



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

HIDROMETALURGIA

MONOGRAFIA

Que para obtener el título de
INGENIERO QUIMICO METALURGICO

p r e s e n t a :

Mercedes de Jesús Sepúlveda Buelna



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 esta 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.

CLAS TESIS 1977
ADD M.V. [REDACTED]
FECHA _____
PROC _____

365

366



JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA

PRESIDENTE: Prof. FERNANDO MALDONADO MENDOZA
VOCAL: " MA. EUGENIA NOGUEZ AMAYA
SECRETARIO: " ALEJANDRO ESPRIU MANRIQUE DE LARA
1er. SUPLENTE " ENRIQUE CURIEL REYNA
2do. SUPLENTE " HUMBERTO MALAGON ROMERO

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA: Biblioteca de la Facultad
de Química

NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL SUSTENTANTE: _____

MERCEDES DE JESUS SEPULVEDA BUELNA

NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL ASESOR DEL TEMA: _____

FERNANDO MALDONADO MENDOZA

A MIS PADRES:

MERCEDES SEPULVEDA AGUILAR
GUILLERMA BUELNA DE SEPULVEDA

A MIS HERMANOS:

FRANCISCO JAVIER
BERNARDO
GUILLERMINA
LIDUVINA
MARIA DOLORES
ISABEL CRISTINA
ELEAZAR
OSCAR LUIS
RICARDO
PEDRO GUSTAVO
PAULA EVELIA

A MI ESPOSA:

MARIA DEL CARMEN MARTINEZ

A MI HIJA:

VARINIA SEPULVEDA MARTINEZ

A MI ASESOR.

A MIS MAESTROS.

A MIS AMIGOS.

A TODAS LAS PERSONAS QUE CONTRIBUYERON EN LA REALIZACION
DE ESTE TRABAJO.

C O N T E N I D O

INTRODUCCION	_____	
CAPITULO 1	Generalidades _____	1
CAPITULO 2	Fundamentos Termodinámicos _____	11
CAPITULO 3	Rapidez de los Procesos Hidrometalúrgicos _____	33
CAPITULO 4	Agentes Lixiviantes _____	63
SUGERENCIAS	_____	81
LITERATURA	_____	82

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

El plan de estudios vigente de la carrera de Ingeniero Químico Metalúrgico, fue diseñado (a saber) para crear profesionistas capaces de satisfacer las necesidades de la industria metalúrgica en general; lo cual supone para éste, amplias oportunidades de empleo. Sin embargo, se observa que otros profesionistas están incursionando con éxito en lo que suponemos es ámbito del IQM., lo cual exige un esfuerzo para superar nuestro nivel. Se puede sugerir lo siguiente:

- a) Revisar y actualizar los programas de cada materia, así mismo, aprovechar al máximo posible los recursos audiovisuales disponibles. Para lograr con esto que el alumno adquiera una formación profesional más sólida, sin perder la amplitud del campo de estudio y sin que represente una carga académica excesiva.
- b) Elaborar un plan de estudios que contemple al menos dos especializaciones, digamos, un IQM para satisfacer las necesidades de la industria minero-metalúrgica y otro abocado a la industria metal-mecánica.

En ambos casos, los profesores de una materia trabajando bajo la dirección de los coordinadores del área, deben elaborar el programa de ésta (ubicándola lo mejor posible en el contexto general de la carrera), y elaborar apuntes que sirvan como texto base para dicha materia.

Con los apuntes se puede lograr lo siguiente: Una formación profesional más homogénea, evitarle al alumno las dificultades y confusiones inherentes a tener que consultar una gran variedad de libros, reducir la carga académica, proteger la economía del estudiante y tal vez la de la Facultad misma, etc.

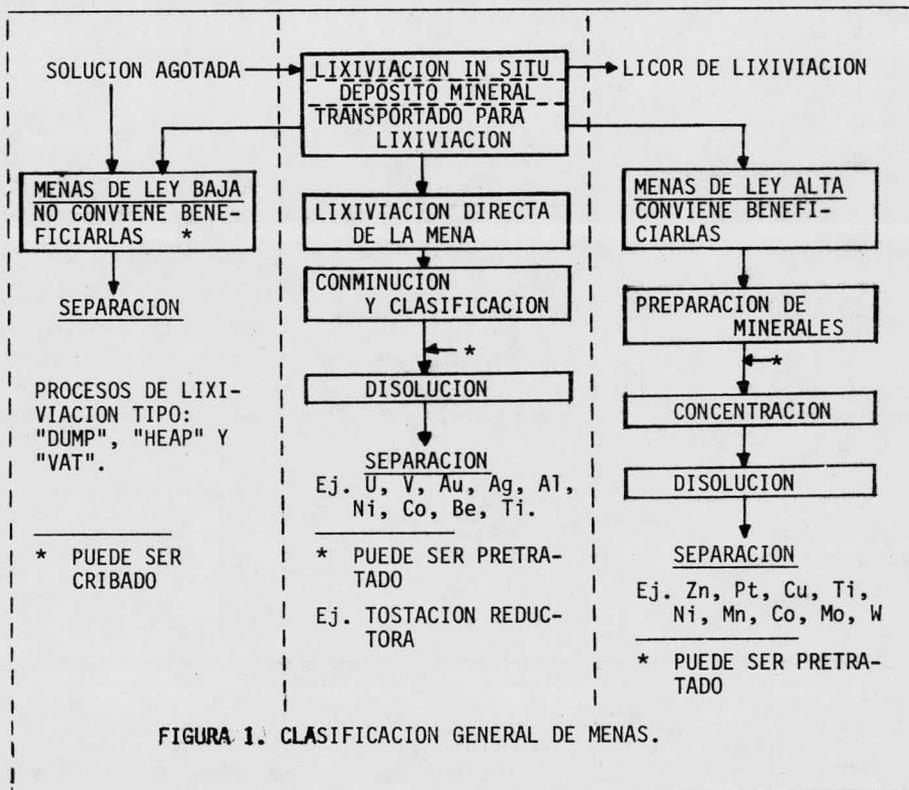
La presente monografía puede ser de utilidad para la materia METALURGIA EXTRACTIVA II, ya que se apega al programa actual de ésta. Esta podría ser una primera parte (Fundamentos de Hidrometalurgia) y en lo futuro desarrollarse otras que contemplen otros aspectos.

GENERALIDADES

A.- Campo.

Los procesos hidrometalúrgicos se pueden clasificar dentro de dos áreas generales: 1) Lixiviación de menas (minerales sin concentrar) y 2) Lixiviación de concentrados. Por definición, una mena es un depósito mineral natural susceptible de explotarse económicamente. Con base en esta definición, materiales de ley baja que normalmente se desechan, pueden considerarse menas si logran lixiviarse provechosamente. Las menas se pueden subdividir en: Menas de ley baja, media, y alta.

Las primeras son aquellos materiales de ley tan baja que no es económico someterlos a molienda y concentración, aunque si pueden ser cribados. El siguiente diagrama (Fig. 1) ilustra la clasificación anterior.



B.- Lixiviación de menas de ley baja.

Los tipos de lixiviación que se practican a las menas de ley baja son: "DUMP", "HEAP", y "VAT". Estos se ilustran en la Fig.(2).

En la práctica estas operaciones son de las mas antiguas que se conocen, pero sus principios físicos y químicos se han comprendido poco. Las lixivitaciones "HEAP" y "VAT" requieren de menas oxidadas de ley mas alta que la necesaria para lixiviación "DUMP".

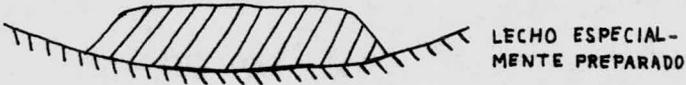
LIXIVIACION "DUMP"

TRATAMIENTO DE GRANDES CANTIDADES DE MATERIALES DE LEY BAJA (OXIDOS Y SULFUROS) EN APILAMIENTOS EN POZOS DE Poca PROFUNDIDAD Y GRAN AREA.
MATERIAL NO TRITURADO
CICLO = AÑOS



LIXIVIACION "HEAP"

USUALMENTE PARA MINERALES OXIDADOS Y POROSOS.
MATERIALES TRITURADOS O NO TRITURADOS.
CICLO = MESES



LECHO ESPECIAL-
MENTE PREPARADO

LIXIVIACION "VAT"

MINERALES OXIDADOS Y TRITURADOS DE COBRE.
CICLO = DIAS



FIGURA 2. TIPOS DE LIXIVIACION (PRACTICA DE LIXIVIACION DE MINERALES DE COBRE).

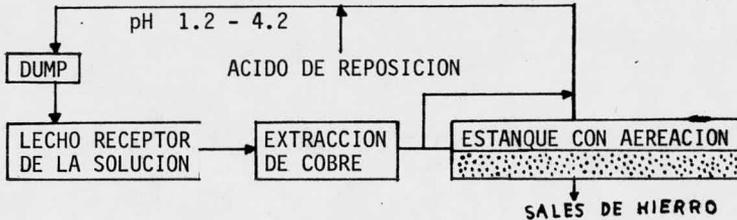
Traducción de: DUMP.- Desperdicios, lugar donde se amontonan los desperdicios.

HEAP.- Monton, pila.

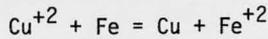
VAT.- Tonel, cuba.

En la Fig.(3) se muestra un circuito ideal de lixiviación "DUMP".

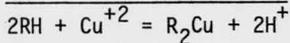
La velocidad de oxidación del ión ferroso a férrico es muy lenta y no ocurre en recipientes o estanques sin aireación, o sin el uso de agentes catalizadores.



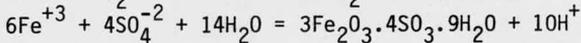
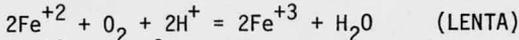
CEMENTACION



EXTRACCION POR SOLVENTE



REMOCION DE HIERRO



SOLUCION EFLUENTE DEL "DUMP"

pH	1.9 - 3.5	
Cu^{+2}	0.2 - 2.0	gpl
Fe^{+3}	0.2 - 3.0	" (VARIA CON EL GRADO DE OXIDACION)
Fe^{+2}	0.01- 3.6	"
Al^{+3}	TRAZAS - 10	"
Mg^{+2}	TRAZAS - 7	"

FIGURA 3. LIXIVIACION "DUMP" DE MENAS DE COBRE.

Ultimamente se esta ensayando lixiviar en el sitio en que se encuentra el depósito mineral. A esta operación se le llama, "DISOLUCION EN MINA".

Dentro de esta se distinguen tres regiones de importancia, cuyas diferencias principales son las características físicas del lugar en que está el depósito. En la (Fig.4) se ilustran estos tres casos.

El tipo I corresponde a la lixiviación de depósitos minerales fracturados, cercanos a la superficie y arriba del manto acuífero. Los requerimientos físicos y químicos son esencialmente los mismos que en el caso de la lixiviación "DUMP".

El tipo II se refiere a la lixiviación de depósitos localizados a poca profundidad (menos de 1000 ft.), y están abajo del nivel del manto acuífero (se espera llevar a cabo en lo futuro). Estos depósitos se fracturarían y someterían a ciclos alternados de lixiviación y oxidación y la solución drenada. En este tipo (II) se requiere un conocimiento completo de la hidrología de la región.

El agua del depósito que es removida durante el ciclo de oxidación, se debe procesar y regresar bajo condiciones cuidadosamente controladas.

El tipo III se refiere a depósitos profundos (digamos 1000 ft. abajo del nivel del manto acuífero), los cuales se fragmentarían por métodos convencionales o por detonaciones nucleares. Este tipo (III) presenta la peculiaridad, de que con el incremento de la presión hidrostática de la columna de agua, se incrementa la solubilidad de oxígeno a tal grado, que se pueden oxidar los minerales sulfurados sin necesidad de drenado.

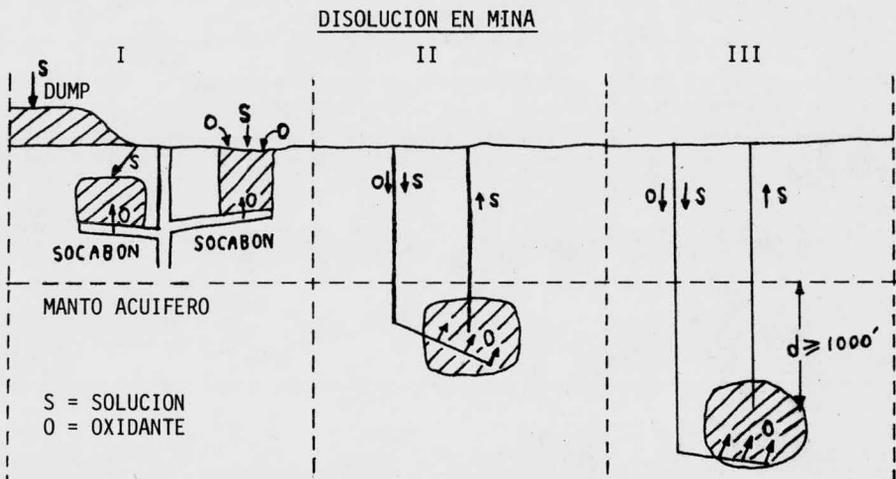


FIGURA 4. TRES TIPOS DE DISOLUCION EN MINA.

En la Fig.(5) se muestra el incremento de la presión parcial efectiva para varias distancias debajo del nivel del manto acuífero. Para oxígeno puro, si la velocidad de disolución es proporcional a la presión parcial de oxígeno, entonces la velocidad sería 31 veces más rápida a 1000 ft. de profundidad que a una atmósfera de presión, y 156 veces más rápida a 5000 ft. de profundidad.

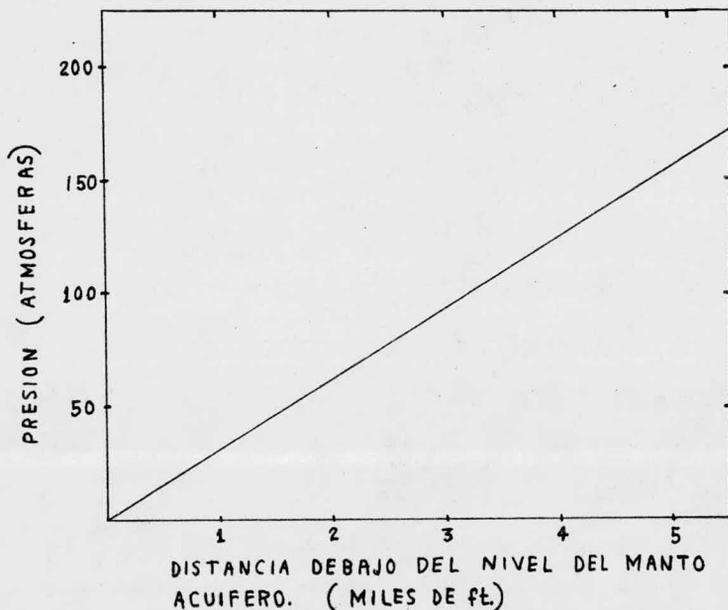


FIGURA 5. PRESION EFECTIVA DEBAJO DEL NIVEL DEL MANTO ACUIFERO.

C.- Separación.

En la Fig.(6) se ilustran las operaciones de separación que se efectúan en los procesos hidrometalúrgicos, describiendo la disolución inicial de los valores metálicos de la mena o del concentrado, seguido por la obtención de la solución impregnada, la cual puede o no requerir de una separación sólido-fluido, dependiendo esto del método a seguir. Por ejemplo, en lixiviación "DUMP", la solución impregnada arrastra pocos sólidos y puede tratarse directamente. Esto se aplica también a los procesos "HEAP" y "VAT".

La solución impregnada se procesa para recuperar los valores en metal que contiene.

La separación puede efectuarse precipitando el compuesto oxidado del metal, tal como se hace en la producción de gibsita sintética $Al(OH)_3$ en el proceso Bayer o la obtención de torta amarilla ($Na_2U_2O_7$) en el tratamiento del uranio. La precipitación se lleva a cabo usualmente con control de temperatura y pH, con y sin la adición de agentes precipitadores especiales.

La precipitación por reducción tiene lugar cuando el metal en solución es reducido al estado metálico (o un estado de oxidación menor) por reacción con metales menos electronegativos y causan una reacción de desplazamiento, como en el caso de los iones de cobre en solución con el hierro metálico (cementación).

La extracción por solventes es un proceso en el cual el metal valor se extrae selectivamente por medio de una fase orgánica, la cual es luego destruida y sometida (por ejemplo) a electrobeneficio para recuperar el metal valor. El intercambio de iones es similar, con la salvedad de que el medio extractor es un sólido, que puede ser natural o polímero sintético, capaz de remover selectivamente los valores en metal de la solución. Seguido esto por la recuperación de estos valores, por reducción electro-lítica o por precipitación.

D.- Menas de ley media y concentrados.

Los fundamentos de lixiviación y recuperación de metales, principios fisicoquímicos detallados, así como práctica en la planta metalúrgica, fueron presentados por: PETERS, WARREN, y VELTMAN (1972).

En las figuras (7) y (8) se ilustran ejemplos de lixiviación de minerales metálicos oxidados. En este caso, lixiviación de esfalerita tostada (ZnO) y bauxita respectivamente. La recuperación de cinc y aluminio siguen rutas distintas. El cinc se recupera directamente como metal por electrobeneficio, mientras que el aluminio se separa primero como gibsita sintética calcinada (proceso Bayer), y luego se recupera como metal por electrobeneficio de un baño de sal fundida.

Un ejemplo de lixiviación de un sulfuro concentrado, es el proceso de SHERRITT-GORDON, que consiste en tratar un sulfuro de níquel. El diagrama de flujo se muestra en la figura(9).

SEPARACION

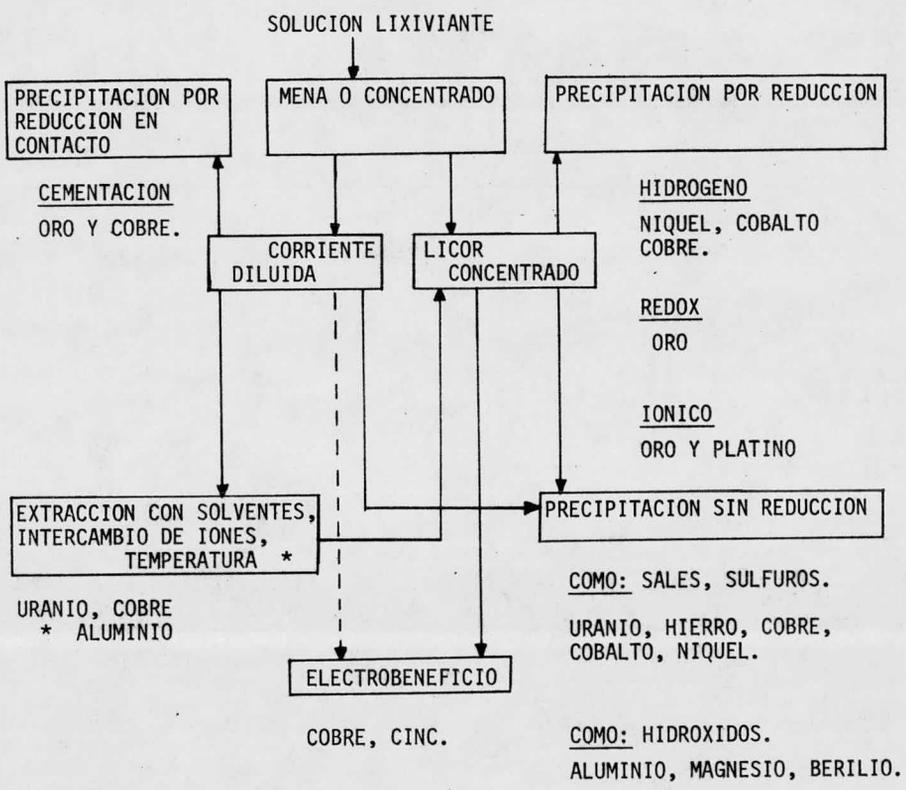


FIGURA 6. METODOS DE SEPARACION.

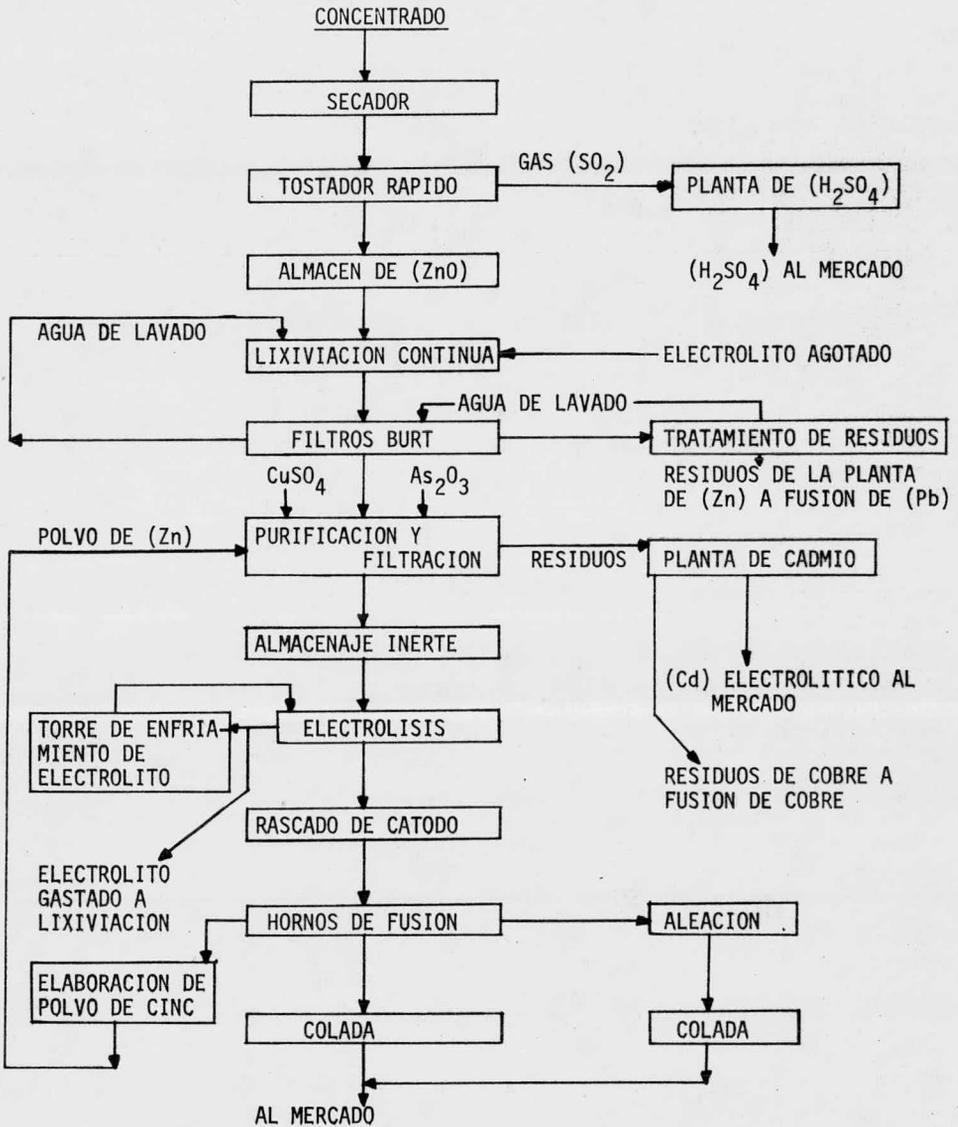


FIGURA 7. LIXIVIACION ACIDA DE CALCINADOS DE ZINC.

