



Universidad Autónoma de San Luis Potosí

FACULTAD DE INGENIERÍA
ÁREA DE METALURGIA

APUNTES PARA LA MATERIA

EXTRACTIVA II
(PROCESAMIENTO EN FASE ACUOSA)

ING. GILBERTO CONTRERAS SILVA.

SAN LUIS POTOSÍ, S.L.P. OCTUBRE, 2000.



CONTENIDO

1. DIAGRAMAS DE ESTABILIDAD EN FASE ACUOSA. _____	3
1.1. INTRODUCCIÓN.	
1.2. EQUILIBRIOS REDOX Y ACTIVIDADES DE ELECTRONES.	
1.3. ESTABILIDAD RELATIVA DE LAS LÍNEAS DE EQUILIBRIO EN LOS DIAGRAMAS DE ESTABILIDAD EN FASE ACUOSA.	
1.4. LÍMITES DE ESTABILIDAD DEL AGUA.	
1.5. SISTEMAS Eh-pH A ALTA TEMPERATURA.	
1.6. CINÉTICA DE LA LIXIVIACIÓN.	
2. ELECTRODO DE HIDRÓGENO, POTENCIAL DE ELECTRODO Y POTENCIAL DE ELECTRODO METAL-ION METÁLICO. _____	31
2.1. ELECTRODO DE HIDRÓGENO.	
2.2. POTENCIAL DE ELECTRODO.	
2.3. POTENCIAL DE ELECTRODO METAL-ION METÁLICO.	
3. TRATAMIENTO DE SOLUCIONES DE LIXIVIACIÓN POR CEMENTACIÓN Y POR REDUCCIÓN CON HIDRÓGENO. _____	43
3.1. INTRODUCCIÓN.	
3.2. LÍNEAS DE SELECTIVIDAD EN UN DIAGRAMA Eh-pH PARA CEMENTACIÓN.	
3.3. REDUCCIÓN DE IONES METÁLICOS CON HIDRÓGENO.	
4. PRINCIPIOS DE CRISTALIZACIÓN Y PRECIPITACIÓN. _____	50
4.1. INTRODUCCIÓN.	
4.2. CRISTALIZACIÓN.	
4.3. PRECIPITACIÓN.	
5. EXTRACCIÓN SOLVENTE. _____	63
5.1. INTRODUCCIÓN.	
5.2. PROCESO GENERAL DE EXTRACCIÓN SOLVENTE.	
5.3. PRINCIPIOS GENERALES.	
5.4. EXTRACTANTES.	
5.5. DILUENTES.	
5.6. MODIFICADORES.	

6. PRINCIPIOS DE ELECTROQUÍMICA. _____	74
6.1. INTRODUCCIÓN.	
6.2. CLASIFICACIÓN DE LOS CONDUCTORES.	
6.3. CELDAS ELECTROQUÍMICAS.	
6.4. LEYES DE FARADAY.	
6.5. POTENCIAL QUÍMICO DE LA CELDA.	
6.6. POTENCIAL PARA LA RESISTENCIA ÓHMICA DEL ELECTROLITO.	
6.7. POLARIZACIÓN Y SOBREVOLTAJE.	
6.8. POTENCIAL PARA LA ELECTRÓLISIS.	
6.9. DISPOSICIÓN DE LAS CELDAS ELECTROLÍTICAS.	
REFERENCIAS. _____	94

1

DIAGRAMAS DE ESTABILIDAD EN FASE ACUOSA.

1.1. INTRODUCCIÓN.

Las dos principales categorías de reacciones químicas son las reacciones de transferencia de átomos y las reacciones de transferencia de electrones. En la transferencia de átomos la reacción química no conduce a cambios en los estados de oxidación de los reaccionantes; mientras que en la transferencia de electrones ocurre lo contrario.

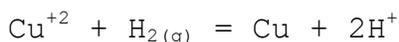
Aunque las reacciones de transferencia de electrones ocurren en soluciones homogéneas, con frecuencia pueden ocurrir también en sistemas heterogéneos. Tales reacciones interfaciales forman la base de importantes procesos industriales como electro-recubrimientos, electro-obtención y electro-refinación de metales. El término "electroquímico" puede ser usado estrictamente para referirse solo a reacciones de transferencia de electrones en las interfases. Sin embargo, actualmente es muy aceptado el uso del término en una forma más flexible, donde se refiere a procesos homogéneos y heterogéneos, y a transferencia de cargas positivas y negativas.

Las interfases en sistemas acuosos heterogéneos generalmente están cargadas, independientemente de que ocurra o no transferencia de electrones. La carga en la superficie corresponde a una acumulación preferencial (adsorción) de entidades cargadas como electrones, cationes o aniones en la región interfacial y aparece por la interacción de un sólido, un líquido o un gas con su ambiente acuoso.

1.2. EQUILIBRIOS REDOX Y ACTIVIDADES DE ELECTRONES.

1.2.1. EQUILIBRIOS REDOX.

Considerando la deposición de cobre metálico por medio de la reacción del ión cúprico con gas hidrógeno:



este equilibrio es el producto de dos reacciones parciales:



Esto significa que la reacción de deposición de cobre involucra la transferencia de dos electrones de una molécula de gas hidrógeno al ión cúprico. Las reacciones que involucran tales transferencias de electrones se llaman reacciones de oxidación-reducción o reacciones redox.

Las especies que liberan electrones, es decir, que los donan, se llaman reductores, mientras que las que aceptan los electrones se llaman oxidantes.

Otra forma de ver este proceso es pensar que el reductor es un complejo de electrones, de manera que una reacción de oxidación es aquella en la que un complejo electrónico o reductor se descompone, es decir, libera electrones; mientras que una reacción de reducción es aquella en la que se forma un complejo electrónico o reductor. De manera que en la reacción de deposición de Cu metálico, cobre e hidrógeno son reductores, puesto que de acuerdo a las reacciones parciales son complejos electrónicos. Por otra parte, H^+ y Cu^{+2} son oxidantes y las reacciones parciales son de oxidación y de reducción respectivamente.

