HIDROMETALURGIA

Dra. María Cristina Ruiz

Departamento de Ingeniería Metalúrgica

Universidad de Concepción

2013

HIDROMETALURGIA

1. INTRODUCCIÓN

La hidrometalurgia es la rama de la metalurgia que cubre la extracción y recuperación de metales usando soluciones acuosas u orgánicas. Los procesos hidrometalúrgicos normalmente operan a temperaturas bajas; en el rango de 25 a 250 °C. Las presiones de operación pueden variar de unos pocos kPa (vacío) hasta presiones tan altas como 5000 kPa. El punto fuerte de la hidrometalurgia radica en la gran variedad de técnicas y combinaciones que pueden ser usadas para separar metales una vez que han sido disueltos a la forma de iones en solución acuosa. En principio, todas las técnicas de la química analítica están disponibles para los hidrometalurgistas y pueden ser adaptadas para su uso en procesos industriales.

La hidrometalurgia ha experimentado en las últimas décadas un gran desarrollo y ha ampliando enormemente su rango de aplicación. Este reciente desarrollo de la hidrometalurgia se debe en parte a la demanda siempre creciente de metales, que junto con el agotamiento de los yacimientos hace necesario usar nuevas fuentes de metal, fundamentalmente menas pobres y complejas, las cuales, por razones técnicas y/o económicas son tratadas de forma más conveniente por métodos hidrometalúrgicos que por métodos pirometalúrgicos.

En la actualidad existe conciencia general acerca de la naturaleza finita de los recursos naturales que nos rodean. Los yacimientos de alta ley son cada vez más escasos, por lo tanto, es necesario diseñar maneras y medios de procesar económicamente menas pobres y complejas que desafían los métodos convencionales de tratamiento. También los materiales secundarios que surgen de procesos industriales están recibiendo creciente atención. Los recursos secundarios incluyen materiales complejos descartados de los procesos pirometalúrgicos como: escorias, polvos, ejes sulfurados, chatarras de aleaciones complejas, licores ácidos, barros y otros desechos industriales. La industria electrónica en la actualidad está haciendo uso cada vez mayor de metales y semimetales raros. El reciclo de estos materiales es una práctica creciente en el mundo y hay otros materiales estratégicos

que están en una situación similar. La Tabla 1 presenta una lista de varias materias primas que pueden ser tratadas por métodos hidrometalúrgicos.

Tabla 1. Materias primas que pueden ser tratadas por lixiviación

Categoría	Ejemplos
Metales	Metales preciosos, metales nucleares, metales provenientes de la reducción de óxidos
Óxidos	Minerales oxidados de cobre, uranio, calcinas de zinc
Óxidos complejos	Cromita, niobita-tantalita,ilmenita,scheelita, wolframita,magnetitas titaníferas.
Sulfuros	Sulfuros de metales primarios como cobre, níquel, plomo, zinc, molibdeno.
Fosfatos	Rocas fosfáticas, arenas de monacita
Silicatos	Berilio, espodumeno, caolinita, serpentina, zircón
Seleniuros y telururos	Seleniuros y barros anódicos de la electrólisis del cobre
Catalizadores agotados	Níquel, molibdeno, vanadio
Escorias y barros	Escorias de convertidores de cobre, barros de vanadio, escorias de ferroaleaciones

La creciente preocupación a nivel nacional e internacional sobre la contaminación atmosférica producida por las fundiciones ha sido otro de los factores que ha impulsado el desarrollo de procesos hidrometalúrgicos.

En la actualidad muchos metales o compuestos metálicos del grado de pureza requerido para su uso comercial pueden ser producidos por procesos hidrometalúrgicos. Entre ellos podemos mencionar: cobre, níquel, cobalto, zinc, oro, plata, aluminio y uranio.

Procesos Hidrometalúrgicos

La hidrometalurgia ofrece cierto número de significativas ventajas respecto a la pirometalurgia y también algunas desventajas. A continuación mencionamos algunas de ellas. Sin embargo, debemos destacar que las limitaciones y ventajas de procesos específicos deben establecerse para cada caso particular.

VENTAJAS

1. Comparando costos de capital, los gastos asociados con la pirometalurgia aumentan a mayor velocidad al disminuir la escala de operación que en el caso de hidrometalurgia. Esto hace que en la mayoría de los casos para plantas pequeñas (por ejemplo 25 000 ton/año) el costo de capital de la hidrometalurgia sea más favorable.
2. Los procesos hidrometalúrgicos tienen gran flexibilidad para el tratamiento de menas complejas y para la producción de una variedad de metales subproducto. Menas y concentrados complejos en los cuales están presentes una variedad de metales recuperables pueden ser procesados en forma efectiva por hidrometalurgia. Los ingresos adicionales debido a la recuperación de subproductos pueden tener una influencia significativa en la economía global del proceso haciendo altamente rentables a los procesos hidrometalúrgicos.
3. El aumento de costos debido a disminuciones en la producción es menos graves para los procesos hidrometalúrgicos. Puesto que el componente de mano de obra en hidrometalurgia puede ser hasta 1/2 de aquel en pirometalurgia, puede alcanzarse una ventaja significativa en costo unitario cuando no se opera a producción plena, haciendo estos procesos más competitivos.
4. Hay muchos casos en los cuales el procesamiento total o parcial de una mena por hidrometalurgia ha probado ser ventajoso. La razón es que puede usarse para tratar menas de baja ley cuyo tratamiento pirometalúrgico sería demasiado caro. Por ejemplo, menas de uranio de baja ley pueden ser tratadas económicamente por lixiviación con soluciones de carbonato de sodio que son bombeadas directamente al depósito sin sacar en mineral a la superficie (lixiviación "in situ").
5. Los métodos hidrometalúrgicos pueden separar con éxito metales con propiedades muy similares, tales como tierras raras individuales (circón de hafnio, niobio de tantalio).
6. La hidrometalurgia puede tener menor consumo de energía cuando se aplica a menas de baja ley o a menas in situ. Además, opera a temperatura relativamente baja (frecuentemente temperatura ambiente) comparado con pirometalurgia que puede operar a temperaturas de hasta 1500 °C. Mucho del calor desprendido en pirometalurgia es difícil o imposible de recuperar.

7. La hidrometalurgia se ha sugerido también como una alternativa a los procesos pirometalúrgicos tradicionales para reducir la contaminación, especialmente la contaminación del aire producida por las emisiones de SO_2 de las fundiciones.
8. A diferencia de la fusión, la hidrometalurgia ofrece gran especificidad química y flexibilidad que puede ser ajustada para tomar ventaja de pequeñas diferencias en el comportamiento químico de las especies. Esto es especialmente cierto para la metalurgia de cloruros.
9. En las plantas hidrometalúrgicas, las soluciones y pulpas de proceso pueden transferirse fácilmente en sistemas de cañerías cerradas. Por otro lado, en los procesos pirometalúrgicos matas y escorias fundidas deben ser transferidas de un horno a otro en pesadas cucharas revestidas de refractarios, un proceso que es inconveniente y costoso. Además, debido a reducción de la solubilidad, el SO_2 que generalmente satura estos materiales fundidos es emitido a medida que ellos se enfrían durante la transferencia.

DESVENTAJAS
1. En la actualidad no hay ventaja económica en sustituir una planta pirometalúrgica procesando un recurso de ley relativamente alta por una planta hidrometalúrgica.
2. Desde el punto de vista de consumo de materiales de proceso, combustibles, y energía eléctrica, los procesos hidrometalúrgicos en general demandan más que los procesos pirometalúrgicos debido a que estos últimos usan principalmente oxígeno atmosférico como reactivo y el azufre presente en la mena como fuente de calor.
3. La ingeniería de una planta hidrometalurgia es más compleja y requiere un completo conocimiento de relaciones de escalamiento y requerimientos de proceso.
4. Los procesos hidrometalúrgicos pueden generar cantidades significativas de efluentes líquidos y sólidos que pueden representar un serio problema de descarte.

En todos los procesos hidrometalúrgicos, la alimentación usada es una mezcla de muchos componentes. El propósito del proceso es separar selectivamente uno o más constituyentes de esta mezcla y llevarlos a la forma final deseada. Luego todos los procesos hidrometalúrgicos incluyen operaciones de separación, que normalmente son mucho más numerosas que las operaciones de no separación de un diagrama de flujos hidrometalúrgico. Como ejemplo de operaciones de separación tenemos: filtración, flotación, lixiviación, intercambio iónico, precipitación, electroobtención, etc. Operaciones de no separación incluyen: chancado, molienda y transporte.

Aunque el diagrama de flujos (flowsheet) de cada proceso hidrometalúrgico varía dependiendo del metal o metales que se desee recuperar y de las características específicas de la mena a tratar, en general, en todo proceso pueden distinguirse cuatro etapas principales que describimos brevemente a continuación:

1.1. Preparación de la mena

En términos de inversión de capital y costos de operación la preparación de la mena es frecuentemente una de las partes fundamentales del proceso y la eficiencia de esta etapa es un factor importante en la recuperación global del proceso. La preparación de la mena puede incluir reducción de tamaño (chancado y molienda), concentración (por flotación o algún método gravimétrico), separación sólido-líquido, y también procesos químicos como tostación u otros tratamientos que produzcan cambios en la mineralogía del material. Los procesos de reducción de tamaño tienen por objeto llevar los trozos de mena a un tamaño tal que el contenido mineral sea fácilmente accesible a los agentes químicos de disolución y/o liberar las especies minerales valiosas del estéril o ganga de manera que el material responda bien a un proceso de concentración. La tostación en cambio, se realiza con el propósito de transformar los componentes minerales de la mena en otros que sean más solubles en las soluciones de lixiviación y/o para volatilizar algunas impurezas solubles que podrían contaminar las soluciones.

1.2. Lixiviación

La lixiviación corresponde a la disolución selectiva de los constituyentes de interés de la mena o concentrado para obtener una solución acuosa conteniendo el metal valioso y un residuo insoluble conteniendo el material sin valor. A continuación de la lixiviación generalmente se incluye una o más etapas de separación sólido-líquido para obtener una solución clara desde la cual puede precipitarse selectivamente el metal valioso.

La lixiviación es fundamentalmente un proceso de transferencia de masa sólido-líquido. La lixiviación puede ser llevada a cabo en condiciones ambientales o a temperaturas elevadas y/o bajo presión. Las condiciones del proceso dependerán de las reacciones químicas que

están teniendo lugar. El objetivo en todos los casos es obtener iones metálicos o complejos que puedan ser extraídos selectivamente desde la solución.

1.2.1. Reactivos de lixiviación

Además del agua, que es utilizada para lixiviar sulfatos y cloruros solubles, existe una gran variedad de reactivos que pueden usarse para lixiviación de menas o concentrados. La Tabla 1.1 incluye los reactivos de lixiviación de mayor uso industrial, que en muchos casos se usan en combinación.

1.2.2 Tipos de Reacciones de Disolución

Las reacciones de disolución son de varios tipos y pueden clasificadas en forma general como (1) físicas, (2) químicas, (3) electroquímicas, y (4) electrolíticas

Tabla 1.1 Reactivos de lixiviación de uso común en hidrometalurgia

Ácidos	Ácido Sulfúrico Ácido Clorhídrico Ácido Nítrico
Bases	Cal Hidróxido de Sodio Hidróxido de Amonio
Agentes complejantes	Amoniaco Sales de Cianuro Sales de Cloruros Sales de Carbonato
Agentes oxidantes	Oxígeno Sales Férricas Peróxido de Sodio o Hidrógeno Permanganato Dióxido de Manganeso
Agentes reductores	Gas CO Gas SO_2 Gas H_2

1. Procesos de Disolución Física

Este es el caso más simple de lixiviación. En este caso el sólido es soluble en agua y se disuelve en una fase acuosa sin que haya transformación química. Por ejemplo, la disolución de $CuCl_2$ o $CuSO_4$ en agua:

$$CuCl_2 \rightarrow Cu^{2+} + 2Cl^-$$

$$CuSO_4 \rightarrow Cu^{2+} + SO_4^{2-}$$

Generalmente las sales covalentes no son solubles en agua mientras que las sales iónicas si lo son. La mayoría de los haluros, nitratos y sulfatos son solubles en agua. Los silicatos, sulfuros, óxidos y fosfatos no son solubles en agua (la excepción son los compuestos de metales alcalinos que son iónicos). En la disolución de sales en agua, los cristales de sal se recubren por una capa de solución saturada de la sal la cual después difunde lentamente al seno de la solución acuosa. La velocidad de este proceso está gobernada por la velocidad de agitación puesto que a altas velocidades se reduce el espesor de la capa límite de difusión. La energía de activación para un proceso físico de este tipo es típicamente menor a 5 kcal/mol.

2. Procesos de Disolución Química

En este tipo de proceso el sólido cristalino, que generalmente tiene un enlace covalente, es insoluble en agua pero soluble en presencia de ciertos iones en la solución. Así, cuando un sólido cristalino AB se pone en contacto con agua se establece el siguiente equilibrio:

$$AB(s) \leftrightarrow A^+(ac) + B^-(ac)$$

En este caso el valor de la constante de solubilidad, $K_{ps} = [A^+]\,[B^-]$, es muy bajo y la sal AB no se disuelve apreciablemente en agua. Sin embargo, cuando la concentración de los iones A^+ o B^- disminuye, el equilibrio caracterizado por la constante K_{ps} es afectado produciendo mayor disolución del sólido en la solución. La disminución de la concentración de cualquiera de estos iones puede producirse como resultado de una reacción de neutralización o una formación de complejos que ocurra en la fase acuosa. Consideremos por ejemplo, el caso del $Al(OH)_3$ que tiene baja solubilidad en agua:

$$Al(OH)_3(s) \leftrightarrow Al^{3+} + 3OH^-(ac)$$
$$K_{ps} = (Al^{3+})(OH^-)^3 = 1.9*10^{-23}$$

En presencia de un ácido, los iones OH^- son neutralizados; esto desplaza el equilibrio hacia la derecha, y más hidróxido es llevado a la solución:

$$Al(OH)_3(s) + 3H^+ \leftrightarrow Al^{3+} + 3H_2O$$

El hidróxido de aluminio puede también comportarse como un ácido en cuyo caso será necesaria la presencia de una base para neutralizar iones H^+ y desplazar el equilibrio hacia la disolución del hidróxido.

Respecto a formación de complejos, consideremos como ejemplo la disolución del sulfato de plomo. El sulfato de plomo tiene baja solubilidad en agua:

$$PbSO_4(s) \leftrightarrow Pb^{2+} + SO_4^{2-}$$
$$K_{ps} = (Pb^{2+})(SO_4^{2-}) = 1.58x10^{-8}$$

En presencia de iones cloruros en el medio acuoso, se forma el complejo cloroplumbato de acuerdo a la ecuación:

$$Pb^{2+} + 4Cl^- \leftrightarrow PbCl_4^{2-}$$

Esta reacción produce una disminución de la concentración de Pb^{2+} en contacto con la fase sólida. La reacción global puede ser representada por la ecuación

$$PbSO_4 + 4NaCl \leftrightarrow Na_2[PbCl_4] + Na_2SO_4$$

De lo expresado anteriormente se puede apreciar que un proceso de disolución química comprende una secuencia de dos procesos: (i) un proceso físico en el cual se establece un equilibrio entre el sólido y la fase acuosa y (ii) una reacción química homogénea (en la vecindad del sólido) entre los iones que recién dejaron el sólido y el reactivo presente en la

fase acuosa. En una primera etapa el sólido insoluble en contacto con el agua forma una solución saturada estancada en la superficie. Cuando un reactivo escogido para atacar es incorporado al agua, éste difunde a través de esta capa límite donde neutraliza o compleja los iones presentes. Por lo tanto su concentración en esta región disminuye. Esto favorece que más iones abandonen la red cristalina, lo cual implica mayor disolución. La naturaleza del proceso varía dependiendo de la velocidad de la reacción iónica en la capa límite. Si ésta es rápida, el proceso está gobernado por la velocidad de difusión de la especie reactiva agregada, se convierte en un proceso controlado por difusión. Por otra parte, si la reacción iónica es lenta, controlará el proceso global, y el proceso será controlado químicamente.

3. Procesos de Disolución Electroquímica

Los procesos electroquímicos difieren de los procesos físicos y los procesos químicos de varias maneras:
a. El sólido es un conductor (por ejemplo un metal) o tiene uniones covalentes que tienen propiedades semiconductoras.

b. Hay una transferencia de electrones desde la fase sólida a las especies reactivas, es decir, el proceso involucra un par de óxido-reducción. Los iones o moléculas en solución simplemente difunden a través de la capa límite para llegar a la superficie del sólido y captar electrones.

c. El sólido se disuelve en ciertos puntos de la superficie mientras que la transferencia de electrones tiene lugar generalmente en otros puntos separados de los primeros por una distancia finita.

d. Las reacciones de oxidación y reducción proceden simultáneamente, cada una con sus propias características (controladas por difusión o con control químico).

e. La velocidad a la cual el sólido se disuelve es una función compleja de muchos factores.

Los procesos electroquímicos ocurren principalmente en la disolución de metales, óxidos semiconductores, y sulfuros semiconductores. En general existen dos tipos de procesos

electroquímicos que tiene importancia en la lixiviación de minerales: (i) pares de corrosión y (ii) pares galvánicos

4. Procesos de Disolución Electrolítica

En los procesos electrolíticos, se impone una corriente eléctrica en el sólido para producir la disolución. Los sulfuros metálicos por ser semiconductores son adecuados para uso en procesos electrolíticos. Hay varias maneras en la cual se puede diseñar un proceso electrolítico con diferentes resultados. Si el sulfuro se instala como ánodo en un electrolito acuoso, el metal va a la solución en el ánodo dejando detrás el azufre elemental como un barro anódico según la reacción siguiente:

$$MS \leftrightarrow M^{2+} + S + 2è$$

La reacción en el cátodo resulta en la deposición del metal, según:

$$M^{2+} + 2è \leftrightarrow M$$

Así, el proceso permite obtener el metal y disolver el sulfuro en un sólo paso. Una limitación importante de este proceso es que la formación de azufre elemental por ser no conductor, puede resultar en un aumento del voltaje en el baño y en algunos casos producir el bloqueo de la reacción.

Si el sulfuro constituye el cátodo en un electrolito ácido, el metal permanece en el cátodo, mientras que el ion sulfuro es liberado de acuerdo a la siguiente reacción:

$$MS + 2è \leftrightarrow M + S^{2-}$$

En un medio ácido el ion sulfuro liberado reacciona rápidamente con H^+ para formar H_2S. Esta configuración permite recuperar el metal directamente del sulfuro pero el azufre es liberado como H_2S en vez de la forma elemental del caso anterior de disolución anódica del

sulfuro metálico. Con el sulfuro metálico usado catódicamente en medio ácido no habrá aumento del voltaje a medida que procede la electrólisis.

Como ejemplo industrial de este tipo de proceso consideremos el proceso INCO que involucra la disolución electrolítica de eje de níquel que esencialmente es Ni_3S_2 puro. Por ser un semiconductor, este eje, conduce la corriente y se disuelve anódicamente en según las etapas siguientes:

$$Ni_3S_2 \rightarrow Ni^{2+} + 2NiS + 2è$$

$$2NiS \rightarrow 2Ni^{2+} + 2S + 4è$$

Global: $Ni_3S_2 \rightarrow 3Ni^{2+} + 2S + 6è$

La reacción catódica es:

$$Ni^{2+} + 2è \rightarrow Ni$$

En breve, el proceso INCO consiste en fundir el eje a aproximadamente 980 °C seguido de un enfriamiento lento, el cual es crítico en la preparación de los ánodos. De lo contrario, los ánodos pueden agrietarse debido a la transformación del Ni_3S_2 que tiene lugar alrededor de 550 °C. El ánodo típicamente contiene 76% de Ni, 2.6% de Cu, 0.5% de Co, 0.5% de Fe y 20% de S. El electrolito contiene 60 gpl de Ni^{2+}, 100 gpl de SO_4^{2-}, 100 gpl de NaCl, 20 gpl de H_3BO_3. El ácido bórico en el electrolito sirve como buffer para minimizar variaciones de pH. El ánodo se corroe en forma uniforme, y los barros formados son granulares y porosos y se adhieren al ánodo. Durante la electrólisis hay un aumento en el espesor del ánodo debido a la formación de azufre elemental. Aparte del aumento de espesor, hay un cambio en el voltaje de la celda el cual se eleva de 3 voltios al comienzo a 5 voltios al final de la electrólisis. Durante la electrólisis el Fe, Cu, Co, As, y Pb originalmente presentes en el ánodo pasan a la solución, mientras que los metales preciosos se juntan en los barros de azufre. El azufre elemental es recuperado de los barros por fusión y filtración. El filtrado es azufre puro conteniendo sólo 0.15% de Se, mientras que el residuo, contiene todos los metales preciosos y sulfuros de metales base. El azufre se purifica adicionalmente del selenio por destilación, mientras que el residuo de sulfuros conteniendo los metales preciosos es fundido, moldeado en ánodos, y electrolizado de la misma manera que los ánodos primarios de sulfuro de níquel. Durante la electrólisis de estos electrodos secundarios, se obtiene otro barro que contienen 90% de azufre y 10% de metales

preciosos. Este barro es fundido de nuevo y filtrado para separar el azufre del concentrado de metales preciosos.

1.3. Purificación de Soluciones y Precipitación del Metal

Después de la separación sólido-líquido las soluciones de lixiviación, conteniendo un mínimo de partículas sólidas, son purificadas y a veces concentradas antes de realizar la operación final de precipitación del metal de interés. La purificación se realiza para eliminar de la solución metales secundarios que hayan sido codisueltos en la lixiviación y que interfieren con la etapa de precipitación del metal y/o contaminan el producto final.

Dependiendo de la mena tratada, el tipo de reactivo de lixiviación y el método de lixiviación empleado, las soluciones generadas por el proceso de lixiviación pueden ser de varios tipos. Las soluciones que son más simples de tratar son aquellas que contienen el metal primario de interés en concentraciones adecuadas, junto con pequeñas cantidades de impurezas disueltas que no interfieren con la etapa posterior. La recuperación del metal de tales soluciones puede ser efectuada directamente o después de una precipitación química selectiva de las impurezas. Por ejemplo las soluciones generadas por lixiviación de óxidos de cobre en bateas en muchos casos son sometidas a electroobtención directa y sólo es necesario precipitar previamente algunas impurezas menores. En contraste las soluciones de lixiviación pueden tener las siguientes características: (1) ser muy diluidas en el metal primario, (2) contener dos o más metales de interés, (3) contener dos metales químicamente muy similares, y (4) estar muy contaminadas con impurezas. En soluciones con estas características no es posible recuperar el metal en forma eficiente. En estos casos deben aplicarse técnicas especiales de purificación/ concentración de la solución como: extracción por solventes, intercambio iónico y absorción con carbón.

La Figura 1.1 ilustra varios métodos de tratar soluciones de lixiviación concentradas y diluidas. Las varias técnicas disponibles para recuperar el metal primario desde soluciones de lixiviación son:

A) Precipitación de compuestos por cristalización
B) Precipitación de compuestos metálicos por precipitación iónica

C) Precipitación de metales o compuestos metálicos por reducción con gas

D) Precipitación de metales por reducción electroquímica (cementación)

E) Precipitación de metales por reducción electrolítica (electroobtención)

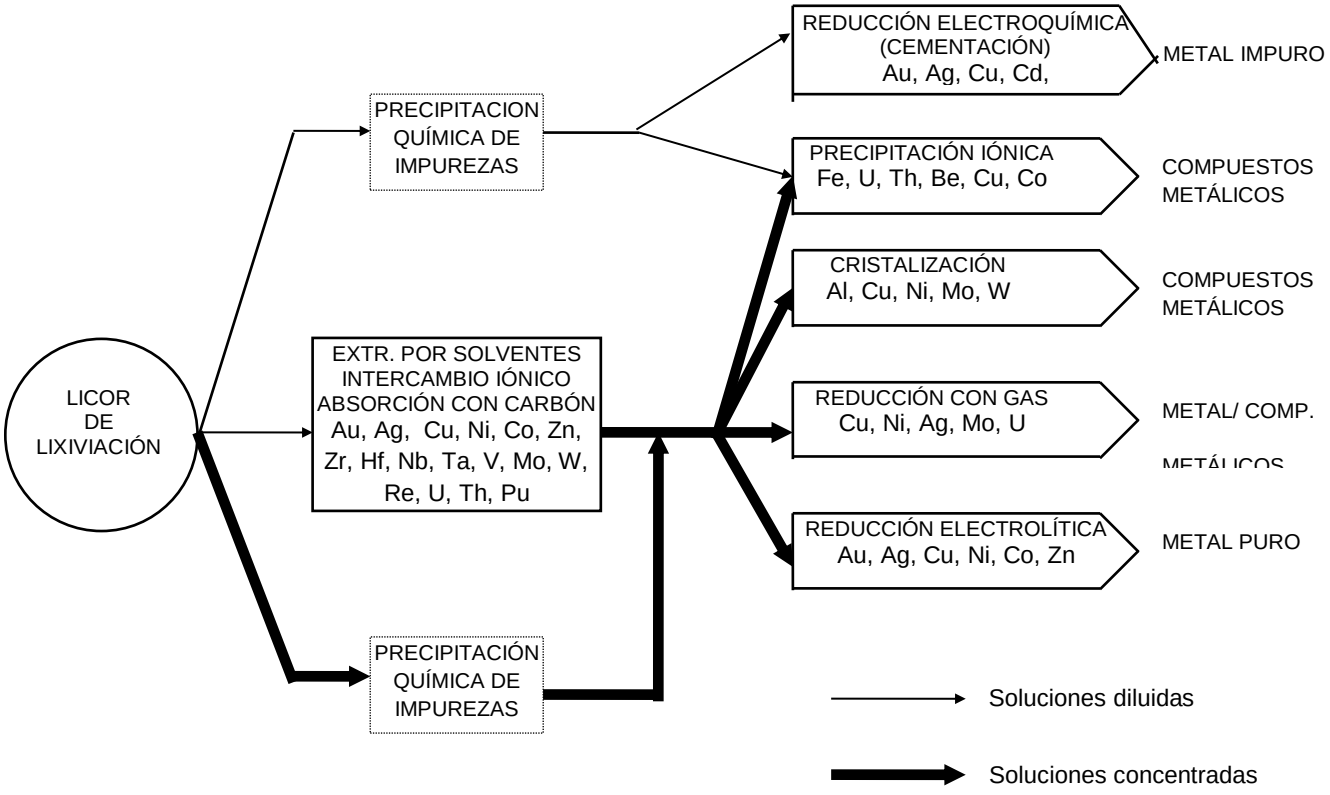


Figura 1.1. Métodos para tratar soluciones de lixiviación concentradas y diluidas.

La precipitación de metales o compuestos como etapa de purificación de soluciones, es decir como medio de eliminar de la solución algunas impurezas metálicas es también común en hidrometalurgia como ya se mencionó antes. Por ejemplo, industrialmente se practica la precipitación de cadmio por cementación desde electrolito de zinc previo a la electroobtención de zinc. En muchos casos el metal precipitado es recuperado como subproducto comercial.

2. TERMODINÁMICA DE MEDIOS ACUOSOS

Los dos parámetros fundamentales que definen la solubilidad o insolubilidad de los diversos compuestos metálicos en solución acuosa son el pH y el potencial de oxidación de la solución. El comportamiento termodinámico de un sistema acuoso está determinado por estos dos parámetros junto con la temperatura y las concentraciones o actividades de las especies disueltas. El pH de la solución, por supuesto, determina el carácter ácido-base del sistema y es el principal parámetro que controla la solubilidad de especies metálicas oxidadas o hidrolizadas. Un gran número de procesos hidrometalúrgicos dependen críticamente del control del pH para operar exitosamente. Para controlar el pH se puede agregar deliberadamente un ácido o una base durante la reacción, para consumir iones hidroxilo o iones hidrógeno producidos por la reacción, o en algunos casos se puede diseñar la química del sistema de modo que sea auto regulable.

El potencial de oxidación de un sistema acuoso determina primariamente la valencia o estado de oxidación de metales y ligandos, y esto a su vez determina en muchos casos si las especies son solubles o insolubles. Todos los metales, las aleaciones y la mayoría de los sulfuros metálicos deben ser oxidados para hacerse solubles. Por lo tanto, muchos de los procesos de lixiviación que se practican industrialmente requieren la adición de un agente oxidante. La Tabla 2.1 presenta una lista de agentes oxidantes ordenados de acuerdo a sus potenciales de reducción en medio ácido.

Por ejemplo, el sulfuro de zinc (esfalerita) se puede disolver como sulfato de zinc mediante oxígeno presente en el medio acuoso. En la reacción, el oxígeno es absorbido en la superficie del sólido resultando en la transferencia de electrones.

$$1/2O_2 + H_2O + 2é \rightarrow 2OH^-$$

Al mismo tiempo, el ion sulfuro en la red cristalina del sólido es oxidado primero a S^o y posteriormente a SO_4^{2-} según:

$$ZnS \rightarrow Zn^{2+} + S^o + 2è$$

$$S^o + 3/2O_2 + H_2O \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$$

La reacción global es: $ZnS + 2O_2\,(ac) \rightarrow ZnSO_4(ac)$

Esta reacción es lenta a temperatura ambiente pero es relativamente rápida a 200 °C y presión de 2000 kPa. Bajo ciertas condiciones de temperatura puede aislarse azufre

elemental. Esta reacción es la base de un proceso usado por COMINCO en Canadá para recuperar zinc.

Tabla 2.1. Agentes oxidantes y sus potenciales estándar de reducción en medio ácido

Agente	Reacción de semipila	Potencial (voltios)
Fe^{3+}	$Fe^{3+} + è = Fe^{2+}$	0.77
HNO_3	$NO_3^- + 4H^+ + 3è = NO + 2H_2O$	0.96
MnO_2 (pirolusita)	$MnO_2 + 4H^+ + 2è = Mn^{2+} + 2H_2O$	1.2
O_2	$O_2 + 4H^+ + 4è = 2H_2O$	1.23
$K_2Cr_2O_7$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6è = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1.33
Cl_2	$Cl_2 + 2è = 2Cl^-$	1.35
$NaClO_3$	$ClO_3^- + 6H^+ + 6è = Cl^- + 3H_2O$	1.45
$KMnO_4$	$MnO_4^- + 8H^+ + 5è = Mn^{2+} + 4H_2O$	1.49
H_2O_2	$H_2O_2 + 2H^+ + 2è = 2H_2O$	1.77
H_2SO_5	$SO_5^{2-} + 2H^+ + 2è = SO_4^{2-} + H_2O$	1.81
$K_2S_2O_8$	$S_2O_8^{2-} + 2è = 2SO_4^{2-}$	2
O_3	$O_3 + 2H^+ + 2è = O_2 + H_2O$	2.07

Para la mayor parte de los óxidos divalentes y otras especies oxidadas como silicatos, carbonatos y fosfatos, la disolución acuosa no requiere cambios en el estado de oxidación de ninguna de las especies y la lixiviación puede ser realizada con soluciones ácidas o básicas. Con óxidos de valencias superiores es a veces necesario tener condiciones reductoras para lograr la disolución. Por ejemplo, el dióxido de manganeso es insoluble en ácido sulfúrico diluido. Sin embargo, este óxido se disuelve rápidamente en presencia de un agente reductor como el ion ferroso de acuerdo a la siguiente reacción:

$$MnO_2 + 2Fe^{2+} + 4H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 2Fe^{3+} + 2H_2O$$

Basado en este principio, licores agotados del proceso de decapado que contienen Fe^{2+} y H_2SO_4 pueden utilizarse ventajosamente para tratar menas de manganeso de baja ley. Por otro lado, óxidos de valencia inferior a dos generalmente necesitan condiciones oxidantes

para su disolución. Este es el caso de la cuprita (Cu_2O) cuya reacción global de disolución en ambiente ácido oxidante es:

$$Cu_2O + 4H^+ + 1/2O_2 \rightarrow 2Cu^{2+} + 2H_2O$$

2.1. Equilibrio Químico - Relaciones de Estabilidad

La base de las relaciones de estabilidad es la ley de acción de masas, la cual proporciona una medida de la extensión en la cual un sistema es desplazado de una posición de equilibrio. El estado de un sistema puede ser expresado por el cociente de la reacción, es decir por el producto de las actividades de los productos de reacción elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos, dividido por el producto de las actividades de los reactivos elevadas a sus coeficientes estequiométricos. Consideremos la reacción general:

$$\nu_1 M_1 + \nu_2 M_2 \leftrightarrow \nu_3 M_3 + \nu_4 M_4 \qquad (2.1)$$

El cociente de la reacción, Q, está dado por:

$$Q = \frac{(M_3)^{\nu 3}(M_4)^{\nu 4}}{(M_1)^{\nu 1}(M_2)^{\nu 2}} \qquad (2.2)$$

donde

(M_i): son las actividades de las especies M_i

(ν_i): son los coeficientes estequiométricos

Para un sistema en equilibrio a una cierta temperatura, el cociente de la reacción toma un valor que es único para el sistema investigado a esa temperatura y que se denomina constante de equilibrio, K. Cualquier sistema que no esté en equilibrio cambiará espontáneamente hasta alcanzar este equilibrio con liberación de energía. La energía a ser considerada en este caso es el cambio de energía libre del sistema, ΔG, que a presión constante está definida por:

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S \qquad (2.3)$$

Donde:

ΔG es el cambio de energía libre, cal/mol

ΔH es el cambio de entalpía, cal/mol

ΔS es el cambio de entropía, cal/K mol

T es la temperatura en K.

Para una reacción química el cambio de energía libre del sistema es la diferencia en energía libre de los dos estados.

ΔG_r = Energía libre de productos - Energía libre de reactivos

Una vez alcanzado el equilibrio no habrá cambios adicionales en la energía libre del sistema y la energía libre de los productos igualará a la de los reactivos.

Para el caso de la reacción (2.1) considerada:

$$\Delta G_r = \nu_3\mu_3 + \nu_4\mu_4 - \nu_1\mu_1 - \nu_2\mu_2$$

$$\Delta G_r = (\Sigma\nu_i\mu_i)_{prod} - (\Sigma\nu_i\mu_i)_{react} \qquad (2.4)$$

donde los μ_i corresponden a los potenciales químicos de las especies M_i (o energía libre de formación por mol de M_i)

El valor del potencial químico de cada especie M_i se puede expresar por la ecuación

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln(M_i) \qquad (2.5)$$

donde

R = constante de los gases ideales (1.987 cal/grado K; 8.314 J/grado K)

μ_i^o = potencial químico estándar del compuesto considerado y corresponde a la energía libre de formación de un mol de compuesto a partir de sus elementos en estado estándar.

M_i = Actividad de las especie i

Es importante recordar que, por convención, el potencial químico de la configuración estable de un elemento en su estado estándar (**presión de 1 bar y temperatura T**) es igual a cero.

La energía libre estándar de la reacción (2.1) estará dada por:

$$\Delta G_r^o = \nu_3\,\mu_3^o + \nu_4\,\mu_4^o - \nu_1\,\mu_1^o - \nu_2\,\mu_2^o \qquad (2.6)$$

Si consideramos la ecuación (2.5) tenemos que la energía libre del sistema en cualquier condición puede ser calculada como:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^o + RT \ln Q \qquad (2.7)$$

Vemos entonces que la energía libre de la reacción consiste de dos términos: la energía libre estándar de la reacción y otro término que incluye el cociente de la reacción. Cuando el sistema está en equilibrio, no hay cambio en su composición, no existe fuerza motriz, ΔG_r = 0, y el cociente Q debe ser igual a la constante de equilibrio, por lo tanto se cumple que:

$$\Delta G_r^o = - RT \ln K \qquad (2.8)$$

A 25 ºC (temperatura de referencia) esta ecuación se puede expresar como:

$$\Delta G_r^o = - 1363.35 \log K \qquad (2.9)$$

con ΔG_r^o en cal/mol

De acuerdo a la convención de signos utilizada, una reacción es espontánea de izquierda a derecha cuando ΔG_r es negativo.

Las reacciones químicas de mayor interés en hidrometalurgia son aquellas que incluyen especies disueltas, por ejemplo consideremos la disolución ácida del óxido de hierro:

$$Fe_2O_3 + 6H^+ = 2Fe^{3+} + 3H_2O$$

La constante de equilibrio de esta reacción está dada por:

$$K = \frac{(Fe^{3+})^2 (H_2O)^3}{(Fe_2O_3)(H^+)^6}$$

Las actividades de Fe_2O_3 y H_2O pura son iguales a 1 de modo que:

$$K = \frac{(Fe^{3+})^2}{(H^+)^6}$$

La energía libre estándar de la reacción es:

$\Delta G_r^o = 2\mu^o_{Fe3+} + 3\mu^o_{H2O} - \mu^o_{Fe2O3} - 6\mu^o_{H+}$

$\Delta G_r^o = 2(-2.53) + 3(-56.69) - (-177.1) - 6(0) = 1.97$ kcal

Entonces

$$-1363.35 \log K = 1970 \text{ cal}$$

$$\log K = -1.44 = \log(Fe^{3+})^2 / (H^+)^6$$

rearreglando

$$\log(Fe^{3+}) = 0.5 \log K + 3\log(H^+)$$

Considerando que : $pH = -\log(H^+)$

Obtenemos: $\log(Fe^{3+}) = -0.72 - 3\,pH \qquad (2.10)$

Esta ecuación relaciona la actividad de los iones férricos con el pH de la solución a 25 ºC. Notemos que si (H^+) = 1M (pH = 0) la actividad de equilibrio de ion férrico (Fe^{3+}) = 0.194 M, mientras que si (H^+) = 0.1 M (pH = 1) la actividad del férrico (Fe^{3+}) = 1.9 $x10^{-4}$M. Es decir, la hematita necesita alta concentración de ácido para disolverse.

2.2 Equilibrio Electroquímico

Las reacciones electroquímicas involucran transferencia de electrones y pueden ser separadas en dos partes: una semirreacción de reducción y una semireacción de oxidación. Por convención los valores de los potenciales estándar tabulados en los textos corresponden a la semireacción de reducción. Por lo tanto, para evitar errores en los cálculos termodinámicos se recomienda escribir siempre todas las semirreacciones como reducción, es decir con las especies oxidadas y los electrones captados en el lado izquierdo. Consideremos una semirreacción general:

$$\nu_1 M_1 + \nu_2 M_2 + n\grave{e} = \nu_3 M_3 + \nu_4 M_4 \qquad (2.11)$$

Para esta semirreacción

$$\nu_3\mu_3^o + \nu_4\mu_4^o - \nu_1\mu_1^o - \nu_2\mu_2^o - n\mu_e^o = \Delta G_{sr}^o$$

Donde μ_e^o es el potencial químico estándar de los electrones, cuyo valor no se conoce.

La semirreacción general (2.11) puede ser combinada con la semirreacción del electrodo estándar de hidrógeno (SHE):

$$H^+(ac) + \grave{e} = 1/2\ H_2(g) \qquad \text{a 1 atm , T, } (H^+) = 1.0$$

$$1/2\mu_{H2}^o - \mu_{H+}^o - \mu_e^o = \Delta G_{SHE}^o \qquad (2.12)$$

Si a ΔG_{sr}^o le restamos el $n\Delta G_{SHE}^o$ obtenemos el ΔG_r^o de la reacción electroquímica global obtenida por combinación de ambas semirreacciones (o semipilas).

$$\nu_1 M_1 + \nu_2 M_2 + ½nH_2 = \nu_3 M_3 + \nu_4 M_4 + nH^+$$

La energía libre de esta reacción global sería entonces:

$$\nu_3\mu_3^o + \nu_4\mu_4^o + n\mu_{H+}^o - \nu_1\mu_1^o - \nu_2\mu_2^o - ½n\mu_{H2}^o = \Delta G_{sr}^o - \Delta G_{SHE}^o \qquad (2.13)$$

Notemos que al hacer esta suma los μ_e^o se cancelan, por lo tanto, el valor real de μ_e^o carece de importancia y puede tratarse como si fuera cero. Por convención ΔG_{SHE}^o se considera

igual a cero y puesto que μ_{H2}^o y μ_{H+}^o son también iguales a cero la energía libre de la reacción global queda dada por:

$$\nu_3\mu_3^o + \nu_4\mu_4^o - \nu_1\mu_1^o - \nu_2\mu_2^o = \Delta G_r^o = \Delta G_{sr}^o$$

Es decir cualquier semirreacción puede ser combinada con la reacción de la semipila estándar de hidrógeno y el cambio de energía libre ser atribuido completamente a la semirreacción sin necesidad de considerar μ_e^o.

Imaginemos una pila formada por un electrodo donde ocurre la semirreacción (2.11) y un electrodo estándar de hidrógeno. El potencial de equilibrio de esta celda galvánica, en circuito abierto, está determinado por la condición de equilibrio termodinámico:

$$\Delta G_r + nF(\Phi - \Phi_{SHE}) = 0.0 \qquad (2.14)$$

Donde

Φ_{SHE} = potencial de electrodo estándar de hidrógeno (Φ_{SHE} = 0.0 a T, por definición)

F = constante de Faraday (23 060 cal/ V. mol; 96 500 J/ V. mol)

$(\Phi - \Phi_{SHE}) = E_{celda} = E_h$ es la diferencia de potencial (o tensión en los terminales) de la celda formada por la semipila donde ocurre la reacción (2.11) y la semipila estándar de hidrógeno, cuando la celda está en circuito abierto y el sistema completo está en equilibrio electroquímico.

La ecuación (2.14) puede rearreglarse a la forma:

$$E_h = -\frac{\Delta G_r}{nF} \qquad (2.15)$$

Considerando la relación (2.7), ecuación (2.15) se puede expresar también como:

$$E_h = \frac{-\Delta G_r^{\,o} - RT\ln\left\{\dfrac{(M_3)^{\nu_3}(M_4)^{\nu_4}(H^+)^n}{(M_1)^{\nu_1}(M_2)^{\nu_2}(P_{H_2})^{n/2}}\right\}}{nF} = \frac{-\Delta G_r^{\,o} - RT\ln\left\{\dfrac{(M_3)^{\nu_3}(M_4)^{\nu_4}}{(M_1)^{\nu_1}(M_2)^{\nu_2}}\right\}}{nF}$$

Como $Q_r = Q_{sr} = Q$, podemos escribir:

$$E_h = E^o - RT\ln Q/\{nF\} \qquad \text{(Ecuación de Nerst)} \qquad (2.16)$$

con $$Q = \left\{\frac{(M_3)^{\nu_3}(M_4)^{\nu_4}}{(M_1)^{\nu_1}(M_2)^{\nu_2}}\right\}$$

y $E^o = - \Delta G_r^o/[nF]$ es el potencial estándar de la semireacción es decir su potencial de equilibrio si todas las sustancias que participan en la semirrreacción se encuentran en su estado estándar a la temperatura (T) del sistema.

A 25 °C ecuación (2.16) se puede escribir:

$$E_h = E^o - \frac{0.0591}{n} \log Q \qquad (2.17)$$

Notemos que si los dos electrodos de la celda galvánica considerada (formada por la semireacción de interés y la semipila estándar de hidrógeno) se conectaran y se dejaran fluir los electrones, se alcanzaría un estado de equilibrio en el cual la diferencia de potencial de la celda se hace cero ($E_{celda} = 0.0$) y Q_r se convierte en K_r, la constante de equilibrio de la reacción global. En este estado de equilibrio $E_{celda} \neq E_h$ puesto que la semipila de hidrógeno ya no estará en estado estándar y tendrá un valor de potencial de electrodo distinto de cero.

Para una reacción electroquímica cualquiera, los potenciales de electrodo de las dos semirreacciones que la componen se pueden combinar porque ambos están referidos al electrodo estándar de hidrógeno. El potencial asociado a la reacción electroquimica estará dado por:

$$E_r = E_{sr\ red} - E_{sr\ oxid}$$

El estado de equilibrio en este caso se alcanza cuando $E_r = 0$ y por lo tanto:

$$E_r^o = \frac{RT}{nF} \ln K \qquad (2.18)$$

A 25 °C: $E_r^o = \frac{0.0591}{n} \log K \qquad (2.19)$

Luego, la estabilidad de una reacción electroquímica puede establecerse mediante el v**alor de energía libre ΔG_r o por el potencial E_r**.

Efecto de la temperatura en ΔG_T^0 y la constante de equilibrio

A presión constante y si no hay cambios de estado de productos ni reactivos, la energía libre estándar de una reacción, $\Delta G_{r,T}^o$ a una temperatura cualquiera se puede calcular a partir la

energía libre estándar y la entropía de la reacción a la temperatura de referencia (298 K), y las capacidades calóricas de las especies que participan en la reacción, según:

$$\Delta G^{o}_{r,T} = \Delta G^{o}_{r,298} - (T - 298)\Delta S^{o}_{r,298} + \int_{298}^{T} \Delta C^{o}_{p} dT - T \int_{298}^{T} \Delta C^{o}_{p} d\ln T \qquad (2.20)$$

Con $\Delta C^{o}_{p} = (\sum C^{o}_{p,i})_{productos} - (\sum C^{o}_{p,i})_{reactivos}$, donde $C^{o}_{p,i}$ es la capacidad calórica a presión constante de la especie i en su estado estándar.

Para sólidos y gases generalmente se han medido los valores de las capacidades calóricas a distintas temperaturas y dispone de expresiones como:

$C^{o}_{p,i} = a - bT + cT^{2}$ o bien $C^{o}_{p,i} = a + bT + cT^{2} + dT^{-2}$

Para iones en soluciones acuosas no existen muchos valores experimentales de las capacidades calóricas a temperaturas distintas de la temperatura de referencia (298 K) pero se dispone de métodos para estimar las capacidades calóricas medias en un rango de temperaturas.

Notemos que la constante de equilibrio de la reacción a la temperatura T estará dada por:

$$\ln K_{T} = -\frac{\Delta G^{o}_{r,T}}{RT} \qquad (2.21)$$

2.3. Diagramas Potencial pH

Usando el concepto de caracterizar las semirreacciones por un potencial (una medida de su tendencia relativa a reaccionar) es posible construir diagramas de fase para definir regiones de estabilidad para un sistema dado. Estos diagramas Eh-pH, llamados también diagramas de Pourbaix en honor al francés Marcel Pourbaix que fue el primero en usar este tipo de gráfico para representar la termodinámica de sistemas acuosos, son muy útiles para los hidrometalurgistas. Estos diagramas permiten visualizar rápidamente las condiciones de estabilidad o inestabilidad termodinámica de los minerales en contacto con soluciones de una determinada composición, las propiedades de las soluciones en las que un metal o compuesto es inestable y debería descomponerse, los productos de la descomposición y las condiciones de precipitación de un compuesto desde la solución.

Generalmente estos diagramas se construyen a presión de una atmósfera y 25 ºC. En general, la presión tiene un efecto despreciable en la termodinámica de sistemas acuosos, aunque puede tener gran importancia desde el punto de vista cinético. La temperatura en cambio puede cambiar bastante los equilibrios y si se desea analizar un proceso que opera a una temperatura superior a 25 ºC es necesario construir diagramas para la temperatura de interés. Además del potencial y del pH, es común incorporar en los diagramas de Pourbaix la actividad de especies acuosas como una tercera variable usando la técnica de trazar líneas de contorno para varias actividades.

Una importante consideración en la aplicación práctica de los diagramas potencial pH es el hecho que estos diagramas de fase electroquímicos sólo predicen tendencias a que ocurran los fenómenos pero no predicen la velocidad con que estos fenómenos pueden ocurrir. De hecho es la cinética la que determina cuál, entre varias reacciones termodinámicamente favorables, será la reacción dominante en un sistema determinado. En la práctica, la velocidad de las reacciones pueden variar desde valores tan altos que la cinética es controlada por transferencia de masa a valores tan bajos que se requieren períodos geológicos para observar en forma directa el fenómeno.

Fases metaestables: La cinética extremadamente lenta de algunas reacciones conduce a que algunas fases existan por largos períodos fuera de su rango de estabilidad termodinámica o que fases sólidas no se formen en condiciones termodinámicamente favorables y lo hagan otras en su lugar (estas se denominan fases metaestables, ya que se forman fuera de su rango de estabilidad termodinámica). Cuando se produce esta situación es a veces útil desde el punto de vista práctico, construir diagramas de fases modificados que consideren las fases metaestables, si se conocen las propiedades termodinámicas de éstas. Sin embargo, debe tenerse presente que, a menos que se conozca a priori la presencia de una fase metaestable en un sistema cinético, no hay modo de predecir su presencia desde consideraciones puramente termodinámicas.

ESTABILIDAD DEL AGUA

Por definición los diagramas Eh-pH están limitados por la estabilidad del agua líquida.

La estabilidad de agua puede ser determinada por los potenciales a los cuales ocurre su oxidación y reducción, es decir, los potenciales de descomposición del agua. La descomposición comienza a ocurrir cuando la presión de oxígeno gaseoso en equilibrio con el agua excede la presión total del sistema o cuando la presión del gas hidrógeno en equilibrio con agua líquida excede la presión total del sistema.

Las semirreacciones que describen la región de estabilidad del agua líquida son:

a) $1/2\ O_2(g) + 2H^+(ac) + 2\ è\ =\ H_2O(l)$

b) $2H^+(ac) + 2è\ =\ H_2(g)$

Para la semirreacción a): $E_h = E^o - \frac{RT}{nF} \ln\left\{\frac{(H_2O)}{\left(H^+\right)^2 pO_2^{1/2}}\right\}$

A 25 ºC y pO_2 = 1 atm; $E_h = E^o - \frac{0.0591}{2} \log\left(\frac{1}{H^+}\right)^2$

$E_h\ =\ E^o - 0.0591pH$

Por lo tanto, el equilibrio entre agua y oxígeno a presión parcial de una atmósfera es una línea recta con una pendiente de - 0.0591.

Como $E^o = -\ \Delta G^o_a/(nF) = 1.23$ voltios; $E_h = 1.23 - 0.0591pH$

Para la semirreacción b): $E_h = E^o - \frac{RT}{nF} \ln\left\{\frac{pH_2}{\left(H^+\right)^2}\right\}$

a 25 ºC y pH_2 = 1 atm; $E_h = E^o - \frac{0.0591}{2} \log\left(\frac{1}{H^+}\right)^2$

En este caso $E^o = -\ \Delta G_b^o/(nF) = 0.0$; Luego: $E_h\ =\ 0.0 - 0.0591\ pH$

La Figura 2.2 muestra el diagrama E_h-pH para el agua a 25 ºC. Las líneas superior e inferior son para pO_2 = 1 atm y pH_2 = 1 atm respectivamente y muestran los límites de equilibrio para la existencia del agua en las condiciones de presión atmosférica.

Experimentalmente se observa que el agua puede existir por largos períodos de tiempo a valores de E_h mayores y menores que los indicados en el diagrama. Generalmente se

necesitan sobrepotenciales del orden de 0.5 volts para alcanzar velocidades de descomposición del agua que sean observables en el laboratorio.

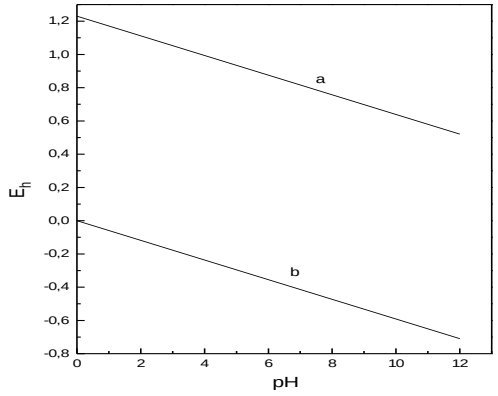


Figura 2.2. Diagrama de fases electroquímico para el agua a 25 ºC y 1 atm.

CONSTRUCCIÓN DE LOS DIAGRAMAS POTENCIAL-pH

En la construcción de estos diagramas de fase es necesario definir primero el sistema. Qué compuestos se van a considerar, la composición de la fase acuosa, si se trata de un sistema abierto o cerrado. El siguiente procedimiento puede ser muy útil

I. Escriba todos los compuestos y especies acuosas a ser consideradas junto con su potencial químico estándar.
II. Elimine las fases sólidas inestables.
III. Establezca reacciones (o semirreacciones) entre pares de diferentes especies sólidas y acuosas, para actividades específicas de las especies en fase acuosa (por ejemplo: 1, o 0.1 en escala molar (M)) y determine las líneas de equilibrio resultantes.
IV. Grafique las rectas correspondientes a las diferentes semirreacciones consideradas. La combinación de estas rectas define campos poligonales que corresponden a campos de predominancia de una especie sobre las demás.

Suposición de área de predominancia: El procedimiento descrito incluye la simplificación de suponer que en cada campo del diagrama todo el componente disuelto existe como la

especie predominante en esa área, es decir se desprecia la actividad (o concentración) de todas las demás especies presentes en la solución acuosa en esas condiciones. Los límites de áreas de predominancia entre especies acuosas son establecidos por puntos de actividad equivalente. La suposición de área de predominancia no es rigurosamente exacta, pero simplifica enormemente la construcción de los diagramas de equilibrio. Si no se aplica esta suposición, los límites de los campos de predominancia de las especies acuosas se hacen curvos.

Consideraciones prácticas

En la práctica, si se construye un diagrama E_h-pH en forma metódica, no es necesario considerar todas las reacciones posibles entre pares de especies, sino solamente aquellas entre especies con áreas de predominancia contiguas.
Para aclarar los principios generales y demostrar el procedimiento se presenta a continuación en detalle la construcción y uso del diagrama potencial-pH para el sistema Cu-H_2O, considerando actividades unitarias para las especies metálicas en solución (escala molar). Este diagrama es adecuado para analizar la lixiviación de óxidos simples como tenorita (CuO) y cuprita (Cu_2O) o de cobre nativo.

<u>Compuestos a considerar y reacciones posibles</u>

La Tabla 2.1 resume los compuestos considerados para este diagrama y los respectivos potenciales químicos estándar, mientras que en la Tabla 2.2 se muestran todas las reacciones posibles entre las especies consideradas. Las reacciones se agrupan de la siguiente manera:

i) Reacciones homogéneas (dos especies disueltas)
ii) Reacciones heterogéneas (dos especies sólidas)
iii) Reacciones heterogéneas (una especie sólida y otra disuelta)

En la Tabla 2.2 las reacciones se ordenan además en grupos, según el cambio en el número de oxidación (z) de las especies de cobre involucradas.

Tabla 2.1. Datos para el Diagrama Cu-H_2O

Compuesto	μ^o (cal/mol)	Compuesto	μ^o (cal/mol)
H_2O	-56 685	Cu^{2+}	15 530
H^+	0	Cu_2O	-35 350
OH^-	-37 594	CuO	-30 570
Cu	0	CuO_2^{2-}	-43 900
Cu^+	12 100	CuO_2H^-	-61 800

Tabla 2.2. Reacciones para el sistema Cu- H_2O

REACCIÓN	**ΔG^o_{298}, cal/mol**	**$E_{h,298}$, voltios**
i) Reacciones homogéneas (dos especies disueltas)		
z: +2 → +1		
1. $Cu^{2+} + e = Cu^+$	- 3 430	$E_1 = 0.15$
2. $HCuO_2^- + 3H^+ + e = Cu^+ + 2H_2O$	-39 474	$E_2 = 1.71-0.18pH$
3. $CuO_2^{2-} + 4H^+ + e = Cu^+ + 2H_2O$	-57 374	$E_3 = 2.49-0.24pH$
z: +2		
4. $Cu^{2+} + 2H_2O = HCuO_2^- + 3H^+$	36 048	$pH_4 = 8.8$
5. $Cu^{2+} + 2H_2O = CuO_2^{2-} + 4H^+$	53 948	$pH_5 = 9.9$
6. $HCuO_2^- + CuO_2^{2-} + H^+$	17 900	$pH_6 = 13.1$
ii) Reacciones entre dos especies sólidas		
z: +1 → 0		
7. $Cu_2O + 2H^+ + 2e = 2Cu^o + H_2O$	-21 339	$E_7 = 0.46-0.06pH$
z: +2 → 0		
8. $CuO + 2\ H^+ + 2e = Cu^o + H_2O$	-26 119	$E_8 = 0.57-0.06pH$
z: +2 → +1		
9. $2CuO + 2\ H^+ + 2e = Cu_2O + H_2O$	-30 899	$E_9 = 0.67-0.06pH$
iii) Reacciones entre una especie sólida y una disuelta		
z: +1		
10. $2Cu^+ + H_2O = Cu_2O + 2H^+$	- 2 861	$pH_{10} = - 1.05$
z: +2		
11. $Cu^{2+} + H_2O = CuO + 2H^+$	10 589	$pH_{11} = 3.9$

12. $CuO + H_2O = HCuO_2^- + H^+$	25 459	pH_{12} =18.7
13. $CuO + H_2O = CuO_2^{2-} + 2\ H^+$	43 358	pH_{13} =15.9
z: +1 → 0		
14. $Cu^+ + e = Cu^o$	-12 100	E_{14} =0.52
z: +2 → 0		
15. $Cu^{2+} + 2e = Cu^o$	-15 530	E_{15} =0.34
16. $HCuO_2^- + 3H^+ + 2e = Cu^o + 2H_2O$	-51 578	E_{16} =1.12-0.09pH
17. $CuO_2^{2-} + 4H^+ + 2e = Cu^o + 2H_2O$	-69 478	E_{17} =1.51-0.12pH
z: +2 → +1		
18. $2Cu^{2+} + H_2O + 2e = Cu_2O + 2H^+$	- 9 721	E_{18} =0.21+0.06pH
19. $2HCuO_2^- + 4H^+ + 2e = Cu_2O + 3H_2O$	-81 817	E_{19} =1.77-0.12pH
20. $2CuO_2^{2-} + 6H^+ + 2e = Cu_2O + 3H_2O$	-117 617	E_{20} =2.55-0.18pH
21. $CuO + 2H^+ + e = Cu^+ + H_2O$	-14 019	E_{21} =0.61-0.12pH

Graficando las diferentes líneas mostradas en la Tabla 2.2 se obtiene el diagrama E_h-pH mostrado en la Figura 2.3, que representa las áreas de predominancia para todas las especies consideradas.