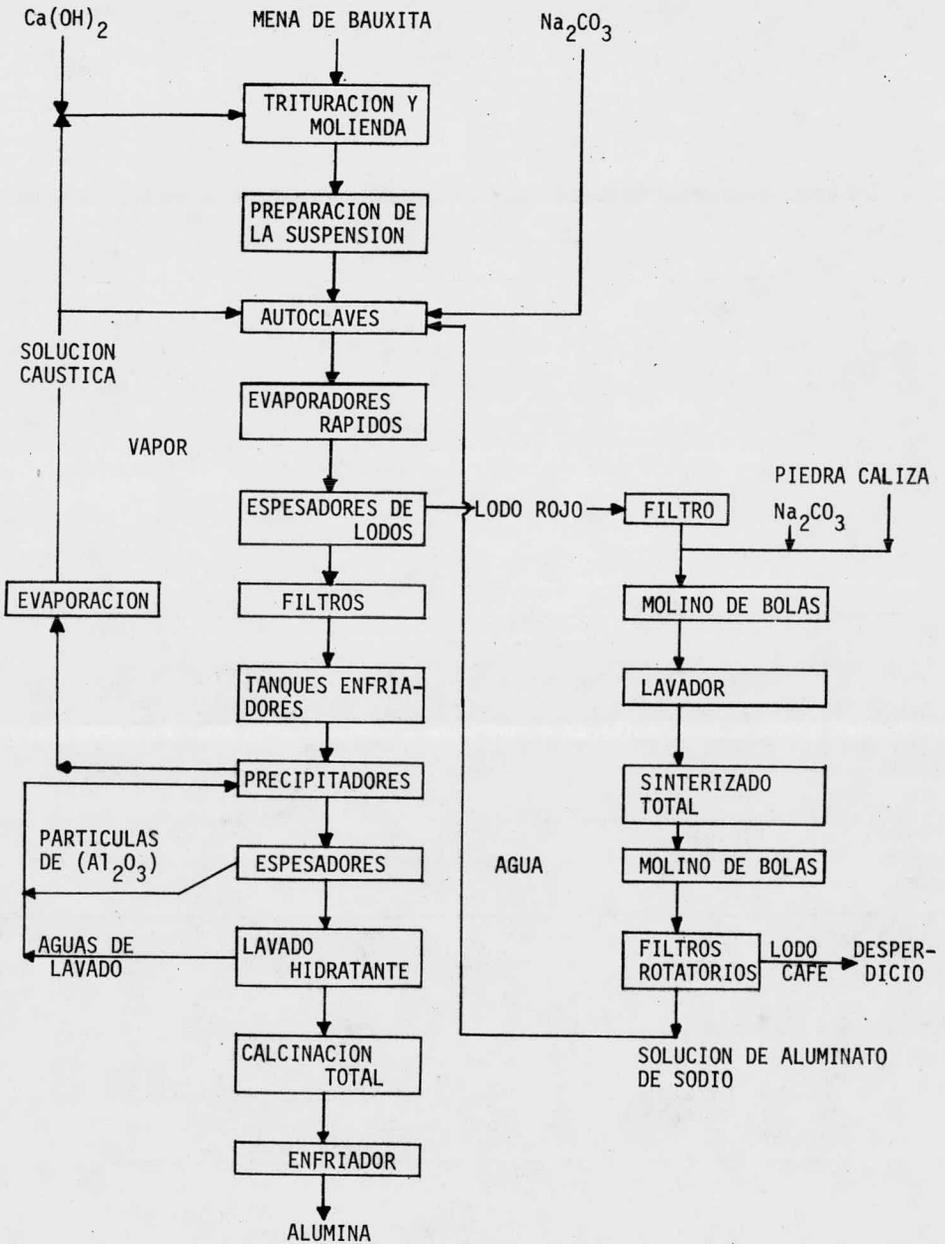


FIGURA 8. LIXIVIACION ALCALINA DE BAUXITA.

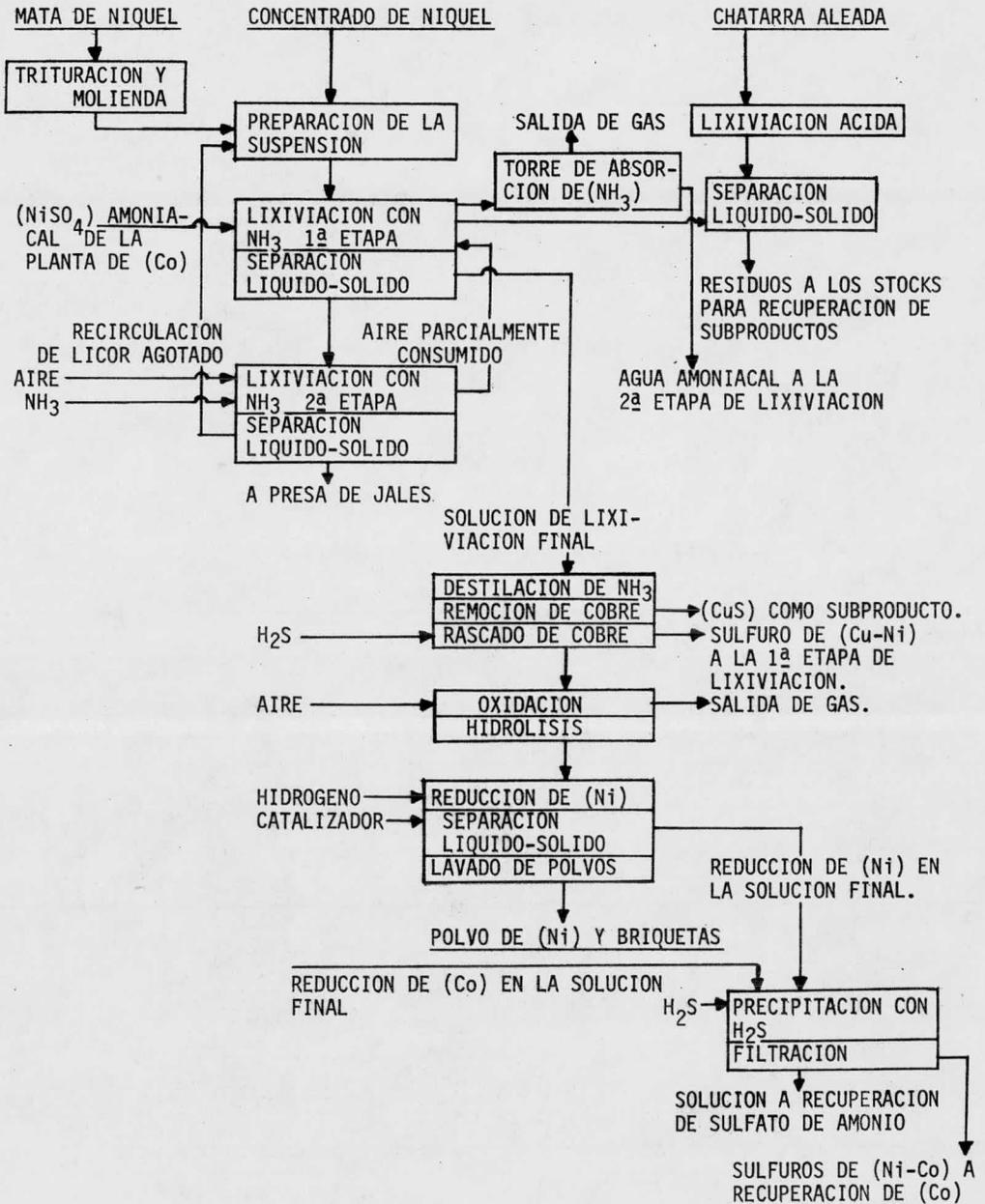


FIGURA 9. DIAGRAMA DE FLUJO SIMPLIFICADO DE UNA REFINERIA DE NIQUEL.
(SHERRITT GORDON MINES)

FUNDAMENTOS TERMODINAMICOS

Introducción.

La termodinámica explica los procesos de mineralización geológica, corrosión y disolución de minerales (procesos que son esenciales a la hidrometalurgia). Los parámetros más importantes que rigen estos procesos son: El potencial (energía libre), y el pH. Las relaciones entre éstos, se presentan en forma gráfica mediante los diagramas pH-potencial (diagramas de Pourbaix), en ellos se pueden visualizar las condiciones para oxidación y reducción completa, fases estables o inestables que pueden existir entre soluciones (sólidas, acuosas y gaseosas). En el diagrama pH-potencial se representan las condiciones de equilibrio entre la litósfera, hidrósfera y atmósfera, así mismo describe zonas de pasividad, corrosión y disolución de minerales. En resumen suministra información para conocer la secuencia de reacciones y fases que tienen influencia en los procesos hidrometalúrgicos.

A.- Hidrósfera-litósfera-atmósfera.

En la Fig.(10) se ilustran las relaciones entre la hidrósfera, litósfera y atmósfera. Las relaciones que en ellas ocurren pueden ser homogéneas o heterogéneas, dependiendo de si ocurren dentro de una fase o en la interfase de dos fases respectivamente. Las reacciones de tipo I (atmósfera-hidrósfera) y tipo II (hidrósfera-litósfera), son las de mayor importancia para la hidrometalurgia y se tratarán con más detalle.

La hidrósfera se refiere a la porción líquida de la tierra, la litósfera es la corteza terrestre, y la atmósfera es la envoltura gaseosa que rodea a la tierra.

La fisicoquímica de la mineralización es una guía útil para el metalurgista, ya que le proporciona un inventario de reacciones importantes en la operación de sistemas hidrometalúrgicos, haciendo notar que es necesario tomar en cuenta factores cinéticos, y que en muchos casos estos son los de terminantes de que una reacción se lleve o no a cabo, o en su defecto que el tiempo empleado para realizarse dicha reacción, sea lo suficientemente corto para tener importancia comercial.

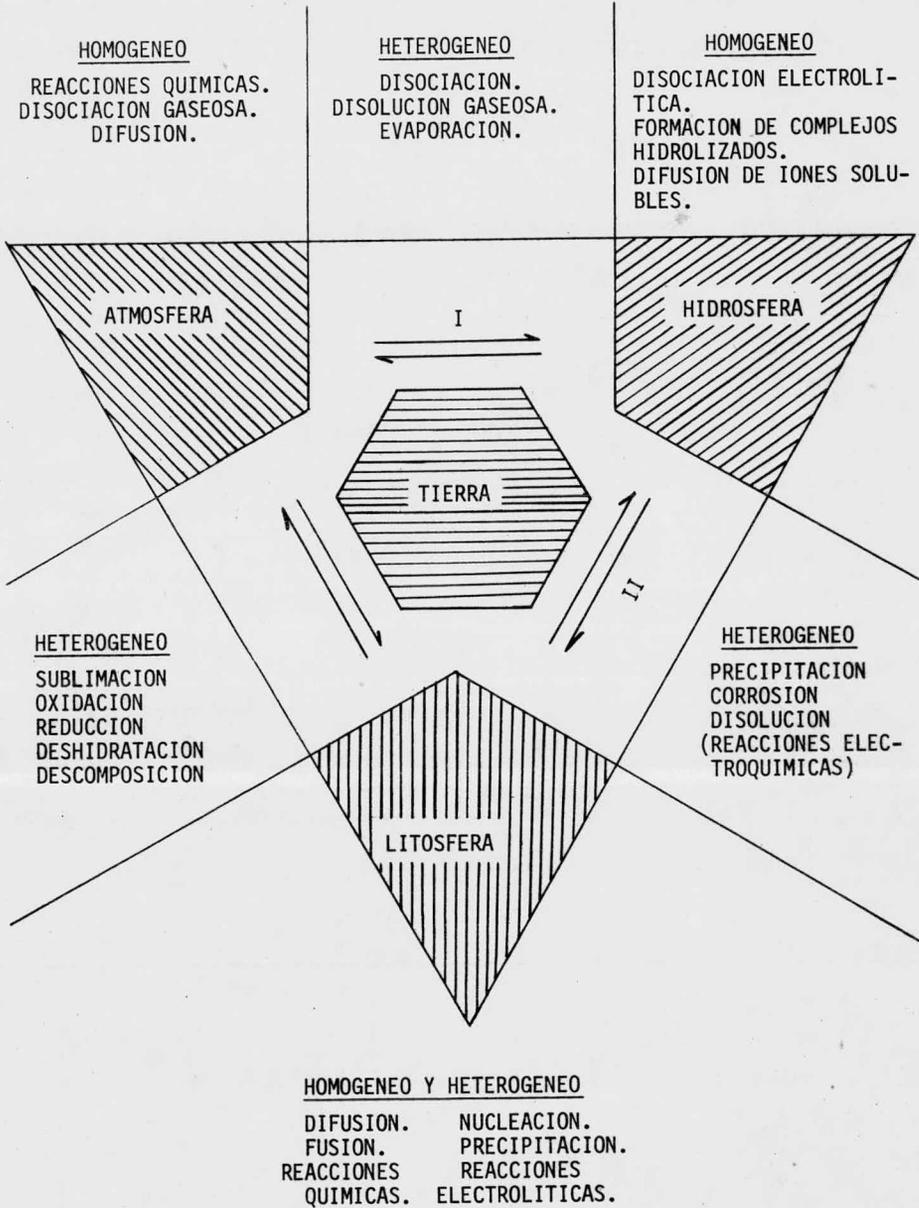


FIGURA 10. RELACIONES.ENTRE HIDROSFERA, LITOSFERA Y ATMOSFERA.

En la tabla (1) se enlistan los elementos mas importantes de la litósfera e hidrósfera (Wells, 1962). Como se puede observar, los metales básicos (para el hombre) se encuentran en tan pequeñas cantidades que pueden considerarse como trazas, pero gracias a los procesos de mineralización se encuentran concentrados formando vetas y filones.

TABLA - 1
COMPOSICIÓN DE LA LITOSFERA E HIDROSFERA

LITOSFERA			HIDROSFERA	
ELEMENTO	% PESO	% VOLUMEN	ELEMENTO	% PESO
O	46.59	91.77	O	85.89
Si	27.72	0.80	H	10.80
Al	8.13	0.76	Cl	1.93
Fe	5.01	0.68	Na	1.07
Mg	2.09	0.56	Mg	0.13
Ca	3.63	1.48	S	0.09
Na	2.85	1.60	Ca	0.04
K	2.60	2.14	K	0.04
Ti	0.63	0.22		

OTROS < 0.01 %

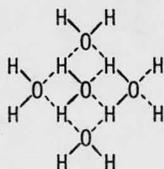
Como se puede observar en la tabla (1), los elementos metálicos mas abundantes son el aluminio y el hierro, y elementos como el sodio, potasio, magnesio y calcio son integrantes prominentes de litósfera e hidrósfera.

I.- AGUA (hidrósfera).

(a) Estructura. El agua es una substancia única en varios aspectos. Es líquida a temperaturas ordinarias mientras que otros compuestos formados por elementos cercanos al hidrógeno y oxígeno en la tabla periódica (v.g. CH_4 , NH_3 , HF , PH_3 , H_2S , HCl , etc.) son gases. Esto se debe a que la molécula del agua (H_2O) esta formada por la unión de dos átomos de hidrógeno (positivos) con un átomo de oxígeno (negativo) con un alineamiento aproximadamente tetrahedral, dan por resultado una molécula altamente polar (esto es, existe una atracción muy grande entre éstas, a consecuencia de su momento dipolo).

Cada molécula se rodea de cuatro vecinas (4.4 en el agua líquida) lo cual da por resultado una densidad relativamente baja (1.0 g/cm^3). Las uniones entre las moléculas de agua se hacen formando puentes de hidrógeno, según se ilustra en la Fig.(11).

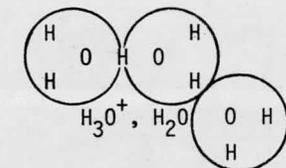
Esta estructura facilita el transporte rápido de protones (H^+ ó H_3O^+) y radicales oxidrilo (OH^-), requiriéndose para ésto, solo un pequeño movimiento (como se muestra en la Fig.11). Los protones tienen aproximadamente cinco veces la movilidad de un catión hidratado en solución.



UNION DE MOLECULAS DE AGUA POR PUNTES DE HIDROGENO.

ESTRUCTURA SIMILAR A LA DEL HIELO (TETRAHEDRAL). PARA EL AGUA LIQUIDA SON APROXIMADAMENTE 4.4 LAS MOLECULAS VECINAS.

TRANSFERENCIA DE PROTON



SE REQUIERE UN PEQUEÑO DESPLAZAMIENTO DEL PROTON.

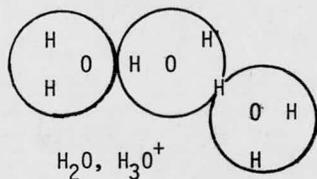
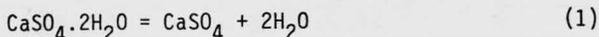


FIGURA 11. ESTRUCTURA DEL AGUA.

(b) Asociación con minerales. El agua se encuentra constituyendo la litósfera, unida químicamente con ciertos minerales. Se halla principalmente en dos formas: Como agua de cristalización (agua atrapada en la estructura del mineral) como es el caso del yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y el ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) o como radical oxidrilo en el retículo cristalino, que es el caso de la gibsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$).

El agua de cristalización puede removerse calentando el mineral

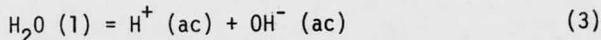


para obtener el mineral en su forma anhidra. En el caso del ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) la deshidratación puede llegar a la formación de un óxido, dependiendo de las condiciones en que se efectúe ésta.



En el caso de que el agua esté retenida como radical oxidrilo, la remoción de ésta requiere temperaturas mucho más altas.

(c) Reacciones que se efectúan dentro de la hidrósfera. Son de tipo homogéneo y un ejemplo de éstas, es la disociación electrolítica del agua



La constante de equilibrio (K) es la cte. de Ostwald. Y en este caso, $K = 10^{-14}$ a temperatura ambiente, y es igual al producto de las actividades de sus iones

$$K = (a_{\text{H}^+}) (a_{\text{OH}^-}) \quad (4)$$

La actividad del agua se toma como la unidad. En una solución ideal la actividad es proporcional a la fracción mol (X) en solución y está relacionada al potencial químico (u), por la ecuación

$$u = u^0 + RT \ln X \quad (5)$$

donde (u^0) es el potencial químico en el estado estándar. En soluciones no ideales la fracción mol y la actividad no son idénticas, requiriéndose un factor de corrección de la fracción mol por el coeficiente (γ), ó

$$u = u^0 + RT \ln \gamma X = u^0 + RT \ln a \quad (6)$$

Para soluciones diluidas la fracción mol puede sustituirse por la concentración. Normalmente el estado estándar se toma como actividad uno. La cte. (K) se relaciona a la energía libre de Gibbs, entalpía y entropía por la ecuación

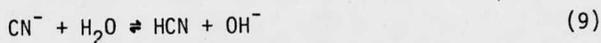
$$-RT \ln K = \Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (7)$$

donde ΔG^0 , ΔH^0 y ΔS^0 son la energía libre, entalpía y entropía molar estándar de reacción respectivamente. Aun cuando ΔH^0 y ΔS^0 son funciones de la temperatura, para pequeños cambios de ésta, asumiremos que son ctes. de tal manera que ΔG^0 puede calcularse por la Ec.(7) para una temperatura intermedia T (0 Kelvin). La energía libre molar es la suma de los potenciales químicos de los productos, menos la suma de los potenciales químicos de los reactivos. Por ejemplo para la Ec.(7)

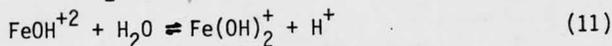
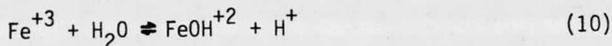
$$\Delta G^0 = u_{H^+}^0 + u_{OH^-}^0 - u_{H_2O}^0 \quad (8)$$

El potencial químico estándar del H^+ se toma como cero y es la base para la escala de hidrógeno de la serie de fuerza electromotriz. Los potenciales químicos de los elementos en el estado puro son también cero. Para el $H_2O(l)$ y $OH^-(ac)$, $u_{H_2O}^0 = -56,690$ cal/mol y $u_{OH^-}^0 = -37,595$ cal/mol, por lo cual $\Delta G^0 = +19,095$ cal/mol.

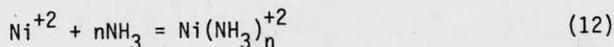
Otro tipo de reacción que puede ocurrir dentro de la hidrosfera es la hidrólisis. Por ejemplo el ión cianuro que reacciona con el agua para formar ácido cianhídrico sin disociar, según la reacción



Los iones férricos se hidrolisan, formando productos de hidrólisis solubles según las reacciones



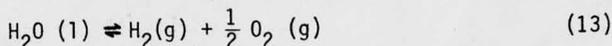
Un tercer tipo de reacción homogénea en solución acuosa, es la formación de complejos, por ejemplo las aminas de cobre, cobalto y níquel. Para el níquel



donde (n) toma valores entre uno y seis. Para cobre $n = 1 \rightarrow 4$, y en cada caso depende de la razón (NH_3 /ión metálico) en solución.

2.- Reacciones, hidrosfera-atmósfera.

Estas reacciones son de gran importancia debido a que algunas veces en su equilibrio, se establece el potencial oxidante o reductor de la fase acuosa. Como ejemplo esta la disociación del agua en sus componentes gaseosos H_2 y O_2 como se indica en la siguiente reacción

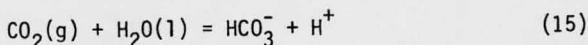


La cte. de acción de masas para la Ec.(13) es

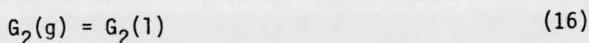
$$K = P_{H_2} P_{O_2}^{1/2} \quad (14)$$

donde P_{H_2} y P_{O_2} son las presiones parciales del H_2 y O_2 respectivamente. Los potenciales químicos del H_2 y O_2 son cero, y por lo tanto $\Delta G = U_{H_2O} = 56,690 \text{ cal/mol}$. De la Ec.(7), se obtuvo que $K = 4.37 \times 10^{-42}$. Por lo tanto, el agua en equilibrio con oxígeno a una presión parcial de 1 Atm. tendrá en equilibrio una $P_{H_2} = 4.37 \times 10^{-42} \text{ Atm}$. Y análogamente, agua en equilibrio con hidrógeno a una $P_{H_2} = 1 \text{ Atm}$. tendrá asociada una $P_{O_2} = (1.91 \times 10^{-83}) \text{ Atm}$.

El equilibrio entre gases y el agua representa un aspecto importante de la hidrometalurgia, ya que la solubilidad de los gases determina algunas veces las características termodinámicas y cinéticas del sistema. Los gases se disuelven en dos formas. La primera es reaccionando con la fase acuosa Ej. el CO_2 reacciona con el agua dentro de cierto rango de pH.



Los gases que se disuelven en el agua reaccionando con ésta, presentan una solubilidad mayor que aquellos que no lo hacen, Ej. de estos últimos es el caso del O_2 , H_2 , N_2 etc. los cuales se disuelven sin combinarse químicamente con el solvente y permanecen como especies diatómicas en solución, de acuerdo con la siguiente reacción.



La constante de equilibrio para la Ec.(16) es la constante de Henry (K_h) y esta dada por.

$$K_h = \frac{(G_2)}{P_{G_2}} \quad (17)$$

En la Fig.(12) se ilustra la solubilidad de oxígeno e hidrógeno en agua a varias temperaturas (Pray, 1952). La solubilidad decae conforme aumenta la temperatura hasta aproximadamente el punto de ebullición normal del agua. Y a partir de ahí, la solubilidad se incrementa con el aumento de temperatura. Este incremento es importante para la lixiviación de minerales en autoclave. El proceso de disolución cambia de exotérmico a endotérmico conforme la temperatura se incrementa. A una temperatura dada la concentración de gas disuelto se incrementa linealmente de acuerdo con la ecuación de Henry, Ec.(17).

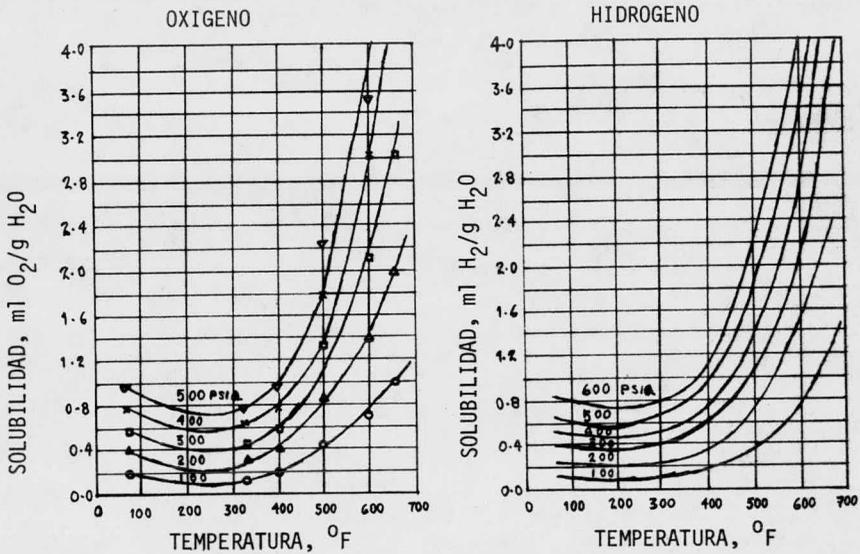
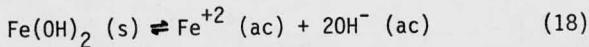


FIGURA. 12. SOLUBILIDAD DE OXIGENO E HIDROGENO EN AGUA PARA VARIAS TEMPERATURAS.