1.2.2. ACTIVIDAD DE ELECTRONES.

De manera análoga a la definición de pH, que es una medida de la actividad de protones y que se expresa como:

$$pH = -\log [H^+]$$

es conveniente definir una función p \mathcal{E} , potencial de electrones, que es una medida de la actividad de electrones:

$$p\mathcal{E} = -\log [e^-]$$

Cuando el valor de p \mathcal{E} es grande y positivo, es decir, la actividad de electrones $[e^-]$ es baja, se tienen condiciones fuertemente oxidantes. Puesto que un oxidante acepta electrones, un sistema conteniendo una alta concentración de oxidante necesariamente debe contener una cantidad pequeña de electrones libres y el sistema se caracteriza por un nivel bajo en la actividad de electrones. Cuando p \mathcal{E} es pequeño o negativo, es decir, la actividad de electrones $[e^-]$ es alta, se tienen condiciones fuertemente reductoras.

Considerando la reacción general de oxidación-reducción:



y estableciendo el cociente Q como:

$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b [e^-]^n}$$

de manera que en el equilibrio $Q_{eq} = K$, o bien,

$$\log Q_{eq} = \log K$$

este cociente se puede expresar como:

$$\log Q = \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} - \log [e^-]^n$$

$$\text{y si } Q' = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad \Rightarrow \quad \log Q = \log Q' - n \log [e^-]$$

y como $p\mathcal{E} = -\log [e^-]$

$$\therefore \log Q = \log Q' + np\mathcal{E}$$

es decir,

$$p\mathcal{E} = \frac{1}{n} \log Q - \frac{1}{n} \log Q'$$

en el equilibrio:

$$(p\mathcal{E})_{eq} = \frac{1}{n} \log K - \frac{1}{n} \log Q'_{eq} = \frac{1}{n} \log K - \frac{1}{n} \log \left[\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \right]_{eq} \quad (*)$$

si las especies A, B, C y D en el equilibrio están presentes a una actividad igual a la unidad:

$$(p\varepsilon)_{eq} = \frac{1}{n} \log K \quad (\text{si } a_i=1; \quad i=A, B, C \text{ y } D)$$

en el equilibrio $(p\varepsilon)_{eq}$ se puede expresar como $p\varepsilon^\circ$, de manera que

$$p\varepsilon^\circ = \frac{1}{n} \log K$$

Luego, la ecuación marcada con (*) se puede expresar como:

$$p\varepsilon = p\varepsilon^\circ - \frac{1}{n} \log \left[\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \right] = p\varepsilon^\circ - \frac{1}{n} \log Q'$$

donde el subíndice "eq" se omite por conveniencia.

Puesto que: $\Delta G^\circ = -RT \ln K = -2.303 RT \log K$ y $\log K = \frac{\Delta G^\circ}{-2.303 RT}$

$$\Rightarrow p\varepsilon^\circ = \frac{1}{n} \left(\frac{\Delta G^\circ}{-2.303 RT} \right)$$

Para las reacciones de transferencia de electrones los cambios de energía pueden calcularse a partir de la fuerza electromotriz reversible involucrada. En este caso el trabajo eléctrico reversible, a temperatura y presión constantes, o sea el cambio en la energía libre de Gibbs, es igual al producto del voltaje por la cantidad de electricidad, es decir,

$$\text{Energía} = \text{carga} \times \text{voltaje}$$

La cantidad de carga eléctrica está representada por nF , donde n es el número de electrones transferidos por molécula (o mol) en la reacción involucrada y F es el faraday (F), que equivale a 96,500 C/mol; y como $1 \text{ C} = 1 \text{ J/V}$, para que las unidades de energía sean las calorías, es preciso utilizar el factor $1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$; por lo que en ese caso el valor de F

es 23,060 cal/V-mol. Por tanto la energía libre de la reacción queda expresada como:

$$\Delta G = -nFEh$$

donde Eh , que es el voltaje, se toma como positivo; y como ΔG es negativo en las reacciones espontáneas, debe utilizarse el signo negativo en la ecuación, como se indica. Para estados estándar de referencia:

$$\Delta G^\circ = -nFEh^\circ$$

$$\therefore p\varepsilon^\circ = \frac{1}{n} \left(\frac{-nFEh^\circ}{-2.303RT} \right)$$

$$p\varepsilon^\circ = \frac{FEh^\circ}{2.303RT}$$

o bien,

$$Eh^\circ = \frac{2.303RT}{F} p\varepsilon^\circ$$

a 298 °K

$$Eh^\circ = \frac{2.303(1.987)298}{23,060} p\varepsilon^\circ$$

$$Eh^\circ = 0.0591 p\varepsilon^\circ$$

Análogamente,

$$Eh = 0.0591 p\varepsilon$$

1.3. ESTABILIDAD RELATIVA DE LAS LÍNEAS DE EQUILIBRIO EN LOS DIAGRAMAS DE ESTABILIDAD EN FASE ACUOSA.

Considérese la reacción hipotética que involucra a las especies M_2O y M^{+2} :



