

82
20J



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

"PRODUCCION DE SULFATO DE COBRE
PENTAHIDRATADO"

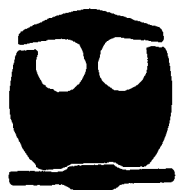
INFORME DE LA PRACTICA PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

PRESENTA:

SERGIO ARTURO MARTIN DEL CAMPO RUIZ



ASESOR: I.Q. MARTA RODRIGUEZ PEREZ

MEXICO, D.F.

1996.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Jurado Asignado

Presidente Profra. MARTA RODRIGUEZ PEREZ

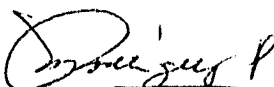
Vocal Profra. OLIMPIA JIMENEZ LIGNAN

Secretario Profra. YOLANDA CASTELLS GARCIA

1er. suplente Profra. ROSA M^a GONZALEZ MURADAS

2do. suplente Profra. JUANA JUDITH CHAVEZ ESPIN

Asesor del tema:



I.Q. MARTA RODRIGUEZ PEREZ

Sustentante:



SERGIO ARTURO MARTIN DEL CAMPO RUIZ

A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO,
Por haberme permitido la entrada a sus recintos y escuchar las cátedras
de mis queridísimos maestros.

A Dios, por su manifestación diaria y constante en todas las
cosas que me recuerdan que estoy vivo y por hacer un sueño
más.

A mi Esposa Norma Estela,
Por darme su cariño, comprensión y amistad incondicionales
en los momentos que más lo necesitaba y por darme los frutos
más hermosos que pude haber tenido.

A mis hijos Karla Jennifer y Sergio Arturo,
Por su amor y cariño, a ustedes que son motivo fundamental de
superación.

A mi Madre,
A la mujer que más quiero y admiro, porque eres un ejemplo a
seguir en mi vida; a tu amor y dedicación que tienes a tus hijos;
siempre te recordaré como la madre y mujer que eres.

A mis hermanos Paty y Maleone,
Por compartir alegrías, preocupaciones y logros.

A Alejandro,
Que con su ayuda y consejos he logrado dar un paso más en mi
vida.

A los profesores del jurado,

Por el tiempo dedicado a la lectura y aportación para consecución del sueño más anhelado por todo universitario.

De manera muy especial a la profesora I.Q. **Marta Rodríguez Pérez,**

Por su gran paciencia, interés y dirección recibida a lo largo del desarrollo de este trabajo.

A todos mis familiares y amigos, que de una u otra forma han contribuido a la culminación del presente trabajo.

INDICE

INTRODUCCION

CAPITULO I

1.0 GENERALIDADES

1.1 PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DEL SULFATO DE
COBRE PENTAHIDRATADO

CAPITULO II

2.0 PROCESOS DE MANUFACTURA

2.1 DESCRIPCION GENERAL

2.2 PROCESOS DE PRODUCCION

2.3 PROCESO HARIKE

2.4 PROCESO DOS TORRES

2.5 METODO TRICKLE

2.6 EXTRACCION CON DISOLVENTE

CAPITULO III

- 3.0 CRISTALIZACION Y SELECCION DEL SULFATO DE COBRE PENTAHIDRATADO
- 3.1 CRISTALIZACION A PARTIR DE UNA SOLUCION
- 3.2 FORMACION DE CRISTALES
- 3.3 CRISTALIZACION DE SULFATO DE COBRE
- 3.4 RENDIMIENTO DE CRISTALES DE SULFATO DE COBRE EN EL PROCESO DE CRISTALIZACION
- 3.5 DETERMINACIONES ANALITICAS PARA EL CONTROL DE LA PRODUCCION DE SULFATO DE COBRE PENTAHIDRATADO
 - 3.5.1 DETERMINACION DE LA PUREZA DE SULFATO DE COBRE PENTAHIDRATADO
 - 3.5.2 DETERMINACION DE LA CONCENTRACION DE IMPUREZAS
 - 3.5.3 DETERMINACION DE LA CONCENTRACION DE ACIDO SULFURICO
- 3.6 CONTROL QUIMICO DEL PROCESO

CAPITULO IV

- 4.0 ACTIVIDADES DESARROLLADAS
- 4.1 MATERIA PRIMA
- 4.2 PROCESO
- 4.3 CRISTALIZACION
- 4.4 CENTRIFUGADO
- 4.5 SECADO
- 4.6 SELECCION DE CRISTAL
- 4.7 MOLIENDA
- 4.8 ENVASADO Y ALMACENAMIENTO DE PRODUCTO
- 4.9 EMISION DE CONTAMINANTES
- 4.10 ASPECTOS ECONOMICOS

CONCLUSIONES

APENDICE I

BIBLIOGRAFIA

INTRODUCCION

El presente trabajo tiene como objetivo, describir la experiencia profesional en el área de producción; específicamente en la manufactura de sulfato de cobre pentahidratado, desde la selección de la materia prima hasta el embarque del producto terminado.

Para poder guiar al lector dentro del proceso, el documento fué estructurado en cinco capítulos. En el primero, se describen las características físico-químicas del sulfato de cobre pentahidratado como solubilidad en agua y ácido sulfúrico, estado físico, fórmula general, número CAS, así como su estado natural y usos principales de esta sal.

Posteriormente, en el Capítulo II, se describen los principales procesos productivos y las reacciones que se llevan a cabo en la obtención del sulfato a partir de cobre metálico de reuso o "chatarra de cobre", así como las condiciones de operación de los procesos.

En el Capítulo III se sintetiza en forma general, la cristalización a partir de una solución saturada y su crecimiento en función del tipo de proceso utilizado y las impurezas que afectan la cristalización; por otra parte, se muestra un balance de materia para calcular el rendimiento en el proceso de cristalización en un reactor de tipo comercial cilíndrico y las determinaciones cuantitativas utilizadas en el control de calidad en proceso y producto terminado.

Con respecto al Capítulo IV, se reseñan las actividades para el control y manejo del proceso productivo, haciendo hincapié en aquellos aspectos que afectan el rendimiento del proceso. Aunado a lo anterior, se menciona de manera muy general, los aspectos comerciales considerando las importaciones y exportaciones realizadas por México de esta sal.

Finalmente, se analizan los aspectos comerciales y de operación emitiendo las conclusiones del presente documento.

CAPITULO I

CAPITULO 1

1.0 GENERALIDADES

El sulfato de cobre pentahidratado, conocido también como vitriolo azul, es la sal de cobre más importante a nivel industrial, ya que a partir de esta sal se obtiene una gran variedad de sales de cobre como el cloruro de cobre, óxidos cuproso y cúprico, oxiclорuro de cobre, sulfato tribásico de cobre, carbonato de cobre, hidróxido de cobre y ftalato de cobre.

En la naturaleza, el sulfato de cobre se encuentra como mineral llamado "Calcantita", de fórmula $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ [1] denominada también "Cianita", "Cianosa" y "Caparrosa Azul" y representa a los sulfatos del grupo del magnesio con cinco moléculas de agua en su estructura molecular. Forma cristales triclinicos muy perfectos, en general aplanados paralelamente a la base; muy a menudo presenta masas reniformes, de estructura fibrosa y también estalactítica. Su color es azul y lustre vítreo, traslúcido cuando no está alterada, con sabor estíptico y metálico, muy eflorescente; soluble en agua, su disolución precipita cobre metálico sobre un trozo de hierro sumergido en ella.

Este mineral, se encuentra como producto secundario en las minas de cobre o como sublimación en lavas volcánicas recientes (Vesubio, erupción de 1855). En la primera forma, es muy abundante en las minas de piritas de Huelva, sobre todo en los trabajos abandonados, también se encuentra impregnando areniscas de algunos pueblos de la provincia de Burgos, procedente de la alteración de piritas y cobres grises.

Como producto industrial, normalmente el sulfato de cobre se obtiene haciendo reaccionar cobre metálico con ácido sulfúrico en presencia de aire a temperaturas moderadas y cristalizando la sal de sus soluciones acuosas.

Actualmente, el sulfato de cobre tiene una gran variedad de usos; se utiliza principalmente para la producción de fungicidas, aproximadamente el 34% de la producción total se consume como materia prima para la producción de fungicidas [2], también se utiliza como inhibidor del crecimiento de algas en el agua utilizada en los sistemas de enfriamiento, sistemas de suministro de agua doméstica, diques de irrigación, albercas y lagos artificiales, consumiéndose para este uso aproximadamente el 30% de la producción total.

Otros usos de menor importancia son el de beneficio de minerales en la industria minera, recubrimiento metálico, aportación de cobre en alimento para animales, micronutriente en suelos y tratamiento de los productos del petróleo para la conversión de sulfuros.

En México, se utiliza en la producción casera de un fungicida conocido con el nombre de "Caldo Bordelés"; este fungicida líquido, con una concentración de cobre de 0.3%, se prepara disolviendo 2.3 kg de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ con 2.3 kg de cal en 187 litros de agua [3] y se emplea para combatir la plaga denominada "Chamusco" que ataca a los cultivos de plátano y aguacate, destruyendo las hojas de la planta e impidiendo el desarrollo del fruto; en la viticultura para combatir el hongo llamado *pernispora viticola*.

Por otra parte, el sulfato de cobre, se utiliza en la industria de los colorantes diazoicos, en la producción de colorantes inorgánicos como el verde de Schweinfurt y en la mayoría de las pinturas que contienen cobre, con el objeto de proporcionar una mayor resistencia a la acción de la luz.

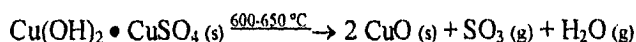
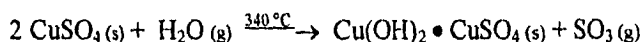
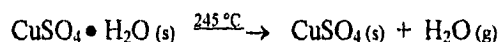
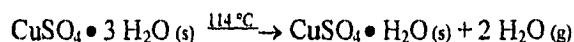
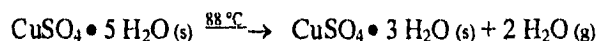
1.1 PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DEL SULFATO DE COBRE PENTAHIDRATADO

Los sulfatos de cobre, varían de acuerdo a su grado de hidratación. El sulfato de cobre anhidro, es un polvo blanco verdoso formado por cristales rómbicos de peso molecular 159.61 g/mol y una gravedad específica de 3.606.

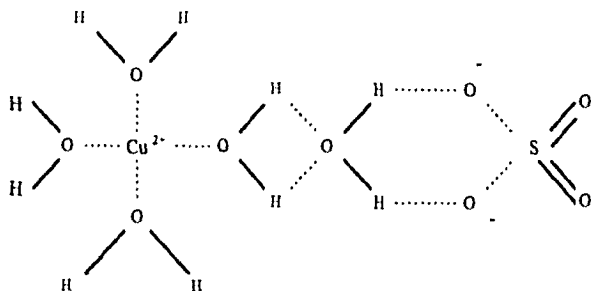
El sulfato de cobre pentahidratado, es un cristal triclinico de color azul oscuro, con número CAS [7758-99-8], de peso molecular 249.61 g/mol, gravedad específica ($d^{2.5/4}$) 2.285, Cp (273-291 °K) 1126 J/ kg °K y ΔH° (25 °C) -850.8 KJ/mol, soluble en metanol (15.6 g/100 ml) e insoluble en etanol [4]; pierde dos moléculas de agua en aire seco a una temperatura de 30.6 °C con la formación del trihidrato de fórmula $\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

A 88-100 °C, se produce más rápidamente el trihidrato [4]. Alrededor de 114 °C, se forma el monohidrato; entre 245 y 340 °C se produce el sulfato de cobre anhidro [4].

El análisis térmico de deshidratación del sulfato de cobre pentahidratado [4] se realiza de acuerdo con las siguientes reacciones:



Lo anterior, se explica fácilmente analizando la estructura molecular del sulfato de cobre pentahidratado [9]:

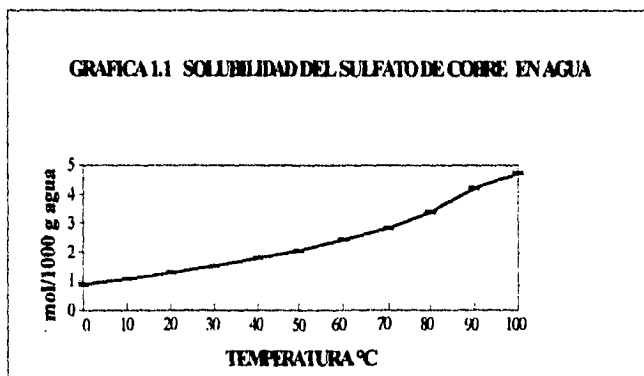


Cuatro de las cinco moléculas de agua que se encuentran unidas con el átomo de cobre 2+ son más fácilmente eliminables del compuesto por ser moléculas de agua de coordinación $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} \text{SO}_4^{2-} \cdot \text{H}_2\text{O}$; por ello, solamente se requiere de 36 a 88 °C para evaporar las primeras dos y 114 °C para eliminar dos moléculas más. Con respecto a la última molécula de agua, se encuentra fuera de la esfera de coordinación estando unida al sulfato por atracción ión dipolo, por lo que es necesario suministrar mayor cantidad de energía para poder romper esta atracción hasta llegar a una temperatura de 245 °C.

En la Tabla 1.1, se presenta la solubilidad del sulfato de cobre pentahidratado [17]: en moles/1000 gramos de agua en función de la temperatura:

TABLA 1.1 SOLUBILIDAD DEL SULFATO DE COBRE PENTAHIDRATADO EN AGUA (mol de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ por 1000 g de agua) [17]

TEMP °C	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
mol/1000 g agua	0.88	1.08	1.3	1.53	1.8	2.04	2.44	2.84	3.39	4.22	4.72

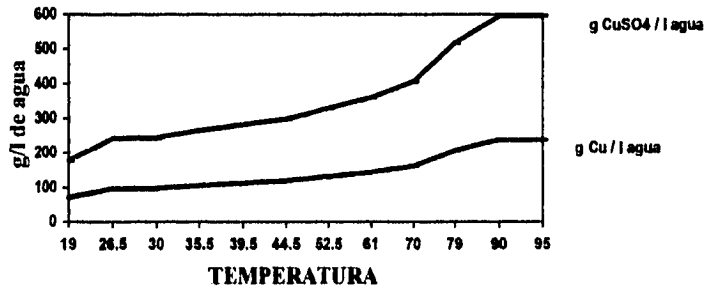


Asimismo, se cuenta con la tabla 1.2 en la que se muestran los valores obtenidos experimentalmente con soluciones de sulfato de cobre manejados en la planta de Cobre de México [3].