3.- Reacciones hidrósfera - litósfera.

Entre la hidrósfera y litósfera ocurren varias reacciones heterogeneas que son distintivas (reacciones, sólido - solución acuosa). Como por ejemplo, un incremento de las especies solubles a una solución saturada da por resultado la precipitación de compuestos sólidos. Lo cual se ilustra en la ecuación siguiente.



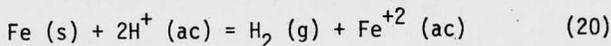
La constante de equilibrio se denomina (cte. del producto de solubilidad, K_{sp}), el K_{sp} para la Ec.(18) esta dada por.

$$K_{\text{sp}} = (a_{\text{Fe}^{+2}}) (a_{\text{OH}^{-}}^2) \quad (19)$$

La concentración de iones en solución esta limitada a su K_{sp} a la temperatura dada.

Un segundo tipo de reacción sólido-solución acuosa es la corrosión,

descrita por la siguiente reacción



Esta reacción se lleva a cabo tan fuertemente en la dirección indicada que en la litósfera nunca se encuentra el hierro elemental nativo.

Las reacciones de equilibrio en la interfase sólido-solución acuosa se caracterizan porque en éstas, puede o no ocurrir oxidación y reducción. Una reacción sin oxidación y reducción puede representarse por la ecuación



La energía libre estandar esta dada por

$$\Delta G^0 = bu_B^0 + mu_H^{+0} - (au_A + cu_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (22)$$

o en términos generales

$$\Delta G^0 = \sum v_i u_i^0 \quad (23)$$

y de acuerdo con la ecuación (7)

$$\ln K = - \frac{\sum v_i u_i^0}{RT} \quad (24)$$

Usando logaritmos base (10), la ecuación (24) se convierte en (a temperatura ambiente).

$$\log K = - \frac{\sum v_i u_i^0}{1364} = \log \frac{a_B^b a_{\text{H}^+}^m}{a_A^a a_{\text{H}_2\text{O}}^c} \quad (25)$$

Por definición, como se estableció previamente $u_{\text{H}^+}^0 = 0$ y $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$. La Ec.(25) puede escribirse en la siguiente forma

$$\log K = \frac{a_B^b}{a_A^a} - m \text{ pH} \quad (26)$$

Siempre y cuando no halla transferencia de electrones, la Ec.(26) es la forma mas útil para evaluar la termodinámica de la reacción.

Si ΔG es el cambio de energía libre para una reacción

$$\Delta G = \sum v_i u_i \quad (27)$$

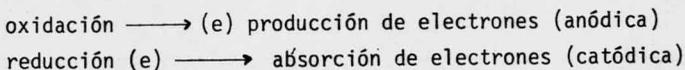
Donde u_i esta definido por la Ec.(6). En el equilibrio

$$\sum v_i u_i = 0 \quad (28)$$

A concentraciones diferentes a las de equilibrio, de las Ecs.(6) y (27) se obtiene.

$$\Delta G = \sum v_i u_i + RT \sum v_i \ln a_i \quad (29)$$

Si existen pares de óxido reducción en la reacción, hay transferencia de electrones. Las reacciones electroquímicas (aquellas en las que hay flujo de electrones del ánodo al cátodo) se representan por medio de reacciones de media celda.



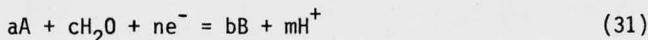
La energía libre esta relacionada al potencial de media celda por las siguientes reacciones

$$\Delta G^0 = -nFE_0^0 ; \Delta G = -nFE_0 \quad (30)$$

donde (n) es el número de electrones transferidos en la reacción, F es la constante de Faraday (23,060 cal/mol) y E_0^0 y E_0 son el potencial estandar de media celda y el potencial de reacción de media celda respectivamente. En la tabla (2) se enlistan los potenciales de media celda para varias reacciones de electrodo.

B.- Diagramas de Pourbaix.

Todas las reacciones que presentan equilibrio de soluciones acuosas se pueden expresar en la siguiente forma.



Si $n=0$, la reacción es una reacción química como la indicada en la Ec.(21) sin oxidación y reducción. Para $n \neq 0$, A representa los reactivos en el estado oxidado y B en el estado reducido. Combinando las Ecs.(29) y (30) da la ecuación de Nernst.

$$E_0 = -\frac{\sum v_i u_i^0}{nF} - \frac{RT}{nF} \sum v_i \ln a_i \quad (32)$$

donde $\sum v_i u_i^0 = \Delta G^0$, y u_i^0 , v_i y a_i se refiere al potencial químico, coeficiente estequiométrico y actividad del "iesimo" componente. A temperatura ambiente la Ec.(32) aplicada a la Ec.(31) se convierte en.

$$E_0 = E_0^0 + \frac{m}{n} 0.0591 \text{ pH} - \frac{0.0591}{n} \log \frac{a_B^b}{a_A^a} \quad (33)$$

TABLA II
POTENCIALES DE ELECTRODO

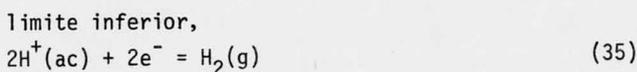
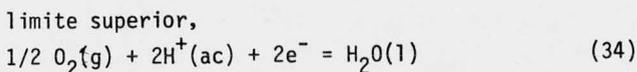
<u>Reacción</u>	<u>Potencial en volts</u>
$Au^+ + e = Au$	1.68
$Mn^{+3} + e = Mn^{+2}$	1.51
$Pd^{+2} + 2e = Pd$	0.83
$Ag^+ + e = Ag$	0.7986
$Fe^{+3} + e = Fe^{+2}$	0.771
$Cu^{+2} + 2e = Cu$	0.340
Electrodo de calomel saturado de KCl,	
$Hg^{+2} + 2Cl^- = Hg_2Cl_2$	0.2415
$Cu^{+2} + e = Cu^+$	0.158
$Sn^{+4} + 2e = Sn^{+2}$	0.15
$2H^+ + 2e = H_2$	0.0
$Fe^{+3} + 3e = Fe$	-0.036
$Pb^{+2} + 2e = Pb$	-0.1263
$Sn^{+2} + 2e = Sn$	-0.1364
$Ni^{+2} + 2e = Ni$	-0.23
$Co^{+2} + 2e = Co$	-0.28
$Cd^{+2} + 2e = Cd$	-0.4026
$Fe^{+2} + 2e = Fe$	-0.409
$Cr^{+3} + e = Cr^{+2}$	-0.41
$U^{+4} + e = U^{+3}$	-0.61
$Cr^{+3} + 3e = Cr$	-0.740
$Zn^{+2} + 2e = Zn$	-0.7628
$Mn^{+2} + 2e = Mn$	-1.029

REFERENCIAS :

" Oxidation potentials,"
Wendell M. Latimer
2nd. Edition, Prentice Hall Inc.
New Jersey, 1952.

Si los voltajes están referidos a los potenciales de media celda de hidrógeno $E_o = E_h$. El diagrama de Pourbaix es una gráfica de E_h Vs pH para componentes sólidos, gaseosos y disueltos en equilibrio. Aparentemente de las Ecs.(31) y (33) si m y n están en el mismo lado de la ecuación, la razón m/n será negativa. Si $n = 0$, la Ec.(31) representa una línea vertical en el diagrama pH-potencial, en el cual el voltaje es independiente. Si $m = 0$, la reacción es independiente del pH.

Los límites de estabilidad del agua (superior e inferior) se representan por las siguientes ecuaciones:



Las ecuaciones de Nernst correspondientes son:

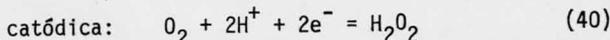
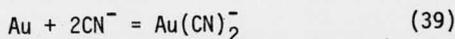
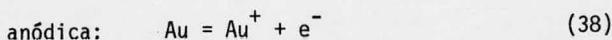
$$\text{limite superior,} \\ E_o = 1.228 - 0.0591 \text{ pH} + 0.0147 \log P_{O_2} \quad (36)$$

$$\text{limite inferior,} \\ E_o = - 0.0591 \text{ pH} - 0.0295 \log P_{H_2} \quad (37)$$

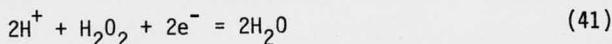
Los límites superior e inferior de estabilidad son dependientes de la presión, y rango de condiciones fuertemente oxidantes a fuertemente reductoras. Es también de interés el hecho de que grandes cambios de presión afectan el voltaje (o límites) ligeramente.

En la Fig.(13) se ilustra la región de estabilidad del agua (area sombreada) entre una presión de una atmósfera de oxígeno y una presión de una atmósfera de hidrógeno. Incrementando la presión hasta 10^3 Atm. los límites superior e inferior se mueven a la posición indicada en el diagrama. Por lo que es claro que los límites termodinámicos de estabilidad del agua son poco influenciados por la presión, aun cuando algunas veces la presión tiene una gran influencia en la cinética de los procesos. Virtualmente todas las interacciones de la litósfera - hidrósfera puede esperarse estén comprendidas dentro de la región sombreada. También se puede predecir que todos los procesos de disolución y corrosión caeran dentro de ésta. Las capas superficiales estables así como productos superficiales se pueden en muchos casos predecir.

También se pueden formar intermediarios inestables, en algunos casos como transiciones cinéticas. Las líneas punteadas de la Fig.(13) dividen a ésta, en áreas predominantes en las cuales el ión o molécula indicado está en mayor concentración. Las líneas seccionadas representan líneas de igual concentración. Por ejemplo la línea seccionada vertical dentro de la región de estabilidad del agua, representa concentraciones iguales de H^+ y OH^- . La línea seccionada de la parte superior derecha del diagrama, representa la condición $H_2O_2/H^+ = 1$. Claramente el peróxido de hidrógeno, ión peróxido y ión hidruro son inestables en condiciones normales. Esto es, se requerirían presiones de (O_2) superiores a 10^{30} Atm. para estabilizar el H_2O_2 a concentraciones tan bajas como 10^{-3} molar. A pesar de esto, el peróxido de hidrógeno se forma (algunas veces) como producto intermedio. En la disolución anódica del oro y la plata, en presencia de cianuro el H_2O_2 se forma como intermediario en la reducción catódica de oxígeno, de acuerdo con las siguientes reacciones (Boonstra, 1943 y Habashi, 1966)



La descomposición continua del H_2O_2 a H_2O ,



es tan lenta que esencialmente las concentraciones estequiométricas del H_2O_2 aparecen en solución.

1.- Reacciones, metal-solución.

En la Fig.(14) se ilustra la superposición de varias reacciones de electrodo metálico para varias actividades de los iones metálicos. Aparentemente de la Fig.(14) hay tres métodos para la reducción de un metal ionizado a metal. Por aplicación de un potencial externo más negativo que su potencial de media celda, el metal ionizado se reduce depositándose en la superficie del electrodo metálico, por electrólisis. Un segundo método resulta cuando un ión metálico en solución, M_1^{+z} , se pone en contacto con otro metal, M_2 , cuyo potencial es más negativo. Esto da por resultado que el metal M_1 se deposita en M_2 , esto se conoce como cementación.

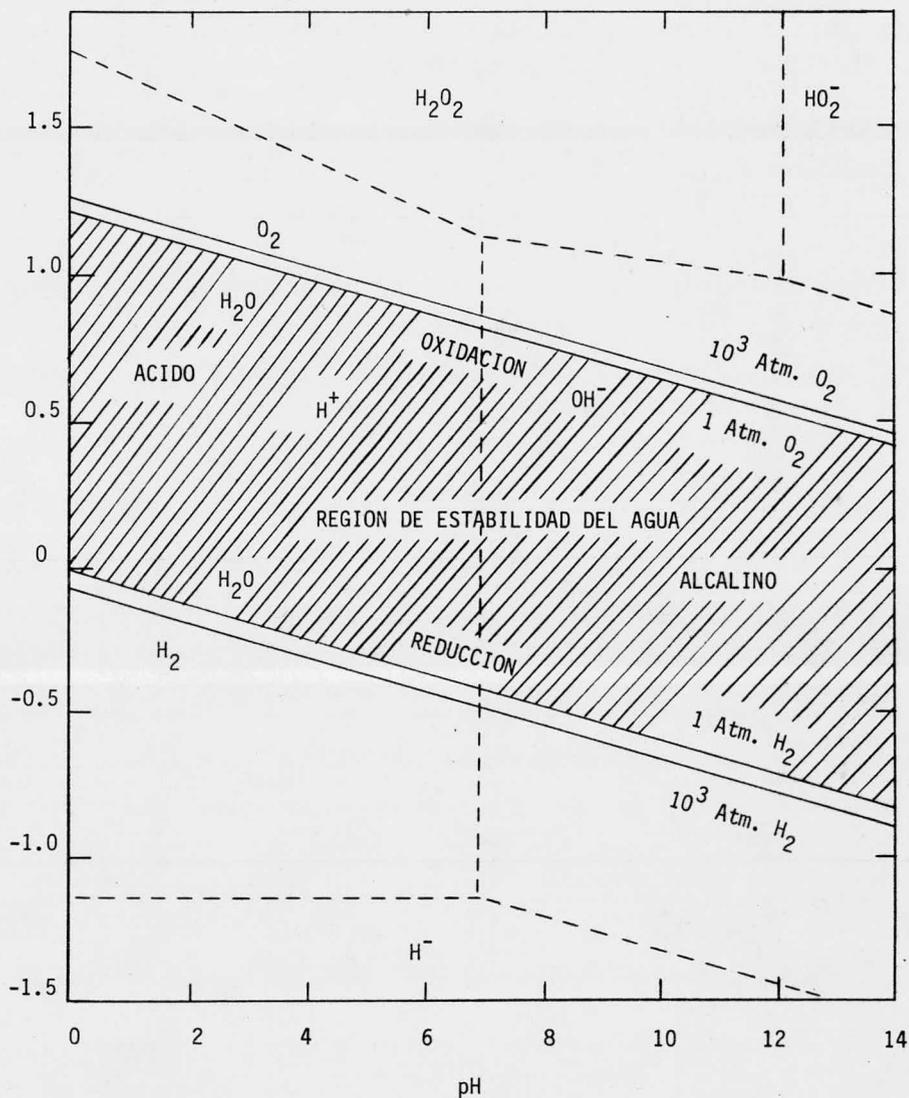
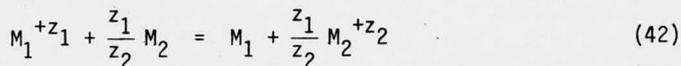


FIGURA 13. DIAGRAMA pH-POTENCIAL EN EL QUE SE DESCRIBE LA REGION DE ESTABILIDAD DEL AGUA.

En general, la reducción por contacto (cementación) se puede representar por la ecuación global

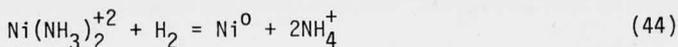


donde E_{O2} E_{O1} . Aparentemente de la Fig.(14) cada metal es potencialmente capaz de reducir a aquellos cuyos potenciales son mas positivos. Los sistemas de importancia comercial son el Cu^{+2}/Fe^0 , $Ag(CN)_2^-/Zn^0$, Cu^{+2}/Ni^0 y Cd^{+2}/Zn^0 .

Un tercer método de reducir metales en solución se obtiene usando el hidrógeno como reductor. como se indica en la Fig.(14) el hidrógeno es capaz de reducir metales cuyo potencial es mas positivo que el de éste, y la termodinámica se favorece a altos valores de pH. A altos valores de pH la dificultad surge de la formación de capas de óxidos e hidróxidos que pasivan la pieza. Tambien, la cinética es lenta a temperatura ambiente y baja presión de hidrógeno. Termodinamicamente el ión cuprico podría reducirse haciendo burbujear H_2 a traves de la solución a temperatura ambiente. La cinética es muy lenta en condiciones ambientes y la reducción por hidrógeno se debe llevar a cabo en autoclaves a presiones y temperaturas elevadas. La reacción general es



Deben de estar presentes en solución núcleos del metal, los cuales crecen conforme se deposita éste. Consecuentemente el voltaje disminuye conforme la actividad del ión metálico decrete, Similarmente el pH decrete debido a la generación de iones H^+ de acuerdo a la Ec.(43). La línea seccionada que se extiende desde el límite Cu^{+2}/Cu^0 , indica el camino seguido por el cobre en la reducción. Cuando su potencial alcanza la línea del límite inferior de estabilidad del agua, la reacción esta en equilibrio y la reducción termina. Esto presenta serios problemas en la reducción de Ni^{+2} y Co^{+2} según puede observarse en la Fig.(14). El equilibrio se alcanza rápidamente y no puede ocurrir una reducción extensiva. Esto puede llevarse a cabo acomplejando las aminas de cobalto y Niquel, lo cual da por resultado un par de reducción el cual puede proceder sin desviación de pH, según la reacción



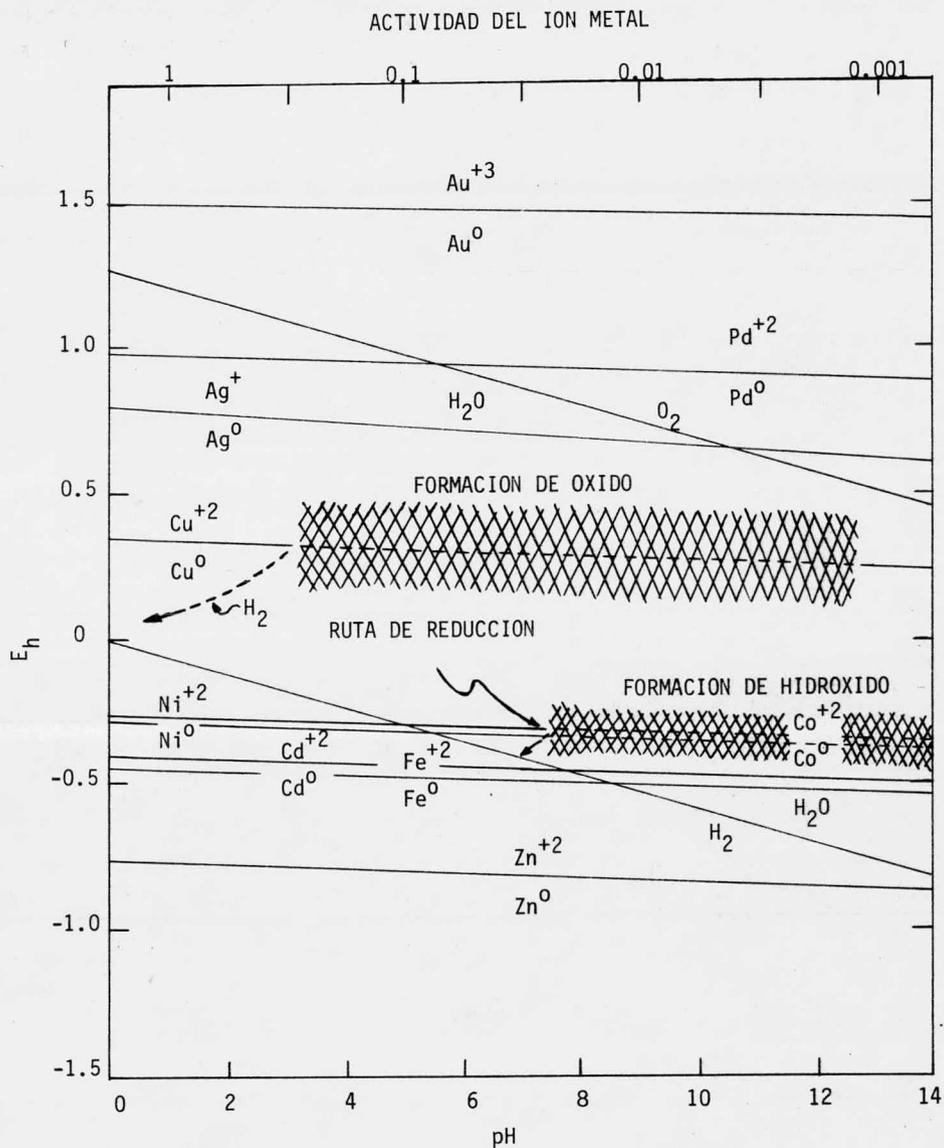


FIGURA 14. POTENCIALES DE ELECTRODO METALICOS PARA VARIAS ACTIVIDADES DE LOS IONES METALICOS, SUPERPUESTOS EN EL DIAGRAMA pH-POTENCIAL.

y ésta es la base para la producción comercial de cobalto y níquel (Forward y Halpern, 1956).

2.- Reacciones, óxido metálico-solución.

La habilidad para disolver un metal o sus óxidos, se puede representar graficamente de acuerdo a la definición de los límites usada. Para un equilibrio de iones metálicos disueltos o iones metálicos formando complejos, con sus óxidos, la concentración en solución se debe especificar. Pourbaix arbitrariamente estableció 10^{-6} como la máxima actividad para las especies disueltas en zonas de pasivación, o protección debida a la formación de capas superficiales. Si se desea disolver, por ejemplo en la extracción hidrometalúrgica de metales valor, 10^{-3} es un valor mas realista. Las regiones entre estos dos valores representarían condiciones que darían como resultado corrosión, por ejemplo, concentraciones a las cuales se produciría una excesiva corrosión metálica pero que sería insuficiente para una extracción efectiva por disolución. La Fig.(15) es un diagrama pH-potencial del sistema Cu-O-H₂O en el que se describen zonas de pasivación y disolución. Los valores del logaritmo de la actividad para las especies solubles están indicados en los límites.

3.- Reacciones, sulfuro metálico-solución.

La Fig.(16) es un diagrama de Pourbaix, de áreas predominantes del sistema S-O-H₂O para una actividad total de todas las especies sulfuradas de 10^{-1} ($\Sigma S = 10^{-1}$). Las únicas especies sulfuradas estables son el HSO₄⁻, SO₄⁻, H₂S, HS⁻ y el azufre elemental. La formación de capas de azufre elemental ocurre en soluciones ácidas según se indicó. En solución básica, durante la oxidación de los compuestos de azufre producidos, se forman especies intermediarias metaestables de azufre tales como el tiosulfato, ditionato y politionatos. En condiciones ácidas, durante durante la disolución de minerales sulfurados, algunas veces se forman capas de azufre elemental, pero intermediarios metaestables de éste, no han sido observados aun.