El cociente Q está dado por:

$$Q = \frac{[M^{+2}]^2 [e^-]^2}{[H^+]^2}$$

es decir,

$$\log Q = 2\log[M^{+2}] + 2\log[e^-] - 2\log[H^+]$$

Si la constante de equilibrio K para la reacción es igual a Q , en el equilibrio; entonces se puede inferir que M_2O se disolverá para dar M^{+2} cuando:

$$\log K > \log Q$$

Es decir, M^{+2} es más estable que M_2O si

$$\log K > 2\log[M^{+2}] + 2\log[e^-] - 2\log[H^+]$$

Por otra parte, M_2O es más estable que M^{+2} si $\log K < \log Q$, es decir, si

$$\log K < 2\log[M^{+2}] + 2\log[e^-] - 2\log[H^+]$$

mientras que en las condiciones de equilibrio,

$$\log K = 2\log[M^{+2}] + 2\log[e^-] - 2\log[H^+]$$

o bien,

$$\log K = 2\log[M^{+2}] - 2p\varepsilon + 2pH$$

De acuerdo a esto hay tres variables que deben considerarse con el propósito de especificar la estabilidad de las especies M^{+2} y M_2O ; esas variables son $[M^{+2}]$, $[e^-]$ y $[H^+]$. La condición de equilibrio se puede representar por una línea recta si cualquiera de estas variables se mantiene constante. Por ejemplo, si esto se hace con $[M^{+2}]$:

$$\log K - 2\log[M^{+2}] = -2p\varepsilon + 2pH$$

$$p\varepsilon = pH - \frac{1}{2}\log K + \log[M^{+2}] = pH + (\log[M^{+2}] - \frac{1}{2}\log K)$$

$$p\varepsilon = pH + \text{constante}$$

Un gráfico de $p\mathcal{E}$ vs pH da una línea recta de pendiente 1 cuya intersección a un $\text{pH}=0$ da un valor de $p\mathcal{E}=\log[M^{+2}]-\frac{1}{2}\log K$, como se muestra en la Fig. 1.1.

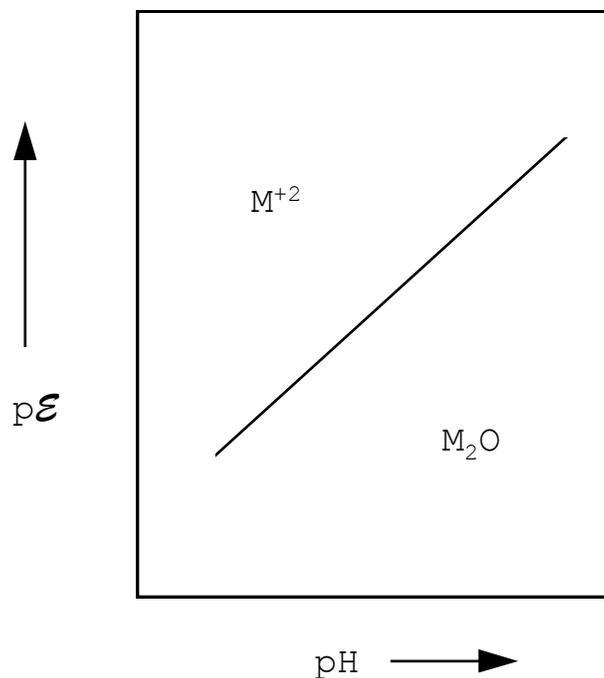


Fig. 1.1. Variación hipotética de $p\mathcal{E}$ en función de pH para el equilibrio M_2O/M^{+2} .

Considerando que $E_h = 0.0591p\mathcal{E}$, un gráfico similar se puede tener de E_h vs pH , mostrado en la Fig 1.2; lógicamente con una escala diferente de valores en el eje de las ordenadas. Donde $E_h = 0.0591\text{pH} + 0.0591(\text{constante})$.

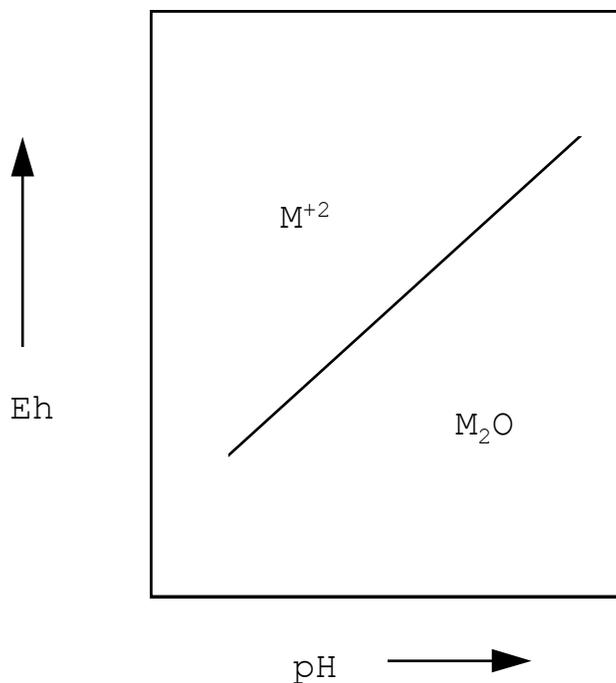


Fig. 1.2. Variación hipotética de Eh en función de pH para el equilibrio M_2O/M^{+2} .

Y la posición de las áreas de estabilidad para las especies M^{+2} y M_2O las definen las desigualdades establecidas anteriormente y la condición de equilibrio.

O bien, considerando que condiciones oxidantes están dadas en el sentido en que crece el valor de pE , se puede definir la posición relativa de las especies oxidada y reductora; cuando es posible.

Considerando la reacción reversible:



$$Q = \frac{[H^+]^2}{[M^{+2}]^2 [e^-]^2}$$

nombrando K_2 a la constante de equilibrio para esta reacción; en el equilibrio:

$$\log Q = \log K_2$$

$$\begin{aligned}\therefore \log K_2 &= \log \frac{[H^+]^2}{[M^{+2}]^2 [e^-]^2} = 2\log[H^+] - 2\log[M^{+2}] - 2\log[e^-] \\ \log K_2 &= -2pH - 2\log[M^{+2}] + 2p\varepsilon \\ \frac{1}{2}\log K_2 &= -pH - \log[M^{+2}] + p\varepsilon\end{aligned}$$

o bien,

$$p\varepsilon = pH + \log[M^{+2}] + \frac{1}{2}\log K_2$$

para esta reacción reversible:

$$\log K_2 = -\log K$$

$$\therefore p\varepsilon = pH + (\log[M^{+2}] - \frac{1}{2}\log K)$$

o bien,

$$p\varepsilon = pH + \text{constante}$$

que es la misma ecuación para el equilibrio inicial y por tanto la misma línea en un gráfico $p\varepsilon$ - pH . La posición relativa de las especies M^{+2} y M_2O en este caso se determina en la misma forma; por las desigualdades que resultan de las consideraciones de "no equilibrio" o por el valor de $p\varepsilon$ y la especie estable en las condiciones de mayor o menor oxidación.

