteric solvents. *Green Chemistry*, 4(2), 73–80. <https://doi.org/10.1039/B110838G>
- [117] Wstawski, S., Emmons-Burzyńska, M., Rzelewska-Piekut, M., Skrzypczak, A., & Regel-Rosocka, M. (2021). Studies on copper(II) leaching from e-waste with hydrogen sulfate ionic liquids: Effect of hydrogen peroxide. *Hydrometallurgy*, 205, 105730. <https://doi.org/10.1016/J.HYDROMET.2021.105730>
- [118] Xie, Y., Dong, H., Zhang, S., Lu, X., & Ji, X. (2014). Effect of water on the density, viscosity, and CO₂ solubility in choline chloride/urea. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 59(11), 3344–3352. <https://doi.org/10.1021/JE500320C>
- [119] Yadav, A., Kar, J. R., Verma, M., Naqvi, S., & Pandey, S. (2015). Densities of aqueous mixtures of (choline chloride + ethylene glycol) and (choline chloride + malonic acid) deep eutectic solvents in temperature range 283.15–363.15 K. *Thermochimica Acta*, 600, 95–101. <https://doi.org/10.1016/J.TCA.2014.11.028>
- [120] Yadav, A., & Pandey, S. (2014). Densities and viscosities of (choline chloride + urea) deep eutectic solvent and its aqueous mixtures in the temperature range 293.15 K to 363.15 K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 59(7), 2221–2229. <https://doi.org/10.1021/JE5001796>
- [121] Yadav, A., Trivedi, S., Rai, R., & Pandey, S. (2014). Densities and dynamic viscosities of (choline chloride+glycerol) deep eutectic solvent and its aqueous mixtures in the temperature range (283.15–363.15)K. *Fluid Phase Equilibria*, 367, 135–142. <https://doi.org/10.1016/J.FLUID.2014.01.028>
- [122] Zante, G., & Boltoeva, M. (2020a). Review on Hydrometallurgical Recovery of Metals with Deep Eutectic Solvents. *Sustainable Chemistry 2020*, Vol.

- 1, Pages 238-255, 1(3), 238–255.
<https://doi.org/10.3390/SUSCHEM1030016>
- [123] Zürner, P., & Frisch, G. (2019). Leaching and Selective Extraction of Indium and Tin from Zinc Flue Dust Using an Oxalic Acid-Based Deep Eutectic Solvent.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b06331>

INFORMACIÓN SUPLEMENTARIA N°1

Obtención y caracterización de los disolventes eutécticos profundos basados en el cloruro de colina

S1.1. METODOLOGÍA

S1.1.1. Obtención y caracterización de los disolventes eutécticos profundos basados en el cloruro de colina usando técnicas de termogravimetría y espectrometría de infrarrojos

Se prepararon tres tipos de solventes eutécticos profundos usando el cloruro de colina (grado analítico 98% pureza Sigma Aldrich) como estructura receptora de enlace hidrógeno (HBA-hydrogen bond acceptor) en combinación con otras sustancias donadoras de enlace de hidrógeno (HBD-hydrogen bond donor) como la urea (grado analítico 99% pureza Sigma Aldrich), el etilenglicol (grado analítico 99% pureza Mallinckrod) y el glicerol (grado analítico 99,5% pureza Fischer Scientific).

Para la preparación del solvente cloruro de colina-urea, el cual se conoce también como relina, se mezcló 1 mol de cloruro de colina por cada 2 moles de urea. Esta mezcla se llevó a agitación a una temperatura de 80°C hasta que estas dos sustancias sólidas se mezclaron formando un líquido transparente y se dejó enfriar a temperatura ambiente (15 °C). De igual forma se procedió con los otros solventes eutécticos, la etalina (cloruro de colina-etilenglicol) y la glicelina (cloruro de colina-glicerol), los cuales fueron preparados en la misma proporción de 1 mol de cloruro de colina por cada 2 moles de etilenglicol o glicerol, respectivamente. Para el desarrollo del protocolo de preparación de estos DES se ha tenido en cuenta la metodología presentada en otras fuentes como Marcus, (2019) y Zante & Boltoeva (2020).

Para la caracterización de los solventes eutécticos producidos (relina, etalina y glicelina) se realizaron mediciones de las propiedades físicas como la densidad usando el método del picnómetro descrito en la norma ASTM D1217 – 20 (ASTM, 2020). La estructura de los solventes se analizó con la ayuda de espectroscopía FTIR usando el equipo Perkin Elmer Frontier FTIR (Perkin Elmer, Shelton, CT, EE. UU.), teniendo presente los resultados reportados en otros estudios para la relina (Arkawaz et al., 2020; Du et al., 2016). Finalmente, las propiedades térmicas en términos de la temperatura de fusión y la estabilidad térmica se reportaron mediante un análisis termogravimétrico (TGA) en el equipo Perkin Elmer STA 8000 (Perkin Elmer, Shelton, CT, EE. UU.).

S1.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

S1.2.1. Obtención y caracterización de los disolventes eutécticos profundos basados en el cloruro de colina usando técnicas de termogravimetría y espectrometría de infrarrojos

En la tabla S1.1 se presenta a continuación la densidad encontrada para los solventes eutécticos obtenidos.

Solvente eutéctico profundo	Densidad (g cm ⁻³)
Relina	1,19 ± 0,04
Etalina	1,12 ± 0,06
Glicelina	1,18 ± 0,06

En la tabla S1.1 se presentan los valores de densidad encontrados para los tres disolventes eutécticos profundos preparados. En el caso de la relina el valor de densidad a 15°C se encontró en 1,19 ± 0,04 g cm⁻³ lo cual concuerda con los valores de entre 1,1974 y 1,1981 g cm⁻³ reportados en estudios previos (Leron & Li, 2012; Shekaari et al., 2017; Yadav & Pandey, 2014). En el caso de la etalina se reporta un valor de 1,12 ± 0,06 g cm⁻³ el cual se encuentra dentro de los valores reportados en literatura de entre 1,1141 y 1,1182 g cm⁻³ (Marcus, 2018; Mjalli et al., 2014; Yadav et al., 2014, 2015). En el caso de la glicelina, de acuerdo a la literatura se han reportado valores de densidad a 25 °C de entre 1,1913 y 1,2070 g cm⁻³ (Jibril et al., 2014; Mjalli et al., 2014; Yadav et al., 2014), sin embargo, en este estudio se ha determinado un valor ligeramente menor de 1,18 ± 0,06 g cm⁻³.

S1.2.2.1. Caracterización termogravimétrica de los disolventes eutécticos profundos basados en el cloruro de colina

El uso de cualquier solvente está limitado por el rango de temperaturas dentro del cual permanece en su forma líquida sin llegar a evaporarse excesivamente o incluso a descomponerse. Por tal motivo, se presenta a continuación la caracterización termogravimétrica de los DES obtenidos (relina, etalina, glicelina). Este análisis se complementa con el análisis termogravimétrico de los respectivos componentes individuales formadores de los DES (cloruro de colina, urea, etilenglicol y glicerina). La figura S1.1 muestra la curva de análisis termogravimétrico realizada para la relina (línea continua) junto con sus componentes: el cloruro de colina (línea punteada) y la urea (línea segmentada).

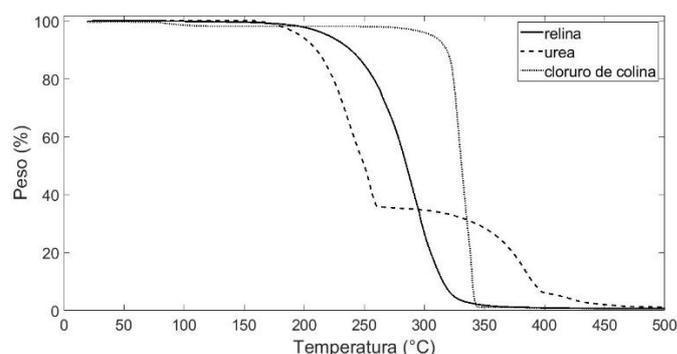


Figura S1.1. Termograma de la relina, junto con sus componentes: urea y cloruro de colina

Como se observa en la figura S1.1, el cloruro de colina (línea punteada) presenta una pérdida inicial de masa (~2%) al alcanzar los 91°C, lo que muestra una pérdida de humedad en el compuesto. Sobre los 91°C, el cloruro de colina se presenta como un compuesto que comienza a fundirse a una temperatura superior a los 300°C pero que al fundirse también se van descomponiendo. De hecho, el cloruro de colina se ha descompuesto totalmente (<1% en peso remanente) antes de alcanzar los 350°C. Este comportamiento referente al cloruro de colina ya ha sido mencionado por Marcus (2019).

En el caso de la urea (línea segmentada-figura S1.1) teniendo en cuenta el estudio de Tischer et al. (2019) se verifica la descomposición de esta sustancia en cuatro etapas. Según se enfatiza en ese estudio, la descomposición de la urea se clasifica en cuatro regiones de temperatura. El primer régimen de temperatura desde temperatura ambiente hasta 190°C y comprende el calentamiento (temperatura ambiente a 132°C) la fusión y vaporización de urea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) desde 132°C a 190°C. Con el aumento de la temperatura, la urea se descompone en amoníaco (NH_3) y ácido isocianúrico (HNCO), este último conduce a la formación de biuret ($\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2$), ácido cianúrico ($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3$) y ammelida ($\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$). La segunda región de temperatura de 190–250°C está dedicada a la descomposición del biuret ($\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2$) acompañada de varias reacciones secundarias que forman ácido cianúrico ($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3$) y ammelida ($\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$). A 225°C, se observa que el fundido se convierte en una matriz sólida y pegajosa, que se supone que se origina a partir de formaciones iónicas de diferentes subproductos. Además de pequeñas cantidades de ammelida ($\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$), ammelina ($\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_5\text{O}$) y melamina ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$). El ácido cianúrico ($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3$) es el principal componente observado a 250°C. El tercer rango de temperatura de 250 a 360°C representa la sublimación y descomposición del ácido cianúrico. Se propone que la ammelida, la ammelina y la melamina se descompongan gradualmente a temperaturas superiores a 360°C, marcando la cuarta región de temperatura (Schaber et al., 2004; Tischer et al., 2019).

Los valores de la temperatura de descomposición para los DES estudiados se encuentran entre las temperaturas de descomposición de sus constituyentes puros (150-350°C), lo cual también ha sido observado por Delgado-Mellado et al., (2018). En la curva correspondiente a la relina (línea continua-figura S1.1), es posible delimitar dos zonas, la primera zona bajo una temperatura de 200°C y la otra zona comprendida entre 200°C y 350°C. En la primera parte de la curva, la pérdida de masa es regular, mientras que en la segunda parte la pérdida comienza a acelerarse de forma evidente. Se observa que la pérdida de masa hasta 200°C alcanza únicamente el 2%, lo que podría corresponder a la pérdida de agua, gases y otros volátiles absorbidos en la muestra. Por tanto, la relina puede usarse en aplicaciones por debajo de los 200°C, en contraste a uno de sus componentes, la urea, la cual es químicamente inestable ya a partir de los 130°C. A partir de esta temperatura, es decir, 200°C, se inicia la segunda parte de la curva que está relacionada con la descomposición térmica del sistema urea y cloruro de colina. Se puede observar en la Fig. S1.1 que el sistema perdió entre 20% y 75% en peso entre 250 y 300°C

respectivamente. De hecho, la estabilidad de este tipo de líquido iónico es bastante aceptable, ya que la mayoría de sus aplicaciones se podrían realizar por debajo de los 200°C.

La figura S1.2 muestra la curva de análisis termogravimétrico realizado para la etalina (línea continua) junto con sus componentes: el cloruro de colina (línea punteada) y el etilenglicol (línea segmentada).

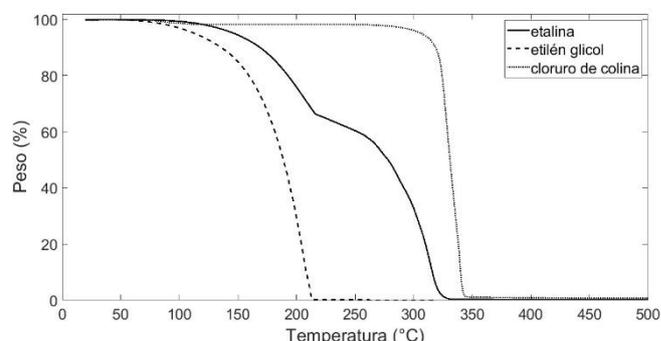


Figura S1.2. Termograma de la etalina, junto con sus componentes: etilenglicol y cloruro de colina

Dado que el cloruro de colina es componente tanto de la relina como de etalina, el termograma presentado para el cloruro de colina en la figura S1.1 y en la figura S1.2 es el mismo. De manera similar, se tiene que el cloruro de colina (línea punteada) presenta una pérdida inicial de masa (~1%) al alcanzar los 91°C, lo que muestra una pérdida de humedad en el compuesto. Sobre los 91°C, el cloruro de colina se presenta como un compuesto que comienza a fundirse a una temperatura superior a los 300°C pero que al fundirse también se van descomponiendo. De hecho, el cloruro de colina se ha descompuesto totalmente (<1% en peso remanente) antes de alcanzar los 350°C. Este comportamiento referente al cloruro de colina ya ha sido mencionado por Marcus (2019).

En el caso del segundo componente, el etilenglicol (línea segmentada-figura S1.2), este compuesto se presenta como un líquido a temperatura ambiente (15°C) y cuyo punto de ebullición se sitúa en 187°C (valor calculado para 0,72 atm) (Perry & Green, 2008). El etilenglicol muestra una pérdida inicial de masa (~2%) al alcanzar los 91°C, lo que muestra una pérdida de humedad en el compuesto. De ahí en adelante, la curva correspondiente del análisis termogravimétrico muestra que la ebullición, evaporación y descomposición del etilenglicol aparecen en un rango de temperaturas en lugar de una sola temperatura (91-212°C). En esta sección de la curva, el primer paso de la pérdida de masa (entre 2% y 48%) se sitúa entre los 91 °C y los 187°C, lo cual representa la evaporación del etilenglicol por debajo de su punto de ebullición. El segundo paso de pérdida de masa desde 187°C a 250°C se atribuye a la vaporización y descomposición del etilenglicol una vez alcanzado y superado su punto de ebullición. Resultados similares para el etilenglicol han sido reportados por Delgado-Mellado et al. (2018).

Como se puede ver en la figura S1.2, la etalina (línea continua) muestra una mayor estabilidad que el etilenglicol, que se han vaporizado por completo antes de alcanzar los 215°C. En la curva de la etalina, el primer paso de la pérdida de masa entre 2% y 18% se sitúa entre los 110 °C y los 187°C

respectivamente. Esta primera pérdida de masa se debe a la evaporación del etilenglicol por debajo de su punto de ebullición. El segundo paso de pérdida de masa entre 18% y 33% que corresponde a 187°C y 250°C, respectivamente, se atribuye a la vaporización de etilenglicol una vez alcanzado y superado su punto de ebullición. El tercer paso de pérdida de masa (>33%), que corresponde al incremento de temperatura de 250 a 310°C, se debe a la descomposición del cloruro de colina. Estos tres pasos de degradación de la etalina han sido también observados por otros autores (Abbas & Binder, 2010; Delgado-Mellado et al., 2018). La estabilidad de la etalina si bien es menor a la reportada por la relina (hasta 200°C) es aceptable, y se podría usar este DES en aplicaciones por debajo de los 150°C (con un 5% de pérdida estimada a esa temperatura).

La figura S1.3 muestra la curva de análisis termogravimétrico realizado para la glicelina (línea continua) junto con sus componentes: el cloruro de colina (línea punteada) y la glicerina (línea segmentada).

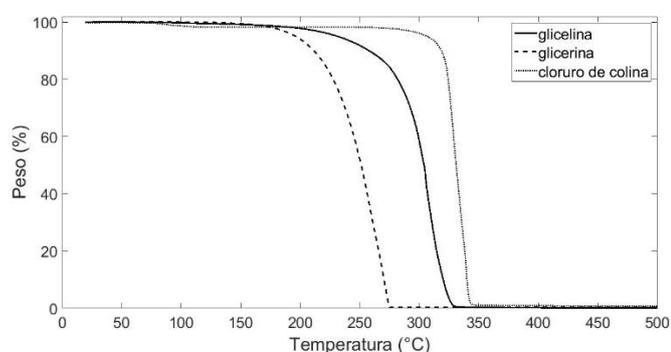


Figura S1.3. Termograma de la glicelina, junto con sus componentes: glicerina y cloruro de colina

Dado que el cloruro de colina es componente tanto de la relina, la etalina y de la glicelina, el termograma presentado para el cloruro de colina en las figuras S1.1, S1.2 y S1.3 es el mismo. De manera similar, se tiene que el cloruro de colina (línea punteada) presenta una pérdida inicial de masa (~1%) al alcanzar los 91°C, lo que muestra una pérdida de humedad en el compuesto. Sobre los 91°C, el cloruro de colina se presenta como un compuesto que comienza a fundirse a una temperatura superior a los 300°C pero que al fundirse también se van descomponiendo. De hecho, el cloruro de colina se ha descompuesto totalmente (<1% en peso remanente) antes de alcanzar los 350°C. Este comportamiento referente al cloruro de colina ya ha sido mencionado por Marcus (2019).

En el caso de la glicerina (línea segmentada-figura S1.3), el segundo componente del DES analizado, este compuesto se presenta como un líquido a temperatura ambiente (15°C) cuya temperatura de ebullición se sitúa en 279°C (valor calculado para 0,72 atm) (Perry & Green, 2008). Se ha observado así que la descomposición de la glicerina se da por debajo del punto de ebullición y se produce en el rango de entre 175°C y 274°C con una pérdida de masa de alrededor del 96%. Los resultados reportados para la glicerina concuerdan con los valores reportados por los estudios de Dou et al. (2009) y de Toxiqui-Terán et al., (2018).

En el caso de la glicelina (línea continua), la figura S1.3 muestra su respectivo termograma en el cual solo se observa un paso de pérdida de masa de alrededor del 97% entre las temperaturas de 210°C y 330°C. Esta pérdida de masa en un solo paso corresponde a un comportamiento similar al observado en la descomposición de la relina (ver figura S1.1). Según ha sido explicado en el trabajo de Delgado-Mellado et al., (2018), esta pérdida es causada por la vaporización del glicerol y la descomposición térmica simultánea del cloruro de colina. Estos dos procesos ocurren en un solo paso porque el punto de ebullición del glicerol (274°C) está cerca de la temperatura de descomposición del cloruro de colina (Delgado-Mellado et al., 2018). La estabilidad térmica de la glicelina es similar a la observada en la relina (alrededor de 200°C). Por tanto, estos DES basados en el cloruro de colina (relina y glicelina) pueden ser empleados en aplicaciones que contemplen el uso de temperatura por debajo de los 200°C.

Una vez que los DES obtenidos en este estudio se han caracterizado físicamente a través de la densidad, térmicamente utilizando el análisis termogravimétrico, se plantea a continuación la caracterización química mediante el reconocimiento de los grupos funcionales constituyentes usando espectrofotometría de infrarrojos. La caracterización mediante FTIR para los tres DES estudiados se presenta en la siguiente sección.

S1.2.2.2. Caracterización de los disolventes eutécticos profundos basados en el cloruro de colina mediante espectrofotometría de infrarrojos (FTIR)

Los DES son mezclas binarias eutécticas que se encuentran formadas por un donador de enlace hidrógeno (e.g. urea, etilenglicol o glicerol) y de una sal cuaternaria de amonio (e.g. cloruro de colina) en una proporción definida (Perkins et al., 2013). Para ilustrar la formación de estos líquidos a partir de la mezcla de dos sustancias se puede usar la espectrofotometría de infrarrojos con el fin de identificar la presencia de grupos funcionales característicos de los componentes puros. La presencia de los componentes puros del DES también aparecen reflejados en el espectro del DES formado, según como ha sido presentado en estudios previos de caracterización de estos solventes (Hayyan, Abo-Hamad, et al., 2015, Delgado-Mellado et al., 2018).

El primer DES estudiado es la relina, cuyo espectro se presenta en la figura S1.4. como una línea continua. Adicionalmente, se puede visualizar también en la figura S1.4 el espectro de los constituyentes de la relina: cloruro de colina (línea punteada) y urea (línea segmentada). En el caso del cloruro de colina puro (línea punteada) se pueden reconocer algunos grupos funcionales como el grupo amino, el grupo hidroxilo y el grupo alquilo. La banda vibracional de tensión a 3223 cm^{-1} corresponden al grupo amino N-H y al grupo hidroxilo O-H. Estas bandas de tensión de los grupos amino e hidroxilo también aparecen entre 1084-865 cm^{-1} . Las bandas vibracionales que aparecen en 3026-3004 cm^{-1} y 1482-1413 cm^{-1} se refieren al grupo alquilo. De entre ellos, el pico correspondiente al CH_2 está ubicado a 1482 cm^{-1} . Por otro lado, los grupos funcionales característicos de la urea aparecen a 3336 cm^{-1} (banda de tensión simétrica del NH_2), a 1680 cm^{-1}

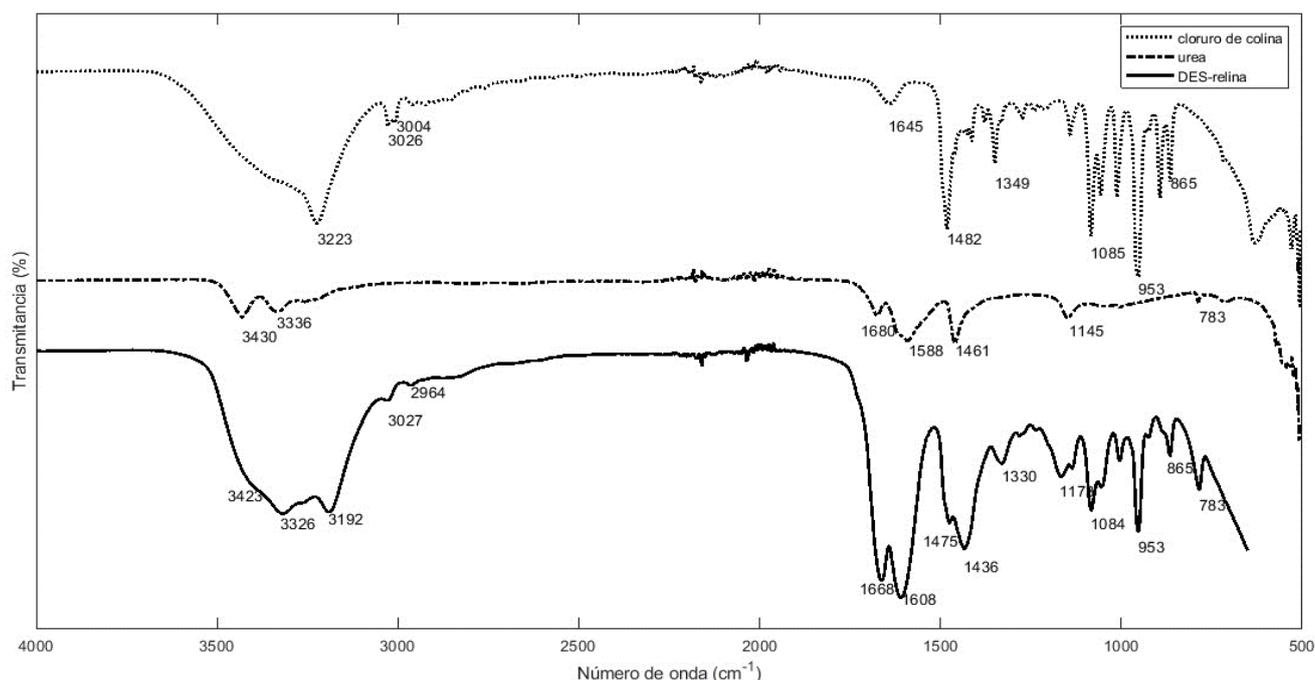


Figura S1.4. Espectro FTIR para la relina, junto con sus componentes: urea y cloruro de colina

(banda de tensión C=O para la amida), a 1588 cm^{-1} (banda de flexión en tijera del N-H), a 1461 cm^{-1} (banda de flexión del C-N), a 788 cm^{-1} (banda de flexión de aleteo fuera del plano para el N-H). La ubicación de las bandas en los componentes puros ha sido también verificada en otros estudios como el de Hayyan, Abo-Hamad, et al., (2015) o el estudio de Delgado-Mellado et al. (2018).

En la figura S1.4, también se muestra el espectro para la relina (línea continua). Tal como ha sido señalado por Hayyan, Abo-Hamad, et al., (2015) se puede observar la aparición de los grupos funcionales característicos de los componentes puros, en algunos casos con ligeras desviaciones. Se puede observar una banda vibratoria en 3326 cm^{-1} relacionada con el estiramiento simétrico del NH_2 (proveniente de la urea) y otra en 3192 cm^{-1} correspondiente a la banda de tensión del N-H y O-H en el grupo amino e hidroxilo (proveniente del cloruro de colina). A continuación, aparecen dos bandas características de la urea a 1660 cm^{-1} (tensión de C=O) y 1608 cm^{-1} (banda de flexión en tijera para el N-H). Otras bandas características aparecen en 1475 cm^{-1} relacionada con la flexión del grupo alquilo CH_2 (proveniente del cloruro de colina); en 1436 cm^{-1} relacionada con la banda vibracional de tensión del C-N (proveniente de la urea). Finalmente se pueden reconocer dos bandas adicionales, una a 865 cm^{-1} correspondiente a la tensión simétrica del C-N^+ (proveniente del cloruro de colina) y otra a 783 cm^{-1} correspondiente a la banda vibracional de flexión-aleteo fuera del plano (proveniente de la urea). La ubicación de las bandas en el DES preparado (relina) ha sido también verificada en otros estudios como el de Hayyan, Abo-Hamad, et al., (2015) o el estudio de Delgado-Mellado et al. (2018).

En la tabla S1.2 se resumen los principales picos detectados en el espectro FTIR de la relina junto con el componente (cloruro de colina o urea) al que se le atribuye cada pico.

Tabla S1.2. Picos detectados en el espectro FTIR presentado en la figura S1.4 para la relina junto con los grupos funcionales atribuidos a sus componentes (cloruro de colina y urea) ¹

Número de onda del pico (cm^{-1})	Grupo Funcional	Origen ²
3326	NH_2 (tensión simétrica)	U
3192	N-H (tensión)/O-H (tensión)	ChCl
1660	C=O (tensión) para amida	U
1606	N-H (Banda de flexión en tijera)	U
1475	CH_2 (flexión)	ChCl
1436	C-N (tensión)	U
865	C-N^+ (tensión simétrica)	ChCl
783	N-H (flexión-aleteo fuera del plano)	U

¹ La identificación de los picos se ha hecho teniendo en cuenta el trabajo de Hayyan, Abo-Hamad, et al., (2015)

² ChCl: cloruro de colina y U: urea

El segundo DES estudiado es la etalina, cuyo espectro se presenta en la figura S1.5 como una línea continua. Adicionalmente, se puede visualizar también en la figura S1.5 el espectro de los constituyentes de la relina: cloruro de colina (línea punteada) y etilenglicol (línea segmentada). En el caso del cloruro de colina puro (línea punteada), y de manera similar a lo presentado en la figura S1.4 para la relina, se pueden reconocer algunos grupos funcionales como el grupo amino, el grupo hidroxilo y el grupo alquilo. La banda vibracional de tensión a 3223 cm^{-1} corresponde al grupo amino N-H y al grupo hidroxilo O-H. Estas bandas de tensión de los grupos amino e hidroxilo también aparecen entre 1084-865 cm^{-1} . Las bandas vibracionales que aparecen en 3026-3004 cm^{-1} y 1482-1413 cm^{-1} se refieren al grupo alquilo. De entre ellos, el pico correspondiente al CH_2 está ubicado a 1482 cm^{-1} .