Como se puede observar, este diagrama E_h-pH Cu-H_2O está formado por 8 rectas, es decir, no aparecen en él todas las 21 líneas incluidas en la Tabla 2.2. Un criterio simple para exclusión de líneas del diagrama es que no es apropiado considerar las reacciones de una especie en campos en los cuales la especie en cuestión no es la especie estable.

Por ejemplo, consideremos los equilibrios: $Cu^{2+}/HCuO_2^-$, pH_4 =8.8; Cu^{2+}/CuO_2^{2-}, pH_5 =9.9; y Cu^{2+}/CuO, pH_{11} =3.9. Puesto que el pH de equilibrio Cu^{2+}/CuO es 3.9 se pueden eliminar los otros dos equilibrios del diagrama ya que a pHs de 8.8 y 9.9 el ion Cu^{2+} no es la especie predominante (es el CuO). En el caso del Cu^+ se tiene que a 25 ºC este ion no es estable en soluciones acuosas, por lo tanto, pueden eliminarse del diagrama todos los equilibrios que incluyan el ion cuproso (1, 2, 3, 10,1 4 y 21). En efecto, si consideramos los equilibrios: Cu^{2+}/Cu^+, E_1 =0.15 voltios; Cu^+/Cu^o, E_{14} =0.52 voltios, y Cu^{2+}/Cu^o, E_{15} =0.34 voltios, vemos que hay un conflicto de equilibrios. El ion cuproso en solución tiende a transformarse en Cu^{2+} y Cu^o, según la siguiente reacción de dismutación:

$2Cu^{+} \rightarrow Cu^{o} + Cu^{2+}$

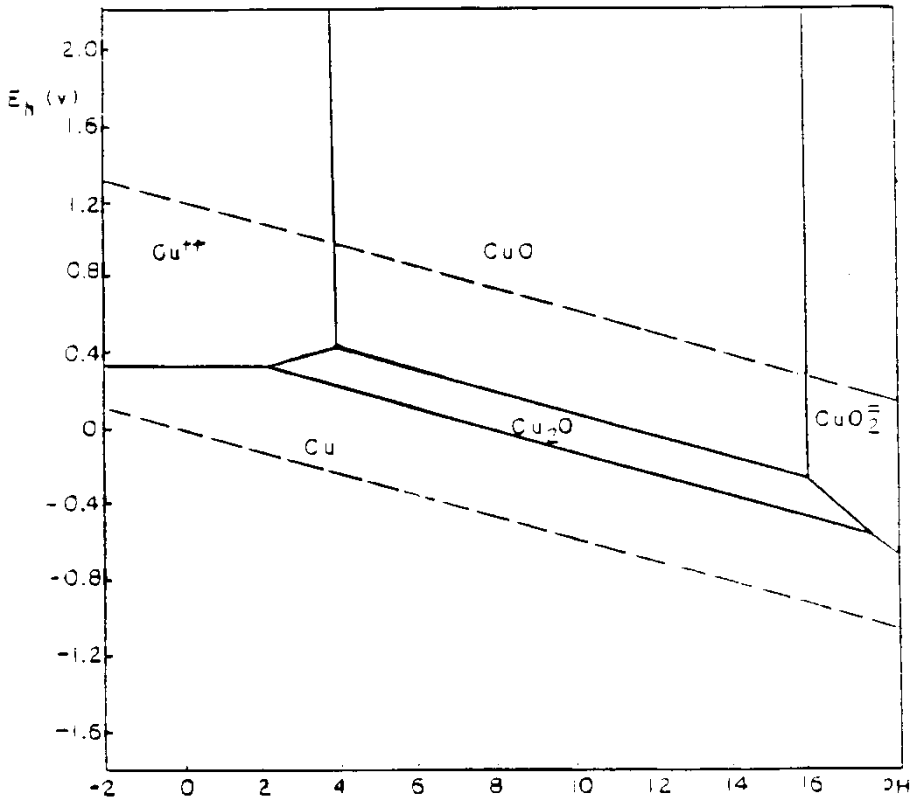


Figura 2.3. Diagrama Cu-H_2O a 25 °C y 1 atm. Actividades de los iones = 1(M).

CONCLUSIONES DEL DIAGRAMA

Si el diagrama se divide imaginariamente en cuatro cuadrantes (mediante una línea vertical a pH=7 y una línea horizontal a E_h=0), las condiciones que prevalecen en cada cuadrante son respectivamente: izquierdo superior, ácido oxidante; derecho superior, básico oxidante; derecho inferior, básico reductor; e izquierdo inferior, ácido reductor. De esta manera, el diagrama de la Figura 2.5 define las condiciones bajo las cuales las varias especies del cobre existen en medio acuoso.

1. El diagrama muestra que el cobre es un metal relativamente noble. Es estable en medio ácido oxidante (hasta potenciales de 0.34 V actividad de 1(M)). Esto explica que el cobre

pueda encontrarse en la naturaleza en estado nativo. Por otro lado, soluciones ácidas o fuertemente básicas conteniendo agentes oxidantes apropiados corroerán el cobre.

2. La disolución de los óxidos simples de cobre es termodinámicamente posible en el dominio ácido oxidante. La tenorita (CuO) sólo necesita condiciones de pH ácido, mientras que la cuprita necesita además la presencia de un agente oxidante (iones férricos, oxígeno, etc.) para disolverse completamente. Las reacciones globales de disolución son:

$$CuO + 2H^+ \rightarrow Cu^{2+} + H_2O$$

$$Cu_2O + 2H^+ + Ox \rightarrow 2Cu^{2+} + Red + H_2O$$

3. En forma inversa, los iones Cu^{2+} en solución necesitan de una cierta acidez libre para permanecer en solución, evitándose su precipitación a pH > 4 como óxido o hidróxido.

4. De la posición relativa de los equilibrios Cu^{2+}/Cu^o y H^+/H_2 se concluye que es posible reducir Cu^{2+} en solución a Cu^o mediante hidrógeno gaseoso, además el poder reductor de éste aumenta al aumentar el pH. La reacción de reducción es:

$$Cu^{2+} + H_2 \rightarrow Cu^o + 2H^+$$

5. La lixiviación ácida oxidante de Cu^o (cemento de cobre o cobre nativo) con O_2 gaseoso a 1 atm de presión es posible ya que la línea del equilibrio O_2/H_2O está muy por encima de la línea de oxidación del cobre. Es necesaria una cierta acidez de la solución para evitar la formación de otros productos de oxidación como CuO y $Cu(OH)_2$. La reacción a pH < 4 es:

$$Cu^o + 0.5O_2 + 2H^+ \rightarrow Cu^{2+} + H_2O$$

A pHs entre 4 y 16 se favorece termodinámicamente la formación de óxidos y en un medio fuertemente alcalino el cobre puede disolverse como CuO_2^{2-}.

6. La precipitación electrolítica de cobre se puede realizar aplicando al sistema un potencial inferior a 0.34 Voltios. De esta manera se produce la reducción del ion cúprico en el cátodo según:

$$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu^o \text{ (cátodo)}$$

Efecto de las Actividades de las Especies Disueltas en los Campos de Predominancia

Consideremos la semirreacción general

$$a"O" + cH^{+} + nè = b"R" + mH_2O \qquad (2.21)$$

Donde las especies "O" (oxidante) y "R" (reductor) son especies en solución. La ecuación de Nerst para esta semirreacción es:

$$E_h = E_o - \frac{0.0591}{n}\log\left\{\frac{(R)^b}{(O)^a(H^+)^c}\right\} = E_o - \frac{0.0591}{n}\log Q$$

De aquí vemos que dependiendo de los valores de los coeficientes estequiométricos a y b, el valor de Q puede variar al cambiar el valor asignado a las actividades de las especies disueltas O y R. Esto significa que el coeficiente lineal de la ecuación de Nerst puede variar y naturalmente la posición de la línea en el diagrama también variará. En vista de este hecho, es común representar en un mismo diagrama las regiones de predominancia para un conjunto de valores de las actividades de las especies disueltas como se ilustra en la Figura 2.4 para el sistema Fe-H_2O. Notemos que en la construcción de este diagrama no se aplicó la suposición de área de predominancia para las especies acuosas, por lo tanto, las líneas que representan los equilibrios $Fe^{3+}/Fe(OH)_3$ y $Fe^{2+}/Fe(OH)_2$ se hacen curvas en las proximidades del equilibrio Fe^{3+}/Fe^{2+}.

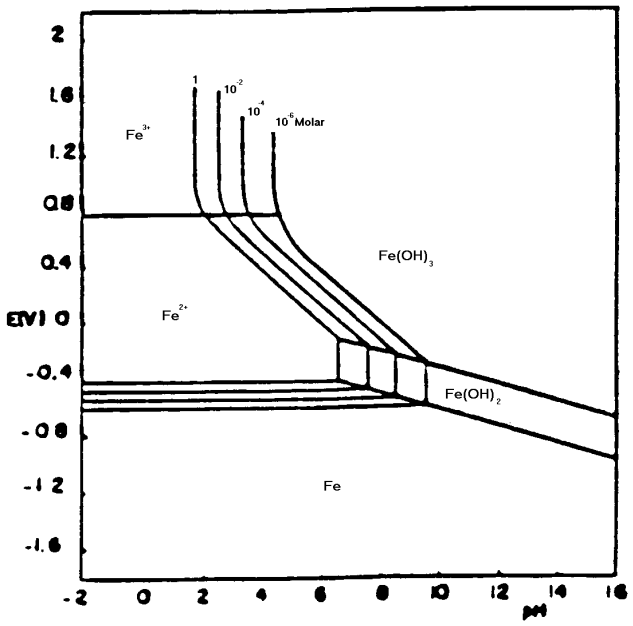


Figura 2.4. Diagrama E_h-pH para Fe-H_2O para varias actividades de especies disueltas.

Diagramas E_h-pH para minerales sulfurados de cobre

Los diagramas E_h-pH para los sistemas metal-agua son adecuados para analizar las condiciones necesarias para lixiviar metales u óxidos simples como ZnO, Al_2O_3, CuO, Cu_2O, etc. Cuando se desea visualizar las condiciones de estabilidad de minerales oxidados complejos o sulfuros simples y complejos es necesario considerar diagramas que incorporen mayor cantidad de elementos. Los diagramas de fases electroquímicos que incluyen azufre son muy interesantes para los hidrometalurgistas, debido a que los minerales sulfurados son la fuente principal de obtención de muchos de metales. Para el caso de minerales sulfurados simples se deben considerar los diagramas metal-azufre-agua, mientras que para el caso de minerales sulfurados complejos es necesario considerar diagramas que incluyan mayor cantidad de elementos. A medida que aumenta el número de elementos considerados en el diagrama aumentan también los grados de libertad del sistema, es decir el número de fases sólidas que pueden coexistir en equilibrio con las soluciones. La Figura 2.5 muestra un diagrama E_h-pH para el sistema S-H_2O a 25 °C. Se ha demostrado que las únicas especies en este sistema que son termodinámicamente estables a actividades apreciables son S^o, H_2S, HS^-, S^{2-}, SO_4^{2-} y HSO_4^-.

En esta figura 2.5 podemos observar las condiciones bajo las cuales las varias especies de azufre son termodinámicamente estables en soluciones acuosas. Por ejemplo, el ion sulfato es la especie estable en condiciones oxidantes en casi todo el rango de pH, excepto en soluciones fuertemente ácidas en que es estable el ion bisulfato (pH < 2). Bajo condiciones reductoras, predominan las especies H_2S, HS^- y S^{2-}, y el azufre elemental es estable solamente en condiciones levemente oxidantes a levemente reductoras a pH menor que aproximadamente 8.

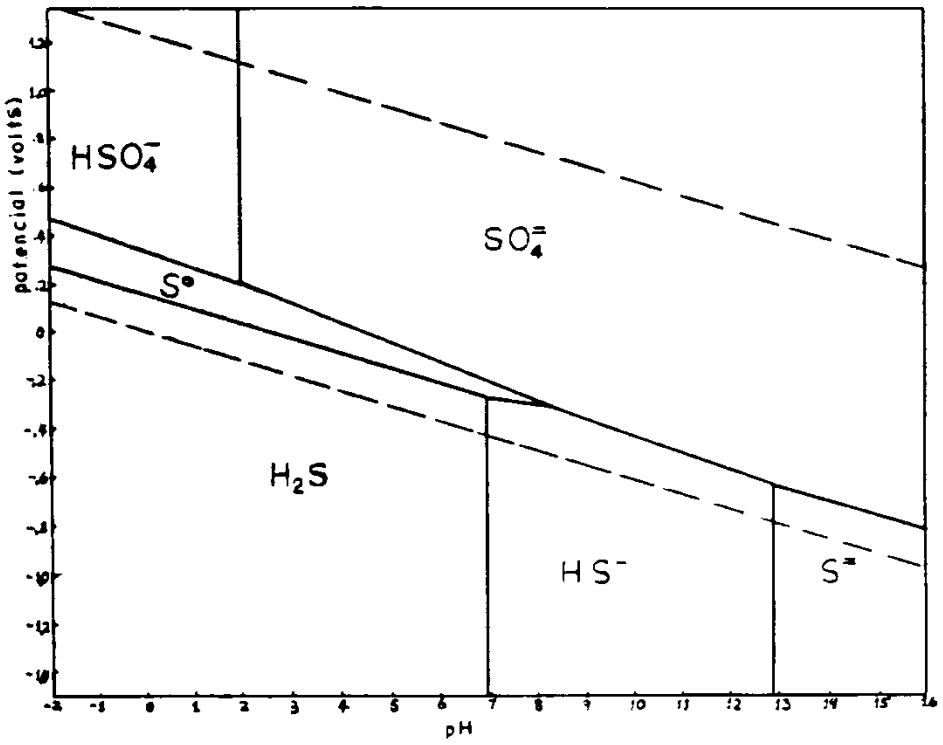


Figura 2.5. Diagrama E_h-pH del sistema S-H_2O, a 25 ºC, 1 atm, act. de S disuelto =0.1 (M).

La Figura 2.6 muestra el diagrama Cu-S-H_2O donde se presentan las zonas de estabilidad de los sulfuros simples de cobre: calcocina, Cu_2S y covelina, CuS, y además varios minerales oxidados: cuprita, Cu_2O; tenorita, CuO; antlerita, $CuSO_4.2Cu(OH)_2$; brochantita, $CuSO_4$.$3Cu(OH)_2$. Se puede observar del diagrama que los minerales oxidados de cobre, excepto cuprita, sólo necesitan condiciones de acidez para disolverse, mientras que los sulfuros simples y la cuprita necesitan condiciones ácidas-oxidantes.

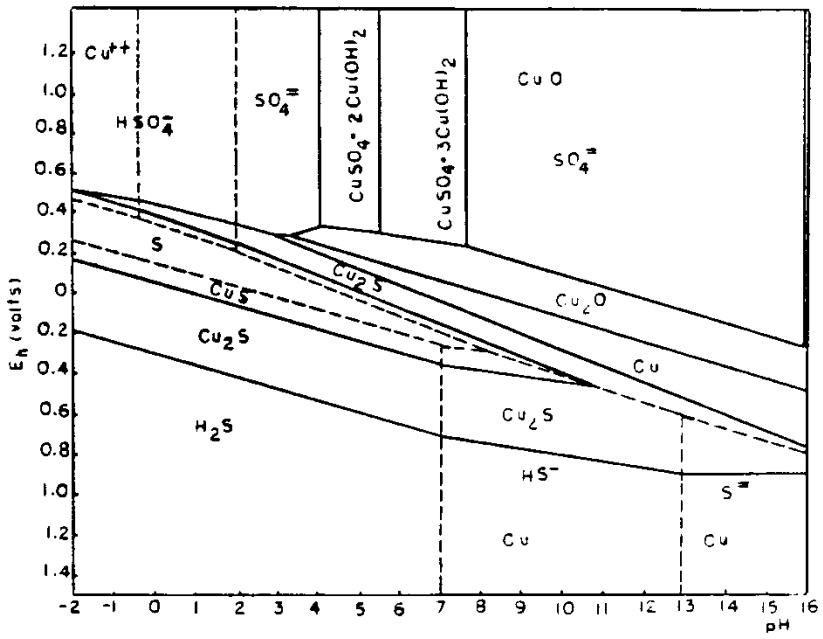


Figura 2.6. Diagrama E_h-pH para el sistema Cu-S-H_2O a 25^{o}C y presión de 1 atm. Actividad de especies disueltas 0.1 (M).

También se puede predecir que la calcocina, Cu_2S, no puede coexistir en equilibrio con azufre elemental (no tienen ninguna zona de estabilidad común). En efecto, la reacción:

$$Cu_2S + S^o = 2CuS$$

es termodinámicamente favorable, ΔG^o_{298} = - 4 500 cal/mol.

De acuerdo a lo indicado en este diagrama, la lixiviación de sulfuros de cobre en medio ácido oxidante debería producir Cu^{2+} en solución y HSO_4^- o SO_4^{2-}. Sin embargo, esto no es lo que generalmente ocurre en la práctica.

Consideremos como ejemplo la lixiviación de covelina con una solución ácida de sulfato férrico. De acuerdo al diagrama E_h-pH la reacción que debería ocurrir en este sistema de lixiviación es:

$$CuS + 8\ Fe^{3+} + 4\ H_2O \rightarrow Cu^{2+} + HSO_4^- + 7H^+ + 8\ Fe^{2+}$$

ΔG^o = - 67 712 cal/mol

Sin embargo, en la práctica la disolución de covelina en este medio produce azufre elemental y muy poco sulfato. La reacción principal que ocurre es:

$$CuS + 2\,Fe^{3+} \rightarrow Cu^{2+} + 2Fe^{2+} + S^o$$

$$\Delta G^o_{298} = -7\,770 \text{ cal}$$

Esta reacción tiene una cinética favorable sólo a alta temperatura. El azufre formado en esta segunda reacción es termodinámicamente inestable y debería oxidarse según:

$$S^o + 4H_2O + 6Fe^{3+} \rightarrow SO_4^{2-} + 8H^+ + 6Fe^{2+}$$

$$\Delta G^o_{298} = -57\,722 \text{ cal}$$

En la práctica, la velocidad de oxidación del S^o es muy lenta- posiblemente debido al carácter hidrofóbico del azufre elemental. Una vez formado el azufre goza de una extraordinaria estabilidad en un amplio rango de condiciones y hasta temperaturas aún superiores a su punto de fusión.

Similarmente, la oxidación de calcocina, Cu_2S, a iones cúpricos y bisulfato es muy favorable termodinámicamente:

$$Cu_2S + 4H_2O + 10Fe^{3+} \rightarrow 2Cu^{2+} + HSO_4^- + 7H^+ + 10Fe^{2+}$$

$$\Delta G^o_{298} = -79\,482 \text{ cal/mol}$$

En realidad la oxidación de Cu_2S en presencia de iones férricos, a 25 °C, ocurre principalmente de acuerdo a la reacción:

$$Cu_2S + 2Fe^{3+} = CuS + Cu^{2+} + 2Fe^{2+}$$

aún cuando esta reacción es menos favorable; $\Delta G^o_{298} = -11\,770$ cal/mol.

La Figura 2.7 muestra el diagrama E_h-pH del sistema Fe-S-H_2O. En este diagrama se puede apreciar que la pirita (FeS_2) es el sulfuro de hierro más estable y que el FeS se puede disolver en medio suficientemente ácido según la reacción:

$$FeS + 2H^+ = Fe^{2+} + H_2S$$

La Figura 2.8 muestra el diagrama potencial-pH para el sistema Cu-Fe-S-H_2O. A las zonas de equilibrio del diagrama Cu-S-H_2O se agregan las correspondientes al sistema Fe-S-H_2O y además las zonas de estabilidad de los minerales sulfurados dobles de cobre y hierro: calcopirita y bornita. Las especie digenita y cubanita no aparecen en este diagrama debido a que no se dispone de sus datos termodinámicos.

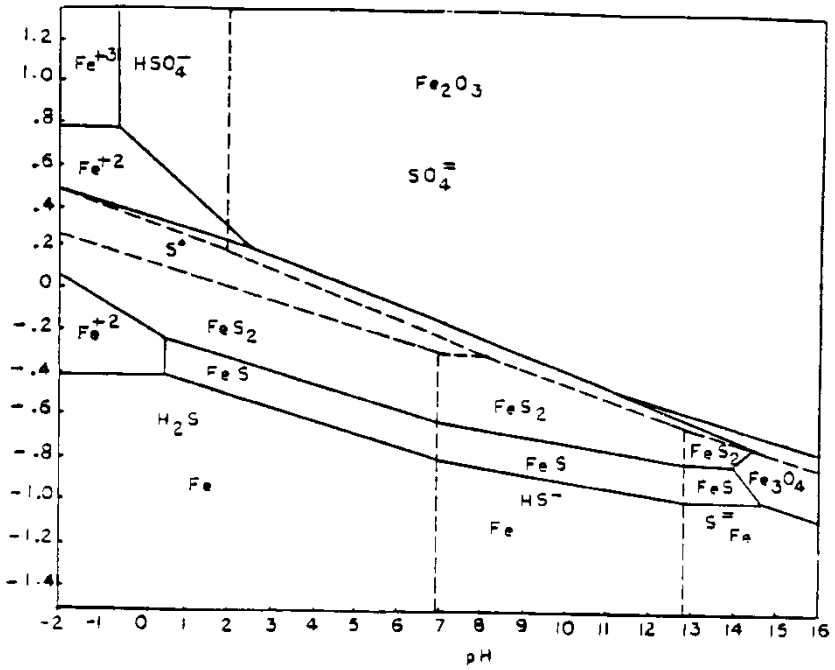


Figura 2.7. Diagrama E_h-pH para Fe-S-H_2O, a 25 ºC, 1 atm., act. especies disueltas 0.1(M)

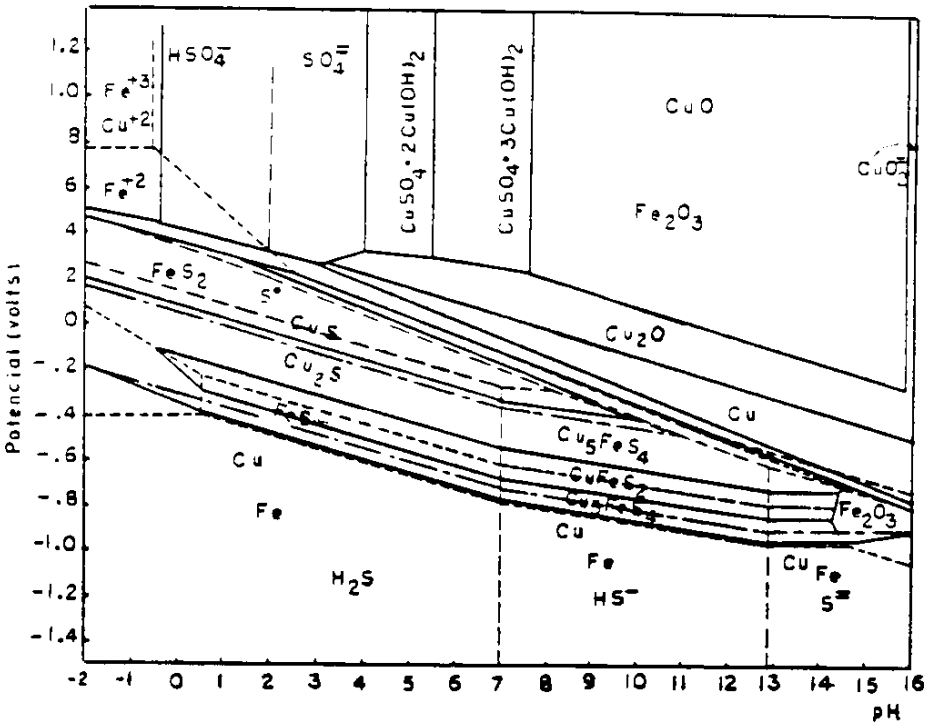


Figura 2.8. Diagrama E_h-pH para Cu-Fe-S-H_2O a 25 ºC, 1 atm., act. 0.1 (M)

Las áreas abiertas del diagrama 2.8 pueden contener hasta tres fases sólidas en equilibrio con la solución. Por ejemplo, a pH 2 y E_h 0.1 son termodinámicamente estables las fases sólidas S^o, FeS_2, y CuS. Cualquier otra fase sólida presente en estas condiciones debería tender a descomponerse y soluciones que contengan solutos en composiciones mayores a las de equilibrio deberían tender a precipitar estas fases. Tales procesos podrían cambiar el pH y el potencial hasta que se alcance un nuevo punto donde la composición de la solución esté en equilibrio o se forme una nueva fase.

La zona más interesante de este diagrama es la zona ácida oxidante donde operan la mayoría de los procesos de lixiviación de concentrados de cobre. La zona básica oxidante es de interés en el caso de la lixiviación amoniacal de concentrados. El principal efecto termodinámico del amoniaco en la lixiviación es prevenir la formación de óxidos y mantener el cobre en solución a la forma de un complejo estable.

La Figura 2.8 predice que la oxidación de calcopirita en la zona ácida producirá diferentes fases dependiendo de la magnitud del potencial de oxidación. Consideremos la oxidación de $CuFeS_2$ con iones Fe^{3+} a potenciales cada vez mayores. Las siguientes reacciones son termodinámicamente posibles:

- Transformación a bornita con formación de pirita:

$$5CuFeS_2 + 2H_2S + 4Fe^{3+} \rightarrow Cu_5FeS_4 + 4FeS_2 + 4H^+ + 4Fe^{2+} \quad (1)$$

- Transformación a covelina y pirita:

$$CuFeS_2 + H_2S + 2Fe^{3+} \rightarrow CuS + FeS_2 + 2H^+ + 2Fe^{2+} \quad (2)$$

- Transformación a calcocina (a potenciales sobre 0.4V)

$$2CuFeS_2 + 12H_2O + 18Fe^{3+} \rightarrow Cu_2S + 20Fe^{2+} + 3SO_4^{2-} + 24H^+ \quad (3)$$

- Finalmente disolución de cobre como Cu^{2+} en solución:

$$CuFeS_2 + 8H_2O + 16Fe^{3+} \rightarrow Cu^{2+} + 17Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+ \quad (4)$$

Las reacciones (1) y (2) requieren H_2S como reactivo. Evidentemente si no hay H_2S en el sistema, ya sea por suministro externo o por reacciones laterales de los minerales presentes, estas reacciones no ocurrirán. Sin embargo, aún en presencia de H_2S es muy improbable que estas reacciones ocurran ya que requieren la nucleación y crecimiento de la pirita lo cuál no ocurre con facilidad en las condiciones de lixiviación. Ningún estudio de laboratorio ha

observado la ocurrencia de estas dos reacciones. La reacción (3) tiene una cinética muy lenta para ser observable en condiciones de laboratorio; pero es importante desde el punto de vista geológico ya que explica la presencia de calcocina en minerales oxidados de cobre. También puede ser importante en la lixiviación en pilas donde la acción bacterial acelera las reacciones de lixiviación. La reacción (4) se observa comúnmente en estudios de lixiviación en laboratorio, especialmente a pHs altos como en la lixiviación amoniacal. En la lixiviación ácida oxidante es responsable por la oxidación parcial del azufre del mineral a sulfato que puede variar entre menos de 1% a 30% dependiendo de las condiciones y del oxidante usado.

El diagrama E_h-pH de la Figura 2.8 no permite predecir la reacción dominante que se observa en la lixiviación ácida oxidante de calcopirita y que puede ser descrita por la ecuación:

$$CuFeS_2 + 4Fe^{3+} \rightarrow Cu^{2+} + 5Fe^{2+} + 2S^o \qquad (5)$$

$$\Delta G^o_{298} = -\ 28\ 770\ \text{cal/mol}$$

Esta reacción ocurre porque tiene una velocidad de reacción mayor que la anterior y porque como ya se indicó antes, una vez formado el S° es extraordinariamente estable en soluciones ácidas.

2.4. Equilibrio de iones complejos

Cualquier especie en solución formada por una combinación de dos o más especies capaces de existir también en forma independiente en la solución se denomina complejo. Generalmente un complejo es un ion positivo o negativo pero puede ser también una molécula neutra. Los complejos simples normalmente consisten de un ion central, rodeado de cierto número de grupos neutros o aniónicos denominados ligandos. El número máximo de ligandos que pueden estar unidos al ion central se denomina número de coordinación. En forma rigurosa, las especies en solución no pueden considerarse totalmente libres ya que siempre hay un número de moléculas de solvente ligadas a ellas. La formación de complejos generalmente comprende el desplazamiento de moléculas de agua coordinadas por otros ligandos. El desplazamiento es frecuentemente acompañado por un cambio en el número de coordinación. Debido a que siempre hay un exceso de agua en las soluciones acuosas, y puesto que los métodos potenciométricos usuales para determinación de la composición de

las especies iónicas en solución no muestran cuántas moléculas de agua están ligadas a un ion dado, es convencional no incluir las moléculas de agua en las fórmulas de las especies en solución. Así por ejemplo, escribimos la fórmula del protón hidratado como H^+ y la fórmula del ion cúprico como Cu^{2+}.

La tendencia de los iones metálicos a formar complejos con aniones o especies neutras presentes en las soluciones acuosas tiene gran importancia en hidrometalurgia pues estabiliza los iones metálicos en solución y por lo tanto facilita la disolución de los minerales. Las operaciones hidrometalúrgicas en muchos casos ocurren en medios acuosos que contienen agentes complejantes. Los más comunes son SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-, CN^-, NH_3 y F^-.

Constantes de estabilidad

Si consideramos la formación de complejos entre un catión metálico M^{z+} y un ligando L^- por adición sucesiva de ligandos al catión podemos escribir los siguientes equilibrios:

$M^{z+} + L^- = ML^{(z-1)+}$ $\qquad K_1 = \dfrac{\left(ML^{(z-1)+}\right)}{\left(M^{z+}\right)\left(L^-\right)}$

$ML^{(z-1)+} + L^- = ML_2^{(z-2)+}$ $\qquad K_2 = \dfrac{\left(ML_2^{(z-2)+}\right)}{\left(ML^{(z-1)+}\right)\left(L^-\right)}$

$ML_{i-1}^{(z-i+1)+} + L^- = ML_i^{(z-i)+}$ $\qquad K_i = \dfrac{\left(ML_i^{(z-i)+}\right)}{\left(ML_{i-1}^{(z-i+1)+}\right)\left(L^-\right)}$

$ML_{n-1}^{(z-n+1)+} + L^- = ML_n^{(z-n)+}$ $\qquad K_n = \dfrac{\left(ML_n^{(z-n)+}\right)}{\left(ML_{n-1}^{(z-n+1)+}\right)\left(L^-\right)}$

donde los K_i son las constantes de formación por etapas y n es el número de coordinación.

Se pueden definir además constantes globales de formación, β_i que corresponden a la reacción global de formación:

$M^{z+} + iL^- = ML_i^{(z-i)+}$ $\qquad \beta_i = \dfrac{\left(ML_i^{(z-i)+}\right)}{\left(M^{z+}\right)\left(L^-\right)^i}$ $\qquad$ con $\beta_i = K_1 K_2 ... K_i$

Cálculo de la distribución de especies en equilibrio

Para determinar la actividad (o concentración) relativa de cada especie en solución es necesario resolver un conjunto de ecuaciones que relacionan las actividades o las concentraciones de todas las especies presentes. El procedimiento de cálculo implica tres etapas sucesivas:

1. Identificación de todas las especies presentes en la solución que deben ser tomadas en cuenta. Esta etapa requiere un conocimiento de la química del sistema para identificar asociaciones entre iones o formación de complejos. En esta etapa es posible eliminar algunas especies cuya actividad se sabe "a priori" que es despreciable por lo que su omisión del problema no afecta el resultado del cálculo.

2. Planteamiento de las ecuaciones que relacionan la actividad (o concentración) de las especies presentes en la solución. El número total de ecuaciones independientes planteadas debe coincidir con el número de especies cuya concentración se desconoce. En general se plantean los siguientes tipos de ecuaciones:

a. Expresiones de equilibrio (función de las actividades)

b1. Ecuaciones de balance de masa (función de las concentraciones)

b2. Ecuaciones de balance de hidrógeno

c. Ecuaciones de balance de cargas eléctricas (función de las concentraciones)

Nomenclatura: En el curso se representará la actividad y la concentración de una especie A como (A) y [A], respectivamente.

Para ilustrar los distintos tipo de ecuaciones consideremos como ejemplo una solución 1M en $CdCl_2$, 2 M en NaCl y acidificada con 0.01moles/l de HCl.

Especies en solución(9): Cd^{2+}, $CdCl^{+}$, $CdCl_2$, $CdCl_3^{-}$, $CdCl_4^{2-}$, Cl^{-}, H^{+}, OH^{-}, Na^{+}

a. El Cd^{2+} forma complejos con 1 a 4 iones cloruro. Si se desprecian las reacciones de hidrólisis del Cd^{2+}, las expresiones de equilibrio son:

$$K_1 = \frac{(CdCl^{-})}{(Cd^{2+})\ (Cl^{-})}$$

$$K_2 = \frac{(CdCl_2)}{(CdCl^{+})\ (Cl^{-})}$$

$$K_3 = \frac{(CdCl_3^-)}{(CdCl_2)\ (Cl^-)}$$

$$K_4 = \frac{(CdCl_4^{2-})}{(CdCl_3^-)\ (Cl^-)}$$

$$K_w = (H^+)\ (OH^-)$$

b. Se pueden establecer ecuaciones de balance para el Cd^{2+}, el Cl^- , el Na^+ y el H^+ (estas últimas 2 son triviales en este caso específico).

$$\left[Cd^{2+}\right] + \left[CdCl^+\right] + \left[CdCl_2\right] + \left[CdCl_3^-\right] + \left[CdCl_4^{2-}\right] = 1M$$

$$\left[Cl^-\right] + \left[CdCl^+\right] + 2\left[CdCl_2\right] + 3\left[CdCl_3^-\right] + 4\left[CdCl_4^{2-}\right] = 4.01M$$

$$\left[Na^+\right] = 2\ M$$

$\left[H^+\right] = 0.01M$ (Despreciando la contribución de H^+ de la disociación del agua que será muy pequeña puesto que es una solución ácida)

c. Ecuación de balance de cargas:

$$2\left[Cd^{2+}\right] + \left[CdCl^+\right] + \left[H^+\right] + \left[Na^+\right] = \left[CdCl_3^-\right] + 2\left[CdCl_4^{2-}\right] + \left[OH^-\right] + \left[Cl^-\right]$$

Esta última ecuación es dependiente de las anteriores pues el sistema está definido con las 9 ecuaciones anteriores.

Balance de H^+

Hacer un balance de masa de H^+ es más difícil que hacer un balance de otras especies debido a que el agua está presente en gran exceso en el sistema y debe encontrarse una forma de llevar la cuenta de cuánto H^+ proviene de la ionización del agua y cuánto de otras fuentes como la ionización de ácidos. Este balance se ilustrará para casos muy simples y se considerará que la actividad es igual la concentración de cada especie.

Caso A. Soluciones que contienen solamente un ácido o una base fuerte.

Ejemplo 1: Solución con C moles/L de HCl

El ácido clorhídrico se encuentra completamente disociado y la única fuente de OH^- es la disociación del agua, luego las reacciones a considerar son:

$HCl \Rightarrow H^+ + Cl^-$ (disociación total)

$H_2O = H^+ + OH^-$

Balance de H^+: $[H^+] = C + [OH^-]$

Este balance dice que los iones H^+ presentes en la solución, en el equilibrio, provienen de dos fuentes: la disociación total del ácido clorhídrico y la disociación del agua

Ejemplo 2. Solución con C moles/L de NaOH

Como no hay fuente externa de H^+, resulta más sencillo hacer un balance de OH^-. Las reacciones a considerar son:

$NaOH \Rightarrow Na^+ + OH^-$ (disociación total)

$H_2O = H^+ + OH^-$

Balance de OH^-: $[OH^-] = C + [H^+]$

En este caso los iones OH^- presentes en la solución provienen de la disociación total del hidróxido de sodio y de la disociación del agua.

Caso B. Soluciones que contienen una especie que sufre hidrólisis

Ejemplo 3: Solución que contiene Hg^{2+}. Este ion sufre hidrólisis en medio acuoso. Luego, las reacciones a considerar son:

$Hg^{2+} + H_2O = H^+ + HgOH^+$

$Hg^{2+} + 2H_2O = 2H^+ + Hg(OH)_2$

$H_2O = H^+ + OH^-$

Balance de H^+: $[H^+] = [OH^-] + [HgOH^+] + 2[Hg(OH)_2]$

En este caso los iones H^+ presentes en la solución provienen de tres fuentes: las dos reacciones de hidrólisis del Hg^{2+} y de la disociación del agua.

C. Soluciones que incluyen ácidos o bases débiles

Para obtener el balance de H^+ este caso es conveniente considerar la transferencia de protones entre especies en la solución, como se ilustra a continuación:

Ejemplo 4. Solución de NaCN

Consideramos que las especies H_2O y CN^- tienen un nivel cero de protones y las otras especies en solución se obtienen agregando o sustrayendo H^+ a estas especies. Así H^+ (abreviación de H_3O^+) se obtiene agregando un protón al agua y OH^- se obtienen sacando un protón al agua.

Igualando las especies con exceso y con defecto obtenemos el balance de H^*:
$[H^+] + [HCN] = [OH^-]$

Esta misma ecuación se puede obtener haciendo un balance de OH^-
Considerando las reacciones:

$H_2O + CN^- = HCN + OH^-$

$H_2O = H^+ + OH^-$

Balance de OH^-: $[OH^-] = [H^+] + [HCN]$

<u>Formación de clorocomplejos</u>

El aspecto más importante de la formación de complejos en hidrometalurgia es que la tendencia termodinámica de los minerales a descomponerse en soluciones acuosas aumenta debido a la formación de complejos. Para ilustrar este efecto revisaremos a continuación el efecto de la formación de clorocomplejos en algunos sistemas de lixiviación.

Por ejemplo, en la descomposición ácida de galena podemos escribir:

$PbS + 2H^+ \leftrightarrow Pb^{2+} + H_2S(g)$ (1)

$$K_1 = \frac{\left(Pb^{2+}\right)P_{H_2S}}{\left(H^+\right)^2}$$

$\log[Pb^{2+}] = \log K_1 - 2pH - \log P_{H2S} - \log\gamma_{Pb2+}$ (1a)

A pH = 0 y 1 atm de H_2S, el valor de $[Pb^{2+}]$ es muy bajo, del orden de 10^{-6}. Por otro lado, los iones plomo forman complejos con los iones cloruro según:

$$Pb^{2+} + 4Cl^- \leftrightarrow PbCl_4^{2-} \quad (2)$$

$$K_2 = \frac{\left(PbCl_4^-\right)}{\left(Pb^{2+}\right)\left(Cl^-\right)^4}$$

$$\log K_2 = \log\left(PbCl_4^{2-}\right) - \log\left(Pb^{2+}\right) - 4\log\left(Cl^-\right) \quad (2a)$$

Combinando ecuaciones (1) y (2) se obtiene:

$$PbS + 2H^+ + 4\,Cl^- \leftrightarrow PbCl_4^{2-} + H_2S(g) \quad (3)$$

$$K_3 = K_1 \cdot K_2 = \frac{\left(PbCl_4^{2-}\right)P_{H_2S}}{\left(H^+\right)^2\left(Cl^-\right)^4}$$

$$\log\left[PbCl_4^{2-}\right] = \log K_1 + \log K_2 - 2pH - \log P_{H_2S} + 4\log\left(Cl^-\right) - \log\gamma_{PbCl_4^{2-}} \quad (3a)$$

Despreciando el último término y usando los valores de 1.7 para log K_2 y 6.7 para 4 log(Cl^-). se obtiene un valor de 2.2 para $\log\left[PbCl_4^{2-}\right]$, lo cual representa un valor absurdamente elevado para la actividad del plomo en solución. Por supuesto, en esta situación se producirá la precipitación de cristales de $PbCl_2$ puesto la solución se sobresaturará, pero lo importante en este caso es que la formación de clorocomplejo y alta actividad de ion cloruro producirá la descomposición de la galena para dar una solución saturada en $PbCl_2$, mientras que en ausencia de iones cloruro, este equilibrio produciría solamente una solución con 10^{-6} moles por litro de Pb.

El impacto de la formación de clorocomplejos se puede apreciar también en condiciones de lixiviación oxidante. Por ejemplo, en la lixiviación de calcopirita con cloruro cúprico, la reacción final de lixiviación puede escribirse:

$$CuFeS_2 + 3Cu^{2+} + 8\,Cl^- \rightarrow 4CuCl_2^- + Fe^{2+} + 2S^o \quad (4)$$

Al equilibrio, la actividad del cobre en solución estará determinada por:

$$K = \frac{\left(CuCl_2^-\right)^4\left(Fe^{2+}\right)}{\left(Cu^{2+}\right)^3\left(Cl^-\right)^8}$$

$$\log\left[CuCl_2^-\right] = \frac{1}{4}\log K + \frac{3}{4}\log\left(Cu^{2+}\right) + 2\log\left(Cl^-\right) - \frac{1}{4}\log\left(Fe^{2+}\right) - \log\gamma_{CuCl_2^-} \quad (4a)$$

El valor calculado de K es aproximadamente +1.8. El objetivo de la lixiviación en este sistema normalmente es obtener una alta concentración de $CuCl_2^-$ y bajo Cu^{2+}, es decir todo el cobre en solución debería ser cuproso. Esto es termodinámicamente favorable sólo a altas actividades del ion cloruro; por ejemplo, bajo condiciones estándar (1M Cl^-) el equilibrio de ecuación (4a) ocurre a una razón de actividades $CuCl_2^-/Cu^{2+}$ de aproximadamente 2.8, pero la solución se satura en CuCl a una concentración de sólo 0.06M $CuCl_2^-$. A una actividad de Cl^- cercana a 50, CuCl es altamente soluble y el equilibrio de ecuación (4a) ocurre a una razón de actividades $CuCl_2^-/Cu^{2+}$ en el rango de 10^3 y 10^4. Por lo tanto, en principio la lixiviación podría llevarse a cabo hasta el punto de virtual desaparición de los iones cúpricos, en presencia de una gran cantidad de ión cloruro (normalmente agregando NaCl).

Efecto de la Formación de Iones Complejos en los Diagramas E_h-pH

El efecto de la formación de iones complejos en el equilibrio de un sistema de acuoso se puede apreciar en forma muy clara construyendo diagramas potencial-pH que incorporen el ligando correspondiente. La presencia de complejantes en el medio acuoso no sólo puede tener un efecto considerable en la posición de las líneas de equilibrio sino que, en algunos casos, puede producir la aparición de nuevos campos de solubilidad en zonas que en ausencia de complejantes serían de predominancia de especies sólidas. Numerosos procesos hidrometalúrgicos toman ventaja de este hecho para lograr la disolución de especies minerales.

Diagrama Au-CN-H_2O

Como ejemplo del efecto de complejantes en los diagramas E_h-pH consideremos en primer lugar el diagrama Au-CN^--H_2O mostrado en la Figura 2.9. Las concentraciones totales de cianuro (10^{-3} M) y oro (10^{-4} M) en solución seleccionadas para este diagrama corresponden a condiciones prácticas de cianuración.

El oro es un metal noble y es muy estable en soluciones acuosas comunes. Sin embargo, la adición de cianuro produce un área de predominancia relativamente grande para el complejo aurocianuro en todo el rango de pH. La presencia de esta región de estabilidad del complejo

$Au(CN)_2^-$ hace posible lixiviar menas de oro con soluciones conteniendo cianuro. Durante la cianuración el $Au(CN)_2^-$ es el único ion complejo estable de cianuro.

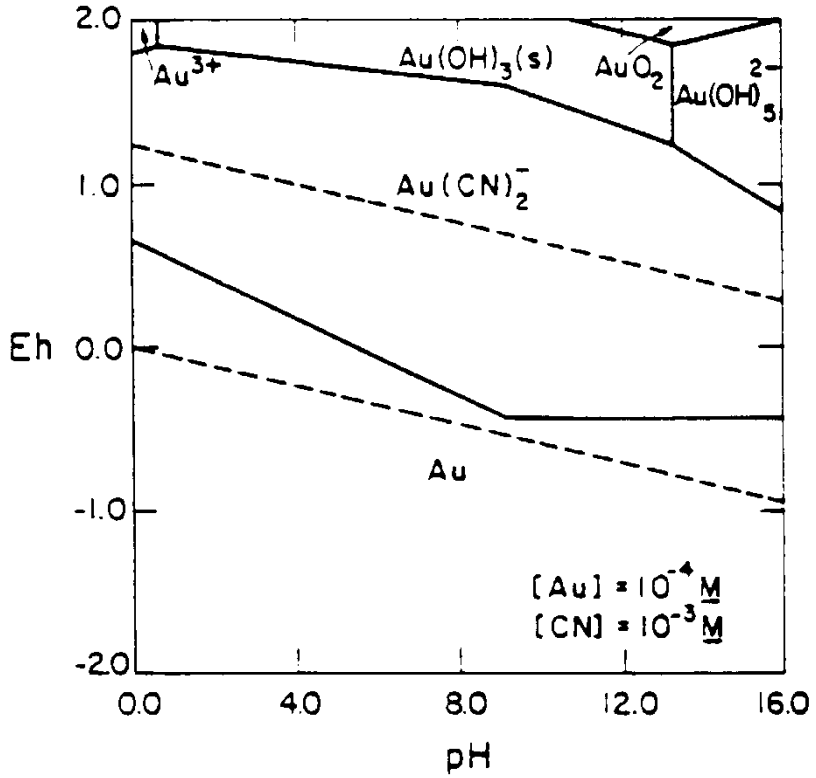


Figura 2.9 Diagrama E_h-pH para el sistema Au-CN- H_2O a 25 ºC . (Osseo-Assare et al).

Para ilustrar la construcción de este diagrama calcularemos en detalle la línea de equilibrio $Au/Au(CN)_2^-$ en este diagrama. Según las condiciones seleccionadas para el diagrama se deben cumplir los siguientes balances de masa:

$$[Ag^+] + [Ag(CN)_2^-] = 10^{-4} \text{ M}$$

$$[CN^-] + [HCN] + 2[Ag(CN)_2^-] = 10^{-3} \text{ M}$$

Para el cálculo se supondrá que las concentraciones de las especies en solución son iguales a sus actividades, es decir (A) = [A].

Consideremos el equilibrio Au/Au^+:

$$Au^+ + e = Au^o \qquad (1)$$

La ecuación de Nerst para esta semirreacción a 25 ºC es:

$$E_1 = 1.70 + 0.0591 \log(Au^+)$$

La reacción de formación del complejo estable es:

$$Au^+ + 2CN^- = Au(CN)_2^- \qquad (2)$$

cuya constante de estabilidad a 25 ºC vale:

$$K_2 = \frac{\left(Au(CN)_2^-\right)}{\left(Au^+\right)\left(CN^-\right)^2} = 10^{38.9}$$

La actividad de los iones Au^+ estará dada por:

$$\left(Au^+\right) = \frac{\left(Au\left(CN_2^-\right)\right)}{K_2\left(CN^-\right)^2}$$

Sustituyendo este valor en la ecuación de Nerst se tiene:

$$E_1^{'} = 1.70 + 0.0591 \ \log\left\{\frac{\left(Au(CN)_2^-\right)}{K_2\left(CN^-\right)^2}\right\}$$

Notemos que debido al alto valor de la constante K_2 la concentración (o actividad) del complejo $Au(CN)_2^{2-}$ será ≈ 10^{-4} M. El valor de (CN^-) está determinado por el equilibrio en la solución. Además de la reacción de formación del complejo es necesario considerar la reacción de hidrólisis del ion cianuro para formar ácido cianídrico o bien:

$$CN^- + H^+ = HCN \qquad (3)$$

$$\log K_3 = \log\frac{(HCN)}{\left(CN^-\right)} + pH = 9.4 \qquad (4)$$

Según ecuación (4), la concentración de iones cianuro en la solución dependerá del pH de ésta. A pH = 9.4 la concentración de ácido cianhídrico es igual a la concentración de ion

cianuro, es decir (HCN) = (CN^-). Podemos simplificar el cálculo si consideramos que a pH < 9.4 todo el cianuro libre (no ligado al oro) se encuentra como HCN y a pH > 9.4 todo el cianuro libre está como CN^- (especies predominantes). Considerando además que $(Au(CN)_2^-$ = 10^{-4}, tenemos:

Para pH < 9.4

$$(HCN) = 10^{-3} - 2x10^{-4} = 0.8x10^{-3}$$

y de la ecuación (3)

$$\log(HCN) - \log(CN^-) = 9.4 - pH$$

$$\log(CN^-) = -9.4 + pH + \log(0.8x10^{-3})$$

$$\log(CN^-) = pH - 12.497$$

Considerando E_1'

$$E_1' = 1.7 + 0.0591\log(Au(CN)_2^-) - 0.0591\log K_2 - 0.0591x2\log(CN^-)$$

$$E_1' = 1.7 + 0.0591\log(10^{-4}) - 0.0591x38.9 - 0.1182(pH - 12.497)$$

$$E_1' = 1.7 - 0.2364 - 2.2990 - 0.1182pH + 1.4771$$

$$E_1' = 0.6417 - 0.1182pH$$

Para pH > 9.4

$$(CN^-) = 0.8x10^{-3}$$

$$E_1' = 1.7 - 0.2364 - 2.299 - 0.1182\log(0.8x10^{-3})$$

$$E_1' = -0.4693$$

Diagrama Ag-CN- H_2O

La Figura 2.10 muestra el diagrama E_h-pH para el sistema Ag-CN- H_2O a 25^{O}C y para las mismas condiciones de concentración que el diagrama del oro visto anteriormente. Se puede apreciar que el comportamiento de la plata es similar al del oro, excepto por la aparición de una fase sólida cianurada, $AgCN_{(S)}$, a pH < 4. En las condiciones dadas el ion complejo de cianuro dominante es $Ag(CN)_2^-$ Los complejos superiores, $Ag(CN)_3^{2-}$ y $Ag(CN)_4^{3-}$ sólo pueden formarse a concentraciones de cianuro superiores.

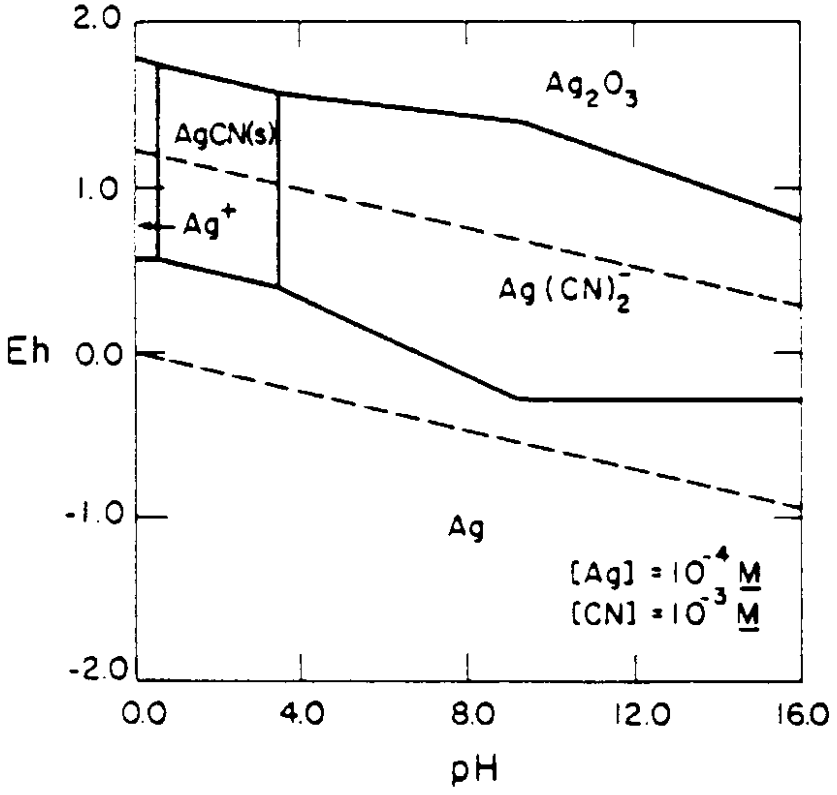


Figura. 2.10 Diagrama E_h-pH para el sistema Ag-CN- H_2O a 25°C.

Diagrama Cu-CN-H_2O

El diagrama E_h-pH para el sistema Cu-CN-H_2O se muestra en la Figura 2.11. El cobre se disuelve fácilmente en soluciones de cianuro formando principalmente el ion complejo

$Cu(CN)_3^{2-}$ Las especies $Cu(CN)_2^-$ y $Cu(CN)_4^{3-}$ se pueden formar en soluciones de pH bajo y a altas concentraciones de cianuro respectivamente.

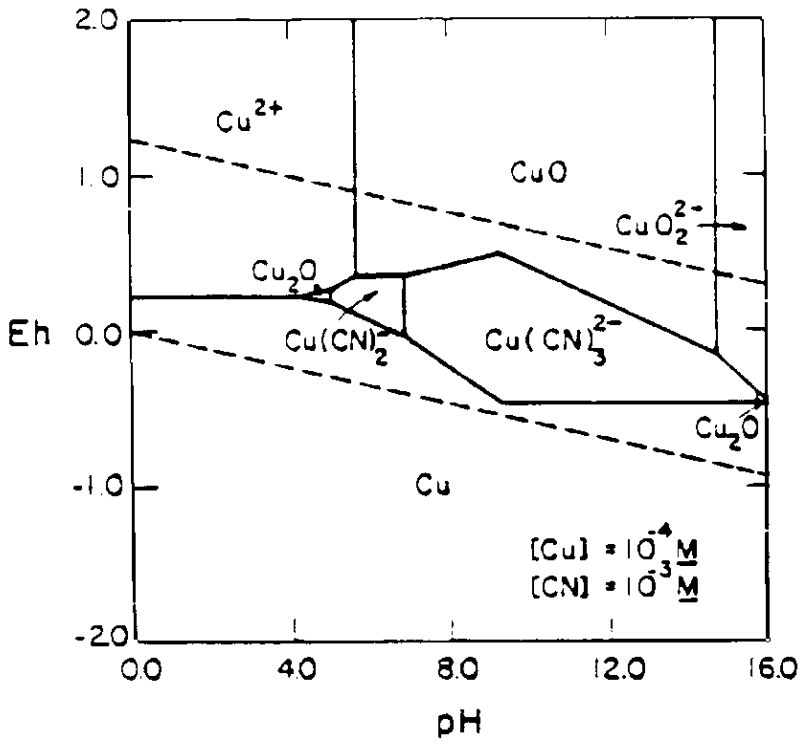


Figura 2.11. Diagrama E_h-pH para el sistema Cu-CN- H_2O a 25°C (Osseo-Assare et al.).

En la práctica industrial se utilizan soluciones cianuradas para lixiviar sulfuros de cobre en procesos tales como purificación de concentrados de molibdenita. En la cianuración de metales preciosos la presencia de minerales de cobre aumenta el consumo de cianuro y de oxígeno, por lo que son perjudiciales.

Diagrama Cu-NH_3-H_2O

Consideremos el diagrama E_h-pH del sistema Cu-NH_3-H_2O mostrado en la Figura 2.12. Este diagrama muestra la posibilidad termodinámica de disolver minerales de cobre en medio alcalino, en presencia de amoniaco, debido a la formación de complejos solubles en el rango de pH 8 a 11. Este diagrama explica el uso de soluciones amoniacales para lixiviar menas de

cobre oxidado con ganga básica y los procesos que se han desarrollado para lixiviar concentrados de cobre.

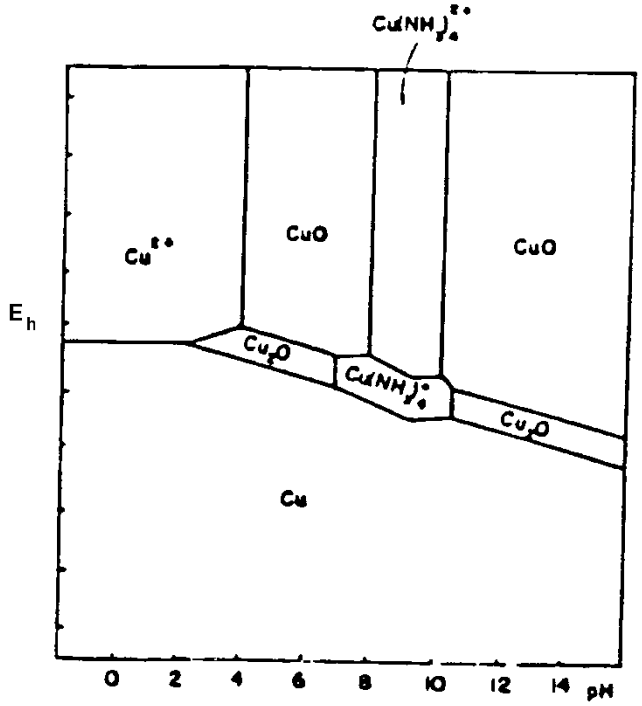


Figura 2.12. Diagrama E_h-pH para el sistema Cu-NH_3-H_2O a 25°C, actividades unitarias para las especies disueltas

2.5. Actividad y Relaciones de Concentración

En procesos unitarios hidrometalúrgicos como lixiviación de menas, purificación de soluciones y recuperación de metales se usan generalmente soluciones concentradas de electrolitos. Puesto que estas soluciones se comportan en forma altamente no ideal, es necesario considerar tanto las actividades como las concentraciones en el análisis de los resultados experimentales.

