

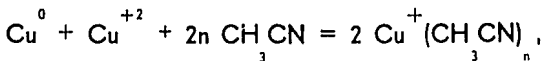
Universidad Autónoma de Guadalajara

INCORPORADA A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ESTUDIO CINETICO DE LA REACCION



Y SU POSIBLE APLICACION PARA LA OBTENCION DE
COBRE METALICO PURIFICADO.

TESIS PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A

GERARDO ERNESTO BISCHOF KLEINE

Asesor: Dr. Rodolfo Casillas Vargas

GUADALAJARA, JALISCO. 1987



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E

	PAGINA
DEDICATORIAS	
INTRODUCCION.....	1
CAPITULO I	
ANTECEDENTES.....	3
CAPITULO II	
DESCRIPCION DEL EQUIPO Y MATERIALES UTILIZADOS.....	8
A) SISTEMA DE REACCION EN DONDE SE OBTIENE EL COM PLEJO CUPROSO.	
B) APARATO DONDE SE EFECTUAN LAS TITULACIONES.	
C) SISTEMA DE REACCION DONDE SE OBTIENE EL COBRE METALICO PURIFICADO.	
CAPITULO III	
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE LOS DATOS.....	13
A) REACTIVOS UTILIZADOS.	
B) ACONDICIONAMIENTO DEL SISTEMA DE REACCION.	
C) INICIO DE LA REACCION	
D) TOMA DE MUESTRAS	
E) TITULACION DE LAS MUESTRAS.	
CAPITULO IV	
ANALISIS DEL EQUILIBRIO Y ESTUDIO CINETICO.....	20
A) OBTENER EL NUMERO DE LIGANTES DE CH_3CN POR ION CUPROSO.	

- B) DETERMINAR LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO DE LA REACCION A DIFERENTES TEMPERATURAS.
- C) CALCULAR LA CONCENTRACION DEL ION CUPROSO RESPECTO AL TIEMPO.
- D) CALCULAR LA CONSTANTE CINETICA PROMEDIO ENTRE LAS TEMPERATURAS DE OPERACION.

CAPITULO V

OBTENCION DE COBRE METALICO PURIFICADO.....	39
---	----

CAPITULO VI

POSIBLE APLICACION DEL METODO DE PURIFICACION DE COBRE A LA INDUSTRIA METALURGICA.....	41
--	----

RESUMEN.....	55
--------------	----

CONCLUSIONES.....	57
-------------------	----

BIBLIOGRAFIA.....	59
-------------------	----

APENDICE.....	61
---------------	----

I N T R O D U C C I O N

I N T R O D U C C I O N

Se ha realizado un estudio cinético de la reacción $Cu^0 + Cu^{+2} + 2nCH_3CN = 2 Cu^+(CH_3CN)_n$, y la desproporción -- del complejo cuproso en cobre metálico y una solución de cobre (II), con el propósito de purificar el cobre metálico -- inicialmente usado como reactivo.

El desarrollo del trabajo comenzó tratando de conocer la cantidad de CH_3CN que se ligaba con el cobre (I). Conociendo el dato anterior, se observó que el tipo de reacción-- estudiado es del tipo reversible.

Después se calculó la constante de equilibrio a diferentes temperaturas. Se realizó el estudio cinético de la -- reacción a estas mismas temperaturas, para así tratar de conocer su comportamiento más a fondo.

Para poder comprobar que la obtención del complejo cuproso es útil para separar el cobre metálico de otras sustancias, separamos el complejo del resto de los reactantes. Este se ha colocado en un sistema de destilación, en donde mediante la separación del acetonitrilo, el cobre (I) se desproporciona en cobre (II) (en solución acuosa) y en cobre metálico, el cual se separa así del sólido original.

Teniendo en cuenta todo lo anterior nos es de interés--

este tipo de investigación, ya que teóricamente podemos desarrollar un nuevo método para la purificación de cobre metálico.

CAPITULO I

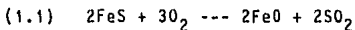
ANTECEDENTES

A N T E C E D E N T E S

El desarrollo y análisis de esta tesis se refiere principalmente a la separación de mezclas que contengan sustancias cúpricas y cuprosas, y a la obtención de cobre metálico con un mayor grado de pureza que el inicial, a partir de disoluciones de sales cuprosas en medio ácido y sustancias nítricas. El punto central de la investigación es la obtención de complejos de cobre (I) con ligandos, los cuales pueden ser desproporcionados y conduzcan a la purificación del cobre metálico. Como punto de partida se presentan a continuación las ideas que sirvan de base para la subsecuente investigación.

La obtención comercial del cobre (1) es mediante la pirometalurgia. Se parte de mineral sulfuroso y por medio del tostado de la piedra se logra eliminar parte del azufre (2). El resultado es una mezcla de sulfuro de cobre y sulfuro de hierro (30-50% en peso contenido de cobre), la cual se concentra fundiendo el mineral con coque obteniéndose un producto con 70-80% en peso de concentración de cobre.

En un convertidor la piedra fundida (a 1220-1350 C) se oxida con aire caliente (añadiendo sílica), transformándose el sulfuro de hierro a óxido de hierro.



(1.2) $\text{FeO} + \text{SiO}_2$ --- escoria de hierro y silicato.

Posteriormente el Cu_2S reacciona con oxígeno para obtener metal de cobre de la siguiente manera:

(1.3) $2\text{Cu}_2\text{S} + 3\text{O}_2$ --- $2\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{SO}_2$

(1.4) $2\text{Cu}_2\text{O} + \text{Cu}_2\text{S}$ --- $6\text{Cu} + \text{SO}_2$

El metal resultante se denomina cobre negro, con 90-98% en peso de pureza.

Este método tiene varios inconvenientes, de los cuales el principal lo es la contaminación del medio ambiente por el dióxido de azufre. Además se requiere de un gran capital y tiene altos costos de mantenimiento, así como pérdidas de valiosas sustancias dentro de los lodos, como Au, Ag, Pt, Ni, Co y As.

El mecanismo ahora propuesto es la obtención de un complejo cuproso (ligado al acetonitrilo). Esto se logra haciendo reaccionar cobre metálico impuro, una solución de sulfato de cobre (II) y acetonitrilo. La ecuación es la siguiente:

(1.5) $\text{Cu}^0 + \text{Cu}^{+2} + 2n\text{CH}_3\text{CN} = 2 \text{Cu}^+(\text{CH}_3\text{CN})_n$

Una vez obtenido el complejo, éste se separa del sólido por filtración, y se colocan dentro de un sistema de destilación, desproporcionándose ahí en cobre metálico y en una solución de sulfato de cobre (II).

El otro punto importante del trabajo es el estudio cinético de la reacción entre el cobre metálico, la solución - cúprica y el acetonitrilo para la obtención de la solución - cuprosa.

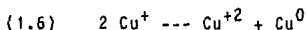
Aquí se estudian primeramente la razón entre CH_3CN y - el Cu^+ . Después la variación de la constante de equilibrio - de la reacción (1.5) con la temperatura. Se continúa con el estudio de la cinética que sigue dicha reacción, y la determinación de sus constantes cinéticas. Esto es de mucho interés ya que a partir de los valores obtenidos podemos tener - una idea de como se va a comportar la reacción a niveles industriales, lo cual es la última meta de la investigación.

Para poder visualizar más la importancia que tiene el método seguido en este trabajo, comentaremos los siguientes puntos: es de suma importancia el realizar las reacciones de obtención y de desproporción del complejo cuproso dentro de una atmósfera inerte, libre de oxígeno, ya que el cobre (I) - se oxida fácilmente a cobre (II) en presencia del oxígeno.

El segundo punto lo es la desproporción térmica del cobre con carga +1. El cobre puede ser recuperado de solucio--nes acuosas que contienen sales de cobre (II), por métodos - de reducción, los cuales son diferentes de la electrólisis.- Cuando se utilizan medios de reducción como para el fierro,- níquel y zinc sólidos, al mecanismo se le denomina cementa--

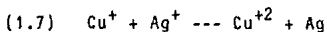
ción. Cuando se consideran medios de reducción gaseosos, como en los casos del dióxido de azufre, hidrógeno o monóxido de carbono, al proceso se le denomina hidrometalurgia. Estos dos métodos tienen las desventajas antes señaladas. El método de desproporción térmica no presenta problemas de contaminación, y las sustancias reaccionantes pueden reutilizarse fácilmente, por lo que proponemos este procedimiento.

El mecanismo de la desproporción del complejo cuproso es como sigue: se calienta la disolución cuprosa para destilar el acetonitrilo. Esto ocasiona que el cobre (I) se desestabilice al desaparecer el complejo y sucede la siguiente reacción:

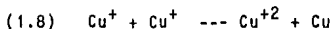


Así se obtiene el cobre metálico y una disolución de sulfato de cobre (II).

La secuencia de la desproporción térmica se puede desviar, cuando la disolución de cobre (I) con acetonitrilo y agua acidulada contiene iones extraños, como por ejemplo el Ag^+ , los cuales pueden ser reducidos más fácilmente a sólidos que el cobre (I), el cual se reduce a cobre metálico. Mientras sucede el proceso de acomplejamiento, suceden las siguientes reacciones, como en el caso de la plata.



en donde primero la plata precipita en el reactor, siguiendo la reacción:



obteniéndose el cobre en el reactor de desproporción. La separación sucede ya que la plata precipita en el reactor donde se obtiene el complejo cuproso, y el cobre precipita en el destilador (Desproporción del complejo cuproso).

Por lo tanto se concluye, que la desproporción térmica se realiza por lo menos en dos etapas, ya que los primeros sólidos contienen una gran parte de las sustancias que se reducen más fácilmente que el cobre, lo cual sigue haciendo interesante nuestro método.

Esta reacción por desproporción térmica permite un rendimiento teórico máximo del 50% de cobre metálico a partir de una solución de cobre (I), mientras el otro 50% restante aparece como sales de cobre (II).

Una vez que se realicen más estudios con referencia a lo que a continuación se presenta, podrán tenerse ideas más claras sobre lo útil y práctico que puede resultar este método en relación a otros anteriores, sobre todo desde el punto de vista industrial, el cual tiene como objetivos principales el de abatir costos, obtener un producto purificado, evitar la contaminación del medio ambiente y el mínimo gasto de materia prima y de energía.

C A P I T U L O I I

DESCRIPCION DEL EQUIPO Y MATERIALES UTILIZADOS

DESCRIPCION DEL EQUIPO Y MATERIALES UTILIZADOS

El equipo con el cual se trabaja, se divide en 3 partes:

1) Sistema de reacción en donde se obtiene el complejo cuproso.

2) Aparato donde se efectúan las titulaciones.

3) Sistema de destilación donde se obtiene el cobre metálico purificado.

1) Sistema de reacción para obtener el complejo cuproso.

Los reactivos utilizados son el acetonitrilo, una solución de sulfato cúprico, cobre metálico granular en algunos casos y alambre de cobre en otros.

Funcionamiento del sistema:

El sistema que se explica a continuación está representado en la figura 1. Este en sí debe de estar libre de oxígeno, el cual oxida fácilmente el complejo cuproso, por lo cual las mangueras deben estar en perfectas condiciones, y los frascos y el matraz herméticamente cerrados.