TABLA 1.2 DATOS EXPERIMENTALES DE SOLUBILIDAD DE SULFATO DE COBRE EN AGUA [3]

Temp °C	19	26.5	30.0	35.5	39.5	44.5	52.5	61.0	70.0	79.0	90.0	95.0
°Be (*)	21.5	27.2	27.7	29.0	30.4	31.8	33.7	35.6	38.7	45.3	50.0	50.0
g Cu / agua	70.6	96.1	97.1	105.3	112.1	118.6	131.3	143.6	161.6	205.6	237.3	237.1

GRAFICA N° 1.2, DATOS EXPERIMENTALES DE SOLUBILIDAD DE SULFATO DE COBRE EN AGUA

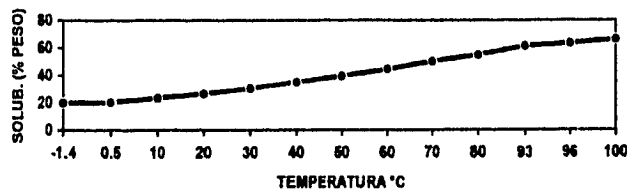


En la tabla 1.3, se muestran los valores obtenidos de solubilidad de sulfato de cobre pentahidratado en agua de acuerdo con Stephen, H [6].

TABLA 1.3 SOLUBILIDAD DEL SULFATO DE COBRE PENTAHIDRATADO EN AGUA [6].

TEMPERATURA °C	-1.40	0.50	10	20	30	40	50	60	70	80	93	96	100
SOLUBILIDAD (% PESO)	19.85	20.15	23.4	26.60	30.55	34.78	39.40	44.36	50.13	54.52	61.30	63.25	65.92

GRAFICA 1.3 SOLUBILIDAD DEL SULFATO DE COBRE EN AGUA



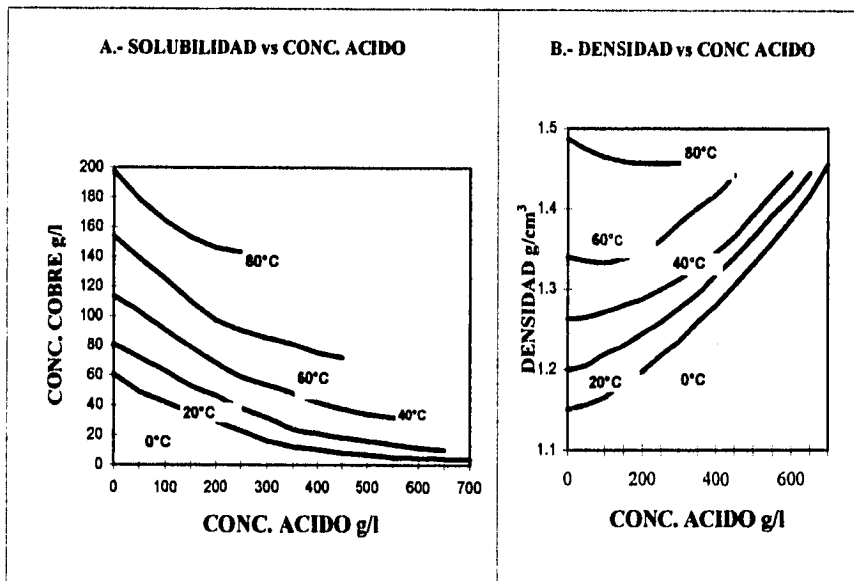
(*) °Be = grados Baumé; la concentración de ciertos líquidos con densidad relativa mayor a uno como el H₂SO₄, se mide en grados Baumé.

Por otra parte, en las Gráficas 1.4 A y B, se presenta la solubilidad del sulfato de cobre como una función de la concentración de ácido sulfúrico y la temperatura, así como la densidad de la solución en función de la temperatura y de la concentración de ácido sulfúrico respectivamente [7].

GRAFICA 1.4 SOLUCIONES SATURADAS DE SULFATO DE COBRE

A.- SOLUBILIDAD EN FUNCION DE LA CONCENTRACION DE ACIDO

B.- DENSIDAD EN FUNCION DE LA CONCENTRACION DE ACIDO



De acuerdo con la gráfica 1.4 A, solubilidad en función de la concentración de ácido, con el aumento de la concentración de ácido sulfúrico en la solución saturada, se incrementa la cristalización del sulfato de cobre debido a que disminuye su solubilidad en la solución saturada por efecto del ión común; el incremento en la concentración de ácido, provoca un aumento en la dureza de los cristales.

A nivel industrial, dependiendo de los requerimientos de producto final, es más económico agregar ácido sulfúrico para aumentar la precipitación del sulfato de cobre por la adición de un ión común y obtener un cristal con mayor dureza en lugar de concentrar el licor madre para obtener mayor producto; concentraciones bajas de ácido (pH 3.5-4.0) utilizadas en la cristalización de esta sal, provocan una menor dureza en los cristales de sulfato de cobre, con respecto a los cristales de soluciones ácidas.

Actualmente, la tendencia de la industria se dirige hacia la formación de cristales con mayor dureza, con el consecuente incremento del pH durante la cristalización; aunado a lo anterior, la incorporación de un exceso de acidez, acelera la deshidratación *insitu* del sulfato de cobre pentahidratado y promueve una mayor dureza del cristal.

CAPITULO II

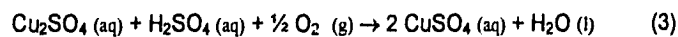
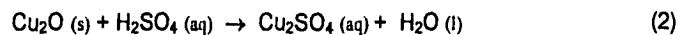
CAPITULO II

2.0 PROCESOS DE MANUFACTURA

2.1 DESCRIPCION GENERAL

El proceso convencional para la fabricación de sulfato de cobre pentahidratado, involucra la reacción entre chatarra de cobre con una solución de ácido sulfúrico con una concentración entre 100 y 200 g/l (1 a 2 mol/l), haciendo circular una corriente de aire; normalmente el proceso de manufactura comprende las siguientes etapas: a) Reacción, b) Evaporación, c) Cristalización, d) Secado y e) Envasado. En algunos procesos, la etapa de evaporación no se lleva a cabo.

Las torres de oxidación en la etapa de reacción, es el equipo más utilizado para realizar la reacción con la inyección de aire y recirculación de licor de sulfato y ácido sulfúrico diluido por la parte inferior. Estas torres pueden operar en forma continua o en proceso discontinuo o por lotes, siendo este último el método más común, con dos o más torres operadas en paralelo. El calor necesario para llevar a cabo la reacción es suministrado por vapor, las reacciones que se llevan a cabo son sencillas pero requieren de varias horas y temperatura elevada:



Esta reacción es extremadamente lenta a baja temperatura y sin la presencia de un promotor de la oxidación como el aire.

De acuerdo con la reacción (1), el cobre metálico reacciona en presencia de oxígeno para dar óxido cuproso; a su vez, el óxido cuproso reacciona con el ácido sulfúrico para dar sulfato cuproso (2), de tal manera que a 25 °C y en una solución molar (3) de sulfato de cobre (I) se tienen disueltos 0.71 milimoles de iones cuprosos por lo que la constante de equilibrio (4) (de acuerdo con (3)) es muy pequeña:

$$K = \frac{[\text{Cu}^{2+}]^2}{[\text{Cu}^+]} \quad (4)$$

Sin embargo, al aumentar la temperatura, la disolución de cobre metálico (1) aumenta y entonces la misma solución molar a 50 °C contiene 3.15 milimoles de iones cuprosos; es decir, el equilibrio se desplaza en sentido directo de la reacción con el aumento de la temperatura.

De acuerdo con (2), agregando ácido sulfúrico se favorece la reacción en sentido directo, por lo que se mantendrán en la solución iones cuprosos; además de ello y debido a la presencia en exceso de aire, la reacción (3) se desplazará en sentido directo, produciéndose sulfato cúprico a expensas de los iones cuprosos presentes en la solución; y como existe un exceso de cobre, oxígeno y ácido sulfúrico, la solución continúa disolviendo cobre, por lo que continuará el proceso de obtención hasta que alguno de estos elementos se encuentre en equilibrio en la solución.

La solución así obtenida, con una concentración determinada de sulfato de cobre, conlleva partículas de cobre e impurezas que no reaccionaron, por lo que es necesario remover estas partículas de la solución.

Para remover las partículas que no reaccionaron, el licor proveniente de las torres se filtra a través de filtros de bolsa o se descarga en tanques sedimentadores. Una vez clarificado el licor, se recicla en las torres ó se envía directamente a los tanques de alimentación y/o a los cristalizadores, en cuyo caso será necesario la utilización de filtros de bolsa.

La solución caliente de sulfato con la concentración deseada de sulfato de cobre, se bombea de los tanques de alimentación hacia los cristalizadores. Dependiendo del tipo de cristal deseado, estos cristalizadores pueden ser al vacío, para obtener cristales pequeños, o atmosféricos en caso de requerir cristales de mayor tamaño.

Los cristalizadores que trabajan al vacío, operan con una mezcla de cristal/licor saturado denominada magma, separando la mezcla por centrifugación y reciclando el licor a las torres de oxidación. Los cristales húmedos se secan en un secador cilíndrico rotatorio produciendo cristales de sulfato de cobre pentahidratado.

Los cristales de mayor tamaño de hasta 10 cm, se producen en cristalizadores atmosféricos después de varios días de enfriamiento. Para realizar una mayor cosecha de cristales, al típico cristalizador atmosférico se le acondiciona con barras nucleadoras de cristal, las cuales son colocadas en la parte superior del tanque para permitir el crecimiento del cristal.

En los cristalizadores atmosféricos, conforme se va enfriando la solución, el sulfato de cobre cristaliza sobre los bastones, paredes y el fondo de la cuba. Los cristales obtenidos de las paredes y ganchos son más grandes y de una mayor pureza que los cristales producidos en el fondo del cristalizador, debido a que en el fondo tienden a sedimentarse las impurezas que no pudieron retirarse en el proceso de filtrado.

2.2 PROCESO DE PRODUCCION

En México, hasta el año de 1953, el proceso de producción industrial de sulfato de cobre pentahidratado, involucraba la utilización de torres de oxidación cilíndrica en posición vertical construidas de lámina negra de hierro revestidas interiormente de ladrillo antiácido y pegados con cemento antiácido empacando el interior del tanque con pedacería de cobre, llenándose los intersticios con una solución de ácido sulfúrico y suministrando el oxígeno requerido para la reacción por inyección de aire a 97.64 kg/cm^2 (20 lb/in^2) manométricas de presión por la parte inferior del tanque y, con objeto de ayudar a la disolución del cobre, se calentaba la solución por medio de vapor directo a 146.46 kg/cm^2 (30 lb/in^2) de presión manométricas manteniendo la temperatura de la solución entre 70 y $80 \text{ }^\circ\text{C}$ [3].

Una vez que se eliminaba el exceso de ácido de la solución de las torres, se transfería a un tanque de almacenamiento y se bombeaba de ahí a un filtro prensa para eliminar el material que se encontraba en suspensión. La solución filtrada, se enviaba a un tanque de almacenamiento.

Posteriormente, la solución del tanque de almacenamiento se bombeaba al evaporador, el cual, era un tanque rectangular de madera recubierto interiormente de plomo que contaba con serpentines fabricados con una cierta aleación de plomo y antimonio de 2.54 cm (1 pulgada) de diámetro interior y 6.35 mm (¼ de pulgada) de espesor con una longitud de 160 metros. En este evaporador, se concentraba la solución de 112 g/l de cobre hasta 235.12 g/l de cobre a la temperatura de saturación de 90 °C.

La solución concentrada, se enviaba a los cristalizadores atmosféricos, cuyo material de construcción era de concreto, forrado interiormente de lámina de plomo. A este cristizador se le colocaban bastones de plomo separados del fondo de la cuba y se dejaba enfriar la solución hasta alcanzar la temperatura ambiente por convección a la atmósfera y por radiación de las paredes al medio ambiente. Este procedimiento de enfriamiento tenía un ciclo de 16 días.

Cuando el cristizador alcanzaba la temperatura ambiente, se extraía la solución y se enviaba ya sea al tanque de almacenamiento o a las torres de oxidación, mientras que los cristales se extraían de la cuba utilizando pico y pala. Cuando se extraía todo el cristal de la cuba, la placa de plomo tenía que ser revisada y se soldaba con plomo las perforaciones causadas por la utilización de pico y pala para evitar posibles fugas de solución en la siguiente carga.

Posteriormente, los cristales extraídos se trituraban, lavaban y se centrifugaban hasta alcanzar una concentración aproximada de agua del 5 % en peso y se enviaban al secador.

El secador trabajaba a corriente de aire caliente en paralelo para evitar la deshidratación del sulfato de cobre pentahidratado.

Una vez que el sulfato salía del secador, se envasaba en papel asfaltado -de procedencia comercial- para evitar la deshidratación del sulfato y recubierto exteriormente con un saco de yute para proteger la envoltura interior del transporte y manejo del producto.

2.3 PROCESO HARIKE

A partir del año de 1950, la compañía Tennessee Copper, patentó el proceso de fabricación de sulfato de cobre pentahidratado [10], este proceso es el ejemplo más comercial de la fabricación de este producto.

Hasta ahora, se sigue utilizando este arreglo de equipo, con la variante de los materiales de fabricación, como el caso de utilizar torres de oxidación de materiales plásticos, metálicos recubiertos de hule, vidriados o de acero inoxidable, siendo el más viable y económico la utilización de materiales plásticos como la resina epóxica.

En el caso de equipo periférico (centrifugas, secadores, evaporadores y cristalizadores), normalmente se utiliza acero inoxidable 316 (ver pág. IV-4) para el manejo tanto de solución ácida de cobre como del cristal de sulfato.

En el caso de los cristalizadores, con la utilización de láminas de acero inoxidable, se evita la corrosión del equipo y las soldaduras constantes de la placa de plomo mencionada anteriormente, así como la disminución del tiempo de espera para la extracción del cristal, ya que la transferencia de calor hacia el medio ambiente es mucho mayor, y el tiempo de enfriamiento de la solución disminuye hasta en un 70%.