Las relaciones de estabilidad y la secuencia de formación de capas reaccionantes superficiales se pueden predecir por medio de un diagrama pH-potencial. Se usará el sistema Cu-O-S-H₂O para ilustrar ésto. La Fig.(17) corresponde a dicho sistema, para $\Sigma S = 10^{-1}$. Las regiones estables del Cu₂S y CuS indican que no se pueden formar capas de azufre adyacentes al Cu₂S debido a la siguiente reacción

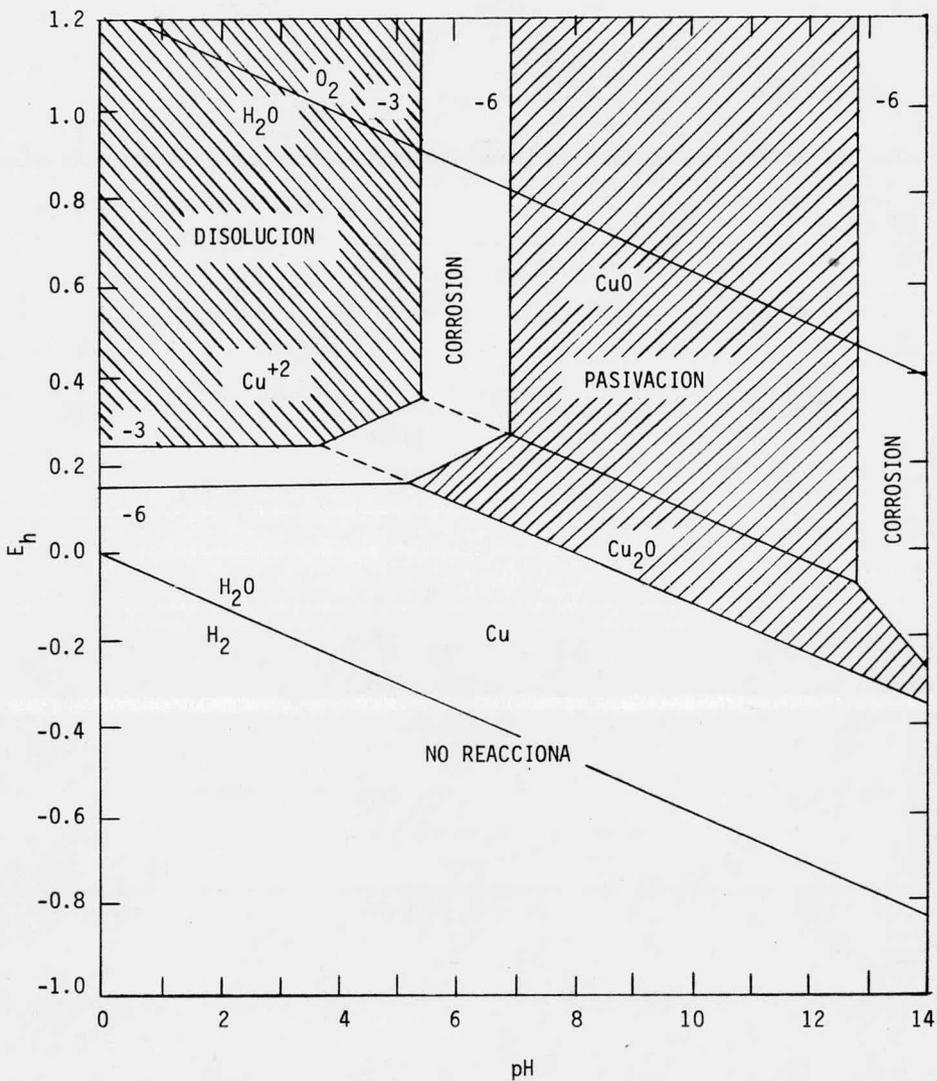


FIGURA 15. DIAGRAMA DE POURBAIX DEL SISTEMA $Cu-O-H_2O$ EN EL QUE SE DESCRIBEN REGIONES DE DISOLUCION Y PASIVACION.

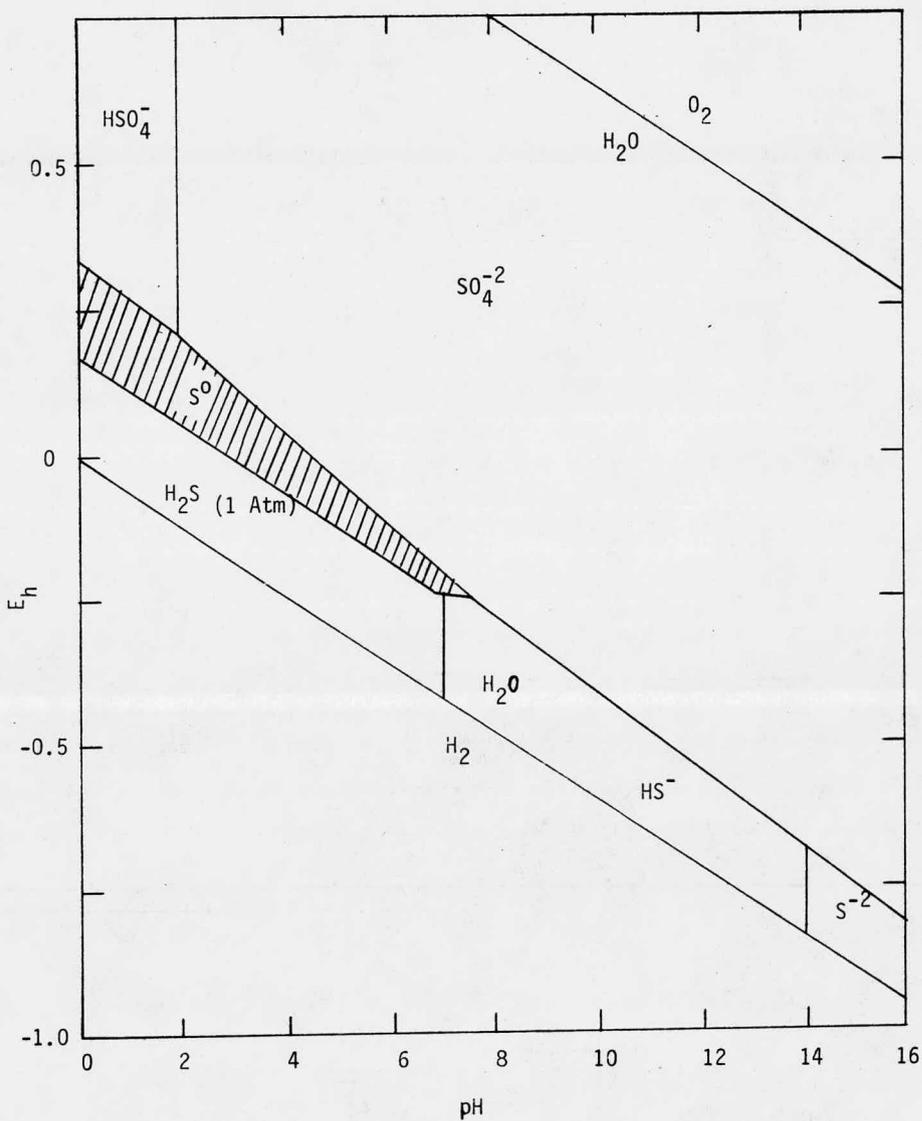
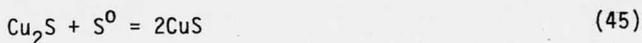
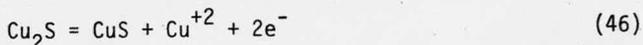


FIGURA 16. DIAGRAMA DE POURBAIX DEL SISTEMA S-O-H₂O A $\Sigma S = 10^{-1}$ EN EL QUE SE DESCRIBEN LAS ESPECIES ESTABLES DE AZUFRE FORMADAS.



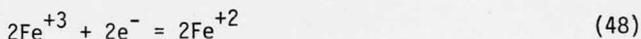
que se favorece termodinámicamente. La secuencia de capas superficiales formadas en la superficie del Cu_2S es $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CuS}/\text{S}$. Si el Cu_2S está en una solución acuosa de alto potencial de oxidación (E_h , alto) reaccionará, abatiendo (disminuyendo) el potencial debido al agotamiento de oxidante en la superficie, dando por resultado la creación de un sobrepotencial de polarización y la formación de CuS . La reacción anódica es



con la formación de capas superficiales de CuS en el sustrato de Cu_2S . Si el oxidante es oxígeno, la reducción catódica consumirá iones hidrógeno y oxígeno (O_2) en la superficie, de acuerdo con la reacción



Si el par catódico contiene iones férricos,



sin consumo de iones hidrógeno.

Si la cinética es lo suficientemente rápida, como se ha experimentado a alta concentración de oxidación y alta temperatura, puede ocurrir la suficiente polarización superficial para que se forme el CuS y S^0 . La formación de azufre ocurre por la reacción



resultando de esto la formación de capas superficiales de S^0 sobre el CuS . En la Fig.(18) se ilustra la formación de capas superficiales de CuS y S^0 . La reacción (49) ocurre en el límite (I) con la formación de una capa porosa de CuS que permite la difusión de iones Cu^{+2} hacia afuera y la conducción de electrones a la superficie del límite (II), en donde el oxidante (O_2 ó Fe^{+3}) se reduce de acuerdo a las ecuaciones (47) y (48). El potencial se estabiliza por la reacción en régimen permanente en el límite (I). Tan pronto como el Cu_2S a reaccionado, el potencial decrece y se forma una capa de S^0 no conductor. El oxidante ahora tiene que difundir a través de la capa de S^0 lo que da por resultado una marcada retardación de la cinética. La Ec.(49) representa la reacción en el límite (III), ahora, para un potencial mas negativo como se indica en la Fig.(17). Para cinéticas muy rápidas (altas temperaturas y la presencia de iones férricos) ambas etapas de la reacción pueden ocurrir con la formación simultanea de CuS y S^0 .

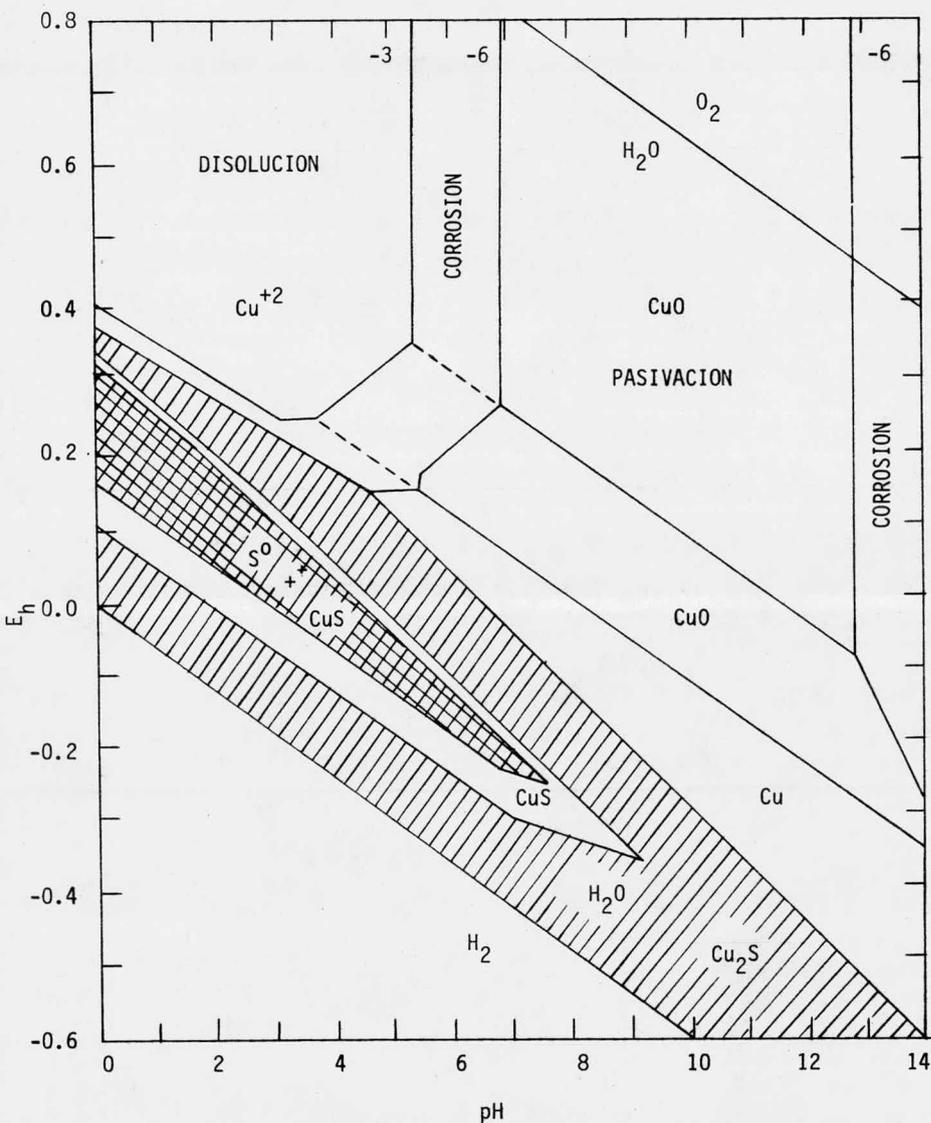


FIGURA 17. DIAGRAMA DE POURBAIX DEL SISTEMA Cu-O-S-H₂O EN EL QUE SE DESCRIBEN FASES ESTABLES DEL COBRE Y AZUFRE, A $a_{\text{S}}=10^{-1}$.

III.- RAPIDEZ DE LOS PROCESOS HIDROMETALURGICOS

A.- Introducción.

En general, el estudio de la rapidez de una reacción nos proporciona dos tipos de información. Desde un punto de vista práctico se pueden llevar a cabo estudios de un sistema reaccionante en particular, tratando de reproducir aproximadamente las condiciones que se encuentran en procesos operando comercialmente. Este tipo de información es excepcionalmente valioso desde el punto de vista de ingeniería y puede obtenerse en tres niveles: A escala de laboratorio, escala planta piloto, y en operación a gran escala. Un segundo objetivo de los estudios cinéticos, quizá mas fundamental que el anterior, es la correcta interpretación de la rapidez en término de los mecanismos. Si se dispone de suficiente información, el objetivo sería la comprobación de la habilidad del modelo para predecir el comportamiento del sistema bajo ciertas condiciones dadas, así mismo para entender mejor los conceptos fundamentales.

La mayoría de los sistemas hidrometalúrgicos y pirometalúrgicos son heterogéneos, y en consecuencia la etapa mas lenta de una serie de reacciones puede también ser heterogénea, esto es, involucrar interfases sólido-líquido, líquido-líquido o sólido-gas. En algunos casos, la etapa lenta en un sistema heterogéneo puede ser homogénea si la difusión a través de una de las fases es la que controla la reacción.

Los primeros experimentos efectuados para estudiar la rapidez de una reacción, fueron llevados a cabo por (Wenzel, 1777), en dichos experimentos se estudió la disolución de cobre y cinc en soluciones ácidas. Wilhelmy (1850), obtuvo ecuaciones para describir la rapidez de inversión de la sacarosa. El concepto de constante de la velocidad de reacción fue propuesto por Van't Hoff (1884) y Arrhenius (1889) algunos cuarenta años después del trabajo de Wilhelmy.

En su forma exponencial la ecuación de Arrhenius es:

$$k = A e^{-\Delta E/RT} \quad (50)$$

Aparentemente de la Ec.(50) el logaritmo de la rapidez específica (k) sería lineal con el recíproco de la temperatura. El término A es el factor de frecuencia y ΔE es la energía de activación.

La rapidez de una reacción se puede expresar mediante ecuaciones diferenciales simples. Y mediante la aplicación de diferentes técnicas matemáticas de análisis es posible interpolar o extrapolar los datos de la rapidez de

de reacción medidos, a una gran variedad de condiciones de temperatura, configuración geométrica y presiones o concentraciones; y de ésta forma poder resolver el problema de ingeniería.

B.- Métodos experimentales.

El método empleado en la medición de la rapidez de reacción depende en primera instancia de la naturaleza del sistema en cuestión. En sistemas gaseosos se dispone de una gran variedad de técnicas experimentales. Muy a menudo los cambios de volumen o presión resultantes de éstos, proveen un método fácil para seguir la reacción. La cromatografía de gases, espectrofotometría y espectrometría de masas se usan extensivamente en el análisis de gases. En sistemas heterogéneos formados por sólidos y gases, se puede registrar el cambio de peso del sólido. Este método es muy útil en el estudio de la cinética de oxidación de metales o sulfuros metálicos, la deshidratación de minerales, la calcinación de carbonatos o cualquier sistema en el cual el sólido cambia de peso. Las variaciones de peso pueden detectarse con una microbalanza, una balanza de torsión o por medio de una espiral de cuarzo.

Las técnicas experimentales aplicables a sistemas hidrometalúrgicos son más limitadas que en el caso de las reacciones gaseosas o gas-sólido; ya que la técnica requiere de la extracción periódica de líquido para analizarse -normalmente-. Los métodos en que se detecta el cambio de peso, aunque posibles, son difíciles debido a las corrientes térmicas y a efectos de ingravidez. Las alícuotas extraídas se pueden analizar en muchas formas: Conductimetría, polarografía, espectrometría etc. En algunos sistemas acuosos es posible analizar continuamente el medio, evitándose de ésta forma el muestreo periódico; sin embargo, el uso de grandes rangos de presión y temperatura hacen que el método continuo sea muy difícil de aplicar. La medición de la presión en un sistema reaccionante formado por un gas o por gases sobre un sistema acuoso con sólidos suspendidos, puede usarse para seguir la cinética de la reacción de un sistema cerrado, pudiéndose además instrumentar para mediciones continuas.

El éxito de la aplicación de un método experimental a un sistema dado, depende de un juicio adecuado y de la cuidadosa planeación de los experimentos y del control de los mismos. Esto es particularmente importante en lo que respecta a la geometría del sistema y que la forma de extraer periódicamente la muestra no afecte ni la concentración ni el balance de materiales.

El método seleccionado debe ser lo suficientemente rápido para seguir la reacción bajo la condición estudiada. En muchos sistemas es necesario medir más de un parámetro en el curso de la reacción si se forman varios productos.

C.- Procesos fundamentales.

1.- Reacciones homogéneas.

El término homogéneo implica que una reacción dada se lleva a cabo dentro de una fase de un sistema. Muy a menudo, una reacción aparentemente homogénea puede en realidad ser heterogénea puesto que las paredes del recipiente o alguna otra superficie sólida presente puede actuar como un catalizador. Unas de las primeras cosas que hay que determinar al estudiar reacciones supuestamente homogéneas, es si existen o no efectos externos sobre la rapidez de la reacción. En un sistema heterogéneo el paso o etapa lenta de una serie de reacciones, puede ocurrir en una de las fases y de hecho la reacción ser homogénea. Por ejemplo, la corrosión de un metal, la disolución de un mineral, o la precipitación con hidrógeno de un metal puede involucrar difusión en la solución. La difusión en la solución es la reacción homogénea más comúnmente encontrada en procesos hidrometalúrgicos. La difusión es de importancia primaria en sistemas en estado sólido; y está involucrada en muchos procesos tales como cambios de fase, oxidación de metales, nucleación etc. Muchos estudios se han llevado a cabo para estudiar la difusión de un metal en otro, o la autodifusión del metal.

Una reacción homogénea puede involucrar difusión en la fase o alguna reacción molecular dentro de ésta. La cinética de las reacciones homogéneas en sistemas gaseosos o líquidos pueden expresarse con modelos matemáticos simples. Las reacciones en fase gaseosa (la mayoría) no son controladas por difusión, pero presentan una etapa lenta asociada con las especies reaccionantes. En reacciones en solución, el proceso puede estar controlado por difusión o por la reacción entre dos o más de las especies reaccionantes.

Las reacciones en soluciones acuosas siguen una secuencia de pasos, uno o más de los cuales controla la rapidez de la reacción. Estos son: 1) difusión de los reactivos, el uno hacia el otro, 2) reacción química, 3) difusión de productos. Los coeficientes de temperatura pueden fácilmente separar las etapas (1) y (3) de la (2) puesto que la energía de activación para la difusión en solución,

es del orden de 5 kcal o menos. Las reacciones en solución en las cuales la etapa dos es operativa, pueden identificarse fácilmente por los datos de temperatura ya que las energías de activación involucradas son del orden de 10-25 kcal. En muchos casos la difusión puede eliminarse como etapa lenta, incrementando la agitación de la solución o por disminución de la temperatura. Una variación relativamente pequeña de la rapidez de la reacción con la temperatura en reacciones con difusión, puede dar como resultado que a temperaturas mayores la reacción este controlada por difusión. El cambio de pendiente en una gráfica de Arrhenius ($\log k$ Vs. $1/T$) en un valor pequeño conforme se incrementa la temperatura es consistente con un cambio en la etapa lenta, de la etapa (2) a la (1) ó (3).

Debe hacerse notar que en varios tipos de reacciones el paso o etapa 2 podría prevalecer en un sistema dado, debido al equilibrio interdependiente o reacciones en régimen permanente con reactivos, intermediarios o productos de reacción. En sistemas acuosos, los efectos del pH relacionados a la hidrólisis de sales de ácidos débiles o sales de bases débiles pueden ser importantes. Una evaluación completa de la cinética del sistema requiere el conocimiento de estas reacciones secundarias.

2.- Difusión en la solución.

Basicamente la difusión es un proceso que tiende a igualar la concentración dentro de una fase. El potencial impulsor es el gradiente de concentración dentro de ésta; y la concentración en un instante dado esta relacionada a la coordenada de difusión, al gradiente de concentración y a la influencia de la concentración y temperatura en el coeficiente de difusión. (Fick, 1855) descubrió que la difusión tiene un cierto paralelismo con la transferencia de calor de un cuerpo a otro. La primera ley de difusión de Fick es

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (51)$$

donde J es la cantidad de material difundiendo por unidad de tiempo a través de un plano perpendicular (de área unitaria) a la dirección del movimiento, c es la concentración, x es la coordenada de posición medida perpendicularmente al lugar de referencia, y D es el coeficiente de difusión. En unidades c.g.s. las dimensiones de D son (cm^2/seg). La cantidad J depende de las unidades en que se mida la concentración, ya sea mol/cm^3 , o $\text{moléculas}/\text{cm}^3$.

Alternativamente, la cantidad \underline{J} puede expresarse en la forma:

$$\underline{J} = \frac{1}{A} \frac{dn}{dt} \quad (52)$$

en la cual \underline{n} es la cantidad (moléculas o moles), \underline{t} es el tiempo y \underline{A} es el área del plano de referencia. Combinando las Ecs.(51) y (52) resulta la expresión general de la primera ley de Fick:

$$\frac{dn}{dt} = - DA \frac{\partial c}{\partial x} \quad (53)$$

El signo negativo indica una disminución de \underline{n} con el tiempo. La integración de la Ec.(53) bajo condiciones de régimen permanente (sin cambio de cantidad y concentración en un punto dado con el tiempo), $\underline{J} = \text{constante}$, da:

$$\frac{1}{A} \frac{dn}{dt} = \underline{J} = - D \frac{\Delta c}{\Delta x} \quad (54)$$

En la mayoría de los sistemas hidrometalúrgicos se comete un pequeño error al considerar el coeficiente de difusión como constante e independiente de la concentración. En sistemas en los cuales se presenta una disolución o precipitación de un sólido, la difusión a través de la zona adyacente a la interfase sólido-líquido puede ser el factor limitante del proceso. Con agitación constante, el espesor de esta zona permanece cte. y pronto se alcanza la condición de régimen permanente (régimen continuo) en el cual la cantidad de materia que entra a la zona está balanceada con la que sale, esto es, no hay acumulación ni vaciamiento en la zona.

En la Fig.(19) se representa el límite de difusión adyacente a la superficie sólida con la concentración (línea seccionada o segmentada) a través del límite variando linealmente de acuerdo a la Ec.(54). La concentración real esta indicada por la línea continua (sólida) la cual ilustra el error cometido al hacer la simplificación mencionada. Si \underline{x} se mide perpendicularmente y en dirección positiva a la superficie sólida, la Ec.(54) se vuelve:

$$\frac{c_b - c_s}{\Delta x} = - \frac{\underline{J}}{D} \quad (\text{difusión hacia la superficie}) \quad (55)$$

donde c_b = concentración global, y c_s = concentración en la superficie. También:

$$\frac{c_b - c_s}{\Delta x} = + \frac{\underline{J}}{D} \quad (\text{difusión de la superficie}) \quad (56)$$

Normalmente, se asume un valor promedio de $\underline{\Delta x}$ en condiciones de agitación constante.