El nitrógeno que se utiliza pasa primeramente por una solución de pirogalol, con el fin de eliminar todo el oxígeno residual que tuviera el nitrógeno. Después el nitrógeno llena el matraz de la reacción por un lado y por el otro sa-

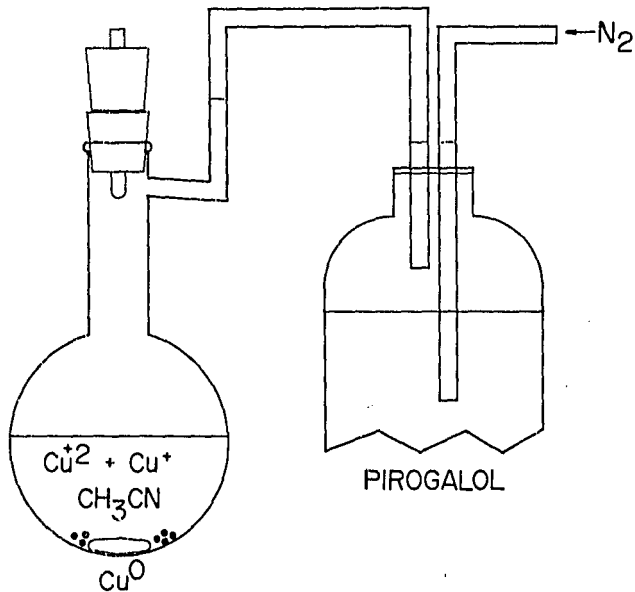


Fig.1 Aparato donde se obtuvieron los Complejos Cuprosos

le hacia los tubos de ensayo llenos de aceite que se uti
lizan como válvula de seguridad, conociéndose que hay --
flujo de nitrógeno por el burbujeo.

Como se puede observar en la figura 1, lo que constituye principalmente el sistema lo es un matraz de destilación-modificado, el cual se encuentra dentro de un baño de temperatura constante, y dentro del cual se encuentra la solución reactante agitada magnéticamente y protegido de la oxidación por una atmósfera de nitrógeno.

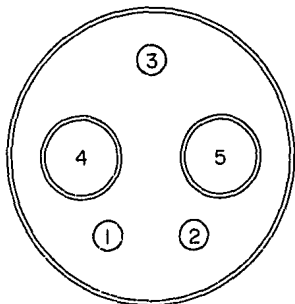
El baño de temperatura constante se varía en los diferentes experimentos desde 30 C hasta 65 C.

2) Aparato donde se efectúan las titulaciones.

Los reactivos utilizados durante la titulación de los iones cúprico y cuproso son los siguientes: Cloruro de amonio, peróxido de hidróxido EDTA 0.1 N, hidróxido de amonio-concentrado, y murexida como indicador (su aplicación se explica en el capítulo 3).

Funcionamiento del aparato.

El aparato se representa mediante la figura 2^(3.). Consiste esencialmente de un vaso de precipitado que se encuentra cerrado en la parte superior por un tapón, el cual contiene 5 orificios: los dos más grandes del centro se utilizan para los electrodos del pH metro, el de adelante para introducir la bureta, y los dos traseros, más pequeños, para el tubo -- por el cual se introduce el nitrógeno y para un pequeño tapón de vidrio, el cual se puede quitar y colocar nuevamente.



- 1.- Entrada de Nitrógeno
- 2.- Entrada de Reactivos
- 3.- Bureta
- 4.- Electrodo Ag/AgCl
- 5.- Electrodo de Referencia
- 6.- Tapón de hule
- 7.- Vaso de 150 mL
- 8.- Barra para agitación

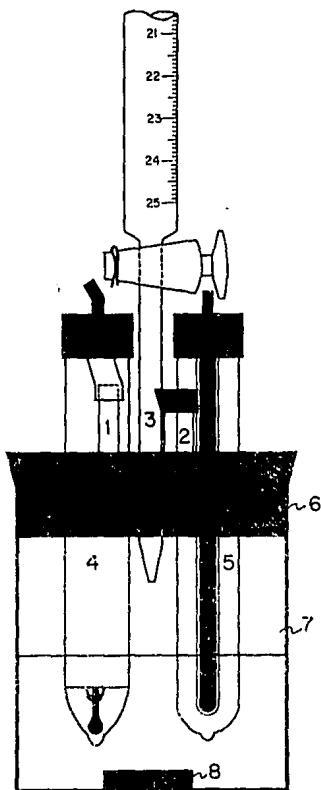


Fig.2 Aparato diseñado para la medición de Cu (I) y Cu (II) con EDTA.

Se utiliza un agitador magnético para que la solución permanezca homogénea durante el tiempo de la titulación.

Los pasos a seguir durante la titulación serán explicados en el próximo capítulo.

3) Sistema de destilación donde se obtiene el cobre metálico purificado.

La mezcla a utilizar en el sistema es la solución del complejo cuproso que se obtuvo en el primer sistema.

Armado del sistema:

Consiste básicamente en un sistema de destilación ordinario, en el cual todas sus uniones deben de estar esmerilladas con el fin de evitar entradas de oxígeno del exterior -- (ver figura 3).

En el matraz de destilación se coloca la disolución -- del complejo cuproso, introduciendo nitrógeno por la parte superior del matraz y procurando que todo el sistema contenga este último para evitar la oxidación del Cu^+ .

El matraz se calienta mediante un baño de aceite manteniendo la solución con agitación constante. Una vez que el matraz está lleno de vapores se elimina el paso de nitrógeno y se coloca en su lugar un termómetro. La destilación continúa hasta que se haya eliminado todo el acetonitrilo de la -

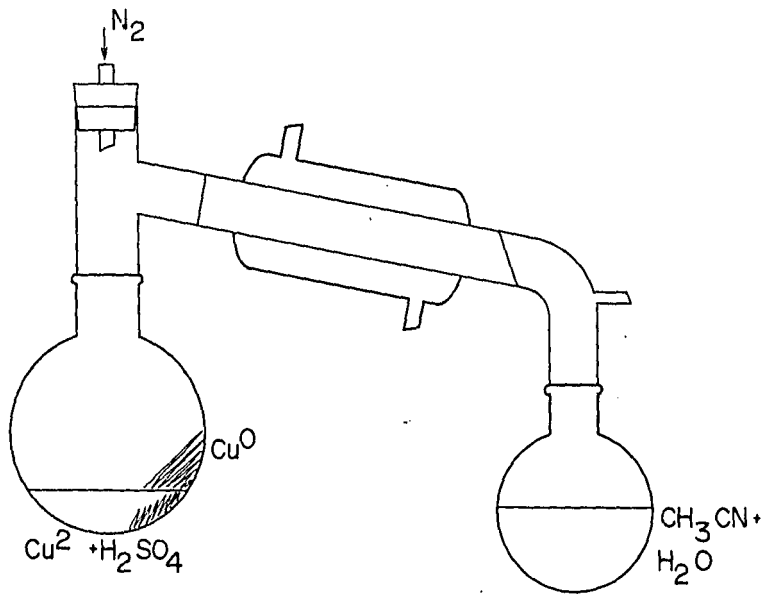


Fig.3 Aparato de desproporción térmica de Iones Cuprosos

solución. Al finalizar está, quedan en el matraz una disolución de sulfato de cobre(II) y en las paredes del mismo una capa de cobre metálico, lo cual es el resultado de la desproporción del complejo cuproso. Posteriormente se indicará la manera de analizar la pureza del cobre metálico.

C A P I T U L O I I I

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE LOS DATOS

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE LOS DATOS

En este capítulo se explica el procedimiento para obtener los diferentes datos que se necesitan, tanto para encontrar los puntos de equilibrio de la reacción, como para conocer la cinética de la misma.

El desarrollo del capítulo consta de los puntos siguientes:

- a) Reactivos utilizados.
- b) Acondicionamiento del sistema de reacción.
- c) Inicio de la reacción.
- d) Toma de muestras.
- e) Titulación de las muestras.

- a) Reactivos utilizados.

Durante la reacción en general, incluyendo la titulación, se utilizan los siguientes reactivos; cobre metálico (granular o en alambre), sulfato de cobre (II) pentahidratado, acetonitrilo, ácido sulfúrico, agua bidestilada, EDTA, -muréxida, peróxido de hidrógeno, hidróxido de amonio, cloruro de amonio, y ácido acético.

En especial se debe tener cuidado al preparar el cobre metálico para la reacción, dándole lavados con ácido clorhídrico diluido, después con metanol y finalmente se seca con

nitrógeno, teniéndolo así listo para que reaccione en el sistema representado por la figura 1. Se sigue el mismo procedimiento con ambas presentaciones del cobre, para eliminar el óxido formado y tener una superficie limpia.

En general se utiliza el cobre granular durante los experimentos de equilibrio y en la forma de alambre para la obtención de datos cinéticos debido a que en esta forma es más fácil conocer el área de contacto con la solución.

El sulfato de cobre (II) se utiliza generalmente en solución 0.1 N. A esta solución se agrega ácido sulfúrico -- 0.06 N. El ácido se utiliza a baja concentración ya que en cantidades mayores actúa como inhibidor en la reacción estudiada.

El acetonitrilo se maneja a una concentración 1.124 N-- haciendo las disoluciones necesarias dependiendo de la concentración necesaria en cada experimento (ver capítulo 4).

b) Acondicionamiento del sistema de reacción.

Antes de comenzar la reacción en sí, se deben preparar el baño de temperatura constante, el matraz de reacción y el sistema de nitrógeno para obtener la atmósfera inerte. Todo esto se realiza dentro del sistema de reacción para obtener el complejo cuproso (figura 1).

Una vez que el baño de temperatura constante se encuentra operando adecuadamente, se instala el matraz de reacción completamente limpio y seco, colocando en él el acetonitrilo o el sulfato cúprico. Esto es con el objeto de que la reacción no inicie mientras se estabiliza el flujo del nitrógeno por todo el sistema.

c) Inicio de la reacción.

Una vez que se ha llevado a cabo lo anteriormente expuesto, se procede a iniciar la reacción.

Ya colocados en el matraz de reacción dos de los reactivos cualesquiera, se agrega el tercero. Se enciende el agitador y se abre el doble tapón que cierra el matraz. Este consiste en dos tapones de hule, el superior completamente cerrado y el inferior con una pequeña entrada por la cual se toman las muestras mediante una jeringa con aguja delgada. Despues de colocados todos los reactivos se abre solamente el tapón superior, y se aumenta el flujo de nitrógeno para eliminar el aire del matraz. Se deja así uno o dos minutos y se cierra la parte superior del doble tapón. Se retorna a su estado normal el flujo de nitrógeno.

El comienzo de la reacción se considera cuando se encuentran todos los reactivos en el matraz. La duración de los diversos experimentos varía bastante, desde 2 hasta 48--

horas, dependiendo de la temperatura de reacción.

d) Toma de muestras.

Ya iniciada la reacción y a diferentes intervalos de tiempo se van tomando muestras.

Primeramente se pesa una jeringa a la que se le ha colocado una aguja (debe ser bastante larga), y en la punta un pequeño tapón de hule.

Se aumenta el flujo de nitrógeno, con el fin de que al momento de abrir el doble tapón se impida al máximo la entrada de aire. Se abre el tapón superior del matraz, se introduce la aguja y se extrae una muestra.

Una vez fuera del sistema se coloca el tapón de hule en la aguja y se pesa en la balanza analítica.

El tapón de hule de la jeringa tiene por objeto evitar el contacto de la solución con el aire.

El matraz de reacción se vuelve a cerrar y se reinstala nuevamente el flujo normal de nitrógeno.

Como puede observarse se toman muchas precauciones para tratar de evitar el contacto de la solución con la atmósfera por lo que se recomienda realizar esta operación lo más rápidamente posible. Una vez pesada la muestra, ésta se in--

introduce en el vaso de precipitado donde se realiza la titulación.

e) Titulación de la muestra.