Por otro lado, los grupos funcionales característicos del etilenglicol aparecen a 3310 cm^{-1} y corresponde a la banda de tensión del O-H, a 2940 y 2877 cm^{-1} se tienen bandas de

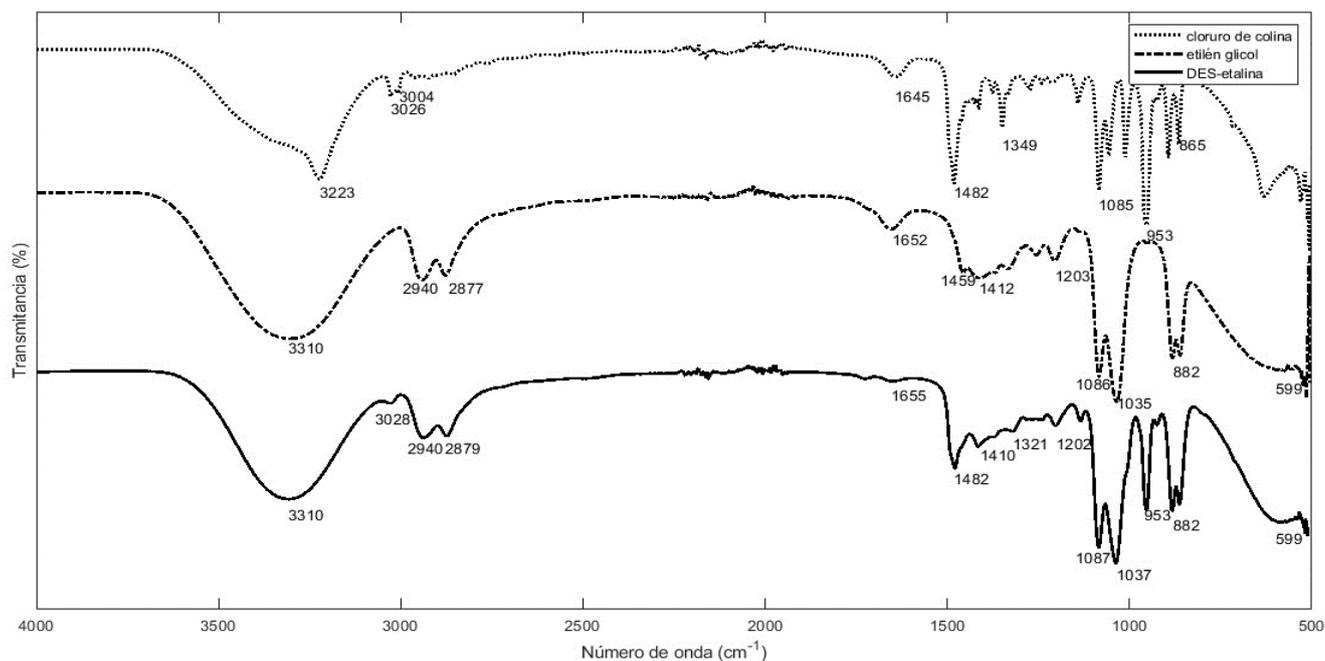


Figura S1.5. Espectro FTIR para la etalina, junto con sus componentes: etilenglicol y cloruro de colina

tensión correspondientes a un enlace híbrido sp^3 del C-H, a 1203 cm^{-1} se tiene una banda de flexión (C-O-H), a 1085 cm^{-1} se tiene una banda de tensión correspondiente al C-O del primer grupo alcohólico en el etilenglicol, a 1035 cm^{-1} se tiene una banda de tensión asimétrica C-C-O, mientras que a 882 cm^{-1} se tiene una banda de tensión simétrica del C-C-O. Finalmente 599 cm^{-1} se tiene una banda de flexión de tipo aleteo fuera del plano para el C-C-O. La ubicación de las bandas en los componentes puros ha sido también verificada en otros estudios como el de Hayyan, Abo-Hamad, et al., (2015) o el estudio de Delgado-Mellado et al. (2018).

En la figura S1.5, también se muestra el espectro para la etalina (línea continua). Tal como ha sido señalado por Hayyan, Abo-Hamad, et al., (2015) se puede observar la aparición de los grupos funcionales característicos de los componentes puros, en algunos casos con ligeras desviaciones. La primera banda en aparecer está a 3310 cm^{-1} y corresponde a la tensión del O-H (correspondiente al etilenglicol), luego aparece una banda de tensión del grupo N-H a 3028 cm^{-1} (correspondiente al cloruro de colina). A continuación, se pueden identificar dos bandas a 2940 cm^{-1} y 2879 cm^{-1} que corresponden a la tensión de un enlace híbrido sp^3 C-H (correspondiente al etilenglicol). Otras bandas características aparecen en 1482 cm^{-1} relacionada con la flexión del grupo alquilo CH_2 (proveniente del cloruro de colina). De ahí en adelante se pueden identificar bandas características del etilenglicol: a 1202 cm^{-1} se tiene una banda de flexión del C-O-H, a 1087 cm^{-1} se tiene una banda de tensión correspondiente al C-O del primer grupo alcohólico, a 1037 cm^{-1} se tiene una banda de tensión asimétrica C-C-O, mientras que a 882 cm^{-1} se tiene una banda de tensión simétrica del C-C-O. Finalmente 599 cm^{-1} se tiene una banda de flexión de tipo aleteo fuera del plano para el C-C-O. La ubicación de las bandas en el DES preparado (etalina) ha sido también verificada en otros estudios como el Badawi & Förner, (2011), y el estudio de Hayyan, Abo-Hamad, et al., (2015).

En la tabla S1.3 se resumen los principales picos detectados en el espectro FTIR de la etalina junto con el componente (cloruro de colina o etilenglicol) al que se le atribuye cada pico.

Tabla S1.3. Picos detectados en el espectro FTIR presentado en la figura S1.5 para la etalina junto con los grupos funcionales atribuidos a sus componentes (cloruro de colina y etilenglicol)¹

Número de onda del pico (cm^{-1})	Grupo Funcional	Origen ²
3310	O-H (tensión)	EG
3028	N-H (tensión)	ChCl
2940, 2879	C-H enlace híbrido sp^3 (tensión)	EG
1482	CH_2 (flexión)	ChCl
1202	C-O-H (flexión)	EG
1087	C-O (tensión) en el 1er alcohol	EG
1037	C-C-O (tensión asimétrica)	EG
882	C-C-O (tensión simétrica)	EG
599	O-H (flexión-aleteo fuera del plano)	EG

¹La identificación de los picos se ha hecho teniendo en cuenta el trabajo de Hayyan, Abo-Hamad, et al., (2015)

²ChCl: cloruro de colina y EG: etilenglicol

El tercer DES estudiado es la glicelina, cuyo espectro se presenta en la figura S1.6 como una línea continua. Adicionalmente, se puede visualizar también en la figura S1.6 el espectro de los constituyentes de la relina: cloruro de colina (línea punteada) y glicerina (línea segmentada). En el caso del cloruro de colina puro (línea punteada), y de manera similar a lo presentado en la figura S1.4 para la relina y en la figura S1.5 para la etalina, se pueden reconocer algunos grupos funcionales como el grupo amino, el grupo hidroxilo y el grupo alquilo. La banda vibracional de tensión a 3223 cm^{-1} corresponden al grupo amino N-H y al grupo hidroxilo O-H. Estas bandas de tensión de los grupos amino e hidroxilo también aparecen entre $1084\text{--}865\text{ cm}^{-1}$. Las bandas vibracionales que aparecen en $3026\text{--}3004\text{ cm}^{-1}$ y $1482\text{--}1413\text{ cm}^{-1}$ se refieren al grupo alquilo. De entre ellos, el pico correspondiente al CH_2 está ubicado a 1482 cm^{-1} . Por otro lado, los grupos funcionales característicos de la glicerina

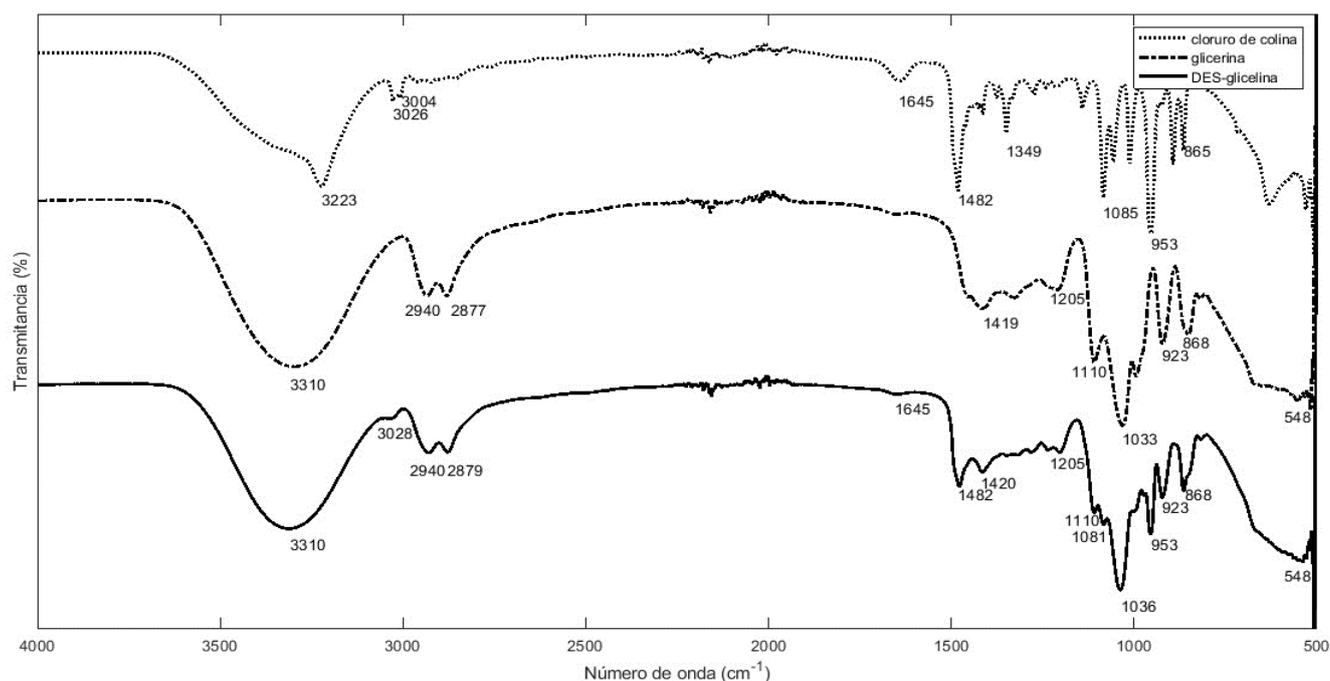


Figura S1.6. Espectro FTIR para la glicelina, junto con sus componentes: glicerina y cloruro de colina

aparecen a 3310 cm^{-1} y corresponden a la tensión simétrica del O-H. A continuación se pueden identificar dos bandas a 2940 cm^{-1} y 2877 cm^{-1} que corresponden a la tensión de un enlace híbrido $\text{sp}^3\text{ C-H}$. Otras bandas características aparecen: a 1110 cm^{-1} se tiene una banda de tensión correspondiente al C-O del primer grupo alcoholístico de la glicerina, a 1033 cm^{-1} se tiene una banda de tensión asimétrica C-C-O, a 849 cm^{-1} se tiene una banda de tensión simétrica del C-C-O, a 557 cm^{-1} se tiene una banda de flexión de tipo aleteo fuera del plano. La ubicación de las bandas en los componentes puros ha sido también verificada en otros estudios como el de Hayyan, Abo-Hamad, et al., (2015) o el estudio de Delgado-Mellado et al. (2018).

En la figura S1.6, también se muestra el espectro para la glicelina (línea continua). Tal como ha sido señalado por Hayyan, Abo-Hamad, et al., (2015) se pueden observar la aparición de los grupos funcionales característicos de los componentes puros (cloruro de colina y glicerina), en algunos casos con ligeras desviaciones. Se observa que aparecen las mismas bandas brivatorias que en espectro mostrado en la figura S1.5 correspondiente a la etalina. Esta característica ha sido explicada por la similitud que existe entre el glicerol y las moléculas de etilenglicol según ha sido explicado en el estudio de Delgado-Mellado et al. (2018). Se encuentra una banda a 3310 cm^{-1} que corresponde a una banda de tensión O-H (proveniente de la glicerina), las bandas encontradas a 2928 cm^{-1} y 2878 cm^{-1} corresponden a bandas de tensión de un enlace híbrido sp^3 (proveniente de la glicerina), en 1478 cm^{-1} aparece la banda de flexión del CH_2 (proveniente del cloruro de colina). De ahí en adelante aparecen bandas características para la glicerina, a 1110 cm^{-1} se tiene una banda de tensión correspondiente al C-O del primer grupo alcoholístico de la glicerina, a 1033 cm^{-1} se tiene una banda de tensión asimétrica C-C-O, a 849 cm^{-1} se tiene una banda de tensión simétrica del C-C-O, a 557 cm^{-1} se tiene una banda de flexión

de tipo aleteo fuera del plano. La ubicación de las bandas en el DES preparado (glicelina) ha sido también verificada en otros estudios como el Badawi & Förner, (2011), y el estudio de Hayyan, Abo-Hamad, et al., (2015).

En la tabla S1.4 se resumen los principales picos detectados en el espectro FTIR de la glicelina junto con el componente (cloruro de colina o glicerina) al que se le atribuye cada pico.

Tabla S1.4. Picos detectados en el espectro FTIR presentado en la figura S1.6 para la glicelina junto con los grupos funcionales atribuidos a sus componentes (cloruro de colina y glicerina) ¹

Número de onda del pico (cm^{-1})	Grupo Funcional	Origen ²
3310	O-H (tensión simétrica)	GLA
2928, 2878	C-H enlace híbrido sp^3 (tensión)	GLA
1478	CH_2 (flexión)	ChCl
1110	C-O (tensión) en el 1er alcohol	GLA
1036	C-C-O (tensión asimétrica)	GLA
868	C-C-O (tensión simétrica)	GLA
548	O-H (flexión-aleteo fuera del plano)	GLA

¹La identificación de los picos se ha hecho teniendo en cuenta el trabajo de Hayyan, Abo-Hamad, et al., (2015)

² ChCl: cloruro de colina y GLA: glicerina

A partir del análisis de los espectros obtenidos mediante la espectrofotometría de infrarrojos para los DES preparados (relina, etalina y glicelina), se ha logrado identificar la presencia de grupos funcionales característicos de los componentes que conforman estas mezclas binarias (cloruro de colina, urea, etilenglicol y glicerina según sea el caso). De esta manera, se logra corroborar lo que ya se ha venido mencionando en varios estudios, entre ellos el de Marcus (2019), sobre la formación de un DES mediante la mezcla de dos componentes (al menos uno de ellos sólido) en una proporción específica para la formación del eutéctico (líquido). De hecho, el DES es una mezcla binaria de un aceptor de

enlaces de hidrógeno (HBA), por ejemplo, un componente iónico con un anión como cloruro (función desarrollada por el cloruro de colina), y el otro un donador de enlaces de hidrógeno (HBD), como una amida (urea) o un alcohol (etilenglicol o glicerina). Se dice entonces que el DES así formado mantiene las identidades de los componentes que interactúan a través de enlaces de hidrógeno, y no se forma ningún compuesto covalente entre ellos. La ausencia de nuevos enlaces formados en el DES se puede verificar al comparar los espectros del DES junto con sus componentes puros como se presentó en esta sección.

Con la ayuda de los resultados presentados en esta sección para los tres DES preparados (relina, etalina, glicelina), concernientes a la caracterización física, a través de la densidad; caracterización térmica, mediante el análisis termogravimétrico, y caracterización química, a través de los espectros en infrarrojos se han llegado a corroborar características presentadas en literatura para estas sustancias (Delgado-Mellado et al., 2018; Dou et al., 2009; Hayyan, Abo-Hamad, et al., 2015; Marcus, 2019). En las secciones 3.1 y 3.2 se va a probar la capacidad de solubilizar metales que pueden presentar estas sustancias, primero en fuentes portadoras puras de metales (óxidos, sulfatos y sulfuros) y luego en el concentrado polimetálico el cual se encuentra caracterizado en la sección suplementaria N°2.

INFORMACIÓN SUPLEMENTARIA N°2

Caracterización física, química y mineralógica del mineral concentrado proveniente de Portovelo

S2.1. METODOLOGÍA

S2.1.1. Caracterización física, química y mineralógica del mineral concentrado proveniente de Portovelo

La muestra de concentrado de mineral polisulfurado que se va a usar en este estudio proviene de Portovelo, Provincia de El Oro en Ecuador y se encuentra almacenado en el Departamento de Metalurgia Extractiva de la Escuela Politécnica Nacional. Este concentrado ha sido previamente caracterizado en el estudio presentado por De la Torre (1985) y se conoce que está constituido por 38% de calcopirita, 16 % de blenda, 15 % de galena, 13 % de pirita, 17 % de cuarzo y 1% de cloritas. Adicionalmente se sabe que entre los principales componentes se pueden identificar: 13,1 % de cobre, 9,7% de zinc, 13,1% de plomo, 19,2 % de hierro, 27,6% de azufre, 12 g ton⁻¹ de oro y 1407 g ton⁻¹ de plata.

Inicialmente, se tomó una muestra representativa de concentrado de 100 gramos con la cual se realizaron todos los análisis físicos, químicos y mineralógicos correspondientes. Dado que el concentrado es un material molido, la caracterización física se realizó mediante un análisis granulométrico, utilizando un analizador láser de tamaño de partícula Horiba LA-950V2 (Horiba, Seúl, Korea). La composición química del concentrado se obtuvo a partir de un análisis de Fluorescencia de Rayos X con el equipo Bruker S8 Tiger (Bruker, Karlsruhe, Alemania). Para la composición mineralógica se empleó difracción de rayos X usando el equipo Bruker AXS D8 Advance model (Bruker, Karlsruhe, Alemania).

S2.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

S2.2.1. Caracterización física química y mineralógica del mineral concentrado proveniente de Portovelo

En la tabla S2.1 se presentan los resultados de la caracterización química del concentrado polimetálico empleado en este estudio:

Tabla S2.1. Composición química reportada para el concentrado de Portovelo

Elemento	Contenido (%)
Fe	13,4
Cu	9,6
Pb	8,5
Zn	7,9
Na	1,0
Si	1,0
Al	0,5
S	15,6

En la tabla S2.1 se puede observar que entre los principales elementos encontrados en el concentrado se puede mencionar el azufre con 15,6%, el hierro con 13,4%, el cobre con 9,6%, el plomo con 8,5% y el zinc con 7,9%. Otros elementos en menor porcentaje son el sodio con 1,0%, el silicio con 1,0% y el aluminio con 0,5%. Esta composición química confirma la presencia de sulfuros y/o sulfatos metálicos de hierro, cobre, plomo y zinc junto con pequeñas cantidades de aluminosilicatos.

En la tabla S2.2 se presentan los resultados de la caracterización mineralógica de la muestra concentrado, la cual se compara respecto a la composición reportada previamente para el concentrado en el estudio presentado por De la Torre, (1985):

Tabla S2.2. Composición mineralógica reportada para el concentrado de Portovelo

Mineral	Composición
Calcopirita CuFeS ₂	43
Blenda (Zn,Fe)S	15
Galena PbS	2
Anglesita PbSO ₄	15
Pirita FeS ₂	15
Cuarzo SiO ₂	2
Plagioclasas (Na,Ca) Al(Si, Al) Si ₂ O ₈	2
Magnetita Fe ³⁺ ₂ Fe ²⁺ O ₄	2
Melantenite Fe ²⁺ (SO ₄) 7(H ₂ O)	2

A partir de la composición reportada en la tabla S2.2 se puede observar la evolución en la composición mineralógica del concentrado respecto a la composición reportada por De la Torre (1985) que se presentó en la sección S2.1. En el caso de la calcopirita se puede decir que su contenido ha permanecido invariable con 38% reportado en el estudio previo respecto a 43% reportado en este estudio. Un caso similar se observa en la blenda, cuyo contenido es de 16% en este estudio mientras que en la caracterización previa su valor era de 15%. En el caso de la galena se observa una disminución del contenido en el concentrado la cual presentaba una composición inicial de 15% y que desciende hasta 2% según se reporta en este estudio. El cambio observado responde a la aparición de la anglesita que es un sulfato de plomo y que es una forma alterada de la galena; alcanzando en el concentrado un valor de 15%. Según ha sido señalado por Deer et al., (1992) entre los productos de alteración de la galena se encuentran la cerusita (PbCO₃) producida en condiciones alcalinas y la anglesita (PbSO₄) producida en condiciones ácidas. Por tanto, la presencia de la anglesita (PbSO₄) en el concentrado

almacenado muestra la química del concentrado en función de las condiciones ambientales de almacenamiento de este material. En el caso de la pirita se tiene una tendencia similar con un valor inicial de 13% que en el concentrado analizado en este estudio llega al 15%.

Para la cuantificación de las fases cristalinas presentes en el concentrado se ha utilizado método de refinamiento de Rietveld usando el programa TOPAS a partir del difractograma obtenido en difracción de rayos X con el que normalmente se trabaja un límite de cuantificación entre el 1 y 2 % por lo tanto las variaciones observadas en los sulfuros como la calcopirita, la esfalerita o la pirita podrían estar ligadas a la técnica de cuantificación. Sin embargo, estos sulfuros al presentar hierro en su estructura pueden también presentar rastros de alteración, la cual quedaría evidenciada por la aparición de productos de alteración como los óxidos (hematita: 2%) o los sulfatos (melantenita: 2%) (Deer et al., 1992; Klein & Hurlbut, 1937).

De los análisis de granulometría láser para el concentrado se determinó que el d_{80} se encuentra en un valor de 30 μm como se puede observar en la figura S2.1.

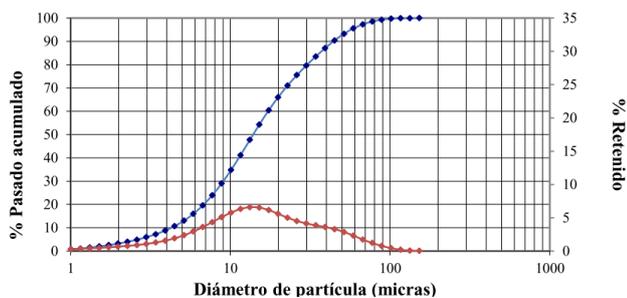


Figura S2.1. Distribución granulométrica del concentrado obtenido usando granulometría láser, en azul se muestra el porcentaje pasado acumulado y en rojo el porcentaje retenido.

Tal como se presenta en la figura S2.1, el 80% de las partículas en el concentrado tienen un tamaño inferior a 30 μm , esto pone de manifiesto el proceso de reducción de tamaño al que fue sometido el mineral durante el procesamiento. El concentrado con el que se está trabajando en este estudio ha pasado previamente por procesos de reducción de tamaño en seco a través de una trituradora de mandíbulas y un molino de rodillos ($d_p \sim 2 \text{ mm}$) y por molienda en húmedo en un molino de bolas antes de pasar por una etapa de concentración por flotación.

**INFORMACIÓN
SUPLEMENTARIA N° 3**

**FICHAS TÉCNICAS DE LOS
ENSAYOS DE DISOLUCIÓN**

PARTE I

**ENSAYOS DE DISOLUCIÓN DE ÓXIDOS
METÁLICOS EN RELINA, ETALINA Y
GLICELINA**

Ficha Técnica N° 1

OBJETIVO: Evaluar la cantidad de cobre solubilizado en disolventes eutécticos profundos basados en el cloruro de colina a partir del óxido de cobre

COMPUESTO	ÓXIDO DE COBRE	SOLVENTE EUTÉCTICO	RELINA
Fecha del ensayo		14 octubre 2021	
Condiciones del ensayo			
Temperatura(°C)		30	
Tiempo total del ensayo (h)		24	
Agitación (RPM)		100	
Masa de relina (g)		20,12	
Masa de óxido de cobre (mg)		509,8	
% Cu en el óxido		79,88	
Cu en el óxido (mg)		407,2	
Condiciones de muestreo			
Volumen de alícuota (µL)		100	
Volumen de aforo (mL)		50	
Solución de aforo		Solución al 2% de HNO ₃	

Tabla FT11. Cobre proveniente del óxido disuelto en relina

t (h)	Cu (mg/L) ¹	mg Cu(ox)/kg RE
0	0	0
1	0,03	13,40
7	0,05	22,34
24	0,07	31,27

(1) Valores corregidos considerando el blanco a tiempo 0 (valor 0,01 mg Cu/L)

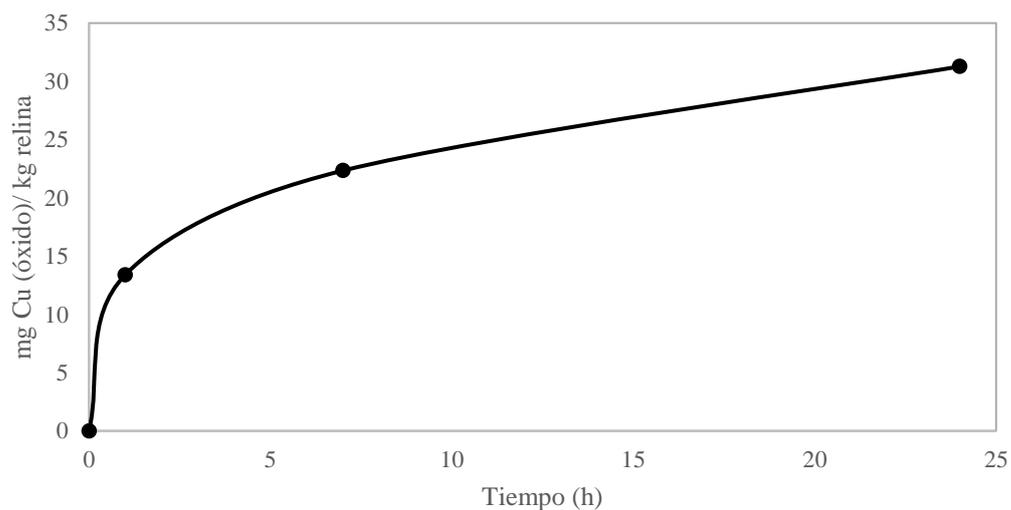


Figura FT11. Miligramos de cobre provenientes del óxido disueltos por cada kilogramo de relina durante los ensayos de disolución

Ficha Técnica N° 1 (continuación)

OBJETIVO: Evaluar la cantidad de cobre solubilizado en disolventes eutécticos profundos basados en el cloruro de colina a partir del óxido de cobre

COMPUESTO	ÓXIDO DE COBRE	SOLVENTE EUTÉCTICO	ETALINA
Fecha del ensayo		14 octubre 2021	
Condiciones del ensayo			
Temperatura(°C)		30	
Tiempo total del ensayo (h)		24	
Agitación (RPM)		100	
Masa de etalina (g)		20,17	
Masa de óxido de cobre (mg)		508,9	
% Cu en el óxido		79,88	
Cu en el óxido (mg)		406,5	
Condiciones de muestreo			
Volumen de alícuota (µL)		100	
Volumen de aforo (mL)		50	
Solución de aforo		Solución al 2% de HNO ₃	

Tabla FT12. Cobre proveniente del óxido disuelto en etalina

t (h)	Cu (mg/L) ¹	mg Cu(ox)/kg ET
0	0	0
1	0,02	8,93
7	0,05	22,34
19	0,11	49,17
24	0,12	53,61

(1) Valores corregidos considerando el blanco a tiempo 0 (valor 0,02 mg Cu/L)