La ecuación de equilibrio que se puede tener cuando $p\varepsilon$ se mantiene constante es:

$$\log[M^{+2}] = (p\varepsilon + \frac{1}{2}\log K) - pH = \text{constante} - pH$$

En un gráfico $\log[M^{+2}]$ vs pH esta ecuación es una línea recta con pendiente negativa igual a la unidad, como lo muestra la Fig. 1.3.

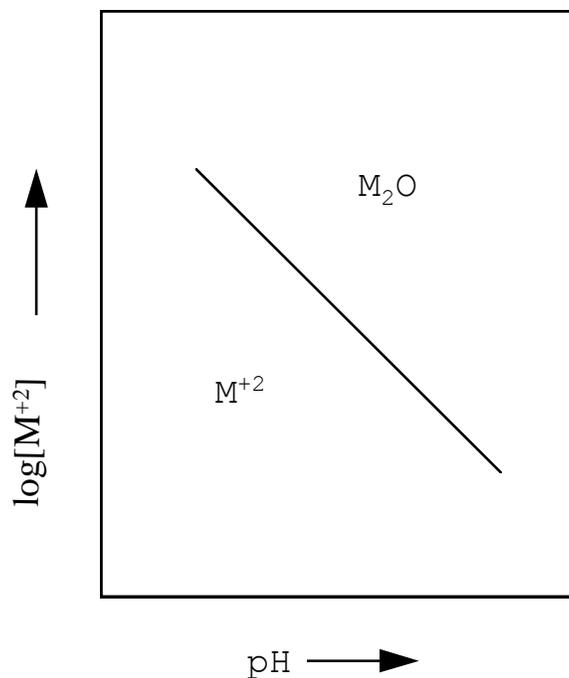


Fig. 1.3. Variación hipotética de $[M^{+2}]$ en función de pH para el equilibrio M_2O/M^{+2} .

En este caso, con el propósito de satisfacer las ecuaciones,

$$\begin{aligned} \log K &> 2\log[M^{+2}] + 2\log[e^-] - 2\log[H^+] \\ \log K &< 2\log[M^{+2}] + 2\log[e^-] - 2\log[H^+] \end{aligned}$$

la especie M_2O es estable sobre la línea de equilibrio mientras que M^{+2} lo es por debajo.

Si en las condiciones de equilibrio pH se mantiene constante, la ecuación matemática se transforma a:

$$p\varepsilon = \left(pH - \frac{1}{2} \log K \right) + \log[M^{+2}] = \text{constante} + \log[M^{+2}]$$

y un gráfico de $p\varepsilon$ vs $\log[M^{+2}]$ da una línea recta de pendiente 1 como se muestra en la Fig. 1.4.

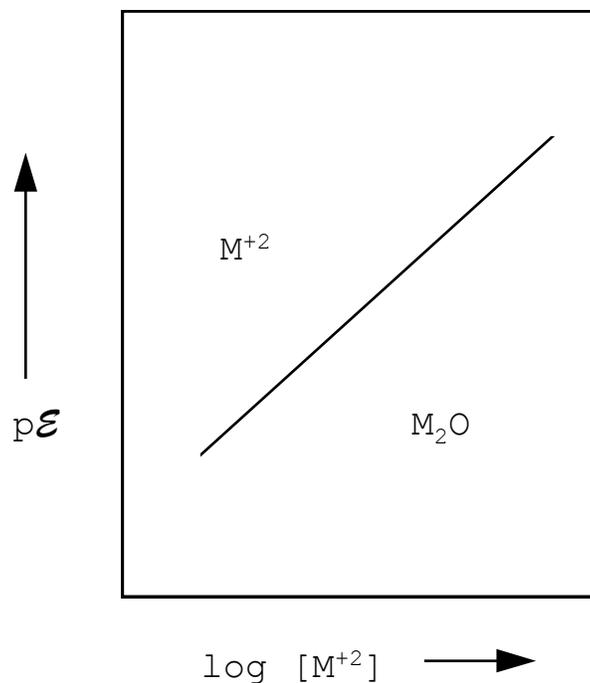
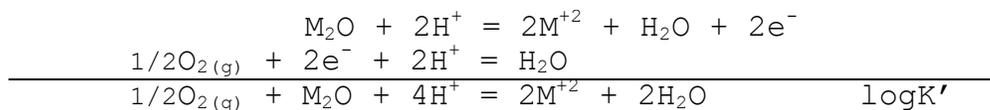


Fig. 1.4. Variación hipotética de $p\mathcal{E}$ en función de $[M^{+2}]$ para el equilibrio M_2O/M^{+2} .

Si se desea tener una relación de estabilidad como una función de $\log pO_2$ y pH , el electrón de la ecuación



puede eliminarse involucrando la reacción entre agua y oxígeno en términos de los iones hidrógeno y electrones:



donde,

$$\log pO_2 = (-2\log K' + 4\log[M^{+2}]) + 8pH$$

y K' es la constante de equilibrio de la reacción resultante. Si se grafica $\log pO_2$ contra pH , cuando $\log [M^{+2}]$ se mantiene constante, se tiene una línea recta de pendiente 8; como se muestra en la Fig. 1.5.