El aparato donde se realizan las titulaciones fué descrito en el capítulo anterior, y aquí se explica su funcionamiento.

Una vez armado el aparato se llena la bureta con EDTA-0.1 N se pesa aproximadamente 1 gramo de NH_4Cl y se afora a 50 ml con agua destilada. La solución se vierte en el vaso de precipitado, separando el tapón grande del vaso (figura 2). Entonces se agrega una pequeña cantidad de muréxida. Se cierra el vaso con el tapón grande para que no entre el aire y se conecta uno de los tubos traseros (figura 2), a una de las mangueras de las trampas de aceite del sistema principal (figura 1), permitiendo burbujear N_2 dentro de la solución de NH_4Cl durante 15 minutos aproximadamente.

Entonces se levanta el tubo de nitrógeno (figura 2), para quedar fuera de la disolución y se aumenta el flujo de N_2 .

Se agrega un mililitro de alcohol alílico, el cual actúa como ligante auxiliar del acetonitrilo.

Encontrándose lista la disolución del vaso de precipitado para recibir la muestra, se introduce ésta destapando -

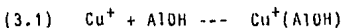
el tubo de vidrio cerrado (figura 2), quitando el tapón de hule de la aguja e introduciéndola para vaciar la muestra en la solución de NH_4Cl . Se retira la jeringa y se cierra nuevamente la entrada al vaso de precipitado con el tubo de vidrio.

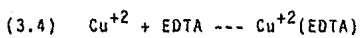
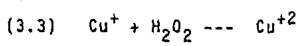
A continuación se toma lectura con el pH metro. el cual nos dará una lectura entre 1 y 2. El pH debe ajustarse entre 7 y 8. Esto se obtiene agregando NH_4OH con una jeringa quitando el tapón de vidrio cerrado.

En este punto se comienza la titulación teniendo la di solución original un color verde, y agregándose EDTA hasta que la solución vire a morado. Se mide el EDTA utilizado, el cual nos indicará la cantidad de Cu^{+2} encontrado en la muestra.

Ahora queda por titular el Cu^+ , el cual quedó enmascarado por el alcohol, formando un complejo estable. Se agregan 10 gotas de H_2O_2 con el fin de que todo el Cu^+ se oxide a Cu^{+2} y se titula de la misma manera como se explico anteriormente.

Las reacciones que suceden durante la titulación son - las siguientes:





Indicador = Muréxida.

C A P I T U L O I V

ANALISIS DEL EQUILIBRIO Y ESTUDIO CINETICO

ANALISIS DEL EQUILIBRIO Y ESTUDIO CINETICO

Los estudios que se realizan tienen varias diferencias en lo que respecta a las variables del sistema. Varían las temperaturas de reacción, los tiempos para tomar las muestras, las concentraciones de los reactivos y la presentación del cobre metálico. Esto se hace con el fin de poder conocer más a fondo el comportamiento de la reacción, y para obtener algunos datos más específicos, los cuales explicaremos a continuación.

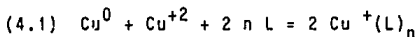
Para poder conocer el comportamiento y la cinética de la reacción se llevan a cabo los siguientes pasos:

- 1) Obtener el número de ligantes de CH_3CN por ion cuproso.
- 2) Conocer la constante de equilibrio de la reacción a diferentes temperaturas.
- 3) Conocer la concentración del ion cuproso respecto al tiempo.
- 4) Calcular la constante cinética de la reacción entre 30 y 65°C .
- 1) Obtención del número de ligantes de acetonitrilo en relación al ion cuproso.

Este es el primer paso a seguir durante la investiga--

ción, esencialmente porque se necesita conocer esta relación para cuantificar la cantidad de acetonitrilo que no forma parte del complejo cuproso, dato muy importante durante el cálculo de las constantes de equilibrio.

Se toma como base para los cálculos la siguiente reacción:



En donde L es el ligante, en este caso CH_3CN .

En el equilibrio,

$$(4.2) \quad K_c = \frac{(\text{Cu}^+ \text{L}_n)^2}{(\text{Cu}^{+2})(\text{L})^{2n}}$$

Donde K_c es igual a la constante de equilibrio calculada en base a concentraciones.

$(\text{Cu}^+ \text{L}_n)$ representa la concentración de complejo cuproso en el equilibrio.

(Cu^{+2}) la concentración de Cu^{+2} en el equilibrio.

(L) la concentración de CH_3CN en el equilibrio.

n el número de moléculas de CH_3CN ligadas a cada ion Cu^+ .

Tomando logaritmos la ecuación (4.2) queda como sigue:

$$(4.3) \quad \log K_c = 2 \log (\text{Cu}^+ \text{L}_n) - (\log (\text{Cu}^{+2}) - 2n \log (\text{L}))$$

En donde

$$(4.4) \quad \log(L) = \log((L_0) - n(\text{Cu}^+))$$

(L_0) = concentración inicial de CH_3CN .

Entonces substituyendo la ecuación (4.4) en la (4.3),-

$$(4.5) \quad 2\log(\text{Cu}^+\text{Ln}) - \log(\text{Cu}^{+2}) = 2n \log((L_0) - n(\text{Cu}^+)) \\ + \log K_c$$

Lo cual asemeja una recta $y = m x + b$, en donde m es la pendiente de la recta y b el valor de la intersección de la recta con el eje y .

Entonces se puede conocer el valor de n obteniendo datos de (Cu^+) y (Cu^{+2}) en el equilibrio y cambiando las concentraciones iniciales del ligante a una determinada temperatura.

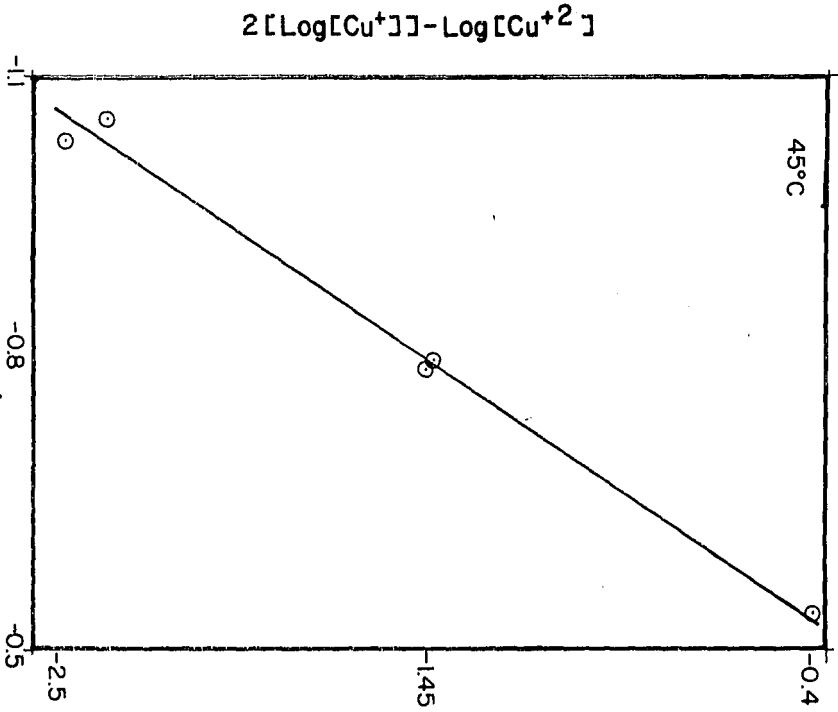
Se grafica el $\log((L_0) - n(\text{Cu}^+))$ contra $2 \log(\text{Cu}^+\text{Ln}) - \log(\text{Cu}^{+2})$ suponiendo en cada caso una n y comparando la n su puesta contra la pendiente resultante de la recta.

El resultado que se obtuvo con los datos experimentales, y suponiendo varias n (relación de moles $\text{CH}_3\text{CN}:\text{Cu}^+$), fue el que se presenta en la gráfica de la figura 4. Estos datos fueron obtenidos a 45 C y suponiendo $n = 2$. Los datos obtenidos se encuentran en el apéndice, tabla 1.

Substituyendo en el término $2n \log((L_0) - n(\text{Cu}^+))$ de la ecuación (4.5) la letra n por el número 2, obtenemos una-

Figura 4 : Gráfica de relación de ligandos ($\text{CH}_3, \text{CN}, \text{Cu}^+$)

$\text{Log} [\text{L}_0] - 2[\text{Cu}^+]$



recta con la pendiente igual a 1.85 a una temperatura de 45C y una pendiente de 1.65 a 35 C. Por esto se considera que el cobre (I) y el acetonitrilo forman un complejo 1:2.

Así la K_c resultante queda de la siguiente manera:

$$(4.6) \quad K_c = \frac{(Cu^+L_2)^2}{(Cu^{+2}) (L)^4}$$

Las desviaciones sobre el número supuesto se pueden deber a cierta oxidación del complejo cuproso, o a alguna tendencia de los ligantes a no solo formar complejos 2:1, sino también a la razón de 1:1.

2) Obtención de la constante de equilibrio de la reacción a diferentes temperaturas.

En el estudio de las reacciones químicas es importante conocer la dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura.

Con esta información se puede saber si la reacción es endotérmica o exotérmica, según la entalpía de reacción que se obtenga.

También es importante conocer cuanto tiempo necesita la reacción para llegar al equilibrio, con el fin de poder escoger una temperatura adecuada, y así obtener la cantidad de producto necesaria en un tiempo conveniente, tomando en cuenta la cantidad de energía necesaria, y en dado caso, economizarla.

Para poder conocer estos datos se diseñan experimentos a temperaturas entre 30 y 65 C. No se trabaja a temperaturas más altas debido a que el punto de ebullición del CH_3CN es de 81.6 C (4).

Los experimentos se realizan conforme se ha explicado en el capítulo 3, utilizando tiempos prolongados a fin de comprobar que se ha alcanzado el equilibrio.

Para poder calcular la constante de equilibrio se toma como base lo mencionado en la sección anterior, o sea que el

Cu^+ y el CH_3CN forman un complejo en relación de 1 a 2.

Se presentan a continuación los resultados y las conclusiones a las que se llegan en base a los datos experimentales, recordando que se calcula la constante de equilibrio usando escala de concentraciones (K_c). Los datos obtenidos se pueden observar en la tabla 2 del apéndice. Con estos se construyen dos gráficas (ver figuras 5 y 6).

En la figura 5 se relaciona la temperatura contra la constante de equilibrio. La gráfica nos muestra que aumentando la temperatura disminuye la constante de equilibrio, lo cual nos indica, según la termodinámica ⁽⁵⁾, que la reacción es exotérmica (vease figura 5). Los valores de K_c varían desde de 100 a 35 C hasta 25 a 65 C.

La figura 6 se refiere a la relación existente entre el inverso de la temperatura en grados Kelvin y el logaritmo natural de la constante de equilibrio. Con dicha relación podremos obtener la entalpía de la reacción, considerándola constante en el intervalo de temperaturas señalado, utilizando la ecuación (4.7):

$$(4.7) \quad d \ln K = \frac{-H^0}{R} d \left(\frac{1}{T} \right)$$

Determinando la pendiente de la recta podemos obtener el H^0 de la reacción, utilizando los datos registrados en la tabla 3 del apéndice.