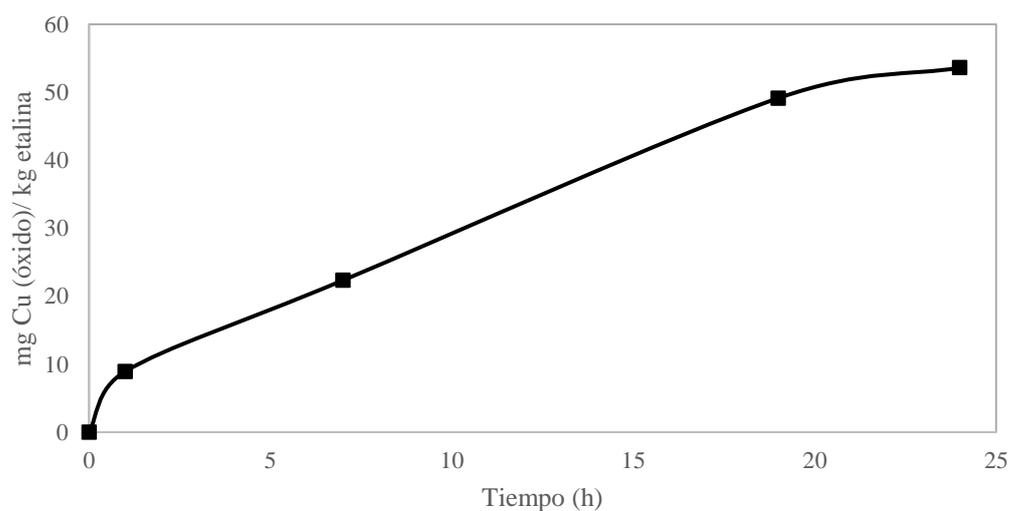


Figura FT12. Miligramos de cobre provenientes del óxido disueltos por cada kilogramo de etalina durante los ensayos de disolución

Ficha Técnica N° 1 (continuación)

OBJETIVO: Evaluar la cantidad de cobre solubilizado en disolventes eutécticos profundos basados en el cloruro de colina a partir del óxido de cobre

COMPUESTO	ÓXIDO DE COBRE	SOLVENTE EUTÉCTICO	GLICELINA
Fecha del ensayo		14 octubre 2021	
Condiciones del ensayo			
Temperatura(°C)		30	
Tiempo total del ensayo (h)		24	
Agitación (RPM)		100	
Masa de glicelina (g)		20,15	
Masa de óxido de cobre (mg)		500,4	
% Cu en el óxido		79,88	
Cu en el óxido (mg)		399,7	
Condiciones de muestreo			
Volumen de alícuota (µL)		100	
Volumen de aforo (mL)		50	
Solución de aforo		Solución al 2% de HNO ₃	

Tabla FT13. Cobre proveniente del óxido disuelto en glicelina

t (h)	Cu (mg/L) ¹	mg Cu(ox)/kg GL
0	0	0
1	0,01	4,18
4	0,03	12,55
19	0,04	16,73
24	0,03	12,55

(1) Valores corregidos considerando el blanco a tiempo 0 (valor 0,01 mg Cu/L)

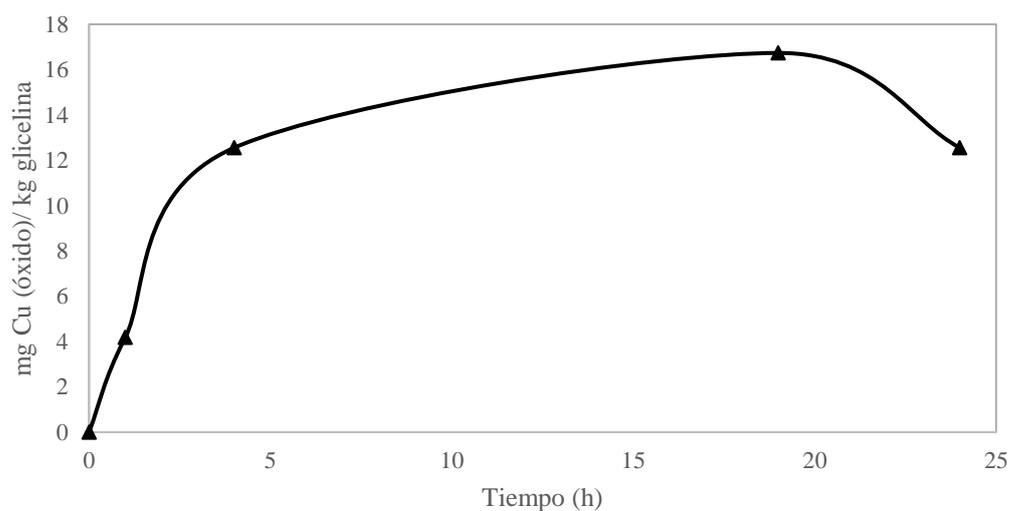


Figura FT13. Miligramos de cobre provenientes del óxido disueltos por cada kilogramo de glicelina durante los ensayos de disolución

Ficha Técnica N° 2

OBJETIVO: Evaluar la cantidad de hierro solubilizado en disolventes eutécticos profundos basados en el cloruro de colina a partir del óxido de hierro

COMPUESTO	ÓXIDO DE HIERRO	SOLVENTE EUTÉCTICO	RELINA
Fecha del ensayo		13 octubre 2021	
Condiciones del ensayo			
Temperatura(°C)		30	
Tiempo total del ensayo (h)		24	
Agitación (RPM)		100	
Masa de relina (g)		20,06	
Masa de óxido de hierro (mg)		500,5	
% Fe en el óxido		59,5	
Fe en el óxido (mg)		297,8	
Condiciones de muestreo			
Volumen de alícuota (µL)		100	
Volumen de aforo (mL)		50	
Solución de aforo		Solución al 1% de HCl	

Tabla FT21. Hierro proveniente del óxido disuelto en relina

t (h)	Fe (mg/L) ¹	mg Fe(ox)/kg RE
0	0	0
2	0,26	116,16
5	0,52	232,33
24	0,52	232,33

(1) Valores corregidos considerando el blanco a tiempo 0 (valor 0,02 mg Fe/L)

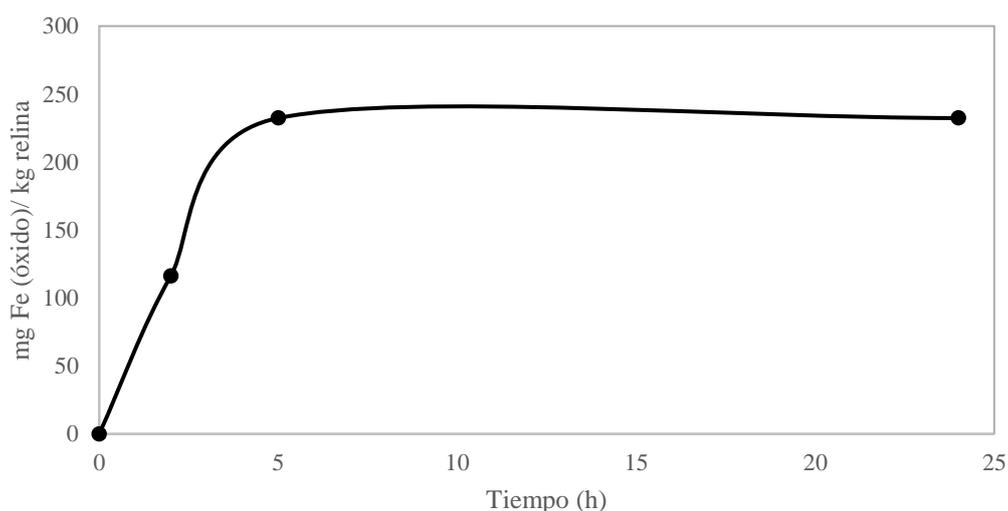


Figura FT21. Miligramos de hierro provenientes del óxido disueltos por cada kilogramo de relina durante los ensayos de disolución

Ficha Técnica N° 2 (continuación)

OBJETIVO: Evaluar la cantidad de hierro solubilizado en disolventes eutécticos profundos basados en el cloruro de colina a partir del óxido de hierro

COMPUESTO	ÓXIDO DE HIERRO	SOLVENTE EUTÉCTICO	ETALINA
Fecha del ensayo		14 octubre 2021	
Condiciones del ensayo			
Temperatura(°C)		30	
Tiempo total del ensayo (h)		24	
Agitación (RPM)		100	
Masa de etalina (g)		20,07	
Masa de óxido de hierro (mg)		504,4	
% Fe en el óxido		59,5	
Fe en el óxido (mg)		300,1	
Condiciones de muestreo			
Volumen de alícuota (µL)		100	
Volumen de aforo (mL)		50	
Solución de aforo		Solución al 1% de HCl	

Tabla FT22. Hierro proveniente del óxido disuelto en etalina

t (h)	Fe (mg/L) ¹	mg Fe(ox)/kg ET
0	0	0
4	0,28	125,10
7	0,26	116,16
19	0,25	111,70
24	0,44	196,59

(1) Valores corregidos considerando el blanco a tiempo 0 (valor 0,03 mg Fe/L)

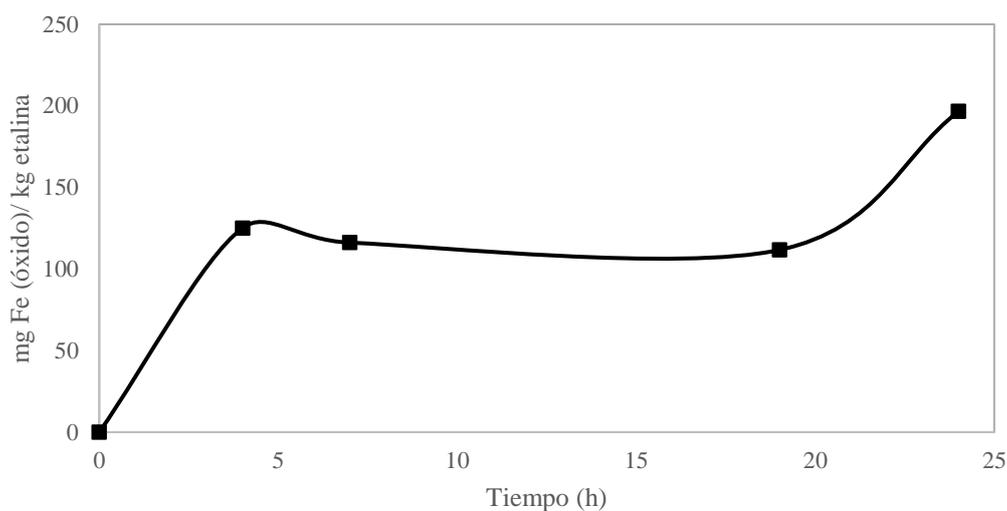


Figura FT22. Miligramos de hierro provenientes del óxido disueltos por cada kilogramo de etalina durante los ensayos de disolución

Ficha Técnica N° 2 (continuación)

OBJETIVO: Evaluar la cantidad de hierro solubilizado en disolventes eutécticos profundos basados en el cloruro de colina a partir del óxido de hierro

COMPUESTO	ÓXIDO DE HIERRO	SOLVENTE EUTÉCTICO	GLICELINA
Fecha del ensayo		13 octubre 2021	
Condiciones del ensayo			
Temperatura(°C)		30	
Tiempo total del ensayo (h)		24	
Agitación (RPM)		100	
Masa de glicelina (g)		20,06	
Masa de óxido de hierro (mg)		500,5	
% Fe en el óxido		59,5	
Fe en el óxido (mg)		297,8	
Condiciones de muestreo			
Volumen de alícuota (µL)		100	
Volumen de aforo (mL)		50	
Solución de aforo		Solución al 1% de HCl	

Tabla FT23. Hierro proveniente del óxido disuelto en glicelina

t (h)	Fe (mg/L) ¹	mg Fe(ox)/kg GL
0	0	0
1	0,11	46,02
4	0,13	54,39
24	0,1	41,84

(1) Valores corregidos considerando el blanco a tiempo 0 (valor 0,03 mg Fe/L)

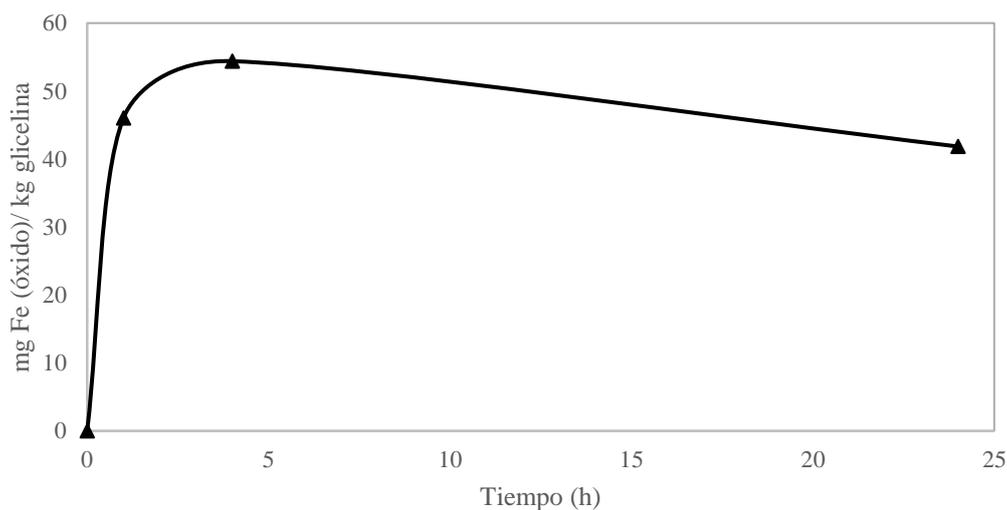


Figura FT23. Miligramos de hierro provenientes del óxido disueltos por cada kilogramo de glicelina durante los ensayos de disolución

Ficha Técnica N° 3

OBJETIVO: Evaluar la cantidad de plomo solubilizado en disolventes eutécticos profundos basados en el cloruro de colina a partir del óxido de plomo

COMPUESTO	ÓXIDO DE PLOMO	SOLVENTE EUTÉCTICO	RELINA
Fecha del ensayo		14 octubre 2021	
Condiciones del ensayo			
Temperatura(°C)		30	
Tiempo total del ensayo (h)		24	
Agitación (RPM)		100	
Masa de relina (g)		20,1	
Masa de óxido de plomo (mg)		500,4	
% Pb en el óxido		92,83	
Pb en el óxido (mg)		464,5	
Condiciones de muestreo			
Volumen de alícuota (µL)		100	
Volumen de aforo (mL)		50	
Solución de aforo		Solución al 2% de HNO ₃	

Tabla FT31. Plomo proveniente del óxido disuelto en relina

t (h)	Pb (mg/L) ¹	mg Pb(ox)/kg RE
0	0	0
4	0,34	151,91
19	0,59	263,60
24	1,18	527,21

(1) Valores corregidos considerando el blanco a tiempo 0 (valor 0,02 mg Pb/L)

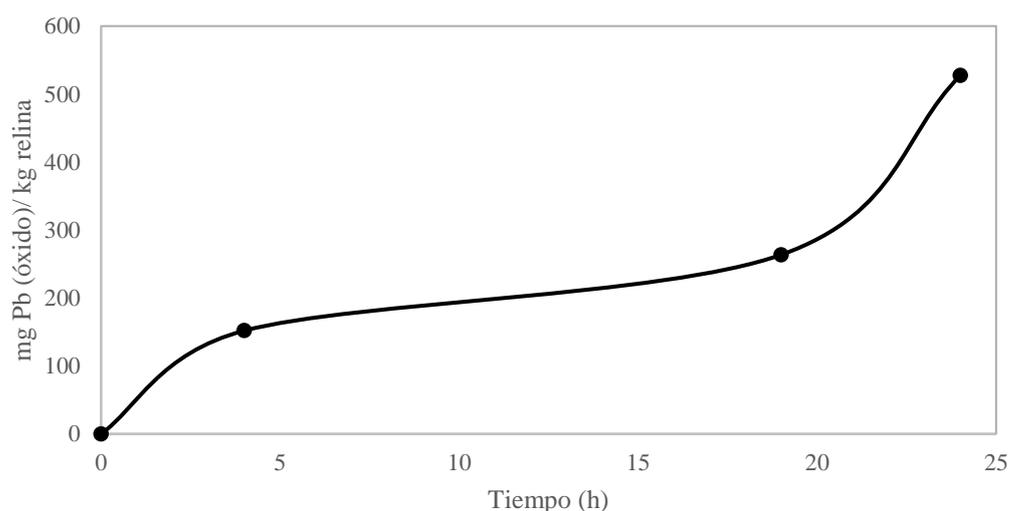


Figura FT31. Miligramos de plomo provenientes del óxido disueltos por cada kilogramo de relina durante los ensayos de disolución

Ficha Técnica N° 3 (continuación)

OBJETIVO: Evaluar la cantidad de plomo solubilizado en disolventes eutécticos profundos basados en el cloruro de colina a partir del óxido de plomo

COMPUESTO	ÓXIDO DE PLOMO	SOLVENTE EUTÉCTICO	ETALINA
Fecha del ensayo		14 octubre 2021	
Condiciones del ensayo			
Temperatura(°C)		30	
Tiempo total del ensayo (h)		24	
Agitación (RPM)		100	
Masa de etalina (g)		20,07	
Masa de óxido de plomo (mg)		502,3	
% Pb en el óxido		92,83	
Pb en el óxido (mg)		466,3	
Condiciones de muestreo			
Volumen de alícuota (µL)		100	
Volumen de aforo (mL)		50	
Solución de aforo		Solución al 2% de HNO ₃	

Tabla FT32. Plomo proveniente del óxido disuelto en etalina

t (h)	Pb (mg/L) ¹	mg Pb(ox)/kg ET
0	0	0
1	0,42	187,65
4	0,82	366,37
7	1,18	527,21
19	1,04	464,66
24	1,03	460,19

(1) Valores corregidos considerando el blanco a tiempo 0 (valor 0,02 mg Pb/L)

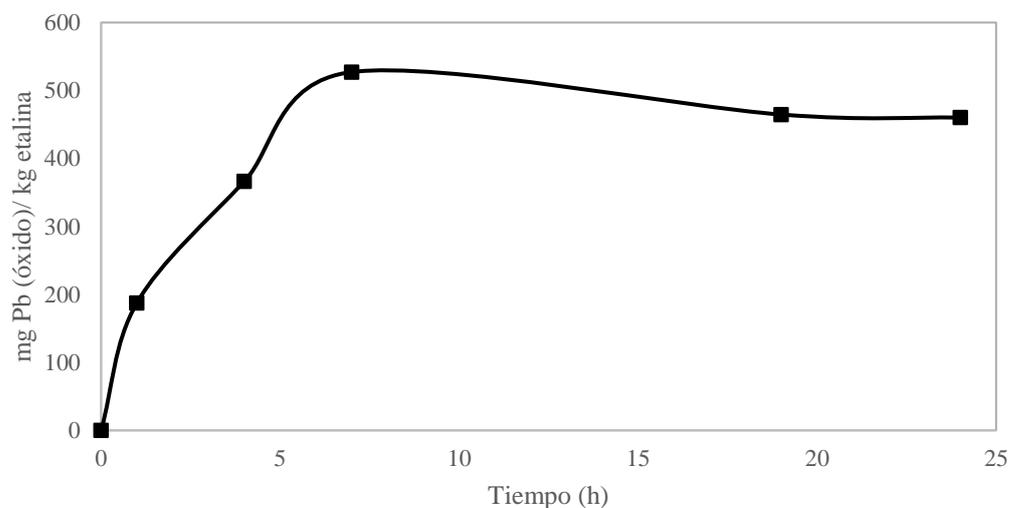


Figura FT32. Miligramos de plomo provenientes del óxido disueltos por cada kilogramo de etalina durante los ensayos de disolución

Ficha Técnica N° 3 (continuación)

OBJETIVO: Evaluar la cantidad de plomo solubilizado en disolventes eutécticos profundos basados en el cloruro de colina a partir del óxido de plomo

COMPUESTO	ÓXIDO DE PLOMO	SOLVENTE EUTÉCTICO	GLICELINA
Fecha del ensayo		14 octubre 2021	
Condiciones del ensayo			
Temperatura(°C)		30	
Tiempo total del ensayo (h)		24	
Agitación (RPM)		100	
Masa de glicelina (g)		20,1	
Masa de óxido de plomo (mg)		504,8	
% Pb en el óxido		92,83	
Pb en el óxido (mg)		468,6	
Condiciones de muestreo			
Volumen de alícuota (µL)		100	
Volumen de aforo (mL)		50	
Solución de aforo		Solución al 2% de HNO ₃	

Tabla FT33. Plomo proveniente del óxido disuelto en glicelina

t (h)	Pb (mg/L) ¹	mg Pb(ox)/kg GL
0	0	0
1	0,26	108,79
9	0,48	200,83
24	0,49	205,02

(1) Valores corregidos considerando el blanco a tiempo 0 (valor 0,02 mg Pb/L)

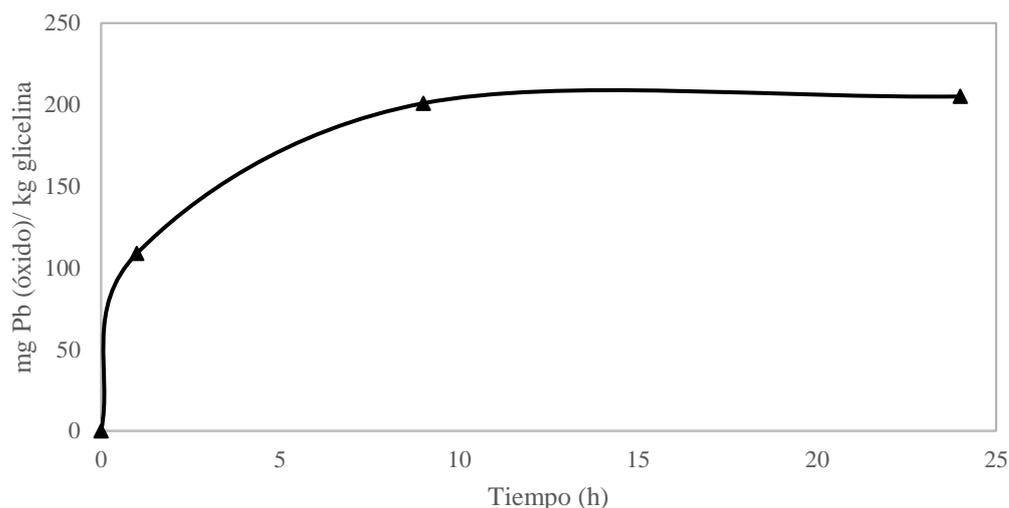


Figura FT33. Miligramos de plomo provenientes del óxido disueltos por cada kilogramo de glicelina durante los ensayos de disolución

Ficha Técnica N° 4

OBJETIVO: Evaluar la cantidad de zinc solubilizado en disolventes eutécticos profundos basados en el cloruro de colina a partir del óxido de zinc

COMPUESTO	ÓXIDO DE ZINC	SOLVENTE EUTÉCTICO	RELINA
Fecha del ensayo	18 octubre 2021		
Condiciones del ensayo			
Temperatura(°C)	30		
Tiempo total del ensayo (h)	24		
Agitación (RPM)	100		
Masa de relina (g)	20,22		
Masa de óxido de zinc (mg)	501,8		
% Cu en el óxido	80,34		
Cu en el óxido (mg)	403,1		
Condiciones de muestreo			
Volumen de alícuota (µL)	100		
Volumen de aforo (mL)	50		
Solución de aforo	Solución al 2% de HNO ₃		

Tabla FT41. Zinc proveniente del óxido disuelto en relina

t (h)	Zn (mg/L) ¹	mg Zn(ox)/kg RE
0	0	0
1	0,41	183,18
3	0,57	254,67
9	0,75	335,09
24	1,74	777,41

(1) Valores corregidos considerando el blanco a tiempo 0 (valor 0,03 mg Zn/L)

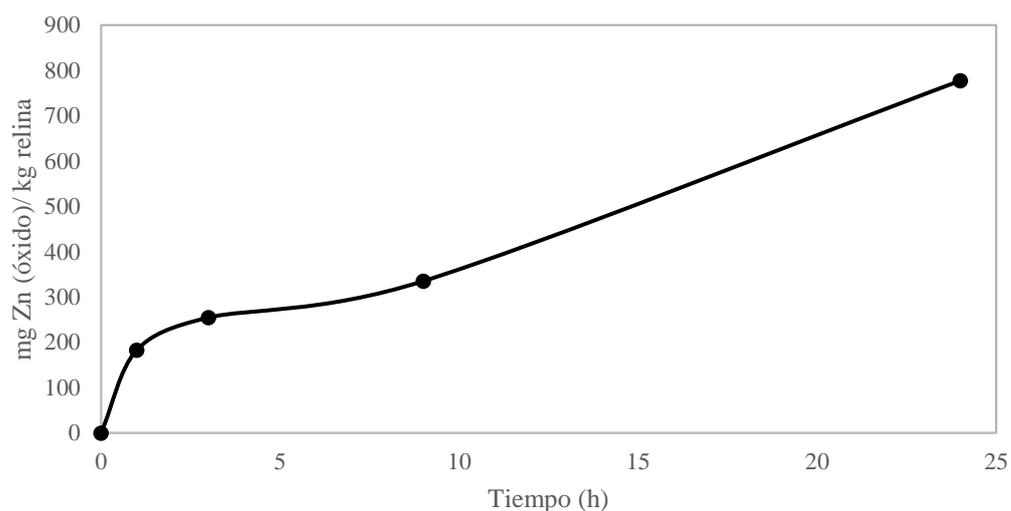


Figura FT41. Miligramos de zinc provenientes del óxido disueltos por cada kilogramo de relina durante los ensayos de disolución

Ficha Técnica N° 4 (continuación)

OBJETIVO: Evaluar la cantidad de zinc solubilizado en disolventes eutécticos profundos basados en el cloruro de colina a partir del óxido de zinc

COMPUESTO	ÓXIDO DE ZINC	SOLVENTE EUTÉCTICO	ETALINA
Fecha del ensayo	18 octubre 2021		
Condiciones del ensayo			
Temperatura(°C)	30		
Tiempo total del ensayo (h)	24		
Agitación (RPM)	100		
Masa de etalina (g)	20,16		
Masa de óxido de zinc (mg)	503,0		
% Zn en el óxido	80,34		
Zn en el óxido (mg)	404,1		
Condiciones de muestreo			
Volumen de alícuota (µL)	100		
Volumen de aforo (mL)	50		
Solución de aforo	Solución al 2% de HNO ₃		

Tabla FT42. Zinc proveniente del óxido disuelto en etalina

t (h)	Zn (mg/L) ¹	mg Zn(ox)/kg ET
0	0	0
1	0,42	187,65
9	0,74	330,62
24	0,84	375,30

(1) Valores corregidos considerando el blanco a tiempo 0 (valor 0,04 mg Zn/L)

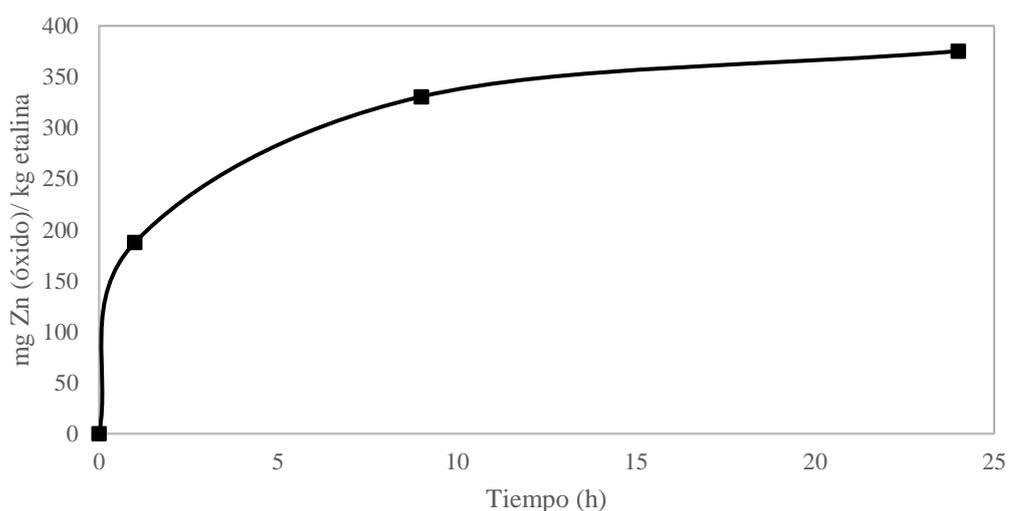


Figura FT42. Miligramos de zinc provenientes del óxido disueltos por cada kilogramo de etalina durante los ensayos de disolución

Ficha Técnica N° 4 (continuación)