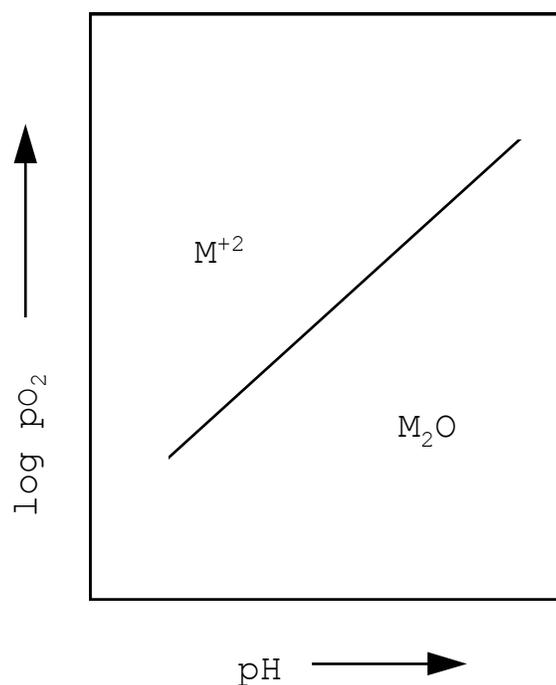
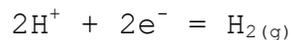
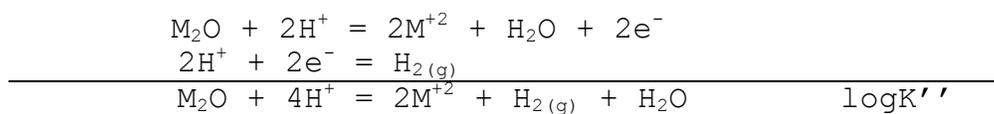


Fig. 1.5. Variación hipotética de pO_2 en función de pH para el equilibrio M_2O/M^{+2} .

De manera similar, para expresar una relación de estabilidad como una función de $\log p_{H_2}$ vs pH, se debe involucrar el equilibrio:



de la siguiente manera:



donde,

$$\log p_{H_2} = (\log K'' - 2\log[M^{+2}]) - 4pH$$

y K'' es la constante de equilibrio para la reacción resultante; un gráfico de $\log p_{H_2}$ vs pH da una línea recta de pendiente -4; como se ilustra en la Fig. 1.6.

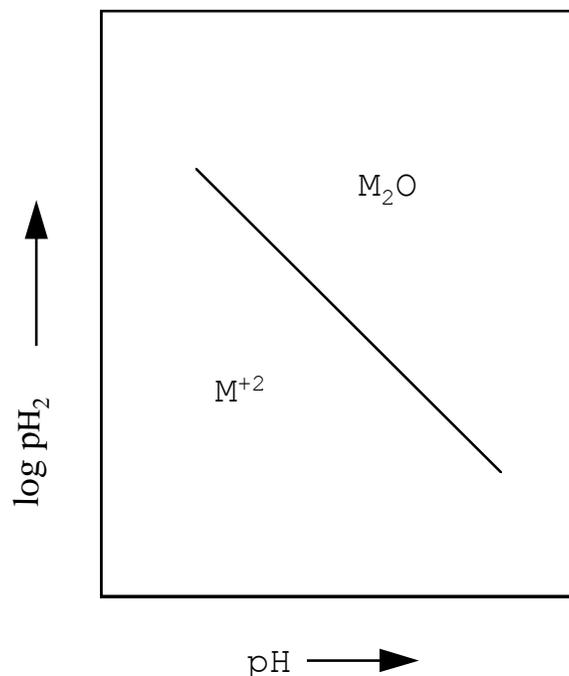
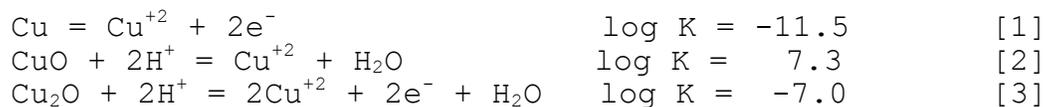


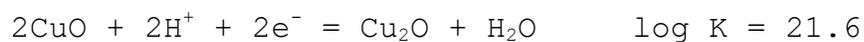
Fig. 1.6. Variación hipotética de pH_2 en función de pH para el equilibrio $\text{M}_2\text{O}/\text{M}^{+2}$.

En base a datos termodinámicos se pueden determinar las posiciones de una o varias líneas de equilibrio entre diferentes especies y, por consiguiente, las áreas de estabilidad de dichas especies. Por ejemplo, con los siguientes datos se pueden determinar los dos aspectos mencionados anteriormente para los equilibrios $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$, CuO/Cu y $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$:



Equilibrio $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$:

Multiplicando la reacción [2] por 2 y sumándola a la reacción [3] se tiene:



en el equilibrio $\log Q = \log K$,

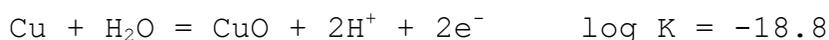
$$\therefore 21.6 = \log \frac{1}{[H^+]^2 [e^-]^2} = -2 \log [H^+] - 2 \log [e^-] = 2pH + 2p\varepsilon$$

o bien,

$$p\varepsilon = 10.8 - pH$$

Equilibrio CuO/Cu:

Sumando las reacciones [1] y [2] se tiene:



en el equilibrio $\log Q = \log K$,

$$\begin{aligned} \therefore -18.8 &= \log [H^+]^2 [e^-]^2 = 2 \log [H^+] + 2 \log [e^-] = -2pH - 2p\varepsilon \\ 18.8 &= 2pH + 2p\varepsilon \end{aligned}$$

o bien,

$$p\varepsilon = 9.4 - pH$$

Equilibrio Cu₂O/Cu:

Multiplicando la reacción [1] por 2 y sumándola a la reacción [3] se tiene:



en el equilibrio $\log Q = \log K$,

$$\begin{aligned} \therefore -16.0 &= \log [H^+]^2 [e^-]^2 = 2 \log [H^+] + 2 \log [e^-] = -2pH - 2p\varepsilon \\ 16.0 &= 2pH + 2p\varepsilon \end{aligned}$$

o bien,

$$p\varepsilon = 8.0 - pH$$

Representando los tres equilibrios en un gráfico cuyas abscisas son los valores de pH y las ordenadas los de $p\mathcal{E}$, se tienen tres líneas de pendiente negativa cuyas intersecciones en el eje vertical, cuando $pH=0$, son 10.8, 9.4 y 8.0, tal y como se muestra en la Fig. 1.7a. Al mismo tiempo, las regiones en las que las especies en cada equilibrio son estables se indican con A, B, C Y D.