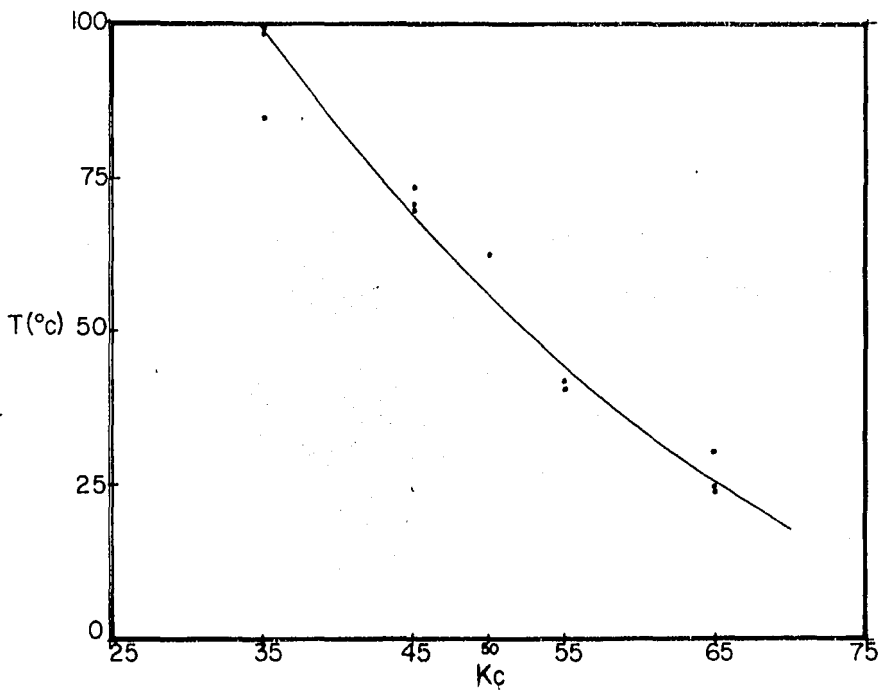
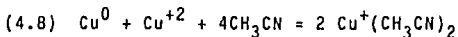


Figura 5: Variacion de la constante de equilibrio en relacion a la temperatura

De los datos anteriormente señalados se obtiene un H^0 de reacción de - 9.4 Kcal/mol.

3) Variación de la concentración de los iones cuprosos a través del tiempo.

Una vez conocida la relación entre la temperatura y la constante de equilibrio, proseguimos a investigar la cinética de la reacción:



Las pruebas se realizan en el mismo equipo descrito en el capítulo 2, con algunas modificaciones. Las variantes son las siguientes; primeramente en lugar de utilizar cobre metálico granular se usa cobre en forma de alambre, para poder conocer el cambio de peso que sufre éste durante la reacción - La segunda es el tomar muestras a tiempos de reacción mucho más cortos que en los experimentos anteriores, antes de que la reacción alcance el equilibrio.

El primer paso que se sigue para conocer la cinética de la reacción es el de construir gráficas de la concentración de los iones cuprosos respecto al tiempo, a partir de los datos obtenidos.

A continuación se analizan las curvas de la figura 7 - para tratar de conocer el mecanismo de reacción a partir de ellas.

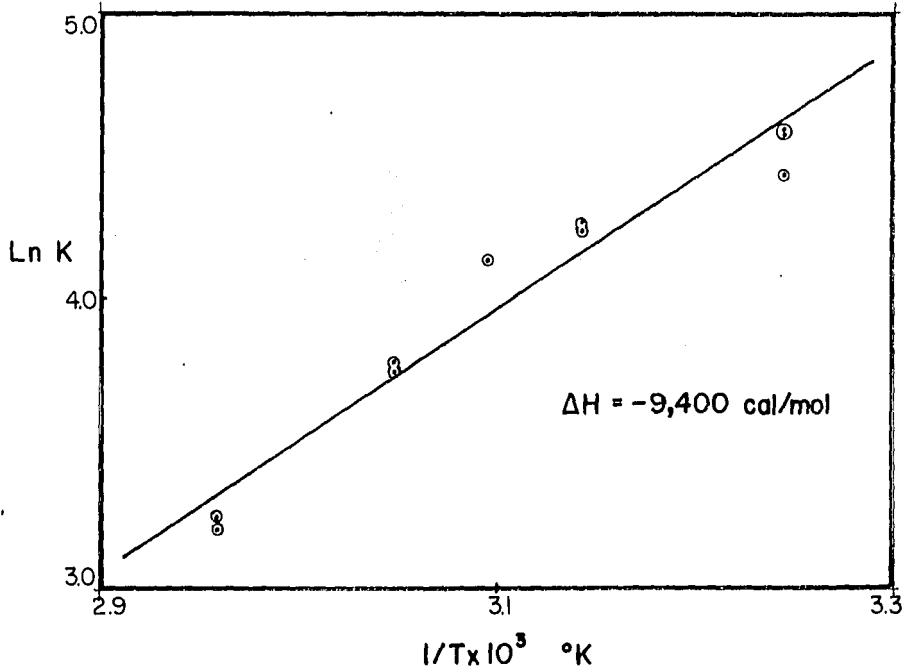
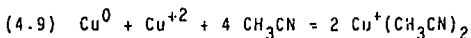


Figura 6: Grafica de constante de equilibrio contra el inverso de la temperatura

Primeramente se debe aclarar que se trata de una reacción heterogénea, ya que involucra la fase sólida del cobre metálico y la líquida, que contiene acetonitrilo, sulfato de cobre (II) y el complejo cuproso.

Se debe recalcar que el objetivo de esta tesis es el estudio de la reacción:



Pero los datos que se obtienen pueden tener algún margen de error debido a la ya antes mencionada facilidad de oxidación del complejo cuproso, y a la ligera disolución del cobre metálico por la presencia del ácido sulfúrico.

Dejando claro lo anterior se explicará cuales son las conclusiones obtenidas a partir de la figura 7.

Se puede observar que ambas curvas, la de 35 C y la de 45 C tienen la misma tendencia. En el primer lapso de tiempo se aprecia que la concentración de Cu^+ aumenta lentamente. Durante la segunda etapa aumenta la velocidad de reacción -- apreciablemente y ya en la tercera etapa decae nuevamente la velocidad de obtención de Cu^+ .

Las conclusiones obtenidas a partir de esta observación pueden separarse también en 3 partes.

Inicialmente existe poco cambio en la concentración --

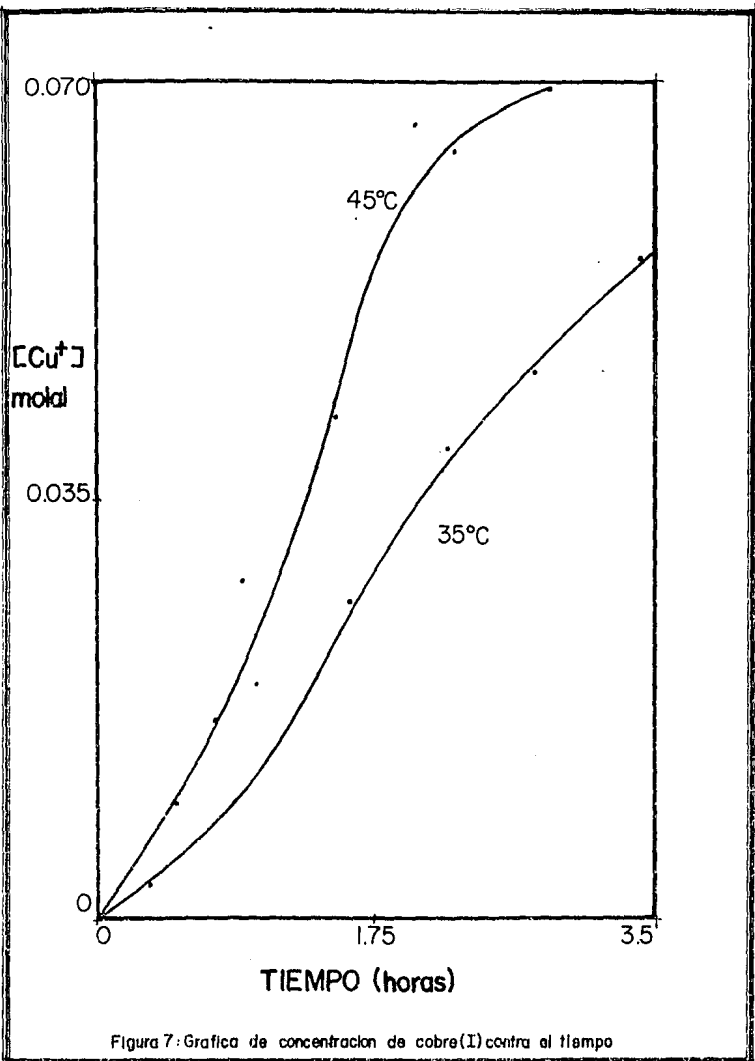


Figura 7: Grafica de concentracion de cobre(I) contra el tiempo

del ion cuproso, suponemos que esto indica una especie de - autocatálisis. Durante este primer lapso de tiempo se genera la suficiente cantidad de Cu^+ , para que la reacción aumente su velocidad.

Se sabe que una reacción autocatalítica no puede comenzar si este catalizador no existe a una determinada concentración mínima. Al comienzo la reacción entre el Cu^0 y el Cu^{+2} en presencia del ligando forma los primeros iones cuprosos que luego aceleran la reacción.

Una vez concluida la primera etapa, o sea, cuando ya se ha formado suficiente Cu^+ , la reacción continúa normalmente hasta que vuelve a disminuir la velocidad de producción de Cu^+ y luego alcanza el equilibrio.

Así con estas suposiciones se determinarán las ecuaciones y los parámetros cinéticos.

d) Cálculo de las constantes cinéticas de la reacción.

A partir de la interpretación de la figura 7, se intenta proponer un modelo matemático por medio del cual se puedan obtener los parámetros cinéticos de la reacción.

Se comienza con la suposición de que la reacción es -- autocatalítica, siendo la ecuación más sencilla la que a continuación se escribe ⁽⁶⁾,



donde R es el catalizador y la ecuación cinética,

$$(4.11) \quad -r_A = -\frac{d C_A}{d t} = k C_A C_R$$

donde C_A = concentración de reactivo A

C_R = concentración de R (catalizador)

t = Tiempo

En el caso de esta reacción homogénea la suma de los moles de A y R permanece constante con el tiempo, entonces

$$(4.12) \quad C_0 = C_A + C_R = C_{A_0} + C_{R_0} = \text{CONSTANTE}$$

C_{A_0} = concentración inicial de A

C_{R_0} = concentración inicial de R

Para los siguientes cálculos se toma C_0 igual a $C_{Cu^{+2} + Cu^+(CH_3CN)_2}$, C_{A_0} a la concentración inicial de Cu^{+2} y C_A a la concentración de Cu^{+2} a cualquier tiempo, C_{R_0} es igual a concentración inicial de Cu^+ y C_R a la concentración de Cu^+ a cualquier tiempo. Entonces, substituyendo la ecuación 4.12 en la 4.11 se obtiene,

$$(4.13) \quad -r_A = -\frac{d C_A}{d t} = k C_A (C_0 - C_A)$$

integrando la ecuación (4.13) se obtiene la (4.14).

$$(4.14) \quad \ln \frac{C_{A0} (C_0 - C_A)}{C_A (C_0 - C_{A0})} = C_0 k t$$

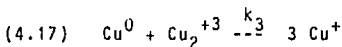
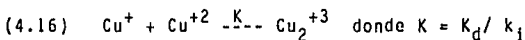
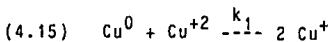
La parte izquierda de la ecuación (4.14) se grafica - contra el tiempo, esperandose obtener una recta con la intersección con el eje 'y' igual a cero.