OBJETIVO: Evaluar la cantidad de zinc solubilizado en disolventes eutécticos profundos basados en el cloruro de colina a partir del óxido de zinc

COMPUESTO	ÓXIDO DE ZINC	SOLVENTE EUTÉCTICO	GLICELINA
Fecha del ensayo		14 octubre 2021	
Condiciones del ensayo			
Temperatura(°C)		30	
Tiempo total del ensayo (h)		24	
Agitación (RPM)		100	
Masa de glicelina (g)		20,22	
Masa de óxido de zinc (mg)		500,0	
% Zn en el óxido		80,34	
Zn en el óxido (mg)		401,7	
Condiciones de muestreo			
Volumen de alícuota (µL)		100	
Volumen de aforo (mL)		50	
Solución de aforo		Solución al 2% de HNO ₃	

Tabla FT43. Zinc proveniente del óxido disuelto en glicelina

t (h)	Zn (mg/L) ¹	mg Zn(ox)/kg GL
0	0	0
1	0,19	79,50
7	0,21	87,87
19	0,3	125,52
24	0,34	142,26

(1) Valores corregidos considerando el blanco a tiempo 0 (valor 0,01 mg Zn/L)

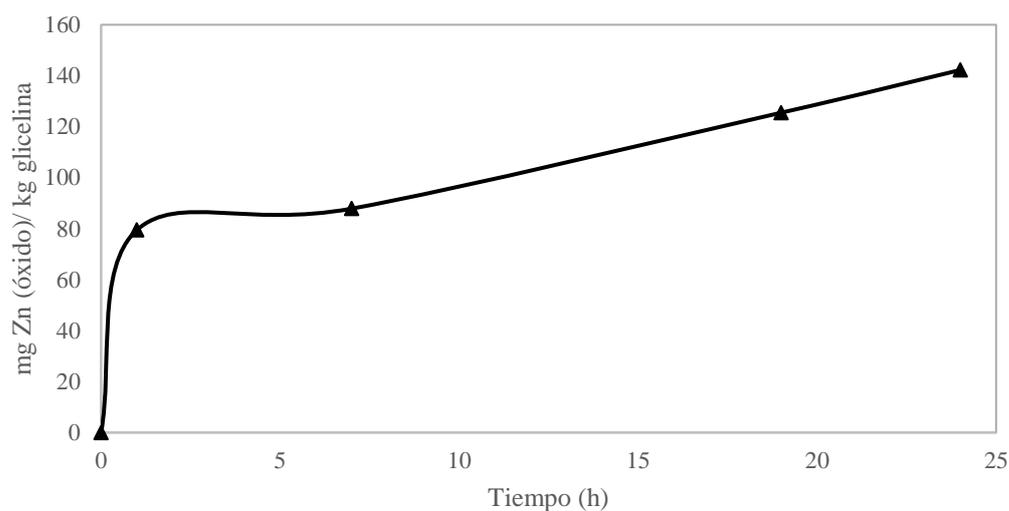


Figura FT43. Miligramos de zinc provenientes del óxido disueltos por cada kilogramo de glicelina durante los ensayos de disolución

PARTE II

**ENSAYOS DE DISOLUCIÓN DE
SULFATOS METÁLICOS EN RELINA,
ETALINA Y GLICELINA**

Ficha Técnica N° 5

OBJETIVO: Evaluar la cantidad de cobre solubilizado en disolventes eutécticos profundos basados en el cloruro de colina a partir del sulfato de cobre

COMPUESTO	SULFATO DE COBRE	SOLVENTE EUTÉCTICO	RELINA
Fecha del ensayo		22 octubre 2021	
Condiciones del ensayo			
Temperatura(°C)		30	
Tiempo total del ensayo (h)		24	
Agitación (RPM)		100	
Masa de relina (g)		20,12	
Masa de sulfato de cobre (mg)		503,5	
% Cu en el sulfato		25,46	
Cu en el sulfato (mg)		128,2	
Condiciones de muestreo			
Volumen de alícuota (µL)		100	
Volumen de aforo (mL)		50	
Solución de aforo		Solución al 2% de HNO ₃	

Tabla FT51. Cobre proveniente del sulfato disuelto en relina

t (h)	Cu (mg/L) ¹	mg Cu(sulfato)/kg RE
0	0	0
2	12,93	5776,96
6	15,49	6920,74
8	14,85	6634,80
10	15,23	6804,58
12	15,41	6885,00
24	16,99	7590,92

(1) Valores corregidos considerando el blanco a tiempo 0 (valor 0,01 mg Cu/L)

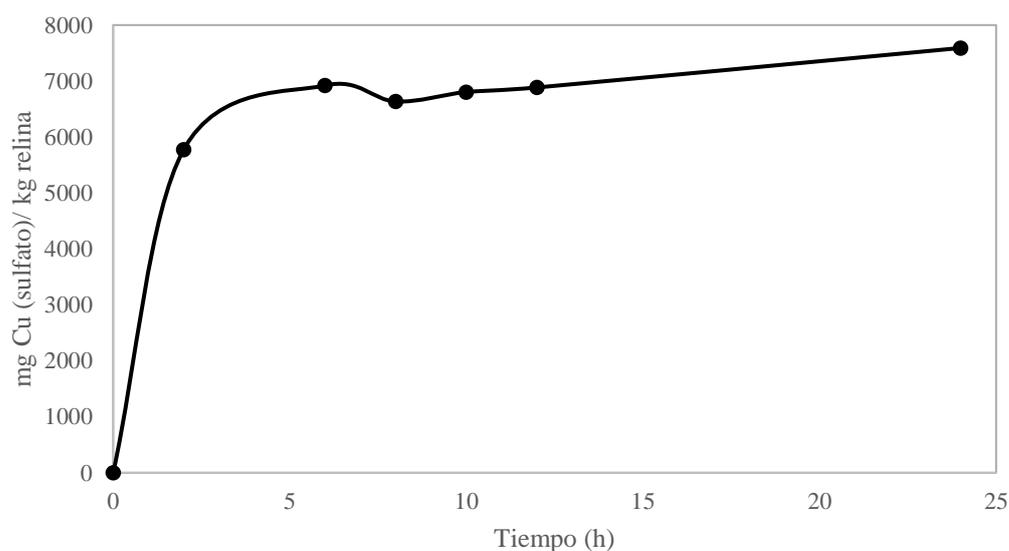


Figura FT51. Miligramos de cobre provenientes del sulfato disueltos por cada kilogramo de relina durante los ensayos de disolución

Ficha Técnica N° 5 (continuación)

OBJETIVO: Evaluar la cantidad de cobre solubilizado en disolventes eutécticos profundos basados en el cloruro de colina a partir del sulfato de cobre

COMPUESTO	SULFATO DE COBRE	SOLVENTE EUTÉCTICO	ETALINA
Fecha del ensayo	20 octubre 2021		
Condiciones del ensayo			
Temperatura(°C)	30		
Tiempo total del ensayo (h)	24		
Agitación (RPM)	100		
Masa de etalina (g)	20,14		
Masa de sulfato de cobre (mg)	506,8		
% Cu en el sulfato	25,46		
Cu en el sulfato (mg)	129,0		
Condiciones de muestreo			
Volumen de alícuota (µL)	100		
Volumen de aforo (mL)	50		
Solución de aforo	Solución al 2% de HNO ₃		

Tabla FT52. Cobre proveniente del sulfato disuelto en etalina

t (h)	Cu (mg/L) ¹	mg Cu(sulfato)/kg ET
0	0	0
3	12,3	5495,49
7	13,53	6045,03
9	13,04	5826,11
12	13,55	6053,97
24	12,89	5759,09

(1) Valores corregidos considerando el blanco a tiempo 0 (valor 0,02 mg Cu/L)

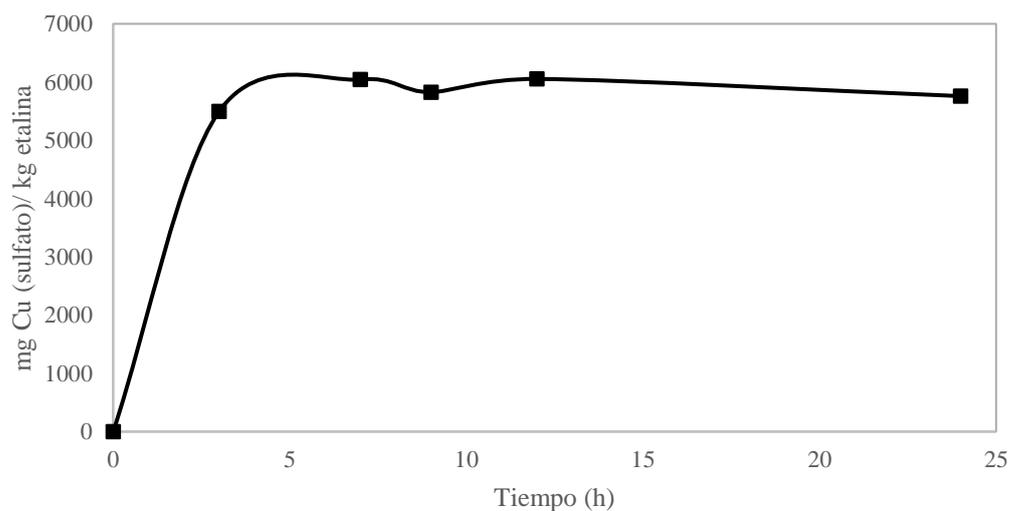


Figura FT52. Miligramos de cobre provenientes del sulfato disueltos por cada kilogramo de etalina durante los ensayos de disolución

Ficha Técnica N° 5 (continuación)

OBJETIVO: Evaluar la cantidad de cobre solubilizado en disolventes eutécticos profundos basados en el cloruro de colina a partir del sulfato de cobre

COMPUESTO	SULFATO DE COBRE	SOLVENTE EUTÉCTICO	GLICELINA
Fecha del ensayo		20 octubre 2021	
Condiciones del ensayo			
Temperatura(°C)		30	
Tiempo total del ensayo (h)		24	
Agitación (RPM)		100	
Masa de glicelina (g)		20,07	
Masa de sulfato de cobre (mg)		503,8	
% Cu en el sulfato		25,46	
Cu en el sulfato (mg)		128,2	
Condiciones de muestreo			
Volumen de alícuota (µL)		100	
Volumen de aforo (mL)		50	
Solución de aforo		Solución al 2% de HNO ₃	

Tabla FT53. Cobre proveniente del sulfato disuelto en glicelina

t (h)	Cu (mg/L) ¹	mg Cu(sulfato)/kg GL
0	0	0
1	13,55	5669,46
3	13,91	5820,08
5	14,26	5966,53
7	14,38	6016,74
12	13,39	5602,51
24	15,27	6389,12

(1) Valores corregidos considerando el blanco a tiempo 0 (valor 0,03 mg Cu/L)

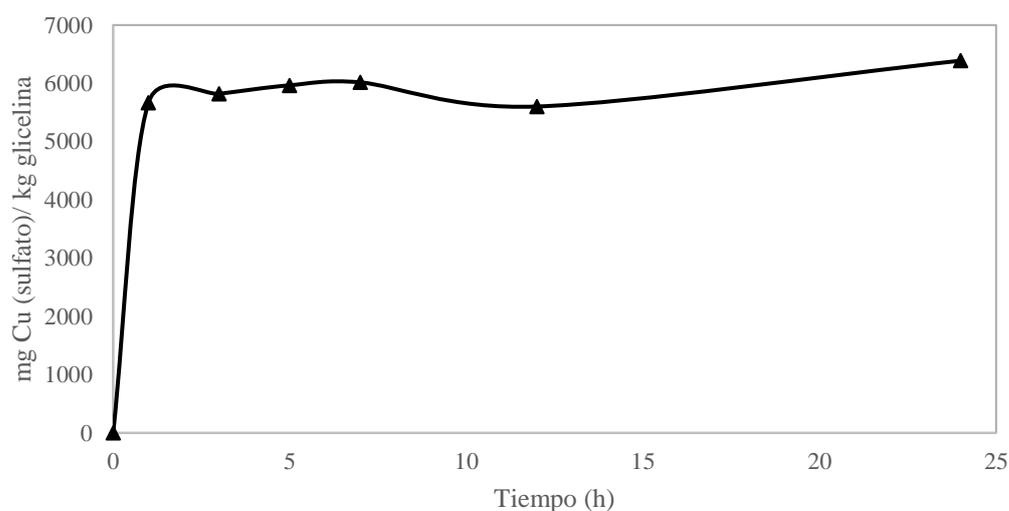


Figura FT53. Miligramos de cobre provenientes del sulfato disueltos por cada kilogramo de glicelina durante los ensayos de disolución

Ficha Técnica N° 6

OBJETIVO: Evaluar la cantidad de hierro solubilizado en disolventes eutécticos profundos basados en el cloruro de colina a partir del sulfato de hierro

COMPUESTO	SULFATO DE HIERRO	SOLVENTE EUTÉCTICO	RELINA
Fecha del ensayo		22 octubre 2021	
Condiciones del ensayo			
Temperatura(°C)		30	
Tiempo total del ensayo (h)		24	
Agitación (RPM)		100	
Masa de relina (g)		20,06	
Masa de sulfato de hierro (mg)		500,6	
% Fe en el sulfato		20,95	
Fe en el sulfato (mg)		104,9	
Condiciones de muestreo			
Volumen de alícuota (µL)		100	
Volumen de aforo (mL)		50	
Solución de aforo		Solución al 1% de HCl	

Tabla FT61. Hierro proveniente del sulfato disuelto en relina

t (h)	Fe (mg/L) ¹	mg Fe(sulfato)/kg RE
0	0	0
1	0,01	4,47
7	0,03	13,40
24	0,04	17,87

(1) Valores corregidos considerando el blanco a tiempo 0 (valor 0,06 mg Fe/L)

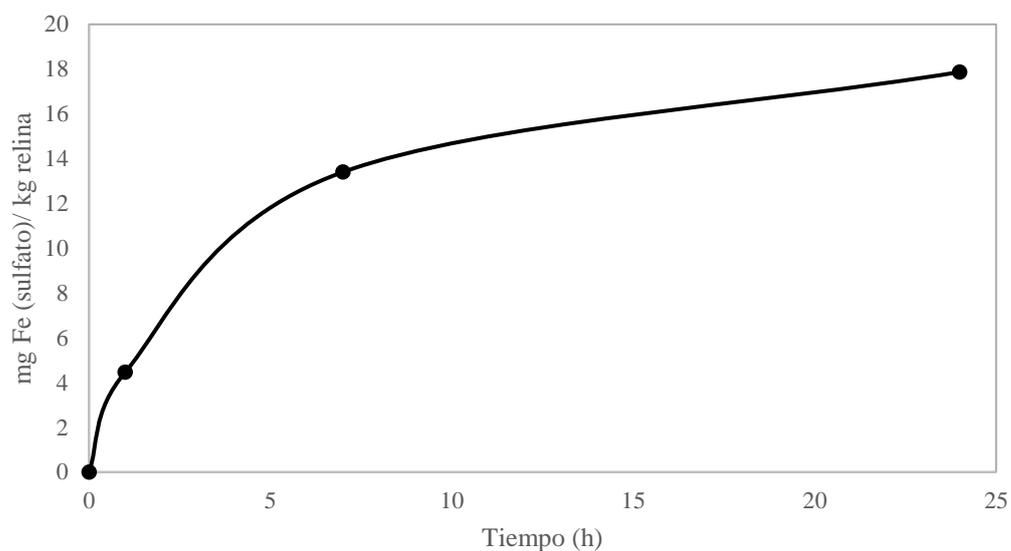


Figura FT61. Miligramos de hierro provenientes del sulfato disueltos por cada kilogramo de relina durante los ensayos de disolución

Ficha Técnica N° 6 (continuación)

OBJETIVO: Evaluar la cantidad de hierro solubilizado en disolventes eutécticos profundos basados en el cloruro de colina a partir del sulfato de hierro

COMPUESTO	SULFATO DE HIERRO	SOLVENTE EUTÉCTICO	ETALINA
Fecha del ensayo		22 octubre 2021	
Condiciones del ensayo			
Temperatura(°C)		30	
Tiempo total del ensayo (h)		24	
Agitación (RPM)		100	
Masa de etalina (g)		21,57	
Masa de sulfato de hierro (mg)		500,3	
% Fe en el sulfato		20,95	
Fe en el sulfato (mg)		104,8	
Condiciones de muestreo			
Volumen de alícuota (µL)		100	
Volumen de aforo (mL)		50	
Solución de aforo		Solución al 1% de HCl	

Tabla FT62. Hierro proveniente del sulfato disuelto en etalina

t (h)	Fe (mg/L) ¹	mg Fe(sulfato)/kg ET
0	0,08	0
2	2,66	1152,71
6	2,41	1041,01
10	2,31	996,34
24	2,36	1018,67

(1) Valores corregidos considerando el blanco a tiempo 0 (valor 0,08 mg Fe/L)

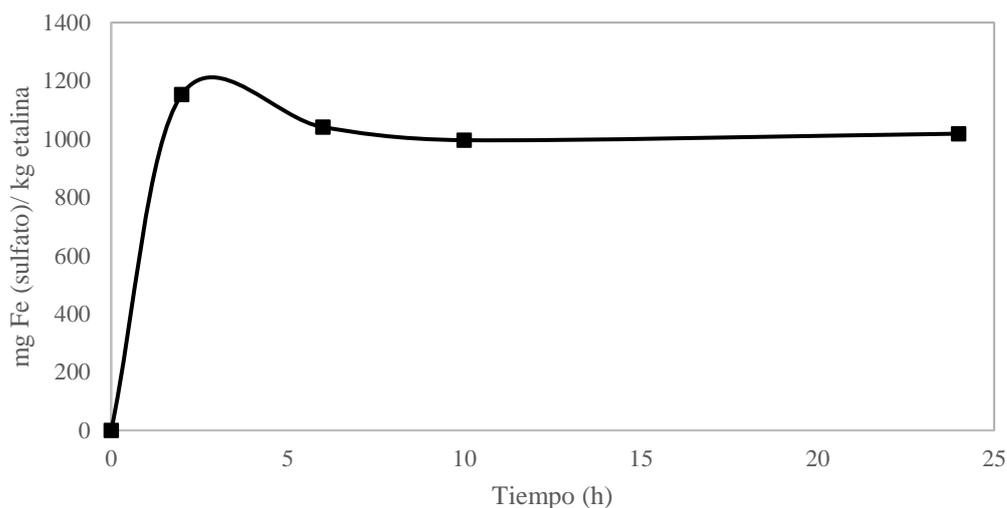


Figura FT62. Miligramos de hierro provenientes del sulfato disueltos por cada kilogramo de etalina durante los ensayos de disolución

Ficha Técnica N° 6 (continuación)

OBJETIVO: Evaluar la cantidad de hierro solubilizado en disolventes eutécticos profundos basados en el cloruro de colina a partir del sulfato de hierro

COMPUESTO	SULFATO DE HIERRO	SOLVENTE EUTÉCTICO	GLICELINA
Fecha del ensayo	22 octubre 2021		
Condiciones del ensayo			
Temperatura(°C)	30		
Tiempo total del ensayo (h)	24		
Agitación (RPM)	100		
Masa de glicelina (g)	20,48		
Masa de sulfato de hierro (mg)	505,0		
% Fe en el sulfato	20,95		
Fe en el sulfato (mg)	105,8		
Condiciones de muestreo			
Volumen de alícuota (µL)	100		
Volumen de aforo (mL)	50		
Solución de aforo	Solución al 1% de HCl		

Tabla FT63. Hierro proveniente del sulfato disuelto en glicelina

t (h)	Fe (mg/L) ¹	mg Fe(sulfato)/kg GL
0	0	0
2	1	418,41
6	1,01	422,59
24	2,33	974,90

(1) Valores corregidos considerando el blanco a tiempo 0 (valor 0,08 mg Fe/L)

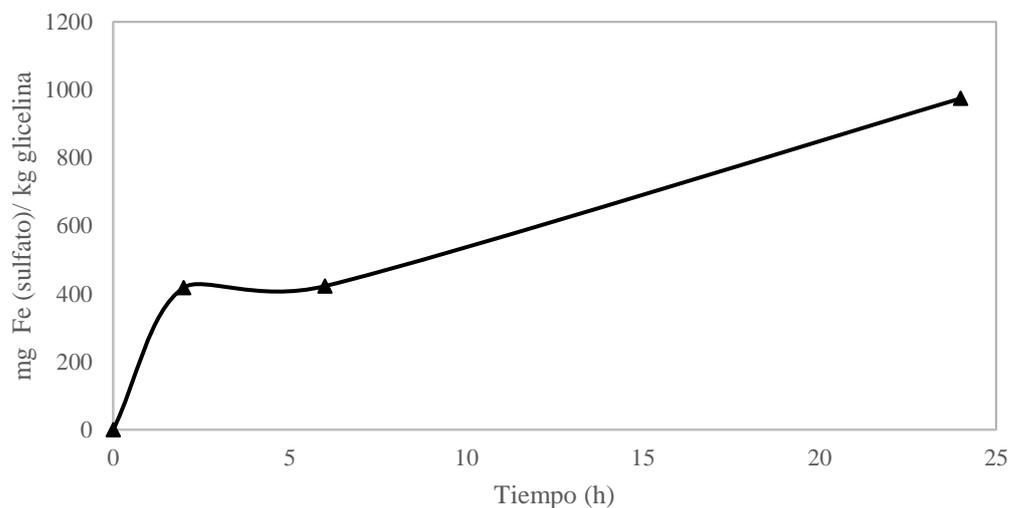


Figura FT63. Miligramos de hierro provenientes del sulfato disueltos por cada kilogramo de glicelina durante los ensayos de disolución

Ficha Técnica N° 7

OBJETIVO: Evaluar la cantidad de plomo solubilizado en disolventes eutécticos profundos basados en el cloruro de colina a partir del sulfato de plomo

COMPUESTO	SULFATO DE PLOMO	SOLVENTE EUTÉCTICO	RELINA
Fecha del ensayo		18 octubre 2021	
Condiciones del ensayo			
Temperatura(°C)		30	
Tiempo total del ensayo (h)		24	
Agitación (RPM)		100	
Masa de relina (g)		20,77	
Masa de sulfato de plomo (mg)		500,5	
% Pb en el sulfato		81,19	
Pb en el sulfato (mg)		406,4	
Condiciones de muestreo			
Volumen de alícuota (µL)		100	
Volumen de aforo (mL)		50	
Solución de aforo		Solución al 2% de HNO ₃	

Tabla FT71. Plomo proveniente del sulfato disuelto en relina

t (h)	Pb (mg/L) ¹	mg Pb(sulfato)/kg RE
0	0	0
1	0,47	209,99
3	1,08	482,53
9	3,5	1563,76
24	5,19	2318,83

(1) Valores corregidos considerando el blanco a tiempo 0 (valor 0,01 mg Pb/L)

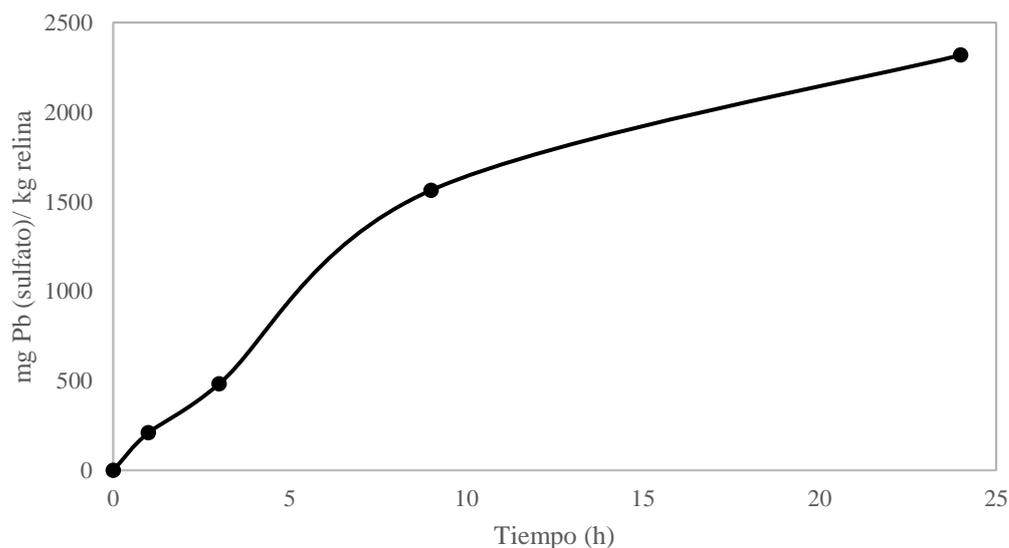


Figura FT71. Miligramos de plomo provenientes del sulfato disueltos por cada kilogramo de relina durante los ensayos de disolución

Ficha Técnica N° 7 (continuación)

OBJETIVO: Evaluar la cantidad de plomo solubilizado en disolventes eutécticos profundos basados en el cloruro de colina a partir del sulfato de plomo

COMPUESTO	SULFATO DE PLOMO	SOLVENTE EUTÉCTICO	ETALINA
Fecha del ensayo	18 octubre 2021		
Condiciones del ensayo			
Temperatura(°C)	30		
Tiempo total del ensayo (h)	24		
Agitación (RPM)	100		
Masa de etalina (g)	20,22		
Masa de sulfato de plomo (mg)	506,8		
% Pb en el sulfato	81,19		
Pb en el sulfato (mg)	411,4		
Condiciones de muestreo			
Volumen de alícuota (µL)	100		
Volumen de aforo (mL)	50		
Solución de aforo	Solución al 2% de HNO ₃		

Tabla FT72. Plomo proveniente del sulfato disuelto en etalina

t (h)	Pb (mg/L) ¹	mg Pb(sulfato)/kg ET
0	0	0
1	2,67	1192,92
3	3,36	1501,21
5	3,7	1653,11
9	5,1	2278,62
24	7,56	3377,71

(1) Valores corregidos considerando el blanco a tiempo 0 (valor 0,01 mg Pb/L)

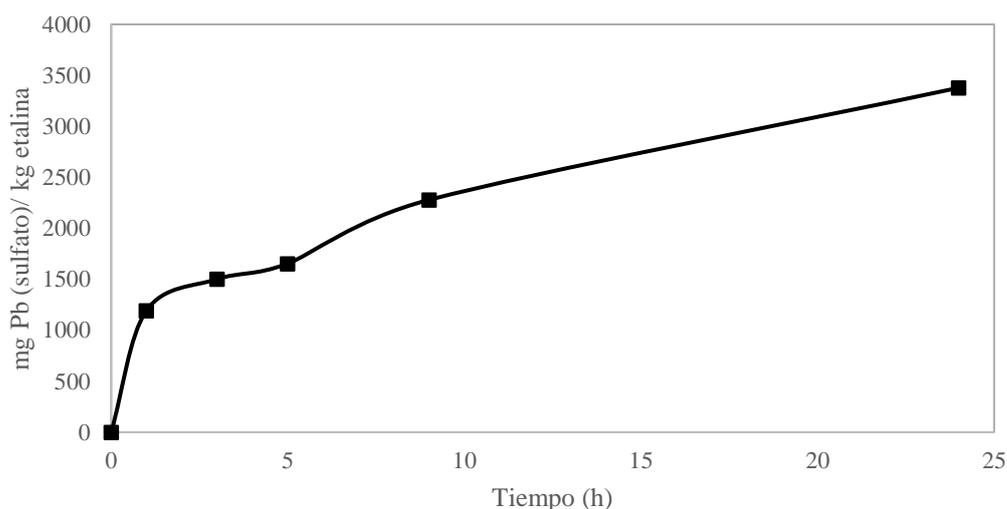


Figura FT72. Miligramos de plomo provenientes del sulfato disueltos por cada kilogramo de etalina durante los ensayos de disolución

Ficha Técnica N° 7 (continuación)

OBJETIVO: Evaluar la cantidad de plomo solubilizado en disolventes eutécticos profundos basados en el cloruro de colina a partir del sulfato de plomo