La actividad de una especie, a_i, está relacionada con la concentración por la relación:

a_i = concentración x coeficiente de actividad

El coeficiente de actividad puede tomar diferentes formas de acuerdo a la manera como se exprese la concentración de la solución para un sistema determinado. Para el caso de soluciones acuosas las unidades de concentración más usadas son molaridad (moles por litro de solución) y molalidad (moles por kilogramo de solvente). Consecuentemente, resulta más conveniente emplear actividades expresadas en términos de estas unidades de concentración y definir los correspondientes coeficientes de actividad del modo siguiente:

$$\gamma_i = \frac{a_{im}}{m} \qquad (2.22)$$

$$y_i = \frac{a_{ic}}{c} \qquad (2.23)$$

Donde m y c corresponden a la molalidad y molaridad de la solución respectivamente. El valor del coeficiente de actividad se hace igual a 1 cuando la concentración de la solución se acerca a 0.

La diferencia entre molaridad y molalidad de soluciones acuosas diluidas es pequeña comparada con la incerteza involucrada en la medición de constantes de equilibrio. Por lo tanto, coeficientes de actividad basados en cualquiera de estas escalas pueden intercambiarse sin apreciable error.

Debido a que los equilibrios involucran iones, las actividades de los iones individuales (o coeficientes de actividad de iones individuales) son las variables de mayor interés en el análisis termodinámico de soluciones acuosas. Aunque es posible predecir en forma teórica coeficientes de actividad para iones individuales en soluciones diluidas, experimentalmente no es posible medir en forma separada el coeficiente de actividad de una especie iónica individual puesto que ella estará siempre acompañada por un número equivalente de iones de carga opuesta. Las mediciones experimentales permiten obtener una combinación de coeficientes de actividad que corresponde al coeficiente de actividad de la sal pura. Es necesario entonces definir una actividad media, a±, y un coeficiente de actividad medio, $\gamma\pm$ o y±, que toma en cuenta los dos tipos de iones presentes en la solución.

Consideremos el caso general de un electrolito asimétrico, $M_{\nu+}A_{\nu-}$, que se disocia en $\nu+$ cationes y $\nu-$ aniones (dando un total de $\nu = \nu_+ + \nu_-$ iones en solución) según la ecuación:

$$M\nu_+A\nu_- \rightarrow \nu_+M^{z+} + \nu_-A^{z-}$$

Por la condición de electroneutralidad de la solución se cumple la relación:

$$\nu_+ \cdot z_+ + \nu_- \cdot z_- = 0$$

La actividad de la sal está dada por:

$$a_{sal} = a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-} \qquad (2.24)$$

donde a_+ y a_- se refieren a las actividades individuales de los cationes y aniones respectivamente.

Se define la actividad media del electrolito como:

$$a_\pm = \left(a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-}\right)^{1/\nu} = a_{sal}^{1/\nu} \qquad (2.25)$$

En el caso de los coeficientes de actividad, si consideramos la concentración en escala molal se tiene:

$$a_+ = m_+ \gamma_+ \qquad (2.26a)$$

$$a_- = m_- \gamma_- \qquad (2.26b)$$

Reemplazando estas relaciones en (2.24) se obtiene:

$$a_\pm = \left(m_+^{\nu_+} \gamma_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-} \gamma_-^{\nu_-}\right)^{1/\nu} \qquad (2.27)$$

Definiendo un coeficiente de actividad iónico medio, $\gamma_\pm$, y una molalidad iónica media, $m_\pm$, como los promedios geométricos:

$$\gamma_\pm = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu} \qquad (2.28a)$$

$$m_\pm = (m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-})^{1/\nu} \qquad (2.28b)$$

se tiene que:

$$\gamma_\pm = \frac{a_\pm}{m_\pm} \qquad (2.29)$$

Esta ecuación es aplicable a cualquier solución en la cual los iones se han agregado juntos como una sola sal o como una mezcla de sales. Si los iones en la solución provienen de una sola sal, entonces se cumple que $m_+ = \nu_+ m$ y $m_- = \nu_- m$, donde m es la molalidad de la sal agregada. Para soluciones de una sal pura se puede usar la ecuación:

$$\gamma_\pm = \frac{a_\pm}{m\left(\nu_+^{\nu_+}\nu_-^{\nu_-}\right)^{1/\nu}} \qquad (2.30)$$

En el caso que la concentración de la solución se exprese en molaridad, el mismo análisis visto permite definir el coeficiente de actividad medio $y_\pm$ y la molaridad media $c_\pm$. Como ya se dijo anteriormente, para soluciones diluidas, $\gamma_\pm$ e $y_\pm$ son intercambiables. Para soluciones concentradas la diferencia entre ambos coeficientes puede ser significativa. La siguiente relación permite pasar de una escala a la otra.

$$\ln\gamma_\pm = \ln y_\pm + \ln\left[\frac{d}{d_o} - \frac{cM_2}{1000 d_o}\right] \qquad (2.31)$$

donde d es la densidad de la solución, M_2 es el peso molecular del soluto, d_o es la densidad del solvente y c es la concentración molar del soluto.

PREDICCIÓN DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD

Teoría de Debye-Huckel

En 1923 Debye y Huckel presentaron una teoría simple del efecto de las interacciones iónicas en soluciones diluidas de electrolitos, la cual significó un espectacular avance en la comprensión de este tipo de soluciones. El postulado básico de la teoría es que los iones en solución se pueden considerar como cargas puntuales en un medio continuo con constante dieléctrica igual a la del solvente. Además, si se elige un ion cualquiera del conjunto como ion de referencia o ion central, el efecto promedio de todos los demás iones sobre este ion de referencia se puede obtener desde una distribución continua de carga o "atmósfera iónica" que rodea al ion central y que tiene una carga de igual magnitud pero de signo opuesto a la carga del ion central. La Figura 2.13 ilustra esquemáticamente el modelo de la solución usado por Debye-Huckel.

El análisis matemático de Debye-Huckel conduce a la siguiente expresión para el coeficiente de actividad en escala molal, ecuación conocida como Ley Límite de Debye-Huckel.

$$-\log\gamma_i = z_i^2 A\sqrt{\mu} \qquad (2.32)$$

donde z_i es la carga del ion, A es un coeficiente que depende de la temperatura y de la naturaleza del solvente, y μ es la fuerza iónica de la solución definida por:

$$\mu = 1/2\sum m_i z_i^2 \qquad (2.33)$$

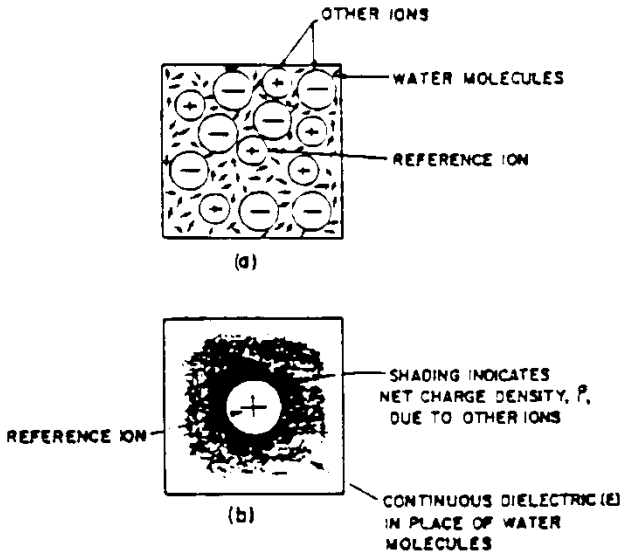


Figura 2.13. Comparación esquemática de a) el conjunto de iones y moléculas de solvente que constituyen una solución de electrolitos real y b) el modelo de Debye-Huckel en el cual un ion de referencia está rodeado por una densidad de carga neta ρ debida a los iones que lo rodean y un continuo con una constante dieléctrica ε, igual a la del solvente puro.

La fuerza iónica es una medida conveniente del número de portadores de carga (iones) en una solución y había sido propuesta por Lewis previo a la teoría de Debye-Huckel como una cantidad de importancia en el tratamiento de soluciones iónicas.

El valor de la constante A está dado por:

$$A = 1.825x10^{6}(\varepsilon T)^{-3/2} \qquad (2.34)$$

donde ε = constante dieléctrica del solvente

T = temperatura absoluta

La constante dieléctrica de una sustancia es la habilidad de esa sustancia de neutralizar un campo eléctrico aplicado. Esto puede lograse por orientación de las moléculas de modo que su extremo positivo apunte al polo positivo del campo eléctrico y viceversa. Esto implica que las sustancias polares tienen constantes eléctricas grandes. En el caso del agua a 25^{o}C ε = 78.54. Usando este valor se obtiene que A=0.5085.

Es importante destacar que en escala molar el valor que se obtiene para el coeficiente A de Debye-Huckel con el mismo valor ε anterior es de 0.5092.

Debido a que los coeficientes de actividad de iones individuales son experimentalmente inaccesibles no es posible chequear directamente la ecuación de Debye-Huckel. Sin embargo, es posible obtener una expresión análoga para el coeficiente medio de actividad. En efecto combinando los valores de γ_+ y γ_- dados por la ley límite de Debye-Huckel se obtiene la siguiente expresión para el coeficiente de actividad medio:

$$\log \gamma_{\pm} = -\left|z_{+} \cdot z_{-}\right| \; A\sqrt{\mu} \qquad (2.35)$$

Experimentalmente se ha encontrado que esta ley se cumple para soluciones muy diluidas de electrolitos (fuerzas iónicas menores a 0.001m). A pesar de su restringido rango de validez la ley límite tiene aplicaciones importantes ya que hace posible la determinación experimental de datos termodinámicos.

La simplificación de considerar al ion central como una carga puntual, usada en el desarrollo de la ley límite, tiene sentido sólo a concentraciones muy bajas. Si en vez de una carga puntual el ion se considera una especie con dimensión finita, el desarrollo matemático conduce a una nueva ecuación:

$$\log \gamma_{i} = -\frac{A\, z_i^2\, \sqrt{\mu}}{1 + B\, a^{o}\, \sqrt{\mu}} \qquad (2.36)$$

donde B es un coeficiente que depende de la temperatura y características del solvente (B = 0.328 para agua a 25 ºC), aº es un parámetro ajustable que caracteriza el tamaño del ion medido en Angstroms (10^{-8} m). La Tabla 2.3 presenta valores del parámetro aº para 130 iones en solución.

La ecuación (2.36) puede ser transformada para obtener un coeficiente medio de actividad obteniéndose la siguiente expresión:

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{A \left|Z_{+} Z_{-}\right| \sqrt{\mu}}{1 + B\ a\ \sqrt{\mu}} \qquad (2.37)$$

En ecuación (2.37) "a" es un parámetro ajustable medido en Aº, que caracteriza la distancia promedio de mayor aproximación de los iones. B es la misma constante de ecuación (2.36) y está relacionada con la constante dieléctrica del solvente y con la fuerza iónica por:

$$B = 50.3\ (\varepsilon T)^{1/2}$$

Para agua a 25 ºC, B = 0.328

Utilizando valores razonables para el parámetro "a" generalmente en el rango de 3 a 6 Aº, se ha encontrado que en muchos casos ecuación (2.37) ajusta bien a los datos experimentales hasta valores de m del orden de 0.02 - 0.2 m dependiendo del electrolito. Sin embargo, a altas concentraciones se producen desviaciones considerables.

Para ampliar el rango de aplicación de la ecuación de Debye-Hucke se han propuesto varias modificaciones semiempíricas agregando otros términos y parámetros ajustables.

TABLA 2.3 Valores del parámetro a^o de ecuación (2.36) para varios iones. Estimados por Kielland (J. Am. Chem. Soc. 59, 1937,pp.1675)

	Carga 1
9	H^+
8	$(C_6H_5)_2CHCOO^-$, $(C_3H_7)_4N^+$
7	$OC_6H_2(NO_3)_3^-$, $(C_3H_7)_3NH^+$, $CH_3OC_6H_4COO^-$
6	Li^+, $C_6H_5COO^-$, $C_6H_4OHCOO^-$, $C_6H_4ClCOO^-$, $C_6H_5CH_2COO^-$, $CH_2{=}CHCH_2COO^-$, $(CH_3)_2CCHCOO^-$, $(C_2H_5)_4N^+$, $(C_3H_7)_2NH_2^+$
5	$CHCl_2COO^-$, CCl_3COO^-, $(C_2H_5)_3NH^+$, $(C_3H_7)NH_3^-$
4	Na^+, $CdCl^+$, ClO_2^-, IO_3^-, HCO_3^-, $H_2PO_4^-$, HSO_3^-, $H_2AsO_4^-$, $Co(NH_3)_4(NO_2)_2^+$, CH_3COO^-, CH_2ClCOO^-, $(CH_3)_4N^+$, $(C_2H_5)_2NH_2^+$, $NH_2CH_2COO^-$, $^+NH_3CH_2COOH$, $(CH_3)_3NH^+$, $C_2H_5NH_3^+$
3	OH^-, F^-, CNS^-, CNO^-, HS^-, ClO_3^-, ClO_4^-, BrO_3^-, IO_4^-, MnO_4^-, K^+, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, NO_2^-, NO_3^-, Rb^+, Cs^+, NH_4^+, I^+, Ag^+, $HCOO^-$, H_2 (citrato)$^-$, $CH_3NH_3^+$, $(CH_3)_2NH_2^+$
	Carga 2
8	Mg^{++}, Be^{++}
7	$(CH_2)_5(COO)_2^-$, $(CH_2)_6(COO)_2^-$, (roja congo)$^-$
6	Ca^{++}, Cu^{++}, Zn^{++}, Sn^{++}, Mn^{++}, Fe^{++}, Ni^{++}, Co^{++} $C_6H_4(COO)_2^=$, $H_2C(CH_2COO)_2^=$, $(CH_2CH_2COO)_2^=$
5	Sr^{++}, Ba^{++}, Ra^{++}, Cd^{++}, Hg^{++}, $S^=$, $S_2O_4^=$, $WO_4^=$, Pb^{++}, $CO_3^=$, $SO_3^=$, MoO_4^-, $Co(NH_2)_5Cl^{++}$, $Fe(CN)_2NO^=$, $H_2C(COO)_2^=$ $(CH_2COO_2^=$, $(CHOHCOO)_2^=$, $(COO)_2^=$, H citrato$)^=$
4	Hg_2^{++}, $SO_4^=$, $S_2O_3^=$, $S_2O_8^=$, $SeO_4^=$, $CrO_4^=$, $HPO_4^=$, $S_2O_6^=$
	Carga 3
9	Al^{-3}, Fe^{-3}, Cr^{+3}, Sc^{+3}, Y^{+3}, La^{+3}, In^{-3}, Ce^{+3}, Pr^{+3}, Nd^{+3} Sm^{+3}
6	$Co(etilenodiámina)_3^{3+}$
5	$Citrato^{-3}$
4	PO_4^{-3}, $Fe(CN)_6^{-3}$, $Cr(NH_3)_6^{-3}$, $Co(NH_3)_6^{+3}$, $Co(NH_3)_5H_2O^{+3}$
	Carga 4
11	Th^{+4}, Zn^{+4}, Ce^{-4}, Sn^{+4}
6	$Co(S_2O_3)(CN)_5^{4-}$
5	$Fe(CN)_6^{-4}$
	Carga 5
9	$Cu(S_2O_3)_2(CN)_4^{-5}$

Guggenheim propuso una modificación de la ley de Debye-Huckel con la adición de un término que depende linealmente de la fuerza iónica. La expresión de Guggenheim es:

$$\log\ y_{\pm} = -\frac{A\ \left|z_{+}\cdot z_{-}\right|\ \sqrt{\mu}}{1+B\ a\ \sqrt{\mu}} - b\mu \qquad (2.38)$$

Utilizando un valor fijo de 3.0 para "a" se obtiene la siguiente ecuación de un parámetro:

$$\log\ y_{\pm} = -\frac{A\ \left|z_{+}\cdot z_{-}\right|\ \sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}} - b\mu \qquad (2.39)$$

Esta ecuación es más simple de usar que la ecuación de Debye-Huckel para interpolar y extrapolar valores experimentales de $y_{\pm}$.

Por examen de los valores de b de la ecuación (2.39) para varios electrolitos 1-1 y 1-2 Davies propuso la siguiente ecuación:

$$\log\ y_{\pm} = -A\ \left|z_{+}\cdot z_{-}\right| \left[\frac{\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}} - 0.2\mu\right] \qquad (2.40)$$

Para iones individuales esta ecuación se convierte en:

$$\log\ y_{i} = -A\ z_{i}^{2} \left[\frac{\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}} - 0.2\mu\right] \qquad (2.41)$$

Comparando datos experimentales para HCl, HNO_3, $NaClO_4$ y KCl, Butler (ver lista de referencias) concluyó que la ecuación de Davies da una estimación razonable de los coeficientes de actividad en soluciones diluidas. A una fuerza iónica de 0.1 M el error era menor de 3% y a una fuerza iónica de 0.5M el error era menor al 8%.

Ecuaciones (2.37) a (2.41) están expresadas en escala molar. Sin embargo, para efectos prácticos se pueden usar también para estimar coeficientes de actividad en escala molal ya que el error asociado con el uso de la escala de concentración inapropiada es muy pequeño en soluciones diluidas. En soluciones más concentradas el error asociado con las ecuaciones mencionadas es grande y tampoco se justifica corregir por el cambio de escala de concentración.

Existen varias otras expresiones para estimar coeficientes de actividad que se han propuesto con posterioridad a las discutidas. Uno de los métodos más usados es el desarrollado por Pitzer y colaboradores en la década de 1970 a 1980. Sin embargo, las ecuaciones resultantes incluyen gran cantidad de coeficientes que modelan las interacciones entre iones, especialmente para el caso de mezclas de electrolitos. Puesto que para la mayor parte de los sistemas de interés en hidrometalurgia no se conocen los valores de estos parámetros de interacción, la utilidad práctica de este método es limitada por lo que no se revisarán en este curso.

Coeficiente de Actividad de Moléculas Neutras

A concentraciones menores de 0.1 M, la actividad de las especies neutras en solución se puede considerar igual a su concentración con un error menor al 1% y en consecuencia el coeficiente de actividad tendrá un valor de 1.0. Para moléculas neutras a concentraciones menores a 0.5 M en soluciones de fuerzas iónicas de hasta 5 M es válida la siguiente ecuación:

$$\log y_O = k\,\mu \qquad (2.42)$$

donde k es un coeficiente experimental. El coeficiente de actividad de moléculas neutras generalmente es mayor que 1.0. El coeficiente k en ecuación (2.42) es del orden de 0.1 para moléculas pequeñas pero es mayor para moléculas orgánicas grandes como azúcares y proteínas. Unas pocas especies moleculares (por ejemplo HCN) tienen valores negativos de k y por lo tanto tienen coeficientes de actividad ligeramente menores que la unidad.

Actividad del Agua en Soluciones de Electrolitos

Recordemos que por definición para agua pura a presión total de 1 bar y temperatura T (estado estándar) la actividad es igual a 1.0. Para una solución acuosa $a_{H_2O} = \gamma_{H_2O}.X_{H_2O.}$ A presiones moderadas la actividad del agua en cualquier solución de electrolitos se puede obtener de:

$$a_{H_2O} = \frac{pH_2O}{pH_2O^*} \qquad (2.42)$$

donde p_{H_2O} es la presión parcial del agua sobre la solución y $p_{H_2O}^*$ es la presión de vapor del agua pura. Esto quiere decir que para conocer la actividad del agua a una temperatura dada basta con medir presiones de vapor.

Para soluciones diluidas de electrolitos se puede aplicar la siguiente ecuación:

$$a_{H_2O} = 1.0 - 0.017 \Sigma_j m_j \qquad (2.43)$$

donde m_j es la concentración molal de la especie iónica j en la solución.

Estimación de Actividades Iónicas desde Datos Experimentales

Como ya se indicó sólo los coeficientes de actividad medios, $\gamma\pm$, pueden ser determinados experimentalmente (mediante mediciones de potencial de pilas u otros métodos). Generalmente los datos se presentan como tablas o gráficos del coeficiente medio de actividad en función de la fuerza iónica de la solución. Sin embargo, desde datos experimentales pueden estimarse coeficiente de actividad para iones individuales usando algunas suposiciones para separar los coeficientes de actividad medios en las contribuciones de iones individuales. Todos los métodos que revisaremos aquí son válidos para soluciones diluidas.

1. La convención de Mac Innes

En este método los coeficientes de actividad de los iones K^+ y Cl^- en soluciones acuosas se suponen ambos iguales al coeficiente medio de actividad en una solución de KCl de la misma fuerza iónica.

$$\gamma_{K^+} = \gamma_{Cl^-} = \gamma \pm_{KCl} \qquad (2.44)$$

Esta convención permite obtener directamente coeficientes de actividad individuales para cationes en soluciones de cloruros y aniones en soluciones de K. Sin embargo, se pueden obtener en forma indirecta valores de coeficientes de actividad de cualquier catión en soluciones de cualquier anión por adecuada combinación de coeficientes medios.

2. La Convención del pH

Este es el método utilizado por el NBS para la asignación de valores estándar de pH a soluciones buffer seleccionadas. Por acuerdo internacional se adoptó la siguiente ecuación para el coeficiente de actividad del ion cloruro:

$$-\log\ \gamma_{Cl^-} = \frac{A\ \mu^{1/2}}{1+1.5\ \mu^{1/2}} \qquad (2.45)$$

donde A es la constante de Debye-Huckel y μ la fuerza iónica, ambas en escala molal. Los coeficientes de actividad derivados de ecuación 2.45 son casi idénticos al coeficiente medio del cloruro de potasio en sus soluciones hasta fuerzas iónicas de 0.1. Por lo tanto, en soluciones diluidas, la convención de Mac Innes y la convención del pH son equivalentes. Ambos métodos presentan un problema de consistencia interna ya que existen múltiples caminos para calcular el coeficiente de actividad de un ion y en soluciones concentradas los valores obtenidos por diferentes caminos difieren bastante entre sí.

3. Convención de Debye-Huckel

Los coeficientes de actividad de iones individuales y los coeficientes medios se relacionan entre sí de acuerdo a la teoría de Debye-Huckel como sigue:

$$\log\ \gamma_+ = |z_+ / z_-|\ \log\ \gamma_\pm \qquad (2.46)$$

$$\log\ \gamma_- = |z_- / z_+|\ \log\ \gamma_\pm \qquad (2.47)$$

De acuerdo a esto se encuentra que $\gamma_+ = \gamma_- = \gamma_\pm$ para todos los electrolitos 1:1 y $\gamma_+^{1/2} = \gamma_-^{2} = \gamma_\pm$ para electrolitos 2:1, como por ejemplo $CaCl_2$.

Constante de equilibrio aparente

Si consideramos la reacción química general:

$$\nu_1 M_1 + \nu_2 M_2 \leftrightarrow \nu_3 M_3 + \nu_4 M_4 \qquad (2.1)$$

Cuya constante de equilibrio se puede escribir como:

$$K = \frac{(M_3)^{\nu_3}(M_4)^{\nu_4}}{(M_1)^{\nu_1}(M_2)^{\nu_2}}$$

Esta constante de equilibrio se puede expresar como:

$$K = \frac{[M_3]^{\nu 3}[M_4]^{\nu 4}}{[M_1]^{\nu 1}[M_2]^{\nu 2}} \cdot \frac{\gamma_3{}^{\nu_3}\gamma_4{}^{\nu_4}}{\gamma_1{}^{\nu_1}\gamma_2{}^{\nu_2}}$$

Si consideramos $K_{app} = \frac{[M_3]^{\nu 3}[M_4]^{\nu 4}}{[M_1]^{\nu 1}[M_2]^{\nu 2}}$ y $K_\gamma = \frac{\gamma_3{}^{\nu_3}\gamma_4{}^{\nu_4}}{\gamma_1{}^{\nu_1}\gamma_2{}^{\nu_2}}$ tenemos que:

$K = K_{app} \cdot K_\gamma$

3. CINÉTICA DE SISTEMAS HIDROMETALÚRGICOS

Los conceptos básicos de termodinámica vistos en el capítulo anterior nos permiten predecir la dirección en que deberían ocurrir las diferentes reacciones, las concentraciones de equilibrio de reactivos y productos y el efecto de la temperatura y concentración en el equilibrio. Sin embargo, la termodinámica no permite predecir la velocidad con que ocurrirá una posible reacción, lo cual es de fundamental importancia en la formulación de un proceso hidrometalúrgico.

Las reacciones hidrometalúrgicas normalmente ocurren a temperaturas relativamente bajas y comprenden más de una fase. Por lo tanto, las reacciones son generalmente procesos lentos. El análisis detallado de la secuencia de la reacción y de su velocidad permite determinar el mecanismo de la reacción y provee datos cinéticos intrínsecos necesarios para el diseño del equipo adecuado para aplicaciones comerciales prácticas.

3.1 Clasificación de Reacciones

Es útil clasificar las reacciones de acuerdo al número y tipo de fases involucradas en el proceso. Las divisiones principales son: sistemas homogéneos y sistemas heterogéneos. Una reacción es homogénea si ocurre completamente dentro de una sola fase y si la reacción ocurre uniformemente a través de todo el volumen de la fase. En este caso, solamente es importante la cinética química debido a que los reactivos se distribuyen en forma homogénea a través de todo el sistema. Una reacción es heterogénea si comprende más de una fase y la reacción se produce en los límites entre dos fases (interfase). En este caso la velocidad de los procesos físicos puede jugar un papel muy importante en la determinación de la cinética global, por ejemplo, el transporte de reactivos a través de una de las fases hacia la interfase de reacción puede ser el proceso determinante de la velocidad.

3.1.1 Definición de Velocidad de Reacción

Para expresar la velocidad de una reacción es necesario seleccionar un componente cualquiera "i" de la reacción y definir la velocidad en términos de este componente. La

expresión cinética que describe al componente "i" está relacionada con la de los otros componentes y está basada preferentemente en propiedades intensivas que extensivas. La velocidad de cambio del componente "i" se puede expresar por ejemplo por, dn_i /dt, (moles del componente "i" reaccionado por unidad de tiempo) o mediante otras unidades equivalentes. La forma de la ecuación cinética depende de si la reacción es homogénea o heterogénea. Para una reacción homogénea la reacción ocurre uniformemente a través de todo el sistema. La expresión cinética es definida como moles del componente "i" generado o consumido por unidad de volumen V, por unidad de tiempo,

$$r_i = \frac{1}{V}\frac{dn_i}{dt} \qquad (3.1)$$

Para una reacción heterogénea, donde la reacción está ocurriendo solamente en la interfase, la velocidad se expresa comúnmente como moles del componente "i" generados o consumidos por unidad de área de la interfase, S, por unidad de tiempo,

$$r_i = \frac{1}{S}\frac{dn_i}{dt} \qquad (3.2)$$

Si el componente "i" es un producto de la reacción, la velocidad, r_i será positiva y si es un reactivo, r_i será negativa.

La relación entre las expresiones cinéticas para todos los componentes de la reacción puede ser determinada de la ecuación estequiométrica:

$$\nu_A A + \nu_B B + ... \rightarrow \nu_C C + \nu_D D.....$$

Esta ecuación se puede expresar en forma general como:

$$\Sigma \nu_i' M_i = 0 \qquad (3.3)$$

Donde:

M_i es la fórmula química de un componente i cualquiera.

ν_i' es el número estequiométrico para el componente i. El número estequiométrico es numéricamente igual al coeficiente estequiométrico, ν_i, pero incluye un signo; es positivo para los productos de la reacción y negativo para los reactivos.

La relación entre las expresiones cinéticas es como sigue:

$$\frac{r_A}{\nu_A} = \frac{r_B}{\nu_B} = -\frac{r_C}{\nu_C} = -\frac{r_D}{\nu_D} \equiv \frac{r_i}{\nu_i} \qquad (3.4)$$

La razón r_i/ν_i' se denomina "velocidad racional".

3.2 Cinética Homogénea

En reacciones homogéneas todas las especies que participan se encuentran en una sola fase. La fase puede ser gaseosa o líquida. Aunque hay varias maneras de definir la velocidad de reacción, para sistemas homogéneos se usa casi exclusivamente la definición basada en una unidad de volumen de fluido. Así la velocidad de reacción de un producto es definida como:

$$r_D = \frac{1}{V}\frac{dn_D}{dt} = \frac{(\text{moles de producto producido})}{(\text{unidad de volumen})(\text{unidad de tiempo})} \qquad (3.5)$$

$$r_D = \frac{dC_D}{dt} = \frac{(\text{incremento de concentración de D})}{(\text{unidad de tiempo})} \qquad (3.6)$$

Donde C_D es la concentración de D en el sistema. La velocidad de reacción de un reactivo A consumido es definida por:

$$r_A = -\frac{1}{V}\frac{dn_A}{dt} = -\frac{dC_A}{dt} \qquad (3.7)$$

En general la velocidad a la cual procede una reacción química homogénea depende de a) la naturaleza de los reactivos, b) su concentración, c) la temperatura, y d) la presencia de catalizadores.

3.2.1 Ley de Acción de Masas y Ley de Velocidad

La ley de acción de masas dice que la velocidad de una reacción química es directamente proporcional a la masa activa de las especie reactivas. El término masa activa es descrito como dependiente del número de especies reactivas por unidad de volumen, por ejemplo concentración. En armonía con la ley de acción de masas, la velocidad de reacción depende de las concentraciones de los reactivos.

Consideremos, por ejemplo, una reacción descrita por la ecuación estequiométrica:

$$\nu_A \cdot A + \nu_B \cdot B \rightarrow \nu_C \cdot C + \nu_D \cdot D$$

Si la reacción química es irreversible, la velocidad se puede describir por la ecuación cinética siguiente:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k\left(C_A\right)^{n_A}\left(C_B\right)^{n_B} \qquad (3.8)$$

Donde:

k = constante de velocidad específica

n_A , n_B = orden de la reacción con respecto a A y B respectivamente.

Nótese que los órdenes de la reacción, n_A y n_B, no están necesariamente relacionados a los coeficientes estequiométricos, ν_A y ν_B.

Aquellas reacciones en las cuales la ecuación de velocidad es una ecuación estequiométrica, es decir, el orden de la reacción es igual al coeficiente estequiométrico se denominan reacciones elementales. Una reacción elemental es una reacción de una sola etapa que va directamente de reactivos a productos sin formar ningún producto intermedio. Cuando no hay correspondencia entre estequiometría y velocidad estamos frente a una reacción no elemental. Un ejemplo clásico de reacción no elemental es la reacción entre hidrógeno y bromo:

$$H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$$

la cual tiene una expresión de velocidad experimental dada por:

$$r_{HBr} = \frac{k_1\left[H_2\right]\left[Br_2\right]^{1/2}}{k_2 + \left[HBr\right]/\left[Br_2\right]}$$

donde los paréntesis cuadrados representan concentraciones.

Las reacciones no elementales se explican suponiendo que lo que se representa por una sola reacción es en realidad el efecto total de una secuencia de reacciones elementales. Del análisis de los datos cinéticos experimentales, el mecanismo propuesto para la reacción de H_2 y Br_2 es:

$$Br_2 \leftrightarrow 2Br\cdot$$

$$Br\cdot + H_2 \leftrightarrow HBr + H\cdot$$

$$H\cdot + Br\cdot \leftrightarrow HBr + Br\cdot$$

donde H· y Br· son radicales libres de hidrógeno y bromo.

Clasificación Alternativa de Reacciones

Las reacciones químicas también pueden dividirse en simples y complejas. Una reacción simple es aquella que comprende una estequiometría única y una ecuación cinética única, tal como:

$$A + B \rightarrow C + D \qquad (3.9)$$

Las reacciones complejas son cualquier combinación de dos o más reacciones simples, por ejemplo:

Series o consecutivas $A \rightarrow B \rightarrow C$ (3.10)

Opuestas o reversibles $A \leftrightarrow C$ (3.11)

Reacciones paralelas $A \rightarrow B$ y $A \rightarrow C$ (3.12)

3.2.2 Efecto de la Temperatura en la Velocidad de Reacción

Arrhenius, basado en argumentos termodinámicos, desarrolló una ecuación para la variación de la velocidad de una reacción con la temperatura. El mostró que la constante cinética aumenta de manera exponencial con la temperatura:

$$k = A \exp(-E_a/RT) \qquad (3.13)$$

Donde:

k = constante cinética específica

A = factor de frecuencia

R = constante universal de los gases

T = temperatura absoluta

E_a = energía de activación

La expresión de Arrhenius ajusta bien los datos experimentales en un amplio rango de temperaturas y es ampliamente aceptada tanto para ecuaciones homogéneas como

heterogéneas. El valor numérico de la energía de activación puede ser determinado graficando lnk versus 1/T. La pendiente de la recta obtenida en igual a $– E_a/R$.

Las energías de activación experimentales se utilizan con frecuencia para distinguir una reacción química de un proceso físico. Los procesos físicos tienen valores de E_a bajos, generalmente menores a 5 kcal. Las reacciones químicas en cambio normalmente tienen valores de E_a superiores a 10 kcal.

La energía de activación puede a veces ser útil para determinar el mecanismo de una reacción compleja. Por ejemplo, un cambio en la energía de activación con la temperatura (cambio de pendiente en el gráfico de Arrhenius) indicará un cambio en el mecanismo que controla la velocidad de la reacción.

3.2.3 Orden de una Reacción desde Datos de un Reactor Discontinuo

Debido a que en general no es posible predecir la velocidad de una reacción desde consideraciones teóricas, la ecuación cinética normalmente se determina de medidas experimentales. El procedimiento normalmente usado es medir la conversión como función de la concentración y de la temperatura. Los experimentos pueden ser realizados en un reactor continuo o discontinuo. En el caso de usar un reactor discontinuo (batch) todos los componentes se agregan al reactor al tiempo cero y se mide la concentración de un componente particular como función del tiempo. El reactor discontinuo generalmente se opera en forma isotérmica y a volumen constante para facilitar la interpretación de los datos cinéticos. Para un sistema a volumen constante la expresión cinética para la desaparición del reactivo A es:

$$r_A = -\frac{1}{V}\frac{dn_A}{dt} = -\frac{dC_A}{dt} = f(k,C) \qquad (3.14)$$

Para una reacción homogénea del tipo

$$\nu_A A + \nu_B B \rightarrow \text{Productos} \qquad (3.15)$$

La ecuación cinética puede escribirse como:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1\left(C_A\right)^{n_A}\left(C_B\right)^{n_B} \qquad (3.16)$$

El procedimiento experimental más simple para determinar n_A y n_B es estudiar separadamente el efecto de la concentración de A y de B. Esto se puede efectuar por el **método del aislamiento** que consiste en utilizar un gran exceso de uno de los componentes de modo que su concentración permanezca esencialmente constante durante el transcurso de la reacción. Por ejemplo, si se utiliza un gran exceso del componente B la ecuación cinética se puede reducir a:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k\ C_A^{\,n_A} \qquad (3.17)$$

donde el término $\left(C_B\right)^{n_B}$, que es constante, se ha incluido en la constante cinética k.

Una vez realizado el aislamiento, hay dos procedimientos generales para determinar el orden la reacción n_A (o n_B):

A) Método Diferencial

Podemos escribir la ecuación cinética (3.17) como:

$$\ln\left(-dC_A/dt\right) = \ln k + n\ \ln C_A \qquad (3.18)$$

El orden de la reacción puede ser determinado mediante el siguiente procedimiento:

1. Se grafica C_A en función del tiempo y se ajusta una curva a los datos experimentales.
2. Se escogen varias concentraciones y se determina la pendiente de la curva para cada concentración, es decir $-dC_A/dt$.
3. Se construye otro gráfico de ln $(-dC_A/dt)$ versus ln C_A. La nueva figura será una línea recta cuya pendiente será el orden de la reacción respecto a la concentración de A y cuya intersección con el eje vertical será ln k. La Figura 3.1 ilustra el método.

La desventaja del método diferencial es que se requiere un conjunto grande de datos experimentales y que la determinación de las pendientes puede ser algo imprecisa si la calidad de los datos no es buena

B) Método Integral

Este método de análisis consiste en suponer una ecuación de velocidad particular y verificar el ajuste de los datos experimentales a la forma integrada de la ecuación, expresada en una forma linear. Si los datos experimentales ajustan a la recta se acepta el orden de la reacción supuesto y se puede calcular la constante cinética. Si la línea recta no ajusta a los datos entonces se debe escoger y probar otra ecuación cinética.

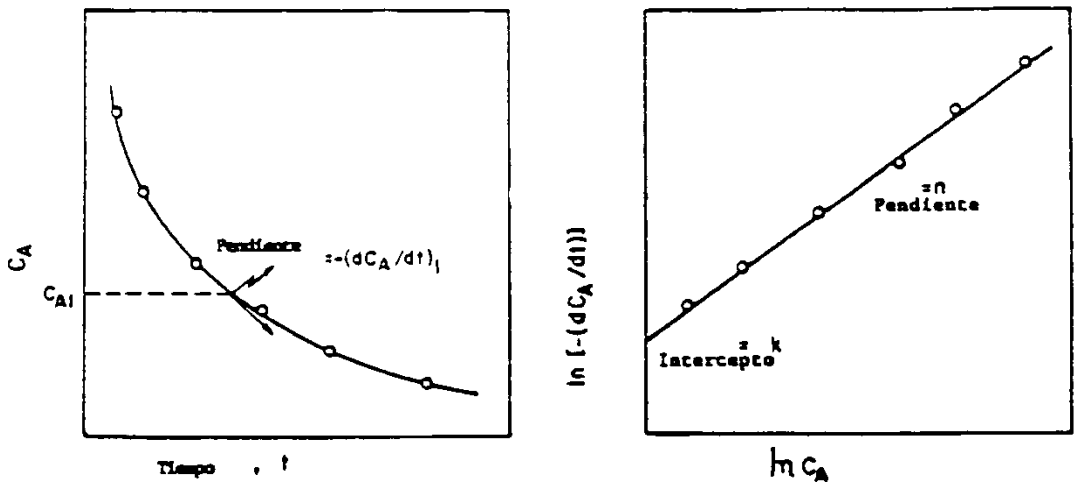


Figura 3.1. Procedimiento para determinar el orden de una reacción mediante el método diferencial.

Este método integral es muy popular para determinar el orden de reacciones heterogéneas en hidrometalurgia.

Ejemplo: Para una reacción general,

$$A \rightarrow \text{Productos} \qquad (3.19)$$

a. Reacción irreversible de orden cero.

Si se presume que la reacción irreversible es de orden cero, la ecuación cinética puede escribirse como:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k \qquad (3.20)$$

y su expresión integrada será:

$$C_A = C_{Ao} - k\,t \qquad (3.21)$$

Donde C_{Ao} es la concentración de A en el tiempo cero.

Si al graficar los valores experimentales de C_A versus tiempo se obtiene una línea recta (como se muestra en la Figura 3.2), entonces, la pendiente puede usarse para determinar k. En este caso la pendiente es igual a - k.

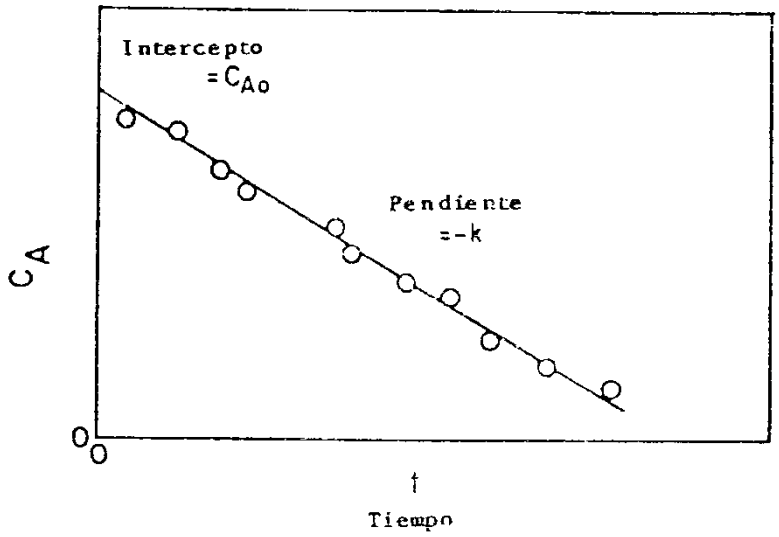


Figura 3.2. Prueba gráfica para una ecuación de orden cero por el método integral

b. Reacción irreversible de primer orden.

Si se presume que la reacción es de primer orden, entonces, la ecuación cinética se puede escribir:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k\,C_A \qquad (3.22)$$

La ecuación cinética integrada será:

$$-\ln(C_A/C_{Ao}) = k\,t \qquad (3.23)$$

Un gráfico de $-\ln(C_A/C_{Ao})$ versus tiempo puede usarse para probar la hipótesis (ver Figura 3.3).

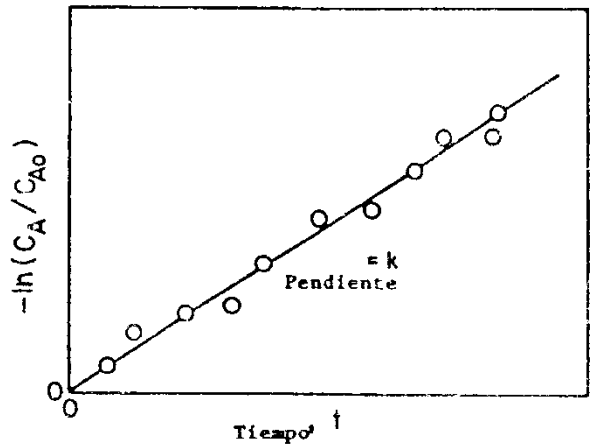


Figura 3.3. Prueba gráfica para una ecuación de primer orden por el método integral

Reacción irreversible de segundo orden

En este caso la expresión cinética diferencial es:

$$\frac{dC_A}{dt} = -kC_A^2$$

La ecuación cinética integrada será:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = k\ t$$

En el caso estudios básicos de reacciones heterogéneas en hidrometalurgia es común utilizar condiciones experimentales en las cuales el área de reacción se mantiene constante con el objeto de simplificar el análisis de los datos cinéticos y la determinación del orden de reacción.

3.3 Cinética Heterogénea

La mayoría de las reacciones que ocurren en procesos hidrometalúrgicos son heterogéneas, es decir, reacciones en interfases. Generalmente estas reacciones involucran un conjunto bastante complejo de etapas y pueden requerir de un tratamiento cinético individual. Sin embargo, hay ciertos aspectos elementales de la reacción global que son comunes a un amplio rango de reacciones y que pueden tratarse en forma sistemática. A continuación examinaremos estos pasos elementales y su aplicación a algunos sistemas de lixiviación. Normalmente, los minerales son sólidos de baja porosidad, por lo que las reacciones de

disolución ocurren en una superficie claramente definida (interfase o frente de reacción), y no en todo el volumen del sólido. Además, si la velocidad de reacción es la misma en toda dirección, las partículas de sólido varían su tamaño pero conservan su forma a medida que avanza la reacción, de modo que los cambios en el área de reacción son fáciles de predecir. La comprensión de los sistemas simples que analizaremos es este capítulo son esenciales para el análisis de sistemas más complejos.

3.3.1 Etapas Elementales

Consideremos una reacción sólido-líquido del siguiente tipo:

$$a\,A_{sólido} + b\,B_{solución} \rightarrow c\,C_{\ solución} + d\,D_{sólido} \qquad (3.24)$$

En este caso general, la reacción produce un producto sólido D sobre la superficie del reactivo sólido A. El proceso global de reacción puede involucrar las siguientes etapas individuales:

1. Transferencia de masa (difusión) de reactivos y productos entre el seno de la solución y la superficie externa de la partícula sólida.

2. Difusión de reactivos y productos a través de un producto de reacción poroso (o residuo de reacción) cuyo espesor aumenta con el avance de la reacción.

3. Reacción química entre el (los) reactivo(s) en solución y el sólido en la superficie de reacción.

En el caso que uno de los reactivos es un gas puede ser necesario considerar además la transferencia de masa gas-líquido.

La etapa que controla la velocidad global del proceso puede cambiar dependiendo de las condiciones en que se realice la reacción de modo que la información cinética obtenida bajo un conjunto dado de condiciones puede no ser aplicable bajo otro conjunto de condiciones. Además, con frecuencia no hay una sola etapa que controla la velocidad debido a que varias etapas pueden tener efectos similares en la determinación de la cinética global. La

importancia relativa de estas etapas también puede cambiar en el curso de la reacción. Por consiguiente, la comprensión de cómo estas etapas individuales de reacción interactúan entre sí es importante en determinar no sólo la etapa que controla el proceso bajo un conjunto dado de condiciones, sino también si resulta necesario considerar más de una etapa al expresar la cinética global. A continuación analizaremos las distintas etapas para el caso de área de reacción constante.

3.3.2 Transferencia de Masa entre una Superficie Sólida y un Líquido

Esta etapa de transferencia de masa externa ha sido muy estudiada y es quizás la etapa mejor comprendida de toda la secuencia. Aunque es posible en ciertos casos calcular la velocidad de transferencia de masa entre un fluido y una superficie sólida mediante resolución de las ecuaciones apropiadas de flujo y difusión, adoptaremos acuí un enfoque más empírico.

Consideremos la reacción general

$$a\,A_{sólido} + b\,B_{solución} \rightarrow \text{Productos en solución} \qquad (3.25)$$

Si el sólido A no es poroso esta reacción ocurrirá en la superficie de las partículas sólidas y en este caso la difusión del reactivo B a través de una zona adyacente a la interfase sólido-líquido puede ser el proceso que controla la velocidad de reacción. En efecto, si la velocidad de la reacción química en la superficie de A es suficientemente rápida se producirá una disminución de la concentración del reactivo B en las proximidades de la superficie y existirá una capa de espesor Δx en la cual habrá un gradiente de concentración. En condiciones de agitación constantes, el espesor de esta zona permanece constante y pronto se obtiene una condición de estado estacionario en la cual la cantidad de material que entra a la zona es igual al que deja la zona.

La primera ley de Fick para la difusión de la especie B es:

$$J_B = \frac{1}{A}\frac{dn_B}{dt} = -D\,\frac{dC_B}{dx} \qquad (3.26)$$

Donde:

J_B = flujo másico o cantidad de reactivo B que difunde por unidad de tiempo en dirección perpendicular a un plano de referencia de área unitaria paralelo a la superficie del sólido.

C_B = concentración de B en el seno de la solución.

x = coordenada de posición (medida perpendicularmente al plano de referencia).

A = Área de reacción.

D = coeficiente de difusión de B. En la mayoría de los casos se puede considerar como constante.

El signo negativo de esta ecuación indica que la difusión es en la dirección de concentración decreciente. Integrando ecuación (3.20) para estado estacionario (J_B = cte) se obtiene:

$$J_B = \frac{1}{A}\frac{dn_B}{dt} = -D\frac{\left(C_B - C_B'\right)}{\Delta x} \qquad (3.27)$$

Donde: C_B = concentración de B en el seno de la solución

C_B' = concentración de B en la superficie del sólido

La situación, para el caso de área de reacción constante, se ilustra en la Figura 3.4. En este caso se tiene difusión unidimensional (en la dirección x)

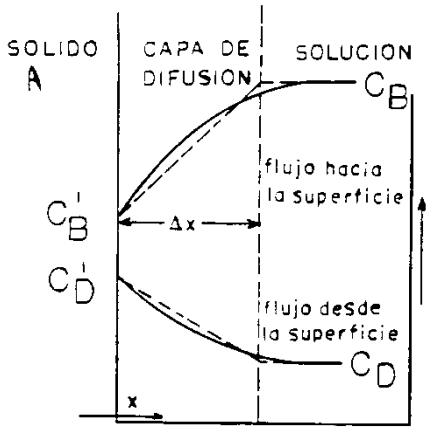


Figura 3.4. Capa de difusión en una interfase sólido-líquido al estado estacionario para el caso de área de reacción constante

Esta figura muestra la capa de solución adyacente a la superficie del sólido. La línea de puntos muestra la concentración de B variando linealmente de acuerdo a ecuación (3.26). La concentración verdadera indicada por la línea sólida ilustra el error asociado con las simplificaciones hechas. En el caso del reactivo B la difusión es en el sentido negativo de x es decir hacia la superficie del sólido. También se ilustra la difusión de un producto de reacción (curva inferior), denotado por D, desde la superficie hacia el seno de la solución.

Normalmente Δx asumirá algún valor promedio bajo condiciones de agitación constantes. Para tener un flujo constante es preciso que C_B se mantenga constante. Para sistemas discontinuos, esto puede lograrse en la práctica usando concentraciones de B relativamente grandes y razones sólido/líquido bajas.

Velocidad de movimiento de la interfase de reacción

Veamos ahora la velocidad con que se mueve la interfase de reacción cuando la difusión en la capa límite es la etapa que controla el proceso cinético global. Consideremos el caso de área de reacción constante ilustrado en la Figura 3.4.

De acuerdo a la estequiometría de la reacción, ecuación (3.25)

$$\frac{dn_A}{a\ dt} = \frac{dn_B}{b\ dt} \qquad (3.28a)$$

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{dn_B}{\sigma\ dt} \qquad (3.28b)$$

Donde σ = b/a es el factor estequiométrico

Considerando ecuación (3.27)

$$\frac{dn_A}{dt} = -\frac{A\ D\ \left(C_B - C_B^{'}\right)}{\sigma\ \Delta x} \qquad (3.29)$$

Considerando $C_B^{'} \approx 0$ se tiene

$$\frac{dn_A}{dt} = -\frac{A\ D\ C_B}{\sigma\ \Delta x} \qquad (3.30)$$

Si al tiempo t el sólido tiene un espesor l, se tiene además

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{A\ dl}{V_A dt} \qquad (3.31)$$

Donde

V_A = volumen molar del sólido. En el caso de minerales puros V_A es igual al peso molecular dividido por la densidad del mineral.

Reemplazando (3.31) en (3.30) se tiene

$$\frac{dl}{dt} = -\frac{V_A D\ C_B}{\sigma\ \Delta x} \qquad (3.32)$$

Esta ecuación se puede escribir alternativamente como:

$$\frac{dl}{dt} = -k_l\ C_B \qquad (3.33)$$

donde $k_l = \frac{V_A D}{\sigma\ \Delta x}$ es la **constante específica de velocidad lineal**

Notemos que si la concentración C_B se mantiene constante en el transcurso de la reacción, la interfase de reacción se moverá con velocidad constante. Si llamamos R_l a esta constante podemos escribir ecuación (3.32) como:

$$\frac{dl}{dt} = -R_l \qquad (3.34)$$

$R_l = k_l\ C_B$ es la constante de velocidad lineal. Esta constante corresponde a la **velocidad con que avanza la interfase de reacción**. En el sistema CGS sus unidades son cm/s. Como veremos más adelante esta constante específica de velocidad lineal es independiente de la geometría de las partículas del sólido.

Ecuación cinética integrada

Integrando esta expresión (3.34) se obtiene la ecuación de una recta que nos da la variación del espesor del mineral con el tiempo de reacción:

$$l = l_0 - R_l\ t \qquad (3.35)$$

Donde l_0 es el espesor del mineral al inicio de la reacción.

Efecto de la agitación

Generalmente, cuando una reacción química está controlada por la transferencia de masa de reactivos o productos hacia la interfase de reacción, el valor de la constante cinética dependerá del grado de agitación del sistema. Sin embargo, a menudo es posible eliminar la agitación como variable en un estudio cinético si la agitación es suficientemente intensa. Figura 3.5 ilustra la variación de la velocidad de reacción con la agitación que ocurre normalmente en la disolución de sólidos. Sin embargo, la eliminación de la agitación como variable no asegura que la difusión no sea ya la etapa que controla la velocidad. A medida

que aumenta la agitación $\Delta x \rightarrow \delta$, donde δ es el espesor mínimo de la capa límite de difusión adyacente a la superficie sólida. La difusión a través de esta capa límite aún puede ser el proceso que controla la velocidad. En estas condiciones es necesario calcular velocidades de transferencia de masa o medir energías de activación para determinar si es la difusión la que controla la velocidad de reacción u otra etapa que también resulte en cinética lineal (por ejemplo, una reacción química superficial de primer orden). Se ha encontrado en forma experimental y teórica que el espesor mínimo de la capa límite es del orden de 0.001 cm. Usando un valor de 10^{-3} cm para δ se ha calculado que la máxima velocidad que se puede obtener para una reacción controlada por difusión en la interfase sólido líquido es aproximadamente 0.1 moles/cm^{2}h cuando la concentración en el seno de la solución es unitaria. Notemos que si la etapa que controla la reacción no es la difusión, la velocidad de reacción puede ser muchísimo menor que éste valor.

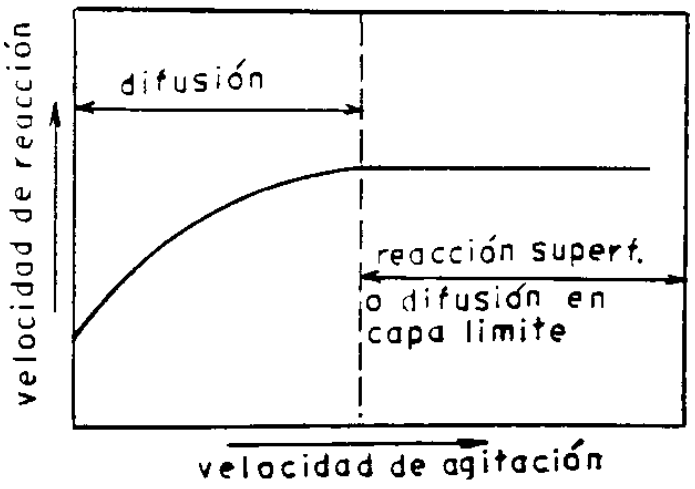


Figura 3.5. Variación de la velocidad de reacción con la agitación

Los valores del coeficiente de difusión varían según sea la naturaleza de las especies disueltas en solución, la concentración y naturaleza de la especie que difunde y la temperatura. En soluciones acuosas D tiene valores en el rango 0.3×10^{-5} - 3.5×10^{-5} cm^2/s a la temperatura ambiente. La Tabla 3.1 muestra valores de coeficientes de difusión para algunas especies de importancia en hidrometalurgia.

3.3.3 Cinética Intrínseca de Reacciones Heterogéneas en Superficies Sólidas

En algunos casos la cinética intrínseca de la reacción química en la interfase de reacción puede ser total o parcialmente determinante de la velocidad. En general, esta etapa es altamente específica a la naturaleza de las sustancias involucradas en la reacción. Ocasionalmente es posible subdividir la reacción de interfase en tres etapas:

1. Adsorción de reactivos
2. Reacción química (o electroquímica) en la superficie
3. Desorción de productos

En general la etapa de adsorción depende de la concentración de reactivos pero es independiente de la agitación. Las etapas 2 y 3 son muy difíciles de aislar entre sí. Generalmente estas etapas dependen relativamente poco de las variables de la solución. Sin embargo, pueden depender de parámetros del estado sólido como concentración de defectos puntuales y dislocaciones, tamaño de grano, contenido de impurezas etc. Debido a la influencia de parámetros del estado sólido, la velocidad de reacción superficial a menudo se relaciona tanto al área superficial total como a la concentración de sitios reactivos por unidad de área disponible para la reacción.

La expresión cinética general para una reacción que ocurre en la superficie de un sólido es:

$$\frac{dn_A}{dt} = -k_o \; A \; \prod_i C_i^{n_i^*} \qquad (3.36)$$

Donde: A = área superficial del sólido;

C_i = concentración de la especie i en la superficie

n_i^* = orden de la reacción respecto a la especie i

k_o = constante cinética.

La constante k_o contiene la constante específica de la reacción, la concentración total de sitios superficiales potencialmente reactivos y los factores de conversión necesarios para mantener la consistencia de unidades.

TABLA 3.1. Coeficiente de Difusión de Iones en Soluciones Acuosas

Catión	D_A^o (10^{-6} cm^2/s)			Anión	D_A^o (10^{-6} cm^2/s)		
	0°C	18° C	25°C		0°C	18°C	25°C
H^+	56.1	81.7	93.1	OH^-	25.6	44.0	52.7
Li^+	4.72	8.09	10.3	F^-	--	12.1	14.6
Na^+	6.27	11.3	13.3	Cl^-	10.1	17.1	20.3
K^+	9.86	16.7	19.6	Br^-	10.5	17.6	20.1
Rb^+	10.6	17.6	20.6	I^-	10.3	17.2	20.0
Cs^+	10.6	17.7	20.7	IO_3^-	5.05	8.79	10.6
NH_4^+	9.80	16.8	19.8	HS^-	9.75	14.8	17.3
Ag^+	8.50	14.0	16.6	S^{2-}	--	6.95	--
Tl^+	10.6	17.0	20.1	HSO_4^-	--	--	13.3
$Cu(OH)^+$	--	--	8.30	SO_4^{2-}	5.00	8.90	10.7
$Zn(OH)^+$	--	--	8.54	SeO_4^{2-}	4.14	8.45	9.46
Be^{2+}	--	3.64	5.85	NO_2^-	--	15.3	19.1
Mg^{2+}	3.56	5.94	7.05	NO_3^-	9.78	16.1	19.0
Ca^{2+}	3.73	6.73	7.93	HCO_3^-	--	--	11.8
Sr^{2+}	3.72	6.70	7.94	CO_3^{2-}	4.39	7.80	9.55
Ba^{2+}	4.04	7.13	8.48	$H_2PO_4^-$	--	7.15	8.46
Ra^{2+}	4.02	7.45	8.89	HPO_4^{2-}	--	--	7.34
Mn^{2+}	3.05	5.75	6.88	PO_4^{3-}	--	--	6.12
Fe^{2+}	3.41	5.82	7.19	$H_2AsO_4^-$	--	--	9.05
Co^{2+}	3.41	5.72	6.99	$H_2SbO_4^-$	--	--	8.25
Ni^{2+}	3.11	5.81	6.79	CrO_4^{2-}	5.12	9.36	11.2
Cu^{2+}	3.41	5.88	7.33	MoO_4^{2-}	--	--	9.91
Zn^{2+}	3.35	6.13	7.15	WO_4^{2-}	4.27	7.67	9.23
Cd^{2+}	3.41	6.03	7.17				
Pb^{2+}	4.56	7.95	9.45				
UO_2^{2+}	--	--	4.26				
Sc^{3+}	--	--	5.74				
Y^{3+}	2.60	--	5.50				
La^{3+}	2.76	5.14	6.17				
Yb^{3+}	--	--	5.82				
Cr^{3+}	--	3.90	5.94				
Fe^{3+}	--	5.28	6.07				
Al^{3+}	2.36	3.46	5.59				
Th^{4+}	--	1.53	--				

El producto de concentración $\prod_i C_i^{n_i^*}$ puede incluir la concentración superficial de moléculas adsorbidas. Esta ecuación (3.36) representa condiciones en las cuales los productos de la reacción no forman capas protectoras. El área superficial verdadera, A, no siempre se conoce y es difícil de medir para materiales no metálicos que tienen poca área superficial. Si el área es suficientemente grande se pueden usar técnicas de adsorción de gases para determinar el área. El área superficial de metales puede determinarse por medidas de capacitancia en solución. El área geométrica o área aparente es el área que puede medirse directamente con un micrómetro. El área verdadera se relaciona con el área geométrica por medio de un factor de rugosidad f. Los datos cinéticos pueden normalizarse en términos del área geométrica si f no cambia durante el curso de la reacción. Si A en ecuación (3.36) es el área geométrica, entonces k_O contiene el factor de rugosidad.