Aunque la gráfica que se obtiene es la de una recta, - con una correlación aceptable, la intersección con el eje -- 'y' -- no es igual a cero, por lo que se debe de buscar otro modelo de reacción.

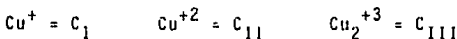
Se hace notar que en la reacción no se toma en cuenta el cobre metálico, ya que está presente en exceso.

El modelo que finalmente se propone es parecido al antes mencionado, pero incluyendo la suposición de que se forma el intermediario Cu_2^{+3} , el cual se sabe que existe.

En base a la anterior suposición se propone el siguiente mecanismo (este intermediario no fue detectado experimentalmente por nosotros);



Se realiza el siguiente cambio de nomenclatura;



Entonces la desaparición de C_{11} es igual a;

$$(4.18) \quad -\frac{d[C_{11}]}{dt} = k_1[C_{11}] + k_d[C_1][C_{11}] - k_i[C_{111}]$$

En estado estacionario;

$$(4.19) \quad \frac{d[C_{111}]}{dt} = 0 = k_d[C_1][C_{11}] - k_i[C_{111}] - k_3[C_{111}]$$

$$(4.20) \quad [C_{111}] = \frac{k_d[C_1][C_{11}]}{k_i + k_3}$$

$$(4.21) \quad k_d[C_1][C_{11}] = (k_i + k_3)[C_{111}]$$

Susstituyendo (4.21) en (4.18) tenemos;

$$(4.22) \quad -\frac{d[C_{11}]}{dt} = k_1[C_{11}] + (k_i + k_3)[C_{111}] - k_i[C_{111}] \\ = k_1[C_{11}] + k_3[C_{111}]$$

Para facilitar la solución de esta serie de ecuaciones se optó por considerar la constante cinética de la tercera reacción (4.17) k_3 , como el producto de dos constantes, k_1 - (de la primera reacción, y otra constante arbitraria k_2 .

Así entonces se proponen las reacciones y su solución de la siguiente manera;

$$(4.23) \quad -\frac{d[C_{11}]}{dt} = k_1[C_{11}] + k_1 k_2[C_{111}]$$

Ahora suponemos;

$$(4.24) \quad \frac{[C_{III}]}{[C_I][C_{II}]} = K$$

$$(4.25) \quad [C_{III}] = K [C_I][C_{II}]$$

$$(4.26) \quad -\frac{d[C_{II}]}{dt} = k_1[C_{II}] + k_1[C_{II}]k_2K[C_I] = k_1[C_{II}] \\ (1 + k_2K[C_I])$$

Balance de masa;

$$(4.27) \quad \frac{1}{2}[C_I] + [C_{II}] + \frac{3}{2}[C_{III}] = [C_0]$$

Si $[C_{III}] \rightarrow 0$, entonces $[C_0]$ es la concentración de Cu^{+2} más $\frac{1}{2}$ de la concentración de Cu^+ en determinado tiempo

$$(4.28) \quad \frac{1}{2}[C_I] + [C_{II}] = [C_0]$$

$$(4.29) \quad [C_I] = 2[C_0] - 2[C_{II}]$$

$$(4.30) \quad [C_{II}] = [C_0] - \frac{1}{2}[C_I]$$

$$(4.31) \quad -\frac{d[C_{II}]}{dt} = k_1[C_{II}](1 + 2k_2K[C_0] - 2k_2K[C_{II}])$$

$$(4.32) \quad -\frac{d[C_{II}]}{dt} = k_1 - 2k_2K[C_{II}]\left(\frac{1}{2k_2K} + [C_0] - [C_{II}]\right)$$

Substituyendo;

$$(4.33) \quad \infty = \frac{1}{2 k_2 K} + [c_0]$$

$$(4.34) \quad \frac{-d [c_{II}]}{dt} = 2k_1 k_2 K [c_{II}] (\infty - [c_{II}])$$

Substituyendo;

$$(4.35) \quad p = 2k_1 k_2 K$$

$$(4.36) \quad \frac{-d [c_{II}]}{dt} = p [c_{II}] (\infty - [c_{II}])$$

$$(4.37) \quad \frac{-d [c_{II}]}{[c_{II}] (\infty - [c_{II}])} = p dt$$

Descomponiendo el primer término;

$$(4.38) \quad \frac{\infty}{[c_{II}] (\infty - [c_{II}])} = \frac{1}{[c_{II}]} + \frac{1}{\infty - [c_{II}]}$$

Substituyendo;

$$(4.39) \quad - \int \frac{d [c_{II}]}{[c_{II}]} - \int \frac{d [c_{II}]}{\infty - [c_{II}]} = \int \infty p dt$$

$$(4.40) \quad - \ln [c_{II}] + \ln (\infty - [c_{II}]) = \infty p t + c$$

Cuando $t = 0$, $[c_{II}] = [c_0]$ substituyendo

$$(4.41) \quad c = - \ln [c_0] + \ln (\infty - [c_0])$$

$$(4.42) \quad \ln \frac{[c_0]}{[c_{II}]} \frac{(\infty - [c_{II}])}{(\infty - [c_0])} = \infty p t$$

En donde $[C_0]$ equivale a la concentración de cobre (II) + $\frac{1}{2}$ de la concentración de cobre (I) y $[C_{11}]$ es la concentración de cobre (II) a un tiempo determinado.

Para poder encontrar el valor de la constante cinética de la primera reacción k_1 , procedemos de la siguiente manera:

a) Se obtienen los valores de las concentraciones de Cu^{+2} y Cu^+ , mediante pruebas experimentales.

b) Como sabemos que $\alpha = \frac{1}{2k_2K} + [C_0]$ y la constante de equilibrio K no es conocida ni se puede obtener experimentalmente, se debe de suponer un valor de $\frac{1}{2k_2K}$ a cada una de las temperaturas seleccionadas, haciendo esto de forma que la recta pase lo más cerca posible del punto (0,0).

Se hace referencia a la tabla 5 del apéndice donde se consignan los datos obtenidos para calcular la constante cinética k_1 .

Los cálculos se han hecho en base al modelo recién descrito, y a las temperaturas de 35, 45, 55 y 65 C. La constante cinética k_1 obtenida tiene unidades de hr^{-1} , por lo que se hizo necesario conocer el área de contacto por gramo de cobre metálico durante cada reacción, para así obtener la k_1 con unidades de $1/(hr\ cm^2)$, que es como deben de tener las unidades las constantes cinéticas de reacciones heterogeneas (7).

La gráfica obtenida se presenta en la figura 8 y los -
resultados en la tabla de la página 36.

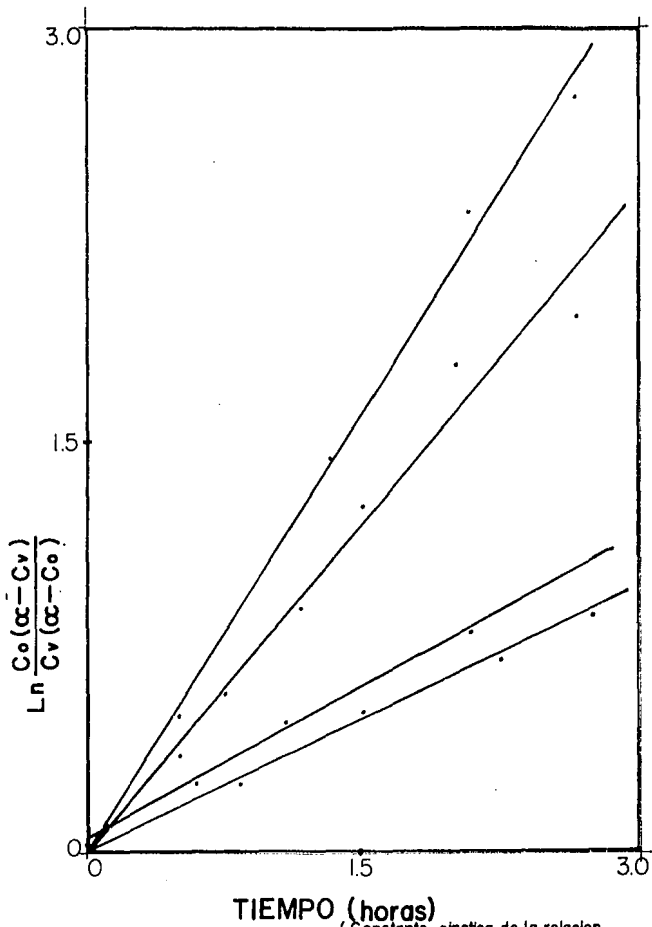


Figura 8: Grafica para el calculo de K_1 : $\text{Cu}^0 + \text{Cu}^{+2} \xrightarrow{K_1} 2\text{Cu}^+$
 (Constante cinetica de la relacion)

Tabla de resultados (A).

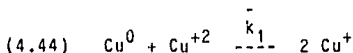
Temperatura = 35 C	$\bar{k}_1 = 1.09 \times 10^{-3}$	1/(hr cm ²)
Temperatura = 45 C	$\bar{k}_1 = 0.025$	1/(hr cm ²)
Temperatura = 55 C	$\bar{k}_1 = 0.0519$	1/(hr cm ²)
Temperatura = 65 C	$\bar{k}_1 = 0.0765$	1/(hr cm ²)

Como podemos observar las constantes cinéticas van en aumento conforme aumenta la temperatura, lo cual concuerda con el principio de que el valor numérico de la constante cinética debe de aumentar con la temperatura ⁽⁸⁾.

Seguidamente se construye la gráfica de $1/T(^{\circ}K)$ vs $\ln \bar{k}_1$ (figura 9). A partir de la ecuación de Arrhenius;

$$(4.43) \quad k = A e^{-E/RT} \quad \ln k = \ln A + (-E/R) (1/T)$$

podemos calcular la energía de activación para la reacción principal.



Por la pendiente resultante obtenemos $E_A = 28.4$ Kcal/mol y la ecuación de Arrhenius queda como sigue:

$$(4.45) \quad \bar{k}_1 = 3.73 \times 10^{17} e^{-28.4/RT}$$

Tomando como base la ecuación (4.1), $\text{Cu}^0 + \text{Cu}^{+2} + 2nL = 2 \text{Cu}^+ (L)_n$, la cual es una reacción que llega al equilibrio,

tenemos que dicha constante K_c es igual a:

$$(4.46) \quad K_c = \bar{k}_1 / \bar{k}_4$$

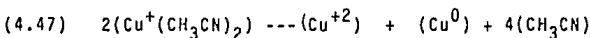
de donde, tomando como base las K_c obtenidas en la sección 2 de este capítulo, podemos calcular \bar{k}_4 .

De esta manera se tabulan los resultados en la siguiente tabla (B).

Tabla de resultados (B).

Temperatura (K)	K_c	\bar{k}_1 (1/hr cm ²)	\bar{k}_4 (1/hr cm ²)
308	109.00	2.56×10^{-3}	2.35×10^{-5}
318	67.33	1.10×10^{-2}	1.63×10^{-4}
328	42.83	4.34×10^{-2}	1.01×10^{-3}
338	27.98	1.58×10^{-1}	5.65×10^{-3}

Para obtener la energía de activación de la reacción;



se grafica $1/T(^{\circ}\text{K})$ vs $\ln k_4$ y obtenemos una correlación de la recta igual a 0.7578, por lo que podemos concluir que el resultado obtenido ya no es satisfactorio debido a la gran multiplicación que se tiene en este paso de los errores experimentales, y los de la oxidación ya antes mencionada del complejo cuproso.