COMPUESTO	SULFATO DE PLOMO	SOLVENTE EUTÉCTICO	GLICELINA
Fecha del ensayo	18 octubre 2021		
Condiciones del ensayo			
Temperatura(°C)	30		
Tiempo total del ensayo (h)	24		
Agitación (RPM)	100		
Masa de glicelina (g)	20,30		
Masa de sulfato de plomo (mg)	503,9		
% Pb en el sulfato	81,19		
Pb en el sulfato (mg)	409,1		
Condiciones de muestreo			
Volumen de alícuota (µL)	100		
Volumen de aforo (mL)	50		
Solución de aforo	Solución al 2% de HNO ₃		

Tabla FT73. Plomo proveniente del sulfato disuelto en glicelina

t (h)	Pb (mg/L) ¹	mg Pb(sulfato)/kg GL
0	0	0
1	0,37	154,81
3	0,38	159,00
9	0,51	213,39
24	0,89	372,38

(1) Valores corregidos considerando el blanco a tiempo 0 (valor 0,01 mg Pb/L)

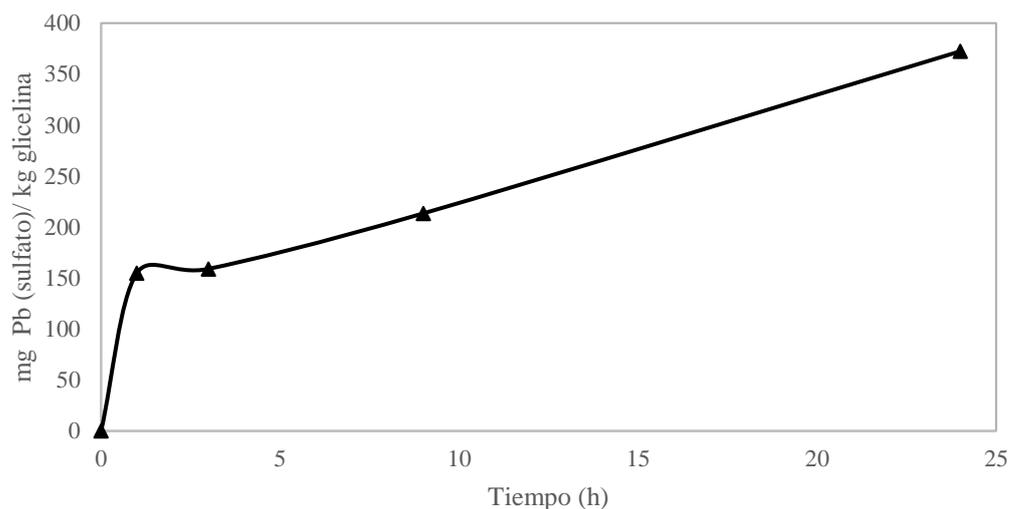


Figura FT73. Miligramos de plomo provenientes del sulfato disueltos por cada kilogramo de glicelina durante los ensayos de disolución

Ficha Técnica N° 8

OBJETIVO: Evaluar la cantidad de zinc solubilizado en disolventes eutécticos profundos basados en el cloruro de colina a partir del sulfato de zinc

COMPUESTO	SULFATO DE ZINC	SOLVENTE EUTÉCTICO	RELINA
Fecha del ensayo	26 octubre 2021		
Condiciones del ensayo			
Temperatura(°C)	30		
Tiempo total del ensayo (h)	24		
Agitación (RPM)	100		
Masa de relina (g)	20,44		
Masa de sulfato de zinc (mg)	504,1		
% Zn en el sulfato	20,44		
Zn en el sulfato (mg)	114,7		
Condiciones de muestreo			
Volumen de alícuota (µL)	100		
Volumen de aforo (mL)	50		
Solución de aforo	Solución al 2% de HNO ₃		

Tabla FT81. Zinc proveniente del sulfato disuelto en relina

t (h)	Zn (mg/L) ¹	mg Zn(sulfato)/kg RE
0	0	0
3	6,48	2895,18
5	6,83	3051,56
9	7,42	3315,16
12	7,31	3266,02
24	7,33	3274,95

(1) Valores corregidos considerando el blanco a tiempo 0 (valor 0,03 mg Zn/L)

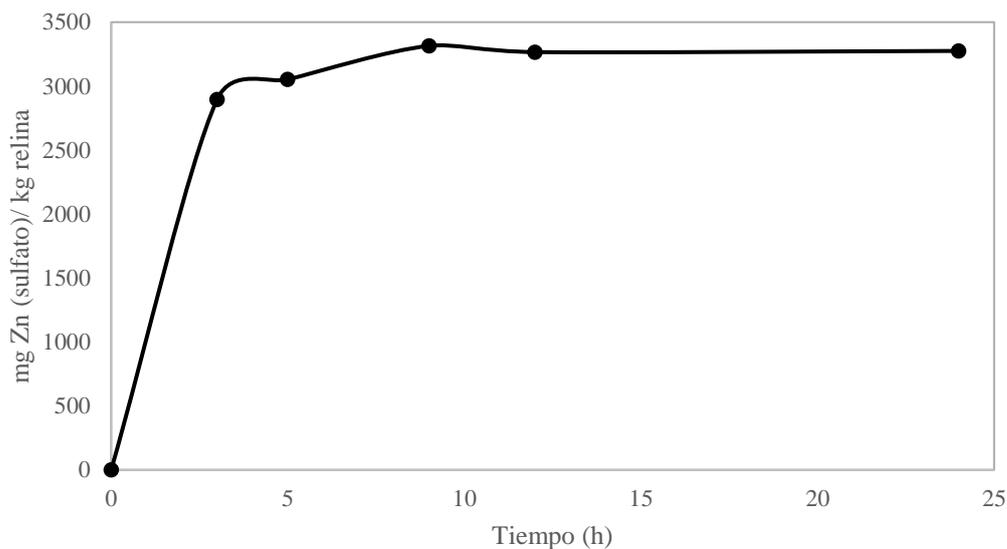


Figura FT81. Miligramos de zinc provenientes del sulfato disueltos por cada kilogramo de relina durante los ensayos de disolución

Ficha Técnica N° 8 (continuación)

OBJETIVO: Evaluar la cantidad de zinc solubilizado en disolventes eutécticos profundos basados en el cloruro de colina a partir del sulfato de zinc

COMPUESTO	SULFATO DE ZINC	SOLVENTE EUTÉCTICO	ETALINA
Fecha del ensayo	26 octubre 2021		
Condiciones del ensayo			
Temperatura(°C)	30		
Tiempo total del ensayo (h)	24		
Agitación (RPM)	100		
Masa de etalina (g)	20,11		
Masa de sulfato de zinc (mg)	515,4		
% Zn en el sulfato	20,44		
Zn en el sulfato (mg)	117,2		
Condiciones de muestreo			
Volumen de alícuota (µL)	100		
Volumen de aforo (mL)	50		
Solución de aforo	Solución al 2% de HNO ₃		

Tabla FT82. Zinc proveniente del sulfato disuelto en etalina

t (h)	Zn (mg/L) ¹	mg Zn(sulfato)/kg ET
0	0	0
1	7,57	3382,18
5	7,94	3547,49
7	7,57	3382,18
9	7,55	3373,24
12	7,69	3435,79
24	7,48	3341,97

(1) Valores corregidos considerando el blanco a tiempo 0 (valor 0,03 mg Zn/L)

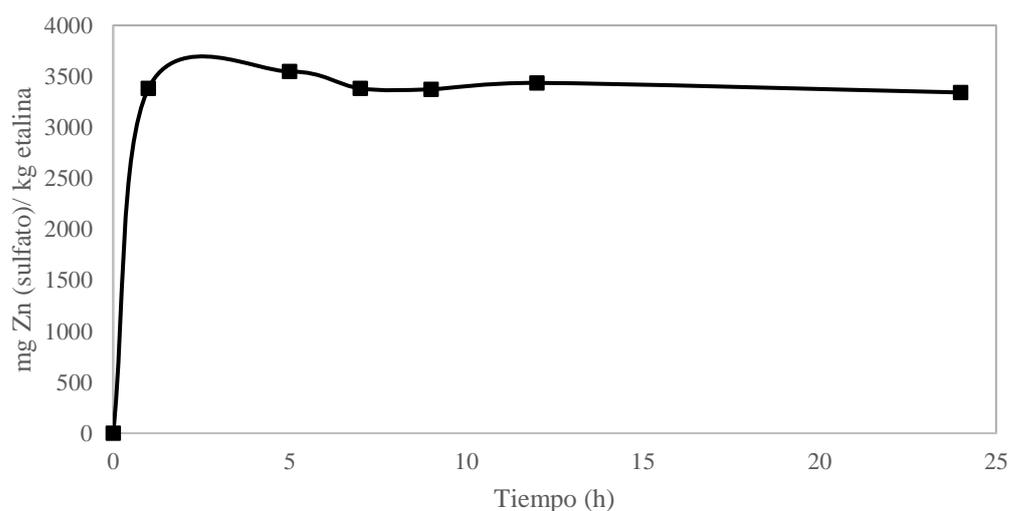


Figura FT82. Miligramos de zinc provenientes del sulfato disueltos por cada kilogramo de etalina durante los ensayos de disolución

Ficha Técnica N° 8 (continuación)

OBJETIVO: Evaluar la cantidad de zinc solubilizado en disolventes eutécticos profundos basados en el cloruro de colina a partir del sulfato de zinc

COMPUESTO	SULFATO DE ZINC	SOLVENTE EUTÉCTICO	GLICELINA
Fecha del ensayo	26 octubre 2021		
Condiciones del ensayo			
Temperatura(°C)	30		
Tiempo total del ensayo (h)	24		
Agitación (RPM)	100		
Masa de glicelina (g)	20,13		
Masa de sulfato de zinc (mg)	504,6		
% Zn en el sulfato	20,44		
Zn en el sulfato (mg)	114,7		
Condiciones de muestreo			
Volumen de alícuota (µL)	100		
Volumen de aforo (mL)	50		
Solución de aforo	Solución al 2% de HNO ₃		

Tabla FT83. Zinc proveniente del sulfato disuelto en glicelina

t (h)	Zn (mg/L) ¹	mg Zn(sulfato)/kg GL
0	0	0
3	7,07	2958,16
5	7,42	3104,60
7	7,26	3037,66
12	7,75	3242,68
24	7,66	3205,02

(1) Valores corregidos considerando el blanco a tiempo 0 (valor 0,03 mg Zn/L)

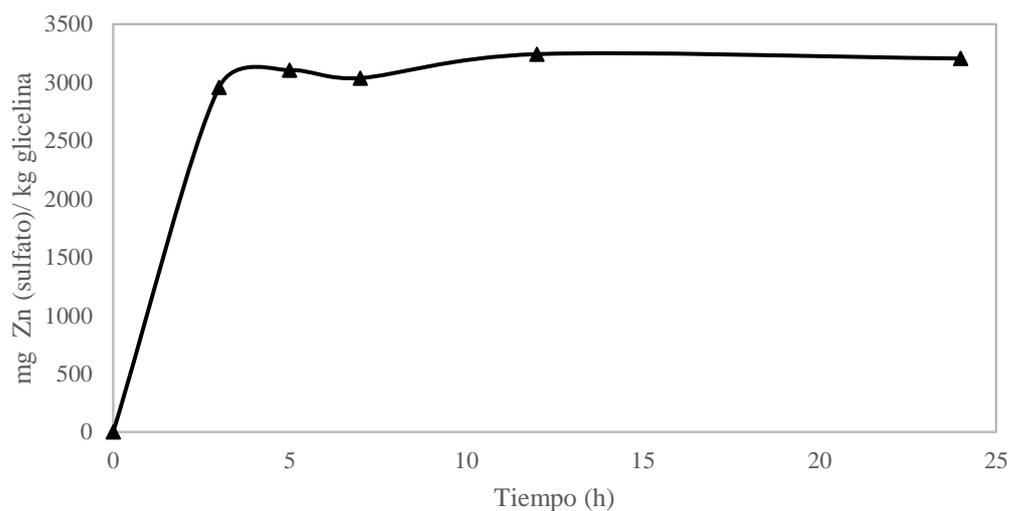


Figura FT83. Miligramos de zinc provenientes del sulfato disueltos por cada kilogramo de glicelina durante los ensayos de disolución

PARTE III

**ENSAYOS DE DISOLUCIÓN DE
SULFUROS (CALCOPIRITA, PIRITA,
GALENA Y ESFALERITA) EN RELINA,
ETALINA Y GLICELINA**

Ficha Técnica N° 9

OBJETIVO: Evaluar la cantidad de cobre solubilizado en disolventes eutécticos profundos basados en el cloruro de colina a partir de calcopirita

MINERAL	CALCOPIRITA (cobre)	SOLVENTE EUTÉCTICO	RELINA
Fecha del ensayo	26 octubre 2021		
Condiciones del ensayo			
Temperatura(°C)	30		
Tiempo total del ensayo (h)	24		
Agitación (RPM)	100		
Masa de relina (g)	20,18		
Masa de calcopirita (mg)	503,3		
% Cu en la calcopirita	33,59		
Cu en la calcopirita (mg)	169,1		
Condiciones de muestreo			
Volumen de alícuota (µL)	100		
Volumen de aforo (mL)	50		
Solución de aforo	Solución al 1% de HCl		

Tabla FT91. Cobre proveniente de la calcopirita disuelto en relina

t (h)	Cu (mg/L) ¹	mg Cu(calcopirita)/kg RE
0	0	0
7	0,01	4,47
9	0,02	8,94
12	0,03	13,40
24	0,05	22,34

(1) Valores corregidos considerando el blanco a tiempo 0 (valor 0,03 mg Cu/L)

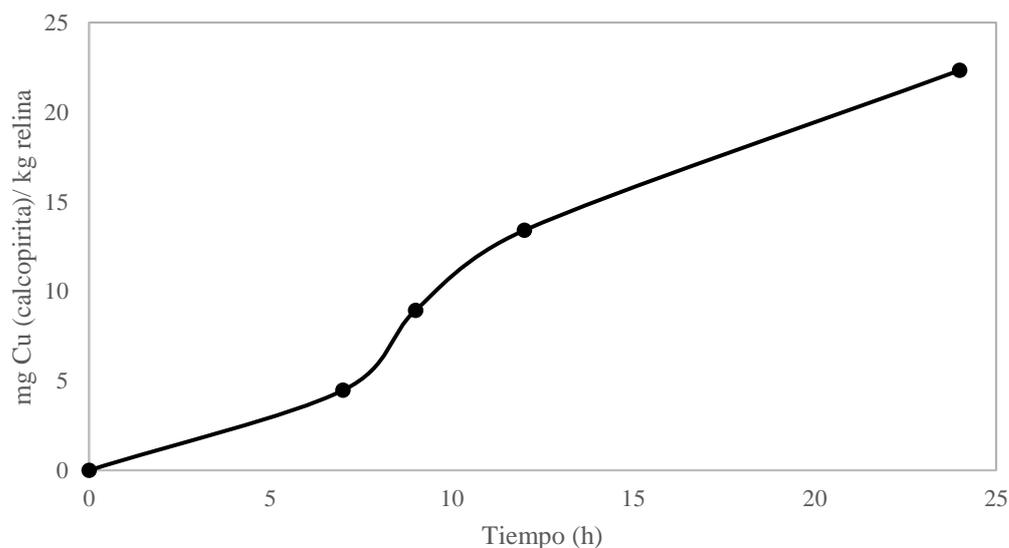


Figura FT91. Miligramos de cobre disueltos provenientes de la calcopirita por cada kilogramo de relina durante los ensayos de disolución

Ficha Técnica N° 9 (continuación)

OBJETIVO: Evaluar la cantidad de cobre solubilizado en disolventes eutécticos profundos basados en el cloruro de colina a partir de calcopirita

MINERAL	CALCOPIRITA (cobre)	SOLVENTE EUTÉCTICO	ETALINA
Fecha del ensayo	27 octubre 2021		
Condiciones del ensayo			
Temperatura(°C)	30		
Tiempo total del ensayo (h)	24		
Agitación (RPM)	100		
Masa de etalina (g)	20,17		
Masa de calcopirita (mg)	507,1		
% Cu en la calcopirita	33,59		
Cu en la calcopirita (mg)	170,3		
Condiciones de muestreo			
Volumen de alícuota (µL)	100		
Volumen de aforo (mL)	50		
Solución de aforo	Solución al 1% de HCl		

Tabla FT92. Cobre proveniente de la calcopirita disuelto en etalina

t (h)	Cu (mg/L) ¹	mg Cu(calcopirita)/kg ET
0	0	0
3	0,02	8,94
5	0,02	8,94
12	0,02	8,94
24	0,02	8,94

(1) Valores corregidos considerando el blanco a tiempo 0 (valor 0,02 mg Cu/L)

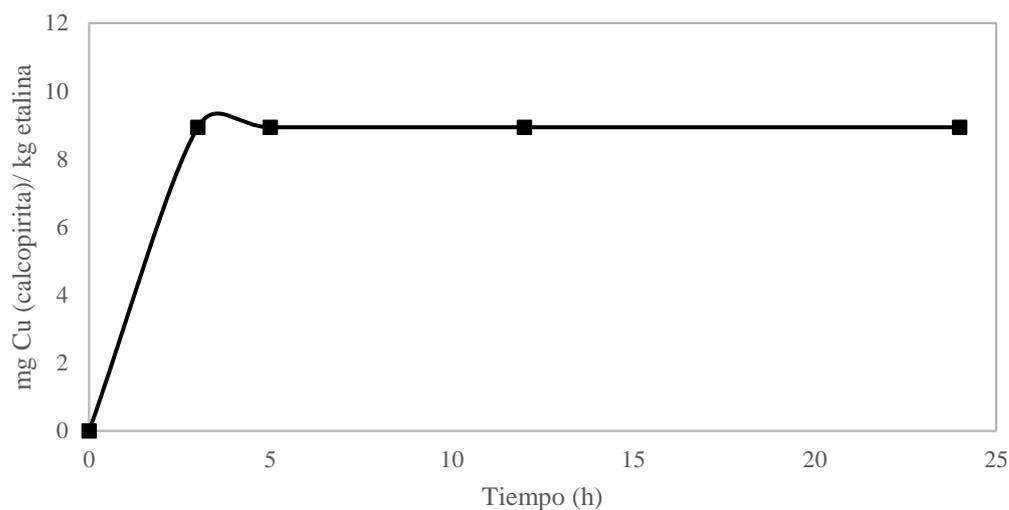


Figura FT92. Miligramos de cobre disueltos provenientes de la calcopirita por cada kilogramo de etalina durante los ensayos de disolución

Ficha Técnica N° 9 (continuación)

OBJETIVO: Evaluar la cantidad de cobre solubilizado en disolventes eutécticos profundos basados en el cloruro de colina a partir de calcopirita

MINERAL	CALCOPIRITA (cobre)	SOLVENTE EUTÉCTICO	GLICELINA
Fecha del ensayo	27 octubre 2021		
Condiciones del ensayo			
Temperatura(°C)	30		
Tiempo total del ensayo (h)	24		
Agitación (RPM)	100		
Masa de glicelina (g)	20,18		
Masa de calcopirita (mg)	503,3		
% Cu en la calcopirita	33,59		
Cu en la calcopirita (mg)	169,1		
Condiciones de muestreo			
Volumen de alícuota (µL)	100		
Volumen de aforo (mL)	50		
Solución de aforo	Solución al 1% de HCl		

Tabla FT93. Cobre proveniente de la calcopirita disuelto en glicelina

t (h)	Cu (mg/L) ¹	mg Cu(calcopirita)/kg GL
0	0	0
3	0,01	4,18
7	0,01	4,18
24	0,01	4,18

(1) Valores corregidos considerando el blanco a tiempo 0 (valor 0,02 mg Cu/L)

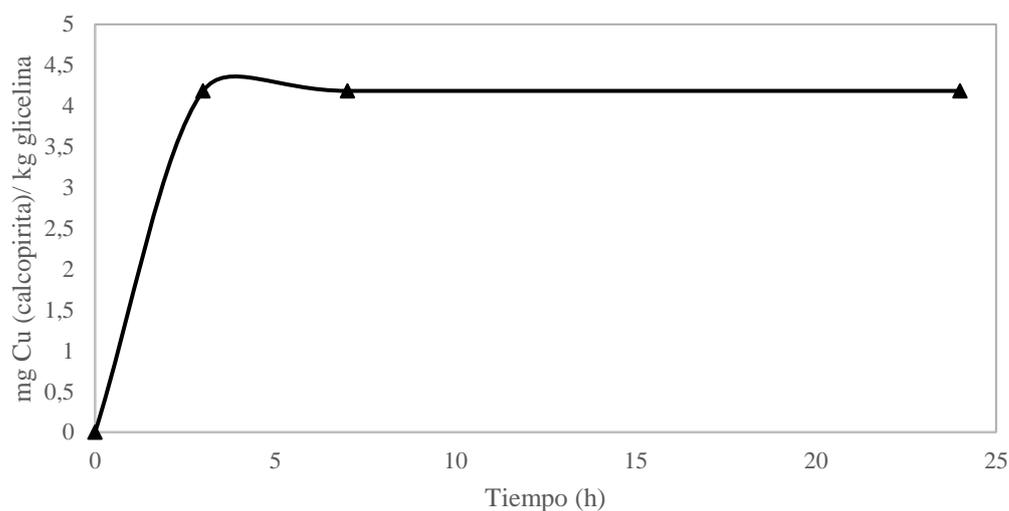


Figura FT93. Miligramos de cobre disueltos provenientes de la calcopirita por cada kilogramo de glicelina durante los ensayos de disolución

Ficha Técnica N° 9 (continuación)

OBJETIVO: Evaluar la cantidad de hierro solubilizado en disolventes eutécticos profundos basados en el cloruro de colina a partir de calcopirita

MINERAL	CALCOPIRITA (hierro)	SOLVENTE EUTÉCTICO	RELINA
Fecha del ensayo	26 octubre 2021		
Condiciones del ensayo			
Temperatura(°C)	30		
Tiempo total del ensayo (h)	24		
Agitación (RPM)	100		
Masa de relina (g)	20,18		
Masa de calcopirita (mg)	503,3		
% Fe en la calcopirita	30,43		
Fe en la calcopirita (mg)	153,1		
Condiciones de muestreo			
Volumen de alícuota (µL)	100		
Volumen de aforo (mL)	50		
Solución de aforo	Solución al 1% de HCl		

Tabla FT94. Hierro proveniente de la calcopirita disuelto en relina

t (h)	Fe (mg/L) ¹	mg Fe (calcopirita)/kg RE
0	0	0
3	0,02	8,94
12	0,03	13,40
24	0,05	22,34

(1) Valores corregidos considerando el blanco a tiempo 0 (valor 0,03 mg Fe/L)

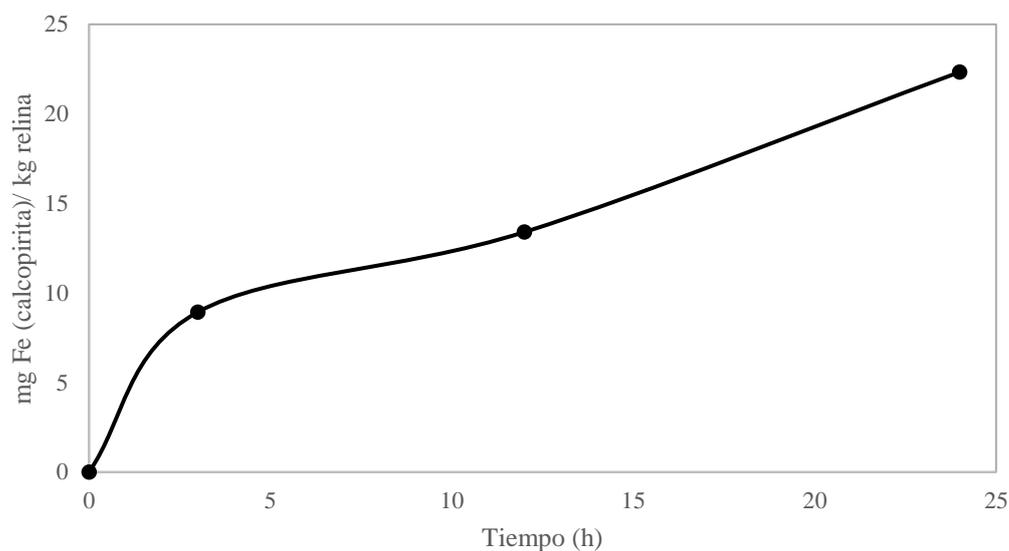


Figura FT94. Miligramos de hierro disueltos provenientes de la calcopirita por cada kilogramo de relina durante los ensayos de disolución

Ficha Técnica N° 9 (continuación)

OBJETIVO: Evaluar la cantidad de hierro solubilizado en disolventes eutécticos profundos basados en el cloruro de colina a partir de calcopirita

MINERAL	CALCOPIRITA (hierro)	SOLVENTE EUTÉCTICO	ETALINA
Fecha del ensayo	27 octubre 2021		
Condiciones del ensayo			
Temperatura(°C)	30		
Tiempo total del ensayo (h)	24		
Agitación (RPM)	100		
Masa de etalina (g)	20,17		
Masa de calcopirita (mg)	507,1		
% Fe en la calcopirita	30,43		
Fe en la calcopirita (mg)	154,3		
Condiciones de muestreo			
Volumen de alícuota (µL)	100		
Volumen de aforo (mL)	50		
Solución de aforo	Solución al 1% de HCl		

Tabla FT95. Hierro proveniente de la calcopirita disuelto en etalina

t (h)	Fe (mg/L) ¹	mg Fe (calcopirita)/kg ET
0	0	0
1	0,06	26,81
3	0,05	22,34
5	0,05	22,34
24	0,07	31,28

(1) Valores corregidos considerando el blanco a tiempo 0 (valor 0,03 mg Fe/L)

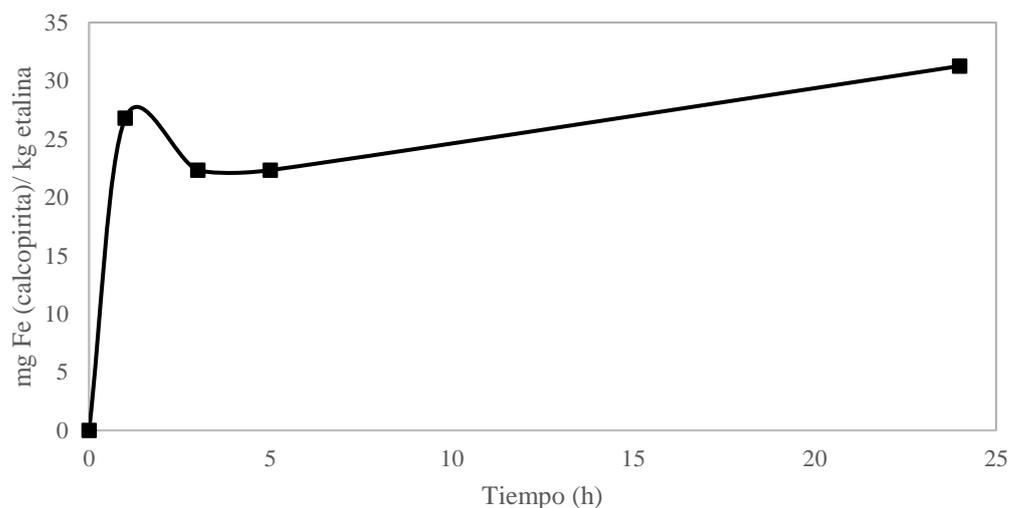


Figura FT95. Miligramos de hierro disueltos provenientes de la calcopirita por cada kilogramo de glicelina durante los ensayos de disolución

Ficha Técnica N° 9 (continuación)

OBJETIVO: Evaluar la cantidad de hierro solubilizado en disolventes eutécticos profundos basados en el cloruro de colina a partir de calcopirita

MINERAL	CALCOPIRITA (hierro)	SOLVENTE EUTÉCTICO	GLICELINA
Fecha del ensayo	27 octubre 2021		
Condiciones del ensayo			
Temperatura(°C)	30		
Tiempo total del ensayo (h)	24		
Agitación (RPM)	100		
Masa de glicelina (g)	20,12		
Masa de calcopirita (mg)	502,8		
% Fe en la calcopirita	30,43		
Fe en la calcopirita (mg)	153,0		
Condiciones de muestreo			
Volumen de alícuota (µL)	100		
Volumen de aforo (mL)	50		
Solución de aforo	Solución al 1% de HCl		