En el proceso Harike [4], se coloca chatarra de cobre empacada dentro de la torre de reacción de 2.9 m^2 de sección transversal hasta alcanzar una altura de empaque de 2.74 m. Existen dos diferentes condiciones de reacción (ver tabla 2.1), en la primera de ellas (A), la concentración de ácido sulfúrico es de 160 g/l permitiendo la producción de solución concentrada de sulfato de cobre y la consecuente cristalización del sulfato en medio ácido.

La segunda condición (B), se obtiene una solución de sulfato de cobre concentrada de carácter neutro que permite utilizar la solución para la fabricación de otro producto derivado del cobre o utilizarla para obtener cristales en medio neutro.

TABLA 2.1 PRODUCCION DE SULFATO DE COBRE PENTAHIDRATADO POR EL METODO HARIKE

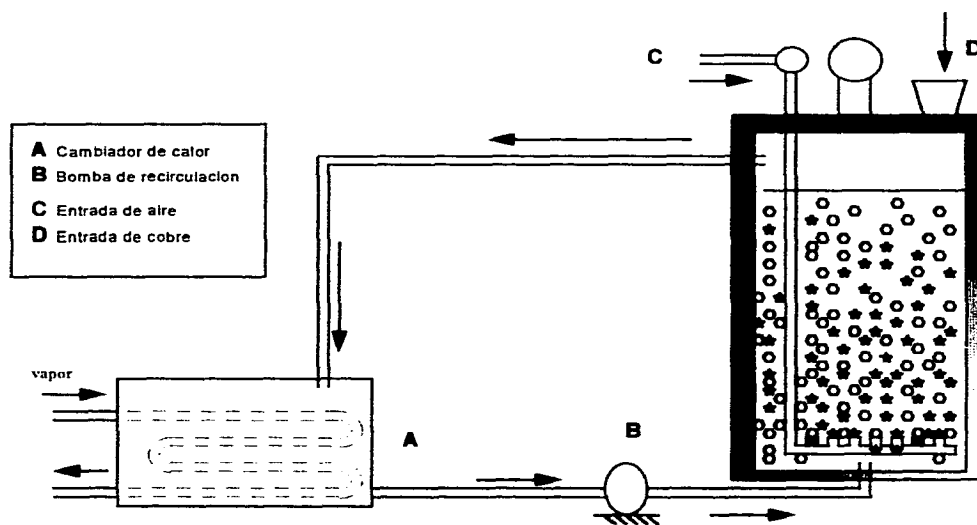
PARAMETRO	UNIDAD	CONDICION	
		A	B
CONCENTRACION INICIAL (Cu)	g/l	100	100
CONCENTRACION INICIAL (H ₂ SO ₄)	g/l	160	80
CONCENTRACION FINAL (Cu)	g/l	160	160
CONCENTRACION FINAL (H ₂ SO ₄)	g/l	80	0
TEMPERATURA	°C	85	85
FLUJO DE RECIRCULACION	m ³ /hr	34-45	34-45
ALIMENTACION DE AIRE	m ³ /hr m ²	46	46
OXIGENO DE ENTRADA	% VOL	20.9	20.9
OXIGENO DE SALIDA	% VOL	2.6	7.3
CONSUMO DE OXIGENO	% VOL	90	70
TASA DE PRODUCCION (CuSO ₄ · 5H ₂ O)	ton/m ²	4.65	3.6
PRODUCCION DE AREA TRANSVERSAL POR TORRE	ton/torre	13.2	10.3

La tasa de consumo de oxígeno del sistema es directamente proporcional a la masa de cobre metálico disuelto. El flujo de aire a 46 m³/hr m² es utilizado para llenar los intersticios creados entre el empaque de cobre. El licor madre se recircula junto con el aire para humedecer las partículas continuamente y permitir el contacto entre la solución y la chatarra de cobre.

Si el flujo de aire decrece, provoca que el cobre metálico no se encuentre en contacto con el aire entrante y la solución ácida con alta temperatura oxida al cobre metálico en ausencia de aire para formar una capa de sulfito de cobre sobre la superficie del metal. Esta capa impide la conversión de cobre metálico a sulfato de cobre disminuyendo la eficiencia de la torre.

Por otra parte, en este proceso no se producen efluentes líquidos, en cuanto a los efluentes gaseosos de carácter ácido, se pueden recuperar utilizando torres empacadas y agua a contracorriente recirculando la solución a las torres de reacción. En la figura 2.1, se presenta el diagrama del proceso Harike para la producción de Sulfato de cobre pentahidratado.

FIGURA 2.1.- PRODUCCION DE SULFATO DE COBRE PENTAHIDRATADO POR EL PROCESO HARIKE



2.4 PROCESO DE DOS TORRES

Otro método de preparación de sulfato de cobre pentahidratado, utiliza dos torres empacadas con cobre metálico de recuperación; una de ellas se llena con una solución de ácido sulfúrico, mientras que la otra se esprea con vapor y aire para oxidar la superficie del metal y formar una capa de óxido de cobre.

La solución se bombea alternativamente a la otra torre para disolver la capa de óxido, mientras que la otra torre -que ha sido drenada se esprea previamente-, se alimenta con vapor y aire. Este procedimiento continúa hasta alcanzar la concentración deseada de sulfato de cobre en solución.

2.5 METODO TRICKLE

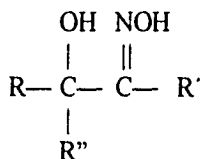
El método Trickle, es otro proceso comercial utilizado, en el cual, la torre empacada con cobre metálico se esprea continuamente con solución ácida o licor madre por la parte superior; el licor madre se alimenta de un tanque de recirculación de licor colocado a un lado de la torre.

El licor esparido por la parte superior desciende por la torre y se bombea al tanque de alimentación para ser alimentado nuevamente a la torre.

Al mismo tiempo que se recircula la solución o licor madre, se inyecta aire y vapor a la torre por el fondo. Este procedimiento continúa hasta alcanzar la concentración deseada de sulfato de cobre en solución.

2.6 EXTRACCION CON DISOLVENTE

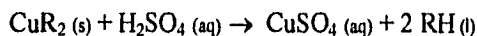
El sulfato de cobre pentahidratado, se produce de una solución alcalina amoniacal de cobre por extracción con disolvente [11] [37]. La solución alcalina de cobre se pone en contacto con un extractante de carácter orgánico selectivo. Uno de los extractantes más comunes puede ser representado por la siguiente fórmula general:



Donde: R y R' son preferentemente grupos alquilo insaturados y R'' es preferentemente hidrógeno[12]. La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:

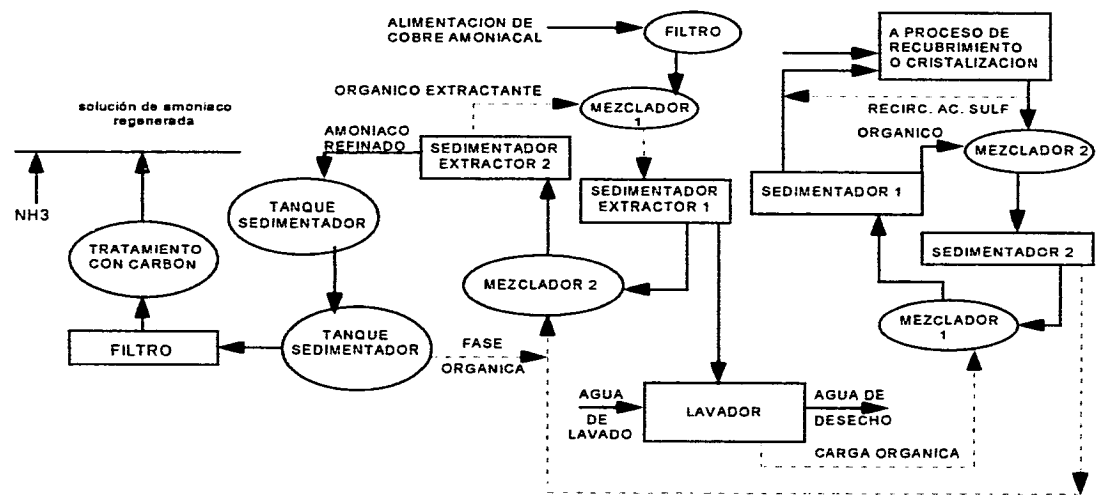


El compuesto de cobre orgánico es continuamente separado de la solución y posteriormente es puesto en contacto con una solución de ácido sulfúrico:



La solución saturada de sulfato de cobre se enfría o concentra por evaporación para cristalizar el sulfato de cobre pentahidratado[13],[14]. En la figura 5, se presenta el diagrama de flujo más común para este tipo de proceso. A excepción de las cantidades de lavado y pérdidas de amoníaco, la planta no produce efluentes. Además, este proceso permite utilizar bajos consumos de energía.

FIGURA 2.2.- DIAGRAMA DE FLUJO DE UNA PLANTA QUE UTILIZA EL PROCESO DE EXTRACCION ORGANICA PARA LA PRODUCCION DE SULFATO DE COBRE PENTAHIDRATADO



2.7 RECUPERACION DE COBRE COMO SUBPRODUCTO.

Cerca de 20 al 30 % de la producción total de sulfato de cobre pentahidratado, la materia prima proviene de soluciones gastadas utilizadas en los procesos industriales de recubrimiento metálico. Cuando la solución utilizada en los procesos de recubrimiento metálicos, contiene impurezas que empiezan a competir en el recubrimiento de cobre, esta solución es extraída, concentrada y cristalizada; el sulfato así obtenido, se utiliza en aplicaciones agrícolas.

En la refinería de Naoshima, se produce $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ reciclando las soluciones gastadas utilizadas en los procesos de beneficio de mineral y producción de cobre electrolítico [20].

La recuperación de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, (patente japonesa JP 06 49,665 [94 49,665] (Cl. C23F1/46)), se realiza a partir de una solución electrolítica gastada a alta temperatura conteniendo iones cobre, y por enfriamiento de la solución en un cristizador se precipitan los cristales de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$; posteriormente son extraídos los cristales de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ del fondo del cristizador, utilizando un separador líquido-sólido para recuperar el $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Las soluciones obtenidas del lavado de cristales y del separador, se envían a un tanque para su calentamiento y posteriormente enviadas al proceso de recubrimiento electrolítico [21].

2.8 PROCESOS DE OBTENCION DE SULFATO DE COBRE PENTAHIDRATADO GRADO REACTIVO.

Los procesos de obtención de sulfato de cobre pentahidratado grado reactivo, involucran la utilización de algún material acomplejante de carácter selectivo.

Así, en la ex Unión Soviética [28], se desarrolló una tecnología que aplica la utilización de un agente acomplejante selectivo con el objeto de disminuir las pérdidas de producto y los desechos de producto para la producción de sulfato de cobre pentahidratado de alta pureza, después del tratamiento con agua oxigenada (peróxido de hidrógeno), se agrega ácido nitriltrimetilfosfónico como agente acomplejante a un pH entre 1.5 y 2.0; posteriormente se agrega carbón activado antes de la cristalización. El agente acomplejante y el carbón activado se adicionan en una proporción en peso de 1:(1-2).

En otra tecnología similar para la producción de sulfato de cobre pentahidratado grado reactivo, se prepara por la combinación de ácido nitriltrimetilfosfónico utilizado como agente acomplejante y la subsecuente cristalización del sulfato de cobre pentahidratado. [29].

2.9 OTROS PROCESOS DE OBTENCION DE SULFATO DE COBRE PENTAHIDRATADO

Existen otros procesos de obtención de sulfato de cobre pentahidratado utilizando otras materias primas como minerales de cobre, óxidos de cobre, sulfuros de cobre, etc. Por ejemplo, la producción directa de sulfato de cobre utilizando concentrados de calcopirita [22], es muy similar a los procesos descritos, el cual indica que las condiciones óptimas para la preparación de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ a partir de calcopirita son: quemado a 600°C por 3 horas en presencia de aire, lechada de ácido sulfúrico acuoso al 5% a 25°C y una proporción de sólido-líquido 1:4 por 2 horas y cristalización de CuSO_4 por evaporación a presión ambiente o a vacío.

El producto así obtenido, contiene una pureza del 95.76 y 0.32 % de solución de hierro; de acuerdo con la concentración de hierro, el proceso deberá de contemplar una purificación de producto final con la utilización de la extracción con disolvente como paso de purificación intermedio para cumplir con las condiciones de calidad del producto final [23].

En la preparación de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ a partir de minerales o escoria conteniendo óxidos de cobre del área de Lu-Jiong, Provincia de Anhui [25], se incluye el quemado de la escoria a 520-530 °C para asegurar la completa oxidación del cobre. Posteriormente, se hace reaccionar ácido sulfúrico y se filtra; el producto filtrado, es enviado a un proceso de purificación intermedio para remover el hierro del sulfato de cobre, se filtra la solución y se envía a concentración y recristalización. Asimismo, en la universidad Normal de Yunnan [36], se desarrolló una patente para la manufactura de sulfato de cobre pentahidratado a partir de óxido cúprico, en donde el CuO se pone en contacto con ácido sulfúrico con una concentración de 10 a 14 %, removiendo el hierro presente; la solución remanente es condensada y evaporada para obtener sulfato cúprico, el cual se seca a 120-300 °C durante un lapso de 30 a 60 minutos; la recuperación de cobre es del 84 al 86 %.

Otra forma de obtener $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, es utilizar sulfuro de cobre o polvo fino de material conteniendo sulfuro de cobre como materia prima [24]. El proceso consiste en el secado, pulverizado y tamizado de la materia prima, mezclado con 0.1-5 % en peso de sal inorgánica (La sal inorgánica agregada puede ser K_2SO_4 , Na_2SO_4 , NaNO_3 , NaHCO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3), calcinando la mezcla a 540-600 °C entre 14 y 24 horas en un horno de lecho fluidizado, a una proporción de líquido-sólido entre (0.8:1) y (2.7:5); posteriormente, se purifica el producto con HNO_3 (o HNO_2), y oxígeno y/o aire como agente oxidante en una torre de oxidación. La solución de sulfato de cobre es enviada a un cristalizador para su enfriamiento y separando por centrifugación para obtener cristales de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ como producto. Cuando la concentración del contenido de hierro es mayor-igual a 15 g/l, se omite el paso de purificación, y se utiliza glucosa para reducir el Cu^{2+} en la solución.