Para el caso particular de cinética de primer orden la ecuación (3.36) se reduce a:

$$\frac{dn_A}{dt} = -A\, k_o\, C_B \qquad (3.37)$$

Esta ecuación es análoga a ecuación (3.30), lo cual implica que también en este caso se tiene una cinética lineal, es decir en el transcurso de la reacción la interfase de reacción avanza con velocidad constante (siempre que C_B se mantenga constante). La misma ecuación (3.33) es aplicable en este caso pero el valor de la constante específica de velocidad lineal está dado por: $k_l = V_A k_o$.

3.3.4 Difusión de Especies Líquidas a Través de un Sólido Poroso

Consideremos la reacción general

$$aA_{\text{sólido}} + bB_{\text{solución}} \rightarrow cC_{\text{sólido}} + \text{Productos en solución} \qquad (3.38)$$

Cuando la reacción deposita un producto sólido o deja un residuo sólido poroso sobre la superficie del sólido reaccionante, la difusión de reactivos a través de este material puede ser la etapa que controla la velocidad. Como la distancia de difusión aumenta a medida que esta capa aumenta de espesor, la velocidad de reacción se ve frenada y la cinética disminuye con el avance de la reacción. La situación se ilustra en la Figura 3.6.

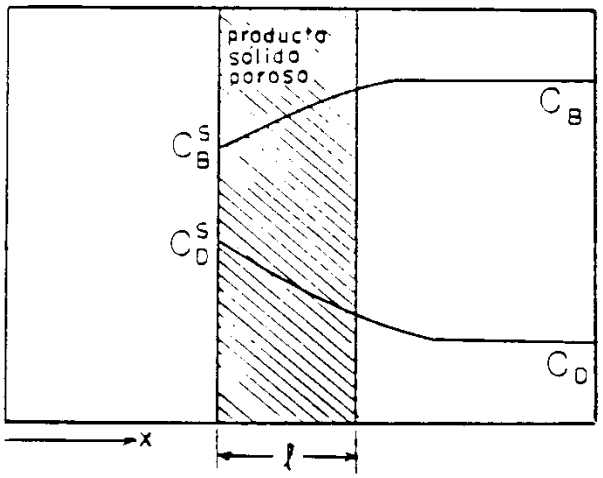


Figura 3.6. Difusión a través de una capa de producto poroso

La ley de Fick de difusión para B se expresa en este caso como:

$$\frac{dn_B}{dt} = -D_E\ A\frac{dC_B}{dx} \tag{3.39}$$

En esta ecuación D_E es el coeficiente efectivo de difusión dado por

$$D_E = \frac{D\ \varepsilon}{\tau} \tag{3.40}$$

Donde: ε = porosidad de la capa de producto

τ = coeficiente de tortuosidad de la capa producto.

El coeficiente τ surge debido a que en un sólido poroso el camino de difusión no es simple sino tortuoso. Este coeficiente depende de la estructura del material poroso y no es factible de determinar a priori. Debe ser determinado experimentalmente.

La porosidad en ecuación (3.40) toma en cuenta el hecho de que una parte del área seccional está ocupada por el sólido y por lo tanto no está disponible para difusión.

Considerando la estequiometría de la reacción dada por ecuación (3.25) se tiene:

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{dn_B}{\sigma\ dt} \tag{3.41}$$

por lo tanto la expresión (3.39) se puede escribir:

$$\frac{dn_A}{dt} = -\frac{D_E\ A}{\sigma}\frac{dC_B}{dx} \qquad (3.42)$$

Esta ecuación puede integrarse bajo condiciones de estado estacionario para dar:

$$\frac{dn_A}{dt} = -\frac{D_E\ A}{\sigma}\frac{(C_B - C_{BS})}{h} \qquad (3.43)$$

Donde C_{BS} es la concentración de B en la superficie de reacción y h es el espesor de la capa de producto.

Para una partícula de mineral A que está reaccionando, es común suponer que el producto sólido de la reacción ocupa el mismo volumen que inicialmente ocupaba el sólido A. En este caso, el espesor de la capa de producto es igual al espesor de sólido A consumido por la reacción y el espesor del sólido no se altera con el avance de la reacción. Bajo esta suposición y si el área de reacción es constante h se puede expresar como:

$$h = \frac{V_A\ (n_{Ao} - n_A)}{A} \qquad (3.44)$$

Donde n_{Ao} representa el número inicial de moles de A en el sólido y V_A es el volumen molar.

Derivando esta ecuación se tiene

$$\frac{dh}{dt} = \frac{V_A}{A}\frac{dn_A}{dt} \qquad (3.45)$$

Reemplazando en (3.43) se obtiene:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{V_A D_E \left(C_B - C_{BS}\right)}{\sigma\, h} \qquad (3.46)$$

Rearreglando

$$h\frac{dh}{dt} = \frac{V_A D_E \left(C_B - C_{BS}\right)}{\sigma} = k_p\ (C_B - C_{BS}) \qquad (3.47)$$

Donde k_p es la constante cinética específica ($k_p = (V_A\, D_E)/\sigma$).

Si la concentración de B se mantiene constante durante el transcurso de la reacción, el lado derecho de ecuación (3.47) es también una constante que denotaremos por R_p. Es decir:

$$h\frac{dh}{dt} = R_p \qquad (3.48)$$

La forma integrada de esta ecuación es:

$$h^2 = 2\,R_p\,t + C \qquad (3.49)$$

Esta ecuación se conoce como la ecuación de velocidad parabólica y R_p es la constante de velocidad parabólica.

La condición de área constante es muy común en estudios cinéticos donde la muestra a reaccionar, generalmente a la forma de un disco se recubre dejando una sola cara expuesta a la solución. Además, existen varias situaciones prácticas en las cuales el área de reacción se mantiene aproximadamente constante. Por ejemplo, si la cantidad de sólido que reacciona en una determinada etapa o ciclo es pequeña como ocurre para reactores en serie de varias etapas donde las partículas fluyen de un reactor a otro, o en lixiviación de botaderos en el cual los ciclos de oxidación y disolución se prolongan por períodos largos de tiempo. En tales casos, durante un intervalo de tiempo apropiado, la cantidad de material reaccionado es suficientemente pequeña como para que el área superficial pueda considerarse constante. Además en aquellos casos en que el sólido reaccionante es una placa, el área puede mantenerse esencialmente constante aun para valores altos de α.

3.3.5 Efecto de la Geometría de las Partículas Sólidas

La geometría de las partículas es muy importante en la velocidad de reacción de un sistema ya que influye en la magnitud de la variación en área superficial que se produce con el avance de la reacción. Si las partículas de sólido son pequeñas en una dimensión como es el caso de placas o discos las variaciones de área serán mínimas. Para partículas con sus tres dimensiones similares se tendrán las mayores variaciones en área. En la Figura 3.7 se ilustra el caso de una partícula esférica cuya velocidad de reacción es igual en todo punto de la superficie, por lo tanto, la partícula conserva su forma pero reduce su tamaño a medida que la reacción progresa.

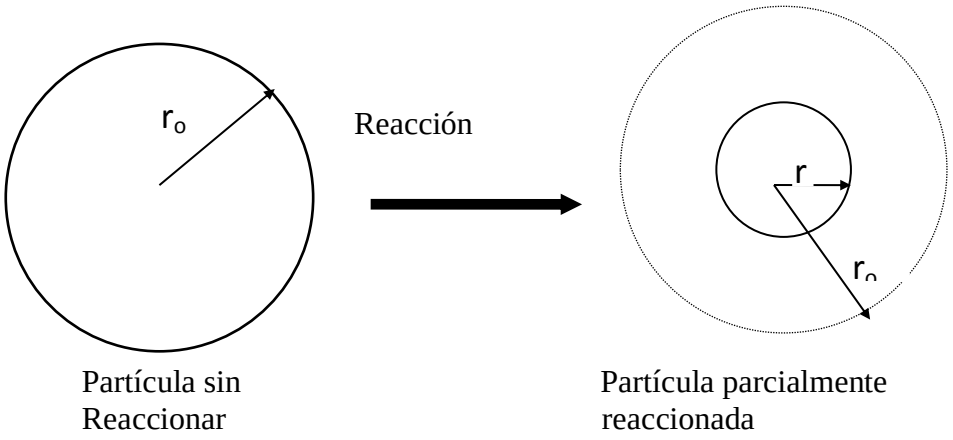


Figura 3.7. Cambio de tamaño de una partícula esférica por efecto de una reacción

Reacción de una Partícula Esférica no Porosa

Caso I. Control por Transferencia de Masa

Consideremos el caso de una partícula esférica no porosa que reacciona isotrópicamente, sin dejar productos sólidos según la reacción general (3.25):

aA(sólido) + bB (en solución) $\rightarrow$ Productos

Si la difusión del reactivo B hacia la superficie del sólido, a través de una capa límite de espesor δ, es la etapa que controla el proceso, como se ilustra en la Figura 3.8.

La velocidad de reacción puede expresarse por la ecuación:

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{-4\pi r^2 D}{\sigma}\frac{dC_B}{dr} = \frac{-4\pi r^2 (C_B - C_B')}{\sigma\delta} \qquad (3.50)$$

Donde

n_A = número de moles de A que quedan en la partícula al tiempo de reacción t.

C_B = concentración de B en el seno de la solución

C_B' = concentración de B en la interfase sólido-líquido

σ = b/a es la razón estequiométrica

δ = espesor de la capa límite de difusión

Generalmente $C_B' \approx 0$ y la ecuación se reduce a

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{-4\pi r^2 D C_B}{\sigma\delta} \tag{3.51}$$

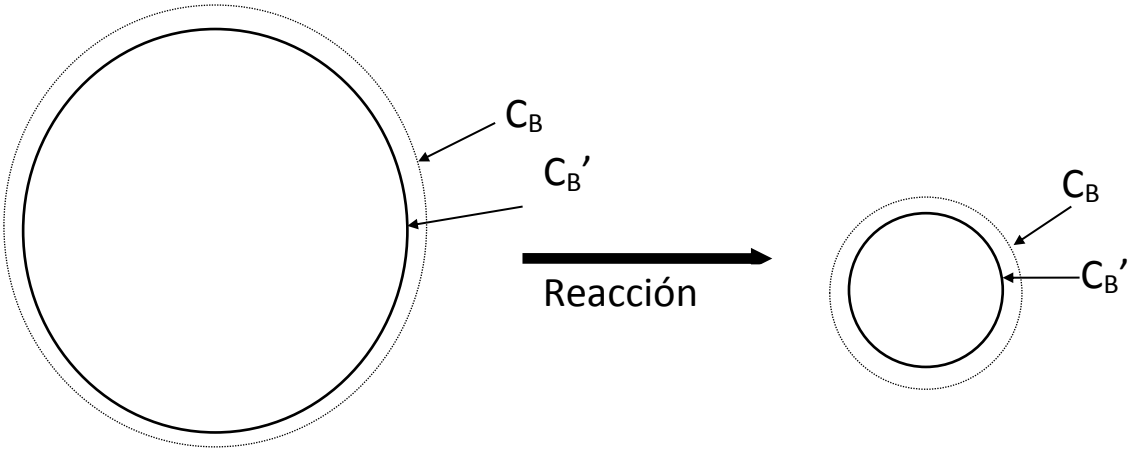


Figura 3.8. Partícula esférica reaccionando con control por transferencia de masa

Si llamamos F_i a la fracción de sólido que no ha reaccionado tenemos que $F_i = (r/r_{0)}^3$. Por lo tanto, la fracción de sólido que ha reaccionado, α, será igual a $(1 - F_i)$.

$$\alpha = 1 - \frac{r^3}{r_0^3} \tag{3.52}$$

Diferenciando esta expresión se tiene:

$$\frac{d\alpha}{dt} = -\frac{3r^2}{r_0^3}\frac{dr}{dt} \tag{3.53}$$

y en términos de α

$$\frac{d\alpha}{dt} = -\frac{3(1-\alpha)^{2/3}}{r_o}\frac{dr}{dt} \tag{3.54}$$

El número de moles, n_A, en la esfera de radio r es

$$n_A = \frac{4\pi r^3}{3V_A} \tag{3.55}$$

Donde V_A es el volumen molar (volumen ocupado por un mol del sólido).

Diferenciando (3.55) con respecto al tiempo se tiene:

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{4\pi r^2}{V_A}\frac{dr}{dt} \qquad (3.56)$$

Igualando (3.56) con (3.51) se tiene:

$$\frac{4\pi r^2}{V_A}\frac{dr}{dt} = -\frac{4\pi r^2 D C_B}{\sigma\delta}$$

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{V_A D C_B}{\sigma\delta} = -k_l C_B = -R_l \qquad (3.57)$$

Donde k_l es la constante específica de velocidad lineal. Notemos que el valor de esta constante específica es igual que el obtenido para el caso de área de reacción constante, es decir, k_l es independiente de la geometría de la partícula sólida, por lo tanto la velocidad de avance de la interfase de reacción también será la misma independientemente de la geometría de las partículas.

Reemplazando (3.54) en (3.57) y reagrupando se obtiene:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3V_A dC_B(1-\alpha)^{2/3}}{\sigma\delta r_o} = \frac{3k_1 C_B(1-\alpha)^{2/3}}{r_o} \qquad (3.58)$$

Si C_B se mantiene constante en el transcurso de la reacción, esta ecuación puede integrarse entre 0 y t obteniéndose:

$$1-(1-\alpha)^{1/3} = \frac{V_A D C_B}{r_o \sigma\delta} t = \frac{k_1 C_B}{r_o} t = kt \qquad (3.59)$$

De acuerdo con esta ecuación un gráfico de $(1-\alpha)^{1/3}$ versus t dará una línea recta.

Caso II. Control Químico Reacción de Primer Orden

Consideremos la reacción general (3.25) pero para el caso de control químico con reacción de primer orden como se ilustra en la Figura 3.9.

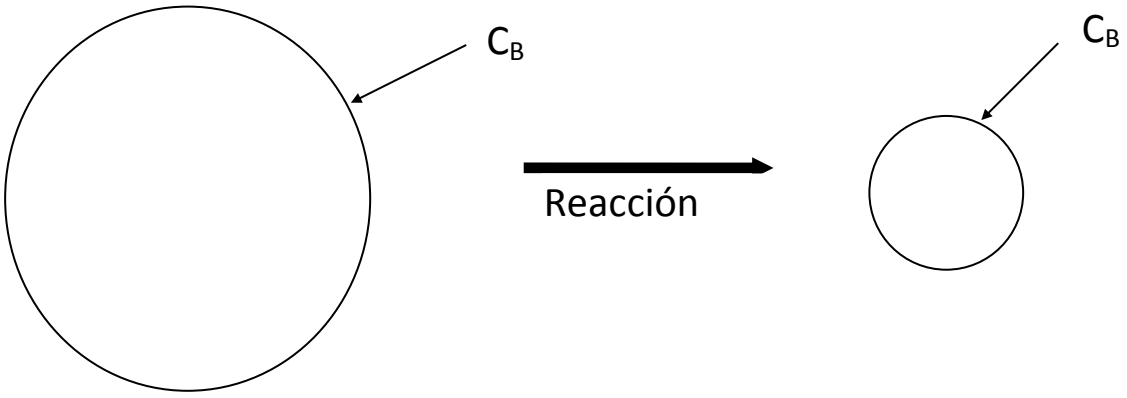


Figura 3.9. Partícula esférica reaccionando con control químico

La velocidad de reacción en la superficie de una esfera de radio r puede expresarse por la ecuación:

$$\frac{dn_A}{dt} = -4\pi r^2 k_o' C_S \qquad (3.60)$$

El número total de moles n_A en la esfera de radio r está dado por ecuación (3.55).

$$n_A = \frac{4\pi r^3}{3V_A}$$

y dn_A/dt por (3.56)

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{4\pi r^2}{V_A}\frac{dr}{dt}$$

Reemplazando esta expresión en ecuación (3.60) se tiene:

$$\frac{4\pi r^2}{V_A}\frac{dr}{dt} = -4\pi r^2 k_o' C_B$$

$$\frac{dr}{dt} = -V_A k_o C_B = -k_l C_B = -R_l \qquad (3.61)$$

Donde k_l es la constante específica de velocidad lineal que (como ya se vio para área constante) para el caso de control químico queda definida por: $k_l = V_A k_o'$ (en cm_4 $mol^{-1}s^{-1}$) y R_l es la velocidad de avance de la interfase de reacción (cm/s).

En función de la fracción reaccionada, se puede obtener

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3k_l C_B}{r_o}(1-\alpha)^{2/3} \qquad (3.62)$$

Para condiciones de concentración constante ecuación (3.62) se puede integrar para dar:

$$1-(1-\alpha)^{1/3} = \frac{k_l C_B}{r_o} t = kt \qquad (3.63)$$

Donde $k = \frac{k_l C_B}{r_o}$

Un gráfico de $1-(1-\alpha)^{1/3}$ versus t resultará en una línea recta de pendiente k.

Caso III. Control por Difusión a través de un Sólido Poroso

Consideremos ahora la reacción de una partícula esférica densa, cuando el control de la reacción es la difusión de reactivos a través de un producto o residuo sólido poroso.

Consideremos la reacción general (3.36):

$$aA(\text{sólido}) + bB(\text{solución}) = cC(\text{sólido}) + \text{Productos en solución}$$

Consideraremos de nuevo el caso en que el producto formado ocupa el mismo volumen que la fracción de sólido que ha reaccionado. En procesos de lixiviación, esto normalmente significaría que la porosidad en el producto compensaría por la masa neta removida durante la lixiviación y el centro de reacción continúa moviéndose hacia el interior de la partícula manteniendo aproximadamente la misma forma de la partícula original. Esto es aplicable en muchos casos a la lixiviación de menas oxidadas y sulfuradas como también a la reacción de algunas partículas minerales puros. El resultado neto es un núcleo recesivo de sólido no reaccionado con una capa de material poroso alrededor como se ilustra en la Figura 3.10. El radio original de la partícula es r_0 y el radio del núcleo sin reaccionar es r. La expresión cinética en este caso es:

$$\frac{dn_A}{dt} = -\frac{4\pi r^2 D_E}{\sigma}\frac{dC_B}{dr} \qquad (3.64)$$

Esta ecuación puede integrarse suponiendo que la velocidad de movimiento del núcleo recesivo es mucho más lenta que la velocidad de difusión del reactivo y, por lo tanto, se

puede considerar que el núcleo es estacionario para los efectos del gradiente de concentración de la especie en difusión (quasi steady-state condition).

$$dn_A \int_{r_o}^{r} dr / r^2 = -\frac{4D_E}{\sigma} \int_{C_B}^{C_{BS}'} dC_B$$

$$\frac{dn_A}{dt}\left(\frac{r_o - r}{r\ r_o}\right) = -\frac{4\pi D_E (C_B - C_{BS}')}{\sigma}$$

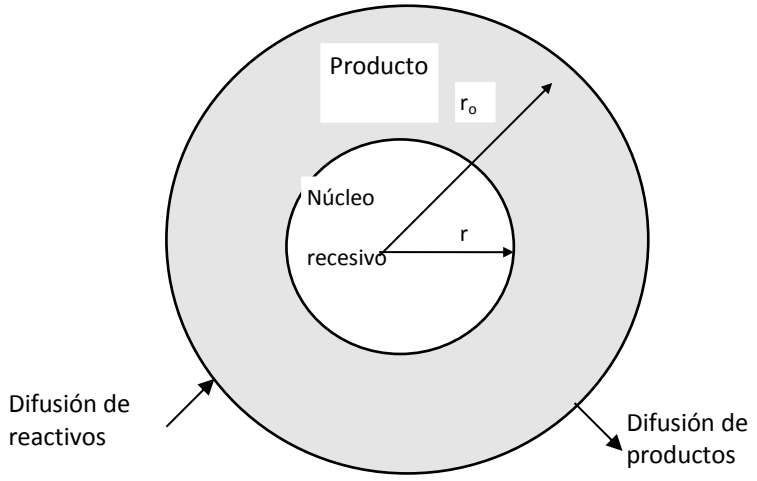


Fig. 3.10. Partícula esférica reaccionando con control por difusión a través de una capa de producto poroso

Considerando $C_{BS}' \approx 0$

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{-4\pi D_E C_B r\ r_o}{\sigma(r_o - r)} \qquad (3.65)$$

Reemplazando ecuación (3.56) se obtiene

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{V_A D_E C_B r_o}{\sigma r(r_o - r)} \qquad (3.66)$$

En función de la constante cinética específica de velocidad parabólica, $k_p = (V_A D_E)/\sigma$, esta ecuación puede escribirse también como:

$$\frac{r(r_o - r)}{r_o}\frac{dr}{dt} = -k_p C_B$$

Combinando ecuación (3.66) con ecuaciones (3.52) y (3.53) se obtiene:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3V_A D_E C_B}{\sigma r_o^2} \frac{(1-\alpha)^{1/3}}{1-(1-\alpha)^{1/3}} \qquad (3.67)$$

o bien: $$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3k_p C_B}{r_o^2} \frac{(1-\alpha)^{1/3}}{1-(1-\alpha)^{1/3}}$$

Si la concentración de C_B se mantiene constante, ecuación (3.67) puede integrarse obteniéndose la siguiente expresión:

$$1-\frac{2}{3}\alpha-(1-\alpha)^{2/3} = \frac{2V_A D_E C_B}{\sigma r_o^2} t = \frac{2k_p C_B}{r_o^2} t \qquad (3.68)$$

La Tabla 3.2 resume las ecuaciones resultantes para la reacción de una partícula esférica no porosa para diferentes tipos de control.

Tabla 3.2. Ecuaciones cinéticas para una partícula esférica no porosa de sólido A.

Caso I. Control por transferencia de masa hacia la superficie del sólido

Ecuación diferencial:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3\ k_l C_B (1-\alpha)^{2/3}}{r_o} \qquad (3.58)$$

donde la constante cinética específica de velocidad lineal, $k_l = \frac{V_A D}{\sigma\ \Delta x}$

Ecuación integrada para el caso de C_B constante:

$$1-(1-\alpha)^{1/3} = \frac{k_l C_B}{r_o} t \qquad (3.59)$$

Caso II: Control químico, reacción de primer orden.

Ecuación diferencial:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3\ k_l C_B (1-\alpha)^{2/3}}{r_o} \qquad (3.62)$$

donde la constante cinética específica de velocidad lineal, $k_l = V_A\ k_o$.

Ecuación integrada para el caso de C_B constante:

$$1-(1-\alpha)^{1/3} = \frac{k_l C_B}{r_o} t \qquad (3.63)$$

Caso III. Control por difusión a través de un sólidos poroso (residuo o producto de reacción).

Ecuación diferencial:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3\ k_p C_B}{r_o^2} \frac{(1-\alpha)^{1/3}}{1-(1-\alpha)^{1/3}} \qquad (3.67)$$

Donde la constante cinética específica de velocidad parabólica, $k_p = \frac{V_A D_E}{\sigma}$

Ecuación integrada para C_B constante:

$$1-\frac{2}{3}\alpha-(1-\alpha)^{2/3} = \frac{2\ k_p C_B}{r_o^2} t \qquad (3.68)$$

Las ecuaciones mostradas en esta Tabla 3.2 son utilizadas con frecuencia en estudios cinéticos de lixiviación de sulfuros. Por ejemplo, algunos investigadores han encontrado que la cinética de lixiviación de calcopirita finamente molida en sulfato férrico se ajusta a ecuación (3.68). La reacción produce azufre elemental de acuerdo a:

$CuFeS_2 + 4\ Fe^{3+} \rightarrow\ Cu^{2+} + 5Fe^{2+} + 2S^o$ (3.69)

El azufre se adhiere a la superficie a la superficie del mineral formando una capa compacta dificultando la difusión de los reactivos lo cual explica la bajísima velocidad de reacción de la calcopirita en este medio.

Las Figuras 3.11 y 3.12 presentan α versus t y $1-(2/3)\alpha - (1-\alpha)^{2/3}$ versus t respectivamente, para muestras de calcopirita de dos tamaños diferentes. Se puede observar que ecuación (3.69) correlaciona los datos experimentales en forma excelente.

3.3.6. Sistemas Particulados

Las expresiones cinéticas que hemos visto hasta ahora corresponden a la reacción de una partícula. Sin embargo, las ecuaciones también son aplicables a un sistema particulado siempre que todas las partículas presentes sean de igual tamaño (en la práctica con un rango muy estrecho de tamaño), por ejemplo, lixiviación de fracciones de tamizaje se pueden considerar monotamaño.

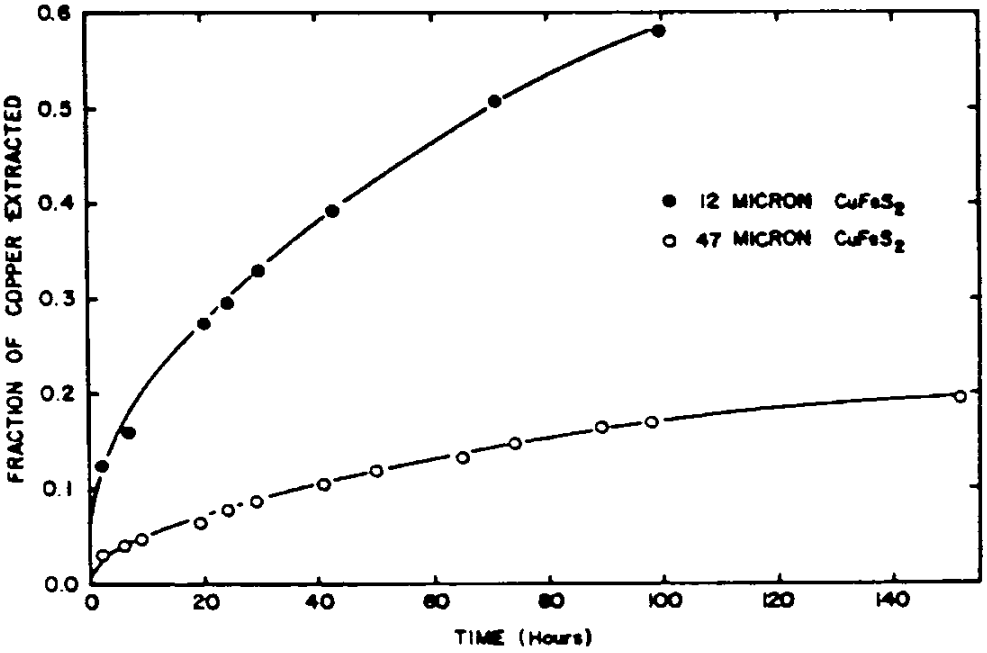


Figura 3.11. Fracción de cobre extraído vs tiempo, partículas de calcopirita de 12 y 47 μm, para 1.0 M H_2SO_4, 0.5 M $Fe_2(SO_4)_3$, 90 °C, 0.5% de sólidos, y 1200 rpm.

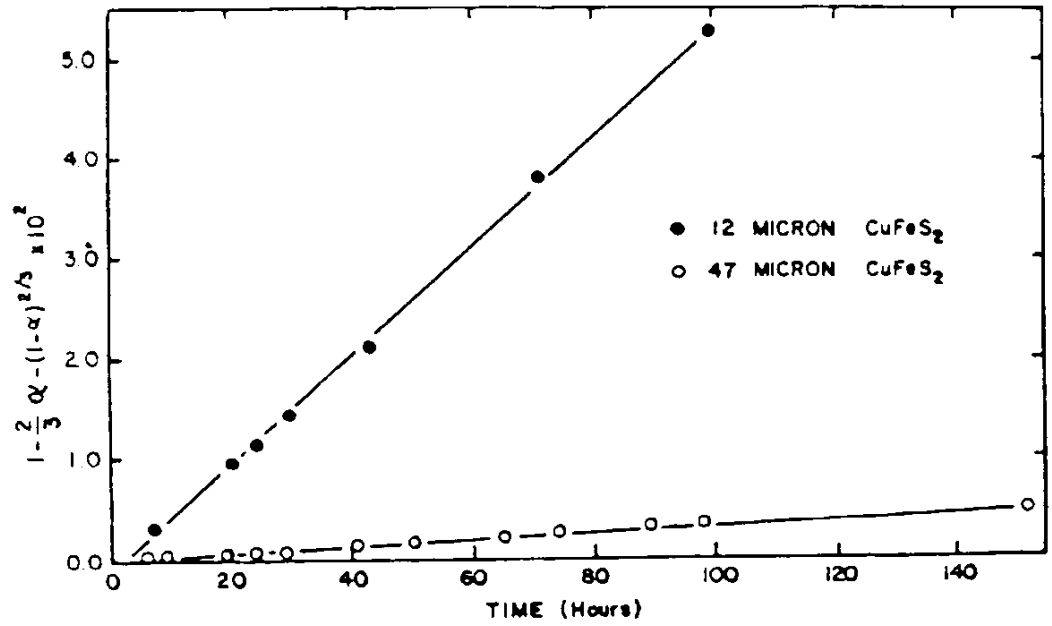


Figura 3.12. Gráfico de 1-(2/3)a-(1-a)$^{2/3}$ versus tiempo para partículas de calcopirita en las mismas condiciones que la Figura 3.8.

Cuando se procesa una pulpa conteniendo partículas de varios tamaños, es necesario considerar la distribución de tamaño de las partículas reaccionantes. Por ejemplo, consideremos la lixiviación de una muestra de mineral que tiene una distribución de tamaño $f_3(r_o)$ para el caso de cinética lineal. Para una partícula de tamaño inicial r_{oi} cualquiera la ecuación (3.63) se puede escribir:

$$1-(1-\alpha_i)^{1/3} = \frac{k_1 C_B}{r_{oi}} t \qquad (3.70)$$

Donde α_i es la fracción reaccionada o conversión de partículas de tamaño inicial r_{oi} al tiempo t. La conversión global, α_{global}, para toda la muestra estará dada por:

$$\alpha_{global} = \int_{r_{omin}}^{r_{omax}} \alpha_i f_3(r_o) dr_o \qquad (3.71)$$

Donde $r_{o\,min}$ y r_{omax} son los tamaños mínimos y máximos de las partículas que reaccionan y $f_3(r_o)dr$ es la fracción másica de partículas con tamaños iniciales comprendidos entre r_o y $r_o + dr_o$.

En muchos casos no se conoce la función densidad $f_3(r_o)$, pero se dispone de las fracciones en peso de partículas en N intervalos de tamaño, f_{3i} dada por:

$$f_{3i} = \int_{r_{o\,i+1}}^{r_{o\,i}} f_3(r_o) dr_o, \qquad i = 1,\ 2,...N \qquad (3.72)$$

Los valores de f_{3i} pueden obtenerse experimentalmente, por tamizaje por ejemplo.

Con los valores de f_{3i} ecuación (3.72) puede aproximarse por:

$$\alpha_{global} = \sum_{i=1}^{N} \alpha_i^* f_{3i} \qquad (3.73)$$

Donde f_{3i} es la fracción en masa (o peso) de partículas en el intervalo de tamaño i y α_i* corresponde a la fracción reaccionada de partículas de tamaño r_{oi}^* (radio promedio de partículas en el intervalo de tamaño i).

3.3.7. Caso de Concentración Variable

En todos los casos vistos hasta el momento se ha supuesto que la concentración del reactivo en solución permanece constante durante el transcurso de la reacción. Como ya mencionamos anteriormente, esto se cumple si la concentración del reactivo en solución y el volumen de la solución (respecto a la masa del sólido) son suficientemente grandes de modo que el cambio de concentración durante la reacción es despreciable, condición que se utiliza comúnmente en estudios cinéticos. También la concentración se mantiene constante si gases disueltos participan en la reacción y la presión se mantiene constante como ocurre por ejemplo en una autoclave. Otra situación de reacción a concentración constante es el caso de reactores agitados de varias etapas donde la concentración puede considerarse constante bajo condiciones de buena agitación. La concentración promedio es entonces la concentración del efluente líquido.

Si la concentración varía a medida que la reacción procede, esta variación debe incluirse en la expresión cinética. Para un sistema discontinuo (batch) en el cual ocurre una sola reacción dada en forma general por:

$$aA(\text{sólido}) + bB(\text{solución}) \rightarrow \text{productos}$$

La variación de C_B se puede relacionar con la fracción de sólido reaccionado, α, mediante

$$C_B = C_o\left(1 - \frac{\sigma n_o}{V_B C_o}\alpha\right) \qquad (3.74)$$

Donde

C_o = concentración inicial de B

n_o = número inicial de moles de sólido A en el sistema

$V_s C_o$ = número de moles iniciales del reactivo B en el sistema

V_B = volumen de la solución

En este caso la ecuación de velocidad para el caso de cinética lineal y partículas monotamaño es:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3k_l}{r_o}(1-\alpha)^{2/3} C_o\left(1 - \frac{\sigma n_o}{V_S C_o}\alpha\right) \qquad (3.75)$$

Recordemos que la constante cinética lineal, $k_l = V_A\ k_o'$ para control químico y $k_l = V_A\ D/(\sigma\delta)$ para control por difusión en capa límite.

Ecuación (3.75) tiene una integral exacta si las cantidades de reactivo sólido y reactivo en solución (por ejemplo mineral y agente de lixiviación) presentes inicialmente en el sistema son las estequiométricas. En este caso $\sigma n_o / (V_S C_o) = 10$ y la integral de ecuación (3.75) es:

$$1-(1-\alpha)^{-2/3} = -\frac{2k_l}{r_o} C_o t \qquad (3.76)$$

En forma similar, para el caso de control por difusión a través de una capa de producto o residuo ecuación (3.67) se convierte en:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3V_A D_E (1-\alpha)^{1/3} C_o}{\sigma r_o^2} \frac{\left(1-\frac{\sigma n_o}{V_S C_o}\alpha\right)}{\left[1-(1-\alpha)^{2/3}\right]} \qquad (3.77)$$

Para el caso especial en que los reactivos se encuentran presentes en proporción estequiométrica esta ecuación se puede integrar dando:

$$\frac{1}{3}\ln(1-\alpha) - \left[1-(1-\alpha)^{-1/3}\right] = \frac{V_A D_E C_o}{\sigma r_o^2} t \qquad (3.78)$$

Para el caso general en que $\sigma n_o / (V_S C_o) \neq 1$ ecuaciones (3.75) y (3.77) deben integrarse en forma numérica.

Debemos destacar que si las partículas que reaccionan tienen una distribución de tamaño, la ecuación que expresa la variación de C_B en el tiempo se expresa en función del α_{global}, es decir:

$$C_B = C_o\left(1-\frac{\sigma n_o}{V_S C_o}\alpha_{global}\right) \qquad (3.79)$$

Donde el α_{global} queda dado por ecuaciones (3.71) o (3.73).

3.3.8. Cinética Mixta

Existen numerosos casos de sistemas hidrometalúrgicos en los cuales hay más de un proceso cinético que contribuye a la cinética global observada. Por ejemplo, con frecuencia se ha observado que la reacción superficial y el transporte de masa a través de capas de difusión contribuyen simultáneamente a la cinética de muchos procesos hidrometalúrgicos.

Consideremos el caso general de reacción de una partícula, incluyendo transferencia de masa hacia la superficie externa, difusión a través de una capa de producto y reacción química superficial de primer orden. Para geometría esférica los tres procesos cinéticos en serie son (ver Figura 3.10)

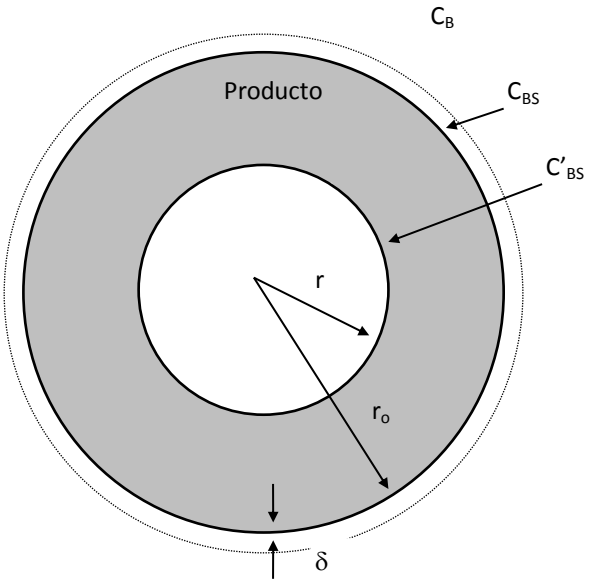


Fig. 3.10. Reacción de una partícula considerando la contribución de varias etapas cinéticas.

Difusión en capa límite: $$\frac{dn_A}{dt} = -\frac{4\pi r_o^2 D(C_B - C_{BS})}{\sigma\delta} \qquad (3.80)$$

Difusión a través de productos: $$\frac{dn_A}{dt} = \frac{4\pi D_E r\, r_o\left(C_{BS} - C'_{BS}\right)}{\sigma\left(r_o - r\right)} \qquad (3.81)$$

Reacción en la superficie: $$\frac{dn_A}{dt} = -4\pi r^2 C'_{BS} k'_o \qquad (3.82)$$

donde:

n_A = número de moles del sólido A sin reaccionar al tiempo t

D = coeficiente de difusión en la solución

D_E= coeficiente de difusión efectivo, para difusión a través de un sólido poroso

k_o'= constante cinética de velocidad superficial

σ = razón estequiométrica (b/a)

C_B= concentración de B en el seno de la solución

C_{BS}= concentración de B en la superficie externa de la partícula

C_{BS}'= concentración de B en la superficie de reacción (límite del núcleo recesivo).

Al estado estacionario, las velocidades de cada una de las etapas en serie son iguales lo cual resulta en la expresión combinada:

$$\frac{dn_A}{dt} = -\frac{4\pi r_o^2 D C_B}{\sigma\delta\left[1+\frac{r_o(r_o-r)D}{\delta r D_E}+\frac{D r_o^2}{\sigma\delta k_o' r^2}\right]} \qquad (3.83)$$

En términos de la fracción reaccionada, α, ecuación (3.83) se puede expresar como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3\ C_B V_A}{\frac{\sigma\,\delta\,r_o}{D}+\frac{r_o^2\sigma\left[1-(1-\alpha)^{1/3}\right]}{D_E(1-\alpha)^{1/3}}+\frac{r_o}{k_o'(1-\alpha)^{2/3}}} \qquad (3.84)$$

Para concentración C_B constante, ecuación (3.84) se puede integrar dando:

$$\frac{\sigma\delta}{d}\alpha+\frac{3}{2}\frac{\sigma r_o}{D_E}\left\{1-\frac{2}{3}\alpha-(1-\alpha)^{2/3}\ \right]-\frac{1}{k_o'}\left[1-(1-\alpha)^{1/3}\right]\right\}=\frac{3C_B V_A}{r_o}\,t \qquad (3.85)$$

Esta ecuación puede aplicarse directamente a la disolución de una pulpa de partículas de tamaño uniforme, con radio promedio r_o. Para partículas que tengan una distribución de tamaño, ecuación (3.85) es aplicable a cada intervalo de tamaño i (con radio promedio r_{oi}, i = 1,2,...N) con fracción en peso f_{3i} y fracción reaccionada α_i. La fracción total reaccionada se obtiene de ecuación (3.72)

Para el caso en que la concentración C_B varía apreciablemente en transcurso de la reacción, la ecuación diferencial (3.84) se aplica a cada intervalo de tamaño, con C_B dado por ecuación (3.79). De esta manera se obtiene un conjunto de N ecuaciones diferenciales que deben

integrarse simultáneamente. Generalmente, esto se efectúa mediante métodos de integración numérica.

3.4. Reacciones Reversibles

Hasta el momento hemos considerado solamente reacciones químicas irreversibles, es decir la reacción ocurre solamente en el sentido de formar productos a partir de los reactivos y es completa. Aunque teóricamente todas las reacciones químicas son reversibles, (es decir, existe la posibilidad de que los átomos de las moléculas resultantes de la reacción se reagrupen nuevamente para formar las moléculas de los reactivos) generalmente la fuerza impulsora de la reacción favorece uno de los dos sentidos en tal medida que la reacción opuesta es infinitesimal e imposible de medir. En estas condiciones la reacción es prácticamente completa en el sentido directo. Sin embargo, en algunos casos la reacción puede progresar en cierto grado en una dirección pero podría ir en dirección opuesta con un ligero cambio en las condiciones. En estos casos se dice que la reacción es reversible y es importante considerar o sólo la velocidad de la reacción directa sino también la velocidad de la reacción inversa. Ambas reacciones, directa e inversa, se producen en forma continua hasta que se alcanza un estado de equilibrio dinámico en el cual las reacciones directa e inversa tienen lugar con igual velocidad.

Consideremos una reacción simple en la cual la reacción inversa es importante (reacción reversible):

B + Superficie = C (3.86)

La velocidad neta de esta reacción reversible será:

$$\frac{dn_B}{dt} = -k_f A[B] + k_b A[C] \qquad (3.87)$$

Donde: A = área de reacción

k_f = constante cinética de la reacción directa

k_b = constante cinética de la reacción inversa.

Rearreglando (3.87) se tiene:

$$\frac{dn_B}{dt} = -k_f A\ [B]\left\{1 - \frac{k_b}{k_f}\frac{[C]}{[B]}\right\} \qquad (3.88)$$

En el equilibrio: $k_f A [B]_e = k_b A [C]_e$, donde $[B]_e$ y $[C]_e$ son concentraciones de equilibrio.

Luego: $\frac{k_f}{k_b} = \frac{A[C]_e}{A[B]_e} = K = e^{-\Delta G_r^o / RT}$

Por lo tanto: $\frac{k_b}{k_f} = e^{\Delta G_r^o / RT}$

Reemplazado en la ecuación cinética (3.88), tenemos:

$$\frac{dn_B}{dt} = -k_f A\ [B]\left\{1 - e^{\Delta G_r^o / RT}\cdot\frac{[C]}{[B]}\right\}$$

Dado que $\frac{[C]}{[B]} = e^{\ln\{[C]/[B]\}}$, podemos escribir la ecuación anterior como:

$$\frac{dn_B}{dt} = -k_f A\ [B]\left\{1 - e^{\Delta G_r^o/(RT)}\cdot e^{(RT)/(RT)\ln([C]/[B])}\right\}$$

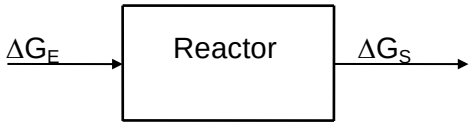
$$\frac{dn_B}{dt} = k_f A\ [B]\left\{1 - e^{\left(\Delta G_r^o + RT\ln([C]/[B])\right)/RT}\right\}$$

Considerando que $\Delta G_r = \Delta G_r^o + RT \ln([C]/[B]) = \Delta G_r^o + RT\ln Q$

$$\frac{dn_B}{dt} = -k_f A\ [B]\left\{1 - e^{\Delta G_r / RT}\right\} \qquad (3.89)$$

Esta ecuación nos proporciona un criterio para determinar si en un proceso práctico (donde no se llega al equilibrio), la cinética de la reacción inversa es despreciable o no lo es.

Supongamos que tenemos un reactor continuo o discontinuo donde está ocurriendo la reacción (3.90) como se ilustra en la Figura 3.11. Obviamente, en las condiciones de entrada, el sistema está muy lejos del equilibrio, pero para determinar si la reacción inversa es despreciable en el proceso es necesario evaluar cuán cerca del equilibrio se encuentra la corriente de salida del reactor.



Entrada Salida

Figura 3.11. Esquema general de un reactor continuo o discontinuo

Por lo tanto, la composición de la solución de salida (o descarga) del reactor, permitirá calcular ΔG_S y verificar si la reacción inversa es o no despreciable. El criterio más común a utilizar es el siguiente: Si en la salida del reactor $\exp(\Delta G_S / RT) < 0.01$ entonces la reacción inversa es despreciable puesto que el segundo término de ecuación (3.89) contribuye en menos de 1% a la cinética (recordemos que en el equilibrio $\Delta G = 0$ y en esta condición la velocidad de la reacción inversa es igual a la velocidad de la reacción directa).

Analicemos un poco más la relación encontrada. En términos de logaritmo decimal el criterio es:

$$10^{\Delta G/(4.576T)} < 10^{-2}$$

Por lo tanto $\Delta G / \left(4.576\ T\right) < -2 \qquad \Rightarrow \Delta G < -9.2T$

En procesos hidrometalúrgicos la temperatura normalmente está en el rango de 25 a 200 ºC.

$$\Rightarrow \qquad \Delta G < -2.7\,\text{kcal / mol a } 25^{o}\text{C}$$
$$\Delta G < -4.4\,\text{kcal / mol a } 200^{o}\text{C}$$

Para procesos de tostación en cambio

$$\Delta G < -9.9\,\text{kcal / mol a } 800^{o}\text{C}$$
$$\Delta G < -11.7\,\text{kcal / mol a } 1000^{o}\text{C}$$

Para procesos en sales fundidas

$$\Delta G < -17.2\,\text{kcal / mol a } 1600^{o}\text{C}$$
$$\Delta G < -19.1\,\text{kcal / mol a } 1800^{o}\text{C}$$

Este análisis nos indica que en los procesos a alta temperatura es más probable que la cinética de la reacción inversa sea importante. De hecho en estos sistemas el equilibrio se alcanza muy rápido y los problemas pueden resolverse mediante consideraciones termodinámicas.

En hidrometalurgia normalmente la reacción inversa resulta despreciable. Una excepción es el caso de extracción por solventes donde las reacciones son reversibles.

Reacciones de precipitación

La precipitación de compuestos sólidos desde soluciones acuosas ocurre porque el equilibrio de solubilidad del sólido se ha excedido y la solución está sobresaturada con respecto a este compuesto. Generalmente es necesaria una sobresaturación porque hay una barrera de energía de activación que debe pasarse antes que se forme un núcleo de sólido sobre el cual puede depositarse sólido adicional. Comúnmente se observa que con sustancias que tienen una solubilidad apreciable que hay un límite de sobresaturación que debe alcanzarse para que ocurra la formación de núcleos de la sustancia misma o **nucleación homogénea**. Sin embargo, antes que se alcance este límite la sustancia puede depositarse sobre pequeñas partículas de otro sólido presente en la solución. Esto se denomina **nucleación heterogénea** y en muchos casos es la responsable de la precipitación de sólidos que tienen solubilidad apreciable. Una vez que se han formado partículas de la sustancia la sobresaturación no puede persistir por mucho tiempo y el sólido continúa precipitando hasta alcanzar el equilibrio de precipitación, en lo que se denomina **crecimiento**. Si el agente que causa la precipitación se continúa agregando a la solución puede ocurrir que más sólido se deposite sobre las partículas existentes o se formen nuevos núcleos. Si la velocidad de adición del agente es suficientemente lenta de modo que el sólido tiene tiempo de precipitarse en las partículas formadas por nucleación heterogénea, puede no alcanzarse el límite de nucleación, y se formarán relativamente pocas partículas cristalinas de tamaño grande. Sin embargo, si ocurre nucleación ya sea por una rápida adición del reactivo o porque el sólido es muy insoluble, de modo que la adición de una pequeña cantidad de reactivo causa un alto grado de sobresaturación, entonces se formarán continuamente nuevos núcleos durante la adición del reactivo. Esto producirá gran cantidad de partículas de tamaño muy pequeño. Este tipo de partículas tendrán una gran energía libre superficial y a menudo tenderán a formar agregados en los cuales las partículas se sueldan o fusionan de algún modo.

El tratamiento cinético de procesos de precipitación es complejo y no se tratará en detalle aquí. Sin embargo, la precipitación de un metal noble por desplazamiento con otro metal menos noble o proceso de **cementación**, tiene una cinética bastante simple si se realiza en condiciones de área de reacción constante y si la reacción es de primer orden con respecto a

la concentración del metal noble en la solución. Este es el caso de la cementación de cobre con hierro metálico, cuya reacción principal es:

$$Fe^{o} + Cu^{2+} = Fe^{2+} + Cu^{o} \qquad \text{(En forma general A(s) + B(ac) = C(s) + D(ac))}$$

Esta reacción ocurre en la superficie del hierro y se ha demostrado que tiene cinética de primer orden con respecto a la concentración de Cu^{2+}, por lo tanto para el caso de área de reacción constante es aplicable la ecuación (3.37)

$$\frac{dn_A}{dt} = -AC_B k_o^{'}$$

Donde la especie A correspondería al Fe metálico y la especie B al Cu^{2+} en la solución. Ahora el área A es constante pero C_B varía con el avance de la reacción. Usando la relación de velocidad racional resulta:

$$\frac{dn_A}{adt} = \frac{V_S}{b}\frac{dC_B}{dt} \qquad (3.90)$$

Reemplazando (3.80) en (3.37) se obtiene

$$\frac{dC_B}{dt} = -\frac{\sigma}{V_S} AC_B k_o^{'} \qquad (3.91)$$

Donde σ es la razón estequiométrica (que en este caso es 1)

Integrando ecuación (3.91) se obtiene

$$\log\frac{C_B}{C_o} = -\frac{\sigma A k_o^{'}}{2.303 V_S} \qquad (3.92)$$

Que se puede expresar también como:

$$\log\frac{C_B}{C_o} = -\frac{Ak''}{2.303 V_S} t$$

Donde $k'' = \sigma k_o^{'}$

De modo similar, si la reacción está controlada por transferencia de masa, (difusión a través de la capa límite) la ecuación cinética integrada, para $C_S << C_B$, resulta ser:

$$\log\frac{C_B}{C_o} = -\frac{A\ D}{2.303\ \delta\ V_S} \qquad (3.93)$$

o bien

$$\log \frac{C_B}{C_o} = -\frac{Ak''}{2.303V_S} \qquad (3.94)$$

Donde ahora k" = D/δ (longitud^{-2} tiempo^{-1}). Para la mayoría de las reacciones de cementación se ha encontrado que la etapa que controla la reacción es la transferencia de masa y k" puede ser estimada usando valores apropiados para D y δ. El área de reacción constante se utiliza con frecuencia en técnicas de laboratorio tales como: a) una muestra de sólido montada en plástico es instalada en el fondo del recipiente de reacción de modo que sólo una cara es expuesta a la solución.; b) un disco rotatorio de la muestra que es sellado de modo que sólo una cara es expuesta a la solución. Además, en el proceso industrial de cementación de cobre con hojalata de hierro las variaciones de área son mínimas y ésta puede considerarse aproximadamente constante.

4. PROCESOS UNITARIOS EN HIDROMETALURGIA

Tipos de Operaciones

Los procesos hidrometalúrgicos para extracción de metales pueden variar dependiendo del metal o metales que se desee recuperar y de las características específicas de la mena a tratar. Sin embargo, todo proceso, cualquiera sea su complejidad, puede ser separado en una serie coordinada de operaciones unitarias básicas, tales como reducción de tamaño, tostación, lixiviación, precipitación, cristalización, filtración, electrólisis, etc.

Los procesos hidrometalúrgicos pueden dividirse en cuatro etapas principales. En la primera, la mena es preparada por reducción de tamaño y a veces separada del material inerte (proceso de concentración). En la segunda se efectúa la disolución de los minerales útiles mediante el uso de una solución acuosa con reactivos apropiados. En la tercera se efectúa purificación de la solución de lixiviación y a veces concentración del metal de interés de modo que en la etapa final se pueda obtener un producto de las características físicas y pureza requeridas por el mercado.

En todos los procesos hidrometalúrgicos, la alimentación usada es una mezcla de muchos componentes. El propósito del proceso es separar selectivamente uno o más constituyentes de esta mezcla y convertirlos en un producto puro. Luego todos los procesos hidrometalúrgicos incluyen operaciones de separación, las cuales normalmente son mucho más numerosas que las operaciones de no separación de un diagrama de flujos hidrometalúrgico. Por definición una operación de separación transforma una mezcla de componentes en dos o más corrientes producto, las cuales difieren entre sí en composición. Como ejemplos de operaciones de separación tenemos: filtración, flotación, lixiviación, intercambio iónico, precipitación, electroobtención, etc. Operaciones de no separación incluyen: trituración, molienda y transporte.

4.1. Química y Mecanismos de Disolución de Metales, Óxidos y Sulfuros

Disolución de metales

Existen algunos metales, denominados metales nobles que tienen poca tendencia a combinarse con otros elementos y por lo tanto pueden encontrarse en la naturaleza como tales, sin formar parte de compuestos. Entre ellos podemos mencionar el oro, la plata y el platino, el paladio, el rodio, el osmio, el rutenio, el iridio y en menor medida el cobre. Además, en la actualidad debido al creciente interés en el reciclaje de metales la lixiviación de metales, incluso aquellos que no son nobles ha ido adquiriendo mayor importancia. Debido a que los metales son buenos conductores, la disolución de metales representa el caso más simple de procesos electroquímicos encontrados en lixiviación.

Disolución de metales no nobles: Consideremos como ejemplos la disolución de Fe en soluciones ácidas y en presencia de oxígeno y la disolución de aluminio en hidróxido de sodio.

En el caso de disolución de hierro en soluciones ácidas, los iones H^+ se reducen en ciertas regiones catódicas del hierro según:

$$2H^+ + 2è \rightarrow H_2$$

Y el hierro entra en la solución en regiones anódicas:

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2\,è$$

La reacción global puede representarse por:

$$Fe + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2$$

En el caso de la disolución de hierro en soluciones conteniendo oxígeno, el oxígeno se reduce en las regiones catódicas:

$$1/2O_2 + 2H^+ + 2è \rightarrow H_2O$$

Mientras que el hierro se oxida en regiones anódicas:

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2è$$

La reacción global es:

$$Fe + 1/2O_2 + 2H^+ = Fe^{2+} + H_2O$$

La disolución de aluminio en medio básico se cree que ocurre de acuerdo a las siguientes reacciones de óxido-reducción:

Reducción catódica: $2H^+ + 2é \rightarrow H_2$

Oxidación anódica: $Al \rightarrow Al^{3+} + 3è$

Reacción iónica en solución: $Al^{3+} + 4OH^- \rightarrow AlO(OH)_2^- + H_2O$

Reacción global: $2Al + 2OH^- + 4\ H_2O \rightarrow 2AlO(OH)_2^- + 3H_2$

Disolución de metales nobles: Debido a que los metales nobles son estables a potenciales de oxidación elevados, en muchos casos la disolución sólo es posible si es acompañada por reacciones de complejación. El catión liberado de la fase sólida se combina con un agente complejante y la formación del complejo metálico en la fase acuosa permite la disolución del metal noble. La disolución de oro y la plata en soluciones de cianuro es un excelente ejemplo de complejación y es el método más usado para la extracción de oro y plata de sus menas. En este caso, O_2 es absorbido en la superficie del metal y se reduce de acuerdo a la reacción siguiente:

$$O_2 + 2\ H_2O + 2è \rightarrow 2OH^- + H_2O_2$$

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2è \rightarrow H_2O$$

La reacción de descarga de H_2O_2, segunda ecuación, es lenta lo cual produce una acumulación de H_2O_2 en la solución. En la región anódica, el oro es oxidado a iones Au^+ los cuales de inmediato forman complejos con iones cianuro como sigue:

$$Au \rightarrow Au^+ + è$$

$$Au^+ + 2CN^- \rightarrow [Au(CN)_2^-]$$

La Figura 4.1 ilustra este mecanismo de lixiviación de oro, propuesto por Thompsom.

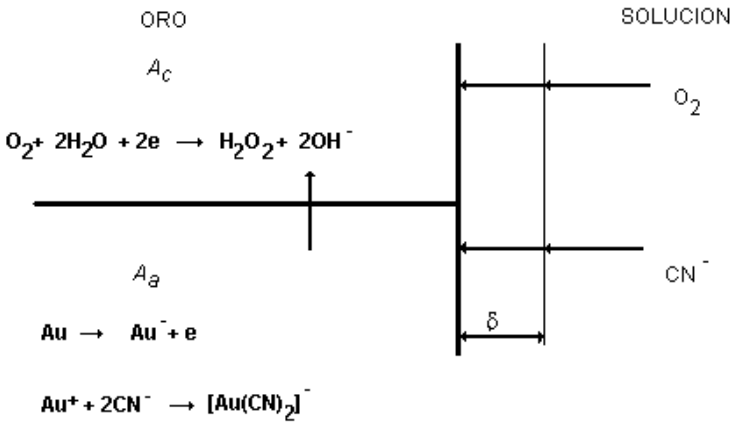


Figura 4.1 Modelo de lixiviación de oro con cianuro. A_c y A_a se refieren a las áreas de sitios catódicos y anódicos respectivamente.