Tabla FT96. Hierro proveniente de la calcopirita disuelto en glicelina

t (h)	Fe (mg/L) ¹	mg Fe (calcopirita)/kg GL
0	0	0
1	0,07	29,29
5	0,06	25,10
12	0,04	16,74
24	0,04	16,74

(1) Valores corregidos considerando el blanco a tiempo 0 (valor 0,03 mg Fe/L)

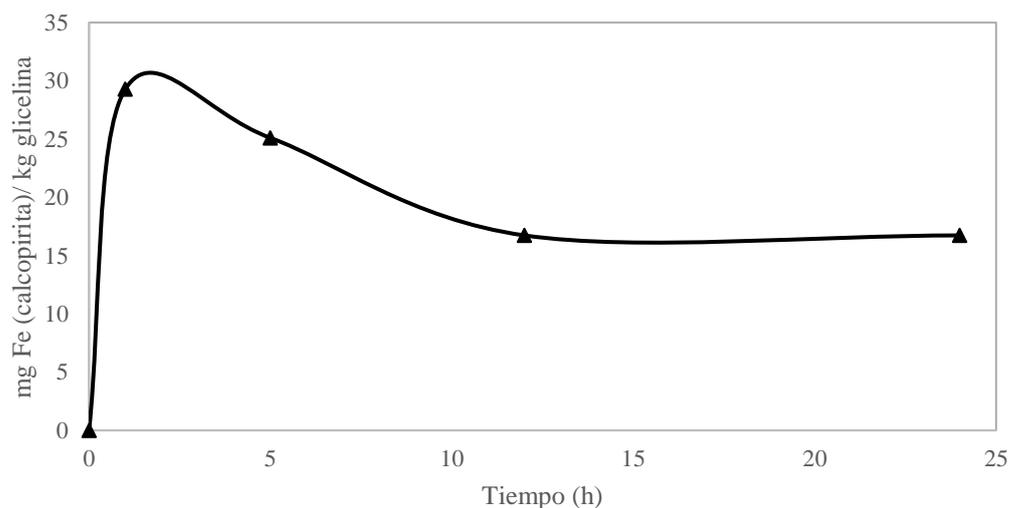


Figura FT96. Miligramos de hierro disueltos provenientes de la calcopirita por cada kilogramo de etalina durante los ensayos de disolución

Ficha Técnica N° 10

OBJETIVO: Evaluar la cantidad de hierro solubilizado en disolventes eutécticos profundos basados en el cloruro de colina a partir de pirita

MINERAL	PIRITA	SOLVENTE EUTÉCTICO	RELINA
Fecha del ensayo		26 octubre 2021	
Condiciones del ensayo			
Temperatura(°C)		30	
Tiempo total del ensayo (h)		24	
Agitación (RPM)		100	
Masa de relina (g)		20,18	
Masa de pirita (mg)		507,5	
% Fe en la pirita		46,55	
Fe en la pirita (mg)		236,2	
Condiciones de muestreo			
Volumen de alícuota (µL)		100	
Volumen de aforo (mL)		50	
Solución de aforo		Solución al 1% de HCl	

Tabla FT101. Hierro proveniente de la pirita disuelto en relina

t (h)	Fe (mg/L) ¹	mg Fe (pirita)/kg RE
0	0	0
1	0,01	4,47
3	0,01	4,47
9	0,01	4,47
12	0,01	4,47
24	0,01	4,47

(1) Valores corregidos considerando el blanco a tiempo 0 (valor 0,03 mg Fe/L)

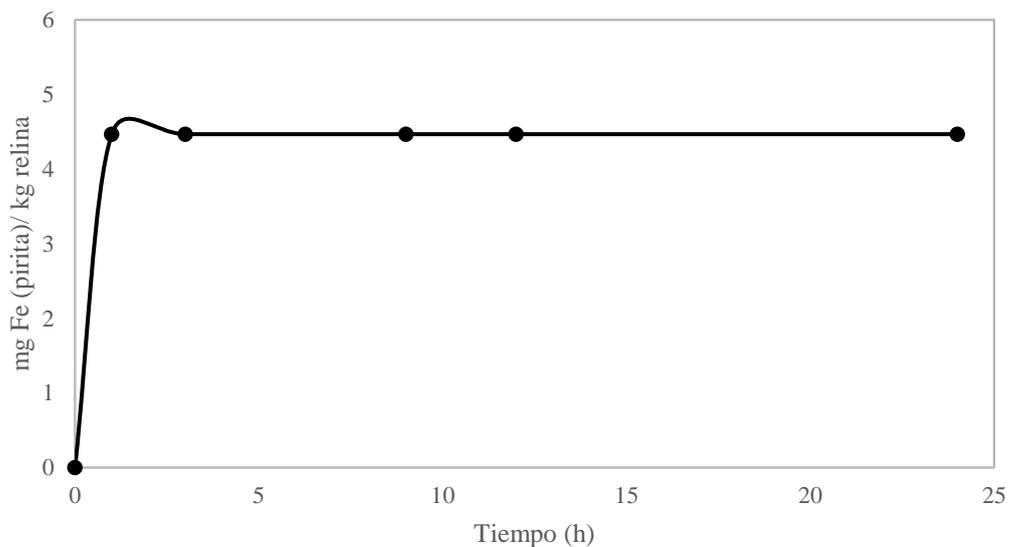


Figura FT101. Miligramos de hierro disueltos provenientes de la pirita por cada kilogramo de relina durante los ensayos de disolución

Ficha Técnica N° 10 (continuación)

OBJETIVO: Evaluar la cantidad de hierro solubilizado en disolventes eutécticos profundos basados en el cloruro de colina a partir de pirita

MINERAL	PIRITA	SOLVENTE EUTÉCTICO	ETALINA
Fecha del ensayo		27 octubre 2021	
Condiciones del ensayo			
Temperatura(°C)		30	
Tiempo total del ensayo (h)		24	
Agitación (RPM)		100	
Masa de etalina (g)		20,05	
Masa de pirita (mg)		503,3	
% Fe en la pirita		46,55	
Fe en la pirita (mg)		234,3	
Condiciones de muestreo			
Volumen de alícuota (µL)		100	
Volumen de aforo (mL)		50	
Solución de aforo		Solución al 1% de HCl	

Tabla FT101. Hierro proveniente de la pirita disuelto en etalina

t (h)	Fe (mg/L) ¹	mg Fe (pirita)/kg ET
0	0	0
1	0,10	44,67
3	0,08	35,74
5	0,08	35,74
24	0,09	40,21

(1) Valores corregidos considerando el blanco a tiempo 0 (valor 0,03 mg Fe/L)

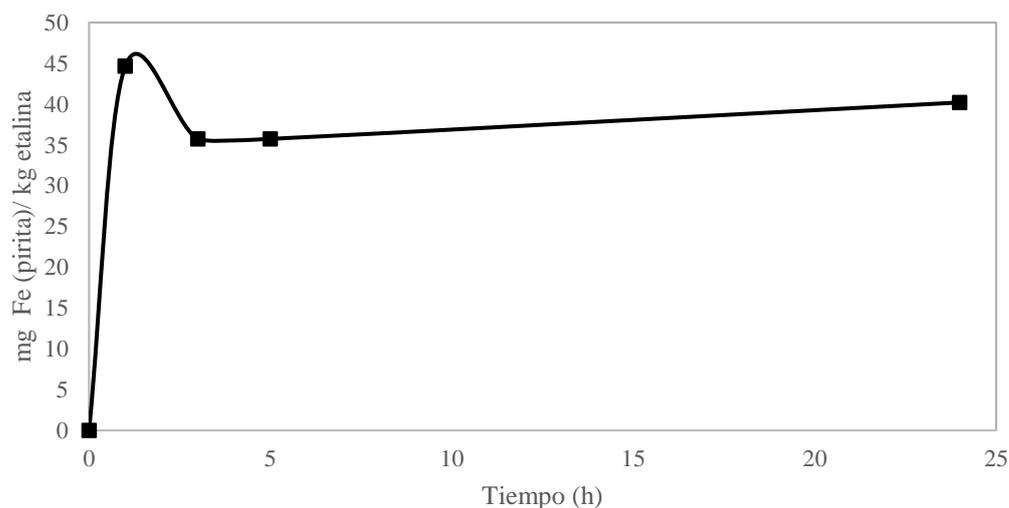


Figura FT101. Miligramos de hierro disueltos provenientes de la pirita por cada kilogramo de etalina durante los ensayos de disolución

Ficha Técnica N° 10 (continuación)

OBJETIVO: Evaluar la cantidad de hierro solubilizado en disolventes eutécticos profundos basados en el cloruro de colina a partir de pirita

MINERAL	PIRITA	SOLVENTE EUTÉCTICO	GLICELINA
Fecha del ensayo		27 octubre 2021	
Condiciones del ensayo			
Temperatura(°C)		30	
Tiempo total del ensayo (h)		24	
Agitación (RPM)		100	
Masa de glicelina (g)		20,17	
Masa de pirita (mg)		501,5	
% Fe en la pirita		46,55	
Fe en la pirita (mg)		233,4	
Condiciones de muestreo			
Volumen de alícuota (µL)		100	
Volumen de aforo (mL)		50	
Solución de aforo		Solución al 1% de HCl	

Tabla FT103. Hierro proveniente de la pirita disuelto en glicelina

t (h)	Fe (mg/L) ¹	mg Fe (pirita)/kg GL
0	0	0
1	0,12	50,21
5	0,09	37,66
24	0,06	25,10

(1) Valores corregidos considerando el blanco a tiempo 0 (valor 0,03 mg Fe/L)

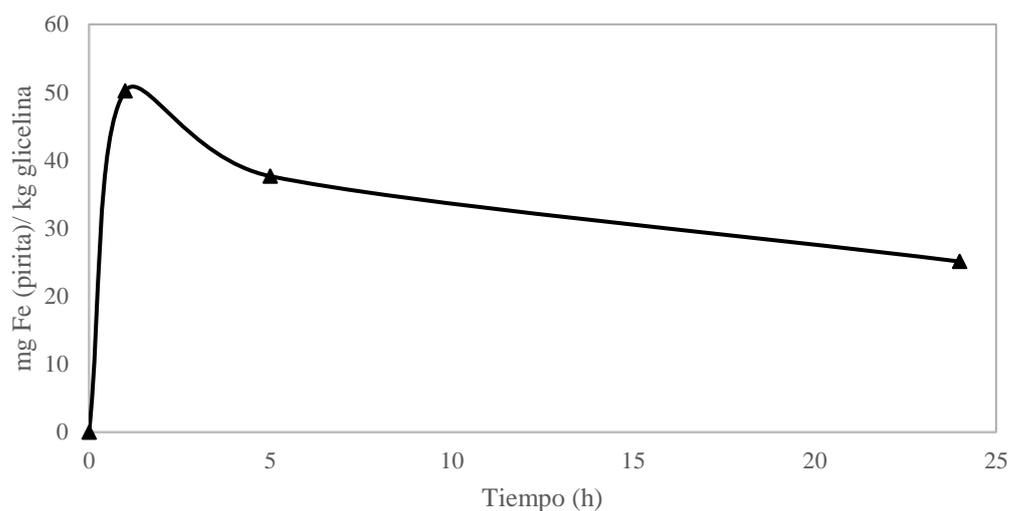


Figura FT103. Miligramos de hierro disueltos provenientes de la pirita por cada kilogramo de glicelina durante los ensayos de disolución

Ficha Técnica N° 11

OBJETIVO: Evaluar la cantidad de plomo solubilizado en disolventes eutécticos profundos basados en el cloruro de colina a partir de galena

MINERAL	GALENA	SOLVENTE EUTÉCTICO	RELINA
Fecha del ensayo		25 octubre 2021	
Condiciones del ensayo			
Temperatura(°C)		30	
Tiempo total del ensayo (h)		24	
Agitación (RPM)		100	
Masa de relina (g)		20,20	
Masa de galena (mg)		504,0	
% Pb en la galena		86,6	
Pb en la galena (mg)		436,5	
Condiciones de muestreo			
Volumen de alícuota (µL)		100	
Volumen de aforo (mL)		50	
Solución de aforo		Solución al 2% de HNO ₃	

Tabla FT111. Plomo proveniente de la galena disuelto en relina

t (h)	Pb (mg/L) ¹	mg Pb (galena)/kg RE
0	0	0
1	0,16	71,49
5	0,4	178,71
9	0,49	218,93
24	0,64	285,94

(1) Valores corregidos considerando el blanco a tiempo 0 (valor 0,01 mg Pb/L)

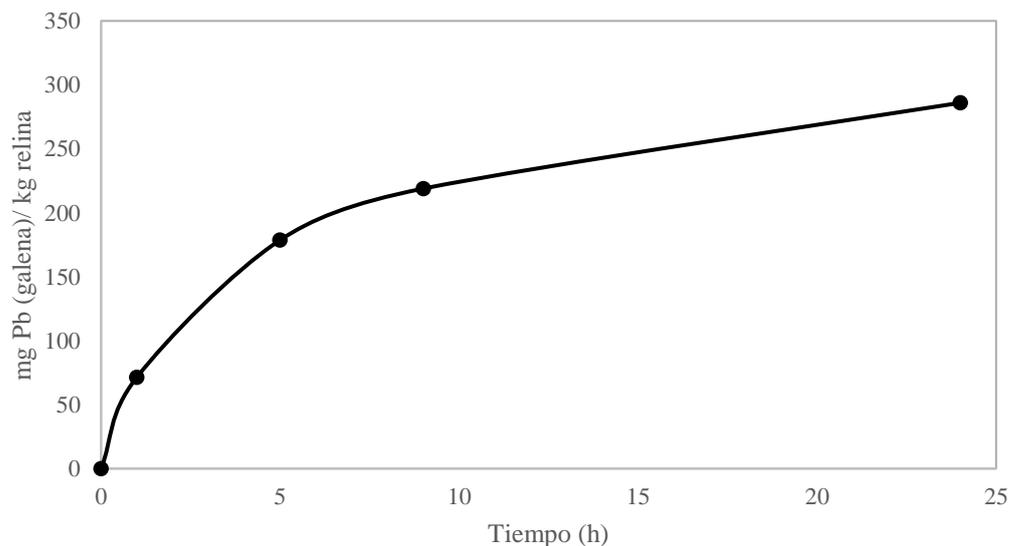


Figura FT111. Miligramos de plomo disueltos provenientes de la galena por cada kilogramo de relina durante los ensayos de disolución

Ficha Técnica N° 11 (continuación)

OBJETIVO: Evaluar la cantidad de plomo solubilizado en disolventes eutécticos profundos basados en el cloruro de colina a partir de galena

MINERAL	GALENA	SOLVENTE EUTÉCTICO	ETALINA
Fecha del ensayo	25 octubre 2021		
Condiciones del ensayo			
Temperatura(°C)	30		
Tiempo total del ensayo (h)	24		
Agitación (RPM)	100		
Masa de etalina (g)	20,04		
Masa de galena (mg)	514,0		
% Pb en la galena	86,6		
Pb en la galena (mg)	445,1		
Condiciones de muestreo			
Volumen de alícuota (µL)	100		
Volumen de aforo (mL)	50		
Solución de aforo	Solución al 2% de HNO ₃		

Tabla FT112. Plomo proveniente de la galena disuelto en etalina

t (h)	Pb (mg/L) ¹	mg Pb (galena)/kg ET
0	0	0
3	0,3	134,04
7	0,37	165,31
9	0,33	147,44
24	0,18	80,42

(1) Valores corregidos considerando el blanco a tiempo 0 (valor 0,01 mg Pb/L)

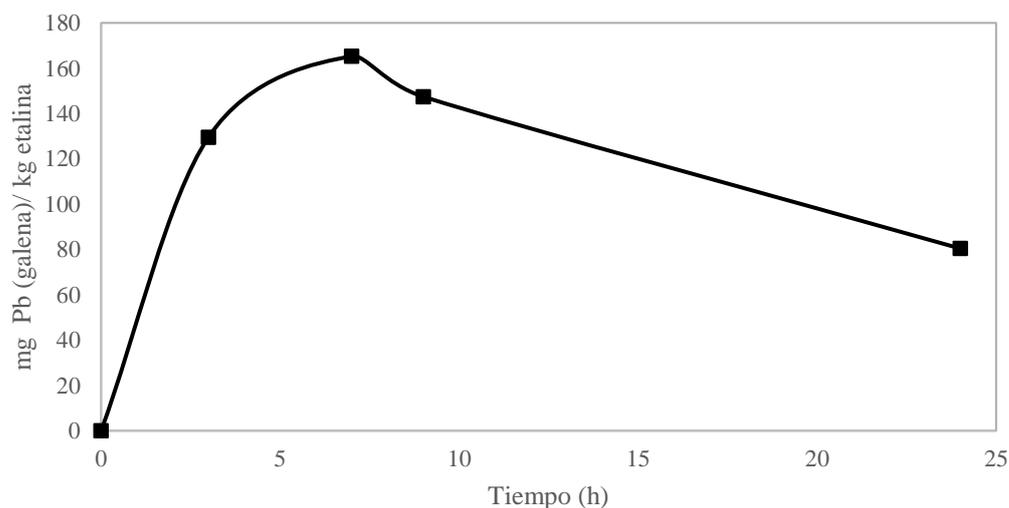


Figura FT112. Miligramos de plomo disueltos provenientes de la galena por cada kilogramo de etalina durante los ensayos de disolución

Ficha Técnica N° 11 (continuación)

OBJETIVO: Evaluar la cantidad de plomo solubilizado en disolventes eutécticos profundos basados en el cloruro de colina a partir de galena

MINERAL	GALENA	SOLVENTE EUTÉCTICO	GLICELINA
Fecha del ensayo		25 octubre 2021	
Condiciones del ensayo			
Temperatura(°C)		30	
Tiempo total del ensayo (h)		24	
Agitación (RPM)		100	
Masa de glicelina (g)		20,20	
Masa de galena (mg)		507,3	
% Pb en la galena		86,6	
Pb en la galena (mg)		439,3	
Condiciones de muestreo			
Volumen de alícuota (µL)		100	
Volumen de aforo (mL)		50	
Solución de aforo		Solución al 2% de HNO ₃	

Tabla FT113. Plomo proveniente de la galena disuelto en glicelina

t (h)	Pb (mg/L) ¹	mg Pb (galena)/kg GL
0	0	0
3	0,32	133,89
5	0,31	129,71
9	0,3	125,52
24	0,25	104,60

(1) Valores corregidos considerando el blanco a tiempo 0 (valor 0,01 mg Pb/L)

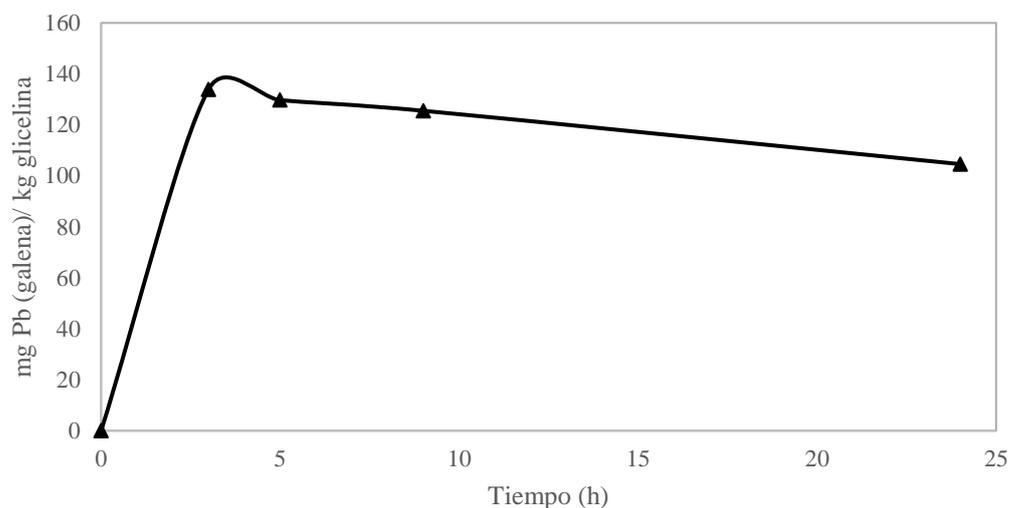


Figura FT113. Miligramos de plomo disueltos provenientes de la galena por cada kilogramo de glicelina durante los ensayos de disolución

Ficha Técnica N° 12

OBJETIVO: Evaluar la cantidad de zinc solubilizado en disolventes eutécticos profundos basados en el cloruro de colina a partir de la esfalerita

MINERAL	ESFALERITA (zinc)	SOLVENTE EUTÉCTICO	RELINA
Fecha del ensayo	26 octubre 2021		
Condiciones del ensayo			
Temperatura(°C)	30		
Tiempo total del ensayo (h)	24		
Agitación (RPM)	100		
Masa de relina (g)	20,00		
Masa de esfalerita (mg)	504,5		
% Zn en la esfalerita	41,42		
Zn en la esfalerita (mg)	208,9		
Condiciones de muestreo			
Volumen de alícuota (µL)	100		
Volumen de aforo (mL)	50		
Solución de aforo	Solución al 1% de HCl		

Tabla FT121. Zinc proveniente de la esfalerita disuelto en relina

t (h)	Zn (mg/L) ¹	mg Zn (esfalerita)/kg RE
0	0	0
3	0,01	4,47
7	0,01	4,47
24	0,02	8,93

(1) Valores corregidos considerando el blanco a tiempo 0 (valor 0,01 mg Zn/L)

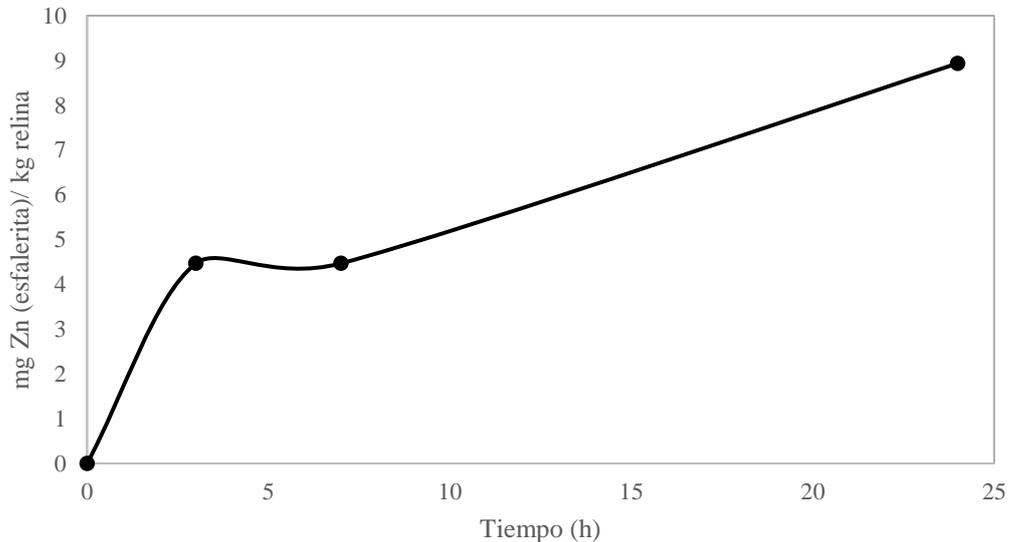


Figura FT121. Miligramos de zinc disueltos provenientes de la esfalerita por cada kilogramo de relina durante los ensayos de disolución

Ficha Técnica N° 12 (continuación)

OBJETIVO: Evaluar la cantidad de zinc solubilizado en disolventes eutécticos profundos basados en el cloruro de colina a partir de la esfalerita

MINERAL	ESFALERITA (zinc)	SOLVENTE EUTÉCTICO	ETALINA
Fecha del ensayo	25 octubre 2021		
Condiciones del ensayo			
Temperatura(°C)	30		
Tiempo total del ensayo (h)	24		
Agitación (RPM)	100		
Masa de etalina (g)	20,06		
Masa de esfalerita (mg)	502,5		
% Zn en la esfalerita	41,42		
Zn en la esfalerita (mg)	208,1		
Condiciones de muestreo			
Volumen de alícuota (µL)	100		
Volumen de aforo (mL)	50		
Solución de aforo	Solución al 1% de HCl		

Tabla FT122. Zinc proveniente de la esfalerita disuelto en etalina

t (h)	Zn (mg/L) ¹	mg Zn (esfalerita)/kg ET
0	0	0
1	0,02	8,94
7	0,03	13,40
24	0,03	13,40

(1) Valores corregidos considerando el blanco a tiempo 0 (valor 0,01 mg Zn/L)

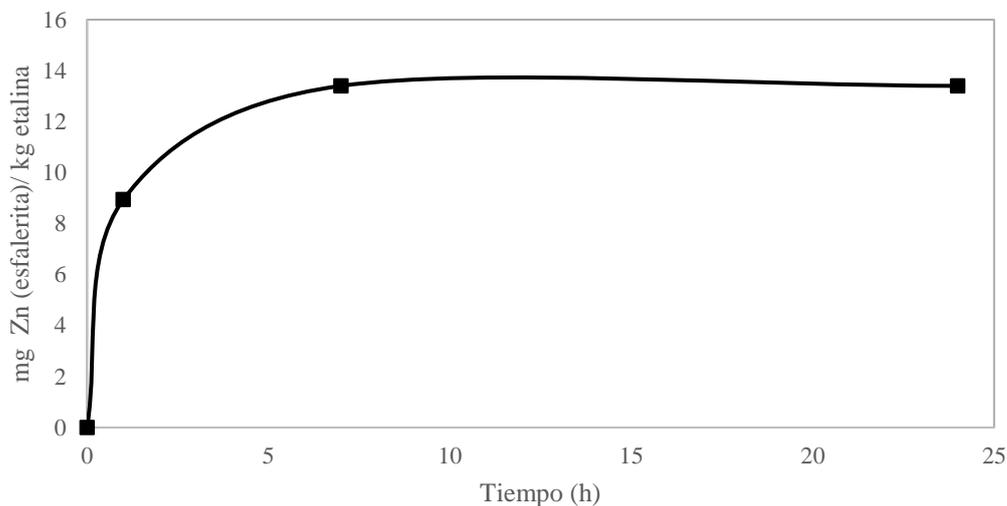


Figura FT122. Miligramos de zinc disueltos provenientes de la esfalerita por cada kilogramo de etalina durante los ensayos de disolución

Ficha Técnica N° 12 (continuación)

OBJETIVO: Evaluar la cantidad de zinc solubilizado en disolventes eutécticos profundos basados en el cloruro de colina a partir de la esfalerita

MINERAL	ESFALERITA (zinc)	SOLVENTE EUTÉCTICO	GLICELINA
Fecha del ensayo	25 octubre 2021		
Condiciones del ensayo			
Temperatura(°C)	30		
Tiempo total del ensayo (h)	24		
Agitación (RPM)	100		
Masa de glicelina (g)	20,00		
Masa de esfalerita (mg)	503,9		
% Zn en la esfalerita	41,42		
Zn en la esfalerita (mg)	208,7		
Condiciones de muestreo			
Volumen de alícuota (µL)	100		
Volumen de aforo (mL)	50		
Solución de aforo	Solución al 1% de HCl		

Tabla FT123. Zinc proveniente de la esfalerita disuelto en glicelina

t (h)	Zn (mg/L) ¹	mg Zn (esfalerita)/kg GL
0	0	0
1	0,01	4,18
7	0,02	8,37
24	0,02	8,37

(1) Valores corregidos considerando el blanco a tiempo 0 (valor 0,01 mg Zn/L)