En la Fig. 1.7a se puede ver que la región A indica una sola especie estable, CuO ; similarmente la región D indica que Cu es la única especie ahí; pero en B hay dos especies que compiten, Cu_2O y CuO , y en C ocurre lo mismo con Cu y Cu_2O ; y se debe determinar cuál es la especie predominante en cada caso.

De acuerdo al equilibrio CuO/Cu_2O está claro que CuO es estable solamente por encima de la línea que lo representa en el gráfico, es decir, es estable bajo condiciones más oxidantes dadas por un valor de $p\mathcal{E}$ por encima de los valores de equilibrio; entonces en la región B Cu_2O es la especie predominante.

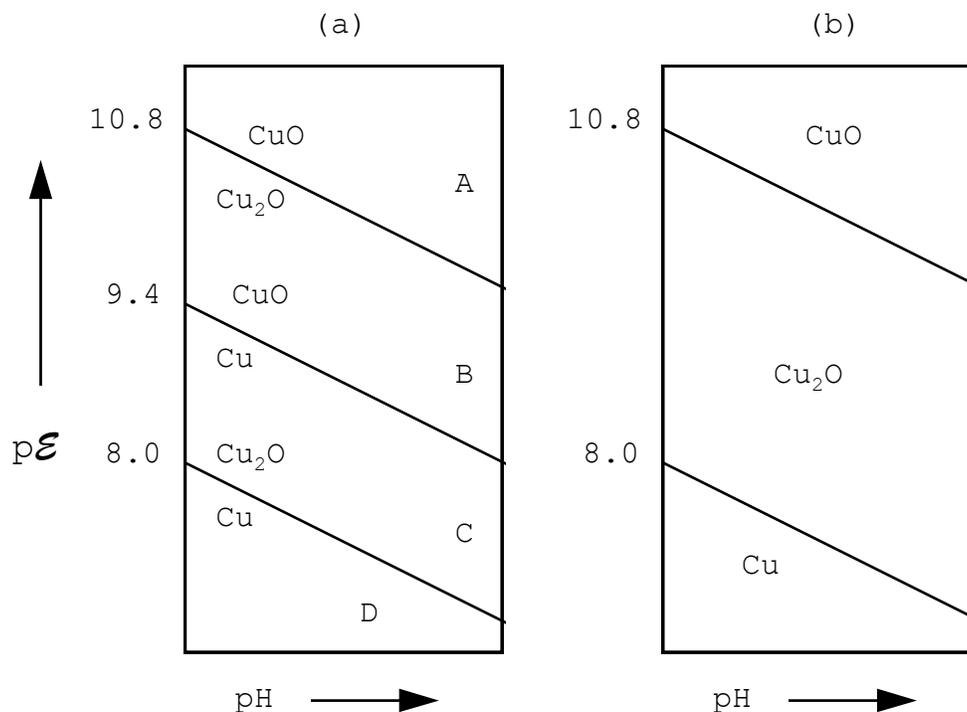


Fig. 1.7. Líneas de equilibrio y áreas de predominancia de las especies Cu , Cu_2O y CuO .

La línea de equilibrio $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ indica en cambio que bajo condiciones más oxidantes que las dadas en equilibrio para $p\&$ la especie estable es Cu_2O ; es decir, que para valores de esta variable por encima de la línea Cu no es estable, como trata de indicarlo el equilibrio CuO/Cu , por tanto la única especie estable en la región C también es Cu_2O .

De este análisis, resulta la Fig. 7b, que muestra las áreas de predominancia para Cu , Cu_2O y CuO .

Situaciones similares pueden ocurrir cuando los equilibrios son representados por líneas verticales u horizontales, paralelas, y en ambos casos hay que definir cuál es la especie predominante cuando aparentemente existen más de una en la misma región. Esto se hace siguiendo la forma de discernimiento anterior.

En otros casos existe la intersección de líneas verticales, horizontales e inclinadas en un punto común, presentándose también la situación de por lo menos dos especies en una misma área; la discusión en la forma anterior se aplica para definir cuál es la especie predominante.

La mayoría de las reacciones químicas en los procesos de extracción en fase acuosa son heterogéneas, y en éstos por lo general se trata de crear las condiciones necesarias para propiciar la inestabilidad de un sólido respecto a la solución, como ocurre en lixiviación, que es el proceso más común para extracción en fase acuosa, o bien, la inestabilidad de la solución respecto al metal en solución, como ocurre en precipitación. El propiciar la inestabilidad del sólido con respecto a la solución implica que aquél se ha de disolver, mientras que la de la solución con respecto al metal implica la precipitación de éste. Estas inestabilidades pueden lograrse ya sea introduciendo un reactivo o aplicando un potencial eléctrico.

De los gráficos anteriores el que con más frecuencia se utiliza para definir las condiciones de lixiviación a partir de un análisis termodinámico es el diagrama Eh-pH, llamado también sistema metal-agua o diagrama de Pourbaix; en el que las dos variables principales son el potencial de oxidación-reducción, Eh, y el potencial de hidrógeno, o pH de la solución. Mediante estos diagramas se pueden determinar las reacciones posibles, según los propósitos, así como las áreas (regiones) de estabilidad de las especies bajo ciertos valores de las variables. En el caso de la lixiviación, la concentración de la especie disolviéndose, en la solución, varía conforme tiene lugar el proceso, por lo que puede

considerarse como la tercera variable de importancia a temperatura constante, y dentro del diagrama aparece como líneas de contorno.