Varios investigadores han demostrado que las cinéticas de cianuración de Au y Ag están controladas por difusión con cambio de difusión anódica a catódica según las condiciones. A altas concentraciones de O_2 la velocidad de reacción depende de la difusión de CN^- a través de la capa límite de difusión y para concentraciones de cianuro altas la velocidad está controlada por la difusión de O_2 a través de esta capa. Para una presión fija de O_2, la velocidad aumenta linealmente con el aumento de $[CN^-]$ hasta alcanzar un valor constante que es proporcional a la presión parcial de O_2 utilizada. Es decir a concentraciones bajas de cianuro la presión de O_2 no tiene efecto sobre la velocidad de reacción, mientras que a concentraciones de CN^- altas donde la velocidad de lixiviación es independiente de la concentración de cianuro, la reacción muestra dependencia de la presión de O_2. La Figura 4.2 ilustra los efectos indicados para el caso de cianuración de Ag. La expresión cinética para la disolución del oro es:

$$\frac{d[Au]}{dt} = \frac{2\ A\ D_{CN^-} D_{O_2} [CN^-]\ K_h P_{O_2}}{\delta \{ D_{CN^-} [CN^-] + 4\ D_{O_2} K_h P_{O_2} \}}$$

Donde K_h es la constante de Henry para el oxígeno. Notemos que $K_h P_{O_2} = [O_2]$.

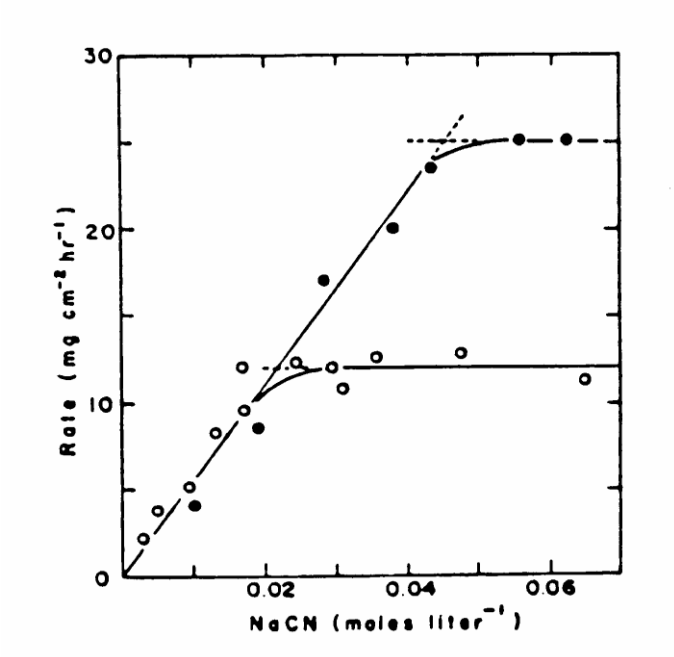


Figura 4.2 Efectos de $[CN^-]$ y P_{O2} sobre la velocidad de disolución de la Ag. (a) 6.2 atm, O_2 = 7.83*10^{-3}M; (b) 4.2 atm, O_2 = 5.31*10^{-3}M.

Condiciones límite

1) Cuando la concentración de CN^- es baja la ecuación cinética se simplifica a:

$$r_1 = \frac{d[Au]}{dt} = \frac{A\ D_{CN^-}\left[CN^-\right]}{2\ \delta}$$

$$r_1 = k_1\ [CN^-]$$

Es decir, a $[CN^-]$ baja, la velocidad de reacción es proporcional a $[CN^-]$ e independiente de la concentración de O_2.

2) A altas concentraciones de cianuro la ecuación queda:

$$r_2 = \frac{d[Au]}{dt} = \frac{2\ A\ D_{O_2}[O_2]}{\delta}$$

$$r_2 = k_2\ [O_2]$$

La transición entre ambos controles ocurre cuando $r_1 = r_2$, es decir cuando

$$\frac{A\ D_{CN^-}\left[CN^-\right]}{2\ \delta} = \frac{2\ A\ D_{O_2}[O_2]}{\delta}$$

Es decir: $[CN^-]/[O_2] = 4\ D_{O_2}/D_{CN^-}$

Considerando los valores de los coeficientes de difusión: $D_{O_2} = 2.76x10^{-5}$; $D_{CN^-} = 1.85x10^{-5}$, se obtiene la razón $[CN^-]/[O_2] = 6$. Los valores experimentales varían entre 4.6 a 7.4

Se han observado resultados similares para la disolución de cobre en soluciones de cianuro. El cobre forma complejos con iones cianuro, $Cu(CN)_2^-$, $Cu(CN)_3^{2-}$, y $Cu(CN)_4^{3-}$, siendo el más estable el $Cu(CN)_3^{2-}$. La reacción procede en forma electroquímica,

Anódica: $Cu \rightarrow Cu^* + è$

$Cu^+ + 3CN^- \rightarrow Cu(CN)_3^{2-}$

Catódica: $1/2O_2 + H_2O + è \rightarrow 1/2H_2O_2 + OH^-$

y la expresión cinética resulta: $$r = \frac{2\ A\ K_h P_{O_2} \left[CN^-\right] D_{CN^-} D_{O_2}}{\delta\left\{D_{CN^-}\left[CN^-\right] + 6\ P_{O_2} K_h D_{O_2}\right\}}$$

En este caso la velocidad límite debería corresponder a la razón $[CN^-]/[[O_2] \approx 9$. La Figura 4.3 ilustra los resultados obtenidos por Hultquist para cobre a 40^oC para varias presiones parciales de oxígeno y concentraciones de KCN de 0.07 y 0.05. La extrapolación a los puntos (a) y (b) da razones $[CN^-]/[O_2]$ de 8.94 y 9.41 respectivamente. Esto confirma la reacción que incluye 3 iones cianuro en el complejo y descarga del oxígeno a H_2O_2. Estos resultados son paralelos a aquellos encontrados en la cianuración de oro. Sin embargo, en el sistema cobre no se ha informado de acumulación de peróxido de hidrógeno en la solución.

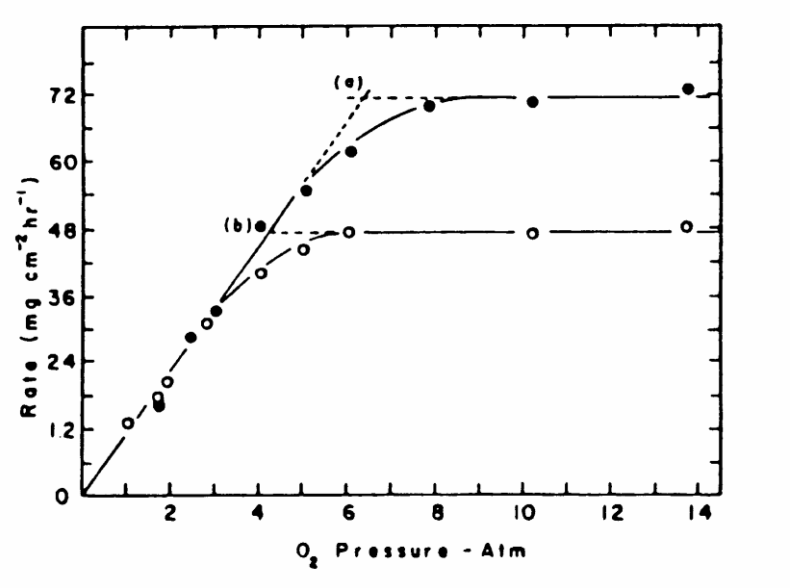


Figura 4.3 Efecto de la presión de O_2 y la concentración de cianuro: a)0.07, b) 0.05 moles/l en la velocidad de disolución de cobre a 40°C.

Lixiviación de minerales oxidados

En general, los minerales oxidados son aquellos que tienen el oxígeno como elemento constitutivo principal. Por analogía en su comportamiento, frecuentemente se incluyen también en este grupo a los halogenuros. Algunos minerales oxidados naturales de importancia comercial incluyen la gibsita ($Al(OH)_3$), casiterita (ZnO_2), pirolusita (MnO_2),

uraninita (UO_2), pechblenda (U_3O_8) y una gran variedad de minerales de cobre como se muestra en la Tabla 4.1.

Por lo general, la mayor parte de los óxidos se disuelven en ácido diluido mediante un mecanismo químico. Sin embargo, existen algunos óxidos que son insolubles en ácido y requieren de un agente oxidante (caso de Cu_2O y de UO_2) o un agente reductor (caso de MnO_2) para su disolución.

Lixiviación ácida de óxidos de cobre

La mayoría de los óxidos de cobre se lixivia con facilidad en soluciones diluidas de ácido sulfúrico. Como se puede ver en la Tabla 4.1, la disolución ácida de óxidos de cobre generalmente no incluye pares de óxido reducción con la excepción de la disolución de la cuprita, Cu_2O.

Tabla 4.1. Minerales oxidados de cobre

Especie	Composición aproximada	Reacción de disolución en medio ácido
Cuprita	Cu_2O	$Cu_2O + 2H^+ \rightarrow Cu^0 + Cu^{2+} + H_2O$
Tenorita	CuO	$CuO + 2H^+ \rightarrow Cu^{2+} + H_2O$
Malaquita	$CuCO_3{\cdot}Cu(OH)_2$	$CuCO_3.\ Cu(OH)_2 + 4H^+ \rightarrow 2\ Cu^{2+} + CO_{2(g)} + 3\ H_2O$
Azurita	$2CuCO_3{\cdot}Cu(OH)_2$	$2CuCO_3.\ Cu(OH)_2 + 6H^+ \rightarrow 3\ Cu^{2+} + 2CO_{2(g)} + 4\ H_2O$
Chalcantita	$CuSO_4{\cdot}5H_2O$	$CuSO_4.n\ H_2O \rightarrow Cu^{2+} + SO_4^{2-} + n\ H_2O$
Brochantita	$CuSO_4{\cdot}3Cu(OH)_2$	$CuSO_4.3Cu(OH)_2 + 6\ H^+ \rightarrow 4\ Cu^{2+} + 6\ H_2O + SO_4^{2-}$
Antlerita	$CuSO_4{\cdot}2Cu(OH)_2$	$CuSO_4.2Cu(OH)_2 + 4\ H^+ \rightarrow 3Cu^{2+} + 4\ H_2O + SO_4^{2-}$
Atacamita	$3CuO{\cdot}CuCl_2{\cdot}3H_2O$	$CuCl_2.3Cu(OH)_2 + 6\ H^+ \rightarrow 4Cu^{2+} + 2Cl^- + 6\ H_2O$
Crisocola	$CuO{\cdot}SiO_2{\cdot}H_2O$	$CuOSiO_2.2\ H_2O + 2H^+ \rightarrow Cu^{2+} + SiO_2.n\ H_2O + (3\text{-}n)\ H_2O$
Dioptasa	$CuSiO_2(OH)_2$	$CuSiO_2 + 2H^+ \rightarrow Cu^{2+} + SiO_2.n\ H_2O + (2\text{-}n)\ H_2O$
Neotocita	$(Cu_i\text{-}Fe_j\text{-}Mn_k)SiO_3$	----
Pitch/Limonita	$Fe_i\text{-}Cu_j)O_2$	-----
Delafosita	$FeCuO_2$	$FeCuO_2 + 4H^+ \rightarrow Cu^{2+} + Fe^{2+} + 2H_2O$

En ausencia de oxígeno, la reacción de cuprita es:

$$Cu_2O + 2H^+ \rightarrow Cu^{2+} + Cu^o + H_2O$$

En esta reacción el par de óxido reducción se completa con la dismutación del cobre cuproso. La disolución completa de la cuprita requiere de un agente oxidante. En presencia de oxígeno por ejemplo, la cuprita reacciona para dar iones cúpricos en solución según la reacción global:

$$Cu_2O + 4H^+ + 1/2O_2 \rightarrow 2Cu^{2+} + 2\ H_2O$$

Puesto que el Cu_2O es un semiconductor, el proceso de disolución es probablemente de naturaleza electroquímica, aunque esto no ha sido demostrado.

Cinética de disolución de minerales oxidados de cobre:

Los minerales oxidados puros que lixivian sin formar productos de reacción deberían tener un control por reacción química superficial o difusión a través de una capa límite. Estudios cinéticos de laboratorio, efectuados en condiciones en que la concentración de ácido se mantiene constante durante el transcurso de la reacción, confirman esta expectativa y comúnmente la ecuación cinética integrada obtenida es:

$$1-(1-\alpha)^{1/3} = \frac{k\left[H^+\right]}{r_o}t$$

La mayoría de los minerales oxidados de cobre puros (concentrados) tienen una cinética de lixiviación muy rápida, particularmente los sulfatos (chalcantita, brochantita y antlerita), los carbonatos (malaquita y azurita) y los cloruros (atacamita). La tenorita se disuelve un poco más lento y requiere de mayor acidez.

Por otro lado, en el caso de los silicatos (crisocola y dioptasa) la formación de sílice como producto de reacción tiende a hacer la disolución más lenta. En el caso de crisocola, Pohlman y Olson realizaron un estudio de laboratorio con crisocola pura y encontraron que un modelo de núcleo recesivo explicaba sus resultados. La reacción de disolución es:

$$CuO{\cdot}SiO_2.2H_2O + 2H^+ \rightarrow Cu^{2+} + SiO_2.nH_2O + (3\text{-}n)H_2O$$

La ecuación cinética encontrada consideraba control mixto e incluía los términos de difusión a través de la capa de sílice que era dejada por la reacción de disolución más reacción superficial, de modo que la forma integrada era:

$$1 - \tfrac{2}{3}\alpha - (1-\alpha)^{2/3} + \frac{\beta}{r_o}\left[1 - (1-\alpha)^{1/3}\right] = \frac{\gamma\left[H^+\right]}{r_o^2}t$$

En el caso de minerales oxidados que han sido molidos suficientemente como para que las partículas de mena estén liberadas de la ganga, la cinética de la reacción de lixiviación es también rápida aunque el consumo de ácido no es el estequiométrico debido a las reacciones paralelas de disolución de la ganga que también consumen ácido.

Para menas oxidadas chancadas que se lixivian en botaderos o pilas (técnicas de percolación), la lixiviación es mucho más compleja ya que los granos mineralizados están ocluidos en el interior de trozos de roca compuestos fundamentalmente de minerales de ganga. Para que se realice la disolución es necesario que la solución ácida penetre a través de una ganga porosa para alcanzar el grano mineralizado. En este caso el efecto de la ganga es dominante en la lixiviación y los procesos de difusión de reactivos a través de la ganga generalmente controlan la disolución de las partículas de mineral. Por lo tanto, la porosidad y reactividad de la ganga y el grado de compactación de las partículas son los factores que determinan la velocidad de disolución.

Lixiviación ácida oxidante de minerales de uranio

La mayoría de las menas de uranio se lixivian con ácido sulfúrico en presencia de un agente oxidante para producir el ion uranilo en solución, como se ilustra en diagrama potencial pH de la Figura 4.4.

El oxidante más usado en la práctica es el aire (u oxígeno), las reacciones son las siguientes:

Oxidación: $UO_2 \rightarrow UO_2^{2+} + 2e$

Reducción: $0.5O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2O$

Reacción global: $UO_2 + 0.5O_2 + 2H^+ \rightarrow UO_2^{2+} + H_2O$

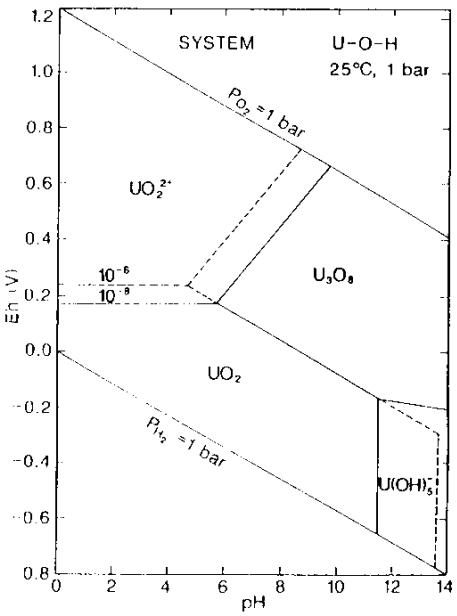


Figura 4.4. Diagrama E_h-pH parcial para el sistema U-H_2O

El ion uranilo, UO_2^{2+}, forma complejos con iones sulfato, siendo el complejo más estable el sulfato de uranilo, $[UO_2(SO_4)_3]^{4-}$. Debido a la formación de este complejo la mayor parte del uranio en solución ácida se encuentra como anión.

Lixiviación alcalina de minerales oxidados

La lixiviación con bases es especialmente apropiada para menas que tienen una gran proporción de constituyentes de la ganga que consumen ácido. La lixiviación con bases en general es más selectiva que la lixiviación con ácidos y puede disolver los metales de interés dejando impurezas como el hierro en el residuo sólido. Las bases que se usan más extensivamente en hidrometalurgia son el hidróxido de sodio, el hidróxido de amonio y el carbonato de sodio. Este último aunque es básicamente una sal actúa como una base débil una vez que se disuelve en agua.

Lixiviación de bauxita con NaOH

La bauxita es la principal fuente de aluminio y consiste de óxidos de aluminio con grados variables de hidratación

Minerales de aluminio en la bauxita:

- Gibsita, $Al(OH)_3$ (o $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$), monoclínica
- Boemita, $AlO \cdot OH$ (o $Al_2O_3 \cdot H_2O$), ortorrómbica
- Diáspora, $AlO \cdot OH$ (o $Al_2O_3 \cdot H_2O$), ortorrómbica

La bauxita es anfótera, es decir puede disolverse tanto en medio ácido como alcalino. Esto puede apreciarse en el diagrama potencial-pH de la Figura 4.5.

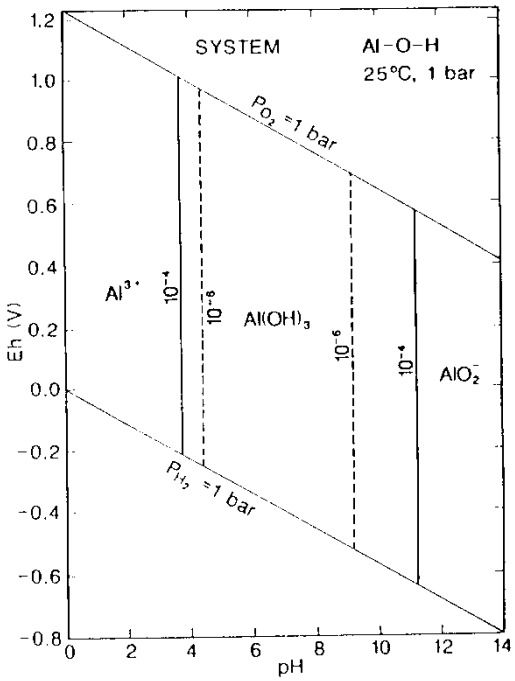


Figura 4.5 Diagrama parcial Al-H_2O

Las reacciones de lixiviación ácida y alcalina de la gibsita son:

$$Al(OH)_3 + H^+ \rightarrow Al^{3+} + 3H_2O$$

$$Al(OH)_3 + OH^- \rightarrow AlO_2^- \cdot 2H_2O \text{ (o } Al(OH)_4^-)$$

Sin embargo, la disolución ácida presenta problemas en su aplicación práctica debido a que la precipitación de aluminio en medio ácido resulta en un producto gelatinoso y difícil de filtrar y lavar. Desde medio básico en cambio, mediante enfriamiento controlado se puede se puede obtener un precipitado de aluminio cristalino y fácil de filtrar y lavar. El proceso que se utiliza industrialmente para lixiviar bauxita con NaOH se conoce con el nombre de Proceso

Bayer y fue desarrollado en 1897. La precipitación por enfriamiento controlado se puede escribir:

$$AlO_2^- \cdot 2H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + OH^-$$

Los cristales de hidróxido de aluminio lavados son posteriormente calcinados para obtener alúmina (Al_2O_3) de alta pureza, de la cual se obtiene finalmente el aluminio metálico por electrolisis de sales fundidas (Proceso Hall-Héroult).

El proceso Bayer representa la mayor aplicación industrial del proceso de lixiviación a presión. Las condiciones de lixiviación dependen del tipo de óxido de aluminio presente en la bauxita. El proceso es bastante selectivo, los óxidos de Fe, Ti, Mg y Ca no se disuelven y constituyen la mayor parte del residuo de la etapa de lixiviación. El V, Ga y sílice se disuelven en cantidades variables y deben eliminarse en la etapa de purificación de la solución.

Lixiviación de menas de uranio con carbonato de sodio

Aunque no es tan popular como la lixiviación con ácido sulfúrico, la lixiviación con carbonato de sodio se usa con frecuencia para recuperar uranio de menas con alto contenido de carbonatos.

Las reacciones en este caso son:

Oxidación: $UO_2 \rightarrow UO_2^{2+} + 2e$

Reducción: $0.5O_2 + H_2O + 2e \rightarrow 2OH^-$

El ion uranilo forma complejos con el carbonato: $UO_2^{2+} + 3CO_3^{2-} \rightarrow [UO_2(CO_3)_3]^{4-}$

La reacción global es: $UO_2 + 0.5O_2 + H_2O + 3CO_3^{2-} \rightarrow [UO_2(CO_3)_3]^{4-} + OH^-$

Las zonas de estabilidad de los distintos complejos de ion uranilo con carbonato se ilustran en el diagrama E_h-pH de la figura 4.6.

Para controlar el aumento de OH^- en el sistema (lo que puede producir precipitados) se suele agregar al sistema $NaHCO_3$, el cual actúa como tampón, reaccionando con el OH^- según:

$$HCO_3^- + OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$$

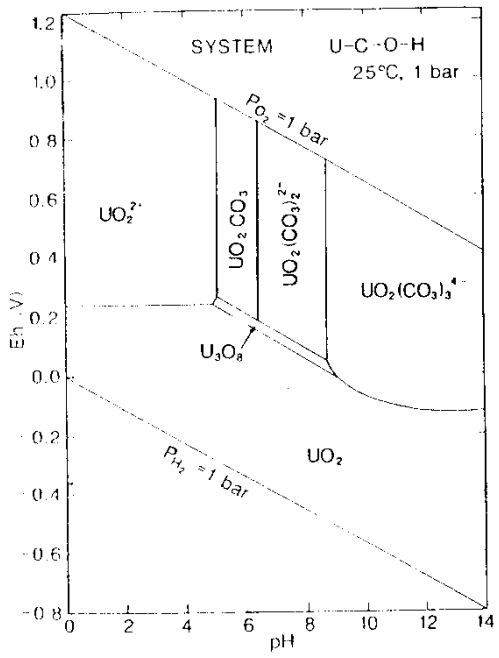


Figura 4.6. Diagrama potencial pH parcial para el sistema U-C-H_2O

Lixiviación de minerales sulfurados

La mayoría de los minerales sulfurados son insolubles en ácido sulfúrico diluido. Aquellos sulfuros solubles en ácido se disuelven por un mecanismo químico, por ejemplo:

$$FeS + 2H^+ = Fe^{2+} + H_2S$$

Los sulfuros insolubles en ácido requieren la presencia de un oxidante para oxidar el azufre del estado S^{2-} a azufre elemental o a estados de oxidación superiores (como sulfato), según sean las condiciones en que se efectúa el proceso. En este caso, la disolución ocurre por un mecanismo electroquímico. Así por ejemplo, la reacción global que ocurre en la lixiviación de calcopirita con ácido sulfúrico y oxígeno en condiciones ambientales es:

$$CuFeS_2 + 2H_2SO_4 + O_2 \rightarrow CuSO_4 + FeSO_4 + 2S^o + 2H_2O$$

Esta reacción es extremadamente lenta en condiciones ambientales y requiere períodos muy largos de tiempo para completarse. La presencia de microorganismos tiene un efecto acelerador en esta reacción y hace posible el tratamiento de sulfuros de cobre de baja ley in situ o en botaderos.

Los sulfuros de cobalto y níquel pueden disolverse en cierta medida en soluciones de ácido sulfúrico diluido según las reacciones:

$$NiS + 2H^+ \rightarrow Ni^{2+} + H_2S$$

$$CoS + 2H^+ \rightarrow Co^{2+} + H_2S$$

Sin embargo, la lixiviación de estos minerales por lo general se efectúa bajo presión de oxígeno para alcanzar alto grado de extracción y generar azufre a la forma elemental. La reacción de lixiviación con oxígeno es la siguiente:

$$NiS + 2H^+ + 0.5\ O_2 \rightarrow Ni^{2+} + S^o + 2H_2O$$

Mecanismos de disolución oxidante de sulfuros

A diferencia de los óxidos, la mayoría de los sulfuros son semiconductores y sus resistividades eléctricas son lo suficientemente bajas como para que los electrones se muevan libremente en el sólido. Por lo tanto, en la mayoría de los casos, los procesos de disolución de minerales sulfurados son de naturaleza electroquímica. Como ocurre con los procesos de corrosión; dos tipos de pares redox pueden ser operativos en la lixiviación de sulfuros. El primero es un par de corrosión y comprende una sola fase sólida. La superficie de esta fase sólida (que puede ser discontinua, es decir numerosas partículas) tiene zonas catódicas y anódicas donde ocurren las respectivas semirreacciones. El segundo tipo es un par galvánico donde se incluyen dos o más fases sólidas. Las reacciones anódicas y catódicas ocurren en las superficies de fases diferentes. Las dos superficies deben estar en contacto por medio de un conductor eléctrico.

La lixiviación de calcopirita con oxígeno en soluciones amoniacales se usará como ejemplo de un par de corrosión. La semirreacción anódica es la disolución de calcopirita:

$$CuFeS_2 + 19OH^- \rightarrow Cu^{2+} + ½Fe_2O_3 + 2SO_4^{2-} + 9½H_2O + 17è$$

El Cu^{2+} se combina con el amoniaco libre formando una serie de complejos o aminas de cobre de formula general $[Cu(NH_3)_n]^{2+}$ con n = 1 a 4.

La semirreacción catódica es la reducción de O_2:

$$O_2 + 2H_2O + Cu^{2+} + 4è \rightarrow 4OH^- + Cu^{2+}$$

Esta reacción es catalizada por el Cu^{2+}.

Las dos semirreacciones ocurren en sitios anódicos y catódicos que son parte de la misma superficie y que están en cortocircuito debido a la naturaleza semiconductora del sulfuro. Como resultado el sistema desarrolla un potencial mixto al cual la corriente neta es cero, es decir la corriente catódica es igual pero de signo opuesto a la corriente anódica. La Figura 4.7 ilustra este mecanismo de lixiviación. La hematita, producida por la reacción anódica, produce una reducción del área anódica efectiva llevando a la pasivación del mineral.

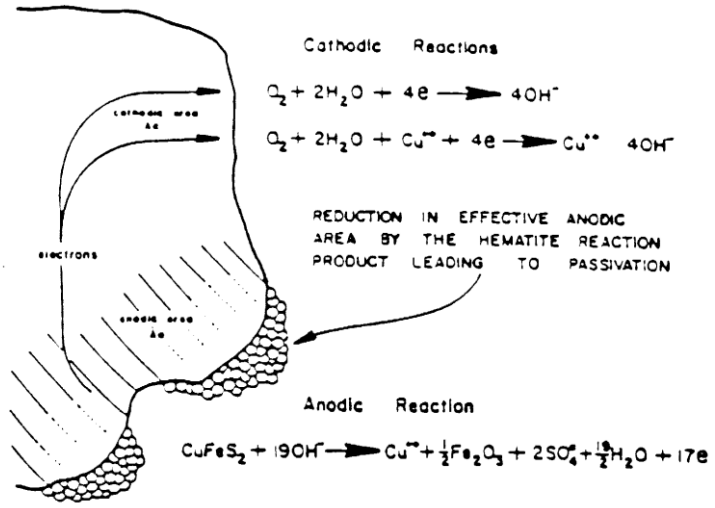


Figura 4.7 Representación esquemática de la reacción de calcopirita con O_2 en medio amoniacal

La reacción de calcocina en medio ácido se utilizará para ilustrar el par redox galvánico. Esta reacción ocurre en dos etapas secuenciales:

Etapa I : $Cu_2S \rightarrow CuS + Cu^{2+} + 2è$

Etapa II. $CuS \rightarrow Cu^{2+} + S^o + 2è$

El mecanismo de reacción se ilustra en la Figura 4.8.

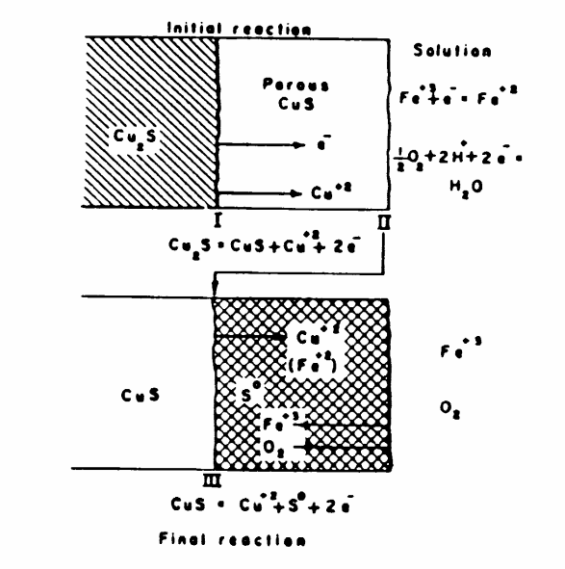


Figura 4.8. Capas superficiales formadas durante la disolución anódica de calcocina y covelina

La primera etapa de esta reacción representa un par galvánico. La reacción anódica (disolución de calcocina para dar covelina) ocurre en la interfase Cu_2S/CuS, mientras que la reacción catódica ocurre en la interfase CuS/solución. La reacción catódica dependiendo del oxidante usado es:

$$½O_2 + 2H^+ + 2è \rightarrow H_2O \quad \text{ó} \qquad Fe^{3+} + è \rightarrow Fe^{2+}$$

Como la segunda etapa produce azufre elemental, el cual no es conductor, el oxidante debe ahora difundir a través de esta capa de azufre, lo cual resulta en un marcado retardo de la cinética. Las áreas anódica y catódica de esta segunda etapa de la reacción están ubicadas sobre la misma superficie, y esta reacción representa un par de corrosión. A baja temperatura las dos etapas de la reacción ocurren en secuencia, debido a que la segunda reacción es muy lenta. Sin embargo, a alta temperatura y concentración elevada de oxidante, como ocurre en los procesos de lixiviación a presión, las dos etapas de reacción ocurren en forma simultánea.

Cuando existe contacto directo entre dos minerales semiconductores con diferentes potenciales de reposo, como ocurre cuando se lixivian mezclas de minerales sulfurados, (caso de la mayoría de las menas) también se producen interacciones galvánicas. Estas interacciones galvánicas se han observado en numerosos sistemas de lixiviación y

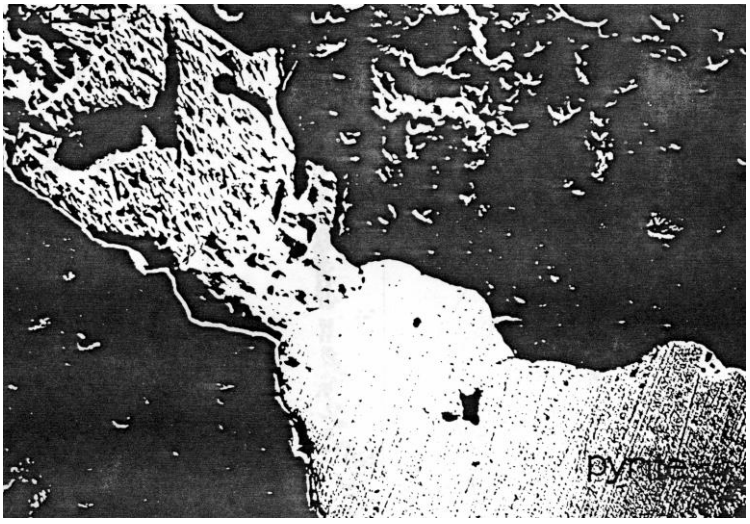
biolixiviación de menas y concentrados y generalmente aumentan significativamente la cinética de lixiviación de uno de los minerales. El mineral con el potencial de reposo más elevado actúa como cátodo y está protegido galvánicamente, mientras que el mineral con potencial de reposo menor actúa como ánodo y su disolución es favorecida. Como se muestra en la tabla, los valores de los potenciales de reposo indican que la presencia de pirita normalmente acelerará la disolución de los sulfuros de cobre

Potenciales de reposo de sulfuros de cobre

Mineral	Rest Potential (V vs. SHE)	Conditions Solution	Temp
FeS_2	0.63	1.0M H_2SO_4	25°C
$CuFeS_2$	0.52	1.0M H_2SO_4	20°C
Cu_2S	0.44	1.0M H_2SO_4	20°C
CuS	0.42	1.0M $HClO_4$	25°C

La Figura 4.9 muestra que la interacción galvánica entre pirita y calcopirita acelera la disolución de calcopirita

.



Reacción catódica (superficie de la pirita): $O_2 + 4H^+ + 4\ e^- \rightarrow 2\ H_2O$

Reacción anódica: $CuFeS_2 \rightarrow Cu^{2+} + Fe^{2+} + 2S^o + 4e^-$

Reacción global: $CuFeS_2 + O_2 + 4H^+ \rightarrow Cu^{2+} + Fe^{2+} + 2S^o + 2H_2O$

Figura 4.9 Microfotografía de una partícula de calcopirita-pirita parcialmente lixiviada que muestra ataque de la calcopirita y pasivación de la pirita.

En cualquier sistema de lixiviación con sulfuros mixtos pueden ocurrir interacciones galvánicas. Por ejemplo, se ha encontrado que la esfalerita (ZnS) y galena (PbS) también se lixivian selectivamente frente a pirita. Por otro lado, molibdenita (MoS_2) se pasiva en presencia de pirita y calcopirita.

Un caso interesante es la interacción galvánica de minerales sulfurados con MnO_2. En este caso ambos metales se disuelven, el MnO_2 como cátodo y el MS como ánodo, y la diferencia de potencial es mucho mayor que los pares galvánicos sulfuro-sulfuro resultando en corrientes galvánicas mayores.

4.2. Lixiviación bacteriana

Efecto de las bacterias en la lixiviación de minerales sulfurados

Las bacterias son organismos unicelulares del tamaño muy pequeño (del orden de 1 μm). Estos microorganismos son formas de vida muy arcaicas, inferiores a los animales y las plantas. Hace muchos años se descubrió que ciertas bacterias pueden acelerar la velocidad de lixiviación de menas sulfuradas.

Clasificación de las bacterias según su modo de nutrirse:
Autotróficas: capaces de sintetizar todos sus nutrientes, como proteínas, lípidos y carbohidratos a partir de CO_2.
Heterotróficas: requieren carbohidratos como la glucosa para formar sus propios nutrientes.
Mixotróficas: pueden formar sus propios nutrientes a partir de CO_2 y de los carbohidratos.

Clasificación de las bacterias según su modo de respirar:
Aeróbicas: requieren oxígeno para su respiración.
Anaeróbicas: se desarrollan en ausencia de oxígeno.
Facultativas: pueden desarrollarse tanto en medios aeróbicos como anaeróbicos.

La disolución de metales sulfurados por acción de bacterias puede ocurrir:

- Directamente por el metabolismo del propio organismo (enzimas generadas por las bacterias catalizan el ataque a los minerales)
- Indirectamente por algún producto de su metabolismo.

Las bacterias que intervienen en los procesos de lixiviación generalmente son autotróficas y aeróbicas. Ellas tienen la facultad de obtener su energía vital a partir de la oxidación de compuestos inorgánicos, fundamentalmente a partir de la oxidación de los sulfuros metálicos, la oxidación del ion ferroso o la oxidación de azufre elemental.

Las bacterias acidofílicas son capaces de vivir en ambiente ácido y algunas de ellas son nativas de algunos yacimientos. Las principales bacterias encontradas en las aguas ácidas de mina son: Acidithiobacillus Ferrooxidans y Acidithiobacillus Thiooxidans. La primera obtiene su energía para chemosíntesis y crecimiento de la oxidación catalítica de iones ferrosos, sulfuros metálicos o azufre elemental mientras que la segunda obtiene su energía vital de la oxidación del azufre y es incapaz en la mayoría de las condiciones de oxidar iones ferrosos o sulfuros metálicos.

La Tabla 4.4 muestra una lista de los microorganismos más relevantes en la lixiviación de minerales. Se incluyen también rangos de temperatura y pH más adecuados para su desarrollo. En esta tabla se pueden distinguir tres rangos de temperatura principales en los que se desarrollan las bacterias. Según estos rangos, las bacterias se pueden clasificar en:

Mesófilas: Se desarrollan a temperaturas cercanas a la ambiental, 20 a 35 °C, y son las más habituales en la lixiviación de minerales en pilas, en botaderos e in situ. Estas bacterias han sido aisladas en las zonas húmedas del mismo yacimiento y normalmente están totalmente adaptadas a ese mineral específico. Consiguen adaptarse con cierta rapidez a otros eventuales elementos tóxicos: arsénico, mercurio, concentraciones altas de cobre y hierro, etc.

Moderadamente termófilas: Se comportan mejor entre 45 y 60 °C; se encuentran sólo ocasionalmente en botaderos y lixiviaciones in situ cuando la temperatura ha subido a causa de las reacciones exotérmicas de los sulfuros. Son más frecuentes en las zonas de aguas termales azufrosas, géiseres y volcanismos recientes. Han sido propuestas y se usan para

lixiviación de concentrados, en reactores de temperatura controlada. Pertenecen en general a los géneros Sulfobacillus y leptospirillum.

Tabla 4.4. Algunos microrganismos asociados a la lixiviación de minerales. Ref: Hidrometalurgia. E. Domic.

Microorganismo	Crece por oxidac. de:				Fuente de C		Temper	Acidez
	Fe^{2+}	S^{2-}	S°	$S_2O_3^{2-}$	CO_2	levadura	°C	pH
Acidithiobacillus ferrooxidans	+	+	+	+	+	-	20 a 35	1.5 a 2.5
Acidithiobacillus thiooxidans	-	-/+	+	+	+	-	20 a 35	1.5 a 2.5
Leptospirillum ferrooxidans	+	+	-	-	+	-	30	1.2 a 2.0
Sulfobacillus thermosulfidooxidans	+	+	+	-	+	+	45 a 60	3.0
Sulfobacillus thermotolerans	+	+	-	-	+	+	45 a 60	3.0
Leptospirillum thermoferroxidans	+	+	+	+	+	-	45 a 60	3.0
Sulfolobus acidocaldarius	+	+	+	+	+	+	60 a 80	3.0
Acidianus archae	+	+	+	+	+	+	60 a 80	2.5
Metallosphaera archae	+	+	+	+	+	+	60 a 80	2.5
Sulforococcus archae	+	+	+	+	+	+	60 a 80	2.5
Nota: + señala que esta reacción procede habitualmente en términos positivos - indica que esta reacción normalmente no ocurre								

Extremadamente termófilas: Estas bacterias tienen rangos de trabajo óptimo entre 60 y 80 °C. Rara vez se dan en operaciones de lixiviación naturales. Se han aislado de aguas termales azufrosas, géiseres y zonas de volcanismos recientes. Pertenecen en general a los géneros Sulfolobus, Acidianus, Metallosphera y Sulfurococcus. Se ha investigado su uso en la lixiviación de concentrados de flotación en reactores de temperatura controlada, especialmente para calcopirita y enargita. Aunque se ha probado a escala piloto, no ha sido implementado a escala industrial.

Ciclo de vida

El ciclo de vida de una colonia de bacterias inoculadas en un medio de cultivo apropiado consta de varias etapas:

Etapa de acostumbramiento: Este período corresponde a una etapa inicial que se caracteriza por muy poca actividad, mientras la bacteria se acostumbra y desarrolla los niveles de enzimas, RNA, ribosomas, etc., al nivel requerido para su mantenimiento y posterior división celular.

Etapa de crecimiento exponencial: En esta etapa la bacteria se multiplica exponencialmente por división binaria. En esta etapa de la vida de una colonia se puede medir una importante característica, particular de cada especie, que es el período de duplicación o tiempo que demora en duplicarse la población bacteriana bajo ciertas condiciones estandarizadas.

Etapa estacionaria: Corresponde a una limitación de la velocidad de crecimiento de la población debido al agotamiento de uno o más nutrientes o de la consunción del sustrato. La población bacterial en esta etapa consiste en su totalidad de células completamente viables pero su crecimiento está limitado.

Fase de muerte: En esta cuarta etapa comienza a disminuir la población bacteriana y se entra en un decaimiento de la actividad medible (o el número de individuos por unidad de volumen).

Las bacterias usadas en la oxidación de minerales tienen un período de duplicación del orden de 20 a 70 horas. Luego, al planificar una operación continua en un bio-reactor es importante que se le asigne un tiempo de residencia para el sustrato mineral que sea menor que el período de duplicación del cultivo bacteriano que se pretende usar. De lo contrario, la eficiencia de la bacteria se verá reducida y habrá una eventual pérdida de capacidad oxidativa. En un bio-reactor operado eficientemente se deben optimizar las condiciones de tiempo de residencia para lograr que el cultivo bacteriano esté operando en todo momento en su fase de crecimiento exponencial. En su etapa estacionaria las bacterias pueden alcanzar poblaciones del orden de 10^8 (cientos de millones) de individuos por centímetro cúbico.

Mecanismo directo

Las bacterias pueden catalizar la oxidación directa de los sulfuros metálicos con el oxígeno. Este mecanismo implica la adhesión de la bacteria directamente sobre el sólido, actuando ella como puente para el traspaso de electrones, en una sucesión de dos reacciones aeróbicas secuenciales:

$$MeS + ½O_2 + H_2SO_4 \xrightarrow{\text{bacteria}} MeSO_4 + S^o + H_2O$$

$$S^o + 1½O_2 + H_2O \xrightarrow{\text{bacteria}} H_2SO_4$$

Para los sulfuros de cobre más comunes las reacciones globales son:

$$CuFeS_2 + 8½O_2 + H_2SO_4 \xrightarrow{\text{bacteria}} 2CuSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$$

$$Cu_2S + ½O_2 + H_2SO_4 \xrightarrow{\text{bacteria}} CuSO_4 + CuS + H_2O$$

$$CuS + 2O_2 \xrightarrow{\text{bacteria}} CuSO_2$$

Mecanismo indirecto

Además las bacterias pueden actuar por un mecanismo indirecto, a través de la generación de ácido sulfúrico y sulfato férrico. Casi todos los depósitos de cobre porfídico contienen pirita, la cual se oxida para producir sulfato férrico de acuerdo a las siguientes reacciones:

$$FeS_2 + 3½O_2 + H_2O \xrightarrow{\text{bacteria}} FeSO_4 + H_2SO_4$$

$$2FeSO_4 + ½O_2 + H_2SO_4 \xrightarrow{\text{bacteria}} Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$$

En ausencia de bacterias la segunda reacción sería muy lenta y sólo podría producir cantidades apreciables de sulfato férrico en un período muy largo. La acción de las bacterias tales como las de los géneros Acidithiobacillus, Sulfolobus y Archae acelera esta reacción en un factor del orden de 10^6 y permite la existencia de abundante sulfato férrico en el sistema. El ion férrico lixivia los sulfuros metálicos según la siguiente secuencia de reacciones:

$$MeS + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow MeSO_4 + 2FeSO_4 + S^o$$

$$S^o + 1½O_2 + H_2O \xrightarrow{\text{bacteria}} H_2SO_4$$

Como se puede ver, en ambos mecanismos directo o indirecto, la bacteria enfrenta la oxidación de azufre elemental. Aunque es difícil separar los efectos directos e indirectos de la catálisis bacterial, existe evidencia que permite concluir que ocurren ambas aunque generalmente se considera que el mecanismo indirecto es el más importante en la lixiviación de minerales.

Efecto de las bacterias en el mecanismo galvánico de lixiviación

Una manera adicional en la cual las bacterias pueden ayudar a la lixiviación se puede ver considerando el mecanismo galvánico de lixiviación. Como ya se mencionó antes, este mecanismo galvánico de lixiviación ocurre siempre que se lixivian mezclas de minerales sulfurados. Por ejemplo: Consideremos el caso de la lixiviación de calcopirita en contacto con pirita.

Reacción anódica: $CuFeS_2 \rightarrow Cu^{2+} + Fe^{2+} + 2S^o + 4è$

Reacción catódica: $O_2 + 4H^* + 4è \rightarrow 2H_2O$ (en la superficie de las partículas de pirita

La reacción galvánica total es:

$CuFeS_2 + O_2 + 4H^+ \rightarrow Cu^{2+} + Fe^{2+} + 2S^o + 2H_2O$

El papel de las bacterias aquí es acelerar la reacción galvánica por oxidación continua de la capa de azufre elemental formada sobre la superficie de las partículas de calcopirita, la cual tiende a disminuir la cinética de la reacción. La Figura 4.18 ilustra el efecto de las bacterias en la oxidación galvánica de calcopirita y la pasivación de pirita por las reacciones indicadas.

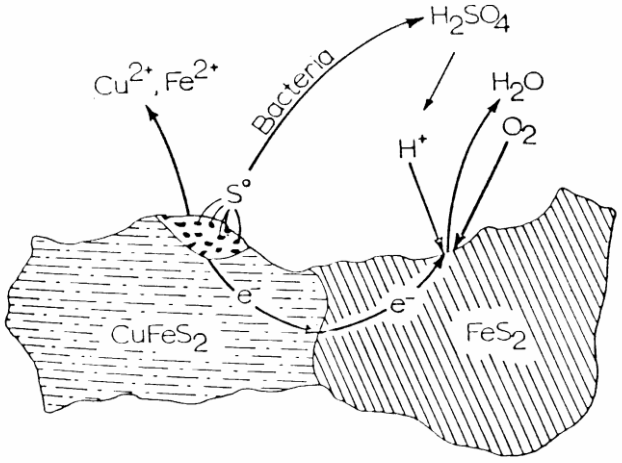


Figura 4.18. Disolución galvánica de calcopirita y pasivación de pirita en biolixivación.

Los recientes logros en la descodificación del código genético de los seres vivos con la posibilidad de manipulación genética abren enormes posibilidades para alterar las capacidades inhibitorias y/o de oxidación de determinadas bacterias mejorando su resistencia y a variables como el pH, la temperatura etc. En la actualidad la lixiviación bacteriana de minerales sulfurados se aplica en varias técnicas de lixiviación tales como en botaderos, in-situ, en pilas y por agitación.

4.3 Técnicas de lixiviación

Los métodos de lixiviación pueden ser divididos en seis tipos:

1. Lixiviación "in-situ"
2. Lixiviación en botaderos (dump leaching)
3. Lixiviación en pilas (heap leaching)
4. Lixiviación en bateas inundadas (vat leaching)
5. Lixiviación por agitación
6. Lixiviación a presión

Lixiviación in-situ

En la lixiviación in-situ no se aplican los métodos de minería convencional, el mineral es regado con soluciones conteniendo agentes de lixiviación (generalmente ácido sulfúrico con cantidades variables de sulfato férrico y ferroso) en el mismo lugar del yacimiento, sin someterlo a labores de extracción minera. Este método se aplica a minas subterráneas que han terminado su etapa de explotación o a cuerpos mineralizados de baja ley que no justifican un método de minería convencional. La roca es primero fracturada mediante explosivos in-situ y se instala un sistema de pozos o túneles de drenaje para acumulación de las soluciones cargadas que son posteriormente bombeadas a la superficie. En el caso de minas agotadas generalmente el mineral ya ha sido suficientemente fracturado por el proceso de explotación al que ha sido sometido y no requiere fractura adicional, también es posible aprovechar niveles de trabajo inferiores de la mina para la recolección de soluciones. La lixiviación se efectúa mediante ciclos alternados de circulación de aire y de soluciones. Los métodos para aplicación de la solución de lixiviación incluyen el uso de canales de

distribución y varios sistemas de regadío en el caso que el cuerpo mineralizado esté expuesto y pozos de inyección para depósitos subterráneos.

Esta técnica ha sido utilizada para lixiviar menas de baja ley de cobre y de uranio. Su eficiencia es difícil de evaluar debido a que no se conocen con exactitud los tonelajes y contenidos minerales ni antes ni después de lixiviación. Generalmente la operación de lixiviación se prolonga por varios años. Las soluciones cargadas obtenidas por este método tienen un contenido bajo de metal, para cobre por ejemplo, la concentración del metal es generalmente menor a 1 gpl. Las principales dificultades del proceso surgen de la canalización que no permite una distribución uniforme de soluciones en el mineral, y la posibilidad de acumulación de lamas y sales que con el tiempo van llenando los intersticios entre las partículas y por lo tanto interfieren con el contacto solución mineral. Esta técnica se puede aplicar a dos tipos generales de depósitos minerales:

(1) Para depósitos ubicados sobre el nivel de aguas subterráneas. Este caso se denomina también lixiviación in-situ gravitacional ya que sobre el nivel freático las soluciones pueden moverse por gravedad y ser recolectadas en niveles inferiores. La mayoría de las aplicaciones actuales de la lixiviación in-situ corresponden a este tipo.
(2) Para depósitos ubicados bajo el nivel de las aguas subterráneas o lixiviación in-situ forzada. Este método hace uso de la permeabilidad interna de la roca y de las temperaturas y altas presiones que se generan a gran profundidad. En este caso las soluciones se aplican a través de pozos inyectores- del tipo usado en la explotación del petróleo- y se succiona desde otra batería de pozos recolectores, dispuestos geométricamente de modo de estimular el paso de las soluciones a través de la roca del yacimiento y forzar la disolución de los metales. La Figura 4.19 ilustra el proceso de lixiviación in situ. Aunque esta técnica tiene gran potencial para extraer cobre de depósitos profundos de minerales sulfurados, no ha sido todavía muy utilizada en esa aplicación.

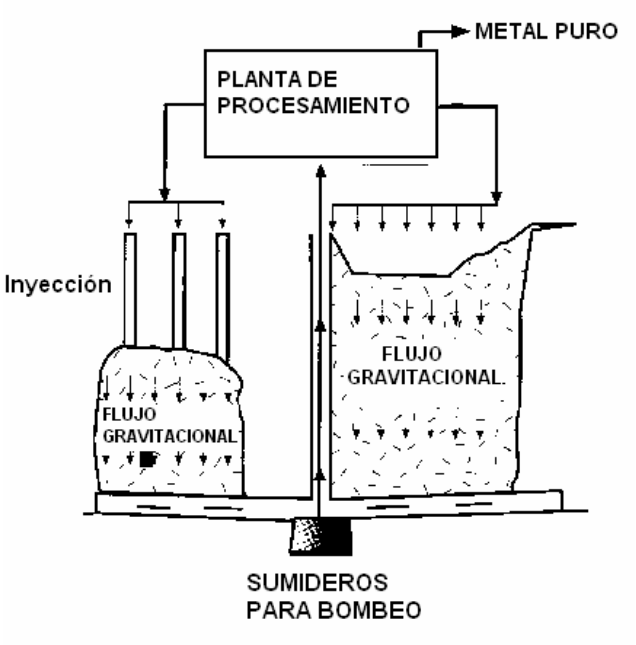


Figura 4.19. Diagrama esquemático de la lixiviación in situ

Lixiviación en botaderos (o dump leaching)

Este método se aplica generalmente a materiales que contienen sulfuros primarios y secundarios con leyes submarginales por lo que se descartan en la operación normal de la mina, normalmente en operaciones a rajo abierto (desmontes o sobrecarga) y material del halo exterior del yacimiento de baja ley y con alto contenido de calcopirita. El material de baja ley generalmente es transportado por camiones o correas y es apilado en un sitio impermeable formando un botadero. La mayoría de los botaderos son formados cerca de la mina usando formaciones naturales del terreno. Con frecuencia se rellenan valles angostos o el material es vaciado en la falda de un cerro. Cuando el terreno no es adecuado para recolectar las soluciones, debe realizarse una preparación previa Los botaderos grandes pueden tener 200 m de altura, 80 m de ancho en la parte superior y unos 250 m en la parte inferior. Pueden contener 50 000 a 300 000 ton de mineral. Por lo general el mineral en los botaderos no es sometido a una reducción de tamaño previa y tiene el tamaño que obtuvo en el proceso de extracción, lo que se conoce como mineral ROM (Run of Mine). También se pueden tratar por esta técnica ripios de lixiviaciones antiguas como es el caso de Chuquicamata que desde 1988 está lixiviando nuevamente los antiguos botaderos de ripios.

La solución de lixiviación, agua o ácido sulfúrico diluido es regada en la parte superior del botadero y se filtra a través del material recolectándose en la base. Estas operaciones se caracterizan por tener ciclos muy largos (generalmente mayores de 1 año) y las recuperaciones son bajas (40 a 60%), pero los costos son muy bajos. La figura 4.20 ilustra un proceso de lixiviación en botaderos.

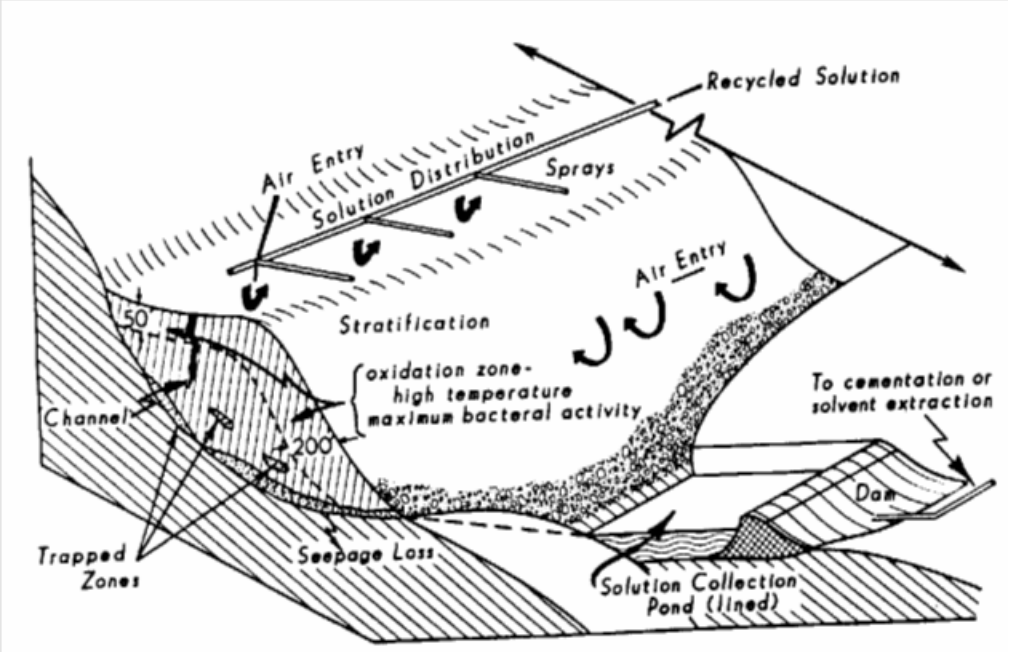


Figura 4.20 Ilustración de una operación de lixiviación en botadero.

Las siguientes condiciones son esenciales para una operación de lixiviación en botaderos: (1) circulación efectiva de aire, (2) buena actividad bacterial, (3) contacto uniforme de la solución con las partículas. El mayor problema encontrado en la lixiviación en botaderos es la precipitación de sales, especialmente sales de hierro en las cañerías de drenaje y en el interior del botadero. La hidrólisis del ion férrico produce la precipitación de hidróxido y jarositas cuando el pH de la solución es > 3.

$$Fe_2(SO_4)_3 + 6H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 3H_2SO_4$$

$$2Fe_2(SO_4)_3 + 12H_2O \rightarrow 2HFe_3(SO_4)_2(OH)_6 + 5H_2SO_4$$

Jarosita de hidrógeno

En presencia de álcalis, se forman jarositas de Na, $NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$, o de K, $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$. Existen además otras sales que pueden precipitar obstruyendo el lecho de

mineral, como yeso, $CaSO_4$, u otros sulfatos. La precipitación de todos estos compuestos resulta en la formación de capas impermeables que impiden el movimiento de las soluciones dentro del botadero o pueden cubrir la superficie de las partículas retardando o deteniendo su posterior reacción. Una vez formados estos compuestos son muy difíciles de redisolver.

En la lixiviación en botaderos muchas veces no es necesario agregar ácido ya que éste es generado por las reacciones mismas de lixiviación. La velocidad de disolución de los sulfuros metálicos es enormemente acelerada por acción de las bacterias. Las lixiviaciones en botaderos e in-situ corresponden a las primeras aplicaciones industriales de la lixiviación bacteriana. Sin embargo, debido al escaso valor económico de los minerales tratados, estos procesos no pueden controlarse bien y se pueden considerar en gran parte como procesos espontáneos. El control de la operación se complica por el hecho que una parte importante de las aguas de lluvia o aguas de deshielos incrementa el flujo de soluciones en el botadero generando grandes fluctuaciones en la producción de soluciones de la operación. Este aspecto debe ser contemplado en las instalaciones de tratamiento de las soluciones producidas, generalmente extracción por solventes. Dicha planta debe tener gran flexibilidad para tratar flujos muy variables de solución según la época del año.