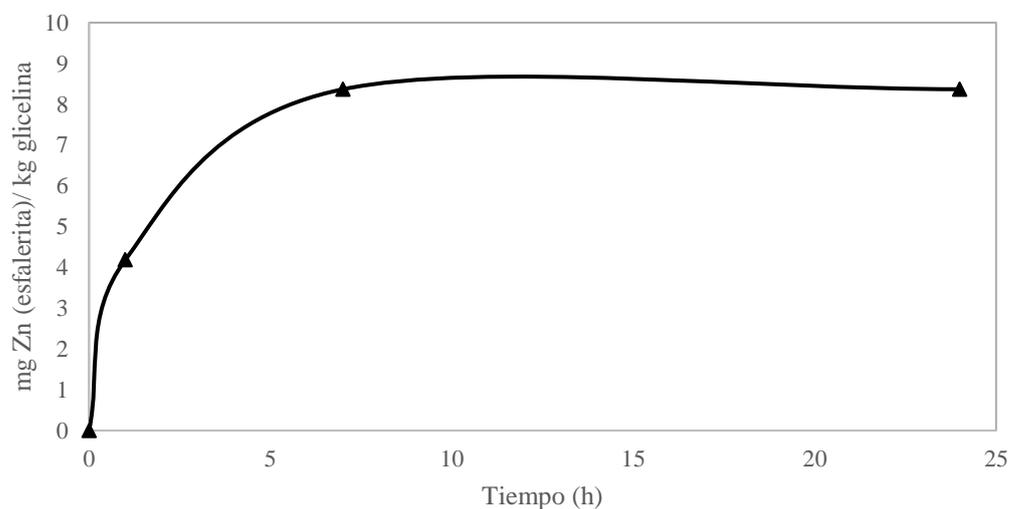


Figura FT123. Miligramos de zinc disueltos provenientes de la esfalerita por cada kilogramo de glicelina durante los ensayos de disolución

Ficha Técnica N° 12 (continuación)

OBJETIVO: Evaluar la cantidad de hierro solubilizado en disolventes eutécticos profundos basados en el cloruro de colina a partir de la esfalerita

MINERAL	ESFALERITA (hierro)	SOLVENTE EUTÉCTICO	RELINA
Fecha del ensayo		26 octubre 2021	
Condiciones del ensayo			
Temperatura(°C)		30	
Tiempo total del ensayo (h)		24	
Agitación (RPM)		100	
Masa de relina (g)		20,00	
Masa de esfalerita (mg)		504,5	
% Hierro en la esfalerita		1,49	
Fe en la esfalerita (mg)		7,5	
Condiciones de muestreo			
Volumen de alícuota (µL)		100	
Volumen de aforo (mL)		50	
Solución de aforo		Solución al 1% de HCl	

Tabla FT124. Hierro proveniente de la esfalerita disuelto en relina

t (h)	Fe (mg/L) ¹	mg Fe (esfalerita)/kg RE
0	0	0
1	0,02	8,94
5	0,03	13,40
12	0,04	17,87
24	0,03	13,40

(1) Valores corregidos considerando el blanco a tiempo 0 (valor 0,03 mg Fe/L)

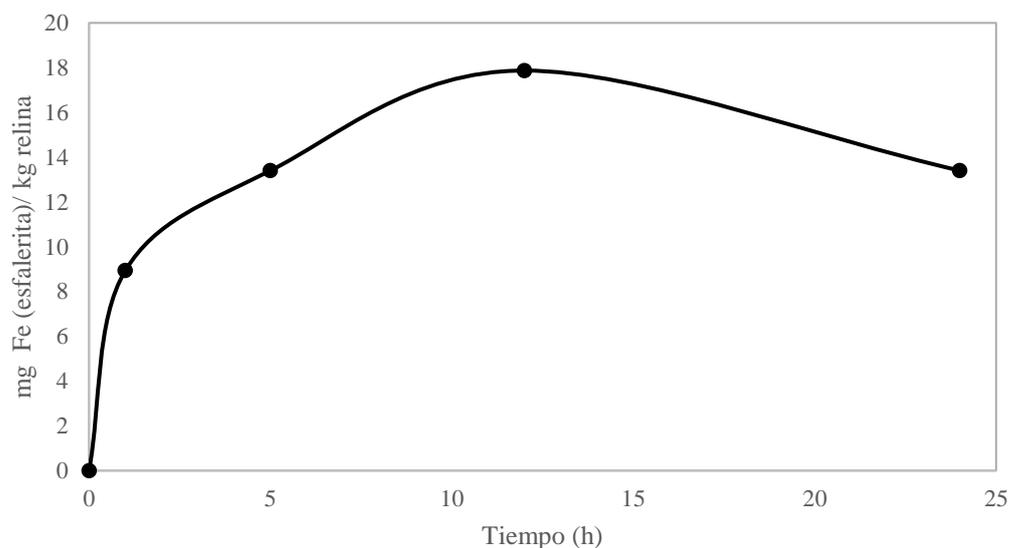


Figura FT124. Miligramos de hierro disueltos provenientes de la esfalerita por cada kilogramo de relina durante los ensayos de disolución

Ficha Técnica N° 12 (continuación)

OBJETIVO: Evaluar la cantidad de hierro solubilizado en disolventes eutécticos profundos basados en el cloruro de colina a partir de la esfalerita

MINERAL	ESFALERITA (hierro)	SOLVENTE EUTÉCTICO	ETALINA
Fecha del ensayo		25 octubre 2021	
Condiciones del ensayo			
Temperatura(°C)		30	
Tiempo total del ensayo (h)		24	
Agitación (RPM)		100	
Masa de etalina (g)		20,06	
Masa de esfalerita (mg)		502,5	
% Hierro en la esfalerita		1,49	
Fe en la esfalerita (mg)		7,5	
Condiciones de muestreo			
Volumen de alícuota (µL)		100	
Volumen de aforo (mL)		50	
Solución de aforo		Solución al 1% de HCl	

Tabla FT125. Hierro proveniente de la esfalerita disuelto en etalina

t (h)	Fe (mg/L) ¹	mg Fe (esfalerita)/kg ET
0	0	0
1	0,02	8,94
5	0,03	13,40
9	0,03	13,40
24	0,03	13,40

(1) Valores corregidos considerando el blanco a tiempo 0 (valor 0,02 mg Fe/L)

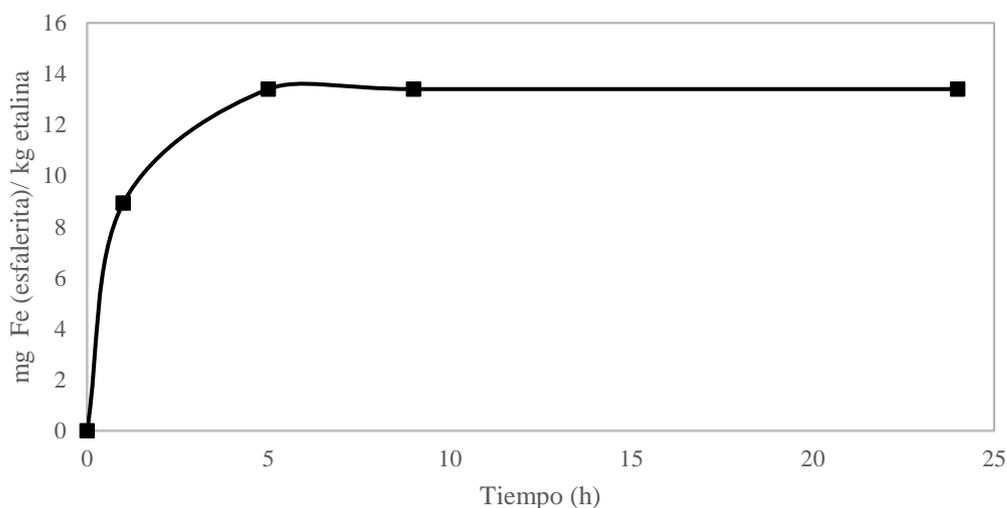


Figura FT125. Miligramos de hierro disueltos provenientes de la esfalerita por cada kilogramo de etalina durante los ensayos de disolución

Ficha Técnica N° 12 (continuación)

OBJETIVO: Evaluar la cantidad de hierro solubilizado en disolventes eutécticos profundos basados en el cloruro de colina a partir de la esfalerita

MINERAL	ESFALERITA (hierro)	SOLVENTE EUTÉCTICO	GLICELINA
Fecha del ensayo		25 octubre 2021	
Condiciones del ensayo			
Temperatura(°C)		30	
Tiempo total del ensayo (h)		24	
Agitación (RPM)		100	
Masa de relina (g)		20,00	
Masa de esfalerita (mg)		503,9	
% Hierro en la esfalerita		1,49	
Fe en la esfalerita (mg)		7,5	
Condiciones de muestreo			
Volumen de alícuota (µL)		100	
Volumen de aforo (mL)		50	
Solución de aforo		Solución al 1% de HCl	

Tabla FT126. Hierro proveniente de la esfalerita disuelto en glicelina

t (h)	Fe (mg/L) ¹	mg Fe (esfalerita)/kg GL
0	0	0
3	0,04	16,74
5	0,05	20,92
24	0,06	25,10

(1) Valores corregidos considerando el blanco a tiempo 0 (valor 0,02 mg Fe/L)

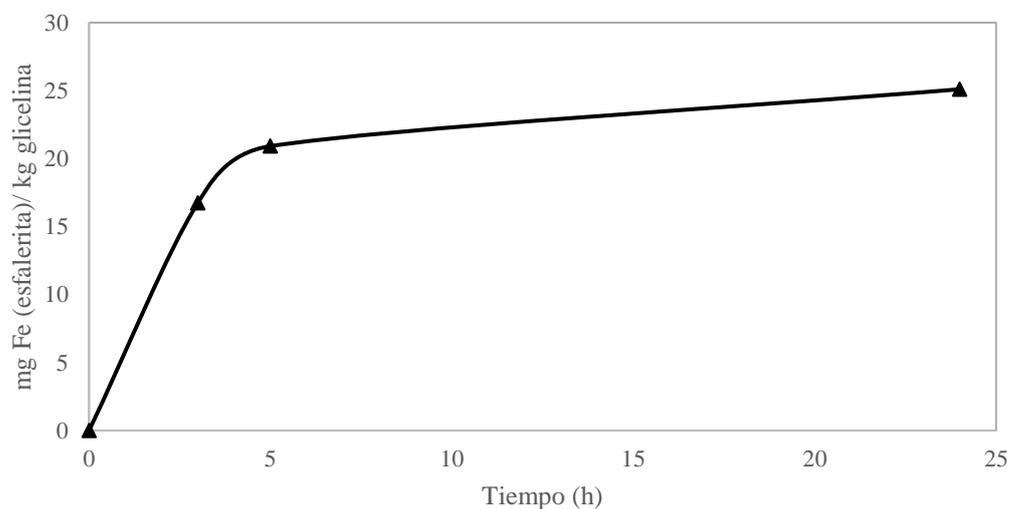


Figura FT126. Miligramos de hierro disueltos provenientes de la esfalerita por cada kilogramo de glicelina durante los ensayos de disolución

PARTE IV

ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN USANDO DISOLVENTES EUTÉCTICOS PROFUNDOS EN CONTACTO CON MUESTRAS DE CONCENTRADO DE MINERAL PROVENIENTE DE PORTOVELO

Ficha Técnica N° 13

OBJETIVO: Evaluar la recuperación de metales (Cu, Fe, Pb y Zn) a partir de la lixiviación de un concentrado polimetálico en relina

MUESTRA	CONCENTRADO POLIMETÁLICO	SOLVENTE EUTÉCTICO	RELINA
Fecha del ensayo		30 septiembre 2021	
Condiciones del ensayo			
Temperatura(°C)		30	
Tiempo total del ensayo (h)		24	
Agitación (RPM)		100	
Masa de relina (g)		20,08	
Masa de concentrado (mg)		400,5	
% Cu en el concentrado		11,22	
Cu en el concentrado (mg)		44,9	
Condiciones de muestreo			
Volumen de alícuota (µL)		100 (100-150)	
Volumen de aforo (mL)		50	
Solución de aforo		Solución al 2% de HNO ₃	

Tabla FT131. Cobre proveniente del concentrado lixiviado en relina

t (h)	Cu (mg/L) ¹	% Recuperación
0	0	0
1	0,94	19,27
3	0,96	19,67
9	0,98	20,09
24	1,19	24,39

(1) Valores corregidos considerando el blanco a tiempo 0 (valor 0,02 mg Cu/L)

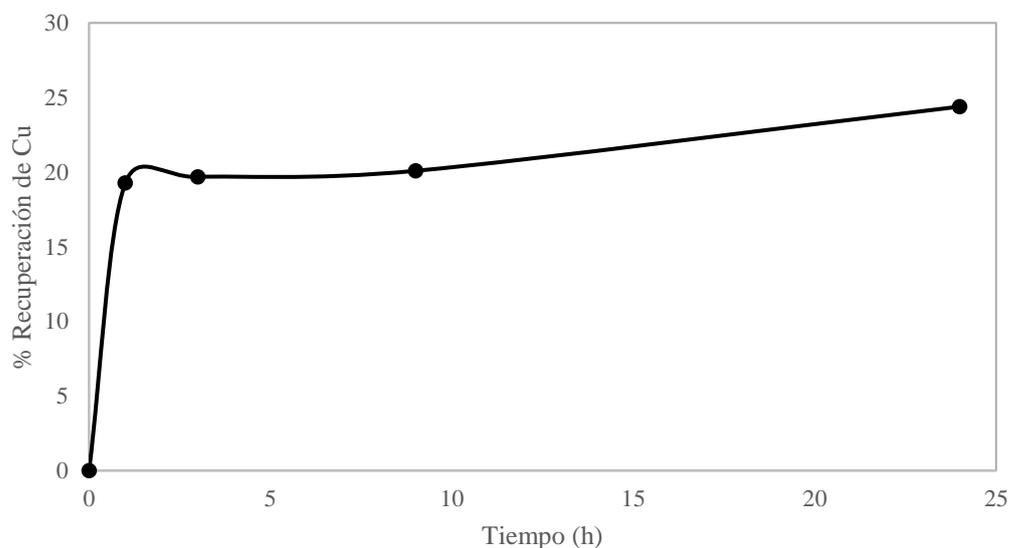


Figura FT131. Recuperación de cobre proveniente de la lixiviación en relina de un concentrado polimetálico

Ficha Técnica N° 13 (continuación)

OBJETIVO: Evaluar la recuperación de metales (Cu, Fe, Pb y Zn) a partir de la lixiviación de un concentrado polimetálico en relina

MUESTRA	CONCENTRADO POLIMETÁLICO	SOLVENTE EUTÉCTICO	RELINA
Fecha del ensayo		30 septiembre 2021	
Condiciones del ensayo			
Temperatura(°C)		30	
Tiempo total del ensayo (h)		24	
Agitación (RPM)		100	
Masa de relina (g)		20,08	
Masa de concentrado (mg)		400,5	
% Fe en el concentrado		15,21	
Fe en el concentrado (mg)		60,9	
Condiciones de muestreo			
Volumen de alícuota (µL)		100 (100-150)	
Volumen de aforo (mL)		50	
Solución de aforo		Solución al 2% de HNO ₃	

Tabla FT132. Hierro proveniente del concentrado lixiviado en relina

t (h)	Fe (mg/L) ¹	% Recuperación
0	0	0
1	1,08	16,34
5	1,18	17,85
7	1,25	18,91
24	1,49	22,54

(1) Valores corregidos considerando el blanco a tiempo 0 (valor < 0,01 mg Fe/L)

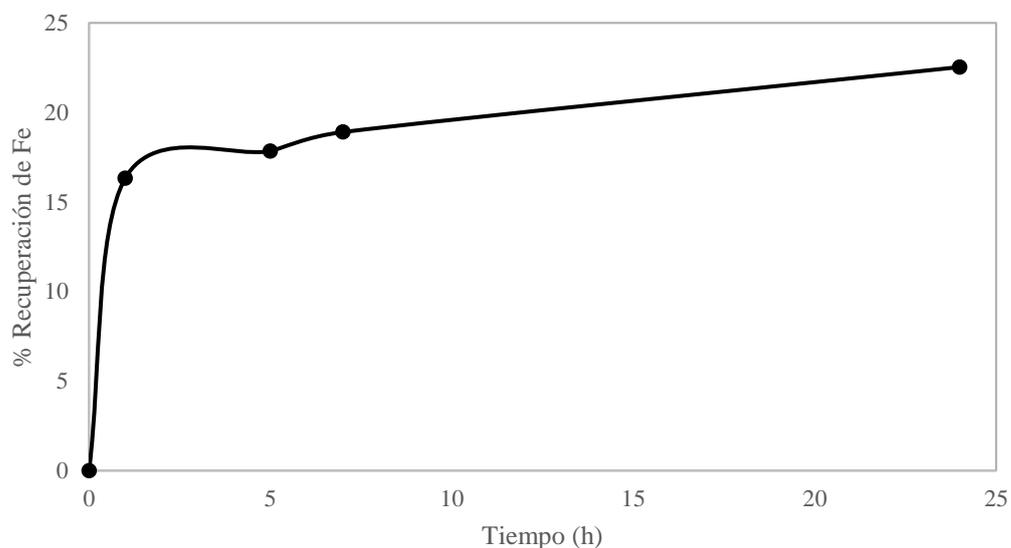


Figura FT132. Recuperación de hierro proveniente de la lixiviación en relina de un concentrado polimetálico

Ficha Técnica N° 13 (continuación)

OBJETIVO: Evaluar la recuperación de metales (Cu, Fe, Pb y Zn) a partir de la lixiviación de un concentrado polimetálico en relina

MUESTRA	CONCENTRADO POLIMETÁLICO	SOLVENTE EUTÉCTICO	RELINA
Fecha del ensayo		30 septiembre 2021	
Condiciones del ensayo			
Temperatura(°C)		30	
Tiempo total del ensayo (h)		24	
Agitación (RPM)		100	
Masa de relina (g)		20,08	
Masa de concentrado (mg)		400,5	
% Pb en el concentrado		10,98	
Pb en el concentrado (mg)		43,9	
Condiciones de muestreo			
Volumen de alícuota (µL)		100 (100-150)	
Volumen de aforo (mL)		50	
Solución de aforo		Solución al 2% de HNO ₃	

Tabla FT131. Plomo proveniente del concentrado lixiviado en relina

t (h)	Pb (mg/L) ¹	% Recuperación
0	0	0
1	4,74	82,77
9	6,05	90,55
12	5,19	90,63
24	7,26	95,08

(1) Valores corregidos considerando el blanco a tiempo 0 (valor 0,02 mg Pb/L)

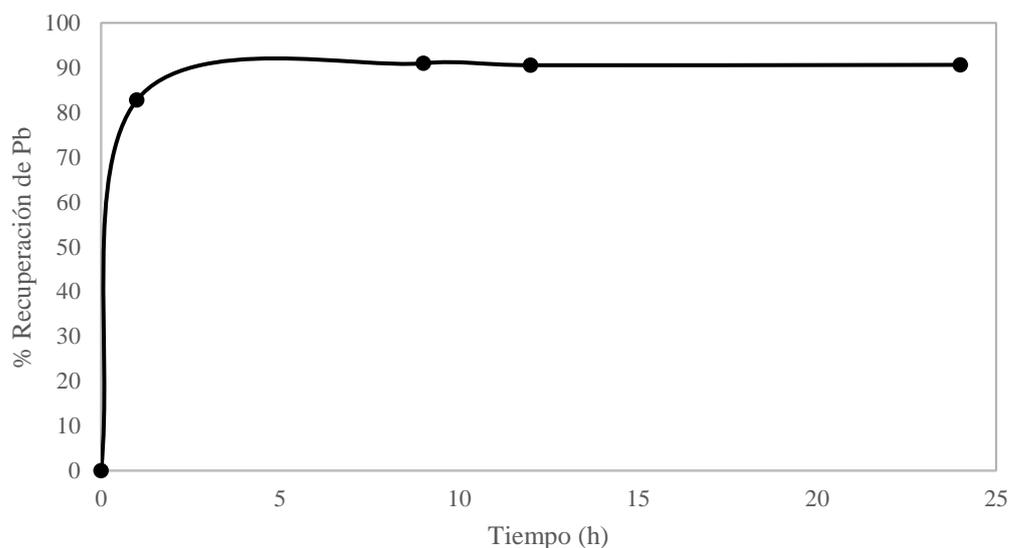


Figura FT133. Recuperación de plomo proveniente de la lixiviación en relina de un concentrado polimetálico

Ficha Técnica N° 13 (continuación)

OBJETIVO: Evaluar la recuperación de metales (Cu, Fe, Pb y Zn) a partir de la lixiviación de un concentrado polimetálico en relina

MUESTRA	CONCENTRADO POLIMETÁLICO	SOLVENTE EUTÉCTICO	RELINA
Fecha del ensayo		30 septiembre 2021	
Condiciones del ensayo			
Temperatura(°C)		30	
Tiempo total del ensayo (h)		24	
Agitación (RPM)		100	
Masa de relina (g)		20,08	
Masa de concentrado (mg)		400,5	
% Zn en el concentrado		3,87	
Zn en el concentrado (mg)		15,5	
Condiciones de muestreo			
Volumen de alícuota (µL)		100 (100-150)	
Volumen de aforo (mL)		50	
Solución de aforo		Solución al 2% de HNO ₃	

Tabla FT134. Zinc proveniente del concentrado lixiviado en relina

t (h)	Zn (mg/L) ¹	% Recuperación
0	0	0
1	0,78	46,40
9	1,02	60,68
24	1,1	65,44

(1) Valores corregidos considerando el blanco a tiempo 0 (valor 0,56 mg Zn/L)

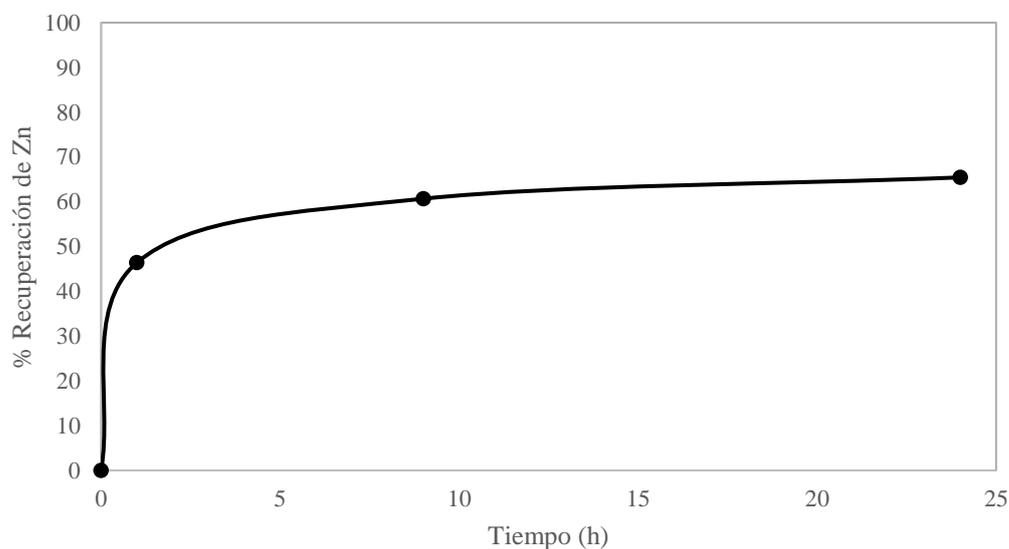


Figura FT134. Recuperación de zinc proveniente de la lixiviación en relina de un concentrado polimetálico

Ficha Técnica N° 14

OBJETIVO: Evaluar la recuperación de metales (Cu, Fe, Pb y Zn) a partir de la lixiviación de un concentrado polimetálico en etalina

MUESTRA	CONCENTRADO POLIMETÁLICO	SOLVENTE EUTÉCTICO	ETALINA
Fecha del ensayo		29 septiembre 2021	
Condiciones del ensayo			
Temperatura(°C)		30	
Tiempo total del ensayo (h)		24	
Agitación (RPM)		100	
Masa de etalina (g)		20,47	
Masa de concentrado (mg)		401,6	
% Cu en el concentrado		11,22	
Cu en el concentrado (mg)		45,1	
Condiciones de muestreo			
Volumen de alícuota (µL)		100 (100-150)	
Volumen de aforo (mL)		50	
Solución de aforo		Solución al 2% de HNO ₃	

Tabla FT141. Cobre proveniente del concentrado lixiviado en etalina

t (h)	Cu (mg/L) ¹	% Recuperación
0	0	0
1	0,85	17,76
3	1	20,90
7	1,22	25,49
24	1,47	30,72

(1) Valores corregidos considerando el blanco a tiempo 0 (valor 0,01 mg Cu/L)

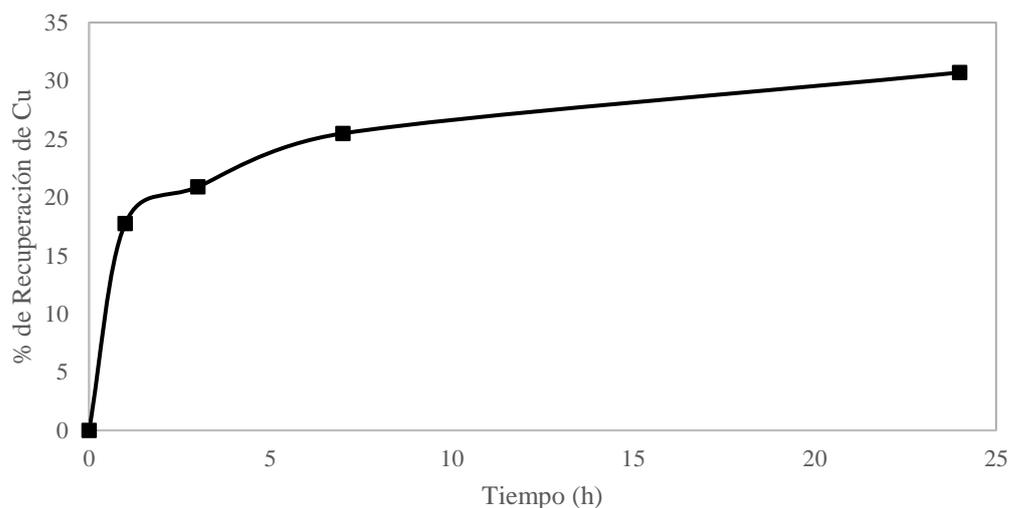


Figura FT141. Recuperación de cobre proveniente de la lixiviación en etalina de un concentrado polimetálico

Ficha Técnica N° 14 (continuación)

OBJETIVO: Evaluar la recuperación de metales (Cu, Fe, Pb y Zn) a partir de la lixiviación de un concentrado polimetálico en etalina

MUESTRA	CONCENTRADO POLIMETÁLICO	SOLVENTE EUTÉCTICO	ETALINA
Fecha del ensayo		29 septiembre 2021	
Condiciones del ensayo			
Temperatura(°C)		30	
Tiempo total del ensayo (h)		24	
Agitación (RPM)		100	
Masa de etalina (g)		20,47	
Masa de concentrado (mg)		401,6	
% Fe en el concentrado		15,21	
Fe en el concentrado (mg)		61,1	
Condiciones de muestreo			
Volumen de alícuota (µL)		100 (100-150)	
Volumen de aforo (mL)		50	
Solución de aforo		Solución al 2% de HNO ₃	

Tabla FT142. Hierro proveniente del concentrado lixiviado en etalina

t (h)	Fe (mg/L) ¹	% Recuperación
0	0	0
1	0,94	14,49
3	1,14	17,58
9	1,32	20,35
24	1,45	22,36

(1) Valores corregidos considerando el blanco a tiempo 0 (valor <0,01 mg Fe/L)