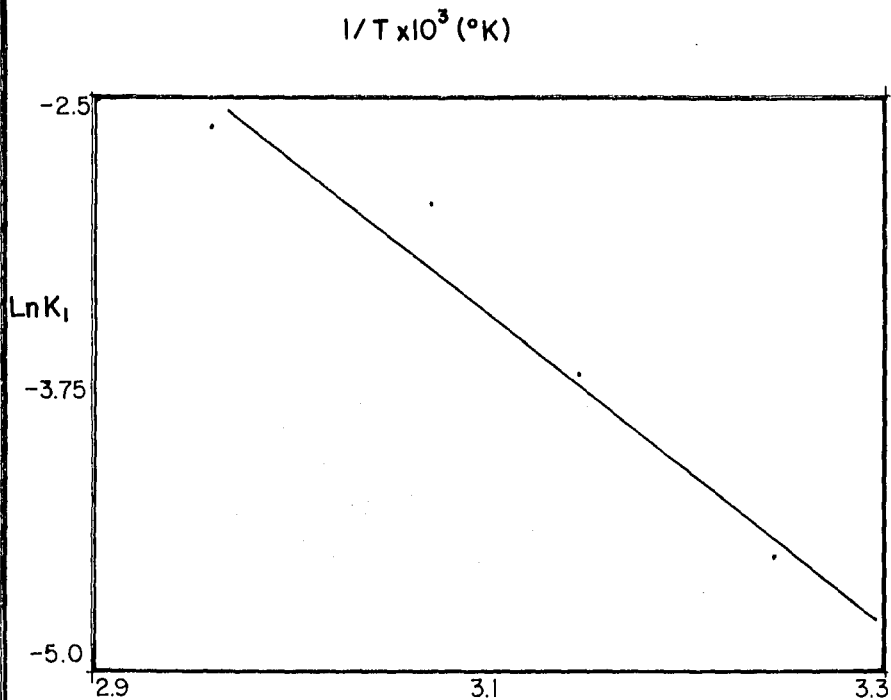


Figura 9 : Grafica de K_1 contra el inverso de la temperatura

Podemos afirmar que en general los datos obtenidos para la constante de equilibrio K_c y para \bar{k}_1 son satisfactorios, ya que se trata realmente de pruebas preliminatorias - para poder proponer un mecanismo para esta reacción, y no de experimentos para obtener valores entálpicos exactos. Por eso los valores obtenidos se consideran aproximados en el sentido del número de orden (10^{-3} , por ejemplo), y nos dan algunas ideas para tratar de entender desde un punto de vista general lo que sucede en la reacción, y predecir el que pueda obtenerse nuevamente el cobre metálico por desproporción del complejo.

Nota; los valores de \bar{k}_1 compilados en la tabla (B) fueron calculados a partir de la ecuación de Arrhenius (4.45).

C A P I T U L O V

OBTENCION DE COBRE METALICO PURIFICADO

OBTENCION DE COBRE METALICO PURIFICADO.

El fin de todos estos experimentos es el de obtener el complejo cuproso, a partir del cual podemos recuperar el cobre metálico original teóricamente en forma purificada.

Ya en el capítulo anterior se analizó el comportamiento de la primera reacción, y ahora se desea comprobar si es posible la purificación y en que proporción.

Con los aparatos descritos en el segundo capítulo se obtiene primeramente el complejo cuproso, agregando en el reactor una cantidad apreciable de CH_3CN para lograr la máxima conversión posible del Cu^{+2} a Cu^+ . Esto se refleja cuando al final de la reacción la solución es incolora y no contiene el tono azul característico del Cu^{+2} .

Una vez terminado este paso se extrae la solución incolora sobrenadante succionando con una jeringa y luego depositando la disolución de $\text{Cu}(\text{I})$ en el sistema de destilación - anteriormente descrito (capítulo 2), se transportan en total cerca de 30 ml de solución.

Se comienza la destilación con flujo de nitrógeno en el sistema hasta que inicia la ebullición de la solución.

Una vez en ebullición, los vapores evitan la entrada de aire y se suspende el suministro de nitrógeno, reemplazan

do la entrada de este por un termómetro. Se continúa la destilación hasta que la solución alcance una temperatura de -96 C (T de ebullición del agua en Guadalajara), indicando -- que el acetonitrilo se ha destilado en su totalidad y se ha completado la desproporción.

Como resultado se deposita en las paredes del matraz, una capa de cobre metálico, y una solución azul como residuo de la destilación, lo cual indica la presencia del Cu^{+2} .

Para conocer aproximadamente el grado de desproporción del complejo cuproso, se titula el Cu^{+2} del residuo y se obtiene que la solución original antes de reaccionar (para obtener el complejo cuproso), tiene casi la misma concentración de Cu^{+2} que el residuo, indicándonos esto que, la desproporción se realizó sin oxidación siendo así factible la recuperación de casi el 100% del cobre metálico respecto al teórico purificable.

Lamentablemente no se pudo comprobar la pureza del cobre recuperado, debido a que se obtuvieron cantidades pequeñas y no se tiene al alcance equipo para un análisis de este tipo.

C A P I T U L O VI

POSIBLE APLICACION A LA INDUSTRIA

POSIBLE APLICACION A LA INDUSTRIA.

Como se sabe, en la actualidad la gran mayoría del cobre metálico puro se obtiene en su último paso por medio de refinado electrolítico, implicando esto grandes costos de -- consumo eléctrico, lo cual se hace cada día más prohibitivo, además del problema de contaminación que causan los gases -- azufrados que se desprenden en este método.

Por esto es interesante analizar esta nueva alternativa, la cual nos podría traer algunos beneficios. Claro que para hacer ésto más viable aun se necesitan todavía muchas horas de experimentación y finalmente de ingeniería y presupuesto.

Pero analizando lo realizado hasta ahora podemos ver - que se tienen inicialmente algunas ventajas como las siguientes;

a) La temperatura de reacción es bastante baja, por lo que se evitaría un gran consumo de energía durante la etapa inicial.

b) También en la etapa de destilación la temperatura - no es muy alta, el calentamiento podría ser por vapor de -- agua, uno de los métodos más utilizados hoy en día.

c) El sulfato de cobre (II) que se utiliza para hacerlo reaccionar con el cobre metálico, se podría recuperar en su mayoría después de la destilación.

d) También el acetonitrilo utilizado inicialmente podría recuperarse en el destilado (habría que analizar si no se hidroliza produciendo ácido acético, especialmente por el calor y el H_2SO_4).

Los dos mayores problemas que se deben de tomar en consideración en este método, y sobre todo si se realiza a nivel ingeniería, son;

a) El evitar al máximo posible la oxidación durante todo el proceso del complejo cuproso.

b) Realizar experimentos y analizar en las muestras de cobre metálico obtenidas, otros metales diferentes al cobre para probar si efectivamente se separa el cobre de éstos, o si existen algunos metales que no sean separables por este método.

Como se aprecia en el desarrollo de la tesis, se trata de una reacción heterogenea, de dos fases, una líquida (compuesta por $CuSO_4$, H_2O , CH_3CN , $Cu^+(CH_3CN)_2$ y H_2SO_4) y una sólida, compuesta exclusivamente por el cobre metálico.

Cuando se tienen reacciones heterogeneas de este tipo se piensa si el paso que determina la velocidad de reacción es físico (basicamente difusión entre las fases) o si es químico.

También se necesita saber si la fase sólida conserva -

su tamaño y se forma ceniza sobre ella, o si mientras reacciona se consume y decrece en tamaño.

Para contestar la primera pregunta podemos indicar que como la conversión del sólido es baja, ya que se encuentra en exceso y no se forma ceniza, creemos que el paso controlador es el químico.

Para contestar la segunda pregunta analizamos la reacción en sí y vemos que el producto de la reacción con el cobre metálico es líquido, por lo que no tiene porque formarse ceniza.

Esto se corroboró cuando las reacciones se realizaron con cobre granular notándose una sensible disminución de tamaño en los granos.

Los modelos cinéticos que se tienen para este tipo de reacciones heterogeneas no catalíticas son muy complicados - debiendose definir varios aspectos.

Primeramente se debe de tomar en cuenta si la concentración del reactivo o reactivos líquidos es constante o no lo es respecto al tiempo. Analizando textos ⁽¹⁰⁾ se puede observar que en un caso más sencillo que éste, en donde solo se tiene un reactivo sólido y uno líquido la situación es complicada, y más en el caso como el presente en donde la concentración del líquido es variable, se deben utilizar mé-

todos numéricos para su resolución. En este caso, que es aún más complicado por tener dos sustancias cuya concentración varía con el tiempo, y por no tener la información necesaria para lograr un modelo adecuado que se pueda analizar a nivel de ingeniería, solo mostraremos algunos modelos que tal vez podrían funcionar y sean interesantes para estudios posteriores.

Como indicamos anteriormente nuestra mejor sugerencia es la de probar con un modelo en el cual el sólido va disminuyendo de tamaño, la fase que controla la cinética de la reacción es química y la concentración de la fase líquida es variable.

Se ha propuesto un sistema como el siguiente (ver figura 10), en el cual se tiene en el primer paso un reactor de carga (discontinuo), con los siguientes reactivos; cobre metálico (o algún mineral conteniendo cobre), solución de CuSO_4 y acetonitrilo diluido, los cuales reaccionan para la obtención del complejo cuproso. Todo esto bajo atmósfera de nitrógeno, el cual ha sido liberado de oxígeno residual pasando primeramente a través de un absorbedor de gases conteniendo pirogalol.

Una vez terminada la reacción se transporta la solución cuprosa a una torre de destilación, en donde nuevamente se separa el acetonitrilo del ion cuproso, el cual se despro

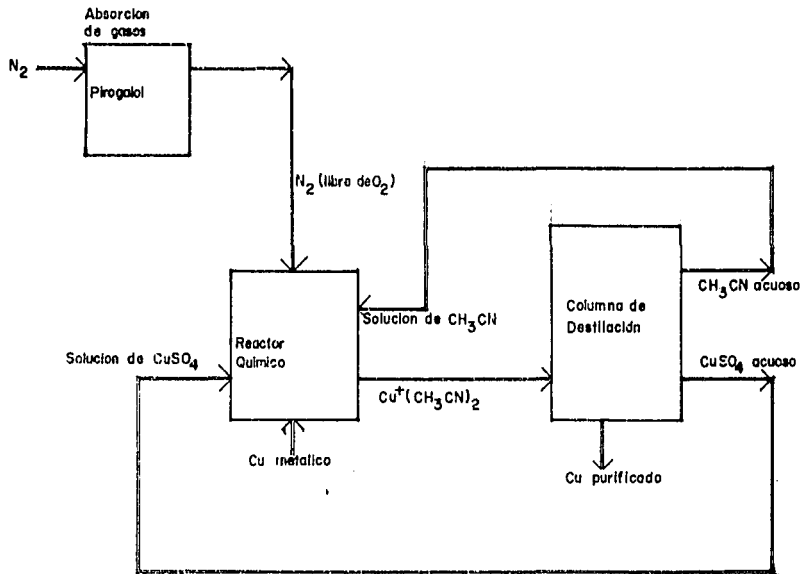


Figura 10: Esquema de un sistema de purificación de cobre metálico (discontinuo)

porciona en cobre metálico puro y una solución cúprica.

El acetonitrilo podría ser reutilizado (analizando previamente su descomposición), regresándolo nuevamente al tanque de reacción.

También la solución de CuSO_4 puede reutilizarse regresándola nuevamente al reactor.