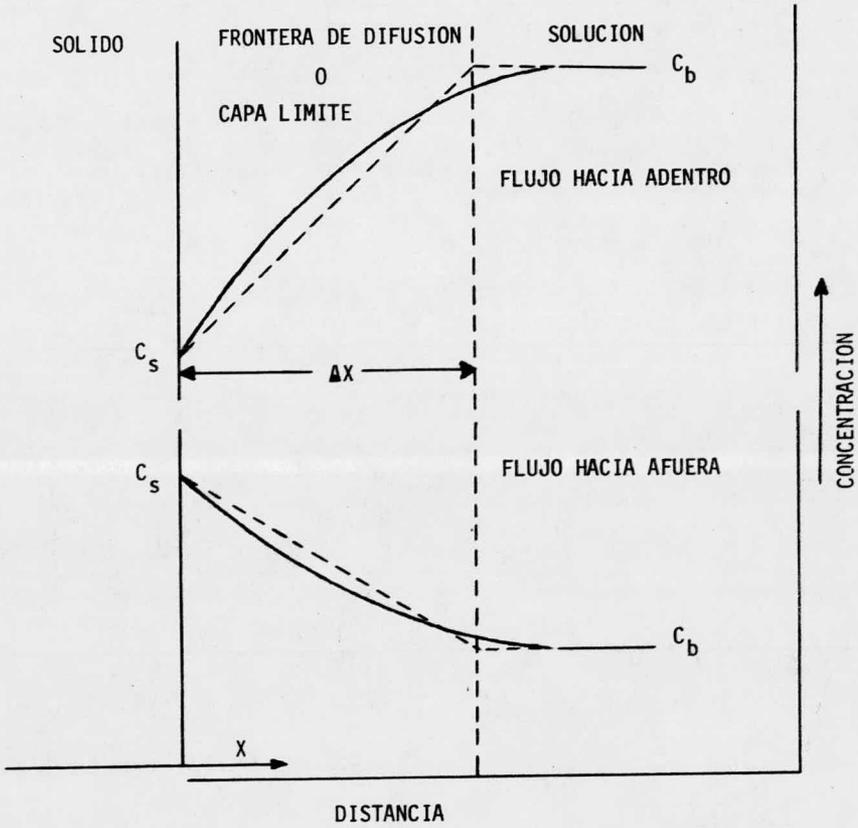


FIGURA 19. DIFUSION BAJO CONDICIONES DE REGIMEN CONTINUO EN LA FRONTERA DE LA INTERFASE SOLIDO-LIQUIDO.

Para un flujo constante, c_b debe mantenerse esencialmente Cte. si se usa una concentración y volumen de solución relativamente grande, de tal forma que la disminución de la concentración debido a la formación de los productos de reacción, sea despreciable.

A menudo es posible eliminar la agitación como variable en un estudio cinético si ésta es lo suficientemente grande. En la Fig.(20) se muestra la variación de la rapidez de reacción con la velocidad de agitación, durante la disolución de sólidos. Se podría enfatizar sin embargo, que la eliminación de la agitación como variable, no nos garantiza que la difusión como etapa controlante del proceso, haya sido eliminada. A medida que la agitación se incrementa, $\Delta x \rightarrow \Delta x_{\min}$, donde Δx_{\min} es el espesor mínimo de la capa límite estacionaria de la solución adyacente a la superficie sólida. La difusión a través de ésta película, (que no es fuertemente influenciada por la agitación) puede aun ser la etapa controlante de la velocidad de reacción. Bajo éstas condiciones, solo la energía de activación determinará si la difusión a través de la capa límite o la reacción en la interfase, controlan el proceso. Wagner (1910) y Lebrun (1913) estudiaron la cinética de crecimiento de un cristal, incrementando la agitación hasta que no observaron ningún aumento en la rapidez. Concluyeron que el espesor mínimo de la capa límite estaba entre 0.002 cm y 0.012 cm. Los valores calculados por medio de las ecuaciones básicas de difusión, usando la ecuación de Stokes-Einstein (Korten y Bockris, 1951) sugieren que el espesor de la capa límite de difusión en soluciones no agitadas es aproximadamente 0.05 cm, disminuyendo hasta aproximadamente 0.001 cm, bajo condiciones de agitación violenta.

Usando un valor de 10^{-3} cm, como espesor de la capa límite, Halpern (1957) demostró que la rapidez máxima obtenible en una reacción controlada por difusión, en la interfase sólido-solución, es aproximadamente 10^{-1} mol/cm²-hr cuando la concentración global de la solución es 1 molar. Similarmente, a temperaturas y presiones medianas, ésta rapidez disminuiría por un factor de 10^2 y 10^3 para el caso de gases disueltos en soluciones acuosas, debido a las limitaciones de solubilidad de éstos.

El valor de D varía ligeramente para un gran número de líquidos (Jost, 1952). En soluciones acuosas D tiene valores que van desde 0.3×10^{-5} hasta 3.5×10^{-5} cm²/seg (aproximadamente) a temperatura ambiente. En sales fundidas, D varía desde 2×10^{-5} hasta 5×10^{-5} cm²/seg. Y en metales fundidos, de 0.2×10^{-5} hasta 1×10^{-5} cm²/seg. El valor de D cambia grandemente para moléculas complejas,

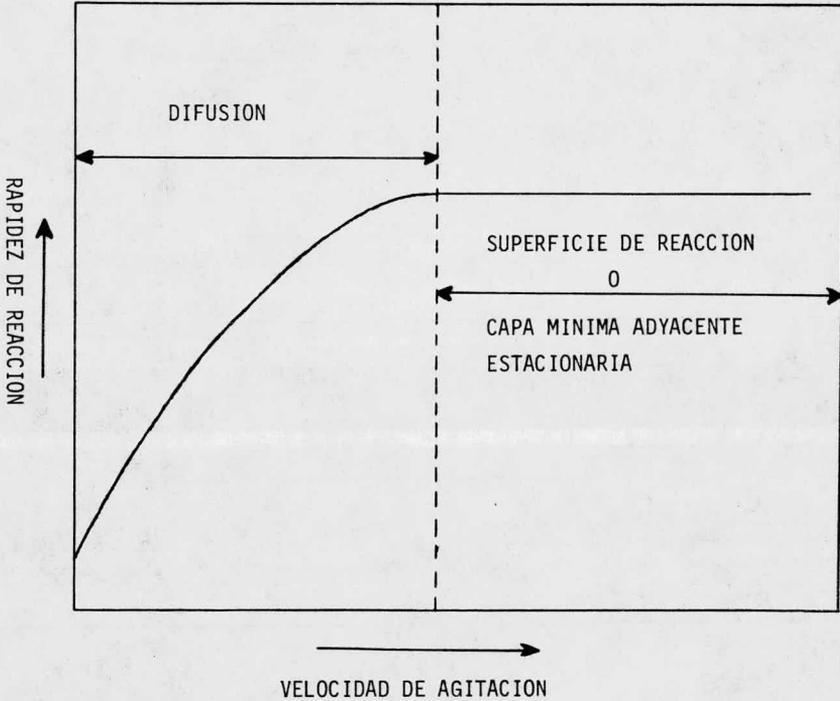


FIGURA 20. RELACION DE LA RAPIDEZ DE LA REACCION EN FUNCION DE LA VELOCIDAD DE AGITACION. ILUSTRANDO LA ELIMINACION DE LA AGITACION COMO VARIABLE DEL PROCESO CUANDO LA VELOCIDAD DE AGITACION ES MUY GRANDE.

decreciendo por un factor de 10 a 10^2 para grandes polímeros en agua.

3.- Orden de reacción.

Guldeberg y Waage (1867) usaron el concepto de velocidad de reacción en su desarrollo de la ley de acción de masas. De acuerdo con ella una reacción química puede representarse por la ecuación:



donde k_f y k_b son las constantes de velocidad de reacción de izquierda a derecha y de derecha a izquierda respectivamente. La rapidez en cada uno de los casos se puede representar así:

$$r_f = (A)^a (B)^b k_f \quad \text{y} \quad r_b = (C)^c (D)^d k_b \quad (58)$$

y en condiciones de equilibrio $r_f = r_b$ dando por resultado la ecuación:

$$\frac{k_f}{k_b} = \frac{(C)^c (D)^d}{(A)^a (B)^b} = K \quad (59)$$

donde K es la constante de equilibrio de la Ec.(57). Considerando solamente la reacción de izquierda a derecha, el orden de la reacción es la suma de los exponentes ($a + b$). Aparentemente, y en consecuencia cualquier rapidez de reacción involucra un producto de concentraciones elevadas a alguna potencia de acuerdo con la ecuación:

$$\frac{dc}{dt} = \pm k \prod_i c_i^{v_i} \quad (60)$$

donde c es la concentración de las especies que cambian como resultado de la reacción y las (c_i) y las (v_i) son las concentraciones y exponentes respectivamente de las (i) especies. El signo positivo en la Ec.(60) implica que la rapidez esta siendo seguida en términos de un producto el cual se esta incrementando en concentración con el tiempo, y el signo negativo implica un agotamiento de uno de los reactivos con el tiempo. El orden de la reacción es:

$$v = v_1 + v_2 + \dots + v_n = \sum_i v_i \quad (61)$$

Es muy improbable que (v) sea mayor que tres y aún las reacciones de tercer orden son raras.

En consecuencia, la reacción química resultante con una estequiometría compleja debe de involucrar una serie de reacciones mas simples, en las cuales usualmente una es la que controla la rapidez. Existen sin embargo ejemplos de reacciones paralelas y consecutivas en la cual mas de una rapidez está involucrada en la cinética observada (Frost y Pearson, 1953).

Molecularidad es un término que algunas veces se aplica a las ecuaciones cinéticas y se refiere al número real de moléculas involucradas en la reacción. Por otra parte, el orden de una reacción es una cantidad empírica que puede ser incluso fraccionaria. Ordenes de reacción altos y fraccionarios pueden resultar de la asociación de régimen continuo o equilibrio de reacciones las cuales controlan las concentraciones de los reactivos. En sistemas heterogéneos, una variación sistemática en el área de la superficie del sólido puede dar por resultado pseudo-cinéticas de segundo-tercer orden. El orden con respecto a cualquier reactivo puede estar dado separadamente; por ejemplo, una reacción de tercer orden que involucre dos moléculas de A y una de B puede referirse a ésta, como de segundo orden con respecto a A y de 1^{er} orden en cuanto a B.

Las ecuaciones cinéticas (Ecs. diferenciales simples) pueden facilmente integrarse y ordenarse en forma conveniente para el análisis directo de los datos de rapidez arrojados por la experimentación. Considerando una reacción de orden n con respecto al reactivo C la forma general de la ecuación diferencial de la cinética es:

$$\frac{d(C)}{dt} = -k(C)^n \quad (62)$$

El orden con respecto a C únicamente, será considerado. Aunque los otros reactivos puedan contribuir; estos pueden mantenerse esencialmente ctes. por medio del uso de grandes volúmenes de éstos, como resultado de lo anterior las concentraciones de estos reactivos pueden incluirse en la cte. empírica (k). En la Ec.(62) si $n=1$ se denomina de 1^{er} orden y al integrarla se obtiene:

$$\ln \frac{(C_0)}{(C)} = k t \quad (63)$$

donde (C_0) es la concentración inicial cuando $t=0$. Cuando $(v \neq 1)$, la Ec.(62) en su forma integrada puede escribirse asi:

$$\ln \frac{(C_0)}{(C)} = \frac{1}{(v-1)} \ln (1+(v-1)C_0^{v-1} kt) \quad (64)$$

4.- Reacciones de primer orden.

Una reacción unimolecular es de primer orden respecto al reactivo e implica descomposición de la molécula. Desde un punto de vista teórico, es difícil de explicar como una molécula simple adquiere la energía suficiente para reaccionar. Este problema ha sido tratado por medio de la teoría de colisiones (Lindemann, 1922) y por la teoría de velocidades de reacción absolutas (Glasstone, 1941).

En soluciones hay una probabilidad mayor de procesos pseudounimoleculares debido a reacciones entre una molécula y el solvente o con alguna otra especie cuya concentración varía muy ligeramente durante el curso de la reacción. En sistemas heterogéneos la colisión de una molécula de reactivo y la superficie sólida puede parecer como reacción unimolecular ya que la concentración de su superficie efectiva puede mantenerse esencialmente cte.

La forma logarítmica típica de una reacción de primer orden integrada es la Ec.(63) para variaciones de (C) con t . Si x representa la cantidad que reaccionó en el tiempo t , y a es la cantidad original, La Ec.(62) se convierte para $n=1$ en:

$$\frac{dx}{dt} = (a-x)k \quad (65)$$

En su forma integrada la Ec.(65) es:

$$\ln \frac{a}{a-x} = kt \quad (66)$$

para las condiciones límite $x=0$ cuando $t=0$.

5.- Reacciones de segundo orden y mayores.

Las reacciones típicas de segundo orden se pueden representar por las siguientes ecuaciones:



La Ec.(67) es el caso mas general y la rapidez de reacción esta dada por:

$$\frac{d(A)}{dt} = \frac{d(B)}{dt} = -k(A)(B) \quad (69)$$

Si a y b son las concentraciones iniciales de A y B respectivamente a $t=0$, y x es la disminución en concentración de A y B en el tiempo t , la Ec.(69) se vuelve:

$$\frac{dx}{dt} = k (a-x)(b-x) \quad (70)$$

Una solución especial de la Ec.(70) es aplicable para el caso de dos moléculas similares que reaccionan de acuerdo a la Ec.(68) o para dos moléculas disimilares las cuales están presentes inicialmente en concentraciones iguales ($a=b$). En ambos casos la Ec.(70) se transforma en:

$$\frac{dx}{dt} = k (a-x)^2 \quad (71)$$

la cual puede integrarse dando:

$$t = \frac{1}{k(a-x)} - \frac{1}{ka} \quad (72)$$

Al graficar t contra $1/a-x$ se obtiene una línea recta de pendiente $1/k$. La expresión general para la rapidez de reacción (Ec. 69) para la reacción de A con B cuando ($a \neq b$) puede integrarse por el método de las fracciones racionales, y resulta:

$$\frac{1}{(a-b)} \ln \frac{(a-x)}{(b-x)} + \frac{1}{(a-b)} \ln \frac{b}{a} = kt \quad (73)$$

para las condiciones límites $x=0$ cuando $t=0$, la gráfica de t contra $\ln(a-x/b-x)$ es una línea recta de pendiente $1/k(a-b)$, de la cual podrá evaluarse la constante k .

La ecuación diferencial general para las reacciones de tercer orden es:

$$\frac{dx}{dt} = k (a-x)(b-x)(c-x) \quad (74)$$

donde a , b , y c son las concentraciones iniciales de los reactivos. En las condiciones límites de $x=0$ cuando $t=0$, la Ec.(74) puede integrarse por el método de las fracciones racionales y da por resultado:

$$\frac{1}{(a-b)(a-c)} \ln \frac{a}{(a-x)} + \frac{1}{(b-a)(b-c)} \ln \frac{b}{(b-x)} + \frac{1}{(b-c)(a-c)} \ln \frac{c}{(c-x)} = kt \quad (75)$$

Hay dos casos especiales para las reacciones de tercer orden. El primero corresponde a las condiciones $a=b \neq c$ y el segundo cuando dos moléculas iguales están involucradas en la reacción. éste último se representa por la reacción:



Su correspondiente ecuación en función de la rapidez de reacción del componente C es:

$$\frac{dx}{dt} = k (a-2x)^2(c-x) \quad (77)$$

ya que reaccionan dos moléculas de "A" por cada molécula de "C". La forma integrada de la Ec.(77) es:

$$\frac{1}{(a-2c)} \ln \left(\frac{2x(2c-a)}{a(a-2x)} + \ln \frac{c(a-2x)}{a(c-x)} \right) = kt \quad (78)$$

El segundo caso corresponde a la condición ($a=b=c$) y puede representarse por la reacción:



siendo la ecuación de la velocidad de reacción:

$$\frac{dt}{dx} = k(a-x)^3 \quad (80)$$

la cual en su forma integrada es:

$$\frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2} = kt \quad (81)$$

Cinéticas de orden cero: Las reacciones de orden cero se originan cuando las concentraciones de todos los reactivos en una etapa dada de la reacción se mantienen esencialmente constantes. Como ejemplo de éstas, está el crecimiento de cristales en soluciones saturadas, y muchas reacciones heterogéneas (sólido-gas y sólido-líquido). En éste último caso, si antes de la reacción ocurre una gran adsorción, la cinética puede parecer de orden cero ya que la superficie puede estar saturada para amplias variaciones de presión o concentración. En muchos casos, la cinética de reacción para una especie dada puede estar controlada por otras reacciones o efectos. La intensidad de la luz en reacciones fotoquímicas y reacciones catalíticas en líquidos, sólido-líquido, y sólido-gas.

Las cinéticas de orden cero obedecen la ecuación:

$$\frac{dx}{dt} = k \quad (82)$$

la cual se vuelve:

$$x = kt \quad (83)$$

cuando ha sido integrada para las condiciones límite $x=0$, para $t=0$.

D.- Reacciones heterogéneas.

1.- Geometría de la muestra.

En sistemas heterogéneos la importancia de la geometría de la muestra no puede subestimarse.

Esta es particularmente importante en reacciones de oxidación, reducción, disolución y precipitación en las cuales la superficie de un sólido se esta formando o deshaciendo durante la reacción. Si la superficie no cambia de posición, como es el caso de un catalizador sólido, la geometría de la muestra es de menor importancia ya que el área total no cambia durante la reacción. En sistemas heterogéneos la rapidez de las reacciones a menudo esta relacionada con el área total y el número de sitios por unidad de área disponibles para la reacción. La concentración superficial puede medirse en moléculas o moles por cm^2 . Más específicamente, la rapidez misma puede determinarse por el número de sitios potencialmente reactivos, los cuales serán ocupados por los reactivos si es que un mecanismo de adsorción ocurre, ya sea bajo condiciones de equilibrio en un régimen continuo o en un estado estacionario. La expresión general de la velocidad de reacción en la cual un área de superficie esté involucrada es:

$$\frac{dn}{dt} = k'_0 A \prod_i c_i^{v_i} \quad (84)$$

donde A es el área superficial del sólido; y k'_0 contiene la constante específica de rapidez de reacción, la concentración total de sitios superficiales potencialmente reactivos y un factor de conversión para mantener la consistencia dimensional de la ecuación. La Ec.(84) representa las condiciones en las cuales la cinética de reacción está controlada por una reacción en la superficie y en la cual los productos de reacción formados no forman una capa protectora. El producto de las concentraciones $\prod_i c_i^{v_i}$ puede comprender la concentración superficial de moléculas adsorbidas. El área real de la superficie (A), puede ser desconocida y difícil de medir, especialmente para no-metales de superficie pequeña. Si el área es grande, existen técnicas estandar de adsorción de gases para determinarla. Las áreas superficiales de los metales pueden determinarse por medio de mediciones de la capacitancia en solución (Wagner, 1950). El área geométrica es aquella que puede medirse directamente por medio de un micrómetro o cualquier otra escala conveniente. El área real de la superficie esta relacionada al área geométrica por medio de un factor de rugosidad superficial (f). Los datos de rapidez de reacción pueden normalizarse en términos del área aparente (área geométrica) si f no cambia durante la reacción. Si A en la Ec.(84) es el área geométrica, k'_0 contiene el factor de rugosidad en adición con los antes mencionados.

La geometría de la muestra influye enormemente la variación de área superficial durante el curso de una reacción. Las muestras pequeñas de geometría plana (discos y placas delgadas) tienen una variación mínima del área. Aquellos especímenes que tienen las tres coordenadas geométricas iguales, tienen las variaciones más grandes en área, suponiendo que la velocidad de reacción sea la misma en las tres direcciones. Las variaciones geométricas asociadas con formas isométricas fueron tratadas por Spencer y Topley (1929). Eyring (1949) atacó este problema quemando granos de explosivos en los cuales el radio del grano del explosivo quemado variaba linealmente con el tiempo. En los ejemplos dados a continuación se utilizan esferas, pero los resultados finales son igualmente aplicables a cubos, octaedros o cualquier otra forma isométrica. La rapidez de reacción en la superficie de una esfera puede expresarse por la ecuación:

$$\frac{dn}{dt} = - \frac{4\pi r^2}{s} k \quad (85)$$

donde n representa el número de moléculas, r es el radio de la esfera, y s es el área de la sección transversal de una de las moléculas de reactivo. Si n se expresa como el número de moles que permanecen en el corazón sin reaccionar, s es el área de la sección transversal de N especies reaccionantes en la superficie sólida. La cte. k contiene la fracción de sitios superficiales disponibles, otros términos de concentración diferentes que la concentración superficial, mas la constante específica de la rapidez teniendo dimensiones de (seg^{-1}) . El signo menos es debido a la disminución de n con el tiempo. El número total de moléculas (n) en la esfera es:

$$n = \frac{4\pi r^3}{3v} \quad (86)$$

donde v es el volumen de una molécula. Si n se expresa en moles, entonces v representa el volumen molar. La Ec.(86) se puede diferenciar con respecto al tiempo e igualarse a la Ec.(85) resultando la expresión:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{v}{s} k \quad (87)$$

La Ec.(87) representa el movimiento a velocidad constante de la interfase o frente de reacción. Si r_0 es el radio inicial de la esfera y α es la fracción que ha reaccionado, puede obtenerse fácilmente la relación:

$$\alpha = 1 - \frac{r^3}{r_0^3} \quad (88)$$

La Ec.(88) diferenciada con respecto al tiempo se vuelve:

$$\frac{d\alpha}{dt} = - \frac{3r^2}{r_0^3} \frac{dr}{dt} \quad (89)$$

Combinando las Ecs. (87), (88) y (89) resulta la ecuación:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3v}{r_0^3} (1-\alpha)^{2/3} k \quad (90)$$

Para las condiciones $\alpha = 0$ cuando $t = 0$ la Ec.(90) integrada da:

$$(1-(1-\alpha)^{1/3}) = k'_0 t \quad (91)$$

donde $k'_0 = vk/r_0^3$. Una gráfica del lado izquierdo de la Ec.(91) contra t nos da una línea recta de pendiente k'_0 . Si la rapidez de la reacción de un grano individual cumple con la Ec.(91), entonces la rapidez de un sistema formado por muchos granos también la cumplirá, siempre y cuando todos los granos tengan el mismo diámetro. La Ec.(91) no es aplicable a una muestra que contenga una distribución amplia de tamaños de partícula.

Formas geométricas más complicadas pueden tratarse gráficamente por medio del cálculo del cambio en área con la fracción que ha reaccionado. En el caso de cilindros, dos casos extremos nos proporcionan una correlación similar entre α y t . Si h_0 es el espesor inicial de un cilindro y r_0 es el radio inicial, los casos extremos representan discos delgados en los cuales r_0 puede considerarse esencialmente constante y un segundo caso sería en el que h_0 pueda considerarse cte. Para discos muy delgados o placas donde $r_0 \gg h_0$ se puede demostrar que:

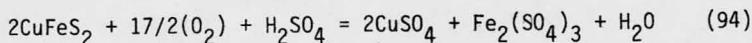
$$\alpha = \frac{2vk}{h_0 s} t \quad (92)$$

y para discos cilíndricos de gran espesor o alambres, donde $r_0 \ll h_0$

$$(1-(1-\alpha)^{1/2}) = \frac{vk'}{r_0 s} t \quad (93)$$

Las Ecs.(92) y (93) se aplican a aquellas condiciones en las cuales el radio y el espesor varían linealmente con el tiempo. Los factores geométricos para la difusión a través de los productos de reacción, se tratarán por separado.