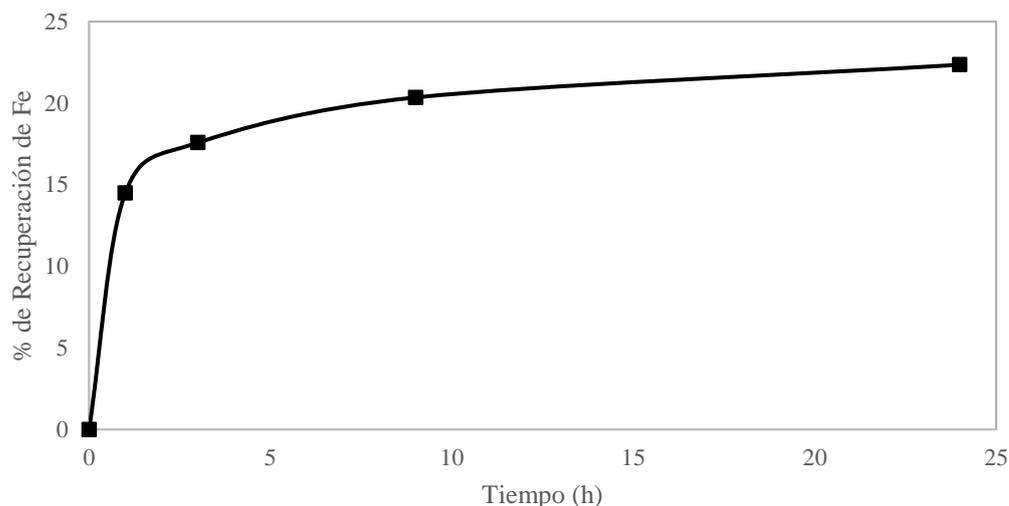


Figura FT142. Recuperación de hierro proveniente de la lixiviación en etalina de un concentrado polimetálico

Ficha Técnica N° 14 (continuación)

OBJETIVO: Evaluar la recuperación de metales (Cu, Fe, Pb y Zn) a partir de la lixiviación de un concentrado polimetálico en etalina

MUESTRA	CONCENTRADO POLIMETÁLICO	SOLVENTE EUTÉCTICO	ETALINA
Fecha del ensayo		29 septiembre 2021	
Condiciones del ensayo			
Temperatura(°C)		30	
Tiempo total del ensayo (h)		24	
Agitación (RPM)		100	
Masa de etalina (g)		20,47	
Masa de concentrado (mg)		401,6	
% Pb en el concentrado		10,98	
Pb en el concentrado (mg)		44,1	
Condiciones de muestreo			
Volumen de alícuota (µL)		100 (100-150)	
Volumen de aforo (mL)		50	
Solución de aforo		Solución al 2% de HNO ₃	

Tabla FT143. Plomo proveniente del concentrado lixiviado en etalina

t (h)	Pb (mg/L) ¹	% Recuperación
0	0	0
1	4,2	89,72
7	4,78	92,83
24	7,44	96,32

(1) Valores corregidos considerando el blanco a tiempo 0 (valor 0,06 mg Pb/L)

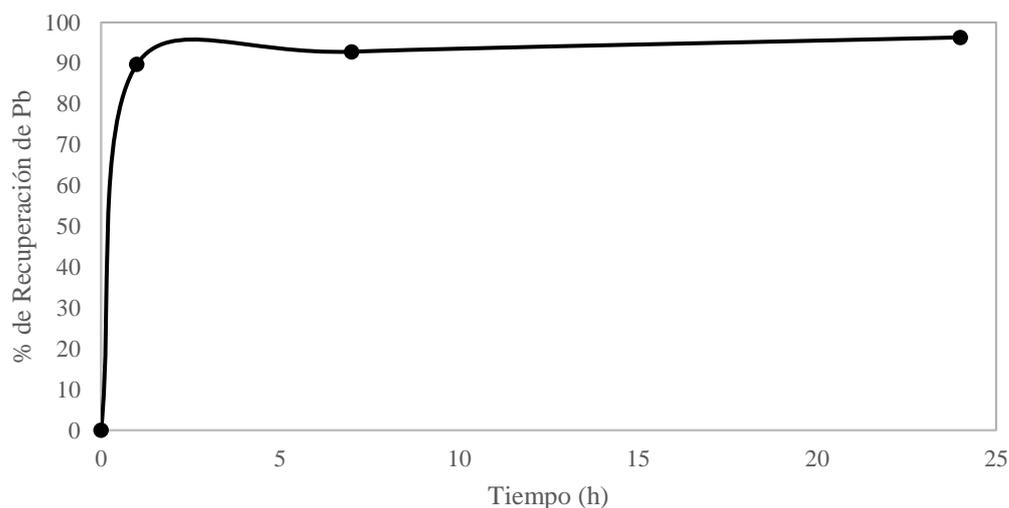


Figura FT143. Recuperación de plomo proveniente de la lixiviación en etalina de un concentrado polimetálico

Ficha Técnica N° 14 (continuación)

OBJETIVO: Evaluar la recuperación de metales (Cu, Fe, Pb y Zn) a partir de la lixiviación de un concentrado polimetálico en etalina

MUESTRA	CONCENTRADO POLIMETÁLICO	SOLVENTE EUTÉCTICO	ETALINA
Fecha del ensayo		29 septiembre 2021	
Condiciones del ensayo			
Temperatura(°C)		30	
Tiempo total del ensayo (h)		24	
Agitación (RPM)		100	
Masa de etalina (g)		20,47	
Masa de concentrado (mg)		401,6	
% Zn en el concentrado		3,87	
Zn en el concentrado (mg)		15,5	
Condiciones de muestreo			
Volumen de alícuota (µL)		100 (100-150)	
Volumen de aforo (mL)		50	
Solución de aforo		Solución al 2% de HNO ₃	

Tabla FT144. Zinc proveniente del concentrado lixiviado en etalina

t (h)	Zn (mg/L) ¹	% Recuperación
0	0	0
1	1	60,65
7	1,33	80,66
24	1,43	86,73

(1) Valores corregidos considerando el blanco a tiempo 0 (valor 0,22 mg Zn/L)

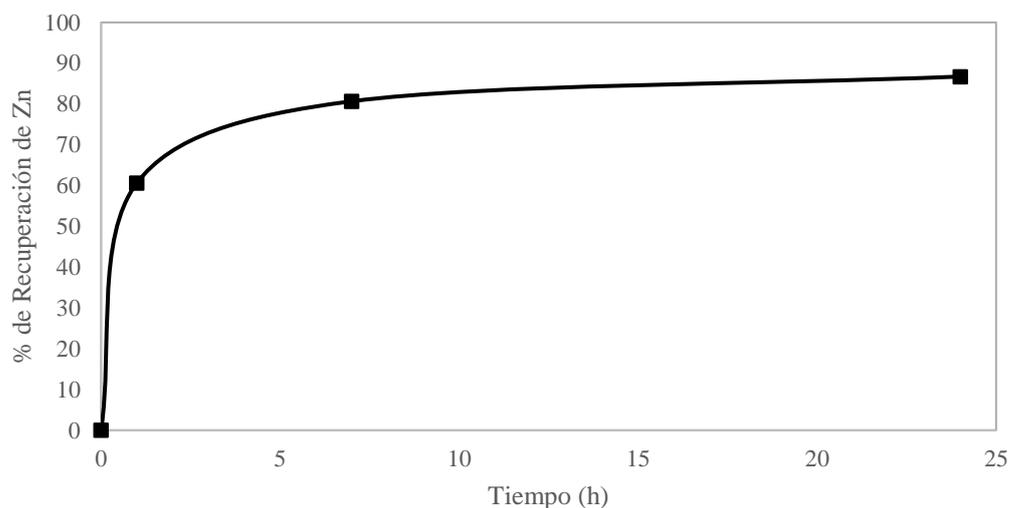


Figura FT144. Recuperación de zinc proveniente de la lixiviación en etalina de un concentrado polimetálico

Ficha Técnica N° 15

OBJETIVO: Evaluar la recuperación de metales (Cu, Fe, Pb y Zn) a partir de la lixiviación de un concentrado polimetálico en glicelina

MUESTRA	CONCENTRADO POLIMETÁLICO	SOLVENTE EUTÉCTICO	GLICELINA
Fecha del ensayo		28 septiembre 2021	
Condiciones del ensayo			
Temperatura(°C)		30	
Tiempo total del ensayo (h)		24	
Agitación (RPM)		100	
Masa de glicelina (g)		20,19	
Masa de concentrado (mg)		390,0	
% Cu en el concentrado		11,22	
Cu en el concentrado (mg)		43,8	
Condiciones de muestreo			
Volumen de alícuota (µL)		100 (100-150)	
Volumen de aforo (mL)		50	
Solución de aforo		Solución al 2% de HNO ₃	

Tabla FT151. Cobre proveniente del concentrado lixiviado en glicelina

t (h)	Cu (mg/L) ¹	% Recuperación
0	0	0
1	1,01	19,49
5	1,02	19,69
7	1,03	19,88
12	1,15	22,20
24	1,3	25,09

(1) Valores corregidos considerando el blanco a tiempo 0 (valor 0,01 mg Cu/L)

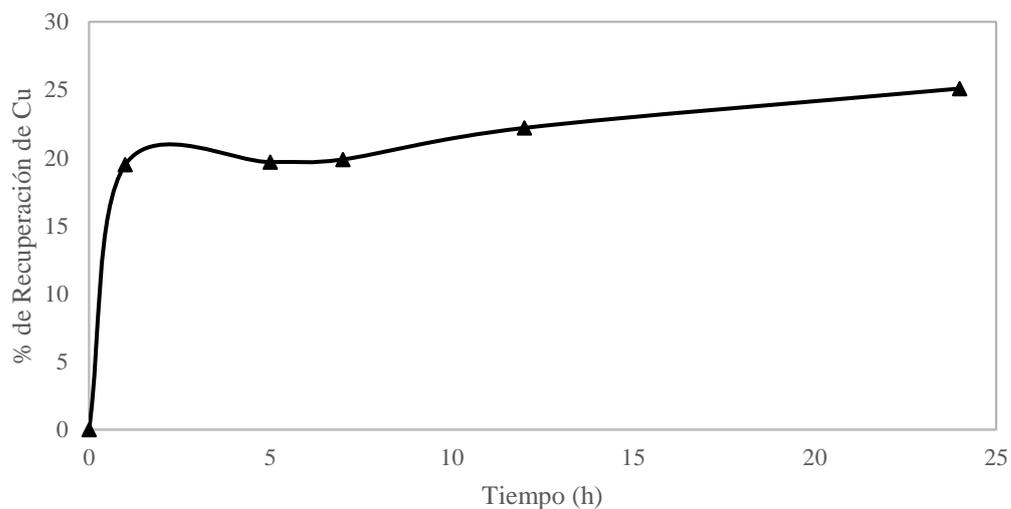


Figura FT151. Recuperación de cobre proveniente de la lixiviación en glicelina de un concentrado polimetálico

Ficha Técnica N° 15 (continuación)

OBJETIVO: Evaluar la recuperación de metales (Cu, Fe, Pb y Zn) a partir de la lixiviación de un concentrado polimetálico en glicelina

MUESTRA	CONCENTRADO POLIMETÁLICO	SOLVENTE EUTÉCTICO	GLICELINA
Fecha del ensayo		28 septiembre 2021	
Condiciones del ensayo			
Temperatura(°C)		30	
Tiempo total del ensayo (h)		24	
Agitación (RPM)		100	
Masa de glicelina (g)		20,19	
Masa de concentrado (mg)		390,0	
% Fe en el concentrado		15,21	
Fe en el concentrado (mg)		59,3	
Condiciones de muestreo			
Volumen de alícuota (µL)		100 (100-150)	
Volumen de aforo (mL)		50	
Solución de aforo		Solución al 2% de HNO ₃	

Tabla FT152. Hierro proveniente del concentrado lixiviado en glicelina

t (h)	Fe (mg/L) ¹	% Recuperación
0	0	0
1	1,01	15,38
5	1,02	16,81
7	1,03	17,81
24	1,3	21,22

(1) Valores corregidos considerando el blanco a tiempo 0 (valor <0,01 mg Fe/L)

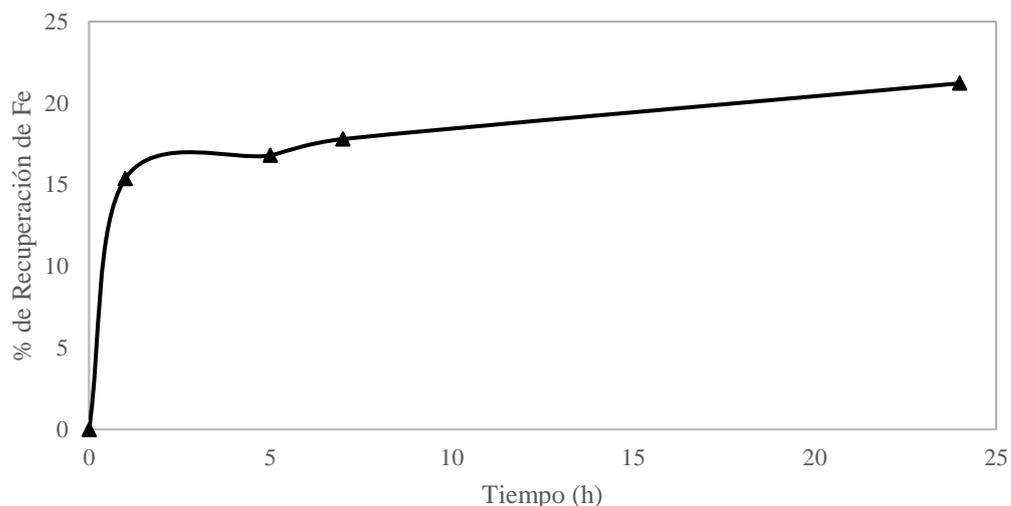


Figura FT152. Recuperación de hierro proveniente de la lixiviación en glicelina de un concentrado polimetálico

Ficha Técnica N° 15 (continuación)

OBJETIVO: Evaluar la recuperación de metales (Cu, Fe, Pb y Zn) a partir de la lixiviación de un concentrado polimetálico en glicelina

MUESTRA	CONCENTRADO POLIMETÁLICO	SOLVENTE EUTÉCTICO	GLICELINA
Fecha del ensayo		28 septiembre 2021	
Condiciones del ensayo			
Temperatura(°C)		30	
Tiempo total del ensayo (h)		24	
Agitación (RPM)		100	
Masa de glicelina (g)		20,19	
Masa de concentrado (mg)		390,0	
% Pb en el concentrado		10,98	
Pb en el concentrado (mg)		42,8	
Condiciones de muestreo			
Volumen de alícuota (µL)		100 (100-150)	
Volumen de aforo (mL)		50	
Solución de aforo		Solución al 2% de HNO ₃	

Tabla FT153. Plomo proveniente del concentrado lixiviado en glicelina

t (h)	Pb (mg/L) ¹	% Recuperación
0	0	0
1	3,97	78,33
5	4,36	86,03
9	5,86	92,50
24	5,22	93,63

(1) Valores corregidos considerando el blanco a tiempo 0 (valor <0,01 mg Pb/L)

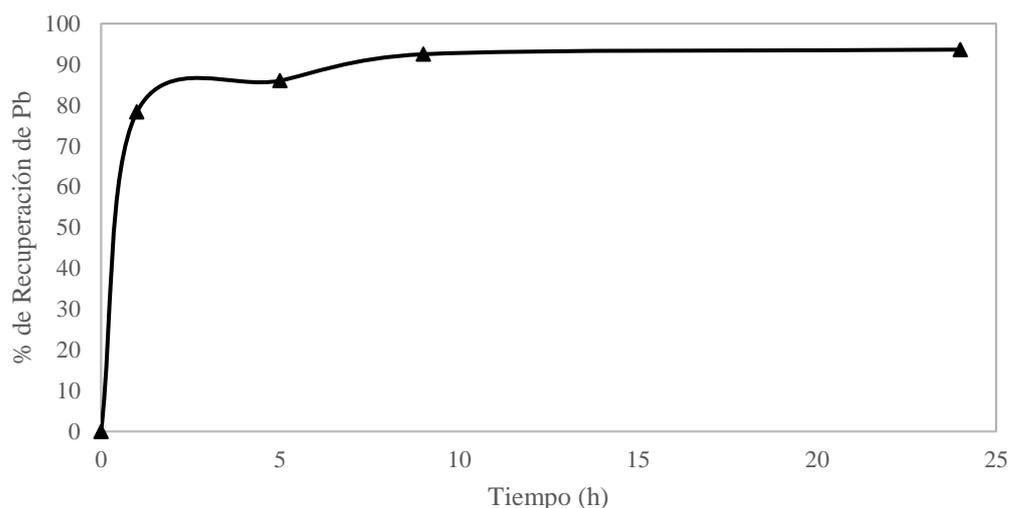


Figura FT153. Recuperación de plomo proveniente de la lixiviación en glicelina de un concentrado polimetálico

Ficha Técnica N° 15 (continuación)

OBJETIVO: Evaluar la recuperación de metales (Cu, Fe, Pb y Zn) a partir de la lixiviación de un concentrado polimetálico en glicelina

MUESTRA	CONCENTRADO POLIMETÁLICO	SOLVENTE EUTÉCTICO	GLICELINA
Fecha del ensayo		28 septiembre 2021	
Condiciones del ensayo			
Temperatura(°C)		30	
Tiempo total del ensayo (h)		24	
Agitación (RPM)		100	
Masa de glicelina (g)		20,19	
Masa de concentrado (mg)		390,0	
% Zn en el concentrado		3,87	
Zn en el concentrado (mg)		15,1	
Condiciones de muestreo			
Volumen de alícuota (µL)		100 (100-150)	
Volumen de aforo (mL)		50	
Solución de aforo		Solución al 2% de HNO ₃	

Tabla FT154. Zinc proveniente del concentrado lixiviado en glicelina

t (h)	Zn (mg/L) ¹	% Recuperación
0	0	0
1	1,29	72,26
5	1,31	73,38
24	1,33	74,50

(1) Valores corregidos considerando el blanco a tiempo 0 (valor 0,09 mg Zn/L)

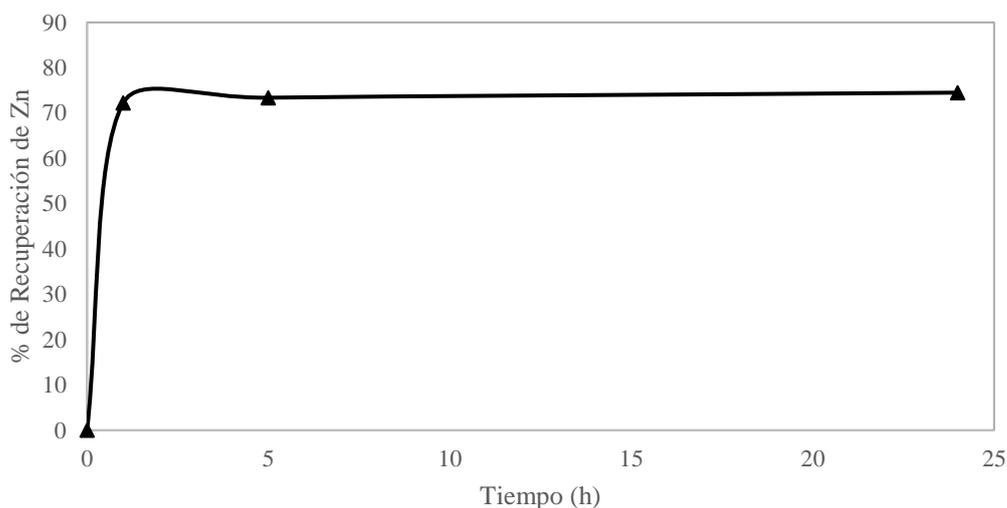


Figura FT154. Recuperación de zinc proveniente de la lixiviación en glicelina de un concentrado polimetálico

**INFORMACIÓN
SUPLEMENTARIA N° 4**

RESULTADOS DE ANÁLISIS



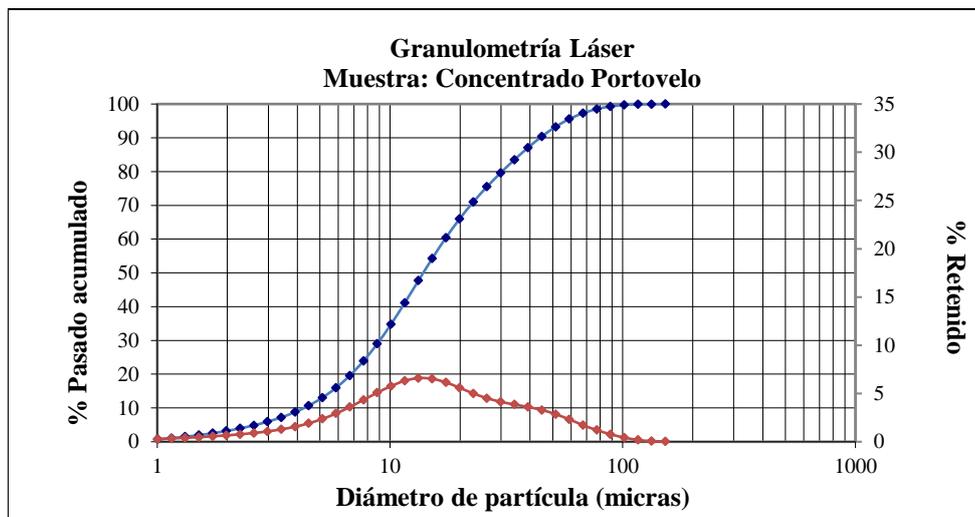
Resultado de Análisis

Solicitante : Ing. Carlos Aragón PhD.
No. Referencia : RM - 10130
Fecha : 04 - 10 - 2021
Muestras recibidas : Concentrado Portovelo.

Resultados Análisis de Granulometría Láser

El análisis de granulometría láser se lo realizó empleando el equipo LASER SCATTERING PARTICLE SIZE DISTRIBUTION ANALYZER LA-950V2, marca HORIBA. A continuación se detallan los resultados obtenidos del análisis.

Concentrado Portovelo	
Parámetros	Diámetro de Partícula (μm)
d10	4,3
d50	13,9
d60	17,2
d80	30,3
d90	44,2



El análisis se realizó utilizando el índice de refracción para sulfuro de hierro: 0,30

Ing. Eddy Pazmiño PhD.
Jefe de Departamento (S.)

MSc. Evelyn Criollo
Jefa de Laboratorio



ANEXO: Tabla de resultados de granulometría láser.

Muestra: Concentrado Portovelo							
Número	Diámetro de	Retenido	Pasado	Número	Diámetro de	Retenido	Pasado
(#)	Partícula	(%)	Acumulado	(#)	Partícula	(%)	Acumulado
	(μm)		(%)		(μm)		(%)
1	0,6	0,0	0,0	22	10,1	5,8	34,8
2	0,7	0,0	0,1	23	11,6	6,3	41,1
3	0,8	0,2	0,2	24	13,2	6,6	47,7
4	0,9	0,2	0,5	25	15,2	6,5	54,2
5	1,0	0,3	0,7	26	17,4	6,2	60,4
6	1,2	0,3	1,1	27	19,9	5,6	66,0
7	1,3	0,4	1,5	28	22,8	5,0	71,0
8	1,5	0,5	2,0	29	26,1	4,5	75,5
9	1,7	0,6	2,5	30	29,9	4,1	79,6
10	2,0	0,7	3,2	31	34,3	3,9	83,5
11	2,3	0,8	4,0	32	39,2	3,6	87,1
12	2,6	0,9	4,9	33	44,9	3,3	90,4
13	3,0	1,1	5,9	34	51,5	2,9	93,3
14	3,4	1,3	7,2	35	59,0	2,3	95,6
15	3,9	1,6	8,8	36	67,5	1,7	97,3
16	4,5	1,9	10,7	37	77,3	1,2	98,5
17	5,1	2,4	13,1	38	88,6	0,8	99,3
18	5,9	2,9	16,0	39	101,5	0,4	99,7
19	6,7	3,6	19,6	40	116,2	0,2	99,9
20	7,7	4,3	23,9	41	133,1	0,1	100,0
21	8,8	5,1	29,0	42	152,5	0,0	100,0



ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

DEPARTAMENTO DE METALURGIA EXTRACTIVA

Resultados de Análisis

Solicitante: Ing. Carlos Aragón PhD.

Referencia: RM - 10130

Fecha: 04/10/2021

Muestras recibidas: Una muestra sólida denominada:

Muestra 1: Concentrado Portovelo (*Código registrado según cliente*).

Resultados Análisis Fluorescencia de Rayos X

El análisis químico de la muestra se determinó en el equipo de Fluorescencia de rayos X S8 Tiger, con el programa Spectra Pluss. A continuación se detallan los resultados obtenidos del análisis:

Elemento	Muestra 1	Óxidos	Muestra 1
	Contenido (%)		Contenido (%)
Fe	13,42	Fe ₂ O ₃	39,07
Cu	9,56	CuO	11,97
Pb	8,51	PbO	9,16
Zn	7,87	ZnO	9,79
Na	1,02	Na ₂ O	1,38
Si	0,96	SiO ₂	2,05
Al	0,46	Al ₂ O ₃	0,87
Sb	0,37	Sb ₂ O ₃	0,44
Mg	0,12	MgO	0,20
Ca	0,08	CaO	0,11
Cd	0,08	CdO	0,09
K	0,06	K ₂ O	0,08
Se	0,04	SeO ₂	0,06
Ti	0,03	TiO ₂	0,05
Mn	0,02	MnO	0,02
S	15,65		
Cl	0,05		

Nota: A solicitud del cliente los resultados se expresan como óxidos, mediante cálculo estequiométrico a partir del análisis elemental (FRX).

Ing. Eddy Pazmiño PhD.
Jefe de Departamento (S.)

MSc. Evelyn Criollo
Jefa de Laboratorio



ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL
DEPARTAMENTO DE METALURGIA EXTRACTIVA



Resultados Análisis de Difracción de Rayos X

Solicitante : Ing. Carlos Aragón. PhD.
No. Referencia : RM - 10130
Fecha : 07 - 10 - 2021
Muestras recibidas : Una muestra sólida denominada:
Muestra 1 : Concentrado de Portovelo (*Código registrado según cliente*).

La determinación de los compuestos con cristalización definida presente en la muestra se realizó empleando el Difractómetro D8 ADVANCE y el programa Diffrac plus (EVA Y TOPAS) para cualificación y semi-cuantificación. A continuación se detallan los resultados obtenidos del análisis.

Mineral	Fórmula	Muestra 1 Contenido (%)
Calcopirita	CuFeS ₂	43
Pirita	FeS ₂	15
Esfalerita	ZnS	15
Anglesita	PbSO ₄	15
Melanterita	FeSO ₄ ·7H ₂ O	3
Galena	PbS	2
Magnetita	Fe ₃ O ₄	2
Cuarzo	SiO ₂	2
Plagioclasas	(Na,Ca)Al(Si,Al)Si ₂ O ₈	2
Sulfuro de hierro	FeS	1

NOTA: El límite de detección del equipo empleado es del 1% para compuestos con cristalización definida.

Ing. Eddy Pazmiño PhD.
Jefe de Departamento (S.)

MSc. Evelyn Criollo
Jefa de Laboratorio



ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL
DEPARTAMENTO DE METALURGIA EXTRACTIVA



Resultados Análisis de Difracción de Rayos X

Solicitante : Ing. Carlos Aragón. PhD.
No. Referencia : RM - 10130
Fecha : 27 - 10 - 2021
Muestras recibidas : Cuatro muestras sólidas denominadas:
Muestra 1 : Calcopirita. (*Código registrado según cliente*).
Muestra 2 : Pirita. (*Código registrado según cliente*).
Muestra 3 : Esfalerita. (*Código registrado según cliente*).
Muestra 4 : Galena. (*Código registrado según cliente*).

La determinación de los compuestos con cristalización definida presentes en las muestras se realizó empleando el Difractómetro D8 ADVANCE y el programa Diffrac plus (EVA Y TOPAS) para cualificación y semi-cuantificación. A continuación, se detallan los resultados obtenidos del análisis.

Mineral	Fórmula	Muestra 1 Contenido (%)	Muestra 2 Contenido (%)	Muestra 3 Contenido (%)	Muestra 4 Contenido (%)
Calcopirita	CuFeS ₂	97	--	--	--
Pirita	FeS ₂	3	99 - 100	--	--
Esfalerita	ZnS	--	--	98	--
Cuarzo	SiO ₂	--	--	2	--
Galena	PbS	--	--	--	99
Plagioclasas	(Na,Ca)Al(Si,Al)Si ₂ O ₈	--	--	--	1

NOTA: El límite de detección del equipo empleado es del 1% para compuestos con cristalización definida.

Ing. Ernesto de la Torre PhD.
Jefe de Departamento

MSc. Evelyn Criollo
Jefa de Laboratorio