En el caso de necesitarse un reactor y un destilador continuo, hemos propuesto el otro modelo. Como se puede observar en la figura 11, el primer reactor incluye un flujo de cobre en partículas en contracorriente con la solución de CuSO_4 , CH_3CN y algo de complejo cuproso, el cual proviene del segundo reactor, en el cual el cobre sobrante del primer reactor reacciona con una solución de CH_3CN y CuSO_4 , parte de la cual proviene de la columna de destilación y otra puede ser nueva. El mayor inconveniente de esta etapa es el transporte del cobre metálico del primer al segundo reactor, lo cual creemos puede resolverse teniendo el mineral en estado de pequeñas partículas, las cuales pueden ser manejadas como flujo de sólidos, aunque con el arrastre de parte de la solución ya rica en complejo cuproso.

El producto que sale del primer reactor es el complejo cuproso, el cual se transporta a la columna de destilación, donde se desproporciona, obteniéndose el cobre metálico puri

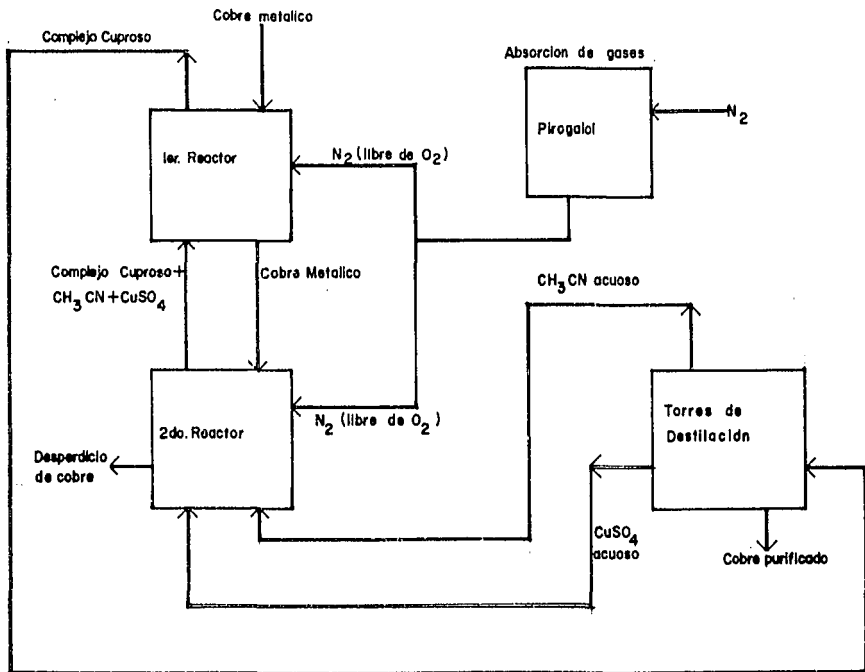


Figura II: Esquema de un sistema de purificacion de cobre metalico (continuo).

ficado, CH_3CN acuoso como destilado y como residuo la solución de CuSO_4 , los 2 últimos se recirculan al segundo reactor.

En este caso también se utiliza el nitrógeno libre de oxígeno.

Ejemplo.

Para poder visualizar mejor los aspectos y las ideas anteriormente descritas, a continuación se presenta la siguiente problemática.

Supongamos que tenemos una solución de CuSO_4 0.05 molar a 45°C , con un volumen de 1 m^3 , y la hacemos reaccionar con un sólido conteniendo cobre impuro. Queremos que la reacción llegue a un 50% de conversión. ¿Cuánto tiempo se necesitará para llegar a dicha conversión? Hacer un análisis de costos. El cobre metálico se supone en exceso.

Tomemos como base la ecuación de Arrhenius para \bar{k}_1 ;

$$\bar{k}_1 = 3.73 \times 10^{17} e^{-28.4/RT}$$

substituyendo la temperatura de 45°C obtenemos que;

$\bar{k}_1 = 1.13 \times 10^{-2} \text{ 1/hr cm}^2$, y tomando como base en el experimento el área superficial es de 5.76 cm^2 , entonces

$$k_1 = \bar{k}_1 a = .0652 \text{ 1/hr}$$

Consideramos ahora la ecuación cinética;

$$\ln \frac{C_0}{C_{II}} \left(\frac{\infty - C_{II}}{\infty - C_0} \right) = \infty p t$$

$$\infty = \frac{1}{2 k_2 K} + C_0 \quad p = 2 k_1 k_2 K$$

Al obtener los valores de k_1 se supusieron los valores de $1/(2 k_2 K)$, siendo de 1.5×10^{-2} a 45°C .

Para las concentraciones se establece;

$C_0 = C_{II}$ al comienzo y la conversión es de 0.50, entonces $C_{II} = 0.5 C_0$.

Así la ecuación anterior queda;

$$\ln \frac{C_0}{.5C_0} \left(\frac{1.5 \times 10^{-2} + C_0 - .5C_0}{1.5 \times 10^{-2} + C_0 - C_0} \right) = (1.5 \times 10^{-2} + C_0)$$

$$\left(\frac{.0652}{1.5 \times 10^{-2}} \right) t \quad \text{y} \quad C_0 = 0.05$$

Resolviendo resulta un tiempo de 5.9 horas.

Además se calcularon los tiempos de reacción para conversiones de $X = 0.1$ y $X = 0.2$, con los siguientes resultados;

Para $X = 0.1$ $t = 1.39$ horas

Para $X = 0.2$ $t = 2.60$ horas

Analizando el punto de ebullición que tenemos como limitante para la máxima temperatura de reacción, se tiene que el acetonitrilo y el agua forman un azeótropo, el cual hierve a 76.5°C a 1 atm de presión.

Así se puede suponer que la máxima temperatura de reacción será alrededor de 75°C . Se puede calcular entonces cuanto tiempo tardara en llegar la reacción a un 80% de conversión. Substituyendo nuevamente;

$$\bar{k}_1 = 3.73 \times 10^{17} e^{-28.4/((.001987)(348))} = .545 \text{ 1/hr cm}^2$$

Tomando una área superficial de 4.80 cm^2 ;

$$k_1 = .545(4.80 \text{ cm}^2) = 2.6 \text{ 1/hr}$$

Substituyendo;

$$\ln \frac{C_0}{.2C_0} \left(\frac{1 + C_0 - .2C_0}{1} \right) = (1 + C_0) (2.6) t$$

$$t = 0.6 \text{ horas}$$

Esta es practicamente la máxima velocidad teórica alcanzable para esta reacción, con el área superficial establecido.

Puede aumentarse la velocidad utilizando el sólido con mayor superficie de reacción, como por ejemplo utilizándolo en láminas de poco espesor, pero anchas y largas.

Al aumentar la temperatura aumenta la velocidad de reacción, ya que la energía de activación de 28.4 Kcal/mol es bastante grande.

Para que tengamos 1 m³ de volumen, se necesita saber cuanto cobre metálico tenemos que colocar en el recipiente de reacción.

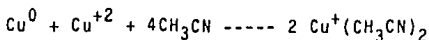
Se toma como base la proporción de volumen de solución /gr de metal que se utilizó durante los experimentos, esto - debido a que no se sabe si cambiando drásticamente esta proporción existan otros factores que influyan durante la reacción.

Así por ejemplo a 45⁰C se obtuvo una relación de 50 ml de solución/ 1.3 gr de cobre, entonces, para un metro cúbico de solución tendremos que agregar aproximadamente 26 kg de - cobre metálico.

Para poder conocer el gasto energético de la reacción - por medio de la cual se obtiene el complejo cuproso, y la -- destilación para recuperar el cobre metálico tomaremos los - datos de la reacción a 45⁰C y con una conversión del 50%.

Se toma como base que un volumen de 1 m³ y una concentración molal de CuSO₄ de 0.05.

La reacción es la siguiente;



El cobre metálico está en exceso y su volumen es mínimo comparado con el líquido.

Así se calculan los moles totales de CuSO_4 y CH_3CN . Como en 1 m^3 son 1000 litros (en su mayoría agua), con una densidad igual a 0.99025 kg/lit a 45°C , entonces 990.25 kg de agua.

$$C_{\text{CuSO}_4} = 0.05 \text{ molal} \left(\frac{\text{moles CuSO}_4}{\text{kg de solvente}} \right) \text{ moles de CuSO}_4 = 49.5 \text{ mol}$$

Así para el acetonitrilo;

$$49.5 \times 4 = 198 \text{ moles, aproximadamente } 8 \text{ kg de CH}_3\text{CN}$$

Tomando una conversión de $X = 0.5$, la cantidad de complejo cuproso que se forma durante la reacción es de 49.5 moles , y de aquí calculamos teóricamente cuantas moles de cobre metálico se pueden purificar.

La cantidad de cobre que reacciona con el ion cúprico es de 24.75 moles , o sea 1570 gr , y como se indica en el capítulo 5, cuando se realizó la desproporción del complejo cuproso se obtuvo un rendimiento cercano al 100% , o sea que obtenemos una cantidad cercana a 1570 gr de cobre purificado.

Ahora para nuestro balance de energía supondremos los reactivos y el agua en un estado inicial de 25°C .

Entonces (11);

$$C_{\text{P H}_2\text{O}} (\text{entre } 25 \text{ y } 45^\circ\text{C}) = .9989 \text{ cal/ gr}^\circ\text{C}$$

$$C_p \text{CH}_3\text{CN (entre 21 y 76}^\circ\text{C)} = .541 \text{ cal/gr}^\circ\text{C}$$

$$\Delta T = 20^\circ\text{C (45}^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C)}$$

$$Q = w C_p \Delta T$$

Se considera el C_p de mezcla del tipo ideal debido a - que no cuenta con mayores datos para realizar un cálculo más exacto.

Con los datos anteriores, y substituyendo tenemos que;

$$Q = 19,871 \text{ Kcal.}$$

Si el recipiente donde se realiza la reacción se en---cuentra lo más aislado posible, la baja de temperatura debe de ser muy pequeña y se requerirá realmente poca energía para conservar la temperatura de 45 C.

Ahora bien, una vez obtenido el complejo cuproso, sepa_{ramos} éste del cobre metálico y lo transportamos a un sistema de destilación. Aquí también se calcula la energía para - realizar la destilación de practicamente todo el acetonitrilo. Tomamos como volumen 1 m^3 de solución.

Los calores de vaporización son los siguientes⁽¹²⁾;

$$\text{Agua } \Delta H_{\text{vap}} = 9,729 \text{ cal/mol a 1 atm}$$

$$\text{Acetonitrilo } \Delta H_{\text{vap}} = 173.68 \text{ cal/gr}$$

Se forma un azeótropo con una composición de 83.7% pe-

so de acetonitrilo y 16.3% de agua con un punto de ebullición de 76.5 C.

Primeramente se requerirá calentar la solución de 45 a 76.5 C.

$$Q = w C_p \Delta T \quad \text{en donde } Q = 31,329 \text{ Kcal}$$

Cuando se llega a la etapa de ebullición se tendrá que destilar practicamente todo el acetonitrilo.

Así se calcula la energía de destilación;

$$Q = 8,000 \text{ gr } (173.68) + 1,560 \text{ gr } (9729)(1/18 \text{ gr}) = 2,232 \text{ Kcal}$$

El total de la energía requerida para toda la operación será de 53,432 Kcal, o 62 KWh.

El cálculo de la energía requerida fue realizado suponiendo que la mezcla sigue un comportamiento ideal, lo cual creemos que no es muy factible debido a la formación del azeótropo, y por la posible interacción que puede existir entre el agua y el acetonitrilo (como puentes de hidrógeno), los cuales elevarían la cantidad de calor requerida. Pero no se cuenta en este caso con la información adecuada para poder realizar un cálculo más exacto, por lo que el resultado se puede interpretar como una "idea" de calor a utilizarse. Rogamos tomarlo como una aproximación.