Lixiviación en pilas

La técnica de lixiviación en pilas (heap leaching) es similar a la lixiviación en botaderos excepto que se aplica a depósitos de minerales oxidados o mixtos y con mayor planificación en la formación de las pilas de mineral. Esta técnica se usa como método primario de tratamiento de menas de minerales oxidados y mezclas de óxidos con sulfuros secundarios (Cu_2S, CuS) . El material a lixiviar, previamente triturado, se acumula sobre una base o carpeta impermeable formando pilas sobre las que se rocía la solución de lixiviación. El tamaño de las pilas, el grado de trituración más apropiados, la cantidad óptima de ácido y la velocidad de irrigación generalmente se determinan mediante pruebas experimentales que se realizan en columnas o gaviones. Estas variables dependen de la ley del mineral y de sus características físicas. En la formación de las pilas es muy importante minimizar la compactación de los sólidos para asegurar la buena distribución de las soluciones y la penetración de oxígeno (esto último se requiere solamente si la mena contiene especies que requieren oxidación como Cu_2O, CuS, Cu_2S). Cuando el mineral es fino 100% -3/8” o 100% -

1/4, se acostumbra realizar un aglomerado del mineral para mejorar la permeabilidad de la cama de sólidos. Cuando se lixivian minerales de cobre se acostumbra a agregar ácido concentrado junto con el agua en la aglomeración para efectuar el “curado ácido”. Con este curado ácido se consigue mejorar la disolución de cobre (a través de la disolución de gran parte del cobre superficial de las partículas) y además inhibir la disolución de algunas especies indeseables como el aluminio y la sílice. Para lograr una buena mezcla y aglomeración homogénea de las partículas el equipo más apropiado es el tambor aglomerador, que se muestra esquemáticamente en la Figura 4.21.

Este consiste de un cilindro metálico con revestimiento de goma antiácida o neopreno y provisto de elevadores (lifters). En la parte central del cilindro se ubican tuberías perforadas para el suministro de agua, que siempre es agrega primero para humedecer el mineral, y más al interior del tambor para el suministro del ácido concentrado. El tambor aglomerador gira a baja velocidad y tiene una inclinación para que la carga fluya a lo largo de él.

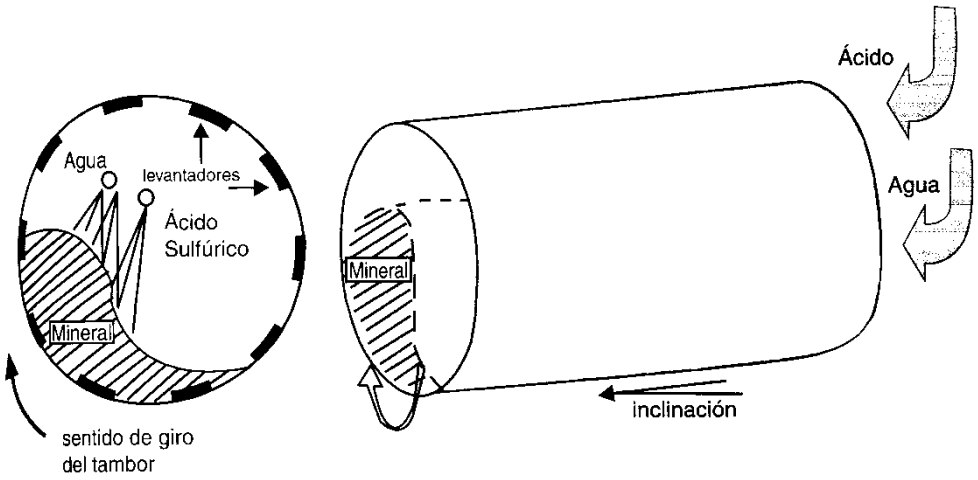


Figura 4.21. Representación esquemática de la operación de un tambor aglomerador, mostrando la disposición de las tuberías de agua y ácido. Ref. Hidrometalurgia, E. Domic.

Las pilas de lixiviación pueden variar en altura entre 3 y 10 metros, y se instalan sobre un sustrato impermeable generalmente protegido con una membrana (geomembrana) de plásticos como polietileno de alta densidad (HDPE) de baja densidad (LDPE), de muy baja densidad (VLDPE) o de cloruro de polivinilo (PVC). Los espesores pueden variar entre 0.1 a 1.5 mm según las exigencias de cada operación. A medida que aumenta la altura de la pila aumentan las exigencias de la geomembrana y generalmente se eligen membranas más gruesas de HDPE debido a su mayor resistencia la ruptura. Sobre la geomembrana se

instala normalmente una capa de grava que sirve como capa de drenaje para la solución. Si el material de drenaje incluye partículas grandes o angulares puede ser necesario poner una capa amortiguadora entre la membrana y la capa de drenaje. El mineral a lixiviar se apila sobre la capa de drenaje. Para cargar el mineral en las pilas se utilizan varios sistemas según el tamaño de las instalaciones. Para faenas pequeñas de 300 a 2000 ton/día se utilizan camiones y apiladores de correa autopropulsados como el que ilustra en la Figura 4.21. Para faenas grandes, de 1000 a 20000 ton/día, se usan correas modulares articuladas (grasshoppers) que terminan en un apilador de correa.

En general se distinguen dos tipos básicos de pilas de lixiviación:

Pilas permanentes, en las cuales no se retira el mineral lixiviado (o ripio) una vez concluido del proceso de lixiviación y las nuevas pilas se cargan sobre las anteriores. Solo una vez que se ha alcanzado un límite de altura, se deben construir nuevas pilas para continuar con el proceso. Generalmente este tipo de pilas se usa para material de baja ley y de granulometría gruesa, que tienen una velocidad de lixiviación lenta. La distinción entre este tipo de pilas y los botaderos no es muy clara.

Pilas renovables (tipo on-off), en las cuales una vez concluido el ciclo de lixiviación los ripios de retiran y se reemplazan por mineral fresco sobre la misma base anterior. Este tipo de pilas se utiliza preferentemente con mineral de alta ley (lixiviación primaria de menas) y que tiene una cinética rápida, lo que garantiza una alta recuperación. Las pilas por lo general son de baja altura para facilitar la carga y descarga del mineral. Para la descarga de los ripios normalmente se usan recolectores tipo pala de ruedas con capachos, conocidas como rotopalas. Los ripios son enviados a botaderos o pilas permanentes donde a veces se continúa su lixiviación.

Las pilas pueden operar de dos formas:

Pilas unitarias, en que todo el material depositado en la pila se lixivia simultáneamente.

Pilas dinámicas, en que en una misma pila coexisten secciones (o módulos) con material en diversas etapas de tratamiento.

Las soluciones se distribuyen en la superficie de la pila por medio de goteros o por aspersores según sea la tasa la evaporación y la disponibilidad de agua. En zonas de clima muy frío puede ser necesario a veces enterrar los goteros bajo la superficie de la pila para evitar congelamiento de las soluciones. Para la recolección de las soluciones se utilizan cañerías de drenaje perforadas (que se instalan en la base de la pila, sobre el revestimiento impermeable, y/o sobre la capa de grava) y canaletas abiertas. Las carpetas impermeables sobre las que se forma la pila tienen una pendiente de 3 a 5° para permitir el flujo de las soluciones hacia las canaletas de recolección que las llevan a piscinas de almacenamiento desde donde son bombeadas al proceso de purificación de soluciones y recuperación del cobre.

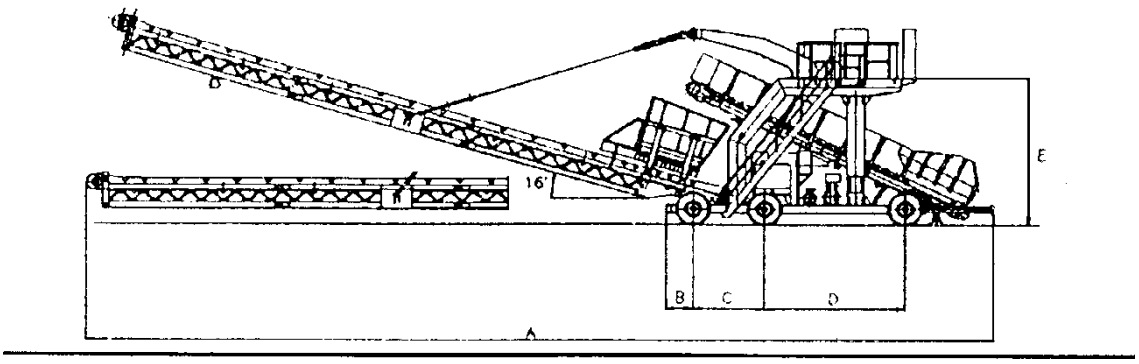


Figura 4.22 Apilador de correa autopropulsado.

La concentración de ácido en la solución de lixiviación depende de la ley de los minerales a tratar y las soluciones cargadas pueden variar entre 3 gpl hasta unos 16 gpl de cobre para minerales ricos.

La Figura 4.23a muestra el emplazamiento de las pilas de lixiviación primaria en una faena minera y la Figura 4.23b muestra el sistema de irrigación. El sistema de lixiviación ilustrado incluye dos pilas de 380 m de ancho y 1300 m de largo con una altura de 9 m. Las pilas tienen una pendiente transversal de 3-4º y una pendiente lateral de 1-2º. Cada pila incluye 13 módulos y el ciclo de apilamiento para cada módulo es de 3.5 días.



Figura 4.23a. Disposición de las pilas de lixiviación primarias en una empresa minera.



Figura 4.23b. Sistema de irrigación de las pilas de lixiviación

El sistema de irrigación es una red de goteros espaciados 0.75 x 0.75 m. El flujo específico es de 10 l/h m^2 y la presión del regulador es de 15 psi. El sistema permite regar 18 módulos simultáneamente con un flujo total de refino de 6000 m^3/h.

La secuencia combinada de operación en que la lixiviación en pilas se realiza sobre un mineral triturado fino, aglomerado con agua y curado con ácido se usó por primera vez en la mina Lo Aguirre, de Mineral Pudahuel, que operó desde 1980 hasta el año 2000, Actualmente, su uso se ha generalizado para el tratamiento de minerales de cobre oxidados o mixtos (óxidos y sulfuros secundarios).

Las variables de operación de este proceso incluyen:

- Granulometría del mineral
- Dosificación de agua y ácido en el curado
- Grado de aglomeración de los finos durante el curado y consiguiente aumento de la porosidad del lecho.
- Altura del lecho de mineral
- Concentración de agentes de lixiviación en las soluciones
- Ritmo de regado
- Duración de los ciclos de lixiviación
- Número de ciclos
- Otros de menor importancia

Los valores óptimos de las variables señaladas varían de un mineral a otro. Precisamente optimizando estas variables de operación SMP logró aumentar las expectativas del proceso hacia la recuperación óptima de los contenidos oxidados del mineral y hacia la lixiviación de los sulfuros secundarios. La Figura 4.24 muestra un diagrama de bloques de la operación. Las ventajas que se atribuyen al Proceso de Lixiviación TL son:
- Bajo costo de inversión, similar al de una planta de lixiviación por percolación
- Bajo consumo de ácido: 60 a 70% del consumo de una operación de lixiviación en bateas.
- Alta recuperación desde minerales oxidados (80 a 90%).
- Recuperaciones significativas de cobre desde minerales sulfurados secundarios (40 a 50%)
- Bajo costo de operación.

El proceso de lixiviación en pilas es también muy utilizado para el tratamiento de minerales de oro por cianuración. En este caso también se realiza un acondicionamiento y aglomeración previa, utilizando agua con cal y en muchos casos cemento. De esta manera se acondiciona el lecho en pH alcalino y se obtiene una excelente permeabilidad, lo cual permite tratar materiales de granulometría muy fina como relaves de flotación.

.**Lixiviación bacterial en pilas (Bioheap leaching)**

La lixiviación química en pilas es muy efectiva para los minerales oxidados de cobre, pero lixivia los sulfuros secundarios sólo en forma parcial debido a que éstos tienen una velocidad de disolución mucho más lenta. La introducción de bacterias a la lixiviación en pilas permite el tratamiento eficiente de menas de sulfuros de cobre secundarios. Las bacterias pueden ser inoculadas al sistema o pueden ser bacterias que ya existen en el propio yacimiento. En ambos casos deben proporcionarse las condiciones de temperatura, oxigenación y nutrientes necesarios para el desarrollo y crecimiento bacterial. Los principales microorganismos involucrados en la lixiviación bacterial en pilas son las bacterias que oxidan el hierro y el azufre como Acidithiobacillus ferrooxidans, Leptospirillum ferrooxidans y otras similares. Bacterias moderadamente termófilas como la especie sulfobacillus se desarrolla en forma natural en las pilas cuando las reacciones exotérmicas aumentan la temperatura sobre 40 ºC. Es importante destacar que una vez que una pila desarrolla una buena población de bacterias (aproximadamente 10^6-10^7 bacterias/g de mena) gran parte de estos microorganismos estarán presente en la solución rica y pasarán por el circuito de SX-EW con pocas pérdidas en número y actividad. Los contenidos de bacterias en el refino son generalmente 10^4-10^5/ml, lo cual es suficiente para inoculación de la siguiente pila. La inoculación ocurre cuando la pila es regada con el refino. La cantidad exacta de tiempo para que las bacterias se infiltren hasta el fondo de la pila y se establezca una población apropiada de 10^6-10^7 bacterias/g de mena no se conoce exactamente pero se estima entre 30 y 60 días.

El proceso de lixiviación bacterial (o biolixiviación) en pilas se utilizó por primera vez en forma comercial en la Mina lo Aguirre de la Sociedad Minera Pudahuel en 1980. Desde entonces varias otras minas han comenzado a utilizar con éxito el proceso como se ilustra en la Tabla 4.5.

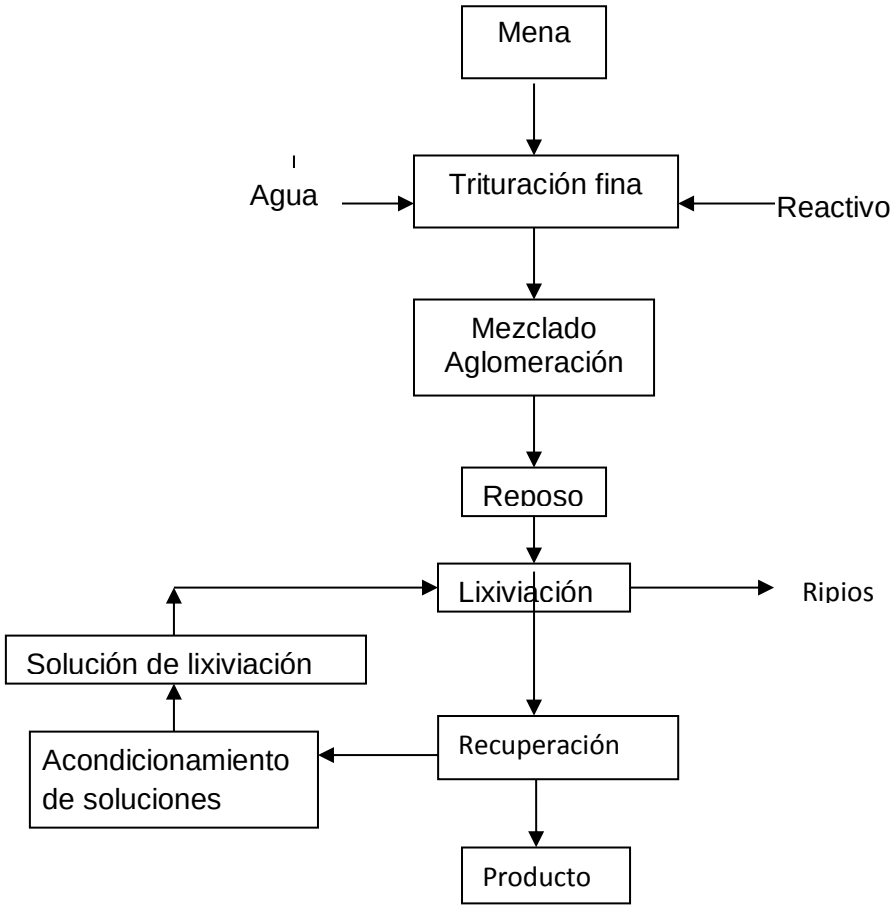


Figura 4.24. Diagrama de bloques del Proceso de Lixiviación en pilas.

Tabla 4.5. Plantas Comerciales de biolixiviación en pilas

Planta	Tamaño	Años en Operación
Lo Aguirre, Chile	16.000	1980-1996 (Mina agotada)
Mt. Leyshon, Australia (mineral secundario Cu/Au)	1.370	1992-1997 (Mineral agotado)
Cerro Colorado, Chile	16.000	1993-presente
Girilambone, Australia	2.000	1993-presente
Ivan-Zar, Chile	1.500	1994-presente
Quebrada Blanca, Chile	17.300	1994-presente
Andacollo, Chile	10.000	1996-presente
Dos Amigos, Chile	3.000	1996-presente
Zaldivar, Chile	≈ 20.000	1998-presente

La lixiviación bacterial en pilas de menas de sulfuros secundarios implica una preparación del material similar a la lixiviación química en pilas. El mineral se tritura a un tamaño óptimo que debe determinarse en ensayos en columnas y/o gaviones y se mezcla con ácido sulfúrico en un dispositivo de aglomeración. Aquí se agrega agua para optimizar el contenido de humedad y puede agregarse refino que permite humedecer e inocular el mineral. La mena aglomerada y preacondicionada se lleva al área de lixiviación para formar las pilas, de 6 a 10 metros de altura, sobre una carpeta impermeable o sobre mineral ya lixiviado. En este caso se debe suministrar aire a las bacterias, para lo cual se colocan cañerías plásticas con perforaciones de ventilación sobre la carpeta o sobre el mineral lixiviado. Los dos tipos de modalidades, pilas permanentes y pilas dinámicas se usan en la biolixiviación de sulfuros de cobre secundarios. En el caso de pilas permanentes, la superficie de la mena ya lixiviada se compacta antes de agregar mena fresca para permitir el movimiento de equipos, reducir el inventario de solución y efectuar un sangrado de solución en el sistema. La aireación de la biopila se comienza una vez que el material es cargado. Se usan ventiladores de baja presión para suministrar aire al sistema de ventilación ubicado bajo el mineral. La biopila es irrigada con refino o solución rica (PLS) reciclada a una velocidad de aplicación que no cause saturación. Solución rica con concentración suficiente de cobre se recolecta en la base de la pila y se envía a la planta de extracción por solventes. El refino de retorna a la pila. Los tiempos de lixiviación varían entre distintas operaciones, pero generalmente varían entre 200 días a 400 días para menas de cobre secundario. La mayor parte de las operaciones obtienen recuperaciones entre 80 y 85 %.

Parámetros operacionales críticos para este proceso incluyen:

- Trituración y aglomeración
- Cargado de la mena y configuración de las carpetas
- Desarrollo bacterial en la pila y viabilidad de cultivo en la pila
- Balance de ácido
- Aireación
- Calidad del agua (concentraciones críticas de cloro y nitrato afectan negativamente la actividad bacterial y su comportamiento)
- Irrigación y manejo de soluciones
- Dinámica del hierro en la pila

- Acumulación de constituyentes tóxicos en solución y manejo de corrientes de sangrado
- Temperatura.

Esta tecnología para tratar sulfuros secundarios tiene bajos costos de capital y de operación, y no tiene emisiones gaseosas ni efluentes líquidos. El proceso es particularmente apropiado para regiones remotas, incluso se ha aplicado a altitud elevada como lo ilustra en caso de Quebrada Blanca, yacimiento que contiene principalmente calcocina y covelina y que está ubicado en una zona remota y a 4400 m sobre el nivel del mar (esto significa temperaturas extremadamente bajas en la noche, alta radiación solar durante el día y baja presión parcial de oxígeno). La pilas de lixiviación de Quebrada Blanca tiene un altura de 6.2 metros, el ancho y largo por sector son 85 m por 600 a de 800m. Para el riego de la pila con soluciones de refino se utiliza un sistema de goteros y la superficie de la pila se cubre mediante una malla de arpillera de polipropileno para evitar evaporación y proteger los goteros de la radiación solar y las bajas temperaturas. La tasa de irrigación es de 6-9 $l/h/m^2$. El ciclo completo de riego dura 350 días, se riega con refino del proceso de extracción por solventes (SX) con una concentración de ácido libre de 7.5 gpl y en la modalidad de riego continuo.

Lixiviación en bateas inundadas (Vat leaching)

Esta técnica de lixiviación se aplica a minerales oxidados más ricos y más limpios que las técnicas anteriores. El método normalmente utiliza el principio de contracorriente pero con el mineral estacionario. El mineral, triturado normalmente a –3/4” o –1/2 “, se carga en bateas o estanques con forma de paralelepípedo, protegidos interiormente por revestimientos antiácidos y equipados con un fondo falso y un medio filtrante. La lixiviación se realiza inundando la batea con soluciones de lixiviación, las cuales se recirculan en sentido ascendente (caso que la solución de lixiviación entra por el fondo de la batea y rebalsa en la parte superior) o descendente (caso en que la solución entra por la parte superior o por el fondo pero es retirada por el fondo) y luego son traspasadas a la batea siguiente. De esta manera la solución se enriquece paulatinamente en cobre a un grado tal que la solución final puede ser enviada a recuperación electrolítica del cobre. Se crean programas de lixiviación de las bateas de modo que la solución de mayor concentración de ácido se pone primero

en contacto con el mineral con menor contenido metálico (material parcialmente lixiviado), y a medida que la concentración de ácido de la solución disminuye, se pone en contacto con menas de contenido creciente de metal. El método de flujo ascendente se utiliza por lo general cuando el flujo de soluciones es continuo a través de una serie de bateas. El método de flujo descendente es el método más común en lixiviación discontinua (batch). En lixiviación batch un período determinado de llenado e impregnación, seguido de un drenaje completa un ciclo. La solución drenada a continuación avanza a la siguiente batea y el proceso se repite. Las soluciones obtenidas se designan por primer avance, segundo avance, etc., para designar su posición en el proceso de lixiviación. El número de etapas de lixiviación con soluciones de concentración creciente necesarios depende de la solubilidad del cobre en la mena; por ejemplo, si seis contactos fueran necesarios para extracción óptima entonces seis cargas de mineral deberían someterse simultáneamente a lixiviación. Es también importante separar la solución de lixiviación que queda retenida con los residuos finales ya que puede representar hasta 30% del cobre total lixiviado. Para esto se emplea un lavado en contracorriente. Este método que esencialmente es el mismo usado para lixiviación, puede también efectuarse en forma continua o discontinua (batch). En ambos casos los residuos son tratados sucesivamente con soluciones de concentraciones de cobre decreciente. El lavado final es efectuado con soluciones sin cobre. El proceso por lo tanto consiste de una serie de diluciones sucesivas, y su efectividad depende del grado de difusión mutua entre la solución ocluida y la solución de lavado.

Este método de lixiviación en bateas es altamente efectivo y generalmente se logra entre 90 y 100% de recuperación del mineral soluble. Se aplica a la lixiviación de minerales que presentan una cinética de disolución rápida. El ciclo completo generalmente es muy corto, entre 6 y 12 días. El material se carga en las bateas mediante correas transportadoras montadas en puentes deslizantes ubicados sobre las bateas, las cuales se construyen en línea y compartiendo una de sus paredes. La descarga de los residuos se efectúa mediante palas mecánicas de tipo “almeja”, que también están montadas en puentes deslizantes. Las bateas se construyen generalmente de hormigón con revestimientos como asfalto antiácido o resina epóxica. La Figura 4.25 muestra en esquema de una batea.

La lixiviación en bateas se utilizó en Chuquicamata desde 1915 (bateas de 45x34x6.5 m) y posteriormente en La Cascada (bateas de 25x25x7m) y Mantos Blancos (bateas de

20x20x7.5m). Desde el desarrollo del curado ácido, éste se ha incorporado también como etapa previa en las bateas debido a que mejora la cinética y también la permeabilidad, especialmente con minerales arcillosos. Actualmente en Chile se han reemplazado las operaciones de lixiviación en bateas por lixiviación en pilas.

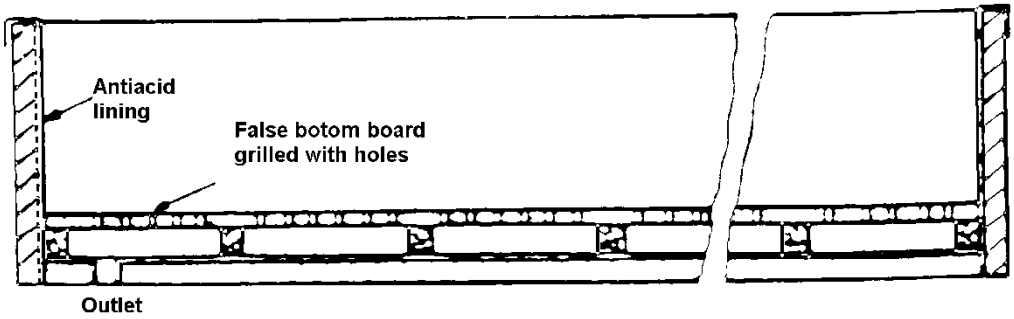


Figura 4.25. Corte esquemático de una batea para lixiviación de minerales.

Lixiviación por agitación

La lixiviación por agitación está limitada al tratamiento aquellas menas o fracciones de menas que debido a sus características mineralógicas o granulometría no pueden ser tratadas efectivamente por lixiviación en pilas o lixiviación en bateas. Este método se usa industrialmente para lixiviar minerales de oro, cobre y uranio. En el caso del cobre se aplica a menas de ley relativamente alta que no responden bien a la lixiviación en un lecho de material, como es el caso de menas con diseminación muy fina, o que generan demasiados finos durante la reducción de tamaño y por lo tanto forman lechos de baja porosidad, o menas que presentan una alta desintegración en contacto con las soluciones de lixiviación. También se usan para tratar colas de flotación de minerales mixtos y puede emplearse para lixiviar concentrados o calcinas de tostación. En este proceso la disolución se efectúa en forma discontinua (batch) o continua manteniendo las partículas en suspensión en el solvente. Esto generalmente se realiza en estanques agitados y los sólidos se dispersan mediante la rotación de un impulsor o inyección de aire. Uno de los reactores más comunes es el pachuca que se ilustra en la Figura 4.26. El estanque pachuca es de diseño extremadamente simple y no tiene partes móviles, consiste de un estanque cilíndrico con fondo cónico y contiene una cañería abierta en ambos extremos y ubicada en forma coaxial con el estanque. Se introduce aire comprimido al extremo inferior de esta cañería, la cual se comporta como un elevador de aire. Debido a las burbujas de aire, la densidad de la pulpa

en el interior de la cañería es menor que la de la pulpa que la rodea; la presión de la pulpa más densa hace que la pulpa se eleve en la cañería central y rebalse por el extremo superior haciendo circular la carga. En El Indio se usaron pachucas para lixiviar con cianuro el oro remanente en los relaves de la flotación principal cobre-oro.

En La Coipa en cambio, se utilizan reactores con agitación mecánica para lixiviar oro y plata por cianuración. En este caso se usan 8 reactores de 16.8 m de diámetro y 14.3 m de alto, con una capacidad de 3.000 m3. El tiempo de retención total de aproximadamente 24 horas y se inyecta aire con un soplador para suministrar oxígeno para las reacciones de lixiviación del oro y la plata. En algunas plantas de Enami se lixivian por agitación relaves de flotación de minerales mixtos. En este caso se usan estanques con agitación mecánica.

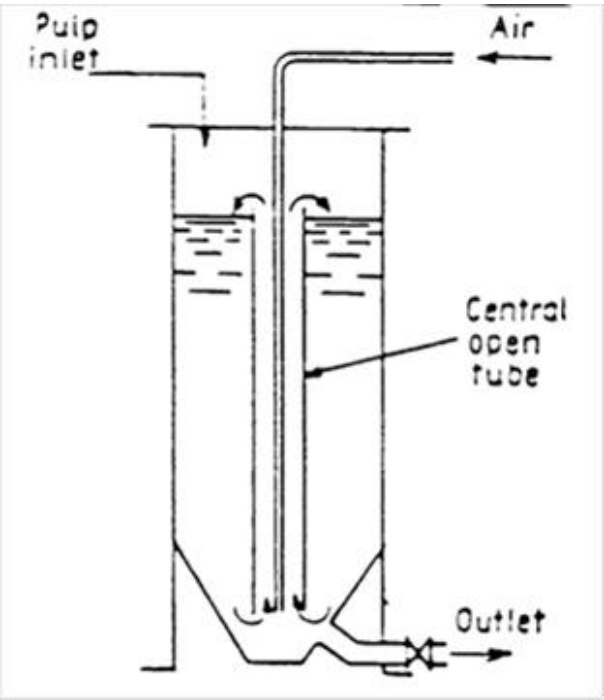


Figura 4.26 Estanque pachuca

Modos de operación de la lixiviación por agitación

La lixiviación por agitación puede realizarse en forma discontinua (batch), continua co-corriente y continua en contracorriente. La lixiviación continua normalmente se efectúa en una serie de 3 a 5 reactores. En el caso de lixiviación co-corriente, el uso de varios reactores

permite obtener un tiempo de residencia más uniforme de las partículas en el proceso respecto al uso de un reactor único. El efecto del número de reactores en el tiempo de residencia se puede apreciar en la Figura 4.27.

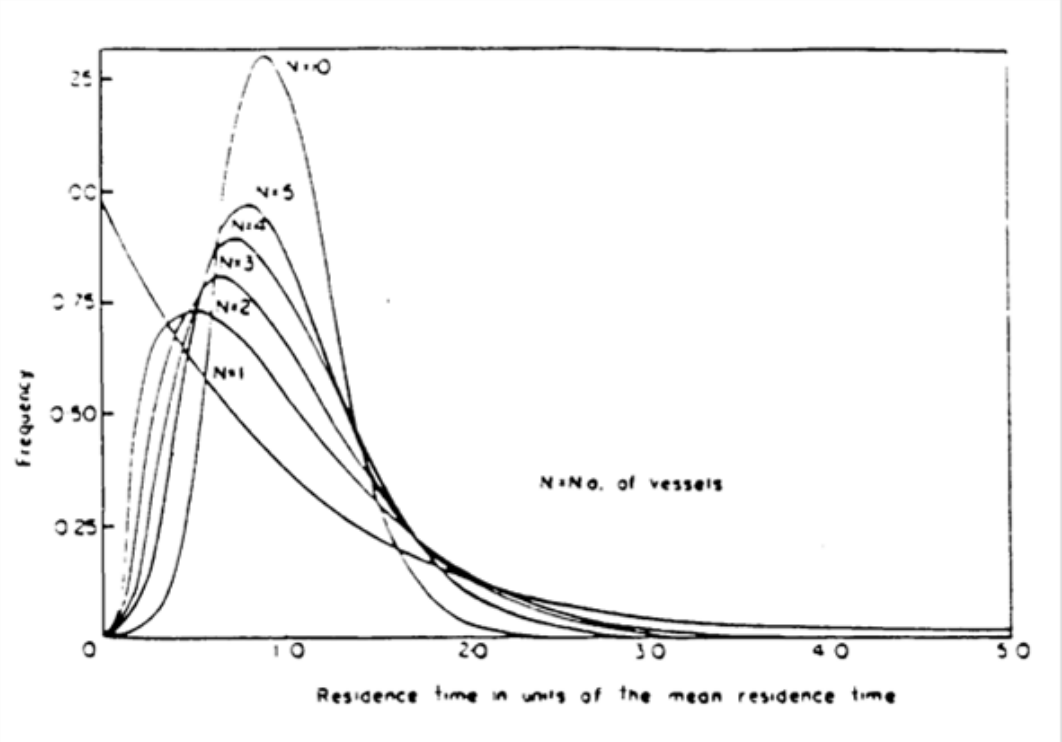


Figura 4.27. Distribución de tiempos de residencia para reactores con agitación perfecta

En la lixiviación en contracorriente los sólidos y la solución de lixiviación van pasando de un reactor a otro en direcciones opuestas. La ventaja es que los sólidos más refractarios son contactados con la solución más concentrada en el reactivo de lixiviación. Sin embargo, las separaciones sólido-líquido que deben realizarse después de cada etapa de lixiviación imponen un carga económica al proceso que puede no ser justificada por el aumento de extracción que se logra con este método. La Figura 4.28 ilustra un sistema de lixiviación en contracorriente.

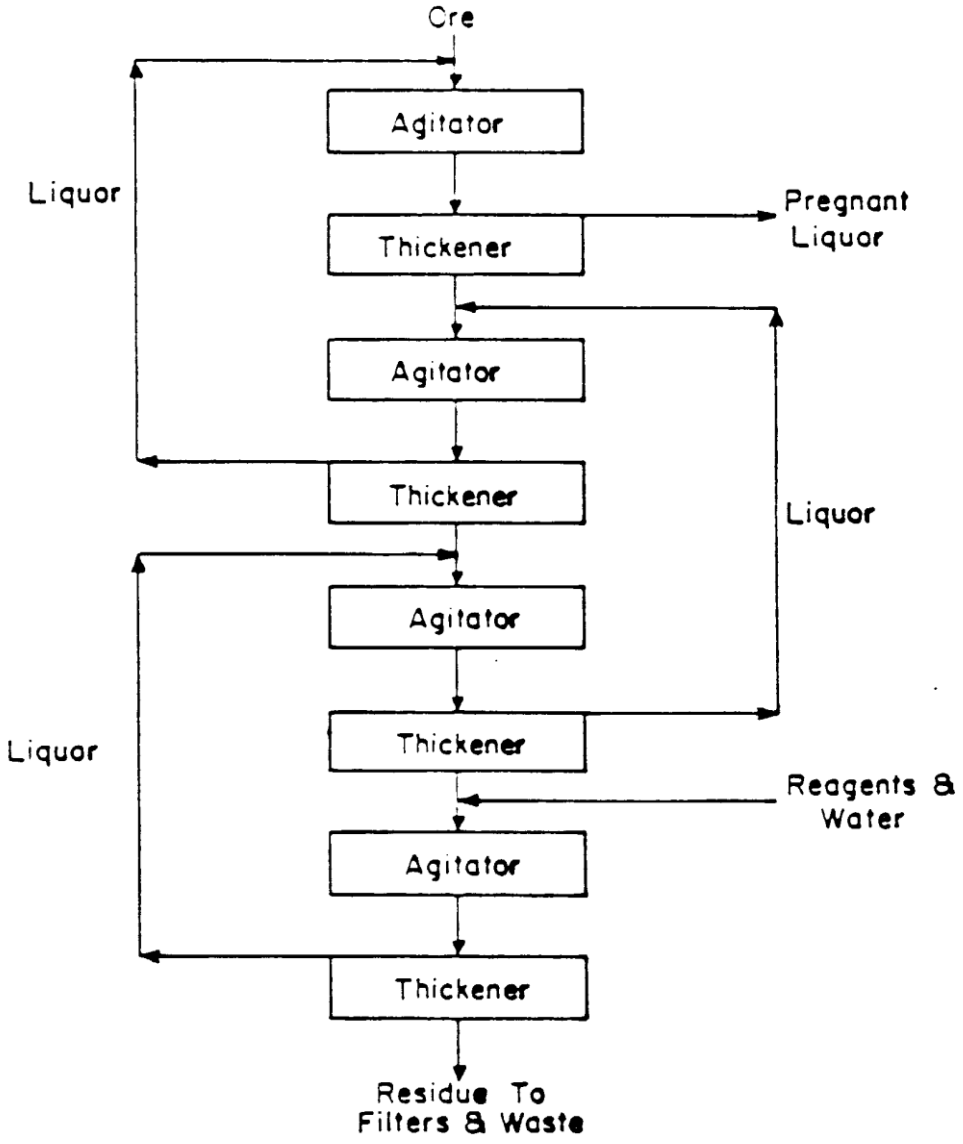


Figura 4.28. Sistema de lixiviación por agitación en contracorriente.

Lixiviación a presión

Como su nombre lo indica, la lixiviación a presión es una operación efectuada a presión mayor que la atmosférica, con lo cual los sistemas acuosos pueden operar a temperaturas superiores al punto normal de ebullición de la solución. Una operación de lixiviación a presión permite además usar una concentración mucho más elevada de agentes gaseosos como O_2 e H_2 (trabajar con presiones parciales de gases reactivos superiores a 1 atmósfera)

lo cual generalmente resulta en velocidades de reacción mucho más rápidas que a presión atmosférica.

Debe destacarse que la operación a temperaturas superiores al punto normal de ebullición de la solución hace aumentar rápidamente la presión de operación como se ilustra en la figura 4.29 que muestra las presiones parciales del agua en el rango 80 °C a 200 °C. Por ejemplo, a 200 °C la presión parcial del agua es de 15.3 atmósferas

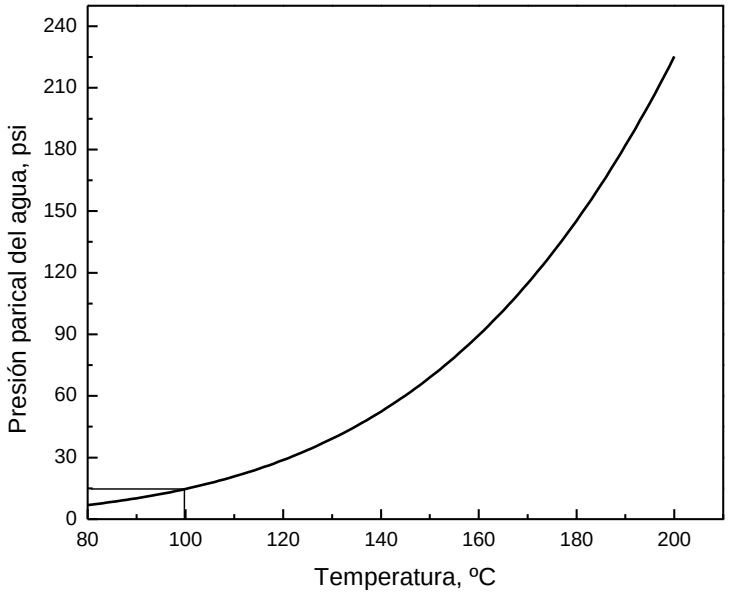


Figura 4.29. Presiones parciales del agua entre 80 °C y 200 °C.

La lixiviación a presión se realiza en equipos llamados autoclaves que son apropiados para soportar las altas presiones y mayores temperaturas involucradas. Las autoclaves pueden ser verticales de una etapa u horizontales de compartimientos múltiples. Las autoclaves horizontales son las más usadas para la lixiviación de sulfuros de níquel, cobalto, zinc y cobre. Las autoclaves verticales son utilizadas con frecuencia para la lixiviación de minerales de uranio y aluminio (bauxita). Las Figuras 4.30a y 4.30b ilustran los dos tipos de autoclaves mencionadas. La selección de uno u otro tipo para una aplicación específica depende de varios factores y debe analizarse en cada caso. En general las autoclaves verticales permiten controlar mejor las condiciones de cada etapa. Por otro lado su costo es algo mayor que el de un sistema de autoclaves horizontales (las más usadas en lixiviación de sulfuros).

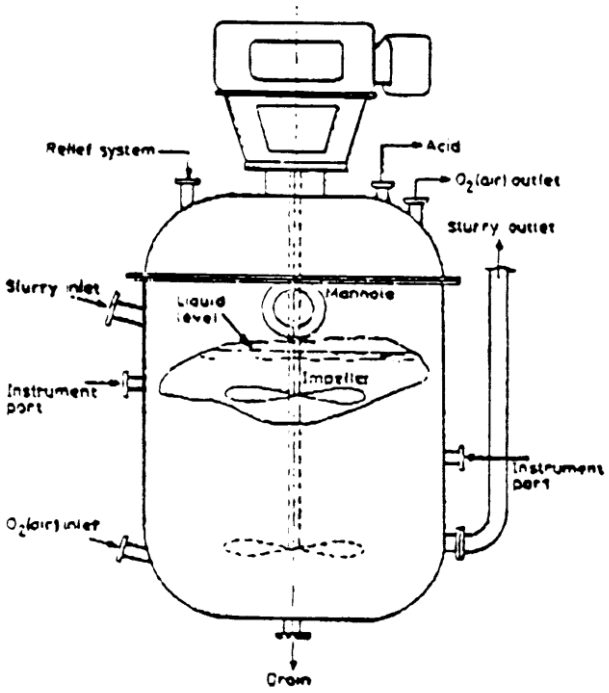
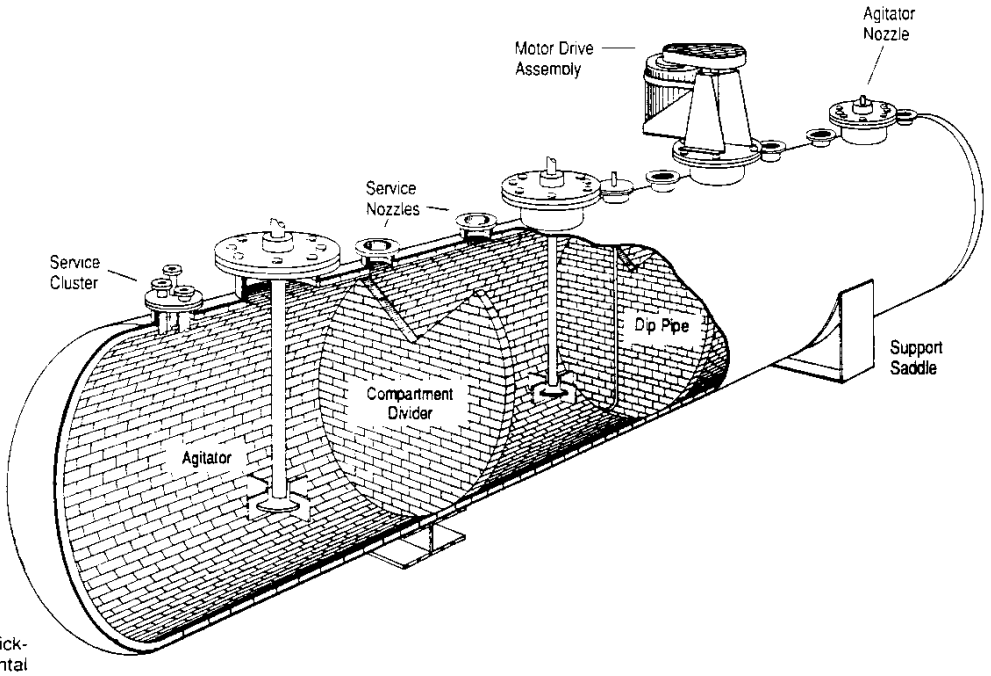


Figura 4.30a. Esquema de una autoclave vertical (excluyendo revestimientos)



A four-compartment brick- and lead-lined horizontal autoclave.

Figura 4.30b. Esquema de una autoclave horizontal de 11’ de diámetro y 45’ de longitud.

Las autoclaves pueden ser fabricadas de acero, con revestimientos de goma o ladrillos antiácidos, de acero inoxidable o a veces de titanio. En años recientes han aparecido autoclaves de fibra de vidrio y plásticos reforzados. La selección del material de construcción depende de la presión y temperatura de operación y de la agresividad del medio de lixiviación. A continuación de la autoclave es necesario retornar la pulpa a presión atmosférica. Esta disminución de presión está acompañada por un brusco descenso de la temperatura y se producen cantidades significativas de vapor en el proceso denominado "flashing". Este vapor con frecuencia se utiliza para precalentar la pulpa que alimenta la autoclave. El proceso de flashing se realiza en estanques flash, que son estanques cilíndricos de gran tamaño. La parte inferior del estanque contiene la pulpa mientras que la parte superior proporciona volumen para la separación pulpa/vapor previo a la descarga del vapor por la parte superior del estanque.

Ejemplos de lixiviación a presión en gran escala son: el proceso Bayer de lixiviación de bauxita con hidróxido de sodio, que es el método estándar utilizado para producir alúmina de alta pureza para alimentar las celdas de electrólisis en medio fundido que permiten obtener aluminio metálico; el proceso Sherrit Gordon de lixiviación de sulfuros de níquel con oxígeno y soluciones amoniacales, que se practica en Alberta, Canadá desde 1954; la lixiviación directa de concentrados de zinc; la oxidación de presión de minerales refractarios de oro, y el proceso Phelps Dodge de lixiviación de concentrados de cobre que comenzó a operar en la mina Bagdad el año 2003. La Figura 4.31 muestra el diagrama de flujos de este último proceso.

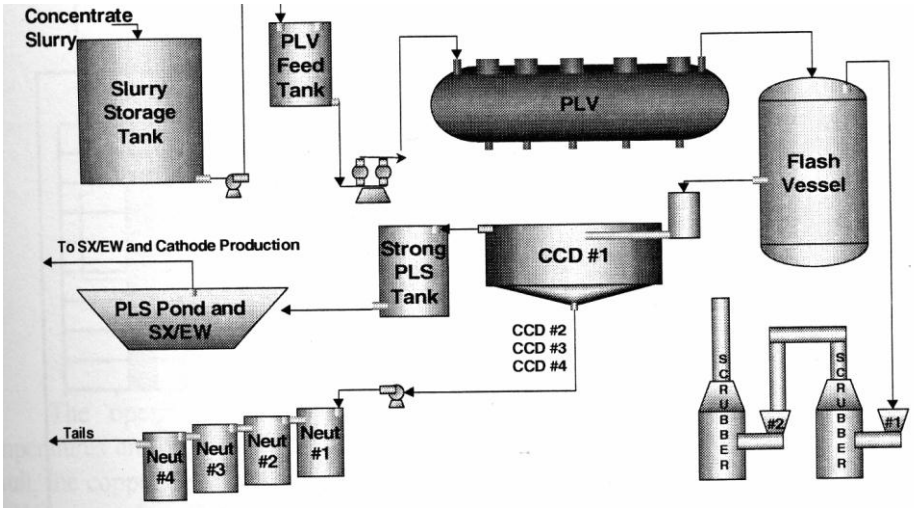


Figura 4.31. Diagrama de flujos del proceso de lixiviación de concentrados de cobre de Phelps Dodge.

4.4. Separación Sólido-Líquido

Las soluciones obtenidas en lixiviación deben separarse de los sólidos residuales. La separación sólido-líquido es diferente según sea la técnica de lixiviación empleada. Por ejemplo la separación de la ganga residual y la solución de lixiviación obtenida en lixiviación por agitación presenta problemas diferentes de aquellos encontrados en los métodos de percolación, donde el simple drenaje basta para separar la solución de los residuos y sólo es necesario un proceso de clarificación para eliminar los sólidos finos arrastrados. Además, en lixiviación por agitación es aún más importante que en percolación obtener un lavado satisfactorio de los residuos, debido a que un porcentaje mayor de solución permanece con éstos. Los métodos de separación sólido-líquido más usados en hidrometalurgia son (1) filtración en multietapa con lavado y (2) decantación y lavado en contracorriente. En general los principales factores que afectan la selección del método de separación sólido-líquido son: (1) la ley de la mena, (2) la filtrabilidad y características de sedimentación de la pulpa lixiviada, (3) el tonelaje a tratar, (4) el costo y disponibilidad de equipos, y (5) conocimiento y preferencias locales. La Figura 4.32 muestra un circuito típico de filtración y lavado. Generalmente, la pulpa que entra al filtro tiene una razón líquido:sólido entre 0.55:1 a 0.66:1 y la razón de solución fuerte a sólidos lixiviados puede estar en el rango 0.75:1 a 0.90:1. Una ventaja de la filtración es que la solución cargada (o preñada) no se diluye y el volumen de solución se mantiene a un mínimo. Los circuitos de este tipo generalmente resultan en una pérdida de solubles de 1 a 2%.

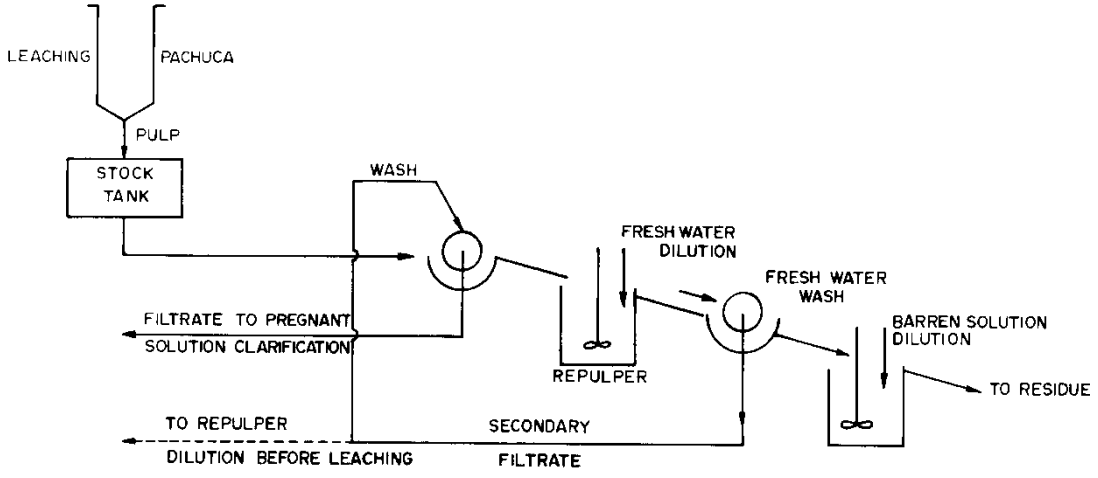


Figura 4.32. Esquema de un circuito típico de filtración en dos etapas.

El método de la decantación en contracorriente es aplicable cuando la mena tiene buenas propiedades de sedimentación o flocula fácilmente por adición de reactivos, y la ley de la mena es alta. Los espesadores se han convertido en el equipo estándar para efectuar la separación de la ganga residual de la solución y el lavado de la solución ocluida en los residuos. El uso de varios espesadores en serie provee un método conveniente para lavado en contracorriente. La Figura 4.33 muestra un circuito típico de lavado por decantación en contracorriente (DCC). En general 4 etapas de lavado en espesadores permiten reducir las pérdidas de solubles a menos de 1%.

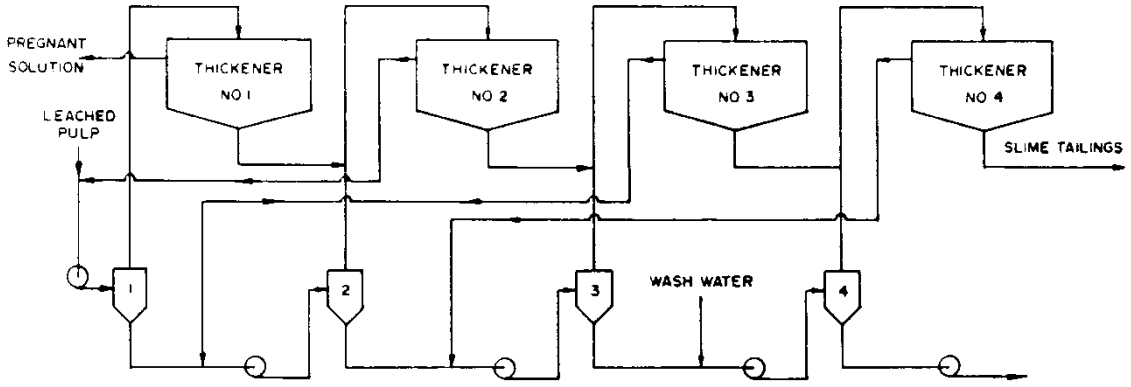


Figura 4.33 Esquema de un sistema de lavado por decantación en contracorriente.

En general la eficiencia de un sistema DDC depende de una descarga en los espesadores lo más densa posible y la obtención de una buena mezcla de sólidos y solución previa al asentamiento.

Los cálculos de eficiencia de circuitos DCC son sencillos: consisten en realizar balances de masa para cada espesador y obtener una serie de ecuaciones simultáneas. Puesto que se conoce la cantidad de material disuelto que entra al primer espesador y el agua de lavado que entra al último espesador no contiene material disuelto (o tiene una cantidad conocida de metal), se pueden resolver las ecuaciones obteniéndose la cantidad de material disuelto recuperado en cada espesador, la concentración de la solución en cada espesador y la recuperación total. Los cálculos generalmente se basan en condiciones de estado estacionario con las siguientes suposiciones:

1. No hay disolución en los espesadores

2. En cada etapa hay una mezcla perfecta entre los sólidos y la solución.

Una variable muy importante en estos sistemas es la razón de lavado, R_L, que corresponde a la razón entre el flujo de agua de lavado aplicado, Q_W, y el flujo de solución en la descarga de los espesadores, U_L, es decir $R_L = Q_w/U_L$.

La recuperación de solubles en el circuito se define como:

$$\text{Recuperación}(\%) = \frac{\text{Cantidad de metal valioso en la solución rica que sale del circuito}}{\text{Cantidad de metal valioso en la solución de lixiviación}} x100$$

Además de las pérdidas de metal en las soluciones que acompañan al residuo lavado, puede haber pérdidas de metal en la lixiviación misma debido a una disolución incompleta del contenido metálico de la mena. Estos valores metálicos no disueltos estarían contenidos en los sólidos lavados y no en la solución acompañante.

Se han obtenido algunas ecuaciones generalizadas para circuitos DCC sencillos. Consideremos el circuito de n espesadores ilustrado en la Figura 4.34, que se caracteriza porque el flujo de solución lixiviada, Q_L, es igual al flujo de solución en la descarga de los espesadores, U_L (es decir este circuito de lavado trata pulpas densas de lixiviación) y por lo tanto, el flujo de solución fuerte que sale del circuito es igual al flujo de agua de lavado, Q_W. Para este circuito, la concentración de la especie metálica en el espesador n estará dada por:

$$C_n = \frac{C_L - C_W}{1 + R_L + R_L^2 + R_L^3 + \cdots + R_L^n} + C_W$$

Donde C_L es la concentración de metal en la solución de lixiviación que entra al circuito de lavado, C_W es la concentración de metal en la solución de lavado que entra al último espesador y R_L es la razón de lavado, que en este caso es igual a Q_W/Q_L (puesto que $U_L = Q_L$).

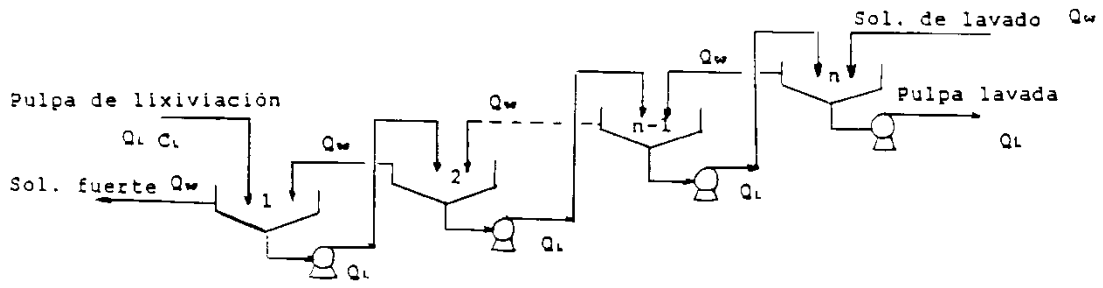


Figura 4.34. Circuito simple de decantación en contracorriente para el cual es válida la ecuación generalizada.

Los dos métodos de separación sólido-líquido mencionados pueden ser también usados en conjunto, por ejemplo, una etapa de decantación puede preceder una o más etapas de filtración. Es también posible incluir una sola etapa de filtración al final de varios espesadores en serie, lo cual ayuda a reducir las pérdidas globales de metal del sistema.

4.5. Purificación de Soluciones y Precipitación del Metal

Después de la separación sólido-líquido las soluciones de lixiviación generalmente son llevadas a una etapa de purificación y a veces concentración antes de pasar a la operación final de precipitación del metal de interés. Dependiendo de la mena tratada, del tipo de reactivo de lixiviante y el método de lixiviación empleado, las soluciones de lixiviación generadas pueden ser de varios tipos. Las soluciones que son más fáciles de tratar son aquellas que contienen el metal primario de interés en concentraciones adecuadas, junto con pequeñas cantidades de impurezas disueltas que no interfieren con la etapa posterior. La recuperación del metal de tales soluciones puede ser efectuada directamente o después de una precipitación selectiva de las impurezas. Por ejemplo las soluciones generadas por lixiviación de óxidos de cobre en bateas en muchos casos son sometidas a electroobtención directa y sólo es necesario precipitar previamente algunas impurezas menores. En contraste las soluciones de lixiviación pueden tener las siguientes características: (1) ser muy diluidas en el metal primario, (2) contener dos o más metales de interés, (3) contener dos metales químicamente muy similares, y (4) estar muy contaminadas con impurezas. En soluciones con estas características no es posible recuperar el metal eficientemente en forma directa. En estos casos deben aplicarse técnicas especiales como extracción por solventes, intercambio iónico y absorción con carbón.

La Figura 4.35 ilustra varios métodos de tratar soluciones de lixiviación concentradas y diluidas. Las varias técnicas disponibles para recuperar el metal primario desde soluciones de lixiviación son:

A) Precipitación de compuestos por cristalización

B) Precipitación de compuestos metálicos por precipitación ionica

C) Precipitación de metales o compuestos metálicos por reducción con gas

D) Precipitación de metales por reducción electroquímica (cementación)

E) Precipitación de metales por reducción electrolítica (electroobtención)

La precipitación de metales o compuestos como etapa de purificación de soluciones, es decir como medio de eliminar de la solución algunas impurezas es también común en hidrometalurgia como ya se mencionó antes. Por ejemplo, industrialmente se practica la precipitación de cadmio por cementación desde electrolito de zinc previo a la electroobtención de zinc.