La Fig.(21) es una gráfica de los resultados obtenidos en la lixiviación de calcopirita (CuFeS_2) en un autoclave a 160°C (Yu y colaboradores, 1973) de acuerdo con la Ec.(91). La reacción global bajo las condiciones de este experimento es:



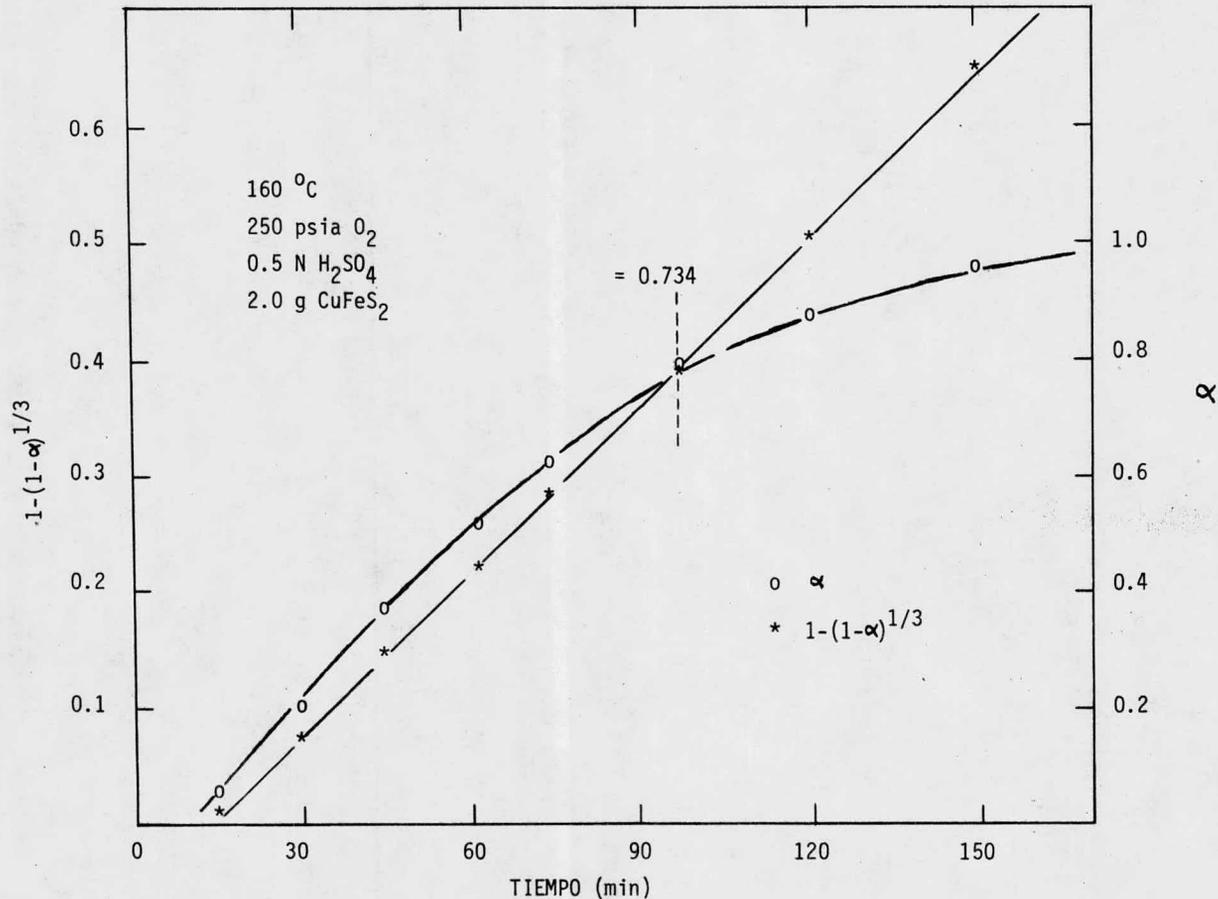


FIGURA 21. COMPARACION DE α CON $1-(1-\alpha)^{1/3}$ EN FUNCION DEL TIEMPO PARA CALCOPIRITA
 MOLIDA A -60 +100 MALLAS.

La variación de α con t se muestra también en la Fig.(21). Estos resultados indican que el punto de reacción se está moviendo a velocidad constante (cinética lineal) con una cte. de rapidez de reacción de k'_0 (min^{-1}). Los productos de la reacción no limitan a ésta. La cte. lineal de rapidez de reacción esta dada por $k_1 = k'_0 r_0$ y tendría como unidades cm/min , si r_0 se mide en cm . La constante de rapidez k_1 es la velocidad lineal de movimiento de la interfase de la reacción. En la Fig.(22) se muestran varias gráficas similares para calcopirita a varias presiones parciales de oxígeno, ilustrando el hecho de que k'_0 y k_1 contienen unidades de concentración, la contribución de las cuales puede determinarse experimentalmente. Claro esta que k'_0 no es la cte. específica de rapidez de reacción y es constante unicamente si la concentración (o presión parcial) se mantiene cte. Si la concentración varía debido al agotamiento de la solución, la cinética no sigue la Ec.(91). Tal condición puede resolverse rigurosamente tomando en cuenta la variación de la concentración con la fracción reaccionada a través del proceso total.

No es posible con la pura cinética determinar si k_1 contiene la cte. específica de la rapidez de una reacción superficial o incluye difusión a través de una capa límite de solución de espesor constante adyacente a la superficie del mineral. El efecto de la temperatura en la cinética en observación, debe evaluarse antes de que la etapa controlante pueda determinarse. En todo caso k_1 puede relacionarse a k_s , donde k_s se refiere a la cantidad reaccionada por unidad de área por unidad de tiempo. Si k_1 está dada en (cm/seg), k_s es igual a ($k_1 \rho = \text{g}/\text{cm}^2\text{-seg}$), donde ρ es la densidad de la partícula mineral o fragmento de mena.

Si los productos de la reacción permanecen sobre la superficie del mineral durante la disolución de éste, la cinética controlante del proceso puede ser la difusión a través de los productos de reacción. Ejemplo de esto es la difusión a través de las capas de sulfuros y óxidos que permanecen sobre la calcopirita durante el proceso de lixiviación de ésta. Otro ejemplo sería la difusión de los reactivos a través de la ganga que acompaña a un mineral y en el cual se desea disolver. En éstos ejemplos, el camino para la difusión puede crearse por disolución del medio durante la reacción. Puede suponerse que los productos de reacción ocupan esencialmente el volumen original de la partícula; esto es, la porosidad se genera dentro de la partícula como un resultado de la reacción, y la interfase se continua moviendo hacia el centro de ésta, manteniendo aproximadamente su forma original, de una manera topográfica. Valenci (1935, 1936) desarrolló una ecuación para este tipo de geometría.

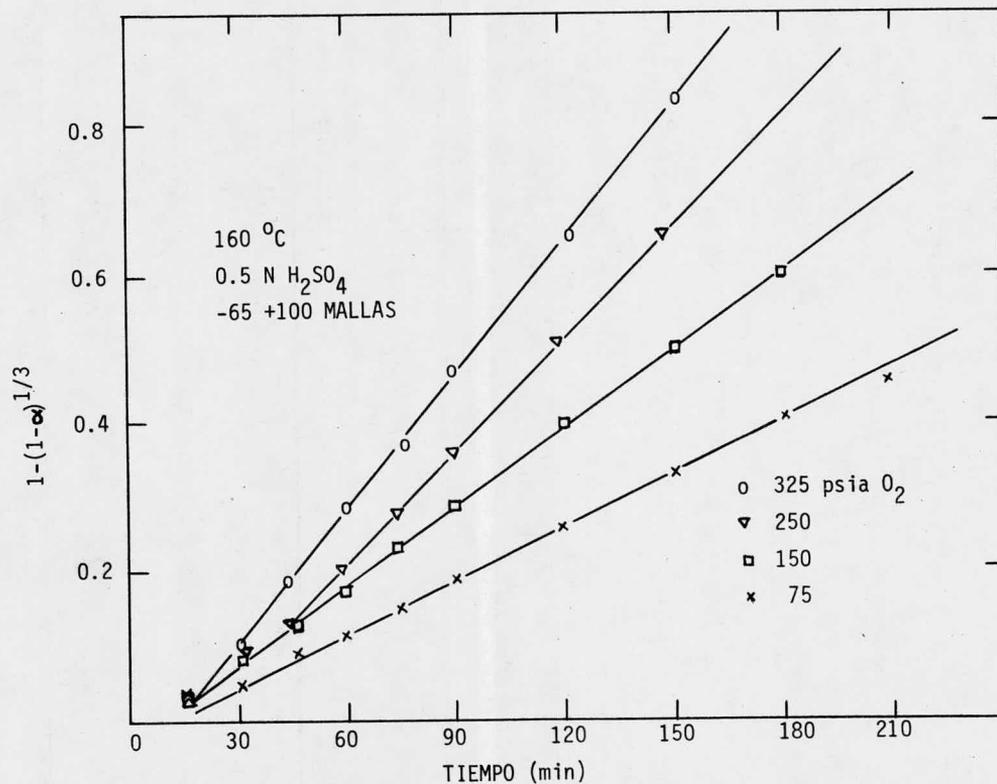


FIGURA 22. GRAFICA DE $1-(1-\alpha)^{1/3}$ CONTRA TIEMPO PARA DIFERENTES PRESIONES PARCIALES DE OXIGENO A 160 °C.

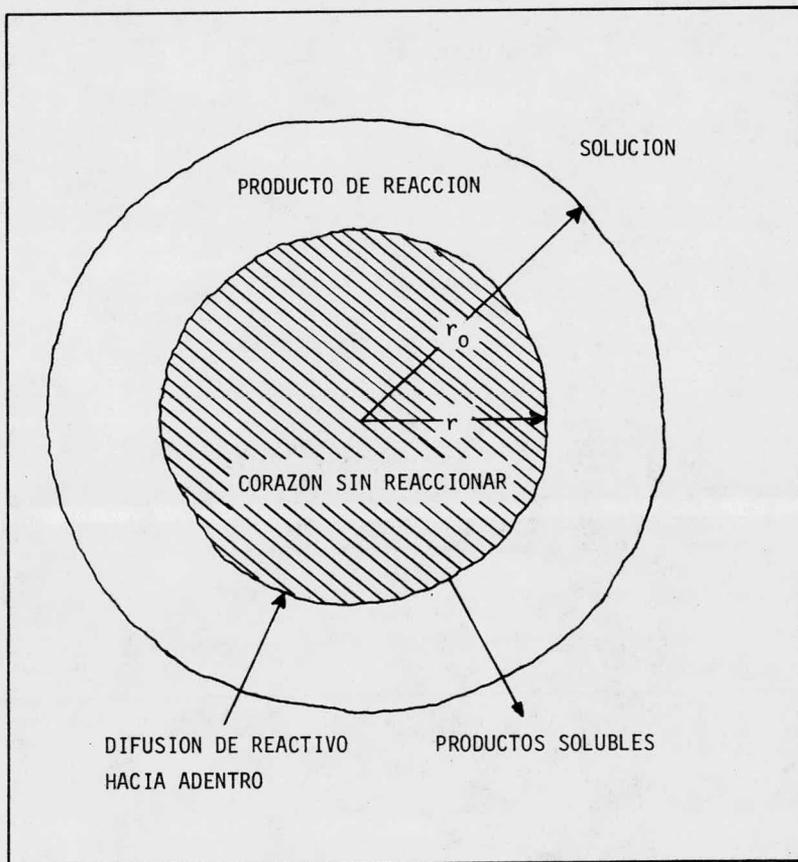


FIGURA 23. PARTICULA REACCIONANDO TOPOQUIMICAMENTE CON DIFUSION A TRAVES DE LA ESTRUCTURA REMANENTE O PRODUCTOS DE LA REACCION COMO ETAPA CONTROLANTE DEL PROCESO.

En la Fig.(23) se ilustra un fragmento de mineral reaccionando en un sistema hidrometalúrgico, en el cual el límite de reacción se esta moviendo desde un radio inicial r_0 hasta un radio r y continua avanzando hacia el centro. Una solución especial de este modelo cinético se obtiene cuando los productos de reacción ocupan aproximadamente el mismo volumen que fue disuelto durante el proceso de lixiviación. Considerando la partícula de mineral esencialmente como una esfera, el flujo total puede representarse por la ecuación:

$$\frac{dn}{dt} = - 4\pi r^2 D \frac{dc}{dr} \quad (95)$$

La Ec.(95) puede integrarse bajo condiciones en que el flujo sea Cte. \bar{p} para todos los valores de r entre r y r_0 , resultando la ecuación:

$$\frac{dn}{dt} = - \frac{4\pi DC r r_0}{(r_0 - r)} \quad (96)$$

donde la concentración en la interfase es pequeña comparada con C . Combinando las Ecs.(86) y (96) resulta la expresión general para la velocidad de movimiento de la interfase de reacción en términos del radio promedio del corazón sin reaccionar:

$$\frac{dr}{dt} = - \frac{vDC r_0}{r(r_0 - r)} \quad (97)$$

La Ec.(97) en combinación con las Ecs.(88) y (89) nos da una expresión general para la rapidez, en términos de la fracción que ha reaccionado:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3vDC}{r_0^2} \frac{(1-\alpha)^{1/3}}{(1-(1-\alpha)^{1/3})} \quad (98)$$

la cual puede integrarse para las condiciones límite $\alpha=0$, cuando $t=0$, resultando la expresión:

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1-\alpha)^{2/3} = \frac{2vDC}{r_0^2} t \quad (99)$$

Pohlman y Olson (1972) usando la técnica del microanálisis (microsonda) demostraron que la crisocola, $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, se lixivia en forma topoquímica, tal como se muestra en la Fig.(23). La cinética sigue muy aproximadamente la Ec.(99). Los iones H^+ se difunden hacia el centro a través de una capa porosa de sílice amorfa libre de cobre, y los iones de cobre difunden hacia afuera de la interfase de reacción en movimiento.

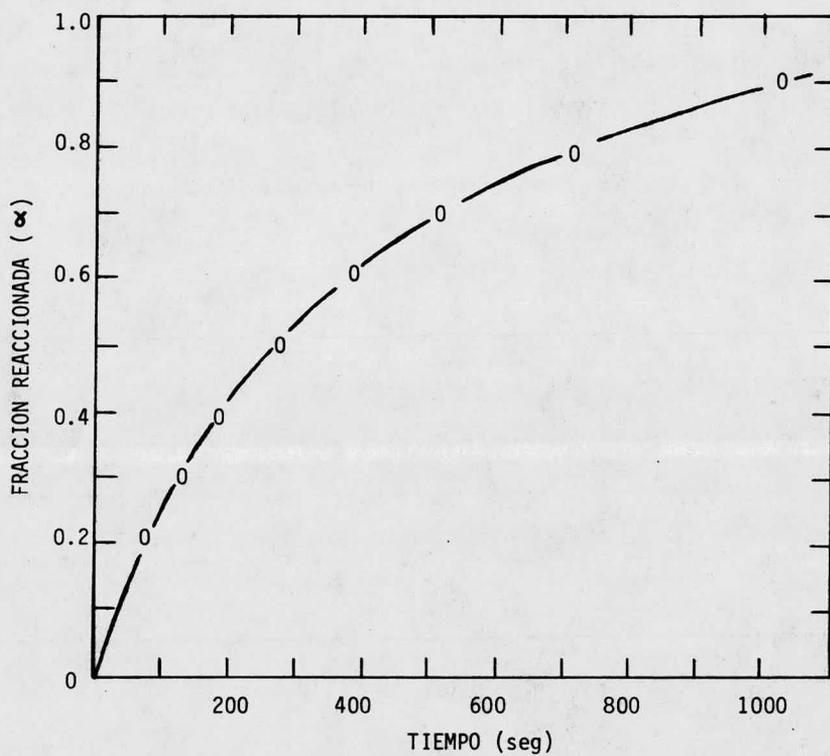


FIGURA 24. FRACCIÓN REACCIONADA CONTRA TIEMPO, PARA LA LIXIVIACIÓN ACIDA DE CRISOCOLA (-100 +200 MALLAS) A 28.5°C Y UN $\text{pH} = 0.22$.

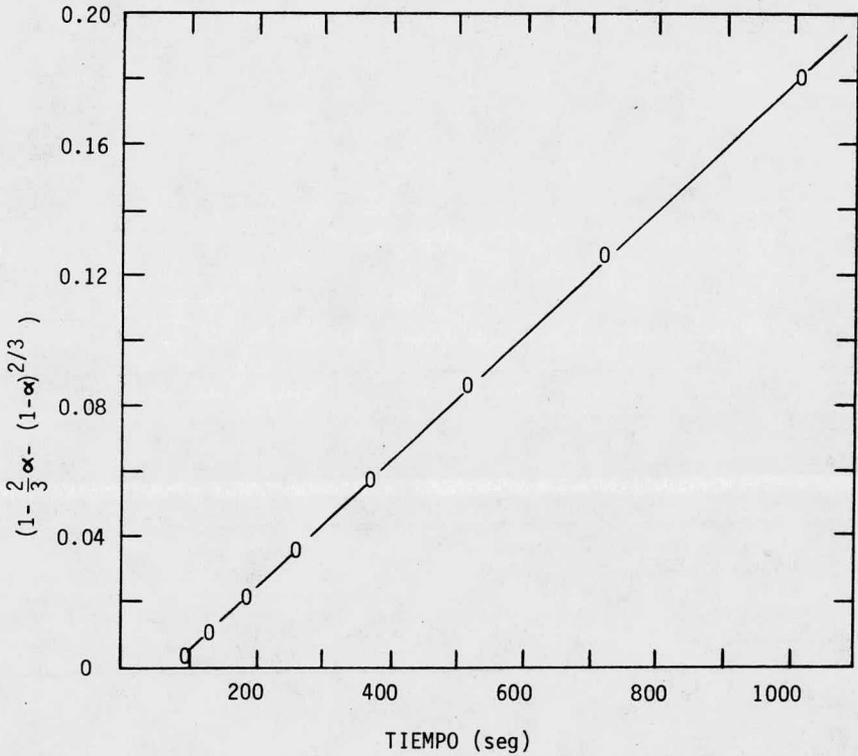


FIGURA 25. CORRELACION ENTRE EL MODELO DE DIFUSION Y LOS DATOS EXPERIMENTALES, PARA LA LIXIVIACION ACIDA DE CRISO-COLA A -100 +200 MALLAS Y 28.5 °C y pH = 0.22

La cinética fue seguida pesando la muestra directamente (estando sumergida en una corriente de solución) por medio de una microbalanza electrónica. En la Fig.(24) se ilustra una gráfica de (α Vs t) para -100 +200 mallas de crisocola a 28.5°C y un pH=0.22 . En la Fig.(25) se ilustra una gráfica de los datos obtenidos de acuerdo con la Ec.(99). La correlación entre el modelo y la información experimental es buena pero la curva no pasa a través del origen para un tiempo cero. Como será descrito, esto puede atribuirse a una mezcla de cinéticas involucradas en la reacción química en una zona de reacción moviéndose más el transporte de masa. En la Fig.(24) puede verse que la rapidez inicial de reacción no puede justificarse por la Ec.(99).

2.- Casos especiales.

Varios casos especiales de la aplicación de los modelos geométricos a sistemas específicos merecen la pena de considerarse por separado. Uno de los más importantes de éstos, ha sido la aplicación de las ecuaciones para control de la rapidez lineal o difusional para una distribución de tamaño de partícula. Las expresiones generales de la rapidez de reacción desarrolladas para varias geometrías son aplicables a sistemas acuosos conteniendo partículas todas del mismo tamaño, ya que la fracción reaccionada para una partícula individual se aplicará también en una distribución de partículas. Sin embargo si la distribución de tamaños cubre un intervalo muy amplio, es necesario aplicar las ecuaciones para cada tamaño de partícula. Esto se puede hacer fácilmente aplicando el código computacional de diferencias finitas (Lewis y Braun, 1972).

Para una distribución de tamaños de partícula, la fracción reaccionada para la i ésima fracción de tamaño puede calcularse y sumarse en cada incremento de la fracción en peso. Este método supone que la función α_i Vs t es la misma para cada tamaño de partícula. De acuerdo a lo anterior la fracción total α reaccionada está dada por la ecuación:

$$\alpha = \sum_i w_i \alpha_i \quad (100)$$

donde w_i es la fracción en peso del i ésimo tamaño de partícula. Ya que ambas, w_i y α_i están relacionadas al radio promedio, r_{oi} , en cada fracción de tamaño es posible evaluar la sumatoria por medio de integración, siempre y cuando se conozca la función $(w_i - r_{oi})$. Si no es así, la distribución de tamaños puede dividirse en incrementos arbitrarios para su evaluación por la ecuación (100). La fuente más grande de error está en la fracción de tamaño de

submalla para la cual el tamaño es desconocido.

Otro caso especial digno de mencionarse, es aquel en que la cantidad reaccionante en una sola etapa o ciclo, es muy pequeña. Ejemplo de esto son las múltiples etapas de reacción de las partículas que fluyen de un reactor a otro, o el caso de la lixiviación "DUMP" en la cual existe un período de tiempo prolongado entre un ciclo de oxidación y otro de disolución. En ambos casos la cantidad disuelta es tan pequeña que el área de la superficie puede considerarse constante. En el caso de que la cinética sea lineal, la Ec.(85) se vuelve:

$$\frac{dn}{dt} = - \frac{A}{S} k \quad (101)$$

Si n representa el número de moles que reaccionaron dentro del corazón en cualquier tiempo t , y n_0 es el número original de moles en el fragmento de mineral, la Ec.(101) puede integrarse para las condiciones límite $n=n_0$ cuando $t=0$, resultando la ecuación de rapidez una línea recta:

$$\Delta n = A \frac{k}{S} t = A k_0 t \quad (102)$$

en la cual $\Delta n = n_0 - n$. La Cte. de rapidez k_0 representa la rapidez por unidad de área para la superficie de reacción y debe incluir términos de concentración contribuyendo a la rapidez del proceso. Si el tiempo se mide en segundos, y el área en cm^2 , entonces k_0 tendrá las siguientes unidades $\text{mol}/\text{cm}^2\text{-seg}$. Se pueden citar muchos ejemplos en los cuales un modelo lineal explica satisfactoriamente la cinética de reacción. Si la Cte. de la rapidez es proporcional a la concentración del reactivo en solución, la Ec.(101) sería una ecuación simple de primer orden. Las reacciones de primer orden se encuentran en la reducción por contacto o cementación de un metal por otro. El cambio de rapidez de concentración, se relaciona al cambio del número de moles por unidad de tiempo, por la ecuación:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dn}{dt} \quad (103)$$

Combinando las Ecs.(101) y (103) e integrando se obtiene:

$$\log \frac{C}{C_0} = \frac{A}{2.303 V} k' t \quad (104)$$

La Ec.(104) fue desarrollada por (Centnerszwer y Heller, 1932) para explicar la cinética de la cementación de cobre, durante la disolución de cinc. Este modelo explica satisfactoriamente la cementación de un metal con otro más positivo en varios sistemas, ya que,

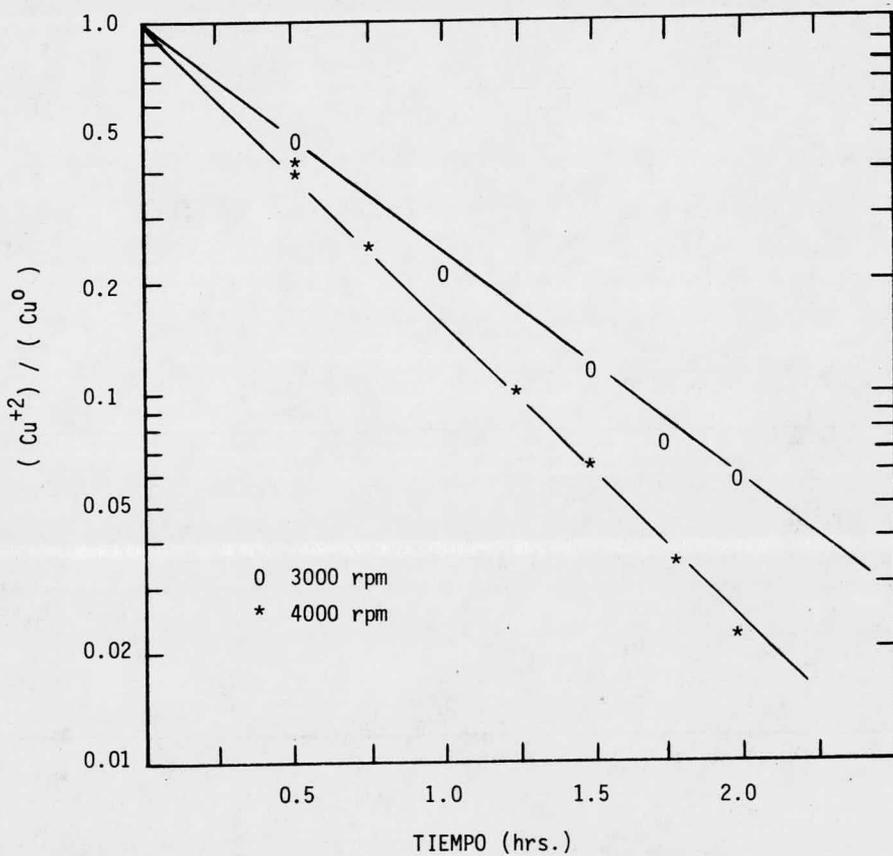


FIGURA 26. CEMENTACION DE COBRE CON POLVO DE NIQUEL (-35 +50 mallas) A DOS VELOCIDADES DE AGITACION, LA CUAL SIGUE UNA CINETICA DE PRIMER ORDEN, T = 90 °C.