Si el costo actual de 1 KWh utilizando energía eléctrica es de 62.50, la operación costará alrededor de 3875.00, o de \$ 2468.00 por kg de cobre purificado.

Si su costo se calcula usando gas LP como combustible, el litro de gas cuesta \$ 76.50, teniendo un poder energético de 17,000 Kcal/lit, siendo el costo total de 237.60, o \$ 151.35 por kg de cobre purificado.

Como se podrá observar hoy en día es mucho más barato trabajar con gas como combustible que utilizando la corriente eléctrica, la cual tiene un costo muy elevado.

En este ejemplo se trabajó básicamente con la temperatura de 45 C, ya que fue ésta de la que más información tenemos y podemos trabajar con más seguridad.

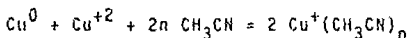
Hablando un poco de la temperatura y los tiempos que se recomiendan para una buena y rápida conversión de producto, se analizaron los datos que se expusieron en el capítulo 4, llegándose a la conclusión de que la mejor temperatura es la de 45 C, con un tiempo de reacción no mayor de cuatro horas. Esto es muy importante, ya que en este caso, como en muchos otros, se debe de seleccionar un punto intermedio sacrificando un poco del tiempo de reacción o de la conversión -- del producto. Por ejemplo en este caso no se eligió ni la -- temperatura de 55 ni de 65 C, debido a que se sacrificaba la conversión, aunque la reacción fuera más rápida.

La elección que se realizó esta vez puede variar debido a muchos factores que pueden ser diferentes a este caso, como concentración de reactivos, tipo de sólido empleado, -- cambio de conversión, etc.

Con estas líneas espero dar una buena idea de lo que aún falta por hacerse y lo que puede realizarse en este campo que es bastante nuevo, y se espera seguir adelante con -- los estudios para así tener una forma alternativa en la obtención de cobre puro, el cual es una de las materias primas más importantes en la vida moderna.

R E S U M E N

El fin de este trabajo es el de conocer el comporta---
miento cinético de la reacción;



en la cual el producto lo es un ion cuproso acomplejado con acetonitrilo.

Los pasos que se siguieron para conocer la cinética --
dieron los siguientes;

a) Conocer el número de ligantes de CH_3CN por ion cu---
proso, para así poder conocer la cantidad de CH_3CN que no se
acompleja al Cu^+ y poder obtener un balance de masa completo
para calcular la constante de equilibrio.

b) Determinar la constante de equilibrio de la reac---
ción a diferentes temperaturas.

c) Conocer la concentración del ion cuproso respecto -
al tiempo, para tener una idea del comportamiento de la reac-
ción.

d) Obtener una ecuación modelo, la cual vaya de acuer-
do con los resultados obtenidos durante los experimentos.

e) Calcular la constante cinética promedio entre las -
temperaturas de operación.

Después de conocer un poco mejor el comportamiento de la reacción, se toma el producto de ésta (el complejo cuproso), y se coloca dentro de un sistema de destilación, para así desproporcionar el complejo (destilar el acetonitrilo), y así poder recuperar el cobre metálico, en forma purificada.

Por último se realiza un análisis para conocer si éste método de purificación se puede aplicar tentativamente como método alternativo al pirometalúrgico.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos durante este trabajo se pueden resumir de la siguiente manera:

a) El ion cuproso forma un complejo con el acetonitrilo con una relación de 1 a 2 ($\text{Cu}^+ (\text{CH}_3\text{CN})_2$):

b) Las constantes de equilibrio obtenidas varían entre los valores de 100 a 35 C y de $K_c = 25$ a 65 C.

c) Graficando el $\ln K_c$ vs el inverso de la temperatura obtenemos un cambio de entalpia del orden de -9,400 cal/mol.

d) Por los datos obtenidos de la variación del ion cuproso en relación al tiempo, resultaron las siguientes conclusiones. Se trata de una reacción de tipo autocatalítica, en la que el catalizador lo es el Cu^+ . Por lo que se observa en la figura 7, la reacción llega a un equilibrio, por lo que es reversible.

e) Para poder explicar la cinética de la reacción, se incluye un intermediario, el cual es el Cu_2^{+3} . De esta manera la ecuación que explica la cinética queda de la siguiente manera:

$$(4.42) \quad \ln \frac{C_0}{C_{11}} \frac{(\alpha - C_{11})}{(\alpha - C_0)} = \alpha p t$$

en donde

$$(4.33) \quad \alpha = \frac{1}{2 k_2 K} + c_0$$

$$(4.35) \quad p = 2 k_1 k_2 K$$

f) El resultado de la desproporción del complejo cuproso obtenido nos muestra que el 50% se convierte en cobre metálico y el 50% en Cu^{+2} en solución, lo cual indica que se puede purificar el 100% de cobre metálico del teóricamente posible.

BIBLIOGRAFIA

B I B L I O G R A F I A

- (1) Der Neue Brockhaus. F.A. Brockhaus, Wiesbaden. 1974.
Tomo III, pag. 287.
- (2) Patente 2216383. República Federal de Alemania. Parker,
Alan James. Waghorne, Winfield Earle. Canberra. 1971.
Pag. 1, 2 y 4.
- (3) Ulibarri, Daumas Gerardo. Determinación de concentraciones
de Cu^+ en solución por titulación con EDTA. 1983.
- (4) Chemical Engineering Handbook. Perry and Chilton. Mac.
Graw Hill. 1973. Pag. 3-25.
- (5) Fisicoquímica. Daniels, Alberty. Cecsá. 1979. Pag. 195.
- (6) Ingeniería de las Reacciones Químicas. Levenspiel.
Reverte. 1979. Pag. 63.
- (7) Ingeniería de las Reacciones Químicas. Levenspiel.
Reverte. 1979. Pag. 386.
- (8) Chemical Engineering Kinetics. J. M. Smith. Mc. Graw
Hill. 1970. Pag. 37.
- (9) Ingeniería de las Reacciones Químicas. Levenspiel.
Reverte. 1979. Pag. 393.
- (10) Chemical Engineering Kinetics. J. M. Smith. Mc. Graw.
Hill. 1970. Pag. 571.

- (11) Chemical Engineering Handbook. Perry & Chilton. Mc Graw Hill. 1973. Pag. 3-126 y 3-129.
- (12) Chemical Engineering Handbook. Perry & Chilton. Mc Graw Hill. 1973. Pag. 3-116 y 3-117.

A P E N D I C E

A P E N D I C E

Tabla 1.

Datos obtenidos experimentalmente para calcular la relación existente entre Cu^+ y CH_3CN . (ver capítulo 4, sección - a).

Temperatura = 35 C

(L_0)	(Cu^{+2})	(Cu^+)
0.1266	0.0672	0.0166
0.1266	0.0663	0.0165
0.2531	0.0576	0.0509
0.2531	0.0551	0.0486
0.5062	0.0334	0.0936
0.5062	0.0326	0.0927

Número de ligandos $\text{CH}_3\text{CN}:\text{Cu}^+ = 1.65: 1$

Temperatura = 45 C

(L_0)	CCu^{+2}	(Cu^+)
0.1266	0.0757	0.0194
0.1266	0.0768	0.0172
0.2531	0.0630	0.0472
0.2531	0.0629	0.0478
0.2531	0.0623	0.0469
0.5062	0.0310	0.1079
0.5062	0.0308	0.1031

Número de ligandos $\text{CH}_3\text{CN}:\text{Cu}^+ = 1.85: 1$

Tabla 2.

Datos obtenidos experimentalmente para poder calcular la constante de equilibrio a diferentes temperaturas.

T	t	$(Cu^{+2})_i$	$(Cu^{+2})_f$	$(Cu^+)_f$	$(CH_3CN)_i$	$(CH_3CN)_f$	K_c
35	5:15	.0548	.0552	.0488	.2531	.1446	98.68
35	9:00	.0548	.0551	.0486	.2531	.1441	99.42
45	6:45	.0548	.0629	.0478	.2531	.1508	70.24
45	7:45	.0548	.0622	.0469	.2531	.1487	72.33
45	15:00	.0548	.0717	.0194	.1266	.0918	70.00
55	7:40	.0548	.0306	.1028	.5062	.3002	42.52
55	8:45	.0548	.0309	.1038	.5062	.2982	44.03
55	10:20	.0548	.0307	.1035	.5062	.2986	43.89
65	4:40	.0548	.0305	.0925	.5062	.3249	25.18
65	7:05	.0548	.0298	.0950	.5062	.3105	32.58
65	8:30	.0548	.0295	.0907	.5062	.3288	24.70
65	11:05	.0548	.0305	.0923	.5062	.3222	25.92
50	48:00	.2174	.1541	.1524	.5243	.3883	63.00

Tabla 3.

Datos obtenidos a partir de calcular los datos arriba-mencionados para obtener $1/T$ K y el $\ln K_c$.

$1/T$ K	$\ln K_c$
2.96×10^{-3}	3.226
2.96×10^{-3}	3.484
2.96×10^{-3}	3.207
2.96×10^{-3}	3.255
3.05×10^{-3}	3.750
3.05×10^{-3}	3.785
3.05×10^{-3}	3.782
3.10×10^{-3}	4.144
3.14×10^{-3}	4.252
3.14×10^{-3}	4.282
3.14×10^{-3}	4.248
3.25×10^{-3}	4.592
3.25×10^{-3}	4.599

$$\Delta H = - 9376 \text{ cal/mol}$$

Tabla 4.

Datos obtenidos experimentalmente en los cuales se puede observar la variación de la concentración de iones cuprosos a través del tiempo.

Temperatura = 35 C.

tiempo (horas)	(Cu ⁺)
0:30	0.0056
1:20	0.0239
2:05	0.0492
0:20	0.0025
1:00	0.0196
1:35	0.0265
2:12	0.0384
2:45	0.0458
3:25	0.0553

Temperatura = 45 C.

tiempo (horas)	(Cu ⁺)
0:30	0.0126
1:10	0.0282
2:00	0.0657
0:30	0.0095
0:45	0.0165
0:55	0.0284
1:30	0.0420
2:00	0.0665
2:15	0.0644
2:50	0.0695

Tabla 5.

Datos obtenidos experimentalmente para poder calcular la constante cinética k_1 .

Temperatura	tiempo	Cu^{+2}	Cu^+	$(\text{Cu}^{+2} + \frac{1}{2} \text{Cu}^+)$
35	0:30	0.0575	0.0056	0.0603
35	1:20	0.0510	0.0239	0.0629
35	2:05	0.0430	0.0492	0.0676
35	2:40	0.0390	0.0716	0.0748
45	0:45	0.0554	0.0164	0.0636
45	1:30	0.0459	0.0420	0.0669
45	2:15	0.0341	0.0643	0.0663
45	0:30	0.0614	0.0094	0.0661
45	1:10	0.0562	0.0282	0.0703
45	2:00	0.0384	0.0657	0.0712
45	2:40	0.0333	0.0713	0.0690
55	0:50	0.0543	0.0290	0.0688
55	1:30	0.0423	0.0526	0.0686
55	2:15	0.0355	0.0672	0.0691
55	2:45	0.0299	0.0762	0.0680
65	0:35	0.0473	0.0256	0.0601
65	1:15	0.0367	0.0416	0.0575
65	2:05	0.0256	0.0592	0.0552
65	0:22	0.0549	0.0115	0.0606
65	1:03	0.0409	0.0312	0.0565

Temperatura en grados Centígrados

Tiempo en horas

Concentraciones molales