En otro proceso más para la obtención de sulfato de cobre pentahidratado a partir de minerales de cobre, estos minerales son calcinados para obtener sulfuros de cobre y pulverizados posteriormente hasta un tamaño de partícula menor de -120 a -200 mallas.

Al mineral cobre pulverizado, se le agrega ácido sulfúrico al 5-20 % a una temperatura que oscila entre 60 y 80 °C, por un período de 7 a 10 horas en una proporción líquido/sólido de 3:1 agitando constantemente. La solución obtenida se concentra, filtra y cristaliza para obtener cristales de sulfato de cobre pentahidratado, la solución restante se reprocessa una vez más. La solución remanente se trata con hierro de desperdicio para reducir el Cu^{2+} a Cu^0 , el sulfato de hierro III se recupera de la solución por cristalización [27].

CAPITULO III

CAPITULO III

3.0 CRISTALIZACION Y SELECCION DEL SULFATO DE COBRE PENTAHIDRATADO

3.1 CRISTALIZACION A PARTIR DE UNA SOLUCION

La cristalización es importante como proceso industrial, debido a los materiales que se venden y se pueden ofrecer como cristales; su amplia utilización se debe, quizá, a la forma sumamente purificada y atractiva de un producto químico en estado sólido, que se puede obtener a partir de soluciones relativamente impuras, en una etapa simple de procesamiento. En lo que se refiere a los requisitos de energía, la cristalización requiere mucho menos energía para la separación que la destilación u otros métodos de separación utilizados comúnmente. Además, se puede realizar a temperaturas relativamente bajas y a una escala que varía de unos cuantos gramos a miles de toneladas por día.

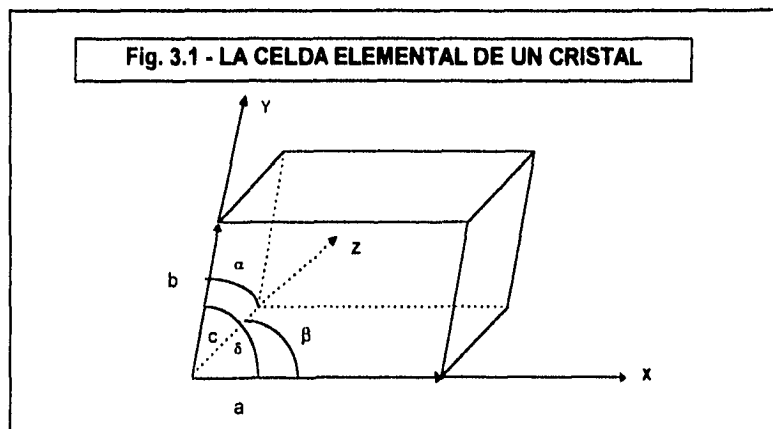
Se puede definir un cristal como un sólido que se compone de átomos dispuestos en una configuración ordenada y repetitiva. Las distancias interatómicas en un cristal de cualquier material definido son constantes y características del material de que se trata. Puesto que el patrón de disposición de los átomos se repite en todas direcciones, hay restricciones definidas para los tipos de simetría que pueden tener los cristales [8].

Es fundamental, para el estudio de la cristalización, el concepto de cristal perfecto. Los cristales perfectos son agrupamientos de átomos o moléculas perfectamente ordenadas y más o menos ligadas entre sí [8].

La ley de la traslación, establece que hay entre cada uno de los cristales perfectos un grupo típico de átomos contenidos en una pequeña caja conceptual llamada *celda elemental*, tal que las posiciones de todos los átomos en el cristal completo están dadas por la repetición periódica de la *celda elemental* a intervalos regulares a lo largo de sus aristas. Esto se llama *Traslación de Distancias* en un sistema de coordenadas tridimensional [8].

La celda elemental más simple posible es el cubo, con átomos idénticos en cada uno de sus ocho vértices - se ha encontrado más conveniente tomar los vértices del cubo para los centros de los átomos, debido a que entonces las coordenadas de éstos resultan números enteros-. El sistema de coordenadas que se utiliza para ubicar los átomos es el sistema cartesiano ortogonal, en el que todos los átomos se hallan entonces ubicados en los puntos (a, b, c,) donde a, b, y c son números enteros. Como el origen del sistema de coordenadas puede ubicarse en cualquier átomo, todos los átomos de este cristal son equivalentes [8].

La celda elemental más general queda entonces determinada por seis números; los tres ángulos α , β , y δ , y las tres distancias de traslación a, b, y c, tal como se muestra en la figura 3.1.



3.2 FORMACION DE CRISTALES

Evidentemente, existen dos etapas en la preparación de materias cristalinas a partir de una solución; primeramente, se tienen que formar los cristales y, en seguida crecer. La formación de una nueva fase sólida, ya sea en una partícula inerte en la solución o en la solución misma, se denomina nucleación.

El aumento de tamaño de este núcleo con la adición de soluto, capa por capa se denomina crecimiento. La supersaturación, es una fuerza impulsora común, tanto para la nucleación como para el crecimiento de cristales. A menos que una solución esté sobresaturada, no se podrán formar cristales ni hacer que crezcan.

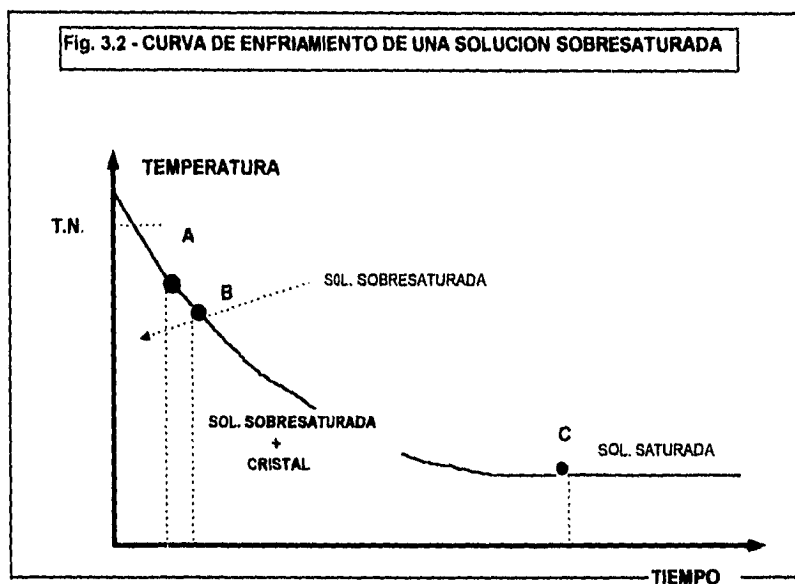
La nucleación, es el comienzo de la transformación de una fase inestable a otra más estable, en la que existe una aparición espontánea de una pequeña región ordenada en el interior de un medio caótico a través de un proceso probabilístico.

En la figura 3.2, se muestra la curva de enfriamiento de un líquido sobresaturado en condiciones de pérdida de calor a velocidad constante; la nucleación ocurre en el punto A a la "temperatura de nucleación (T.N.)"; mientras que el "Crecimiento de Cristal", ocurre entre los puntos A y B, y entre los puntos B y C hasta alcanzar el equilibrio a la concentración de saturación del soluto en la solución.

La sobresaturación se refiere a la cantidad de soluto presente en la solución comparada con la cantidad que habría si se mantuviera la solución durante un período muy largo de tiempo con la fase sólida en contacto con la solución.

El último valor es el de la solubilidad en equilibrio a la temperatura y presión que se toman en cuenta. La sobresaturación se puede expresar como:

$$S = (\text{partes soluto}/100 \text{ partes disolvente})/(\text{partes soluto en equilibrio}/100 \text{ partes disolvente}) \geq 1.0$$



3.3 CRISTALIZACION DE SULFATO DE COBRE

Dependiendo del tipo de proceso utilizado para la cristalización del sulfato de cobre pentahidratado, se pueden obtener diferentes tamaños de cristal. Así, para el proceso por saturación de la solución con enfriamiento brusco, se obtienen cristales finos; en cuanto al proceso por enfriamiento lento, se obtienen cristales de hasta 10 cm de longitud.

Los cristales finos obtenidos por enfriamiento brusco de una solución saturada de sulfato, son de color azul claro y de tamaño muy semejante al del cristal del azúcar común. En este proceso, la solución se enfría a través de un cambiador de calor de flujo en paralelo, en la que el líquido que se utiliza para reducir la temperatura de la solución caliente es agua o solución de sulfato a baja temperatura.

En cuanto al proceso por enfriamiento lento de la solución saturada en cristalizadores provistas de bastones, las corrientes de convección son muy pequeñas haciéndose de la superficie hacia el fondo y viceversa; esto causa estratificación, lo que provoca la cristalización del sulfato sobre las paredes y los bastones, cuyos cristales aumentan de tamaño una vez que se formaron los núcleos iniciales, hasta alcanzar un tamaño de hasta 10 cm.

Los cristales obtenidos en paredes y ganchos son de color azul intenso, mientras que los cristales obtenidos del fondo del cristalizador son ligeramente menos puros y con tamaños que varían entre 0.1 y 0.5 cm., debido principalmente a que al descargar la solución caliente sobre el cristalizador se produce un descenso brusco de la temperatura provocando la cristalización del sulfato en cristales muy pequeños que no se depositan en paredes y bastones, cayendo por su propio peso al fondo del cristalizador; estos cristales sirven de base para formar otros y crear una aglomeración de cristales los cuales impiden el crecimiento de los cristales internos.

Los fondos del cristalizador alcanzan variadas alturas dependiendo de la concentración de la solución. Si la concentración es mayor a la requerida, no se obtienen mayores cantidades de cristal grande; por el contrario, aumenta el espesor de pisos.

Las impurezas que se arrastran en el proceso de transferencia de la solución como materiales insolubles, carboncillo etc., se depositan en el fondo por efecto de la gravedad, estas impurezas se engloban dentro de los cristales del fondo del tanque.

Dado que en la solución se encuentra presente el sulfato de hierro (III), proveniente de la pedacería de hierro que contiene la materia prima (chatarra de cobre) y que es imposible separar del desperdicio de cobre con que se cargan las torres de oxidación, éste metal provoca una ligera coloración verdosa al producto final.

El hierro presente en la solución de sulfato de cobre grado industrial no es separado de ella, ya que, se permite hasta una concentración máxima de 0.1 % en peso como Fe_2O_3 ; solamente en los procesos de purificación de esta sal de cobre, el hierro presente se retira de ella recristalizando el sulfato de cobre o purificando la sal de cobre utilizando para ello disolventes orgánicos (ver Capítulo II).

La clasificación primaria para los cristales obtenidos por enfriamiento lento son paredes y ganchos para los cristales obtenidos de esta forma y estándar de pisos para los fondos del cristalizador.

De los cristales de paredes y ganchos, se produce el material de mayor calidad de la producción, con una concentración menor de impurezas como hierro e insolubles.

3.4 RENDIMIENTO DE CRISTALES DE SULFATO DE COBRE EN EL PROCESO DE CRISTALIZACION

En la mayoría de los casos, el proceso de cristalización es lento y el licor madre final está en contacto con una cantidad suficientemente grande de superficie cristalina para que la concentración de dicho licor sea sustancialmente la de la solución saturada a la temperatura final del proceso.

En esos casos, es normal calcular el rendimiento a partir de la composición inicial de la solución y la solubilidad del material a la temperatura final. Si los cristales retirados de la solución se hidratan, será preciso tomar en cuenta el agua de cristalización en los cristales, puesto que esa agua no estará disponible para retener el soluto en la solución.

El rendimiento se ve afectado también en la mayoría de las plantas por el retiro de licor madre, separando los cristales del proceso. Típicamente, cuando se separa el producto en una centrifuga o un filtro, el licor madre que se adhiere al cristal estará en el intervalo del 2 al 10% en peso de los cristales.

Los cálculos que a continuación se describen, son típicos para un cristalizador por disminución gradual de la temperatura en la que se precipita el sulfato de cobre.

Considerando un cristalizador cilíndrico de 3.0 m de diámetro, por 1.5 m de altura y en el cual se dejan cinco centímetros de altura libre para evitar que se derrame la solución del cristalizador, el volumen de la solución contenida en el cristalizador estará dado por:

$$V = \pi r^2 h$$

Donde: V = Volumen del cristalizador

r = Radio del cristalizador

h = Altura de la solución

π = Pi (3.1416)

sustituyendo:

$$V = (3.1416)(1.5 \text{ m})^2(1.5 \text{ m} - 0.05 \text{ m}) = 10.24945 \text{ m}^3$$

$$V = 10, 249.45 \text{ litros de solución}$$

Por otra parte, la concentración de la solución en el momento de cargar el cristalizador es de 237.12 g de cobre por litro de solución a una temperatura de 95°C (Ver Tabla 1.2 localizada en el Capitulo I). En estas condiciones, la concentración de sulfato de cobre estará dada por:

$$[\text{CuSO}_4] = \text{P.M. CuSO}_4 \cdot [\text{Cu}^{2+}] / \text{P.M. Cu}^0$$

Donde: P.M. CuSO₄ = Peso molecular del CuSO₄ (159.6016 g/mol)

[CuSO₄] = Concentración de sulfato de cobre (g/l)

P.M. Cu⁰ = Peso molecular del cobre metálico (63.54 g/mol)

[Cu²⁺] = Concentración de iones cobre²⁺ (g/l)

Sustituyendo:

$$\text{Conc. CuSO}_4 = (159.6016 \text{ g/mol}) (237.12 \text{ g/l}) / (63.54 \text{ g/mol}) = 595.60 \text{ g/l}$$

Cuando el cristalizador alcanza la temperatura ambiente (alrededor de 30 °C), la concentración de sulfato de cobre en el licor madre es de 243.9 g/l, por lo que el rendimiento o cosecha de cristales de sulfato de cobre será de acuerdo con:

Volumen de Licor inicial = 10, 249.45 litros

Concentración inicial de CuSO₄ = 595.60 g/l

Concentración final de CuSO₄ = 243.90 g/l

Peso Molecular $\text{CuSO}_4 = 159.60 \text{ g/mol}$

Peso Molecular $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O} = 249.68 \text{ g/mol}$

Considerando un litro de solución, y que un litro de agua es aproximadamente igual a 1,000 g:

Fracción de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ en la solución de alimentación (X):

$X = (\text{PM CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O} / \text{PM CuSO}_4)$ (fracción CuSO_4 inicial)

$X = (249.68 / 159.6) (595.6 / 1,595.6) = 0.5841$

Fracción de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ en el licor madre (Y):

$Y = (\text{PM CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O} / \text{PM CuSO}_4)$ (fracción CuSO_4 final)

$Y = (249.68 / 159.6) (243.9 / 1,243.9) = 0.3067$

Puesto que el agua libre permanece constante, la cantidad final de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ soluble se calcula mediante la razón:

$(0.3067 \text{ g CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}) / (1 - 0.03067)$ libre de agua en el licor madre, y

$(0.5841 \text{ g CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}) / (1 - 0.5841)$ libre de agua en la alimentación.