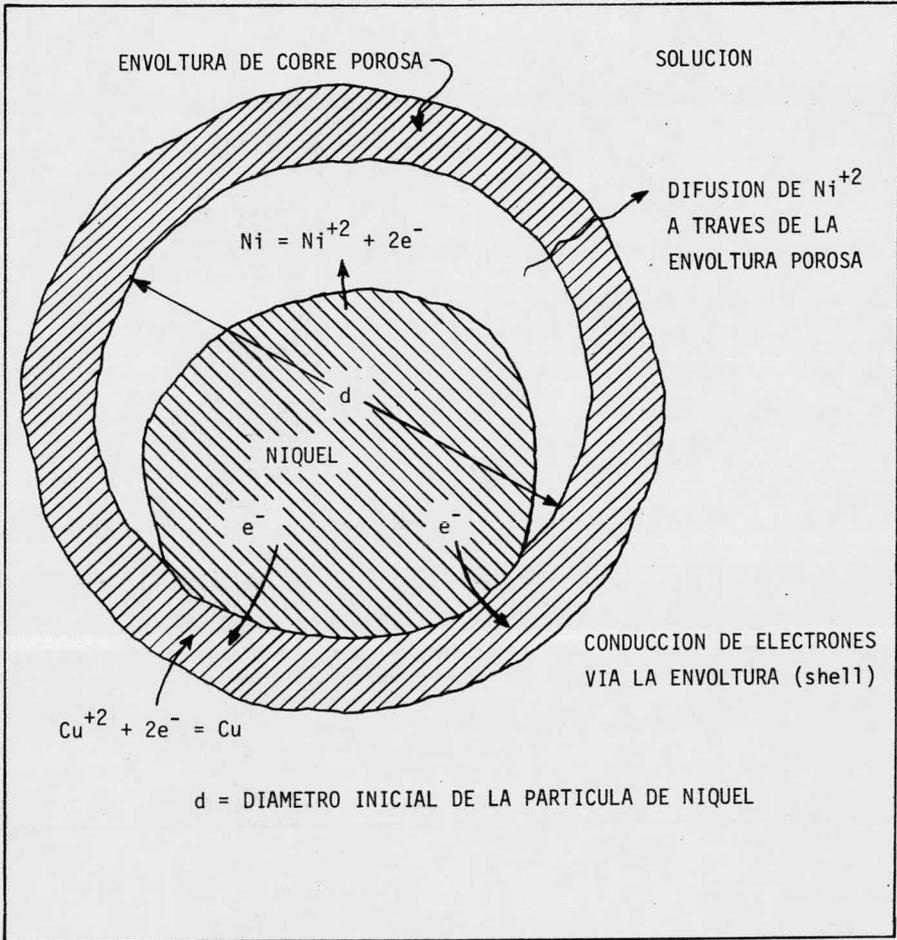
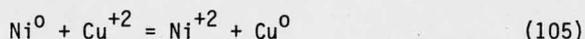


FIGURA 27. DIAGRAMA DE CEMENTACION DE COBRE EN POLVO DE NIQUEL, ILUSTRANDO EL PAR ELECTROQUIMICO.

el área puede mantenerse esencialmente cte. debido a la geometría de la interfase reaccionante. Un ejemplo interesante es la cementación de cobre con polvo de níquel el cual ocurre sin cambio esencial del área, de acuerdo a la reacción:



En la Fig.(26) se muestran los resultados para la cementación de cobre con polvo de níquel (-30 +50 mallas) a dos distintas velocidades de agitación. Como se ve en la Fig.(26) la cinética observada fué de primer orden, lo cual es algo inesperado ya que se suponía que el área de la interfase de reacción disminuiría durante el curso de la reacción. Sin embargo un examen microscópico reveló que el cobre cementado se había adherido al polvo de níquel formando una coraza protectora porosa, la cual permitía la difusión de los iones de níquel y el cobre se cementaba catódicamente en la parte externa de envoltura de cobre cementado, manteniéndose de esta forma el área constante. En la Fig.(27) se ilustra la configuración geométrica de la cementación de cobre en níquel indicando la naturaleza electroquímica de la reacción global.

En sistemas de cementación los productos de reacción usualmente no inhiben la rapidez global de reacción, a menos que los sitios anódicos estén totalmente aislados de la solución. Otro ejemplo en el que el área cte. da como resultado una forma cinética específica, es aquel en que el área se mantiene esencialmente cte. en el curso de la reacción mientras que la difusión a través de los productos de reacción es la etapa controlante de la reacción. Para un área cte. la Ec.(53) puede integrarse dando por resultado:

$$\frac{dn}{dt} = -AD \frac{(C-C_s)}{\Delta x} \quad (106)$$

donde C_s es la concentración de reactivo en la interfase de reacción, y Δx es el espesor de la capa de producto formada. Esta supone que la concentración global de la solución C no varía durante la reacción. Esto es posible en un reactor de flujo continuo y también para las condiciones en las que el volumen de solución es muy grande comparada con la cantidad de reactivo sólido. Para un fragmento de mineral dado, el espesor de la capa de reacción puede representarse por la ecuación:

$$\Delta x = \frac{(n_0 - n)M}{A\rho} = \frac{\Delta nM}{A\rho} \quad (107)$$

en la cual n_0 representa el número original de moles en el mineral, y ρ es

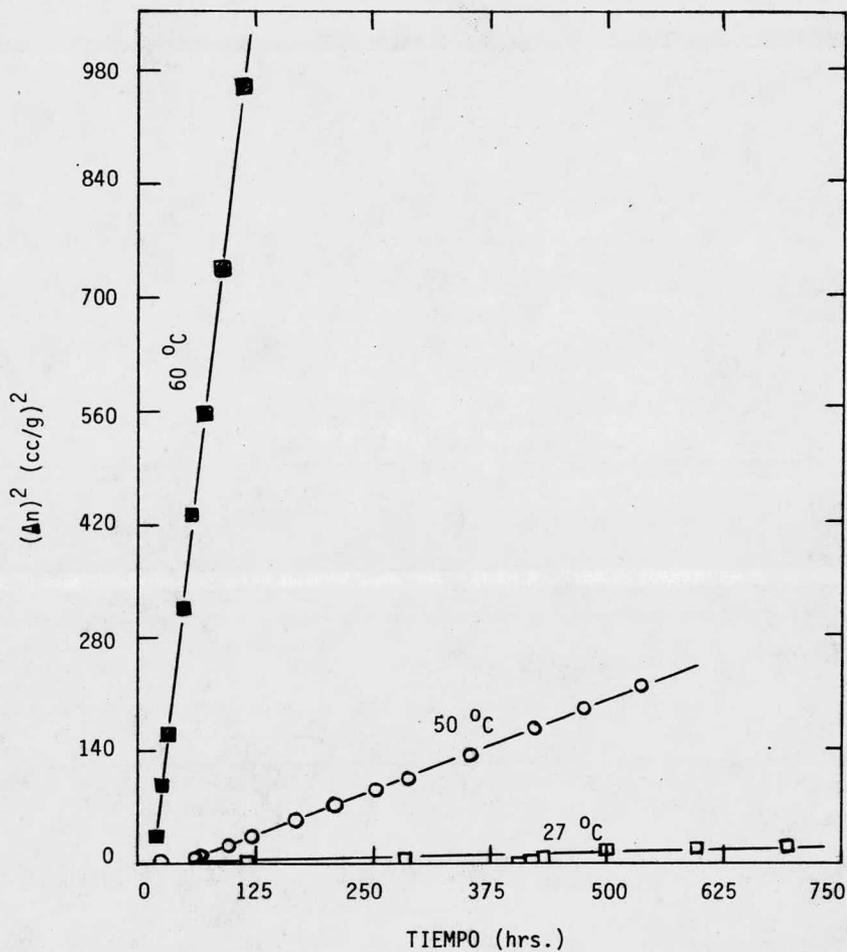


FIGURA 28. GRAFICA PARABOLICA PARA UN CONSUMO CRECIENTE DE OXIGENO (cm³) POR GRAMO DE CALCOPIRITA A 27 °C, 50 °C, y 60 °C.

la densidad del mineral. En la Ec.(107) se asume que el producto de reacción llena el volumen original de la porción de mineral reaccionada. La estructura porosa resultante permite a la solución mantener contacto con la interfase de reacción al ocurrir la difusión a través de los poros. Sustituyendo el valor de Δx de la Ec.(107), en la Ec.(106) permite la integración para las condiciones límite ($n = n_0$) cuando $t = 0$, resultando la ecuación:

$$\left(\frac{\Delta n}{A}\right)^2 = \frac{2DCp}{M} t = k_p t \quad (108)$$

donde k_p es la cte. de rapidez parabólica que tiene por unidades, moles² por cm⁴ por seg. La integración de la Ec.(106), que da por resultado la Ec.(108), asume que la concentración C en la solución se mantiene constante; esto es, no disminuye durante la reacción. En la Fig.(28) se ilustran los resultados obtenidos para la oxidación de calcopirita (Mishra, 1972), en los cuales la superficie mojada de la calcopirita se expuso al oxígeno y la cantidad de reacción fué lo suficiente para que el área de la superficie no decreciera apreciablemente. La cinética resultante es parabólica como se indica en la Fig.(28), en la cual la (cantidad de oxígeno)² contra el tiempo nos da una línea recta.

AGENTES LIXIVIANTES

La selección de un agente químico para lixiviar un mineral en particular depende de muchos factores, entre ellos se pueden mencionar:

- 1) Propiedades físicas y químicas del material que va a ser lixiviado.
- 2) Costo del reactivo.
- 3) Acción corrosiva del reactivo y consecuentemente los materiales de concentración.
- 4) Selectividad para el constituyente deseado.
- 5) Facilidad para ser regenerado.

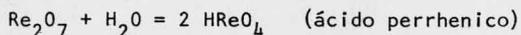
La selectividad del agente lixiviante hacia un mineral en particular de una mena depende de:

- 1) Concentración del agente lixiviante.- En algunos casos, poco se gana (en la lixiviación de un mineral dado) con el aumento de la concentración del reactivo lixiviante. Por el contrario pueden disolverse otros minerales indeseables.
- 2) Temperatura.- En ocasiones un aumento de la temperatura tiene poco efecto en la eficiencia de lixiviación del mineral deseado, pero tiene una influencia muy marcada en el nivel de impurezas. Mas aún a veces es necesario enfriar.
- 3) Tiempo de contacto.- Un contacto prolongado entre el solvente y el mineral puede traer como consecuencia un aumento en el contenido de impurezas de la solución. Por ejemplo, cuando se lixivian minerales oxidados de cobre con solución diluida de ácido sulfúrico, lo primero en disolverse es el mineral de cobre y despues cuando la acción del ácido disgregó feldspatos y sericitas, entoces se disuelven el hierro y el aluminio. De esta manera, un tiempo mínimo de contacto da por resultado una una recuperación máxima de cobre con impurezas mínimas.

Los siguientes agentes son de uso común:

AGUA

El agua sola se usa para extraer los calcinados provenientes de tostaciones sulfatantes o clorantes, tal como en el caso del cinc o el caso de la lixiviación del Re_2O_7 del polvo de chimenea de los tostadores de MoS_2 :

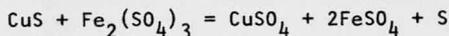


El agua en presencia de aire u oxígeno a presión y temperaturas de orden de 150°C disuelve los sulfuros, convirtiendolos a sulfatos:



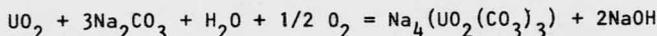
SOLUCIONES ACUOSAS DE SALES

1) Sulfato férrico.- Se usa para lixiviar sulfuros minerales:

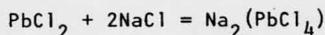


La sal ferrosa producida puede reoxidarse con aire y recircularse.

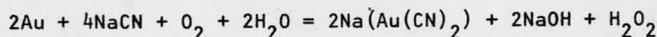
2) Carbonato de sodio.- Se usa para lixiviar minerales de uranio:



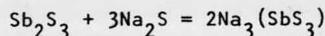
3) Cloruro de sodio.- Se usa para extraer (lixiviar) PbSO_4 :



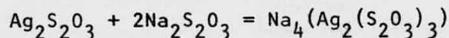
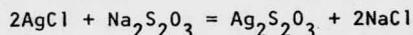
4) Cianuro de sodio.- Se usa para lixiviar oro y plata de sus minerales:



5) Sulfuro de sodio.- Es usado para lixiviar sulfuros minerales, formando polisulfuros solubles

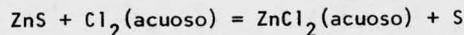


6) Tiosulfato de sodio.- Se le usa para lixiviar cloruro de plata producido en tostación salina de minerales:



AGUA DE CLORO

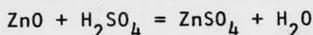
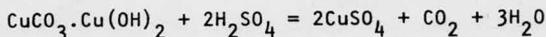
El agua de cloro se usó en algún tiempo en la lixiviación de menas de oro, pero fue abandonada cuando se descubrió el proceso de cianuración. Se sugiere para lixiviación de menas sulfuradas, por ejemplo:



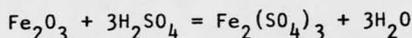
ACIDOS

El ácido sulfúrico es el agente químico más importante usado en lixiviación. A su vez, es el ácido más barato y solo produce problemas menores de corrosión. Se puede usar en lugares abiertos. Se usa concentrado,

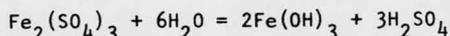
diluido y en algunas ocasiones mezclado con ácido fluorhídrico. En muchos casos el ácido agotado proveniente de procesos electrolíticos se ajusta a la concentración requerida y se usa. Las menas oxidadas (en general) se disuelven fácilmente en el ácido sulfúrico diluido, por ejemplo:



Impurezas como el óxido de hierro se disuelven en el ácido:



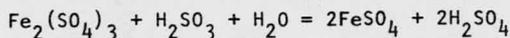
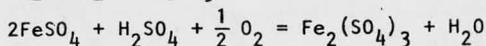
pero pueden eliminarse por hidrólisis si la acidez decrece:



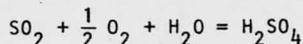
Los minerales de titanio se disuelven unicamente si la acidez es alta, y una vez disueltos se hidrolizan si la acidez decrece. Otros materiales refractarios tales como: zirconio, niobio, minerales de tantalio y gangas silicosas no se disuelven. La presencia de carbonatos ocasiona un consumo innecesario de ácido y se forma espuma durante la lixiviación.

Se ha sugerido la preparación del H_2SO_4 por oxidación acuosa de SO_2 en presencia de Fe^{2+} , y Mn^{2+} o carbón activado como catalizador.

Las reacciones son:



La reacción global es la siguiente:



OTROS ACIDOS

El ácido clorhídrico y el nítrico se han usado muy limitadamente. Al ácido sulfuroso se le están encontrando nuevas aplicaciones en la lixiviación de algunas menas, tales como minerales de manganeso de baja ley. El agua regia se ha usado en la lixiviación de menas de platino nativo y en la refinación de oro y plata.

BASES

El hidróxido de sodio se usa principalmente para lixiviar la bauxita y también la arena monacítica, wolframita y scheelita. El amoníaco para

extraer aquellos metales que forman aminas solubles.

El empleo de los álcalis presenta ciertas ventajas:

- a) Problemas de corrosión menores.
- b) Son adecuados para aquellos minerales que contienen carbonatos como ganga.
- c) Más selectividad puesto que los óxidos de hierro no son atacados.

TEORIA DE LAS REACCIONES SOLIDO-LIQUIDO

En resumen los factores que intervienen en la rapidez de lixiviación son los siguientes:

- 1) La rapidez de lixiviación aumenta a medida que disminuye el tamaño de partícula, ya que aumenta con ésto la relación área/volumen.
- 2) Si un proceso de lixiviación está controlado por un mecanismo de difusión, entonces será grandemente influenciado por la velocidad de agitación. Por otra parte si está controlado químicamente no será influenciado por la agitación, siempre y cuando la agitación sea suficiente para que los sólidos no se asienten.
- 3) La velocidad de lixiviación se incrementa con la temperatura. Sin embargo éste incremento es menos marcado para procesos controlados por difusión que aquellos procesos controlados químicamente.
- 4) La velocidad de lixiviación se incrementa con un incremento de la concentración del agente lixivante.
- 5) La velocidad de lixiviación aumenta con la disminución de la densidad de la pulpa, esto es., cuando un gran volumen de agente lixivante se adiciona a un pequeño volumen de sólidos.
- 6) Si un producto de reacción insoluble se forma durante la lixiviación, entonces la rapidez dependerá de la naturaleza de éste producto. Si éste forma una capa no porosa la rapidez disminuirá grandemente. Si éste producto es poroso, la rapidez no será afectada en forma apreciable.

LIXIVIACION DE METALES

Los metales se lixivian cuando provienen de una de las siguientes fuentes (generalmente):

- 1) Cuando se encuentran en la naturaleza en su estado nativo,

por ejemplo., oro, plata, metales del grupo del platino y cobre.

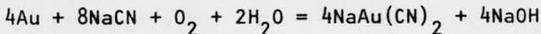
- 2) Cuando se producen como subproducto en un proceso metalúrgico, ej., oro, plata, metales del grupo del platino y el selenio.
- 3) Cuando se producen por reducción de un óxido mineral, ej., cobre y níquel.
- 4) Para recuperarlos de alguna escoria.

ORO Y PLATA

CIANURACION

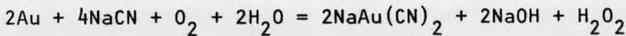
Existen varias teorías para explicar el mecanismo de la disolución del oro y la plata en una solución de cianuro:

- 1) Elsner (1846).- Fue el primero en reconocer que el oxígeno era esencial para la disolución del oro en una solución de cianuro:



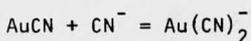
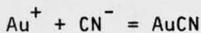
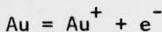
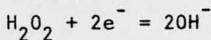
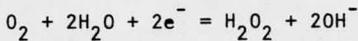
La disolución de plata puede representarse por una Ec. similar.

- 2) Bodlander (1896).- Sugirió que la disolución procedía en dos pasos, de acuerdo con las siguientes ecuaciones:



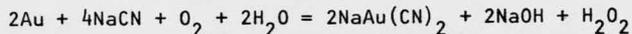
el peróxido de hidrógeno se forma como un producto intermedio, lo cual se confirmó al detectarlo en la solución. La ecuación global de éstos dos pasos es la ecuación de Elsner.

- 3) Boonstra (1943).- Fue el primero en reconocer que la disolución de oro en una solución de cianuro es similar al proceso de corrosión en el cual, el oxígeno disuelto en la solución es reducido a peróxido de hidrógeno y ión oxidrilo. El señaló además que la ecuación de Bodlander podría dividirse en los siguientes pasos:



Lo cual fue demostrado experimentalmente por Thompson (1947).

- 4) Habashi (1966-67).- Demostró que el proceso de disolución es de naturaleza electroquímica y sigue la ecuación global:



Una ecuación similar se puede escribir para la disolución de la plata. Esta conclusión está basada en los siguientes hechos:

- Por cada dos equivalentes de metal disuelto se consume un mol de O_2 .
- Por cada equivalente de metal disuelto se consumen dos moles de CN^- .
- Se forma peróxido de hidrógeno durante la disolución de oro o plata, y para cada dos equivalentes de metal disuelto se produce una mol de H_2O_2 .
- Los experimentos demostraron que la disolución de oro y plata en $\text{NaCN} + \text{H}_2\text{O}_2$ en ausencia de oxígeno es un proceso lento (tabla 1). O sea que la reacción, $2\text{Au} + \text{NaCN} + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{NaAu}(\text{CN})_2 + 2\text{NaOH}$ se lleva a cabo en menor grado. De hecho, la disolución de oro o plata se inhibe si se encuentran presentes grandes cantidades de peróxido de hidrógeno, debido a la oxidación de ión cianuro a ión cianato, el cual no tiene acción disolvente sobre el metal:

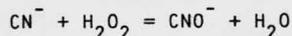


TABLA # 1 DISOLUCION DE ORO Y PLATA EN SOLUCIONES DE CIANURO.

Peso disuelto, mg	Tiempo requerido en minutos		Investigador
	$\text{CN}^- + \text{O}_2$	$\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O}_2$	
Oro 10	5-10	30-90	Boonstra (1943)
Plata 5	15	180	Lund (1951)

Efecto de la concentración de cianuro.

La velocidad de disolución de oro y plata aumenta linealmente con el aumento en la concentración de cianuro hasta llegar a un máximo, mas allá del cual un incremento de ésta concentración no aumenta la velocidad de disolución de éstos metales, más bien tiene un efecto retardante, según

se muestra en la figura 1.

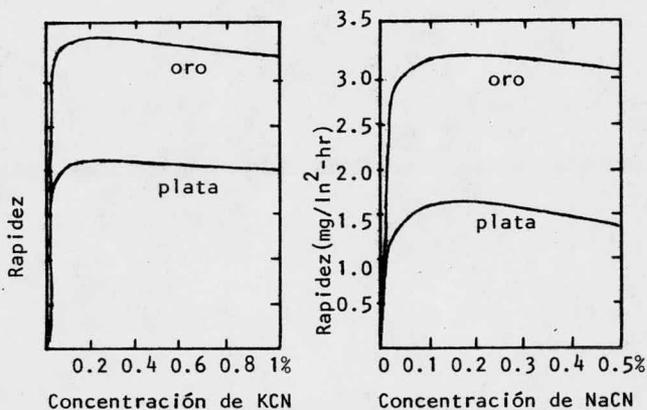
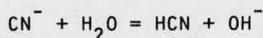


FIGURA 1. EFECTO DE LA CONCENTRACION DE CIANURO.

La disminución en la velocidad a altas concentraciones de cianuro se debe al incremento en el pH de la solución. El ión cianuro sufre una hidrólisis, según la siguiente ecuación:



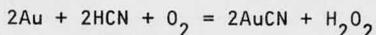
En la tabla 2 se enlistan los valores de pH para distintas concentraciones de la solución de cianuro.

TABLA 2. pH de las soluciones de cianuro de potasio

% KCN	pH
0.01	10.16
0.02	10.31
0.05	10.40
0.10	10.51
0.15	10.66
0.20	10.81

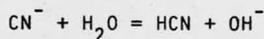
Efecto de la concentración de iones hidrógeno.

El agua saturada con HCN gaseoso y oxígeno ataca al oro, formando AuCN (el cual es insoluble) y peróxido de hidrógeno:

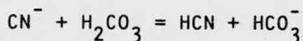


Es esencial que la solución de cianuro se mantenga alcalina, por las siguientes razones:

- 1) Para prevenir la hidrólisis del ión cianuro.



- 2) Para prevenir la descomposición del cianuro por el CO_2 atmosférico:



En ambos casos se libera HCN el cual no disuelve al oro.

Sin embargo, una alcalinidad alta disminuye la rapidez de disolución, según se ilustra en la figura 2, la disminución en la rapidez es lineal en el rango de pH de 11-13. Cuando no se adiciona alcali, la solución de cianuro es alcalina debido a la hidrólisis. La alcalinidad de la solución debe ser cuidadosamente controlada para alcanzar altas velocidades de disolución de oro y la plata. En la práctica el rango de pH va desde 11-12 (usualmente).

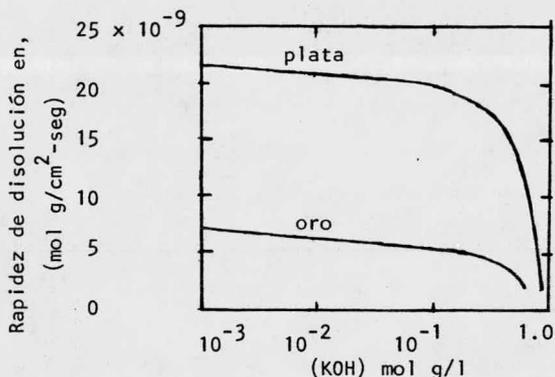


FIGURA 2. EFECTO DEL pH EN LA RAPIDEZ DE DISOLUCION DEL Au Y Ag EN KCN.

Efecto de la temperatura.

Al incrementar la temperatura es de esperarse que aumente la rapidez de disolución. Por otra parte, el contenido de oxígeno de la solución disminuye con el incremento de ésta. Por lo tanto debe de existir una temperatura óptima para que la velocidad de disolución sea máxima. Experimentalmente se ha encontrado que es alrededor de 85°C, tal como se muestra en la figura 3.