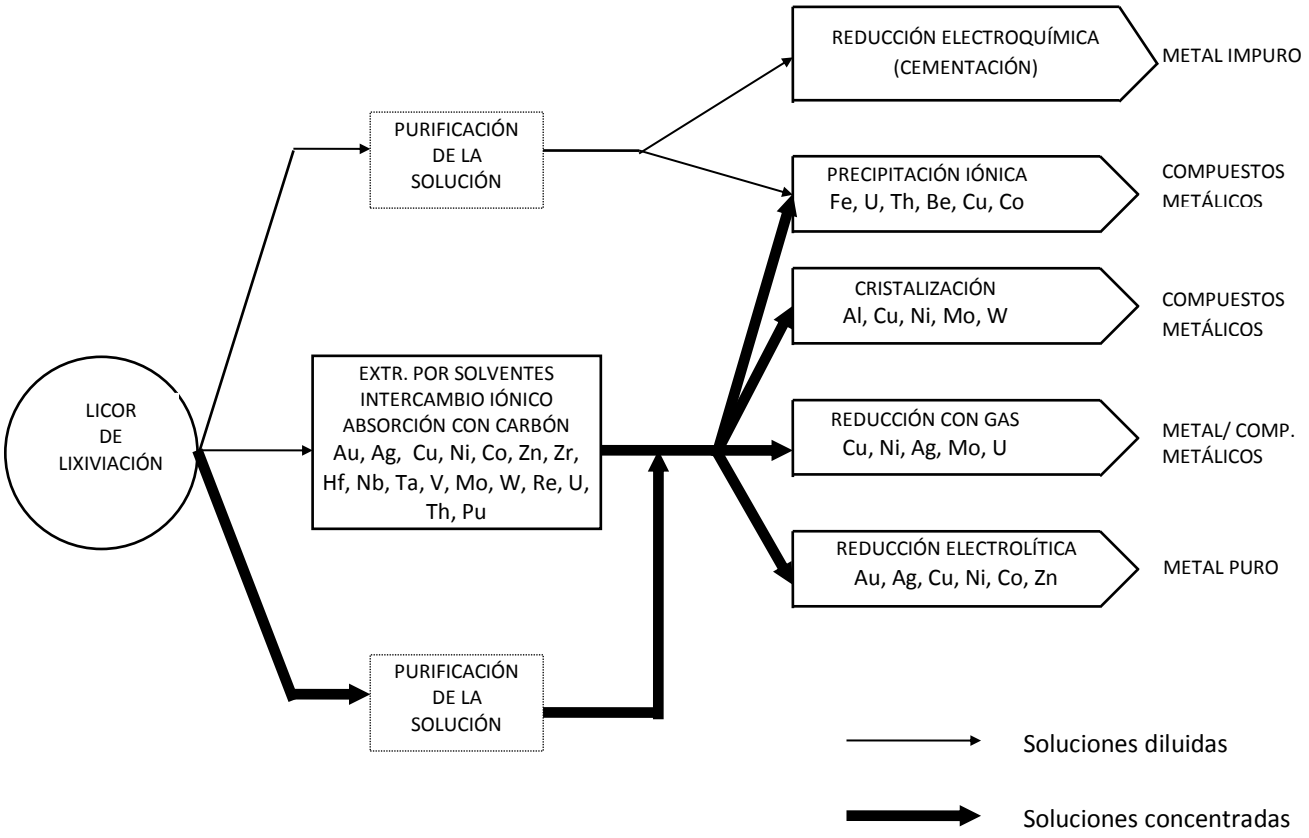


Figura 4.35. Métodos para tratar soluciones de lixiviación concentradas y diluidas.

La reducción con gas y la precipitación iónica son también técnicas muy comunes para precipitar impurezas. En muchos casos el metal precipitado como impureza es recuperado como subproducto comercial. Puesto que los métodos de precipitación para remover impurezas son esencialmente los mismos usados para recuperar el metal primario no serán discutidos separadamente

4.5.1. Cristalización

Cristalización es el proceso físico de separar una sal a la forma de cristales desde una solución acuosa por sobresaturación de la solución en la sal de interés. Este es un procedimiento común para la obtención de compuestos puros y es usado ocasionalmente para la recuperación de algunos metales. Diferencias en solubilidades son usadas ventajosamente para separar metales desde una solución de lixiviación.

Los tres pasos básicos que incluye un proceso de cristalización son:
(1) Sobresaturación de la solución
(2) Nucleación de cristales
(3) Crecimiento de cristales

Debemos destacar que el término cristalización se refiere a aquellos casos en que se utilizan medios externos para ajustar la solubilidad de un soluto no reactivo. Cuando el sólido se obtiene por una reacción química que produce un especie insoluble (cristalización reactiva) el término utilizado es de precipitación. En los procesos de precipitación generalmente el grado de sobresaturación es muy grande lo cual resulta en velocidades altas de nucleación. Para los polvos obtenidos por precipitación, la aglomeración se convierte en un importante mecanismo de crecimiento, debido a la alta densidad de núcleos producidos, lo cual conduce a la formación de partículas policristalinas o amorfas.

1. Obtención de la Sobresaturación

Una sal metálica cristaliza desde una solución acuosa solamente cuando se excede su solubilidad. Alternativamente se puede decir que la cristalización se inicia solamente desde una solución sobresaturada (o supersaturada). Si el equilibrio que existe entre la solución y la fase

sólida se ve alterado, ya sea por enfriamiento, evaporación del solvente o adición de un tercer componente, el sistema evolucionará hacia el equilibrio, deshaciéndose del exceso de sólidos correspondiente. La fuerza impulsora necesaria para la cristalización es la sobresaturación. Para desarrollar condiciones adecuadas para la cristalización es necesario conocer la solubilidad de la sal a diferentes temperaturas y la naturaleza de la sal, es decir, si la sal que cristaliza es simple, compleja, anhidra o hidratada. En la Tabla 4.6 se presentan datos de solubilidad de algunas sales de importancia en hidrometalurgia.

		Solubilidades (°C), g anhidro/100g de H_2O								Hidratos Estables
Compuesto	Fórmula	0	10	20	30	40	60	80	100	(0 a 25°C)
Sulfato de Aluminio	$Al_2(SO_4)_3$	31.3	33.5	36.2	40.4	46.1	59.2	73	89.1	18
Cloruro de Amonio	NH_4Cl	29.7	33.4	37.2	41.4	45.8	55.2	65.6	77.3	
Sulfato de Amonio	$(NH_4)_2SO_4$	71	73	75.4	78	81	88	95.3	103.3	
Vanadato de Amonio	NH_4VO_3			4.8	8.4	13.2				
Sulfato de Calcio	$CaSO_4$	0.18	0.19	0.2	0.21	0.21	0.2	0.18	0.16	2
Cloruro de Cobalto	$CoCl_2$	42	46	50	56		92	97	104	6
Sulfato de Cobalto	$CoSO_4$	25.5	30	36.2	41.8	48	60	70	83	7
Cloruro Cúprico	$CuCl_2$	69	71	74	76	81			98	2
Sulfato de cobre	$CuSO_4$	14.3	17.4	20.7	25	28.5	40	55	75.4	5
Cloruro férrico	$FeCl_3$	74.4	31.9	91.8				526	540	6
Sulfato ferroso	$FeSO_4$	15.6	20.5	26.5	32.9	40.2				7
Cloruro de plomo	$PbCl_2$	0.67	0.81	1	1.2	1.5	2	2.6	3.3	
Nitrato de plomo	$Pb(NO_3)_2$	39	48	57	66	75	95	115	139	
Cloruro de níquel	$NiCl_2$	54	60	64	69	73	82	87	88	6
Sulfato de níquel	$NiSO_4$	26	32	37	43	47	55	63		6,7
Dicromato de potasio	$K_2Cr_2O_7$	5	7	12	20	26	43	61	80	
Permanganato de potasio	$KMnO_4$	2.8	4.4	6.3	9	12.6	22.2			
Sulfato de Plata	Ag_2SO_4	0.57	0.7	0.8	0.89	0.98	1.15	1.3	1.41	
Carbonato de sodio	Na_2CO_3	7.1	12.5	21.4	38.8	48.5	46.4	45.8	45.5	10
Cloruro de Sodio	$NaCl$	35.7	35.8	36.0	36.3	36.6	37.3	38.4	39.8	
Sulfato de Sodio	Na_2SO_4	4.8	9	19.4	40.8	48.8	45.3	43.7	42.5	10
Nitrato de Uranilo	$UO_2(NO_3)_2$	97.5	110	125	143	169	252			6
Sulfato de zinc	$ZnSO_4$	42	17	54	61	70		87	81	7

La Figura 4.36 muestra curvas típicas de solubilidad para varias sales. La solubilidad de la mayoría de las sales aumenta con el aumento de temperatura. Este aumento puede ser rápido como ocurre con el acetato de sodio, o muy pequeño como es el caso de cloruro de sodio. Algunas curvas de solubilidad no son suaves sino que muestran discontinuidades que indican cambios de fase. En el caso del sulfato de sodio la fase depositada bajo 32.4 ºC consistirá del decahidrato, mientras que sobre esta temperatura precipitará la sal anhidra. Existen algunas sustancias que exhiben el comportamiento de solubilidad negativa o solubilidad invertida, es decir, una disminución de la solubilidad con un aumento de la temperatura. Por ejemplo, esto ocurre en el caso de sulfato de sodio anhidro, sulfato de calcio, hidróxido de calcio, etc. Estas

sustancias pueden causar problemas en algunos cristalizadores por deposición de una capa de sólidos sobre las superficies de transferencia de calor.

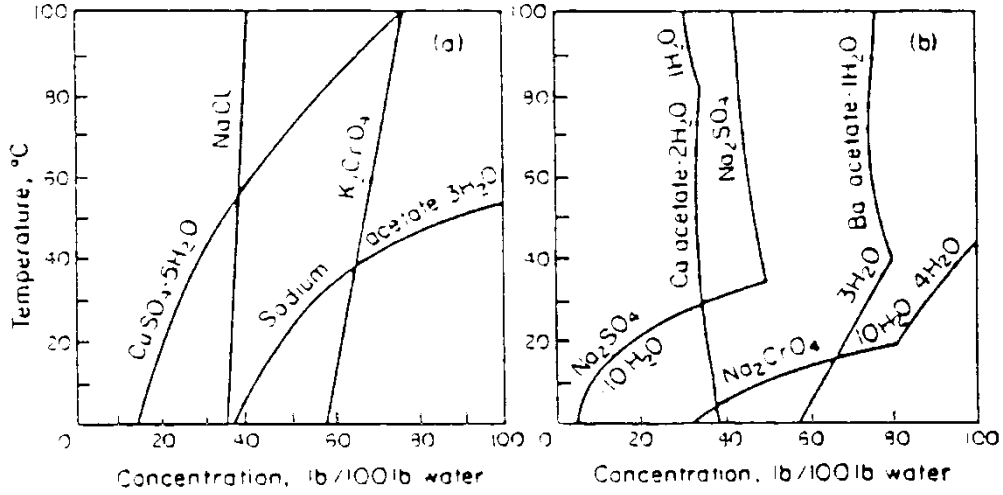


Figura 4.36. Curvas de solubilidad para algunas sales en agua: a) Curvas suaves; b) indicando la ocurrencia de cambios de fase.

El comportamiento de la solubilidad más allá del punto de ebullición de la solución, bajo presiones elevadas, es diferente a la tendencia previa al punto de ebullición normal. Esto se ilustra en la Figura 4.37 la cual muestra curvas de solubilidad para sulfatos de Cu, Ni y Fe, hasta 300 ºC.

De acuerdo a esta Figura 4.37, a alta temperatura (sobre el punto de ebullición normal) hay un brusco descenso de la solubilidad hasta llegar a solubilidad casi nula. Esto indica que es posible efectuar la precipitación de una sal por calentamiento a alta presión. Sin embargo, el método más común usado industrialmente es la cristalización realizada por enfriamiento, evaporación, o ambos, realizada a presión ambiente.

La fuerza impulsora del proceso de cristalización es el gradiente de concentración que existe entre la solución y las caras del cristal que está creciendo, es decir, la sobresaturación. Sin embargo, no basta con que una solución esté sobresaturada para que ocurra espontáneamente la cristalización. A veces es necesaria una sobresaturación bastante alta para que se inicie el proceso. El valor de la concentración más baja posible a la que puede tener lugar la formación

espontánea de núcleos cristalinos en una solución sobresaturada a una determinada temperatura se denomina supersolubilidad

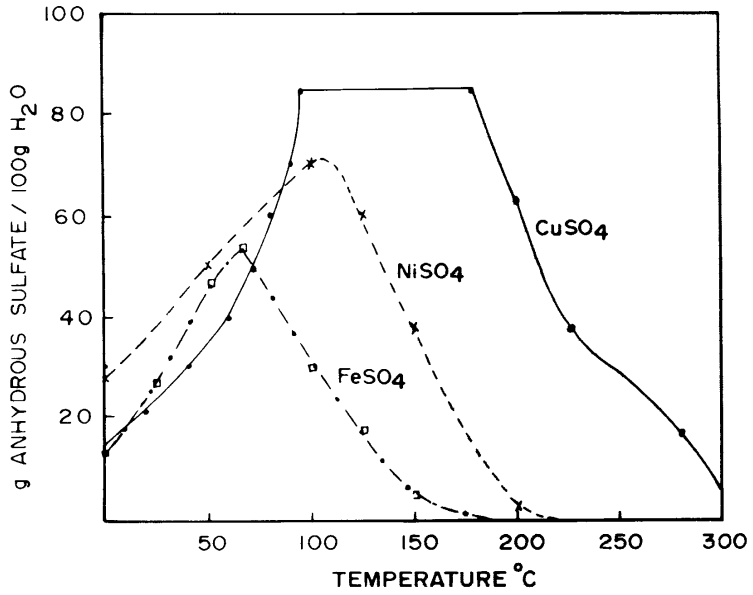


Figura 4.37. Influencia de la temperatura en la solubilidad de sulfatos de Cu, Ni, y Fe.

Miers, en 1906, sugirió la existencia de dos tipos de sobresaturación: estados metaestable y lábil. Aunque es una sobresimplificación, este concepto resulta muy útil. Los dos estados de sobresaturación se pueden representar en un diagrama temperatura- concentración como se muestra en la Figura 4.38. En esta figura la curva de solubilidad normal es representada por la línea SL. Las condiciones a las cuales la sal cristaliza espontáneamente se representan por S'L', que es la curva de supersolubilidad. Estas dos curvas dividen el área en tres zonas: estable, metaestable e inestable o lábil.

La curva de solubilidad es exclusivamente una propiedad del sistema soluto-solvente. La curva de supersolubilidad en cambio, depende de otros factores como la velocidad de enfriamiento, agitación o presencia de partículas extrañas. En la zona estable del diagrama ningún cambio de concentración o temperatura puede resultar en cristalización. La cristalización espontánea tampoco es un evento probable en la zona metaestable. Sin embargo, en esta zona puede ocurrir crecimiento de cristales siempre que se agreguen cristales "semillas" en la solución. La zona inestable es la única en que es probable que se produzca nucleación espontánea. Si una

solución cuya condición inicial se representa por X se enfría a lo largo de la línea XYZ, sin ninguna pérdida de agua, la nucleación espontánea sólo puede comenzar cuando se alcanza la temperatura correspondiente al punto Z. Enfriamiento adicional, al punto W puede ser necesario para sales de gran solubilidad.

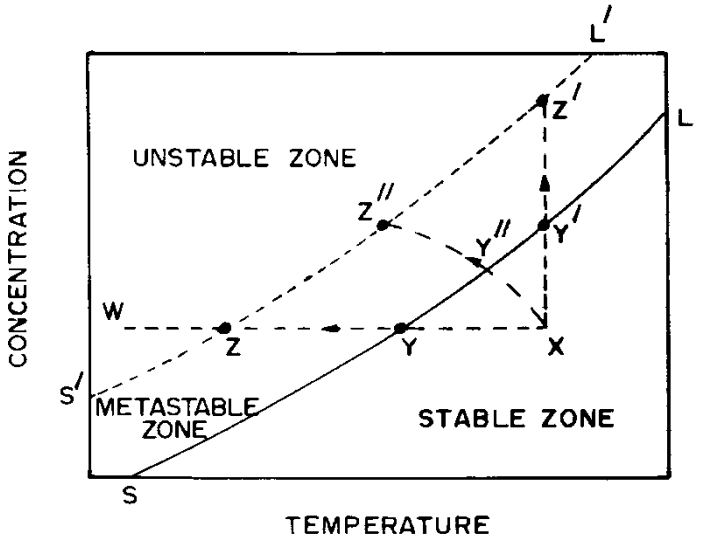


Figura 4.38. Diagrama de solubilidad – supersolubilidad. (Miers 1906)

También puede lograrse sobresaturación por eliminación de agua de la solución mediante evaporación a temperatura constante como se indica por la línea XY'Z'. En este caso no es necesario ir más allá del punto Z' debido a que el grado de sobresaturación de la superficie en evaporación es mucho mayor que aquel del resto de la solución. Como resultado, comienza a formarse una delgada capa de cristales en la superficie que a medida que cae dentro de la solución actúa como semillas para que comience a continuación el proceso de cristalización masivo. En la práctica industrial generalmente se emplea una combinación de evaporación y enfriamiento como indica la curva XY"Z".

Expresiones de Sobresaturación

Para cuantificar la sobresaturación de una solución pueden emplearse varias expresiones diferentes. Las más comunes son:

La fuerza impulsora de la cristalización, es decir el exceso de concentración existente respecto al equilibrio:

$$\Delta C = C - C^e$$

donde C es la concentración de la solución sobresaturada y C^e es la concentración de una solución saturada en el soluto.

La segunda forma es la llamada razón de sobresaturación, definida como el cociente:

$$S = C/C^e$$

Finalmente la sobresaturación relativa viene dada por la expresión:

$$S_R = \Delta C/C^e = S - 1$$

Las magnitudes de las distintas expresiones de sobresaturación vistas dependen de las unidades empleadas para expresar la concentración. Posibles unidades son: g/Kg de agua, g/Kg de solución, g/l de solución (=Kg/m^3), mol/l, fracción molar, g/100g de agua, etc.

Para sistemas de un componente y dado que normalmente lo que se controla en el proceso es la temperatura es muy usado el sobrenfriamiento. Las expresiones correspondientes son:

$$\Delta\theta = \theta^e - \theta \quad \text{ó} \quad \Delta T = T^e - T$$

$$S_R = \Delta\theta/\theta^e \quad \text{ó} \quad S_R'' = \Delta T/T^e$$

Donde θ es la temperatura en $^\circ$C y T es la temperatura en K. Notemos que $\Delta\theta = \Delta T$, pero $S_R' \neq S_R''$.

Efecto del Ion Común

Una sal simple puede ser cristalizada desde una solución saturada o sobresaturada no sólo por enfriamiento y/o eliminación de agua, sino también tomando ventaja del efecto del ion común. El límite de solubilidad de una sal ionica (M^+X^-) en agua a una temperatura constante está dado por el producto de solubilidad, K_{ps}, definido por:

$$K_{ps} = [M^+][X^-]$$

Un reactivo externo que pueda proporcionar iones M^+ o X^- en solución puede resultar en la cristalización de la sal debido a que logra que el producto de las concentraciones (o en forma

más rigurosa las actividades) sobrepase el valor del K_{ps}. En el caso de la recuperación comercial de cristales de $CuSO_4.5H_2O$ desde una solución proveniente de lixiviación - SX, se agrega H_2SO_4 a la solución para facilitar la cristalización. La Figura 4.39 muestra la variación de la solubilidad del $CuSO_4.5H_2O$ con la concentración de H_2SO_4 en solución acuosa a diferentes temperaturas.

Cristalización por Adición de un Solvente

La adición de solventes adecuados como alcohol a una solución acuosa de una sal metálica disminuye a veces su solubilidad. Este fenómeno se conoce como cristalización por dilución. Para que el solvente orgánico facilite la cristalización debería tener las siguientes propiedades: (1) ser miscible con el solvente acuoso, (2) no tener solubilidad por la sal que pertenece a la fase acuosa y (3) ser fácilmente separable del solvente acuoso por destilación. La cristalización de sulfato de aluminio libre de hierro mediante adición de alcohol a una solución ácida producida por lixiviación de arcilla puede citarse como una aplicación de esta técnica en hidrometalúrgia.

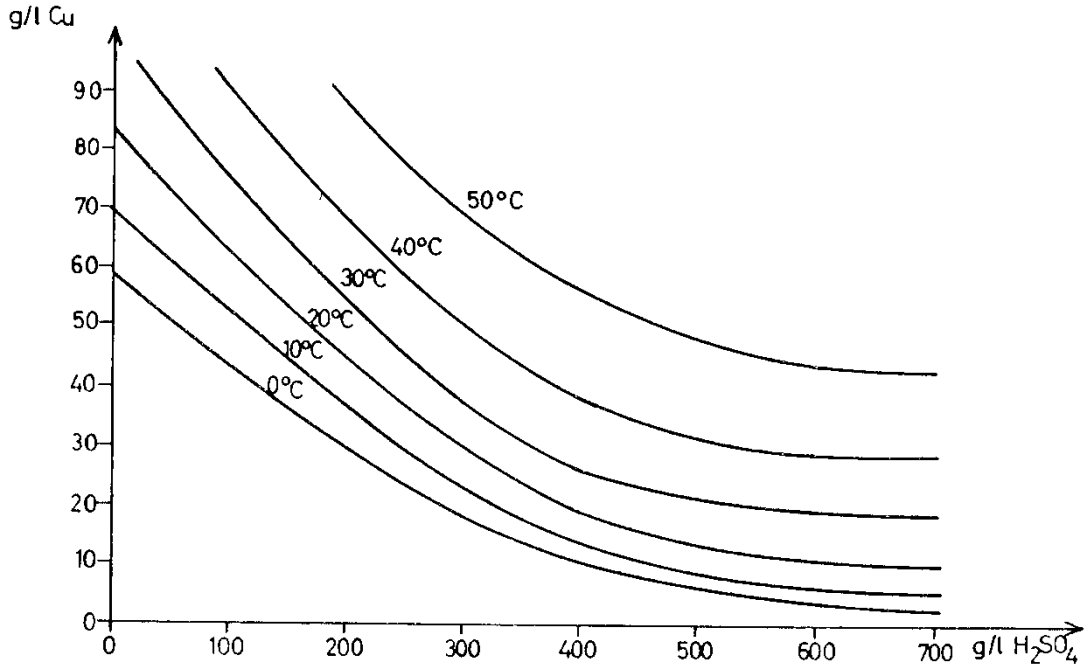


Figura 4.39. Solubilidad del sulfato de cobre en soluciones de H_2SO_4

Producción teórica de cristales

Si se conocen datos de solubilidad para una sal particular es simple calcular la producción máxima de cristales que puede obtenerse por enfriamiento o evaporación desde una solución de concentración conocida en dicha sal. El cálculo corresponde a un máximo porque se supone que el licor madre final está justo saturado. Generalmente puede esperarse que exista un cierto grado de sobresaturación pero es difícil estimarlo. La producción se refiere a cristales puros depositados, es decir no toma en cuenta la posibilidad de oclusión de solución madre en los cristales.

Haciendo simple balance de masa para la sal se puede obtener la siguiente expresión:

$$Y = \frac{W\,R\,\left[C - C^{e}(1 - V)\right]}{1 - C^{e}(R - 1)}$$

donde:

C = concentración inicial (Kg de anhidro / Kg de solvente)

C^e= concentración final (Kg de anhidro / Kg de solvente)

W = masa inicial del solvente (Kg)

V = solvente perdido por evaporación (Kg / Kg de solvente original)

R = razón de pesos moleculares (hidrato / anhidro)

Y = producción teórica de cristales (Kg)

Nucleación de Cristales

Para que crezcan cristales de una solución sobresaturada ésta debe contener cierto número de partículas sólidas minúsculas conocidas como núcleos o gérmenes cristalinos que son capaces de crecer. La formación de núcleos o nucleación representa la primera de las etapas cinéticas de un proceso de cristalización.

Existen dos tipos de nucleación: primaria y secundaria. La nucleación primaria puede ser a su vez homogénea o heterogénea. La nucleación homogénea se produce en el seno de la fase fluida sin intervención de una interfase sólido-fluido. La heterogénea tiene lugar en presencia de otras superficies distintas a las del propio cristal, como las del recipiente, agitador o partículas extrañas.

La nucleación secundaria es la que ocurre en presencia de cristales del propio soluto.

Mecanismo de la Nucleación Homogénea

Aunque la nucleación homogénea no suele darse con frecuencia en procesos prácticos de cristalización su teoría es fundamental para el conocimiento global del fenómeno. La formación de tales núcleos es sin duda un proceso difícil porque las moléculas constituyentes no sólo tienen que coagular y resistir la tendencia a la redisolución sino que además tienen que orientarse en una red cristalina fija. La secuencia mecanística propuesta para la formación de un germen cristalino es la siguiente:

Unidad cinética $\rightarrow$ agregado $\rightarrow$ embrión $\rightarrow$ núcleo: germen cristalino

El primer paso en la secuencia puede asimilarse a un proceso de reacciones en cadena, cuyo esquema podría ser:

$$A + A \leftrightarrow A_2$$

$$A_2 + A \leftrightarrow A_3$$

.....

$$A_{M-1} + A \leftrightarrow A_M$$

Donde: A es la unidad cinética elemental y M representa el número de unidades del agregado.

Cinética de la Nucleación

El número de núcleos por unidad de tiempo que se forman en un volumen determinado de fase líquida depende de la sobresaturación. Las teorías de nucleación homogénea concluyen el siguiente comportamiento: A sobresaturaciones bajas la velocidad de nucleación es prácticamente nula, hasta que, a partir de una concentración umbral, la velocidad aumenta bruscamente. La Figura 4.40 ilustra este tipo de comportamiento. El punto 1 en esta curva se puede considerar como el paso de la zona metaestable a la zona lábil.

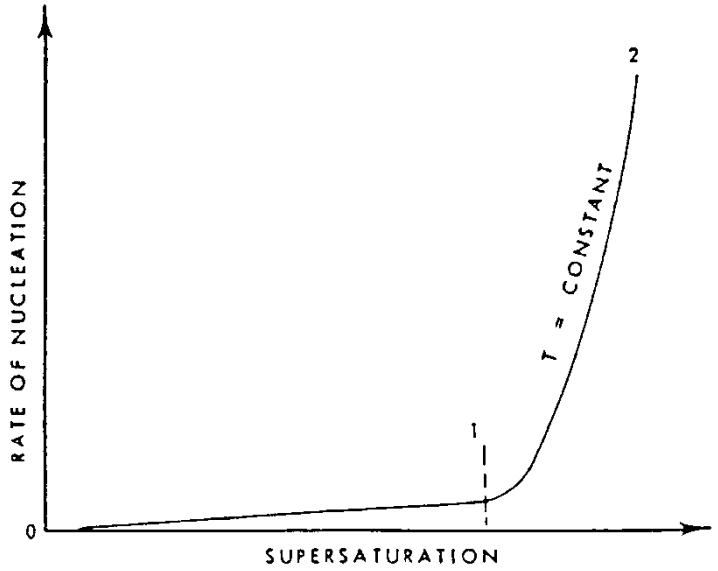


Figura 4.40. Efecto de la sobresaturación en la velocidad de nucleación

La nucleación homogénea no suele ocurrir en la práctica. Normalmente la nucleación primaria es del tipo heterogénea, es decir inducida por partículas extrañas. El polvo atmosférico pertenece a este tipo de partículas extrañas y su concentración en las soluciones generadas en las áreas normales de laboratorio o planta puede estar en el rango de 10^6 a 10^8 partículas por litro. Esta concentración es suficiente para inducir cristalización ya que debe mantenerse por debajo de 10^3 partículas por litro para evitar la nucleación heterogénea.

La velocidad de nucleación heterogénea generalmente se puede expresar por ecuaciones empíricas del tipo:

$$B = K_S \Delta C^b$$

Donde B es la velocidad de nucleación en núcleos/s m^3, k_S es un coeficiente de velocidad de nucleación heterogénea, núcleos/s M^3, y b es un exponente cinético. Los valores de k_S y b dependen de las propiedades físicas y de la hidrodinámica del sistema.

La práctica más común es agregar deliberadamente pequeñas partículas o "semillas" del material a ser cristalizado. Esta clase de siembra se practica con frecuencia en los procesos industriales de cristalización para ejercer control sobre el tamaño del producto. Los cristales

deben dispersarse a través de la solución por medio de agitación suave y si se regula cuidadosamente la temperatura es posible un considerable control sobre el producto final.

Crecimiento de Cristales

Una vez que se han formado núcleos estables en una solución sobresaturada ellos comienzan a crecer a cristales de tamaño visible. El crecimiento de cristales es un proceso difusional modificado por el efecto de las superficies sólidas sobre las que se produce. Las moléculas o iones de soluto alcanzan las caras de un cristal que está creciendo mediante difusión en fase líquida. Una vez que llegan a la superficie las moléculas o iones tienen que ser aceptados por el cristal y organizados dentro de su red espacial. La reacción transcurre en la superficie con una velocidad finita.

Cuando un cristal crece en forma ideal, los ángulos que forman sus caras se mantienen, de modo que cada cara permanece paralela a su posición inicial y suele mantenerse la semejanza geométrica. Esta es la ley de Haüy y los cristales que cumplen esta condición se denominan invariantes. La velocidad con la que una cara se mueve en dirección perpendicular a su posición original se denomina velocidad de crecimiento de la cara. Diferentes velocidades de crecimiento de las caras resultan en diferentes “hábitos” de crecimiento, por ejemplo hábito acicular (agujas) o hábito tabular (placas). En la práctica, el hábito de crecimiento depende de las condiciones en que se realiza la cristalización. Variables de gran importancia son la velocidad de enfriamiento (velocidades rápidas tienden a producir agujas), el pH, el grado de sobresaturación y la presencia de impurezas o aditivos.

Equipos de Cristalización

Los cristalizadores industriales pueden clasificarse en varias categorías generales. Así por ejemplo se tienen cristalizadores batch y continuos, agitados y no agitados, controlados (sobresaturación) o no controlados, clasificadores o no clasificadores, de licor circulante o magma circulante, etc. La clasificación más conveniente y más utilizada es de acuerdo al método primario con que se logra la sobresaturación. Siguiendo esta clasificación podemos encontrar los siguientes tipos: (1) cristalizadores de enfriamiento, (2) cristalizadores de evaporación, y (3) cristalizadores de vacío.

1) Cristalizadores de enfriamiento

Son esencialmente estanques abiertos de paredes lisas que operan en forma batch. La solución concentrada y caliente es vaciada en el estanque y se enfría por convección natural y evaporación durante un período que puede extenderse hasta varios días. Se puede aumentar la velocidad de enfriamiento mediante el uso de aire frío soplado en la superficie o burbujeado a través de la solución. En este tipo de cristalizadores no es posible ningún control sobre el tamaño de los cristales y generalmente se obtienen cristales entrelazados con rangos grandes de tamaño. La irregularidad de los cristales hace que en éstos puedan retener una cantidad considerable del licor madre aún después de lavado y filtración. Por lo tanto, los cristales secos son impuros. Generalmente se agregan cristales semillas para evitar la nucleación espontánea e incontrolada. Puede mejorarse la operación mediante agitación mecánica suave, lo cual reduce el gradiente de temperatura y produce cristales más pequeños, más uniformes y más puros. Estos reactores agitados pueden estar provistos de chaquetas de agua o serpentines de inmersión para aumentar la velocidad de enfriamiento.

Una manera de lograr una buena mezcla dentro del cristalizador y una alta velocidad de transferencia de calor es mediante la circulación externa de la solución caliente a través de un intercambiador de calor o por circulación interna mediante un tubo de aspiración. La Figura 4.41 ilustra este tipo de cristalizadores de estanque agitado.

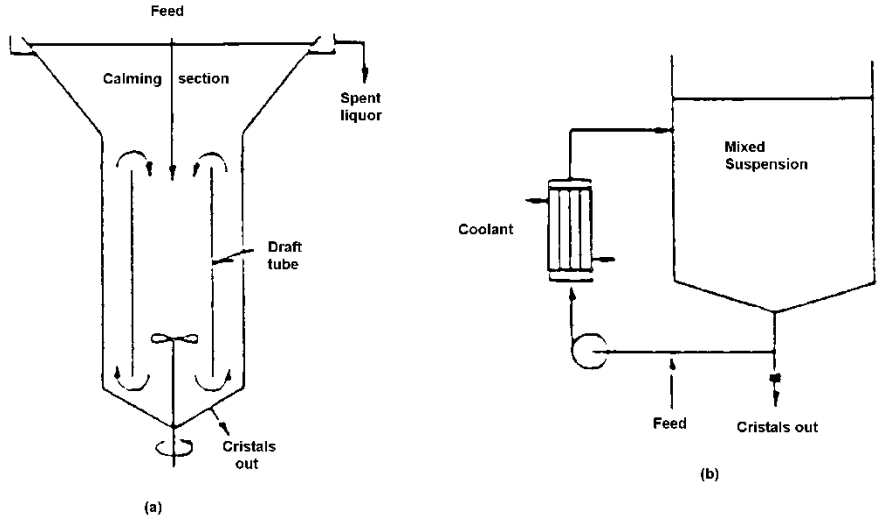


Figura 4.41. Cristalizadores de estanque agitado: (a) circulación interna con un tubo de aspiración; (b) circulación externa a través de un intercambiador de calor.

2) Cristalizadores Evaporadores

Cuando la solubilidad de un soluto en un solvente no se reduce apreciablemente con una disminución de temperatura, se puede lograr sobresaturación mediante evaporación de parte del solvente. La mayoría de los cristalizadores evaporadores son del tipo tubo corto vertical calentados por vapor a baja presión. El magma cristalino (mezcla de solución y cristales) es descargado a través de una abertura ubicada en el fondo. Pueden tener un agitador para lograr circulación forzada.

Los evaporadores de circulación forzada son utilizados para la cristalización de una variedad de sales como NaCl, $(NH_4)_2SO_4$, Na_2SO_4, $FeSO_4$ y $NiSO_4$. Esencialmente consisten de un recipiente tubular con fondo cónico conectado a un intercambiador de calor externo. El magma cristalino es bombeado a través del evaporador, pasando a través del intercambiador de calor y vuelve a entrar al reactor en forma tangencial o radial. En la Figura 4.42 se muestra un diagrama esquemático de un evaporador de circulación forzada tipo Swenson.

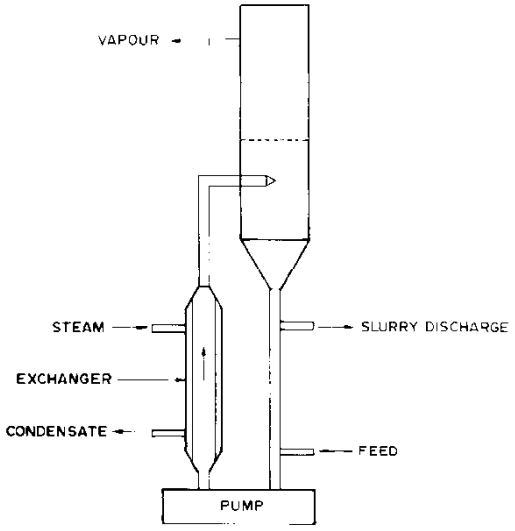


Figura 4.42. Cristalizador evaporador Swenson de circulación forzada.

3) Cristalizadores de Vacío

Esta clase se cristalizadores opera a presión reducida. La solución caliente de alimentación, con una temperatura menor al punto normal de ebullición comienza a hervir bajo presión reducida y la solución se enfría adiabáticamente. El efecto combinado de calor sensible y calor de

cristalización liberado por la formación de cualquier cristal resulta en la evaporación de una pequeña fracción del solvente, lo cual a su vez causa sobresaturación y cristalización. Los cristalizadores de vacío pueden ser tipo batch o continuos.

Un cristalizador de vacío batch es un reactor cilíndrico vertical conectado en su extremo superior a un sistema de vacío por medio de un condensador. El sistema de vacío generalmente consiste de un sistema eyector de vapor de dos etapas. El reactor es cargado hasta un nivel determinado con solución concentrada y caliente. Cerca del fondo hay un sistema de agitación para mantener los cristales en suspensión y uniformar la temperatura.

El cristalizador continuo está provisto de un sistema de alimentación continua, ubicado en la parte superior del estanque y extracción continua de cristales por el fondo. Se incorpora un elevador de presión de chorro de vapor entre el cristalizador y el condensador para comprimir el vapor que sale del estanque. Una alternativa de este tipo de cristalizador es usar una bomba de flujo axial para circular el magma en vez de agitarlo con un impulsor. La Figura 4.43 muestra diagramas de cristalizadores de vacío batch y continuos.

Producción Teórica de Cristales en un Cristalizador de Vacío (Enfriamiento Adiabático)

La ecuación para el cálculo de la producción teórica de cristales ya vista era:

$$Y = \frac{W\ R\ \left[C - \left(1 - V\right)\ C^{e}\right]}{1 - C^{e}\left(R - 1\right)} \qquad (1)$$

En el caso de un cristalizador de vacío es necesario estimar la cantidad de solvente evaporado, V, que depende del calor disponible durante la operación de cristalización. Si suponemos que el enfriamiento de la solución es adiabático, el calor disponible para evaporar el solvente es igual a la suma de la caída de calor sensible de la solución, que se enfría desde la temperatura de alimentación a la temperatura de equilibrio, y el calor de cristalización liberado.

El balance de calor es:

$$\begin{pmatrix}\text{masa de}\\ \text{solvente}\\ \text{evaporado}\end{pmatrix} \times \begin{pmatrix}\text{calor de}\\ \text{evaporación}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\text{caída de}\\ \text{calor sensible}\\ \text{(enfriamiento)}\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}\text{calor de}\\ \text{cristalización}\end{pmatrix}$$

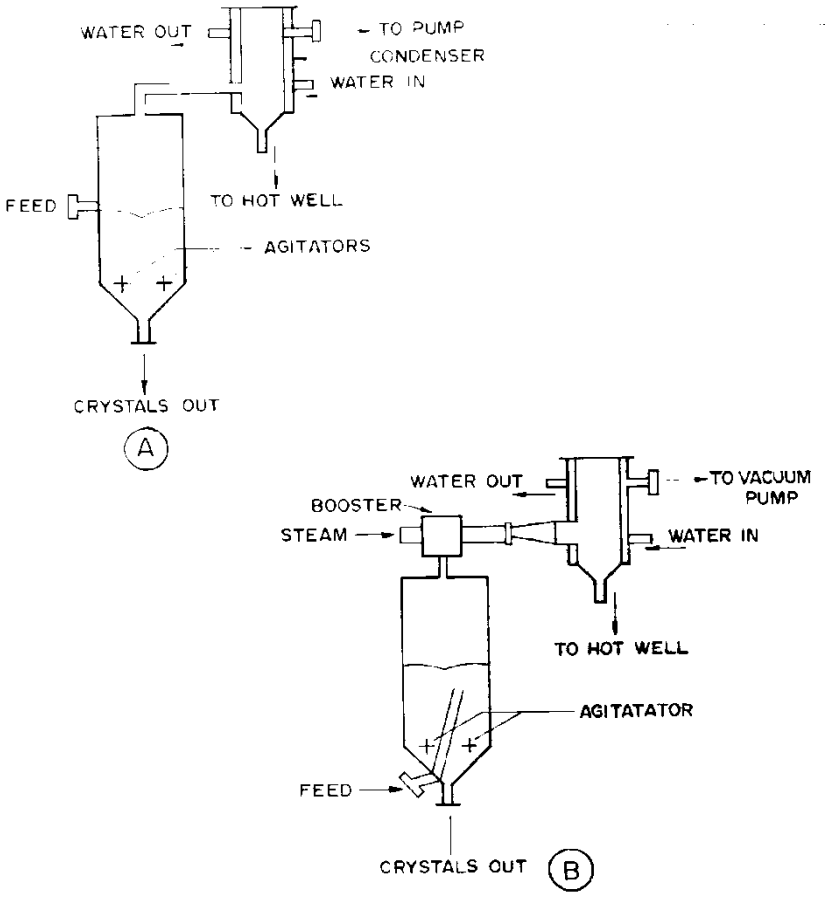


Figura 4.43. Cristalizador de vacío Swenson: (a) tipo batch, (b) tipo continuo

$$V\,W\,\lambda_V = C_P\,(t_1-t_2)\,W\,(1+C) + \lambda_C\,Y \qquad (2)$$

Donde los símbolos adicionales son:

λ_V = Calor latente de vaporización del solvente (kJ/Kg)
λ_C = Calor de cristalización del producto (kJ/Kg)
t_1 = Temperatura inicial de la solución (°C)
t_2 = Temperatura final de la solución (°C)
C_P = Capacidad calórica específica media de la solución (kJ/Kg)

Sustituyendo el valor de Y de ecuación (1) se obtiene:

$$V = \frac{\lambda_C R\left(C - C^e\right) + C_P(t_1 - t_2)(1+C)\left[1 - C^e(R-1)\right]}{\lambda_V\left[1 - C^e(R-1)\right] - \lambda_C R\ C^e} \qquad (3)$$

4.5.2 PRECIPITACIÓN IÓNICA

La precipitación iónica se puede definir como un proceso en el cual el ion metálico presente en la solución se hace reaccionar con un agente apropiado para formar un compuesto metálico insoluble. La precipitación ocurre rápidamente porque el compuesto formado tiene baja solubilidad. Los metales pueden ser recuperados desde la solución por precipitación a la forma de un gran número de compuestos tales como: hidróxidos y otros compuestos básicos, sulfuros, carbonatos, haluros, peróxidos, fosfatos, etc., dependiendo de su uso final

1. Hidróxidos, Óxidos y Sales Básicas

La precipitación selectiva de hidróxidos metálicos mediante cambios controlados de pH es quizás el método más conocido y más usado para remover algunos metales desde soluciones impuras de lixiviación. Existe una gran variación en las solubilidades de los hidróxidos metálicos, lo cual significa que hay gran variación en el pH de precipitación de los distintos hidróxidos.

Consideremos la siguiente reacción general de hidrólisis de un ion metálico:

$$M^{n+} + nH_2O \rightarrow M(OH)_n + nH^+$$

El proceso de precipitación en este caso depende de la concentración del ion metálico y del pH de la solución. Monhemius planteó la construcción de diagramas de precipitación o diagramas (M^{n+})-pH para representar el equilibrio de las reacciones de hidrólisis.

Para cualquier hidróxido el producto de solubilidad está dado por:

$$K_{ps} = (M^{n+})(OH^-)^n$$

donde los paréntesis indican las actividades de los respectivos iones.

Por otro lado la condición de equilibrio de hidrólisis es:

$$K_h = \frac{\left(H^+\right)^n}{\left(M^{n+}\right)}$$

Multiplicando tanto el numerador como el denominador por $(OH^-)^n$ tenemos:

$$K_h = \frac{\left(H^+\right)^n \left(OH^-\right)^n}{\left(M^{n+}\right)\left(OH^-\right)^n} = \frac{K_W^n}{K_{ps}}$$

Luego: $$\frac{\left(H^+\right)^n}{\left(M^{n+}\right)} = \frac{K_W^n}{K_{ps}}$$

Tomando logaritmos y reordenando se obtiene:

$$pH = \{\log K_{ps} + n \log K_W - \log (M^{n+})\}/n$$

Esta ecuación se usa para graficar las líneas de la Figura 4.44, que muestra el diagrama de precipitación para hidróxidos metálicos.

De este diagrama pueden hacerse varias observaciones interesantes que explican el principio básico de la recuperación o separación de metales por precipitación de hidróxidos. En primer lugar, muestra que las especies metálicas de valencia mayor, como Ti^{4+}, Zr^{4+} y Co^{3+} pueden precipitarse aún en soluciones ácidas, mientras que los iones divalentes de los metales de transición hidrolizan bajo condiciones débilmente ácidas a débilmente básicas. Segundo, la separación de metales divalentes entre sí, por precipitación selectiva de sus hidróxidos es difícil ya que sus líneas están muy cercanas. Por ejemplo, este sería el caso de Ni y Co. Por otra parte la separación de metales divalentes de los metales de mayor valencia es posible por precipitación selectiva de estos últimos. Así, la distancia que existe entre las líneas de Cu^{2+} y Fe^{3+} o entre Zn^{2+} y Fe^{3+}, sugiere que una solución de cobre o zinc puede ser separada del Fe^{3+} asociado como impureza por precipitación selectiva de éste a valores de pH entre 3.5 a 5. Por otra parte si el hierro está presente en su estado ferroso no precipitará aún a pH neutro, por lo que es esencial su oxidación a Fe^{3+} antes de precipitar el hidróxido. La oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} puede realizarse ya sea por aireación o con un oxidante químico (por ejemplo MnO_2).

Los diagramas de precipitación como el de la Figura 4.44 son diagramas termodinámicos, por lo tanto, no dan información alguna acerca de las velocidades de las reacciones involucradas. Son válidos para temperatura de 25 °C por lo que los pH de precipitación obtenidos de él pueden variar significativamente a otras temperaturas. Además, es necesario considerar la posible precipitación de otro tipo de compuestos.

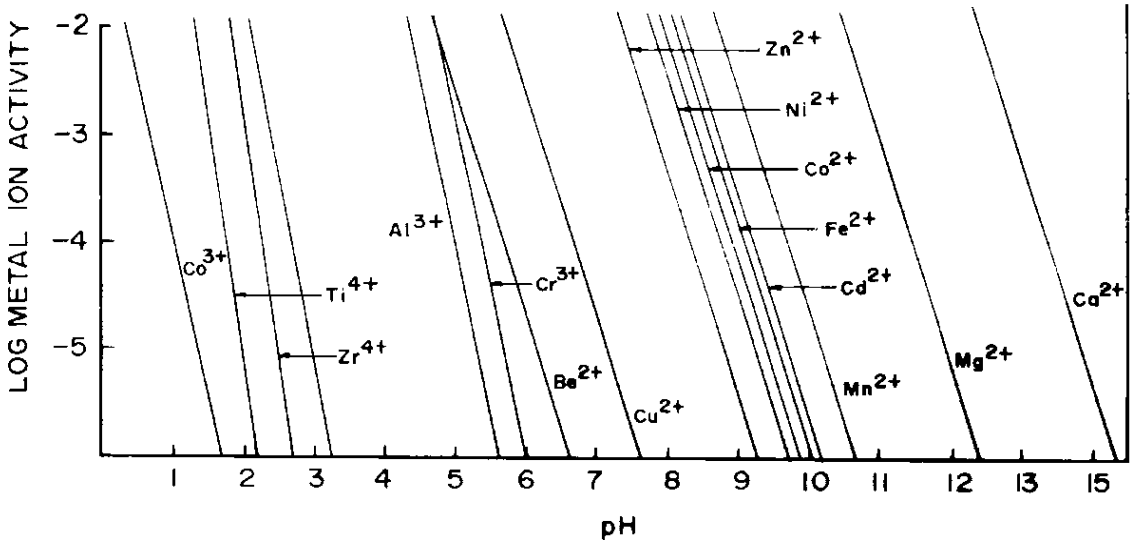


Figura 4.44. Diagrama de precipitación para hidróxidos metálicos

Otros Productos de Hidrólisis

Los procesos de hidrólisis no necesariamente resultan en la precipitación de un hidróxido sino que, dependiendo de las condiciones en que se realiza el proceso, puede precipitar otro tipo de compuestos como sales básicas e incluso óxidos. La posibilidad de formación de sales básicas depende en gran medida del tipo de anión presente en la solución. De los aniones comúnmente encontrados en procesos hidrometalúrgicos, el sulfato es el más propenso a la formación de sales básicas. Estos sulfatos tenderán a formarse a valores de pH menores al pH de formación del hidróxido del metal.

Un caso de gran interés industrial es la hidrólisis del ion férrico, que puede resultar según las condiciones experimentales en la precipitación de los siguientes compuestos: (1) hidróxido férrico, $Fe(OH)_3$; (2) goetita, FeO.OH; (3) sulfato férrico básico, $H_3O[Fe_3(SO_4)_2(OH)_6]$; (3) compuestos de la familia jarosita, de fórmula general $MFe_3(SO_4)_2(OH)_6$, donde M puede ser Na^+, K^+, NH_4^+, Ag^+, Pb^{2+}, H^3O+; y (4) hematita, Fe_2O_3. El diagrama de estabilidad mostrado en la Figura 4.45, trazado por Babcan, permite obtener una idea general acerca de las condiciones experimentales bajo las cuales pueden obtenerse varios productos de hidrólisis del ion férrico.

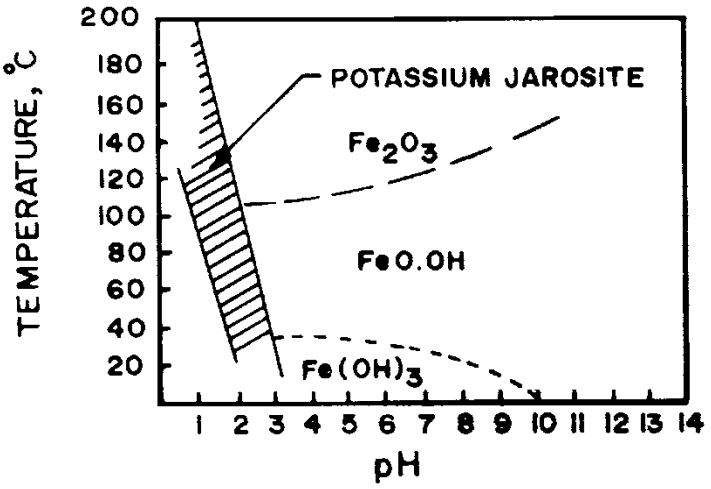


Figura 4.45. Campos de estabilidad para productos de hidrólisis de una solución de $Fe_2(SO_4)_3$ 0.5 M en el rango de 20 a 200 ^oC, según Babcan

Todos estos compuestos de hidrólisis del ion férrico mencionados tienen mejores propiedades físicas y filtrabilidad que el hidróxido férrico por lo que generalmente se prefieren a éste en la práctica industrial, especialmente cuando la solución a purificar tiene niveles altos de hierro.

Proceso Industriales para Precipitación del Hierro

La precipitación de hierro como impureza es una etapa común en numerosos procesos hidrometálúrgicos

Tomaremos como ejemplo la extracción de zinc desde concentrados sulfurados mediante el proceso convencional de tostación-lixiviación-electroobtención. El proceso incluye las siguientes etapas:

(1) Tostación del concentrado de zinc a ZnO
(2) Lixiviación neutra de la calcina con ácido sulfúrico diluido
(3) Purificación del licor de lixiviación
(4) Electroobtención del zinc

Durante la tostación 10 a 15 % del Zn se convierte en ferrita de Zn, $ZnO{\cdot}Fe_2O_3$, la cual no se disuelve en la lixiviación neutra y permanece en los residuos. El residuo de ferrita se disuelve en una etapa de lixiviación con ácido sulfúrico más concentrado y en caliente pero esto lleva

también a la solución el Fe, el cual interfiere en la electroobtención del Zn. Este hierro se elimina por hidrólisis. Existen tres técnicas usadas para remover el hierro desde las soluciones de lixiviación.

1) El proceso jarosita
2) El proceso goetita
3) El proceso hematita

1) Proceso jarosita

El Fe precipita a la forma de $(NH_4/Na)Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$ desde una solución ácida (pH < 1.5), a una temperatura de 90 – 100 ºC, en presencia de cationes como NH_4^+ o Na^+. El Fe residual es 1 a 5 gpl.

Reacción de precipitación:

$$2Fe_2(SO_4)_3 + 2(NH_4, Na)\,OH + +10H_2O \rightarrow 2\,(NH_4/Na)Fe_3(SO_4)_2(OH)_6 + 5H_2SO_4$$

$$\text{Variables del proceso} \begin{cases} \text{Temperatura} \\ \text{pH} \\ \text{Concentración de Fe} \\ \text{Siembra} \\ \text{Impurezas} \end{cases}$$

A 25 ºC la cinética es muy lenta y la precipitación puede tomar meses a pH en el rango 0.82-1.72. A 100 ºC la reacción puede completarse en algunas horas. A mayor temperatura la cinética sigue mejorando hasta temperaturas de 180-200 ºC donde la jarosita se hace inestable. La estabilidad también depende del pH. El Fe residual en solución es función de la concentración inicial de H_2SO_4.

La cantidad de K^+ necesaria para una buena precipitación del Fe es ligeramente superior a la estequiométrica.

La siembra tiene un efecto significativo tanto en la cantidad como en la velocidad de precipitación (ver Figura 4.46) y se practica en varias plantas.

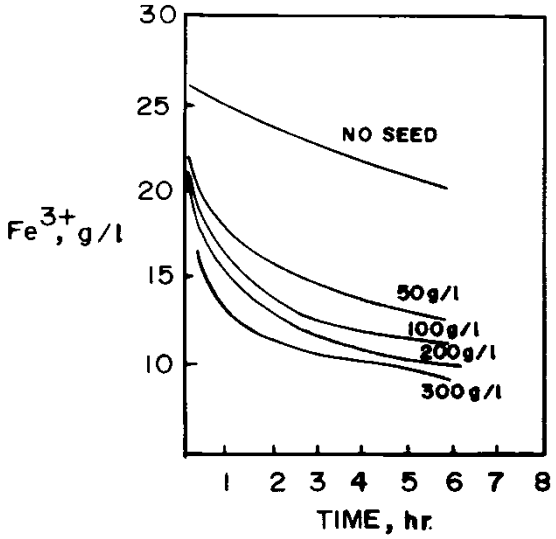


Figura 4.46. Efecto de la concentración de semillas en la precipitación de jarosita de amonio.

Algunos metales asociados como Pb y Ag tienen gran tendencia a formar jarositas, otros como Cu, Ni, y Co se incorporan a las jarositas de álcali en menor grado pero son atrapados en mayor grado por las jarositas de Pb. La Figura 4.47 muestra en diagrama un diagrama simplificado del proceso jarosita. En la práctica existen grandes variaciones en las condiciones operacionales de las 3 etapas indicadas en el diagrama y en la secuencia que ellas siguen. Además del zinc el proceso jarosita se usa en procesos de extracción de Cu y Co en medio sulfato, como por ejemplo en el proceso Sherrit-Cominco para tratar concentrados de cobre.

2) Proceso Goetita

Este proceso precipita FeO·OH a pH 2-3.6 y 70 –90ºC. Para lograr la precipitación de goetita es esencial mantener la concentración de Fe^{3+} en solución a niveles menores que 1 g/L durante el proceso de precipitación.

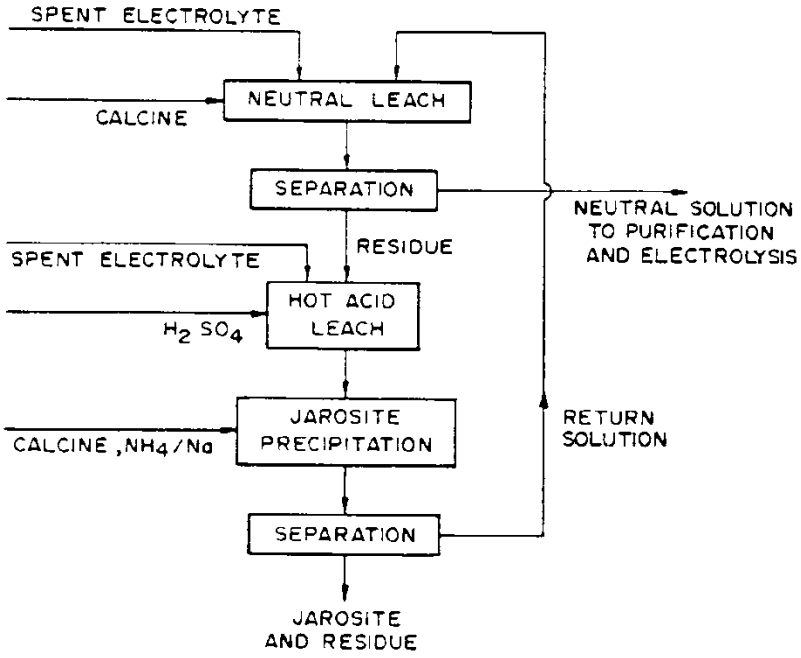


Figura 4.47. Diagrama de flujo simplificado del proceso jarosita

Existen dos variantes del proceso goetita:

- En el proceso Vielle Montagne (VM) todo el hierro presente en el licor de lixiviación se reduce a ferroso en una etapa previa separada usando ZnS como agente reductor. En la etapa de precipitación de goetita se controla el pH a aproximadamente 2.5 con ZnO y se inyecta aire para oxidar el Fe^2 a una velocidad controlada. La reacción de precipitación se puede escribir:

VM: $4FeSO_4 + 4ZnO + O_2 + 2H_2O = 4FeOOH + 4ZnSO_4$

- En el proceso Electrolytic Zinc Co. (EZ) no se realiza una reducción previa y reoxidación del Fe. Se conserva el Fe^{3+} contenido en la solución y las soluciones se agregan en forma controlada al reactor de modo de mantener la concentración de Fe^{3+} a menos de 1 g/L. La neutralización también se realiza con ZnO. La reacción global se puede escribir:

EZ: $2Fe_2(SO_4)_3 + 6ZnO + 2H_2O = 4\ FeOOH + 6ZnSO_4$

Ventajas del proceso Goetita

1. Aplicable a cualquier licor de lixiviación ácida (H_2SO_4, HCl, etc)

2. Superioridad (con respecto a jarosita) para remoción de Fe, hasta menos de 1 g/L.
3. Habilidad para funcionar sin agregar metales alcalinos.

Desventajas

1. Requerimientos elevados de neutralizador
2. Contaminación del precipitado con cationes y sobre todo aniones, lo que reduce su valor como subproducto útil.

3. Proceso Hematita

Desarrollado por Dowa Mining Company, se aplica en la fundición de Akita en Japón desde 1972. El proceso comprende una lixiviación de la calcina donde se disuelve más del 90 % del Zn, seguido de una oxidación con aire de los iones Fe^{2+} para precipitar hidróxido férrico. Después de separación S/L la solución de estas operaciones va a purificación y electroobtención de Zn y el sólido va a una planta de tratamiento de residuo para lixiviar y precipitar el Fe y recuperar el Cu, metales preciosos y otras especies valiosas presentes.

El residuo es primero lixiviado con una mezcla de electrolito agotado, ácido adicional y SO_2 en una autoclave a baja presión. La ferrita se disuelve rápidamente, como también el cobre presente el residuo. A continuación la pulpa se trata con H_2S para precipitar el cobre y la fase sólida (conteniendo Cu, metales preciosos y materiales de ganga) se filtra y se envía la fundición de Dowa en Kosaka. La solución se neutraliza con caliza para producir yeso ($CaSO_4$) el cual es separado y enviado también a la fundición.