Los datos anteriores se pueden agrupar en la siguiente tabla:

PARAMETRO	TOTAL (gramos)	$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ (gramos)	LIBRE DE AGUA (gramos)	$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ LIBRE DE AGUA
ALIMENTACION	1000	584.1	0.4159	$(0.5841)/(1-0.5841)$
LICOR MADRE	600	183.99	0.4159	$(0.3067)/(1-0.3067)$
RENDIMIENTO	400.12	400.12		

De acuerdo con lo anterior, por cada litro de solución sobresaturada se obtendrán 400.12 gramos de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, si consideramos que el cristal tiene una concentración de humedad del 3 %, el peso bruto del cristal será de $(400.12)(1.03) = 412.124$ gramos; así, la concentración en el licor madre será de $(584.1 - 412.124) = 171.976$, por lo que la tabla anterior queda como sigue:

PARAMETRO	TOTAL (gramos)	$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (gramos)	LIBRE DE AGUA (gramos)	$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ LIBRE DE AGUA
ALIMENTACION	1000	584.1	0.4159	$(0.5841)/(1-0.5841)$
LICOR MADRE	587.876	171.976	0.4159	$(0.3067)/(1-0.3067)$
RENDIMIENTO	412.124	412.124		

Con base en los datos obtenidos, podemos decir que con una alimentación de 10,249.45 litros, con una concentración inicial de $\text{CuSO}_4 = 595.60 \text{ g/l}$, se tendrá un rendimiento de 4,224 kg de cristales de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.

3.5 DETERMINACIONES ANALITICAS PARA EL CONTROL DE PRODUCCION DE SULFATO DE COBRE PENTAHIDRATADO

Debido a que normalmente la materia prima utilizada para la producción de sulfato de cobre pentahidratado es material de recicló o chatarra de cobre, ésta viene acompañada con hierro metálico, el cual, es uno de los principales contaminantes o impurezas del producto final.

Por lo anterior, es necesario eliminar en lo posible de este metal a la materia prima antes de ingresar al proceso y controlar la concentración de este metal en las soluciones y cristales de sulfato de cobre, ya que industrialmente, la concentración de hierro (en forma de Fe_2O_3), como impureza no debe rebasar el 0.1% en peso.

Así, para determinar la pureza del producto final, es necesario cuantificar la cantidad de cobre, impurezas e insolubles que contienen los cristales de sulfato de cobre pentahidratado.

Por otra parte, la concentración de ácido sulfúrico en la solución o licor madre de sulfato de cobre es importante para llevar a cabo la reacción y cristalización en la producción de sulfato de cobre pentahidratado.

3.5.1 DETERMINACION DE LA PUREZA DEL SULFATO DE COBRE PENTAHIDRATADO

De acuerdo con la literatura [5], existen 7 métodos para la determinación analítica de la concentración de cobre metálico de sus sales en solución.

Debido a que el producto comercial cuenta con impurezas como el hierro, la determinación de cobre al estado de óxido (CuO) no puede ser empleada, ya que el hierro precipita junto con el cobre en forma de hidróxido e influye en las determinaciones de cobre. Asimismo, la determinación como quinaldinato de cobre, es recomendable en ausencia de hierro.

La determinación al estado de sulfocianuro (CuCNS), a nivel industrial, no es costeable debido a que se requiere utilizar nitrato de plata, así como del tiempo utilizado para dejar en reposo el precipitado de sulfocianuro de cobre durante varias horas.

Con respecto a la determinación al estado de cobre metálico por reducción del ión Cu^{2+} se presenta el inconveniente de utilizar éter; en la determinación al estado de sulfuro, se requiere utilizar ácido sulfhídrico; ambas sustancias consideradas por las autoridades ambientales como sustancias sumamente peligrosas y contaminantes [38].

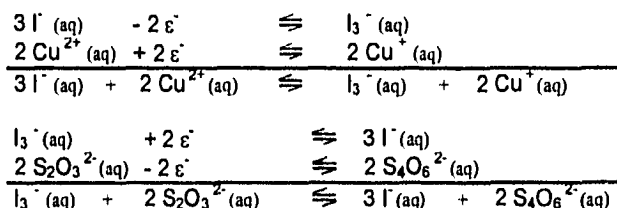
Por lo anterior, solamente es posible determinar la concentración de cobre en sales de éste, utilizando salicilaldoxima y el método yodométrico indirecto.

De estos dos métodos, el más utilizado a nivel industrial es el método yodométrico indirecto por la rapidez con que se obtienen los resultados, así como de la utilización de materiales afines al proceso como el ácido sulfúrico.

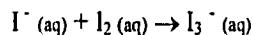
En éste método, se pesan con exactitud de 1 a 2 gramos de la sal que contenga cobre y se disuelven en la menor cantidad de agua posible. Se agregan 5 ml de ácido sulfúrico concentrado y se calienta hasta desprendimiento de vapores de blancos de ácido sulfúrico; en estas condiciones se obtiene el sulfato por desplazamiento del ácido original de la sal de cobre.

En el caso de la producción de sulfato de cobre, los pasos de oxidación con ácido sulfúrico son eliminados, por tratarse de un sulfato de cobre, y solamente basta con poner la muestra en solución y aforar a 200 ml con agua destilada. Se miden 50 ml con ayuda de una pipeta volumétrica y se neutraliza con amoníaco hasta la formación del complejo cupro-amoniacoal $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (aq) y se agregan 2.5 ml de ácido acético glacial y 2 gramos de yoduro de potasio, dejando reposar la solución al abrigo de la luz por algunos minutos.

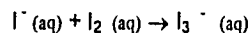
El yodo liberado se titula con una solución de tiosulfato de sodio, cuando la solución presenta color amarillo se agregan 2 ml de engrudo de almidón y se concluye la titulación de la solución hasta la desaparición del color azul. De acuerdo con lo anterior; las reacciones de titulación en solución acuosa que se llevan a cabo son las siguientes:



Con un exceso de iones yoduro en la solución y el yodo liberado por la reacción, inmediatamente se forma el ión triyoduro (I_3^- (aq)) de acuerdo con la siguiente reacción:



El exceso de yodo en la solución, permite reducir a un mínimo los errores que se obtienen por la volatilidad del yodo; asimismo, en las soluciones del ión triyoduro, la tensión de vapor es menor que en aquellas donde el yodo se encuentra en forma de iones simples. Por otra parte, la solubilidad de yodo en agua pura es muy baja, y es necesario dar oportunidad a la formación de los iones I_3^- (aq), los cuales son mucho más solubles que los iones I^- , esto se logra en soluciones acuosas que contengan por lo menos 4% de yoduro de potasio. Por lo tanto, las reacciones globales son las siguientes:



Por lo anterior, podemos decir que en ambas reacciones se transfieren dos electrones en cada una de ellas, por lo tanto, en este sistema en particular un mililitro de solución 1 normal de tiosulfato de sodio equivalen a 0.06354 g de cobre ya que el peso molecular del cobre es de 63.54 g/mol.

Por otra parte, en una nueva técnica denominada como análisis electrogravimétrico [26], se sugiere para el estudio de algunos hidratos y conductores protónicos. En esta técnica, los cambios en la masa del sólido se monitorea como una función del tiempo de aplicación del voltaje utilizando corriente directa; en el mismo boletín, se reportan los primeros análisis electrogravimétricos para sulfato de cobre pentahidratado.

3.5.2 DETERMINACION DE LA CONCENTRACION DE IMPUREZAS

Para la determinación de insolubles en una muestra de sulfato de cobre pentahidratado, se pesan 10 gramos de sal y se disuelven en 200 ml de agua, se filtra la solución a través de un papel filtro de cenizas conocidas y el material insoluble se lava con agua caliente para eliminar el sulfato remanente. El papel filtro es transferido a un crisol a peso constante y se calcina a 600 °C, el crisol se transfiere al desecador hasta alcanzar la temperatura ambiente y se pesa, el porcentaje de impurezas se calcula utilizando la siguiente relación:

$$\% \text{ de impurezas} = (\text{peso del crisol con insolubles} - \text{peso cte. del crisol}) / \text{peso de la muestra} \times 100$$

En la determinación de la concentración de hierro, se pesan 10 gramos de sal y se disuelven en 200 ml de agua, posteriormente, se agrega amoníaco hasta la aparición del color azul del complejo cupro-amoniacal y se filtra la solución en papel de cenizas conocidas.

A continuación, el precipitado se disuelve 20 ml con ácido clorhídrico diluido, se calienta la solución y se agrega amoníaco hasta la aparición del color azul del complejo cupro-amoniaco y se filtra la solución a través de papel filtro libre de cenizas. El papel filtro conteniendo el precipitado es transferido a un crisol a peso constante y calcinado a 900 °C durante 40 minutos, se deja enfriar y se pesa el óxido férrico formado. El porcentaje de hierro se calcula de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\% \text{ Fe (como Fe}_2\text{O}_3) = 0.6994 * (\text{peso crisol con muestra} - \text{peso crisol cte.}) * 100 / \text{peso de la muestra}$$

3.5.3 DETERMINACION DE LA CONCENTRACION DE ACIDO SULFURICO

Para la determinación de la concentración de ácido sulfúrico en el licor madre, se extrae una muestra del licor utilizando un matraz, de aquí se toma un ml de solución utilizando una pipeta volumétrica y se transfiere a un matraz conteniendo 100 ml de agua, esta solución se titula con una solución valorada de hidróxido de sodio 0.1 N, utilizando como indicador anaranjado de metilo, el cálculo del porcentaje de ácido es el siguiente:

$$\% \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Vol (NaOH)} * \text{N (NaOH)} * 0.04904 / \text{vol muestra}$$

donde 0.04904 es el factor volumétrico (o miliequivalente) del ácido sulfúrico

3.6 CONTROL QUIMICO DEL PROCESO

Normalmente, en los procesos de producción de sulfato de cobre pentahidratado, el control químico del proceso se divide en tres partes:

- Control de la concentración de ácido sulfúrico durante el proceso de oxidación,
- Control de la concentración de cobre en solución,
- Control del tamaño seleccionado de cristal y concentración de impurezas.

Control de la Concentración de Acido Sulfúrico Durante el Proceso de Oxidación

Como se mencionó anteriormente, para determinar la cantidad de ácido sulfúrico disuelto en la solución de sulfato de cobre, se toma una muestra representativa de la solución que se encuentra en recirculación; posteriormente, se toma un mililitro de esta solución y se titula con una solución valorada de NaOH 0.1 N en la que 1 ml de NaOH 0.1 N equivale a 0.04904 gramos de ácido, usando como indicador anaranjado de metilo titulando hasta alcanzar una coloración naranja. El porcentaje de ácido sulfúrico presente será igual a:

$$\% \text{H}_2\text{SO}_4 = (V * N * \text{m.e.q.} / V_m) * 100$$

En donde:

V = Volumen de solución valorada utilizada

N = Normalidad de la solución valorada de NaOH

m.e.q. = Mili equivalente de H_2SO_4

V_m = Volumen de la muestra

Para controlar la concentración de la acidez, este procedimiento se realiza cada hora; en caso de que la solución tenga una concentración mayor a la requerida, el proceso se controla agregando un poco de agua o solución de sulfato que tenga una menor concentración; en caso contrario, cuando la solución tiene una concentración menor a la requerida se agrega ácido sulfúrico concentrado, una vez corregida la variación de ácido en la solución, se realiza nuevamente la operación de determinación de la acidez.

Cabe aclarar que la solución resultante en esta determinación no se desecha, ya que es utilizada para la determinación de la concentración de cobre en solución.

Control de la Concentración de Cobre en Solución

Debido a que la materia prima más importante (económicamente hablando) es el cobre, es imprescindible determinar la concentración de cobre que se encuentre en proceso de elaboración; para ello, día con día el cobre que es alimentado en las torres de oxidación se pesa y controla. Asimismo, se realiza un inventario de este material de manera diaria, correlacionando la producción del día anterior con respecto a la cantidad de cobre alimentado y la cantidad de cobre en solución, tanto en proceso de elaboración de sulfato como en el sistema de cristalización.

Para poder conocer la cantidad de cobre en solución, la misma muestra utilizada para la determinación de ácido sulfúrico se usa una vez que el ácido libre ha sido neutralizado por la solución valorada de hidróxido de sodio, se agregan unas gotas de ácido acético para acidular la solución y se agrega yoduro de potasio sólido, se guarda al abrigo de la luz unos minutos para liberar el yodo elemental y se titula con una solución valorada de tiosulfato de sodio 0.1 normal agitando el matríz fuertemente hasta alcanzar una coloración rojiza, en este momento se agregan unas gotas de almidón y se continúa la titulación hasta la desaparición del color azul de la solución.

El porcentaje de cobre en la solución está dado por:

$$\% \text{ Cu} = (V * N * \text{m.e.q.} / V_m) * 100$$

En donde:

V = Volumen de solución valorada utilizada

N = Normalidad de la solución valorada de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

m.e.q. = Mili equivalente de cobre

V_m = Volumen de la muestra

Este método es bastante aproximado, dándose una variación de más o menos 0.2% del peso de la muestra, lo cual es suficiente para el control requerido por la planta.

Control del Tamaño Seleccionado de Cristal y Concentración de Impurezas.

Para el control del contenido de cobre e impurezas en el sulfato de cobre pentahidratado como producto final, se toma una muestra diaria de cada tipo de cristal utilizando el método de cuarteo, tanto en el material a granel como del sulfato envasado.

Los procedimientos para la determinación de impurezas descritos en la sección 1.2.2, son utilizados para controlar los parámetros requeridos por los consumidores. En las tablas 3.1 y 3.2, se presenta el análisis típico de sulfato de cobre pentahidratado de acuerdo con el tipo de cristal y su uso.