En la industria es muy común que los procesos de lixiviación se efectúen a temperatura ambiente o un poco arriba de ésta (<100 °C), pero también existen muchos procesos que se llevan a cabo a mayores temperaturas, entre 250 y 300 °C.

1.4. LÍMITES DE ESTABILIDAD DEL AGUA.

Hay dos reacciones importantes que deben aparecer en todo diagrama de estabilidad en fase acuosa, indicadas por las líneas de equilibrio que definen los límites de estabilidad del agua en condiciones de oxidación y reducción, respectivamente. Dicho en otra manera, la descomposición del agua puede ocurrir en dos posibles formas, produciendo oxígeno o produciendo hidrógeno, de acuerdo a los siguientes equilibrios a temperatura ambiente:



Cuando $p_{O_2} = 1 \text{ atm}$ y $p_{H_2} = 1 \text{ atm}$ las ecuaciones definen los límites de estabilidad termodinámica del agua bajo las condiciones de estado estándar. Los procesos de lixiviación por lo general se llevan a cabo en la región dentro de los límites de estabilidad del agua.

Para la reacción [4], en el equilibrio:

$$20.75 = \log \frac{1}{[H^+][e^-]} = -\log[H^+] - \log[e^-] = pH + p\varepsilon$$

puesto que

$$Eh = 0.0591p\varepsilon,$$

$$20.75 = pH + \frac{Eh}{0.0591}$$

es decir,

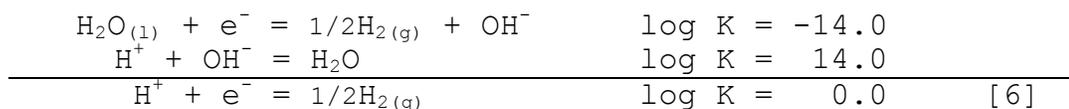
$$1.226 = 0.0591pH + Eh$$

o bien,

$$Eh = 1.226 - 0.0591pH$$

que es el límite superior.

Con el propósito de permitir un análisis en términos de pH la reacción [5] debe combinarse con la reacción de ionización del agua:



Para la reacción [6], en el equilibrio,

$$0.0 = \log \frac{1}{[H^+][e^-]} = -\log[H^+] - \log[e^-] = pH + p\varepsilon$$

puesto que $Eh = 0.0591 p\varepsilon$,

$$0.0 = pH + \frac{Eh}{0.0591}$$

es decir,

$$0.0 = 0.0591pH + Eh$$

o bien,

$$Eh = -0.0591pH$$

que representa el límite inferior de estabilidad del agua.

Con las ecuaciones anteriores ambos equilibrios se pueden representar en un diagrama de coordenadas Eh-pH, como el de la Fig. 1.8, que indica la zona en la que la fase agua y los iones H^+ son estables en un diagrama de este tipo.

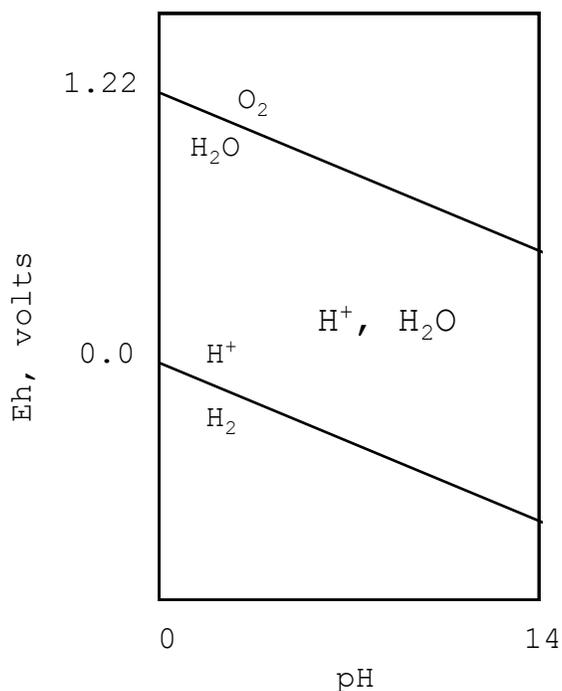


Fig. 1.8. Diagrama Eh-pH mostrando los límites de estabilidad del agua.

1.5. SISTEMAS Eh-pH A ALTAS TEMPERATURAS.

Algunos procesos en fase acuosa como la lixiviación a presión, la precipitación con gases, la hidrólisis a temperaturas altas, etc., requieren para su conocimiento completo del trazo de los diagramas Eh-pH a temperaturas superiores a 25 °C.

Para sistemas en equilibrio los datos de energía libre estándar de reacción a temperaturas diferentes a la del ambiente son útiles en estos casos; puesto que se hace referencia a las condiciones de equilibrio ($\log Q = \log K$). Sin embargo, muchas veces no es posible encontrar las energías libres de formación en los datos tabulados que se publican, pero se pueden tener a la mano los calores de formación y entropías de formación a 298 °K; entonces se deberá considerar que:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ$$

y además,

$$\Delta H_T^o = \Delta H_{298}^o + \int_{298}^T \Delta c_p dT$$

y

$$\Delta S_T^o = \Delta S_{298}^o + \int_{298}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT$$

donde,

$$\Delta H_{298}^o = \sum \Delta H_{298(\text{productos})}^o - \sum \Delta H_{298(\text{reactivos})}^o$$

y,

$$\Delta S_{298}^o = \sum S_{298(\text{productos})}^o - \sum S_{298(\text{reactivos})}^o$$