La solución que queda (conteniendo Fe^{2+}, Zn^{2+} y Cd^{2+}) es calentada a 200 ºC en autoclaves revestidas con Ti y ser inyecta oxígeno para convertir el Fe al estado férrico y precipitar óxido férrico (hematita). La reacción de precipitación es:

$$Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O = Fe_2O_3 + 3H_2SO_4$$

El contenido de hierro de la solución se reduce desde una concentración inicial de 45 g/L a aproximadamente 3.5 g/L.

La hematita precipitada contiene aproximadamente 3% de S como sulfato y requiere una tostación para ser aceptada como alimentación a una planta de producción de acero.

2. Sulfuros

Este método de precipitación se usa con frecuencia en la hidrometalurgia del cobre y níquel. Para la precipitación del sulfuro MS el producto de solubilidad está dado por:

$K_{ps} = (M^{2+})(S^{2-})$, es decir

$$\log(M^{2+}) = -\log K_{ps} + \log(S^{2-})$$

El H_2S gaseoso se disuelve en soluciones acuosas y provee iones sulfuro para que ocurra la reacción de precipitación. Las etapas de disociación del H_2S son:

$$H_2S(g) \leftrightarrow HS^- + H^+$$

$$HS^- \leftrightarrow S^{2-} + H^+$$

Con la reacción global: $H_2S(g) \leftrightarrow 2H^+ + S^{2-}$

Se puede apreciar que la concentración de S^{2-} está controlada por la presión parcial de H_2S y el pH de la solución.

La reacción global de precipitación de un metal con H_2S es:

$$M^{2+} + H_2S(g) \rightarrow MS + 2H^+$$

$$K = \frac{\left(H^+\right)^2}{\left(M^{2+}\right) \cdot p_{H_2S}}$$

De la expresión de la constante de equilibrio de la reacción de precipitación del sulfuro con H_2S se observa que la reacción es más favorable en soluciones de baja acidez y con presiones elevadas de H_2S. La Figura 4.48 muestra un diagrama de precipitación para varios sulfuros metálicos a presión de H_2S de 1 atmósfera. A la izquierda de cada línea el metal está en solución y las solubilidades relativas de los varios sulfuros aumentan de izquierda a derecha. La Figura 4.46 incluye además un gráfico lineal para la concentración del ion sulfuro en equilibrio con H_2S gas a presión atmosférica versus el pH de la solución.

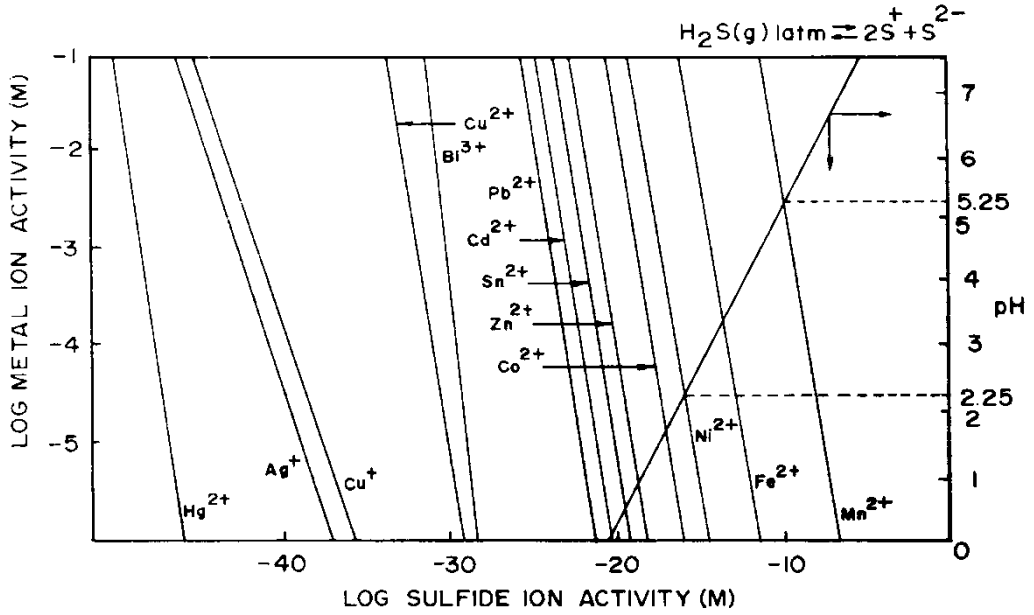


Figura 4.48. Diagrama de precipitación para sulfuros.

Este diagrama muestra que se puede tomar ventaja de las diferencias en solubilidad de algunos sulfuros metálicos para llevar a cabo su separación. Cuando se hace pasar H_2S gaseoso a través de una solución acuosa, la actividad de los iones sulfuro en la solución aumenta a medida que se eleva el pH. Mientras que algunos metales como el cobre precipitan como sulfuros a todos los valores de pH, la precipitación de sulfuros más solubles como los de Ni o Mn necesitan pHs mayores a 2.25 y 5.25 respectivamente. Además del H_2S se pueden usar otros reactivos para precipitar sulfuros metálicos, por ejemplo, el Na_2S se usa a la forma de una solución 1M para precipitar níquel desde soluciones acuosas.

3. Arseniatos y Fosfatos

La Figura 4.49 muestra un diagrama de precipitación para arseniatos metálicos. La precipitación de arseniato férrico es una de las técnicas más utilizadas para eliminar el arsénico desde soluciones acuosas. En el sistema arseniato es necesario considerar la disociación del ácido arsénico para obtener las actividades del ion arseniato en solución. Los equilibrios involucrados son:

$$H^+ + H_2AsO_4^- \overset{K_{13}}{\leftrightarrow} H_3AsO_4$$

$$H^+ + HAsO_4^{2-} \overset{K_{12}}{\leftrightarrow} H_2AsO_4^-$$

$$K_1$$

$$H^+ + AsO_4^{3-} \leftrightarrow HAsO_4^{2-}$$

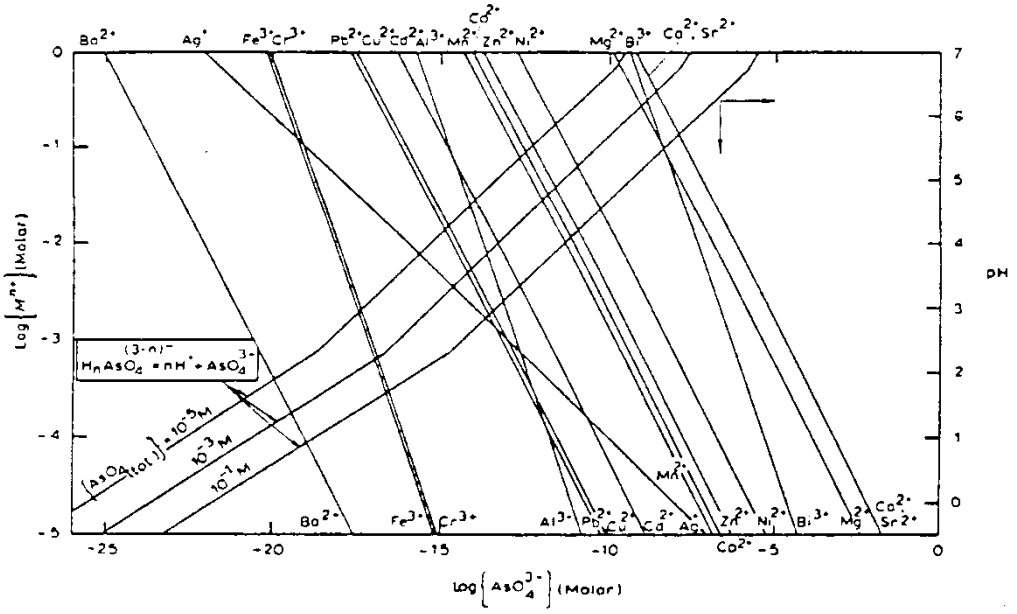


Figura 4.49. Diagrama de precipitación para arseniatos.

La ecuación generalizada de equilibrio global se puede escribir como:

$$nH^+ + AsO_4^{3-} \overset{B_{1n}}{\leftrightarrow} H_nAsO_4^{(3-n)} \qquad (B_{1n} = K_1 \cdot K_{12} \cdots K_{1n})$$

La relación entre el pH y la actividad del ion arseniato es:

$$\log(AsO_4^{3-}) = \log(H_nAsO_4^{(3-n)-}) + npH + \log B_{1n}$$

Para poder graficar esta ecuación global es necesario especificar un valor para el primer término del lado izquierdo. Este término representa la actividad de H_3AsO_4, $H_2AsO_4^-$, o $HAsO_4^{2-}$, dependiendo del valor del pH de la solución. Para valores de pH < $\log K_{13}$ la especie estable es H_3AsO_4. En la región $\log K_{13}$ < pH < $\log K_{12}$ es estable el $H_2AsO_4^-$ y en la región $\log K_{12}$ < pH < $\log K_1$ la especie estable es el $HAsO_4^{2-}$.

En la Figura 4.49 se grafican los equilibrios para actividades de arsénico total de 0.1, 0.001, y 0.00001 M. A pH = $\log K_{13}$ se produce un cambio de pendiente de las líneas. Bajo este pH predomina el H_3AsO_4, mientras que sobre él la especie mayoritaria es el $H_2AsO_4^-$. El cambio a predominancia del $HAsO_4^{2-}$ ocurre a un pH cercano a 7.

La situación para el sistema fosfato es enteramente análoga al caso de los arseniatos, puesto que el ácido fosfórico es también triprótico. El diagrama de precipitación en este caso se muestra en la Figura 4.50.

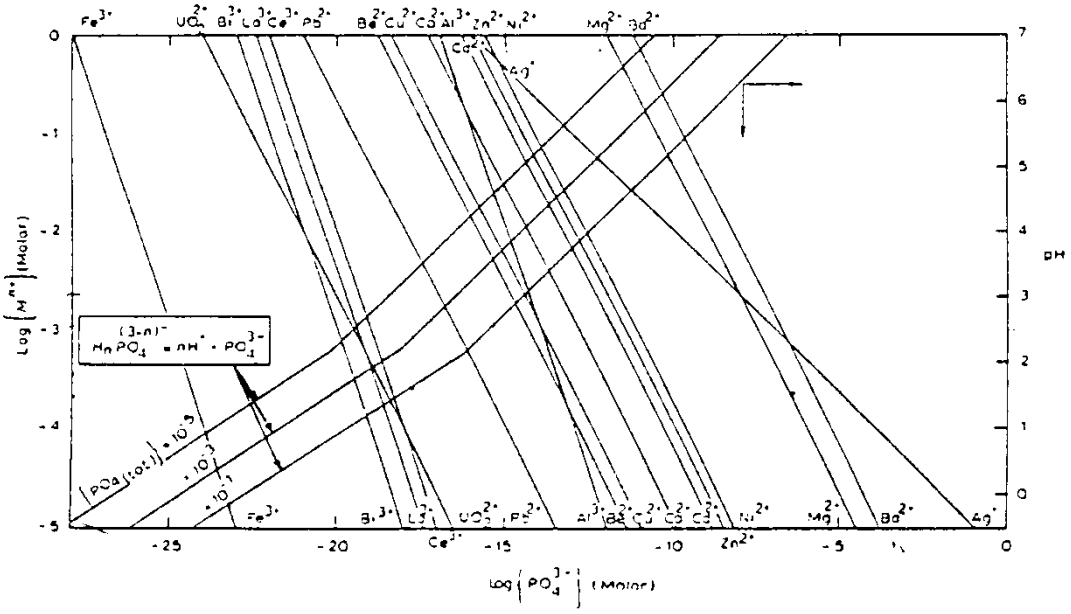


Figura 4.50. Diagrama de precipitación para fosfatos.

Los valores del producto de solubilidad y constantes de disociación ácida usados para el cálculo de todos los diagramas de precipitación presentados en esta sección se dan en la Tabla 4.7

Tabla 4.7. Constantes del Producto de Solubilidad y Constantes de Disociación

(a) Productos de solubilidad: log $K_{ps,\ 25\ ^oC}$

Metal	Hidróxido	Sulfuro	Arseniato	Fosfato
Ag^{+}	- 7.9	- 49.2	- 22.0	- 16.0
Al^{3+}	- 32	-	- 15.8	- 17.0
Ba^{2+}		-	- 50.1	- 22.5
Be^{2+}	- 21.3	-	-	- 37.7
Bi^{3+}	- 31	- 98.8	- 9.4	- 23
Ca^{2+}	- 5.3	-	- 18.5	-
Cd^{2+}	- 14.3	- 28.9	- 32.7	- 32.6
Ce^{3+}	- 22	-	-	- 22
Co^{2+}	- 14.5	- 22.1	- 28.1	- 34.7
Cr^{3+}	- 30	-	- 20.1	-
Cu^{+}		- 47.7	-	-
Cu^{2+}	- 19.8	- 35.9	- 35.1	- 36.9
Fe^{2+}	- 16.3	- 18.8	-	-
Fe^{3+}	- 38.6	-	- 20.2	- 28.0
Hg^{2+}	- 25.4	- 52.2	-	-
La^{3+}	- 19	-	-	- 22.4
Mg^{2+}	- 11.3	-	- 19.7	- 24.0

Mn^{2+}	- 12.7	- 13.3	- 28.7	-
Ni^{2+}	- 15.3	- 21.0	- 25.5	- 31.3
Pb^{2+}	- 19.9	- 28.1	- 35.4	- 42.0
Sn^{2+}	- 26.3	- 27.5	-	-
Sr^{2+}	-	-	- 18.4	-
Th4+	- 44	-	-	-
Ti^{4+}	- 53	-	-	-
UO_2^{2+}	- 20	-	-	- 48
Zn^{2+}	- 16.1	- 24.5	- 27.6	- 32
Zr^{4+}	- 52	-	-	-

(b) Constantes de disociación, 25 ºC

H_2S

$$H_2S(g) \overset{K_{p0}}{\leftrightarrow} 2H^+ + S^{2-} \qquad \log K_{p0} = -20.91$$

H_3AsO_4

$$H^+ + H_2AsO_4^- \overset{K_{13}}{\leftrightarrow} H_3AsO_4 \qquad \log K_{13} = 2.24$$

$$H^+ + HAsO_4^{2-} \overset{K_{12}}{\leftrightarrow} H_2AsO_4^- \qquad \log K_{12} = 6.76$$

$$H^+ + AsO_4^{3-} \overset{K_1}{\leftrightarrow} HAsO_4^{2-} \qquad \log K_1 = 11.60$$

H_3PO_4

$$H^+ + H_2PO_4^- \overset{K_{13}}{\leftrightarrow} H_3PO_4 \qquad \log K_{13} = 2.14$$

$$H^+ + HPO_4^{2-} \overset{K_{12}}{\leftrightarrow} H_2PO_4^- \qquad \log K_{12} = 7.21$$

$$H^+ + PO_4^{3-} \overset{K_1}{\leftrightarrow} HPO_4^{2-} \qquad \log K_1 = 12.35$$

4.5.3. Reducción con Gas

La reducción con gases como H_2, SO_2 o CO se utiliza para producir polvos de metales nobles y metales base desde sus soluciones acuosas. En el caso de metales más reactivos como el U, V, Mo, y W, tales reducciones producirán sus respectivos óxidos.

1. Reducción con H_2

El hidrógeno es el reductor gaseoso más usado en el campo de la hidrometalurgia.

a. Termodinámica de la reducción con H_2

La reducción de iones metálicos con hidrógeno puede escribirse en forma general como:

$$M^{2+} + H_2 \rightarrow M + 2H^+ \quad \Delta G_R$$

Donde M representa un metal divalente como Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, etc. Esta ecuación se puede separar en dos semirreacciones:

$$M^{2+} + 2\grave{e} \rightarrow M \qquad \Delta G_M$$
$$2H^+ + 2\grave{e} \rightarrow H_2(g) \quad \Delta G_{H2}$$

La reducción del metal con hidrógeno sólo es factible cuando $\Delta G_R = (\Delta G_M - \Delta G_{H2}) < 0$. En términos del potencial electroquímico y dado que, $\Delta G_R = -nFE_R$ podemos decir que para que la reacción sea factible el potencial de reducción del metal, E_M, debe ser mayor que el potencial de reducción del hidrógeno, E_{H2}.

Estos potenciales están dados por la ley de Nerst como:

$$E_M = E_M^o - \frac{2.303\ RT}{2F} \log\left\{\frac{1}{(M^{2+})}\right\}$$

$$E_{H_2} = E_{H_2}^o - \frac{2.303\ RT}{2F} \log\left\{\frac{1}{(H^+)^2}\right\}$$

Sustituyendo los valores de R = 1.987 cal/mol K y F = 23060 cal y para T = 298K se tiene:

$$E_M = E_M{}^o + 0.02958 \log(M^{2+})$$
$$E_{H2} = E_{H2}{}^o + 0.0591 \log(H^+)$$

Utilizando estas ecuaciones se puede construir el diagrama E_h-pH mostrado en la Figura 4.51 en el cual se grafican los potenciales de reducción de varios metales versus la actividad del ion metálico en solución (escala superior) y el potencial de H_2 es graficado versus el pH (escala inferior), a presiones de 1 y 100 atm.

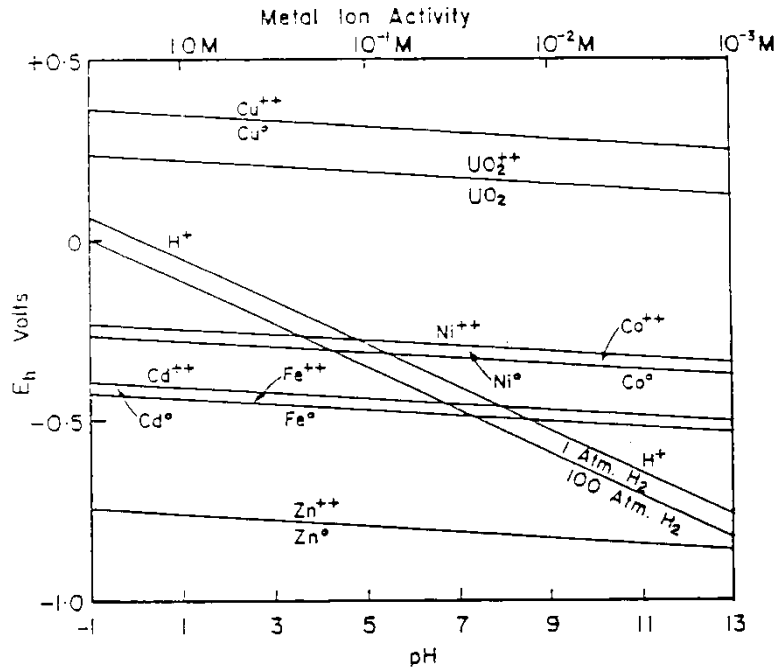


Figura 4.51. Termodinámica de la reducción de metales con hidrógeno.

Este diagrama es apropiado para analizar soluciones simples de metales ionizados, en ausencia de especies complejantes. De él puede concluirse que la reducción de Cu^{2+} con H_2 es factible termodinámicamente aún a 1 atmósfera de presión y a todos los valores de pH. Por otro lado, la reducción de níquel con H_2 sólo es posible sobre un pH crítico que depende de la presión parcial de H_2 y la concentración de ion metálico. Por ejemplo a una presión de H_2 de 100 atmósferas el níquel será reducido desde una solución 1 M a pH > 3.2 y desde una solución 0.001M a pH > 4.7. El valor del pH crítico, para cada nivel de concentración del ion metálico y presión de H_2, puede obtenerse de la intersección entre la línea aplicable del H_2 y una línea horizontal que corta la línea del metal a la concentración apropiada. En la práctica, el pH necesario para realizar la reducción es mayor que este valor límite debido a que (1) debe desarrollarse una fuerza impulsora apropiada para que ocurra el proceso y (2) el ácido generado por la reacción de reducción disminuye el pH tendiendo a detener la reacción. Metales como Cd y Fe son reducibles a pHs aún mayores que el Ni. El pH crítico para Cd^{2+} 1 M con 100 atm de H_2 es 5.6 y para el hierro en condiciones similares es 6.2. Como el Fe^{2+} se hidroliza a aproximadamente este mismo pH, no se desarrollará una verdadera fuerza impulsora para la reducción a Fe^o, excepto a presiones de H_2 mucho mayores. La reducción del

Zn^{2+} a metal por acción del H_2 no es posible a ningún pH pues requeriría de presiones inalcanzables en la práctica.

El proceso de reducción con hidrógeno se practica en forma industrial desde soluciones conteniendo amoniaco. Este es el caso de la recuperación de Ni en el proceso Sherrit-Gordon de lixiviación amoniacal de concentrados de Ni-Co-Cu. La adición de amoniaco a la solución hace posible mantener el Ni en solución a la forma de aminocomplejos en rangos de pH en los cuales el Ni debería sufrir hidrólisis. Sin embargo, los aminocomplejos son más estables que el ion metálico libre y es más difícil (desde el punto de vista termodinámico) reducirlos con H_2 a un valor equivalente de pH. Esto se aprecia en la Figura 4.52 que muestra los potenciales de reducción del H_2 y el del Ni en presencia de distintas cantidades de amoniaco, en función del pH.

Se puede apreciar en esta figura, que la mayor fuerza impulsora para la reducción del Ni en este medio a presión de 1 atm ocurre a una razón NH_3/Ni cercana a 2 y es de aproximadamente 0.15 Voltios. Para presión de 100 atm el ΔE aumenta a 0.21 Voltios.

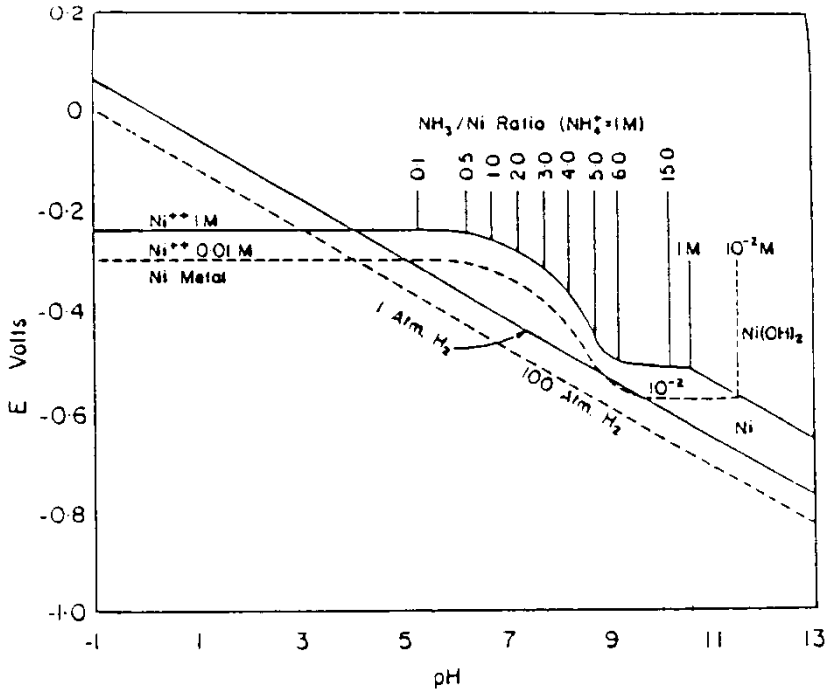


Figura 4.52. Termodinámica de la reducción de Ni desde soluciones amoniacales

En el caso de metales más reactivos como U, V, Mo y W, la reducción con hidrógeno en ningún caso permite obtenerlos a la forma metálica desde soluciones acuosas. Sin embargo, se puede lograr la recuperación de estos metales a la forma de sus óxidos inferiores como se muestra en las ecuaciones siguientes:

$$UO_2(CO_3)_3^{4-} + H_2 \rightarrow UO_2 + 2HCO_3^- + CO_3^{2-}$$

$$2VO_3^- + 2H_2 \rightarrow V_2O_3 + H_2O + 2OH^-$$

$$MoO_4^{2-} + H_2 \rightarrow MoO_2 + 2OH^-$$

b. Cinética de la reducción con H_2

Por razones cinéticas, la precipitación de metales por reducción con H_2 se efectúa en condiciones bastante más drásticas de lo que indica la termodinámica. Es normal utilizar temperaturas de 140 a 200 ºC y presiones totales de hasta 5.6 MPa. El aumento de estos parámetros no sólo acelera la cinética de la reacción sino que influye además en la naturaleza del producto reducido.

El proceso de reducción de un metal con H_2 procede a través de tres etapas cinéticas consecutivas: nucleación, crecimiento y aglomeración. El control de estas etapas permite obtener cristales de la forma y tamaño deseados, generalmente polvos de tamaño arena.

Aunque el proceso de nucleación de algunos metales como Cu y Ni puede ocurrir en forma homogénea desde una solución clara, normalmente en la práctica industrial se realiza mediante la adición de partículas metálicas finas o semillas que actúan como catalizadores. En reducción heterogénea la velocidad no depende de la concentración inicial del ion metálico sino del área superficial del catalizador sólido. Esto puede apreciarse en la Figura 4.53 que muestra la velocidad de reducción de Ni desde medio sulfato amoniacal en presencia de diferentes cantidades de semillas de Ni metálico.

El mecanismo por el cual ocurre el crecimiento cristalino no está muy claro. Se piensa que la dislocación de tornillo es el mecanismo detrás del crecimiento cristalino de tipo filamentoso que se encuentra frecuentemente en la reducción de metales.

Las partículas finas, recién producidas (de 0.1 a 0.5 mm) tienden a aglomerarse entre sí y con las paredes del reactor bajo las condiciones que prevalecen en la autoclave de reducción. Las partículas aglomeradas atrapan algo de solución y se hacen impuras. La aglomeración se considera un fenómeno indeseable y se evita agregando aditivos como poliacrilato de amonio, goma arábiga, dextrina, dextrosa y ácidos grasos. Estos aditivos forman una delgada capa en la superficie de las partículas e inhiben el proceso de aglomeración.

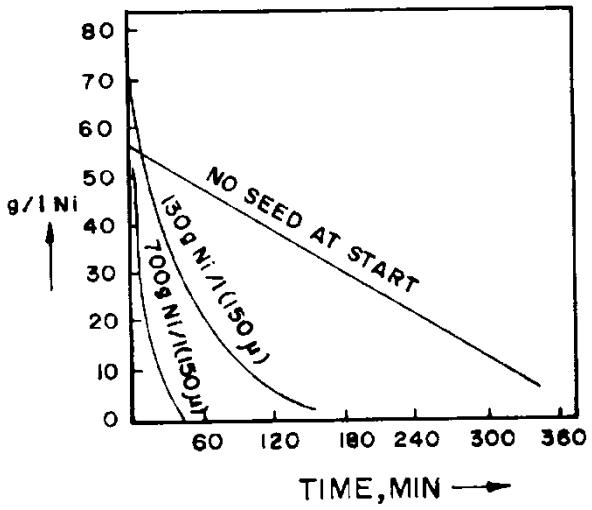


Figura 4.53. Velocidad de reducción de Ni en solución de sulfato de tetramina a 232 °C y presión parcial de H_2 de 3.2 MPa.

2. Reducción con CO

El monóxido de carbono se utiliza para la precipitación de Cu y Ag desde sus soluciones acuosas. La reacción de reducción para un ion metálico divalente se puede escribir como:

$$M^{2+} + CO_{(g)} + H_2O \rightarrow M + CO_{2(g)} + 2H^+$$

La reducción con CO procede en forma mucho más lenta que la reducción con H_2, presumiblemente debido a que el CO reacciona primero con H_2O para formar H_2, el cual subsecuentemente participa en la reacción de reducción.

3. Reducción con SO_2

El dióxido de azufre es otro de los reductores gaseosos que pueden utilizarse en hidrometalurgia. Es capaz de producir Cu y Se desde soluciones de sulfato y ácido selenoso

respectivamente. En el caso del Cu, la reducción a cobre metálico ocurre en las siguientes etapas:

$$SO_2 + H_2O \rightarrow H^+ + HSO_3^-$$

$$Cu^{2+} + HSO_3^- + H_2O \rightarrow Cu + HSO_4^- + 2H^+$$

La reducción de ácido selenoso se puede escribir como:

$$H_2SeO_3 + H_2O + 2SO_2 \rightarrow Se + 2H_2SO_4$$

4.5.4. Cementación de Metales

La precipitación de cobre metálico desde soluciones mediante cementación con hierro se practica desde hace siglos. La técnica es todavía utilizada en operaciones comerciales en todo el mundo. Antes de la aparición de la técnica de absorción con carbón la recuperación de Au y Ag desde soluciones cianuradas era realizada exclusivamente por cementación con Zn (proceso Merril-Crowe). El Cd es otro metal que frecuentemente es cementado desde licores de lixiviación.

1. Principios Termodinámicos

Cementación es un proceso para precipitar un metal, M_1, de su solución acuosa por la adición de otro metal M_2 menos noble.

$$M_1^{n+} + M_2 \rightarrow M_1 + M_2^{n+}$$

La reacción global mostrada aquí es la suma de numerosas microceldas en cortocircuito. El metal M_2 se disuelve anódicamente y el ion metálico, M_1^{n+} es descargado catódicamente. La transferencia de electrones ocurre a través del metal M_2 que es conductor. El proceso se denomina cementación porque M_1 generalmente se deposita o "cementa" sobre M_2. La elección del metal M_2 apropiado para cementar a M_1 está dictada por las posiciones relativas de ambos metales en la serie de fuerza electromotriz o serie de potenciales estándar.

La Tabla 4.8 muestra potenciales estándar de reducción para algunos metales a 25 ^oC. Los metales que ocupan posiciones superiores en esta tabla pueden desplazar de la solución (precipitar) a todos aquellos ubicados más abajo. Mientras mayor sea la separación entre los valores de potenciales, más favorable será la precipitación.

Tabla 4.8. Potenciales Estándar de Reducción en Solución Ácida a 25 ºC

Semi-celda	E°, Volts
$Na^+ + \bar{e} = Na$	-2.714
$La^{3+} + 3\bar{e} = La$	-2.52
$Mg^{2+} + 2\bar{e} = Mg$	-2.37
$Sc^{3+} + 3\bar{e} = Sc$	-2.08
$Th^{4+} + 4\bar{e} = Th$	-1.90
$Be^{2+} + 2\bar{e} = Be$	-1.85
$Hf^{4+} + 4\bar{e} = Hf$	-1.70
$Al^{3+} + 3\bar{e} = Al$	-1.66
$Ti^{2+} + 2\bar{e} = Ti$	-1.63
$Zr^{4+} + 4\bar{e} = Zr$	-1.53
$U^{4+} + 4\bar{e} = U$	-1.50
$Mn^{2+} + 2\bar{e} = Mn$	-1.18
$Nb^{3+} + 3\bar{e} = Nb$	-1.1
$Zn^{2+} + 2\bar{e} = Zn$	-0.763
$Cr^{3+} + 3\bar{e} = Cr$	-0.74
$Ga^{3+} + 3\bar{e} = Ga$	-0.53
$Fe^{2+} + 2\bar{e} = Fe$	-0.44
$Cd^{2+} + 2\bar{e} = Cd$	-0.403
$In^{3+} + 3\bar{e} = In$	-0.342
$Co^{2+} + 2\bar{e} = Co$	-0.277
$Ni^{2+} + 2\bar{e} = Ni$	-0.250
$Mo^{2+} + 3\bar{e} = Mo$	-0.20
$Sn^{2+} + 2\bar{e} = Sn$	-0.136
$Pb^{2+} + 2\bar{e} = Pb$	-0.126
$2H^+ + 2\bar{e} = H_2$	0.00
$Cu^{2+} + 2\bar{e} = Cu$	+0.337
$Hg_2^{2+} + 2\bar{e} = 2Hg$	+0.789
$Ag^+ + \bar{e} = Ag$	+0.7991
$Rh^{3+} + 3\bar{e} = Rh$	+0.8
$Pd^{2+} + 2\bar{e} = Pd$	+0.987
$Au^{3+} + 3\bar{e} = Au$	+1.50
$Au^+ + \bar{e} = Au$	+1.68

La fuerza impulsora de la reacción de cementación es el potencial electroquímico de la reacción. Este potencial está dado por la diferencia entre los potenciales de reducción de ambos metales.

$$E_{cementación} = E_{M1} - E_{M2}$$

Considerando la ecuación de Nerst para cada semipila se tiene:

$$E_{cementacion} = E^{o}_{M_1} - E^{o}_{M_2} + \frac{2.303\ RT}{nF} \log \frac{\left(M_1^{n^+}\right)}{\left(M_2^{n^+}\right)}$$

2. Cinética de Cementación

La reacción de cementación requiere una transferencia de electrones entre el metal que se disuelve y el que precipita. La cinética de la reacción de cementación puede ser analizada en términos de la teoría electroquímica usando los diagramas de Evans.

Los diagramas de Evans consisten en la superposición de dos curvas de polarización (curvas de potencial versus log{densidad de corriente}). La Figura 4.54 ilustra una curva de polarización típica para un metal arbitrario. Se pueden apreciar las zonas lineales de las curvas anódica y catódica (regiones de Tafel) y la densidad de corriente límite i_L del proceso catódico.

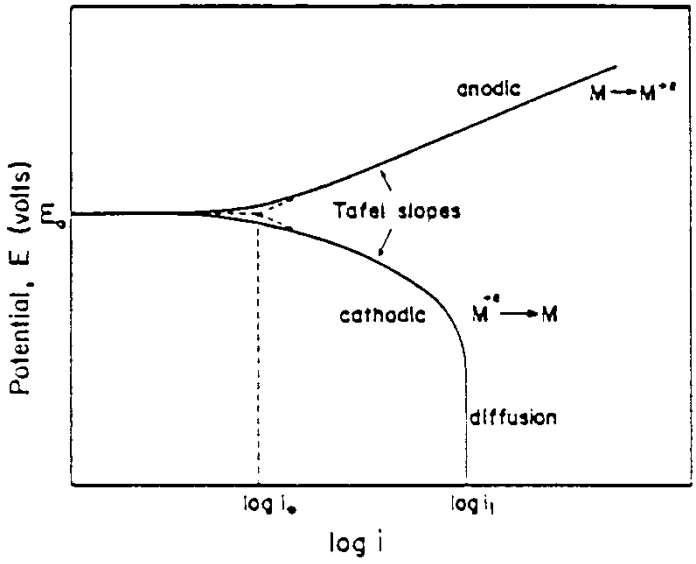


Figura 4.54. Curva de polarización para un metal arbitrario mostrando las reacciones catódicas y anódicas.

La Figura 4.55 muestra un diagrama de Evans para el sistema Cu^{2+}/Fe, el cual está constituido por una curva de polarización del cobre y la región anódica de la curva de polarización del hierro.

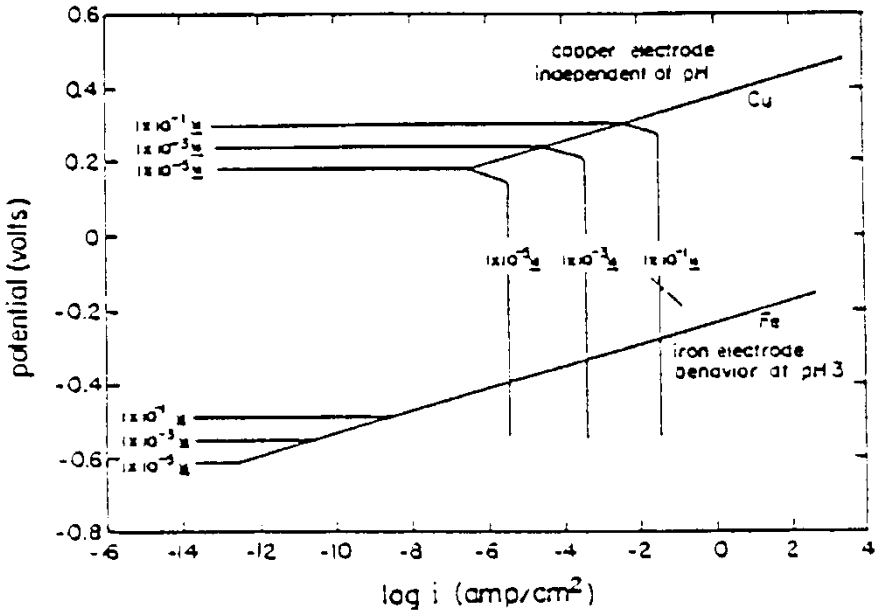


Figura 4.55. Diagrama de Evans para el sistema Cu^{2+}/Fe mostrando control por transferencia de masa.

Este diagrama de Evans idealizado, fue construido suponiendo áreas anódicas y catódicas iguales y usando valores de transferencia de masa obtenidos en un sistema de disco rotatorio. El punto de intersección de la curva catódica del cobre y la curva anódica del hierro determina el potencial mixto de la reacción y por lo tanto del diagrama de Evans se puede visualizar cuál es el mecanismo controlante del proceso. En el caso del diagrama Cu/Fe la intersección tiene lugar en la región de la curva catódica del cobre que está limitada por la transferencia de masa del ion cúprico a la superficie de reacción. Esto indicaría que la reacción de cementación debería mostrar una cinética lineal lo cual ha sido comprobado por numerosos investigadores.

La Figura 4.56 muestra el diagrama de Evans del sistema Fe^{2+}/Zn. En este caso el punto de intersección de las curvas de polarización puede ocurrir en la región de Tafel y en estas condiciones la reacción de cementación podría tener control químico.

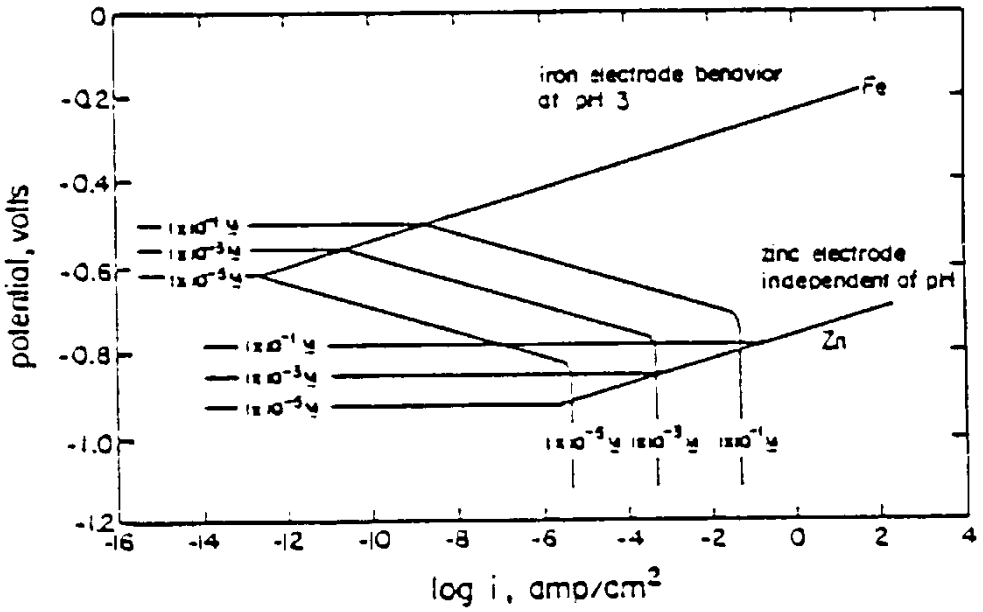


Figura 4.56. Diagrama de Evans para el sistema Fe^{2+}/Zn mostrando control por reacción química.

Usando valores típicos de pendientes de Tafel, se puede formular la siguiente regla que es aplicable en forma aproximada a cualquier sistema de cementación:

Si $\Delta E_R < 0.06$ V el proceso tendrá control químico

Si $\Delta E_R > 0.36$ V el proceso tendrá control por transferencia de masa

La mayoría de los sistemas de cementación de interés práctico tienen ΔE_R^o mucho mayor que 0.36, lo cual indica que en un amplio rango de condiciones ΔE_R será mayor que 0.36 V y la reacción tendrá control por transferencia de masa. Los resultados experimentales confirman esta conclusión ya que prácticamente todos los datos experimentales de cementación obedecen una expresión cinética de primer orden de la forma:

$$dn_1/dt = -k A C_1$$

donde el subíndice 1 se refiere al metal noble. En función de la concentración:

$$dC_1/dt = -k A C_1/V$$

donde V es el volumen de la solución.

Para el caso de área de reacción constante, la expresión cinética integrada es:

$$\log\left[\frac{C_1(t)}{C_1(0)}\right] = -\frac{k\ A}{2.303\ V}\ t$$

La variación de la concentración del metal noble puede ser estudiada en una variedad de geometrías experimentales como: disco rotatorio, cilindro rotatorio, partículas suspendidas, etc. Puesto que la reacción está limitada por transferencia de masa, el valor de k para diferentes geometrías puede ser determinado en forma teórica considerando la hidrodinámica del sistema. Los valores teóricos de k determinados de esta manera en general concuerdan con los valores de k experimentales confirmando el mecanismo de control supuesto.

3. Reacciones Secundarias

Además de la reacción primaria de cementación, que lleva a la precipitación del metal de interés, pueden ocurrir algunas reacciones secundarias. Estas reacciones son de gran importancia debido a que influyen en la eficiencia del proceso y en el consumo de metal precipitante. Para el caso de la cementación de cobre con hierro ocurren las siguientes reacciones laterales:

(a) $2Fe^{3+} + Fe \rightarrow 3Fe^{2+}$ $K = 8.9x10^{40}$

(b) $2Fe^{3+} + Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2Fe^{2+}$ $K = 4.7x10^{14}$

(c) $Fe + 2H^{+} \rightarrow Fe^{2+} + H_2$ $K = 5.9x10^{29}$

(d) $Fe + 2H^{+} + ½O_2 \rightarrow Fe^{2+} + H_2O$ $K = 2.9x10^{56}$

El consumo teórico de hierro es 0.88Kg/Kg de cobre cementado. Sin embargo, debido a estas reacciones laterales el consumo real está en el rango de 1.4 a 3.2 Kg de hierro/Kg de cobre.

Para mejorar la eficiencia del proceso de cementación se recomienda lo siguiente: (1) reducir lo más posible la concentración de iones férricos en la solución de alimentación, (2) trabajar con una acidez relativamente baja, (3) reducir el tiempo de residencia en el reactor de cementación.

4. Equipos para cementación del cobre

Los equipos usados industrialmente para la cementación de cobre son:

a. Bateas Gravitacionales

Este es el sistema más antiguo para la cementación de cobre. Una típica batea gravitacional consiste de un canal angosto de 150 m de largo, 1.2 m de ancho y 1.2 m de profundidad, con una pequeña inclinación del orden de 2%. Una batea de este tamaño puede procesar 3.8 m^3/min de solución y recuperar sobre 90% del cobre. La chatarra de hierro se carga en la batea en forma batch o continua y la solución conteniendo cobre se deja fluir por gravedad sobre la chatarra. Después que la chatarra se ha consumido, la batea es lavada drenada y el cemento de cobre se retira a estanques de decantación. Las bateas, aunque son de construcción muy simple, requieren bastante mano de obra para su operación. El tiempo de residencia prolongado resulta en un elevado consumo de hierro y el producto de cobre es bastante impuro por lo cual generalmente se alimenta a una fundición.

b. Bateas Activadas

Las bateas activadas son una versión mejorada de las bateas gravitacionales descritas antes. Tienen uno o más distribuidores con boquillas a lo largo de la batea para distribuir uniformemente la solución dentro de la masa de chatarra. Este sistema resulta en un menor consumo de hierro. También este tipo de bateas tiene el inconveniente de requerir mucha mano de obra para limpiar la unidad removiendo el cobre y la chatarra residual.

c. Precipitadores de Tambor

Este tipo de equipos ha encontrado bastante aplicación industrial. Consisten de un cuerpo cilíndrico o cilíndrico-cónico, con revestimientos antiácidos, provisto de un sistema de alimentación central de solución y una descarga por rebalse. El tambor gira a baja velocidad y el movimiento rotatorio produce un constante volteo de la chatarra en su interior. La abrasión de la carga en movimiento desprende el cobre cementado exponiendo superficie fresca a la solución. La chatarra se carga en forma discontinua a través de una puerta en el manto cilíndrico. La Figura 4.57 ilustra uno de estos reactores. Entre las desventajas de este equipo se pueden mencionar los problemas de mantenimiento de un mecanismo mecánico de gran tamaño y los requerimientos de labor para carga y descarga del equipo. Otro aspecto es que la acción de volteo rompe el precipitado de cobre en partículas finas, lo cual puede producir problemas de operación.

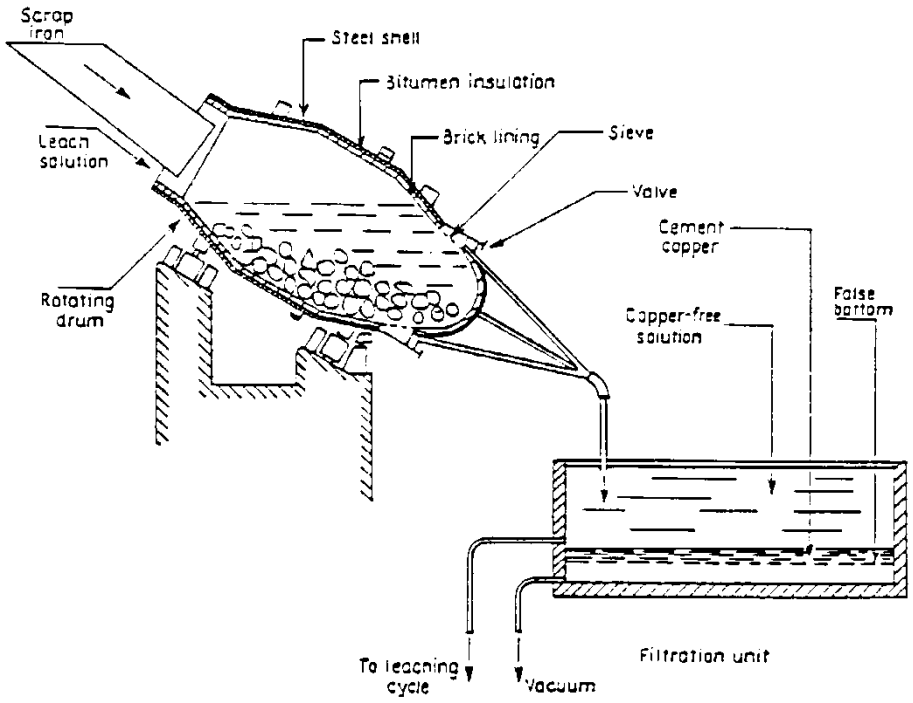


Figura 4.57. Tambor Rotatorio para Precipitación del Cobre.

d. Precipitadores Tipo Cono

Precipitadores de cono fueron desarrollados en Kennecott Copper Co. primero por Back para utilización de hierro particulado y después por Spedden para chatarra de hierro.El precipitador de cono diseñado por Back es esencialmente un cono invertido con dispositivos para introducción de la solución y remoción del cobre por el fondo. La sección superior del cono, provista de pantallas (baffles) permite el rebalse periférico de la solución pobre, sin arrastre de cobre metálico. El gas H_2 generado durante la precipitación por una reacción secundaria sale a través de un sistema de descarga central. El hierro particulado se carga en forma batch y es suspendido en el reactor por el flujo ascendente de solución. Una vez que se ha agotado el hierro metálico, lo cual se determina por medio de un detector de H_2 en la salida de gases, se detiene el flujo de solución y se descarga el cobre por el fondo. El desprendimiento de H_2 disminuye a medida que disminuye la cantidad de hierro metálico disponible y esto provee una medida sensible para el control del proceso. Mediante cuidadoso control del tiempo de residencia de la solución en el cono, la precipitación del cobre es esencialmente completa con casi total consumo del hierro. La Figura 4.58 muestra un esquema de este equipo.

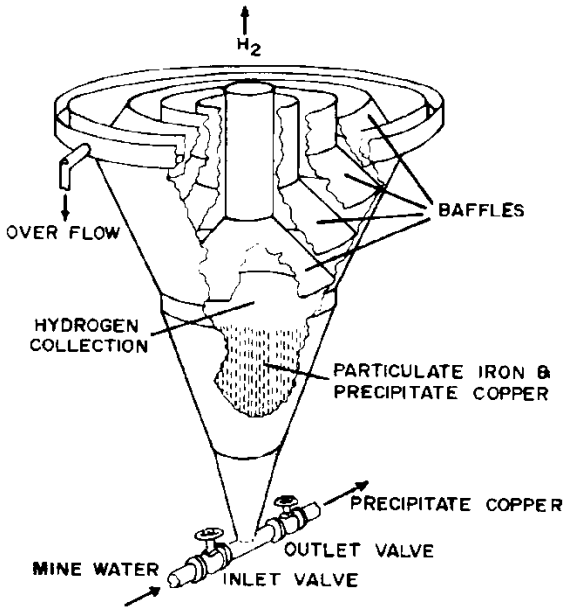


Figura 4.58. Precipitador tipo cono para cementación de cobre con hierro particulado.

El otro precipitador de cono, diseñado para funcionar con chatarra de hierro, consiste de un estanque cilíndrico de madera de 6 a 7 m de altura y 4 a 6 m de diámetro. Este cilindro contiene un cono invertido como se muestra en la Figura 4.59. El estanque cilíndrico contiene un fondo falso con una inclinación de 45 ^{o}C que se extiende desde un costado del estanque a una descarga lateral baja en el otro.

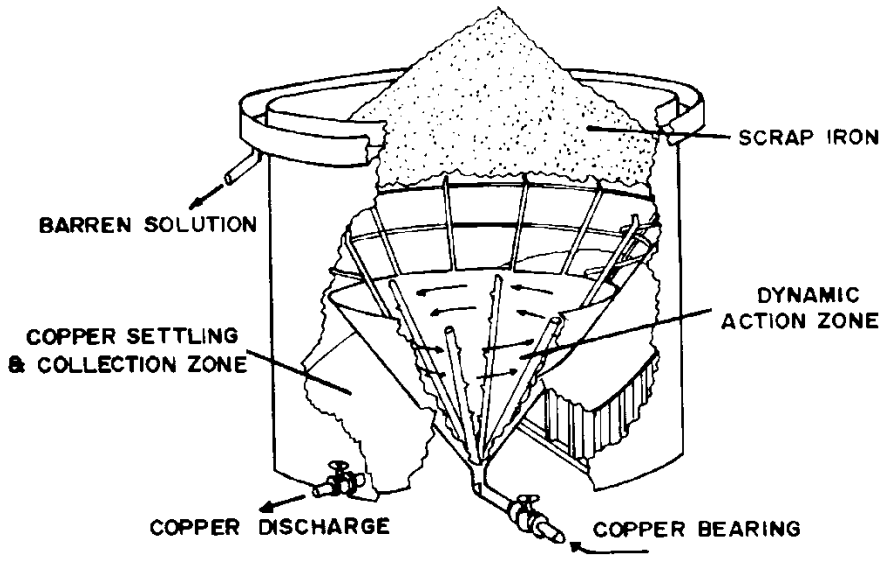


Figura 4.59. Cono precipitador para cementación de cobre con chatarra de hierro

El tercio superior del cono está constituido por un harnero de acero inoxidable. El cono soporta un distribuidor de presión que consiste de seis tubos o "piernas" verticales. Cada tubo contiene una serie de boquillas dirigidas tangencialmente al cono y hacia arriba del ángulo de la pierna de distribución. Las boquillas se distribuyen de tal manera de crear un vórtice cuando la solución se bombea al cono a través del distribuidor. El volumen interior del cono y parte superior del estanque se cargan completamente con chatarra trozada. El cono de precipitación es una unidad que opera continuamente y descarga el cobre continuamente eliminando la necesidad del método tradicional de descarga el cobre mediante mangueras de agua a presión. La presión y velocidad de la solución en la sección cónica inferior tiende a mover el precipitado de cobre de la misma manera que una columna de elutriación, hacia arriba y hacia afuera. A medida que la velocidad de la solución disminuye debido al ensanchamiento del cono, el cobre sedimenta a través del harnero al fondo del estanque y se acumula en el fondo falso. Posteriormente es descargado en forma intermitente a través de una válvula neumática.

Este equipo tiene una gran capacidad y un bajo consumo de hierro, del orden de 1.6 veces el estequiométrico. Este bajo consumo se debe principalmente al bajo tiempo de contacto entre el hierro y la solución, lo cual minimiza el avance de las reacciones secundarias.

Cementación de oro y plata

La cementación de oro y plata desde soluciones cianuradas se realiza con Zn metálico. Las principales reacciones que ocurren durante la cementación son:

$$2KAu(CN)_2 + 4KCN + 2Zn + 2H_2O \rightarrow 2K_2ZN(CN)_4 + 2Au + H_2(g) + 2KOH$$

$$Zn + 4KCN + 2H_2O \rightarrow K_2Zn(CN)_2 + 2KOH + H_2(g)$$

Para que la reacción se complete es necesario que la solución contenga suficiente cianuro libre para complejar el Zn. Por otro lado una concentración excesiva de cianuro libre no es deseable porque conduce a un consumo excesivo de Zn. Para que la precipitación sea eficiente es también necesario eliminar el aire dentro del reactor de cementación mediante la aplicación de vacío, para detener la reacción lateral de redisolución entre el Au recién precipitado, por iones CN^- y O_2. El precipitante, Zn, se elige de modo que tenga una gran área de reacción (polvo de Zn).

El proceso se realiza industrialmente en equipos Merril-Crowe. El precipitador Merril-Crowe y su sistema de equipos asociados tiene una serie de características que permiten una eficiente precipitación de oro y la plata: (1) Se utiliza un filtro de bolsa o de hoja para eliminar partículas en suspensión en la solución cianurada que podrían contaminar el producto. (2) La solución clarificada es sometida a un tratamiento de vacío para remover el oxígeno disuelto. Además de impedir la redisolución de los metales nobles la deoxidación de la solución elimina la formación de precipitados sobre la superficie del zinc, el denominado "precipitado blanco" que ocurría con la tecnología antigua de las "cajas de zinc". Este precipitado blanco consiste esencialmente de óxido de zinc hidratado, cianuro y ferricianuro de zinc y potasio, y se forma solamente en presencia de oxígeno disuelto en la solución. (3) Se agregan iones plomo para depositar una capa de Pb metálico sobre la superficie del zinc, lo cual asegura una precipitación más rápida y completa del oro por formación de un par galvánico. (4) El zinc está a la forma de polvo fino y ofrece una gran área superficial, burbujas muy pequeñas de H_2 naciente se adhieren a las partículas de Zn y forman pares galvánicos H_2-Zn. Además, el polvo de Zn cubre la tela filtrante del equipo de precipitación y la solución no puede salir sin contactarse con el precipitante. Esto resulta en una precipitación uniforme y eficiente.

El sistema de equipos de proceso Merril-Crowe se ilustra en la Figura 4.60. La solución cianurada de lixiviación va primero al clarificador para remover el material suspendido. La solución clarificada es a continuación bombeada a la unidad de vacío para remover el oxígeno. La deareación es seguida inmediatamente por la adición de polvo de zinc a través de un alimentador sin exponer la solución a la atmósfera. La solución pasa a continuación a través de filtros prensa de precipitación para separar el oro cementado de la solución estéril, la cual es reciclada a lixiviación. El precipitado de oro, que contiene 60 a 90 % de bullón y 5 a 10 % de Zn es fundido con adición de fundentes o enviada a lixiviación ácida y refinación.

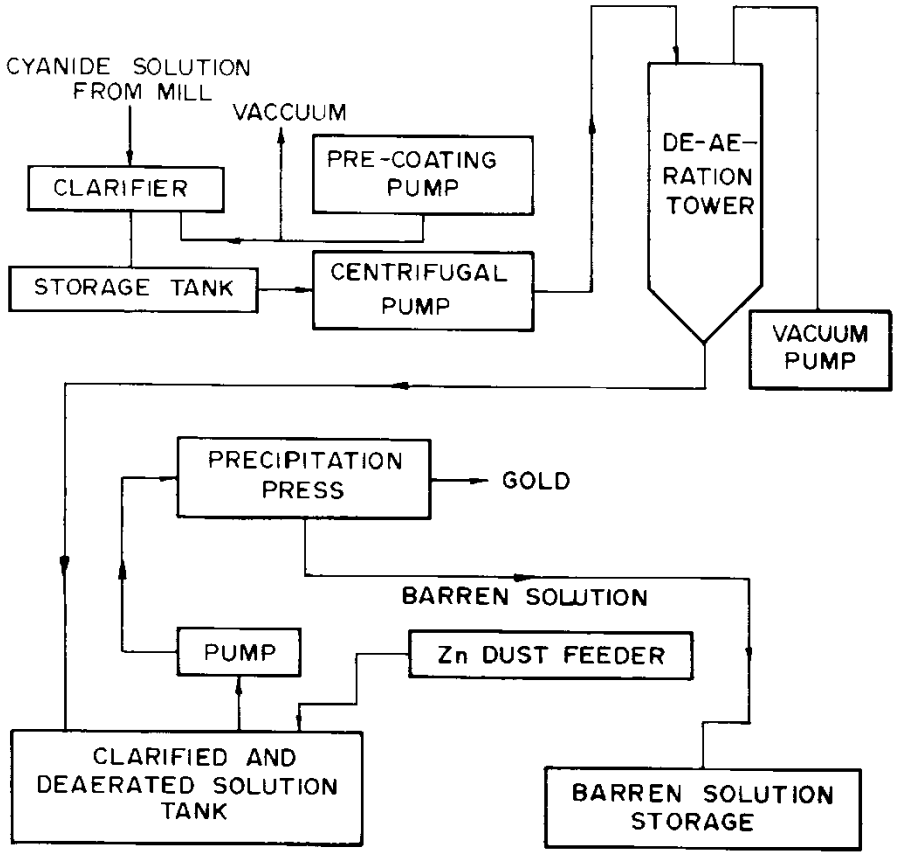


Figura 4.60. Proceso de precipitación Merril-Crowe.