TABLA 3.1 ANALISIS TIPICO DE SULFATO DE COBRE PENTAHIDRATADO

PARAMETRO	FRACCION MASA (%)			
	INDUSTRIAL, GRANULAR, ESTANDAR	CRISTAL GRANDE, MEDIO, PEQUEÑO	NIEVE, SUPERFINO	POLVO
COBRE	25.2	25.2	25.2	25.2
IERRO	0.008	0.007	0.008	0.17
DIOXIDO DE SILICIO	0.006	N.D.	0.42	N.D.
INSOLUBLES EN AGUA	0.008	0.06	0.11	0.11
OXIDO DE CALCHO	-	-	0.001	0.15

N.D. = No detectable o menor al límite de detección del instrumento utilizado

TABLA 3.2 ESPECIFICACIONES PARA EL SULFATO DE COBRE PENTAHIDRATADO UTILIZADO EN GALVANOPLASTIA

PARAMETRO	FRACCION MASIMA (%)
COBRE	25.1
HERRO	< 0.0015
PLOMO	< 0.003
NIQUEL	< 0.001
MANGANESO	< 0.0005
CROMO	< 0.0005
CORO	N.D.
INSOLUBLES EN AGUA	0.01

N.D. = No detectable o menor al limite de detección del instrumento utilizado

CAPITULO IV

CAPITULO IV

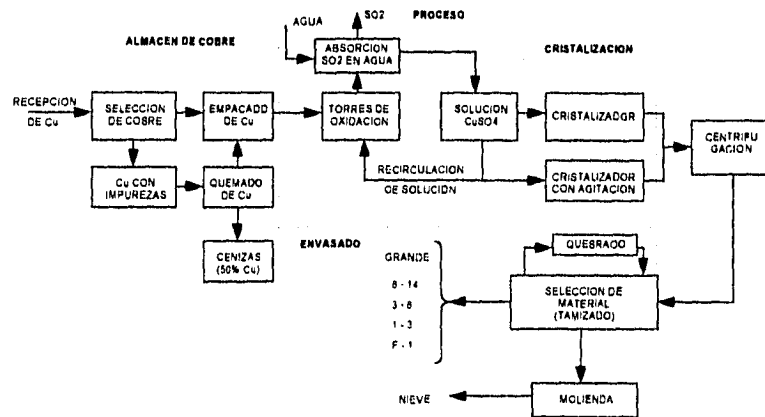
4.0 ACTIVIDADES DESARROLLADAS

Las actividades desarrolladas en la industria de manufactura de sulfato de cobre pentahidratado, incluye el control del proceso, control de calidad tanto del producto terminado como aquél que se encuentra en procesamiento, control de la materia prima, la administración de los recursos humanos y maquinaria y equipo.

Dentro de las actividades de control de calidad, la materia prima juega un papel primordial, ya que se deberá cerciorar que la materia prima que ingrese a proceso contenga la menor cantidad posible de material contaminante como pedacería de hierro, magnesio, aluminio y otros metales que pudieran alterar la calidad del producto.

En la figura 4.1, se muestra el diagrama de bloques para el proceso de sulfato de cobre pentahidratado, en el cual, se pueden observar las diferentes áreas que involucran la producción de esta sal de cobre.

FIG. 4.1 DIAGRAMA DE BLOQUES PARA EL PROCESO DE OBTENCION DE SULFATO DE COBRE PENTAHIDRATADO



4.1 MATERIA PRIMA

Con el objeto de mantener la calidad del producto final, la materia prima que se coloca dentro de los reactores, deberá ser previamente seleccionada para eliminar en lo posible la presencia de otros metales como el hierro, el cual, es uno de los principales contaminantes del producto final; para ello, se deberá tener un control estricto en el almacén de cobre o materia prima.

La selección de la materia prima o chatarra de cobre, se realiza en forma manual con ayuda de un imán para detectar la presencia de hierro, el cual se retira del cobre; asimismo, se elimina el material que contenga otras impurezas como barniz, aislante plástico y otros metales.

Posteriormente, el cobre se coloca dentro de una caja fabricada en madera y compactada manualmente hasta alcanzar un peso aproximado de 30 a 40 kg y amarrada con alambre de cobre, con ello se obtiene lo que se conoce con el nombre de "Paca de Cobre".

El material de cobre que contiene barnices o materiales aislantes, se coloca en los hornos de quemado por lote para quemar estas impurezas, el tiempo de quemado es de aproximadamente 6 horas. Transcurrido este tiempo, se apagan los quemadores y se deja enfriar el horno hasta el día siguiente. Una vez que el horno ha alcanzado la temperatura ambiente, se extrae el cobre de los hornos y se empaqueta utilizando el mismo procedimiento descrito.

Debido a que las cenizas que quedan en el fondo de los hornos contienen una concentración elevada de cobre (como óxidos de cobre), son colocados en sacos y pesados para conocer la cantidad de material de rechazo; posteriormente, se toma una muestra representativa y se envía a laboratorio para su análisis.

El análisis se realiza disolviendo 10 gramos de ceniza en 10 ml de ácido nítrico concentrado hasta la disolución completa de la muestra, se agregan 10 ml de agua y 10 ml de ácido sulfúrico, se calienta a ebullición hasta el desprendimiento de vapores ácidos.

Posteriormente, se realiza el procedimiento descrito en el Capítulo III para la determinación de cobre como sulfato; normalmente, la concentración de cobre se encuentra al rededor del 50 al 55 % en peso, estas cenizas son comercializadas por su alto contenido de cobre.

Antes de enviar las pacas de cobre a proceso, se pesan para llevar un control preciso de la cantidad cargada a los reactores de oxidación.

4.2 PROCESO

El proceso utilizado es muy similar al proceso Harike (ver Capítulo II, Procesos de Obtención), el cobre se carga a las torres de oxidación en forma manual, acomodando las pacas dentro del reactor. Cuando el material cargado alcanza la altura máxima, se tapan las torres y se inicia el proceso de fabricación.

En este paso, primeramente se adiciona el aire que proviene de los sopladores de aire provistos de un motor de 25 Hp cada uno; cuando se ha estabilizado el flujo de aire, se arrancan las bombas de recirculación de licor madre.

Para mantener la temperatura del proceso, se utiliza una caldera a una presión de 5 kg/cm^2 de vapor saturado, ya que la temperatura de proceso está muy cercana al punto de ebullición del agua (aproximadamente $90 \text{ }^\circ\text{C}$), la transferencia de calor se realiza dentro del reservorio adjunto a las torres denominado "Canal" a través de un serpentín fabricado en acero inoxidable 316, cédula 80, de procedencia comercial.

Los aceros inoxidable son aleaciones de acero producido en la forma forjada o colada. En general, todos tienen como base hierro, con 12 a 30% de cromo, 0 a 22% de níquel y cantidades menores de carbono, columbio, cobre, molibdeno, selenio, tántalo y titanio. El acero inoxidable 316, es un acero inoxidable del tipo austenítico, con una muy alta resistencia a la corrosión y un contenido de cromo del 16 al 26%, 6 a 22% de níquel, 2.5 a 3.5% de molibdeno y una concentración máxima de carbono de 0.03%.

Para el control del proceso, se supervisa al personal durante la toma de muestra de licor madre (la cual se realiza cada hora) y durante la determinación de la cantidad de ácido y sulfato presente en el licor madre para evitar la cristalización del sulfato de cobre dentro de la canal.

En caso de tener una concentración baja de ácido, se agrega éste a la canal hasta tener la concentración deseada.

Cuando la solución alcanza la concentración de saturación, se transfiere o "se sube" la solución a los cristalizadores utilizando una bomba portátil de 5 Hp provista de mangueras de polipropileno reforzado.

Para disminuir el arrastre de material precipitable - como pedacería de cobre, óxidos de cobre y cenizas - la succión de la bomba está colocada 15 cm arriba del fondo de la canal.

Posteriormente, se adiciona licor madre frío o agua de red a la canal para mantener el volumen de líquido en el proceso y continuar la fabricación de sulfato de cobre.

Agregando agua de red para completar el nivel de la canal, se disminuye la concentración de impurezas en el licor madre, sin embargo, se incrementa el tiempo para alcanzar la concentración de saturación del sulfato en el proceso.

4.3 CRISTALIZACION

Antes de subir la solución a los cristalizadores, éstos se preparan previamente colocándoles una serie de bastones apoyados sobre polines para provocar la nucleación de los cristales y obtener una mayor cantidad de cristales de mejor calidad.

Al subir la solución a los cristalizadores, se coloca un filtro de material plástico para retener en lo posible el material arrastrado por la operación de transferencia de la canal al cristalizador; unos minutos posteriores al término de la operación, se forma una costra de color blanco en la parte superior de la solución.

En caso de que la costra tenga una coloración amarillenta o café rojiza, indica la presencia de impurezas debido a los compuestos sulfatados de hierro, lo cual deberá de ser considerado un material "contaminado", por lo que será necesario determinar la concentración de hierro en el producto final. En caso de tener una concentración de hierro entre el 0.1 y 0.15% en peso, el producto se destinará a la fabricación de alimento para ganado, ya que el hierro es considerado también como alimento; o en su caso, se destinará como producto para minería.

La costra formada, empieza a crecer en su espesor ya que en ese lugar empieza la nucleación del cristal; conforme crece el cristal, la capa se rompe y se precipita al fondo del cristalizador, formándose más cristales en la superficie que al crecer se precipitan al fondo provocando capas de cristal en el fondo del cristalizador; mientras que en paredes y ganchos se forman pequeños cristales que empiezan a crecer.

Los cristalizadores se dejan enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente - al rededor de 30 °C - lo cual ocurre entre 3 y 4 días; transcurrido ese tiempo, se retira el licor madre del cristalizador enviándolo ya sea a la canal o a un tanque de almacenamiento de licor. De acuerdo con el balance de materia realizado en el Capítulo III, la cosecha de cristales es de aproximadamente de 4,000 kg por carga.

Los cristales provenientes de los bastones son extraídos cargándolos con las manos cubiertas con guantes de hule, los cristales provenientes de pisos y paredes son extraídos del cristalizador en forma manual utilizando pico y pala y transferidos a una tina evitando su mezcla en lo posible; de ahí, son enviados a centrifugación.

Cada que son extraídos los cristales, se toma una muestra representativa de cristal, tanto de paredes y ganchos como de pisos, para determinar la concentración de impurezas contenidas en el cristal de sulfato y determinar el destino del cristal, el cual podrá ser para exportación, producto nacional, alimento para ganado o como materia prima para otros derivados de cobre.

Normalmente, los cristales de paredes y ganchos, son los cristales con una pureza relativamente mayor, debido a que las impurezas insolubles tienden a depositarse en el fondo del cristizador, por lo que se prefiere tener una cosecha mayor de cristales de paredes y ganchos.

Por otra parte, los cristales de pisos, ocluyen una mayor concentración de hierro por tratarse de cristales pequeños. Con la presencia de sulfatos de hierro, el sulfato de cobre adquiere una coloración azul-verdosa, incrementándose el color verde en relación a la concentración de hierro.

Los factores que afectan la cristalización del sulfato de cobre son la concentración de ácido y la concentración de sulfato en el momento de subir la solución, ya que si se sube con una concentración arriba de los estándares de la planta, se provoca el incremento en el espesor de pisos; por otra parte, altas concentraciones de ácido provocan una dureza mayor en el cristal y un tiempo de retención mayor en el proceso de secado.

Por lo anterior, se deberá de tener cuidado en los reportes de producción para evitar en lo posible, obtener una mayor cantidad de pisos, con una dureza extrema.

Cuando se requiere un cristal con un tamaño de partícula no mayor a 0.5 milímetros (cristal fino), la solución es transferida a un tanque cilíndrico provisto con un agitador para disminuir rápidamente la temperatura de la solución y provocar la cristalización del sulfato; en estas condiciones, el cristal no puede ser lavado con agua ya que el producto se apelmazaría, por lo que se transfiere directamente a la centrifuga y posteriormente al secador rotatorio con flujo de aire caliente en paralelo; el licor madre obtenido es enviado a proceso o al tanque de almacenamiento.

4.4 CENTRIFUGADO

Los cristales provenientes de los cristalizadores, son colocados en el área de centrifugado evitando la mezcla de los cristales de paredes y ganchos con los provenientes de pisos.

Los cristales de ganchos, paredes y pisos son quebrados utilizando un pisón, los ganchos sin cristal son retornados al área de cristalización para preparar un nuevo cristizador.

Una vez quebrados los cristales (evitando mezclar pisos, de paredes y ganchos) son transferidos a las centrifugas con capacidad individual de 300 kg. Estas centrifugas fueron construidas dentro de la misma planta en acero inoxidable 316.

Durante este proceso, el cristal es lavado con agua de red para quitar material insoluble y algo de acidez, el agua de centrifugación es colectada en una tina de sedimentación para poder ser reciclada a proceso.

Mientras el material esta en centrifugación, el operador continúa el proceso de quebrado hasta tener aproximadamente 300 kg de cristal para una nueva carga. El tiempo entre carga y carga es de 20 a 25 minutos; los cristales así obtenidos, tienen al rededor de 1% en peso de humedad.

En esta operación, se deberá tener cuidado en el suministro de agua, ya que de utilizarse una cantidad mayor provocará la disolución del cristal, afectando la eficiencia global del proceso.

4.5 SECADO

En área de secado, se cuenta con un secador rotatorio que utiliza aire caliente en paralelo para evitar la dispersión del cristal en el medio ambiente.

En este equipo, solamente se agrega el cristal fino obtenido del tanque de agitación, ya que este cristal es sumamente delicado; si se seca dentro del tanque o se centrifuga utilizando agua, se apelmaza a tal grado que se convierte prácticamente en piedra, difícil de manejar y de romper.

En caso de que el producto se llegara a apelmazar, los cristales deberán de redisolverse, con el inconveniente de perder producto y vapor o condensado y tiempo de producción.

4.6 SELECCION DE CRISTAL

El sulfato obtenido de las centrifugas y del secador rotatorio, es apilado a granel, obteniéndose los siguientes tipos:

- a) Estándar de paredes y ganchos
- b) Estándar de pisos
- c) Fino 20

El primer material catalogado para exportación es el estándar de paredes y ganchos, ya que los requerimientos de calidad para exportar es el de no tener una concentración mayor a 0.1 % en peso de hierro.

Si este material contiene una concentración de hierro menor al 0.01%, se destina al mercado nacional para los procesos de galvanoplastia, ya que el hierro compite con el cobre en los procesos de depositación de cobre.