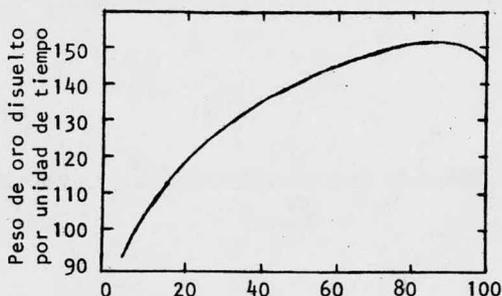


FIGURA 3. EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA VELOCIDAD DE DISOLUCION DEL ORO EN KCN AL 0.25%.

La energía de activación para la disolución del oro, plata y cobre va desde 2-5 Kcal/mol, lo cual es típico de los procesos controlados por difusión.

Efecto de la concentración de oxígeno.

Cuando la concentración de cianuro es baja, la rapidez de disolución depende únicamente de la concentración de cianuro según se muestra en la figura 4, mientras que a altas concentraciones la velocidad es independiente de la concentración de cianuro, y depende solamente de la presión de oxígeno.

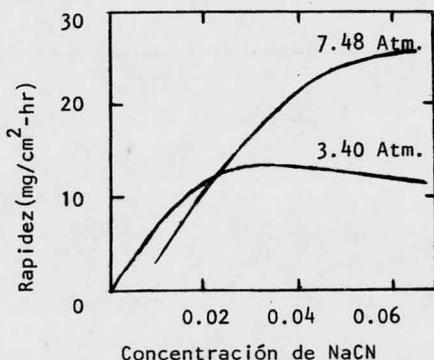
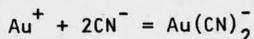
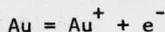


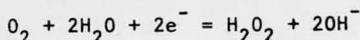
FIGURA 4. RAPIDEZ DE DISOLUCIÓN DE PLATA A DIFERENTES PRESIONES DE O_2 Y A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE NaCN A $24^{\circ}C$.

Mecanismo.

Las curvas que se muestran en la figura 4 son típicas de una reacción sólido-líquido, en la cual una disolución electroquímica tiene lugar (en la figura 5 se muestra una representación esquemática de ésto). En este caso, la reacción anódica es:



Mientras que la reacción catódica es:



De acuerdo con la ley de Fick,

$$\frac{d(\text{O}_2)}{dt} = \frac{D_{\text{O}_2}}{\delta} A_1 ((\text{O}_2)_0 - (\text{O}_2)_i)$$

$$\frac{d(\text{CN}^-)}{dt} = \frac{D_{\text{CN}^-}}{\delta} A_2 ((\text{CN}^-)_0 - (\text{CN}^-)_i)$$

donde

$\frac{d(\text{CN}^-)}{dt}$ y $\frac{d(\text{O}_2)}{dt}$ Son las velocidades de difusión del ión CN^- y del O_2 en mol/seg respectivamente.

D_{CN^-} y D_{O_2} Son los coeficientes de difusión del CN^- y del oxígeno disuelto, en $\text{cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$.

(CN^-) y (O_2) Son la concentración (global) de CN^- y O_2 en la interfase, en mol/ml.

A_1 y A_2 Areas superficiales en las cuales se llevan a cabo las reacciones catódica y anódica, en cm^2 .

Es el espesor de la capa límite, en cm.

Asumiendo que las reacciones químicas en la interfase metal-solución son muy rápidas comparadas con las velocidades a las cuales se difunden los iones CN^- y el oxígeno a través de la solución, por lo tanto se asumirá que éstos se consumen tan pronto como alcanzan la superficie del metal, esto es,

$$(\text{O}_2)_i = 0 \quad \text{y} \quad (\text{CN}^-)_i = 0$$

Por lo tanto

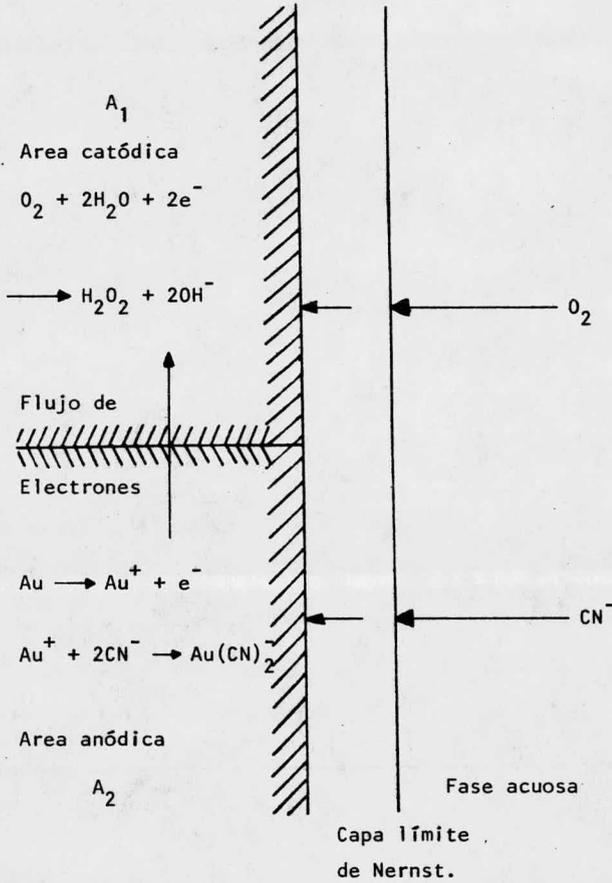


FIGURA 5. REPRESENTACION ESQUEMATICA DE LA DISOLUCION DE ORO EN UNA SOLUCION DE CIANURO.

$$\frac{d(O_2)}{dt} = \frac{D_{O_2}}{\delta} A_1 (O_2)$$

$$\frac{d(CN^-)}{dt} = \frac{D_{CN^-}}{\delta} A_2 (CN^-)$$

Ya que la rapidez de disolución del metal es dos veces la rapidez de consumo de oxígeno y la mitad de la velocidad de consumo de cianuro, se tiene que:

$$\begin{aligned} \text{Rapidez de disolución} &= 2 \frac{d(O_2)}{dt} = 2 \frac{D_{O_2}}{\delta} A_1 (O_2) \\ &= \frac{1}{2} \frac{d(CN^-)}{dt} = \frac{1}{2} \frac{D_{CN^-}}{\delta} A_2 (CN^-) \end{aligned}$$

Bajo condiciones estacionarias,

$$2 \frac{D_{O_2}}{\delta} A_1 (O_2) = \frac{1}{2} \frac{D_{CN^-}}{\delta} A_2 (CN^-)$$

Pero, ya que A, el área total de la superficie del metal en contacto con la fase acuosa = $A_1 + A_2$, por lo tanto

$$\text{Rapidez} = \frac{2A D_{CN^-} D_{O_2} (CN^-)(O_2)}{(D_{CN^-}(CN^-) + 4D_{O_2}(O_2))}$$

De esta ecuación se deduce que a baja concentración de cianuro, el primer término en el denominador puede despreciarse en comparación con el segundo, de tal manera que la ecuación se simplifica a:

$$\begin{aligned} \text{Rapidez} &= \frac{1}{2} \frac{A D_{CN^-}}{\delta} (CN^-) \\ &= k_1 (CN^-) \end{aligned}$$

Esto coincide con los hechos experimentales (Fig.4) que a baja concentración de cianuro la velocidad de disolución depende únicamente de ésta concentración.

De la misma manera, se concluye de la misma ecuación que a alta concentración de cianuro, el segundo término en el denominador puede despreciarse en comparación con el primero, y la ecuación se simplifica a:

$$\text{Rapidez} = 2 \frac{A D_{O_2}}{\delta} (O_2) = k_2 (O_2)$$

Esto coincide también con los hechos experimentales (Fig.4) que, a alta concentración de cianuro la velocidad de disolución depende únicamente de la concentración de oxígeno.

De la misma ecuación puede deducirse que cuando:

$$D_{\text{CN}^-}(\text{CN}^-) = 4 D_{\text{O}_2}(\text{O}_2)$$

ésto es, cuando

$$\frac{(\text{CN}^-)}{(\text{O}_2)} = 4 \frac{D_{\text{O}_2}}{D_{\text{CN}^-}}$$

la velocidad de difusión alcanza su valor límite. Y los coeficientes de difusión son los siguientes:

$$D_{\text{O}_2} = 2.76 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$$

$$D_{\text{KCN}} = 1.83 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$$

esto es, la razón promedio $D_{\text{O}_2}/D_{\text{CN}^-} = 1.5$. Por lo tanto la rapidez límite se alcanza cuando,

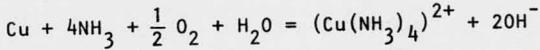
$$\frac{(\text{CN}^-)}{(\text{O}_2)} = 6$$

Realmente, los valores experimentales (tabla 3) van desde 4.6 - 7.4, lo cual puede considerarse como una concordancia buena. A temperatura ambiente y presión atmosférica se disuelven en un litro de agua 8.2 mg de O_2 , lo cual corresponde a 0.27×10^{-3} mol/litro. De acuerdo con ésto la rapidez de disolución límite ocurrirá a concentraciones de KCN iguales a $6 \times 0.27 \times 10^{-3}$ mol/litro ó 0.01%.

Desde el punto de vista técnico, ni la concentración de oxígeno disuelto ni la concentración de cianuro por si solas son de importancia práctica, sino la razón de éstas.

COBRE Y NIQUEL

La solubilidad del cobre metálico en solución acuosa de amoníaco, se conoce desde 1858. La solución azul que se obtiene de esta reacción se usó extensivamente para disolver la celulosa en la manufactura del rayón cupro amoniacal. La reacción de disolución del cobre se puede formular de la siguiente manera:



ésta reacción no se lleva a cabo en ausencia de aire.

Se conocen numerosas aminas complejas de cobre; la existencia de una amina en particular depende de la concentración de amoníaco libre en solución, según puede verse en la figura 6

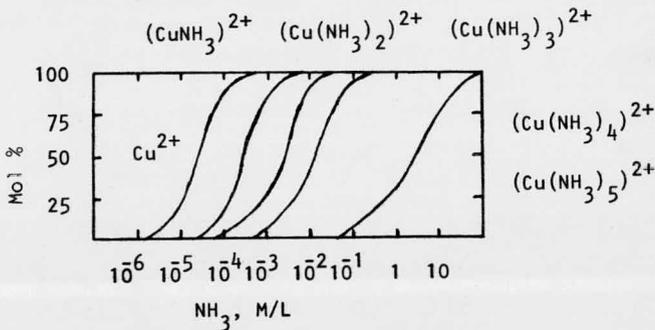


FIGURA 6. COMPLEJOS CUPRO-AMONIACALES COMO UNA FUNCIÓN DE LA CONCENTRACION DE AMONIACO.

La rapidez de disolución del cobre depende de la presión parcial de oxígeno cuando la concentración de amoníaco es baja, y es función de la concentración de amoníaco cuando la presión parcial de oxígeno es alta, según se muestra en la Fig. (7)

El ión amonio solo no disuelve el cobre, pero cuando es adicionado a una solución de hidróxido de amonio incrementa la rapidez de disolución según se muestra en la figura 8. Es por esta razón que se prefiere usar una mezcla de hidróxido de amonio y carbonato de amonio.

El níquel también es soluble en una solución acuosa de amoníaco. La International Nickel Company, ha desarrollado un proceso para recuperar pequeñas cantidades de níquel de un concentrado de pirrotita con el análisis dado en la tabla 3.

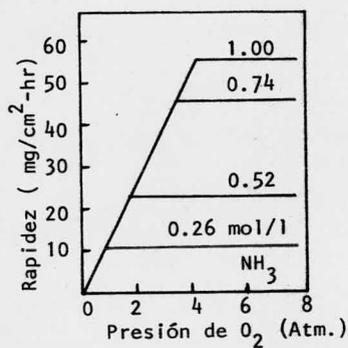


FIG. (7). EFECTO DE LA CONCENTRACION DE NH₃ Y PRESION DE O₂ EN LA RAPIDEZ DE DISOLUCION DEL COBRE.

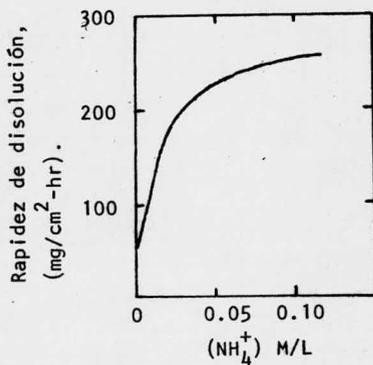


FIGURA 8. EFECTO DE LA CONCENTRACION DE ION AMONIO EN LA DISOLUCION DE COBRE, EN SOLUCIONES CONTENIENDO 0.5 M DE NH₃ A 25°C Y P_{O₂} = 6.8 Atm.

TABLA 3. Concentrado de pirrotita conteniendo níquel y lixiviado con amoniaco (análisis).

	%
Fe	57
S	37
Ni	0.7-0.9
Cu	0.04-0.07
SiO ₂	1-3

Los concentrados se tuestan en tostadores de lecho fluidizado a baja temperatura (800-900°C) para prevenir la formación de ferritas de níquel, las cuales son difíciles de lixiviar. El calcinado aun caliente se introduce en un horno rotatorio en el cual se mantiene una atmosfera reductora. Los óxidos de níquel, cobalto y cobre, así como pequeñas cantidades de óxido de hierro, son reducidos al metal respectivo. Los calcinados reducidos son lixiviados con una solución acuosa conteniendo 6% NH_3 y 3% CO_2 . En cada etapa de lixiviación se permite la aereación de la solución, ya que no ocurre disolución en ausencia de aire. La lixiviación se lleva a cabo a presión atmosférica, pero los tanques estan cerrados para evitar la pérdida de amoníaco.

El hierro producido durante la reducción, se disuelve y precipita como $\text{Fe}(\text{OH})_3$, mientras que el cobre permanece en solución y se elimina precipitándolo con sulfuro de sodio. El níquel se recupera de la solución concentrada como carbonato básico de níquel, hirviendo la solución. El amoníaco y el CO_2 que se desprenden durante la ebullición se absorben y se recirculan.

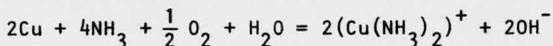
El residuo contiene principalmente níquel-magnetita libre y se seca luego se sinteriza transformandose en hematita. El diagrama de flujo del proceso se ilustra en la figura 9.

Mecanismo.

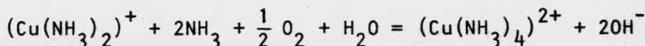
El mecanismo de disolución del cobre y níquel con solución acuosa de amoníaco es el mismo para los dos. En el caso del cobre se debe considerar que éste tiene dos estados de valencia, Cu^+ y Cu^{2+} . La mayoría de los estudios cinéticos fueron hechos en el cobre. Los dos mecanismos sugeridos para explicar esta reacción son:

1) Mecanismo autocatalítico.- Se asumió que la disolución se lleva a cabo en tres etapas:

a) Formación del complejo cuproso-amoniacal,



b) Oxidación con oxígeno del complejo cuproso-amoniacal a cúprico-amoniacal:



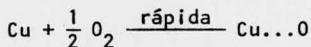
c) La reducción del complejo cúprico-amoniacal a cuproso por el cobre:



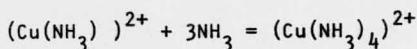
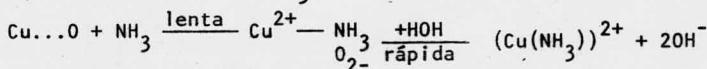
Aparentemente el equilibrio cuproso-cúprico desempeña el papel de un catalizador.

2) Mecanismo de la película de óxido de cobre.- En este mecanismo se cree sigue los siguientes pasos:

a) Adsorción del oxígeno disuelto sobre la superficie del cobre,



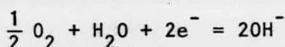
b) Reacción de una molécula de NH_3 con el complejo cobre-oxígeno,



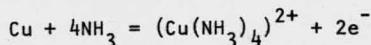
Este mecanismo no es muy probable que se lleve a cabo, puesto que sería de esperarse que el óxido cúprico se disolviera más rápido que el cobre lo cual no es el caso. Si el cobre se cubriera por alguna forma de óxido u oxígeno adsorbido, la disolución se inhibiría.

Ahora se cree que la disolución es de naturaleza electroquímica y puede representarse por las siguientes reacciones (Habashi 1963):

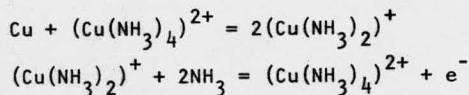
a) Reducción catódica del oxígeno en la superficie del cobre:



b) Disolución anódica del cobre en presencia del agente complejante:



No hay duda, que al sobrepasar estas reacciones, es el equilibrio cuproso-cúprico lo que ocasiona que se disuelva más y más cobre:



Aparentemente estas dos últimas reacciones son de importancia solamente a alta concentración de ión cúprico.



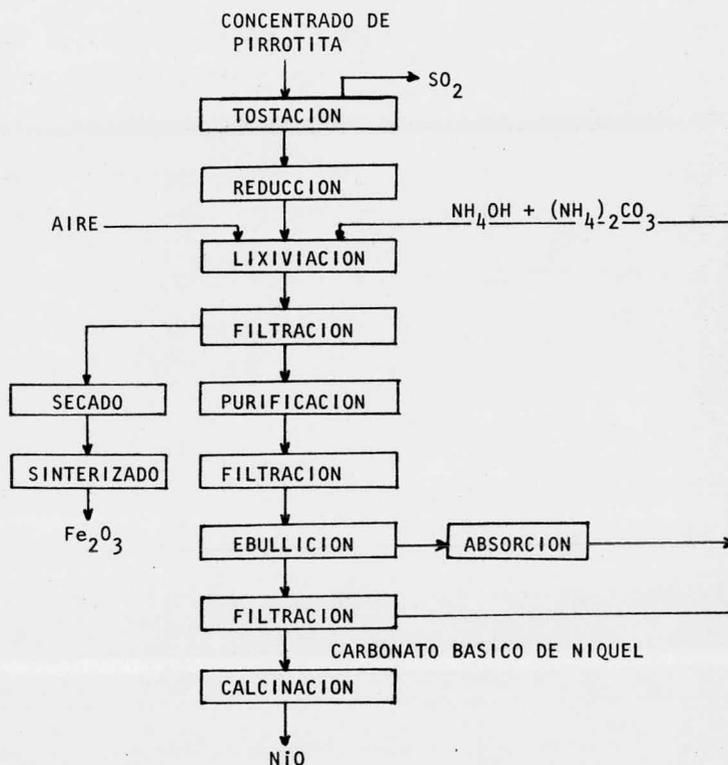
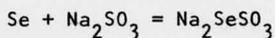


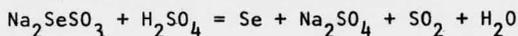
FIGURA 9. PROCESO PARA LIXIVIAR NIQUEL CON AMONIACO.

SELENIO

El selenio es un subproducto de la refinación electrolítica de cobre. Durante la tostación-lixiviación de los lodos anódicos del cobre con H_2SO_4 , algo de selenio se volatiliza y colectada en los precipitadores de polvos Cottrell como selenio crudo, con 92-99% de Se y 0.1-0.8% de Te. Cuando el Se contiene más de 1.5% de Te, se purifica lixiviándolo con sulfito de sodio. El Se se disuelve como selenosulfito de sodio, y el telurio no se disuelve:



El Se se precipita de la solución por acidificación con H_2SO_4 :



SUGERENCIAS

Esta monografía no se pretende sea un curso completo sobre Hidrometalurgia, sino más bien una primera parte que podríamos denominar FUNDAMENTOS, la posibilidad queda abierta para desarrollar una segunda parte que se podría llamar OPERACIONES UNITARIAS APLICADAS A LA HIDROMETALURGIA, y así sucesivamente. Además a éste trabajo se le puede adicionar una colección mayor de procesos de lixiviación, un apéndice con diagramas de Pourbaix, y eventualmente se podría hacer un texto que trate no solo los aspectos químicos sino también los ingenieriles.

LITERATURA

- E. and M.J. (1972a). "Ranchers' Big Blast Shatters Copper Orebody for In-Situ Leaching." Eng. Min. J., 173, 98.
- E. and M.J. (1972b). "ASARCO and Dow Chemical to Leach Deep Copper Ore Body In-Situ in Arizona." Eng. Min. J., 173, 19.
- Frost, A. A. and Pearson, R. G., (1953). Kinetics and Mechanism." pp. 147-158, John Wiley and Sons, Inc. New York.
- Jost, W., (1952). "Diffusion in Solids, Liquids, Gases." Academic Press, Inc., New York.
- Kortum, G. F. and Bockris, J. O'M., (1951). "Textbook of Electrochemistry." Vol. 2, pp. 403-405, Elsevier Publishing Company, Amsterdam (1951).
- Yu, P.H., Hansen, C. K. and Wadsworth, M. E., (1973). "A Kinetic Study of the Leaching of Chalcopyrite at Elevated Temperatures." To be presented at International Symposium on Hydrometallurgy, Annual A.I.M.E. meeting, Chicago, Illinois.
- Spedden. H.R. and Malouf, E.E., et al., (1971) "In-Situ Leaching of Copper -Pilot Plant Test." presented A.I.M.E. Annual Meeting, New York.
- Fletcher, J.B., (1971). Trans. A.I.M.E., 250, 310.
- Baur, J.P., Gibbs, H.L. and Wadsworth, M.E., (1972). "Initial Stage Sulfuric Acid Leaching Kinetics of Chalcopyrite Using Radiochemical Techniques." Presented A.I.M.E. Meeting San Francisco, California. Preprint No 72-B-96.
- E.E. Malouf and J.D. Prater, "New Technology of Leaching Waste Dumps", Min. Congress J., Nov.1962.
- J.A. McArthur and C.Lephart, "Leaching of Chiquicamata Oxide Copper Ores", in Extractive Metallurgy of Copper, Nickel, and Cobalt, ed. P.Queneau, pp. 347-361, New York: Interscience, 1961.
- F. Molyneux, "Extraction in the Hydraulic Cyclone", Chem. Process Eng., 43, 502-10, (1962).

- R.N.Rickles, "Liquid-Solid Extraction", Chem.Eng., 72(6), 157-72 (1965).
- D.C.Seidel, "Percolation Leaching", in Unit Process in Hydrometallurgy, pp. 114-125, eds. Wadsworth and Lewis, New York, Gordon & Breach, 1965.
- W.F.Linke, Seidell's Solubilities of Inorganic and Organic Compounds, 2 Vols., Princeton: Van Nostrand, 1958-65.
- M.B. Donald, "Leaching", in Chemical Engineering Practice, ed. H.W. Cremer and T.Davis; Vol.6, pp. 369-87, London: Butterworths, 1958.
- W.H.Goodrich, "Waste Dump Leaching at chino Mines Division, Kennecott Copper Corp., Santa Rita, N.M.", Colorado Sch. Min. Magazine, 42, 65-7 (1952).
- D.R.Coughanowr and F.E.Krause, "The Reaction of SO_2 and O_2 in Aqueous Solutions of MnSO_4 ", Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 4(1), 61-6 (1965).
- G.A.Deitz and J.Halpern, "Reaction of Silver with Aqueous Solutions of Cyanide and Oxygen", J.Metals, 5, 1109-1116 (1953).
- F.Habashi, "The Theory of Cyanidation", Trans. Min. Soc. AIME, 235, 236-9 (1966).
- F.Habashi, "Kinetics and Mechanism of Gold and Silver Dissolution in Cyanide Solution", Montana Bur. Mines & Geology, Butte, Bulletin 59 (1967).
- F.Habashi, "Kinetics and Mechanism of Copper Dissolution in Aqueous Ammonia", Ber. Bunsengesellschaft Phys. Chem., 67, 402-6 (1963).
- M.H.Caron, "Fundamental and Practical Factors in Ammonia Leaching of Nickel and Cobalt Ores. Separation of Nickel and Cobalt", Trans. AIME, 188, 67-103 (1950).
- The International Nickel Company Staff, "Development of the INCO Iron Ore Recovery Process", Can. Min. & Met. Bull., 59, 201-7 (1956).
- G.Bridgstock, E.M.Elkin, and S.S.Forbes, "Operations at Canadian Copper Refiners Limited", Trans. Can. Inst. Min. & Met., 58, 523-537 (1960).
- Z.Sh.Karaev and J.Kh.Efendiev, "Recovery of Selenium From Slimes with Ammonium Sulfide as a Method of Production of Pure Selenium", Azerb. Khim. Zh., 1961(5), 119-23; CA, 59, 7177c.