En caso de que la concentración de hierro se encuentre entre 0.1 y 0.15 % en peso, el material se destinará para el mercado nacional como alimento para ganado.

En caso de que la concentración sea mayor al 0.15% en peso de hierro (expresado como Fe_2O_3), el material se sale de especificaciones, por lo que se deberá reciclar el material; por ello, se deberá controlar el proceso para evitar que la concentración máxima de hierro en el proceso de fabricación sea mayor a 0.1% en peso.

Para procesar el material estándar de paredes y ganchos (incluso el material de pisos que cumpla con los requerimientos de calidad), se tamiza para separar los diferentes tamaños de cristal; primeramente se separa el cristal que tenga un tamaño mayor a 14 mm, denominado grande; en seguida se separa el cristal comprendido entre 8 y 14 mm, denominado "Large", el siguiente tamaño está comprendido entre 3 y 8 mm o "Medium", finalmente se separan los comprendidos entre 1 y 3 mm ("Small") y menor de uno (Fino 1).

Normalmente, el cristal grande de pisos (8 mm ó mayor) es un conglomerado de pequeños cristales por lo que no funciona para la exportación, por lo que se envía al área de molienda.

Dependiendo de las características del mercado y la demanda por los diferentes tamaños, los cristales que no son requeridos son enviados a molienda para obtener otro tipo de cristal denominado "Nieve" con un tamaño de partícula menor a 0.1 mm.

También el cristal "Grande", puede ser quebrado para obtener cristales de menor tamaño con ayuda de una máquina quebradora de cristal provista de rodillos móviles para obtener la mayor proporción de cristal del tamaño deseado.

El material tamizado, se apila y se deja reposar para que el cristal pierda algo de humedad y se separen los cristales finos que se adhieren al cristal grande.

4.7 MOLIENDA

El material seleccionado para ser molido es transferido al área de molienda, en donde se le adicionan los aditivos requeridos para evitar su apelmazamiento, posteriormente se muele en un molino fabricado en acero inoxidable provisto con una criba con abertura de 0.3 mm, fabricada en acero inoxidable para evitar contaminación por hierro y disminuir los tiempos muertos debido a la corrosión de la misma.

El producto así obtenido se llama "Nieve" y es envasado directamente en sacos de 50 kilogramos de peso neto.

4.8 ENVASADO Y ALMACENAMIENTO DE PRODUCTO

Debido a la calidad requerida para el producto de exportación, el material es retamizado en forma manual a través de un tamiz inclinado para retirar los finos adheridos al cristal hasta tener una concentración no mayor al 1 % de finos. Los cristales son envasados en sacos de 50 libras (22.6795 kg).

Dado que en México no existen balanzas que pesen en unidades inglesas, se deberá realizar una tara para que el material ensacado contenga un peso neto de exactamente 50 libras. Asimismo, deberá cerciorarse de que la operación de "Tarado" en la balanza sea realizado con precisión, ya que el exceso o defecto en material provocará la pérdida de producto o el reclamo del cliente.

Dentro del proceso de tamizado, se deberá tener cuidado en este paso, ya que si el material no está bien tamizado llevará una cantidad mayor de finos, por lo que se expondrá la carga entera de exportación, perdiéndose tiempo y dinero.

En cuanto al material envasado para el mercado nacional, el contenido neto de cada uno de los sacos es de 50 kg, por lo que las precauciones de pesado y tarado deberán de continuar para este producto.

Sin embargo, para el mercado nacional, normalmente se envasa el material que pasa a través de un tamiz de 8 mm de abertura denominado "Fino - 8", por lo que la cantidad de finos no es tan importante.

El sulfato de cobre, se envasa en sacos de polipropileno que contienen una bolsa de polietileno, para proteger el producto de la disminución en el peso neto causado por la pérdida de una o más moléculas de agua de cristalización, o para evitar el aumento de la cantidad de humedad del producto en regiones donde la humedad relativa es muy alta, así como para proteger al material de golpes en las maniobras de carga y descarga que provocan la ruptura del cristal y el aumento de finos en él.

Una vez pesados los sacos, se cosen utilizando una cosedora manual y se estiban uno sobre otro hasta completar estibas de 5,000 kg cada una.

En el área de almacenamiento, se lleva un control estricto de salidas y entradas de material, revisar las órdenes de carga, contar el número de sacos que ingresan y salen, para poder realizar el reporte de producción de material ensacado por día. Asimismo, cada término de mes, se realiza un inventario completo para determinar el volumen de producción alcanzado en ese período.

4.9 EMISION DE CONTAMINANTES

Este proceso de fabricación no tiene efluentes líquidos, ya que todos los efluentes son utilizados para la producción de sulfato. Solamente se tienen emisiones fugitivas causadas por el lavado de ropa y aseo del personal que labora en la instalación, por lo que las descargas de agua residual a sistemas de drenaje municipal se encuentran por debajo de los límites máximos permisibles establecidos por la norma NOM-CCA-031, que establece límites máximos de 5 y 10 ppm como concentración de cobre en solución para muestras instantáneas y promedio diario respectivamente [38]. En lo referente a residuos peligrosos, en esta planta no se generan.

Por otra parte, solamente se producen emisiones a la atmósfera provenientes de las calderas, quemado de cobre y del proceso.

En lo referente a las emisiones de fuentes fijas provenientes de las chimeneas de las calderas, no son consideradas peligrosas, debido a la utilización de gas natural como combustible, de acuerdo con lo establecido por la norma NOM-ATM-003 [38].

Las emisiones de las chimeneas de los quemadores utilizados para quemar el cobre, se reducen considerablemente por la utilización de filtros y precipitadores eléctricos de partículas, por lo que estas emisiones son muy pequeñas, aun cuando no existe normatividad al respecto [38].

Con la utilización de una torre empacada con material plástico y agua a contracorriente, se absorbe la mayor parte de las emisiones a la atmósfera de dióxido de azufre que se desprenden en la reacción de oxidación de cobre con ácido sulfúrico para la producción de sulfato de cobre. La solución así obtenida, es reciclada al proceso de oxidación. Al igual que en el caso anterior, no existe normatividad ambiental aplicable a las emisiones de dióxido de azufre en la producción de sulfato de cobre, solamente existen restricciones ambientales para la emisión a la atmósfera de estos vapores en la producción de ácido sulfúrico [38].

4.10 ASPECTOS ECONOMICOS

La producción mundial de los compuestos de cobre, representan menos del 2% del total de la producción primaria del cobre metálico (Ullmann, 4th ed., 15, 564). En 1994, se produjeron 765 millones de toneladas de cobre metálico; de las cuales, 100 mil toneladas se utilizaron para la producción de compuestos de cobre. El 80% de esta cantidad, se destinó para la producción de sulfato de cobre pentahidratado.

Históricamente, Italia y los Estados Unidos son líderes mundiales en la producción de este compuesto; en la tabla 4.1, se muestra la producción alcanzada por este último para diferentes años:

TABLA 4.1. PRODUCCION Y COSTO DEL SULFATO DE COBRE PENTAHIDRATADO EN LOS ESTADOS UNIDOS

AÑO	PRODUCCION		PRECIO (USD) CuSO4 • 5 H2O POR KG
	CANTIDAD (ton)	CONTENIDO DE Cu (ton)	
1978	31,880	8,551	1.04
1979	35,005	9,286	1.18
1980	31,010	8,445	1.23
1981	35,640	9,413	1.14
1982	32,230	8,385	1.08

De acuerdo con lo anterior, en los Estados Unidos, hasta el año de 1982, se contaba con una capacidad instalada de 33,000 toneladas anuales en promedio. Por otra parte, de acuerdo con los datos proporcionados por el Banco de México, los Estados Unidos han importado alrededor de 3 mil de toneladas anuales del mercado mexicano en los años de 1992 a 1995, por lo que la producción en ese país vecino no cubre la demanda interna.

Asimismo, México disminuyó considerablemente las importaciones de este producto; hasta Octubre de 1995, las importaciones de este producto ascendieron a 22,241 toneladas; aunado a lo anterior, en México no se ha incrementado la producción de esta sal cúprica. En las tablas 4.2 y 4.3 se muestran las importaciones y exportaciones realizadas por México en el período de Enero de 1992 a Octubre de 1995.

TABLA 4.2 IMPORTACIONES MEXICANAS DE SULFATO DE COBRE POR PAIS DE ORIGEN

PAIS	ENE-DIC 1992		ENE-DIC 1993		ENE-DIC 1994		ENE-OCT 1995	
	VALOR (USD)	VOL (KG)	VALOR (USD)	VOL (KG)	VALOR (USD)	VOL (KG)	VALOR (USD)	VOL (KG)
REP FED ALEMANA	2,033	174	707	56	1,522	26	53	2
CANADA	23	4	88	678	0	0	0	0
COREA DEL NORTE	0	0	920	435	0	0	0	0
CHINA NACIONALISTA	12,550	20,000	0	0	0	0	0	0
ESPAÑA	0	0	0	0	144	136	0	0
EE.UU.	82,996	62,328	57,209	29,229	49,393	22,032	28,235	20,381
FRANCIA	0	0	0	0	192	181	0	0
PERU	2	1	0	0	0	0	1	0
REINO UNIDO	188	50	80	24	692	196	6,517	1,812
SUIZA	0	0	0	0	2,199	350	0	0
CHINA POPULAR	0	0	0	0	0	0	111	46
TOTAL	97,792	82,557	59,004	30,422	54,142	22,921	34,917	22,241

FUENTE : BANCO NACIONAL DE MEXICO

TABLA 4.3 EXPORTACIONES MEXICANAS DE SULFATO DE COBRE

PAIS	ENE-DIC 1992		ENE-DIC 1993		ENE-DIC 1994		ENE-OCT 1995	
	VALOR (USD)	VOL (KG)	VALOR (USD)	VOL (KG)	VALOR (USD)	VOL (KG)	VALOR (USD)	VOL (KG)
REP FED ALEMANA	32,940	18,000	13,122	6,000	0	0	0	0
BRASIL	244	100	0	0	0	0	0	0
CANADA	307,607	349,460	1,454,200	1,836,346	885,078	1,098,318	0	0
COSTA RICA	5,500	5,000	0	0	0	0	0	0
CUBA	1,378	335	0	0	34	20	299	1
CHILE	0	0	0	0	415	100	0	0
EL SALVADOR	0	0	338	200	0	0	0	0
EE.UU.	3,216,641	3,407,534	2,687,141	3,189,311	2,555,469	3,017,015	2,895,714	3,054,311
GUATEMALA	3,920	4,600	17,000	20,000	8,500	10,000	27,820	28,235
HONDURAS	250	200	0	0	0	0	0	0
ITALIA	0	0	47,300	22,000	50,300	23,600	54,960	24,000
NICARAGUA	0	0	0	0	0	0	3	1
PERU	0	0	0	0	0	0	244	50
REINO UNIDO	500	250	0	0	0	0	0	0
URUGUAY	0	0	0	0	0	0	16,760	6,000
TOTAL	3,568,980	3,785,479	4,219,101	5,073,850	3,499,796	4,149,053	2,995,800	3,112,598

FUENTE : BANCO NACIONAL DE MEXICO

Con respecto a la producción en México, se cuenta aproximadamente con una capacidad global instalada de 7,500 ton por año en el periodo de 1986 a 1994, en la Tabla 4.4, se muestra la producción anual de sulfato de cobre en México:

TABLA 4.4. PRODUCCION DE SULFATO DE COBRE PENTAHIDRATADO EN MEXICO

AÑO	PRODUCCION		PRECIO (USD) CuSO ₄ • 5 H ₂ O
	CANTIDAD (ton)	CONTENIDO DE Cu (ton)	
1986	7,030	1,748	1.18
1987	6,782	1,865	1.16
1988	7,021	1,799	1.12
1989	6,935	8,385	1.15
1990	6,867		1.20
1991	7,532		1.35
1992	7,646	8,445	1.41
1993	7,928	9,413	1.35
1994	7,230		1.40

De acuerdo con lo anterior, la capacidad instalada en México no se ha incrementado en la última década; por otra parte, cerca del 65 % de la producción global se estina al mercado de exportación, siendo el mercado americano el más importante, seguido del mercado canadiense. Este último, de acuerdo con los datos proporcionados por el Banco de Comercio Exterior (Bancomext-SECOFI), no ha sido atendido debido a la creciente demanda en los Estados Unidos aunado a la baja capacidad instalada en el país.

En lo referente a la fracción arancelaria [2833.25], el sulfato de cobre pentahidratado cuenta con una tasa arancelaria actual del 7% del valor de la exportación, misma que disminuirá anualmente en un punto porcentual hasta alcanzar una tasa de 0% en el año 2003, de acuerdo con el tratado de libre comercio.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

De acuerdo con las actividades desarrolladas dentro de la producción de sulfato de cobre pentahidratado en la industria nacional, podemos concluir lo siguiente:

- Con base en la información bibliográfica recopilada, se encontró que todas las tecnologías son iguales en las operaciones unitarias empleadas para la producción del sulfato de cobre pentahidratado, con pequeñas variaciones en las condiciones de operación de la planta.
- Con el incremento de la concentración de ácido sulfúrico en el proceso productivo, se obtienen cristales de sulfato de cobre de mayor tamaño y dureza con respecto a los cristales obtenidos de soluciones con bajas concentraciones de ácido.
- En lo referente al proceso productivo, en México es más económico utilizar chatarra de cobre como materia prima para la producción de sulfato de cobre pentahidratado (a pesar de que en México existen grandes yacimientos de mineral de cobre en la región nor-occidental del país), en lugar de utilizar escoria o mineral de cobre, ya que estos materiales están destinados para la producción de otros productos con mayor plusvalía como lo son los materiales para la construcción a base de cobre (llaves de paso, tubería de cobre, etc.), aleaciones de cobre para la fabricación de láminas (bronces, cuproníquel, etc.), producción de cospeles (monedas sin acuñar) con base a las aleaciones de este mineral, etc.

- Dentro del control de calidad de materia prima, es necesario asegurarse que las impurezas como hierro y otros materiales sean removidas de ésta para no sobrepasar los límites permitidos en el producto (ver pág. III 16 y III 17) a fin de evitar la contaminación del producto, ya que, la presencia de sulfatos de hierro u otros metales en la solución, disminuye la pureza del producto. La presencia de materiales plásticos evita la correcta distribución del aire en la masa de material de cobre apelmazándolo y disminuyendo el área de contacto en la reacción.
- Asimismo, se deberá de cumplir con lo estipulado por los tiempos de quemado de material, ya que si se modifica el tiempo, se aumentará la cantidad de cenizas provocando el incremento en las mermas del material inicial.
- La producción del producto deseado, se verá mermada si la concentración de sulfato de cobre en la solución saturada que va a ser enviada a los cristalizadores atmosféricos es superior a 237 g/l, los cristales obtenidos en la cosecha final será de sulfato de pisos, decreciendo la cantidad obtenida en paredes y ganchos.
- Por lo que respecta a la etapa de centrifugado, se deberá de cerciorar de que el operador no utilice demasiada cantidad de agua en el lavado, a fin de evitar la redisolución del material.
- Para tomar la decisión del destino del material (exportación, nacional o alimento para ganado), se deberá de realizar el análisis correspondiente para determinar la pureza del producto y el contenido de cobre.
- Cuando se requiera un producto con partículas muy finas, se deberán agregar aditivos de carácter alcalino como el óxido de calcio o estearato de calcio para evitar el apelmazamiento del sulfato de cobre pentahidratado y asegurar la fluidez del producto terminado.
- En materia de legislación ambiental, para el montaje de una planta productora de sulfato de cobre -nueva o una ampliación de la planta productiva ya existente- no repercutiría en el ambiente, ya que con la instalación de filtros y precipitadores de partículas dentro de las chimeneas de quemado de cobre; la utilización de quemadores - cuyo combustible sea gas natural - en calderas y hornos de cobre; así como del montaje de torres empacadas para la absorción de gases de dióxido de azufre que se desprenden durante la etapa oxidación, se disminuirían considerablemente las emisiones a la atmósfera de fuentes fijas y emisiones

fugitivas. Asimismo, no se generan efluentes líquidos derivados del proceso productivo. Por lo anterior, en caso de que se quisiera realizar una ampliación de actividades o el montaje de una planta nueva en territorio nacional, los trámites para obtener el permiso de uso de suelo solamente requeriría de la presentación de un informe preventivo de impacto ambiental y estudio de riesgo modalidad general así como de los planos constructivos que indiquen los sistemas de control de la contaminación ante las autoridades ambientales correspondientes; tales como el Instituto Nacional de Ecología (INE) y la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (PROFEPA), ambas dependientes de la Secretaría del Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca (SEMARNAP) antes Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología (SEDUE).

- Con base en el mercado para la exportación e importación de sulfato de cobre pentahidratado, podemos concluir que es necesario incrementar la capacidad instalada para su producción en México y cubrir tanto el mercado nacional como el mercado internacional.

De acuerdo con las pláticas sostenidas con personal del Banco de Comercio Exterior (BANCOMEXT) se nos informó que el mercado internacional, (específicamente Canadá), actualmente se encuentra descuidado, debido principalmente al incremento de la demanda en los Estados Unidos, así como por la estabilización de la producción en México, ya que, se ha mantenido el nivel de producción desde hace 10 años. Asimismo, se nos informó, que Estados Unidos desea incrementar la importación de esta sal proveniente de México, apoyado en el Tratado de Libre Comercio. El costo actual del kilogramo de sulfato de cobre pentahidratado, asciende a 1.40 USD, haciendo atractiva su producción y comercialización a nivel internacional; sin embargo, deberá de realizarse un estudio minucioso para determinar la capacidad de una nueva instalación.

APENDICE I

APENDICE I

A partir del análisis y conclusiones del trabajo desarrollado en esta tesis, se proponen las siguientes optimizaciones al proceso de manufactura de sulfato de cobre pentahidratado como sigue:

- El proceso de manufactura es factible de mejorarse, colocando un separador de partículas suspendidas entre la canal y las torres de oxidación para disminuir la cantidad de material insoluble en la solución [19], la porción interna del separador tiene una pequeña sección transversal en forma cónica invertida y sumergida en la solución, la cúspide está provista con una válvula de drenado para retirar el material insoluble.
- Puede emplearse otro procedimiento, con resultados similares al anterior, y consiste en colocar un sistema de filtros en un circuito cerrado instalando la succión de la bomba de recirculación en la "Canal" y descargando en la misma para retirar los materiales insolubles. El filtrado podrá realizarse hasta que la concentración de cobre en la solución no alcance la concentración de saturación para evitar taponamientos en las mallas filtrantes.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

1. Cabrera, D. Angel, Vila R. Candel, Historia Natural, Vida de los Animales, de las Plantas y de la Tierra, tomo IV Geología, Instituto Gallach de Librería y Ediciones, S.L., Mallorca, 454-456, Barcelona, 10th edición, 1973, pp 156.
2. Mc Ketta John J., Cunningham William A., Encyclopedia of Chemical Processing and Design, Volumen II, Marcel Dekker, Inc., New York, N.Y., 1980, pp 453-456.
3. Guerrero Fernández, Manuel, UNAM, Escuela Nacional de Ciencias Químicas, Estudio Sobre el Problema de Evaporación en la fabricación del Sulfato de Cobre Pentahidratado, Tesis, 1953.
4. Gerhartz Wolfgang, Yamamoto Y. Stephan, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, Vol 7, 1986, pp 577-581.
5. Orozco D. Fernando, Análisis Químico Cuantitativo, Décima Edición, Editorial Porrúa, S.A., 1978, pp 75-81, 100-102, 337-343.
6. Stephen, H., O.B.E., Stephen, T., Solubilities of Inorganic and Organic Compounds, Vol I, Binary Systems, Part I, The Macmillan company, New York N.Y., pp 186.
7. Linke, W., Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds, 4th ed., Amer. Chem. Soc., Washington D.C., 1958, pp 965-968.

8. Knight, Charles, A., *Cristalización de Líquidos Sobreenfriados*, 1a edición, Van Nostrand Momentum Books 4, 1969.
9. Summerlin, Lee R.; Borgford, Christie, L.; Ealy, Julie, B.; *Chemical Demonstration; A source for teachers; vol 2, second ed.*, American Chemical Society, Washington, D.C., 1988.
10. Tennessee Copper, **US 2 533 245**, 1966 (G Harike).
11. Moyer, H., *AIME Annual Meeting*, New Orleans, Feb. 18-22, 1979.
12. General Mills, **US 3 224 873** (Swanson). Solvent Extraction.
13. Dow, **US 4031 038**, 1977 (R. Grinstead); **US 4 098 867**, 1978 Solvent Extraction.
14. Tataru, S., **RO 67 946**, 1979 Solvent Extraction.
15. Bravo Luna, A., UNAM, Escuela Nacional de Ciencias Químicas, Estudio de los Procesos de Cristalización en la Obtención del Sulfato de Cobre Pentahidratado, **Tesis**, 1949.
16. Maass E. E., UNAM, Escuela Nacional de Ciencias Químicas, La Industria del Sulfato de Cobre en México, **Tesis**, 1949.
17. Perry H., Robert, *Chemical Engineers Handbook*, 5th ed., McGraw-Hill Inc., U.S.A., 1986.
18. U.S Department of interior, Bureau of Mines, *Mineral Yearbooks*, 1992-1995, Chemical Marketing Report, september 1995 (Banco Mext, Banco Nacional de México).
19. Spira, Paul (Noranda, Inc.) **Can. CA 1,210,592** (Cl. C22B15/08), 02 sep 1986, Appl. 439,206, 18 Oct 1983; 11 pp, Producción de CuSO_4 utilizando una cama de partículas metálicas de Cu conteniendo material insoluble.
20. C.A. vol 103: 90837a. Hamabe, Naohiko; Kawakita, Shizuo; Oshima, Eiki (Mitsubishi Met. Corp., Japan). *Metall. Rev. MMIJ* 1985, 2(1), 102-17 (Eng). Operaciones recientes en la refinería de Naoshima.

21. C.A. vol 121: 115336y Sakisato Hitoshi; Kimura, Masashi; Morikawa, Yoshihiko (Ebara Densan Kk) Japan Kokai Tokkyo Koho **JP 06 49,665 [94 49,665]** (Cl. C23F1/46) 22 Feb 1994, Appl. 91/103,316, 09 Abril 1991; 5 pp. Recuperación de sulfato cúprico a partir de una solución electrolítica y aparato therefor.
22. C.A. vol 93: 10318u León Granados, Carmen (Univ. Ind. Santander, Santander Colombia) *Rev. Ion* 1979, 5(15), 67-88 (Span). Producción directa de Sulfato de Cobre utilizando concentrados de Calcopirita.
23. C.A. vol 89: 148770j Hein, Hans (Gen. Mills Chem., Inc., Minneapolis, Minn.) *Minerales* 1978, 33(141), 47-54 (Span). Proceso para la producción de CuSO_4 en plantas con capacidad media.
24. C.A. vol 121: 38645 u Chen, Guihai (Anhui Prov. Geol. Min. Bur., Rep. China) *Feijinshukuang* 1992, (5), 51-4 (Ch). Preparación de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ a partir de escoria conteniendo óxidos de cobre del área de Lu-Jiong, Provincia de Anhui.
25. C.A. vol 121: 38697n He, Zhusheng Flaming Zhuanli Shenqing Gongkai Shuomingshu **CN 1,079,207** (Cl C01G3/10), 08 Dec 1993, Appl. 92,104,010, 27 May 1992; 10 pp. Preparación de Sulfato Cúprico, y horno de calcinación en cama fluidizada para lo mismo.
26. C.A. Vol 111: 70001k Chandra, Suresh; Kumar, Ajay (Dep. Phys., Banaras Hindu Univ., Varanasi, 221005 India). *Mater. Res. Bull.* 1989, 24(4), 417-22 (Eng). Análisis electrogravimétrico, una nueva herramienta aplicada a los hidratos sólidos y conductores protónicos.
27. C.A. Vol 119: 12551u. Wang, Zhilong; guo, Liancheng (Fuli Metallurgical Chemical Plant) Faming Zhuanli Shenqing Gongkai Shuomingshu **CN 1,167,454** (Cl. C22B3/08), 30 Dec 1992, Appl. 92,105,149, 27 Jun 1992; 7 pp. Manufactura de sulfato de cobre pentahidratado a partir de minerales de cobre.
28. C.A. Vol 119: 11573r Batura, Zinaida E.; Krechmer, Grigorij A.; Lukyanova, Valentina Y.; Golodenko, Melanya E. (Vnii reaktivov khim chistykh materialov dlya elektronnoj tekhniki) U.S.S.R. SU 1,726,382 (Cl. C01G/10), 15 apr 1992, Appl. 4,775,983, 23 Oct 1989. From *Izobreteniya* 1992 (14), 88. Remoción de hierro del sulfato de cobre pentahidratado.

29. C.A. Vol 120: 80647a Korotkevich, I. B.; Zolotnikov, A. N.; Shatskova, L.A.; Bomshtein, V.E. (IREA, Russia). *Khim. Prom-st.* (Moscow) 1993, (8), 388-9 (Russ). Manufactura de sulfato de cobre pentahidratado grado reactivo.
30. C.A. Vol 119: 120674v Hu, Qingfu; Li, Guoting; Li, Baolin (Hebei College of Light Chemical Industry) *Faming Zhuanli Shenqing Gongkai Shuomingshu CN 1,068,798* (Cl. C01G3/10), 10 Feb 1993, Appl. 62,102,259, 07 Apr. 1992; 5 pp. Proceso de manufactura de sulfato de cúprico a baja temperatura de oxidación.
31. C.A. Vol 101: 58345m Hirata, Akira; Etoh, Masahiro; Minoshima, Hiroyasu (Sch. Eng. Sci., Waseda Univ., Tokyo, Japan 160). *Proc. Symp. Solvent Extr.* 1983, 131-8 (Eng.) Shizuoka Univ., Fac. Eng., Dep. Appl. Chem.: Hamamatsu, Japan. Cristales de alta pureza de metales sólidos con extracción con disolvente.
32. C.A. Vol 107: 136982g Takewaki, Masahiro; Maekawa, Hiroshi; Sugiura, Taku (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.) *Jpn. Kokai Tokyo Koho JP 62 30,615 [87 30,615]* (Cl.C01G3/10), 09 Feb. 1987, Appl. 85/169,583, 31 Jul 1985; 3 pp. Manufactura de sulfato de cobre
33. C.A. Vol 110: 215743v Kocova, Helena; Kos, Ladislav; Sobotka, Jiri **Czech. CS 255,074** (Cl. C01G3/10), 15 Sep 1988, Appl. 85/9,084, 11 dec 1985; 3pp. Manufactura de sulfato de cobre pentahidratado.
34. C.A. Vol 111: 117774g Kreklow, Burkhard; Moesken, Elke (VEB Kombinat Metallaufbereitung) **Ger. (East) DD 267,062** (Cl. C22B7/00), 19 Apr 1989, Appl. 311,017, 22 dec 1987; 2 pp. Manufactura de sulfato de cobre pentahidratado.
35. C.A. Vol 105: 155563w Sarkisyan, R.S.; Aivazyan, V.T.; Airapetyan, S.G.; Sukiasyan, R.M.; Abramov, N.A.; Sargisyan, S.A.; Karibyan, A.N.; (Armenian Scientific-Research Institute of Nonferrous Metallurgy) **U.S.S.R. SU 1,237,635** (Cl. C01G3/10), 15 Jun 1986, Appl. 3,812,839, 06 Aug 1984. Producción de sulfato de cobre.
36. C.A. Vol 116: 154875q Li, Zhi; Shen, Zhenghua; Tang, Liya (Yunnan Normal University) **Faming Zhuanli Shenqing gongkai Shuomingshu CN 1,051,941** (Cl. C22B3/08), 05 Jun 1991, Appl. 89,108,671, 14 Nov 1989; 4 pp. Manufactura de sulfato cúprico directamente de minerales de cobre oxidados.

37. C.A. Vol 96: 166301f Golikov, V.M.; Ponomareva, R.A.; Fridman, O.V.; Khmrl'kov, S.F.; Yabs, V.G. **U.S.S.R. SU 889,619** (Cl. C01G3/10), 15 DEC 1981, Appl. 2,891,101, 07 Mar 1980. From *Otkrytiya, Izobret., Prom. Obratsy, Tovarnye Znaki* 1981, (46), 131. Preparación de sulfato de cobre.
38. SEDUE, Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología, Normas Oficiales Mexicanas en Materia de Medio Ambiente, 1a edición, México, 1993.