Sustituyendo las expresiones de ΔH^o y ΔS^o en la de ΔG^o resulta:

$$\Delta G_T^o = \Delta H_{298}^o + \int_{298}^T \Delta c_p dT - T \Delta S_{298}^o - T \int_{298}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT$$

$$\Delta G_T^o = \Delta G_{298}^o - \Delta S_{298}^o (T - 298) + \int_{298}^T \Delta c_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT$$

ΔG_{298}^o , ΔH_{298}^o y ΔS_{298}^o se conocen generalmente para especies definidas o pueden ser estimadas. En tablas c_p se puede encontrar como una función del tipo:

$$c_p = a + bT + \frac{c}{T^2}$$

Para las reacciones en equilibrio se puede usar la expresión dada para ΔG_T^o o bien la forma en que otros autores acostumbran expresarla:

$$\Delta G_{T_2}^o = \Delta G_{T_1}^o - \Delta S_{T_1}^o (T_2 - T_1) + \Delta c_p \Big|_{T_1}^{T_2} (T_2 - T_1) - T_2 \Delta c_p \Big|_{T_1}^{T_2} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

En la Tabla 1.1 se dan algunos datos publicados por R. C. H. Ferreira.

Tabla 1.1. Datos termodinámicos de especies concernientes a los sistemas Cu-H₂O y Fe-H₂O.

ESPECIE	ΔG°_{298} , kcal/mol	S°_{298} , cal/mol-K	$c_p _{298}^{373}$, cal/mol-K	$c_p _{298}^{423}$, cal/mol-K
H ⁺ _(aq)	0	0	+31.00	+33.00
H ₂ O _(l)	-56.69	+16.716	+18.03	+18.14
H ₂	0	+31.211	+6.90	+6.90
O ₂	0	+49.003	+8.30	+8.30
Cu	0	+7.96	+5.91	+5.94
Cu ⁺	+12.00	-6.30	+52.00	+53.00
Cu ⁺²	+15.53	-23.60	+64.00	+66.00
CuO	-30.40	+10.40	+10.87	+11.00
Cu ₂ O	-34.98	+24.1	+16.81	+16.95
CuO ₂ ⁻²	-43.50	-23.00	-167.12	-162.51
HCuO ₂ ⁻¹	-61.42	+10.00	-126.8	-121.65
Fe ⁺²	-20.30	-27.10	+66.00	+68.00
Fe ⁺³	-2.53	-70.10	+93.00	+96.00
Fe ₂ O ₃	-177.10	+21.50	+26.50	+27.20
Fe ₃ O ₄	-242.40	+35.00	+38.10	+39.30
*Fe	0	6.49	6.15	6.29

* Dato tomado de: Handbook on Material and Energy Balance Calculations in Metallurgical Processes. H. Alan Fine and Gordon H. Geiger, The Metallurgical Society of AIME, 1979.

1.6. CINÉTICA DE LA LIXIVIACIÓN.

La cinética de las reacciones de lixiviación puede estudiarse desde el punto de vista del cambio de la concentración en función del tiempo, de la difusión en superficies o de la geometría de las partículas.

En el primer caso la velocidad de una reacción se expresa comúnmente como la velocidad del cambio de la concentración con respecto al tiempo, dc/dt , a temperatura constante.

Siendo "a" la concentración inicial de cualquier especie reaccionante y "x" el decrecimiento de su concentración en el

tiempo "t", la velocidad de reacción, para una reacción de 1er. orden está dada por:

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

donde k es la constante específica de la velocidad de reacción; es decir, la velocidad de disminución de la concentración es proporcional a la concentración instantánea. La forma integrada de la ecuación es:

$$kt = \ln\left(\frac{a}{a - x}\right)$$

Para una reacción de 2o. orden la velocidad de reacción está dada por:

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

e integrando:

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

Sin embargo, en este caso se analiza solamente la velocidad de la reacción en función de la geometría de la partícula. En sistemas heterogéneos las velocidades de reacción se relacionan tanto con la superficie total de la partícula como con la cantidad de sitios potencialmente reactivos por unidad de área disponible para la reacción. La concentración superficial puede medirse en moles o moléculas por cm^2 . Más específicamente, la velocidad misma puede determinarse por el número de sitios reactivos potenciales ocupados por los reaccionantes si el equilibrio superficial o la adsorción estacionaria contribuyen a la reacción. La expresión general de la velocidad para una reacción de primer orden es:

$$\frac{dn}{dt} = -ACk_0k'$$

donde A es el área del sólido, C la concentración de la solución, k' la constante de velocidad, k_0 la concentración de los sitios potencialmente reactivos y n el número de

moles; el signo negativo indica que n disminuye con el tiempo.

Esta ecuación representa las condiciones en las que los productos de la reacción no forman capas protectoras. La verdadera área A puede no conocerse y es difícil de medir; la medición de esa área depende de las características de las partículas.

La geometría de la partícula influye en la variación de la superficie durante la reacción; y suponiendo que tiene forma esférica y radio r , se tiene:

$$\frac{dn}{dt} = -4\pi r^2 C k_0 k' \quad (*)$$

donde n es el número de moles que quedan en el núcleo de la esfera sin reaccionar. La constante k' tiene unidades de l/seg si la concentración está en mol/l o $\text{cm}^3/\text{g-seg}$ si está en moles/ cm^3 .

El volumen de la esfera considerada es $V = \frac{4}{3}\pi r^3$, y si se relaciona a la cantidad de moles que inicialmente hay en él, el volumen molar de la misma estará dado por:

$$\bar{V} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{n} = \frac{4\pi r^3}{3n} \quad \Rightarrow \quad n = \frac{4\pi r^3}{3\bar{V}}$$

Por supuesto \bar{V} también es igual a M/ρ , donde M es el peso molecular y ρ la densidad.

El cambio de n en función del radio de la esfera (de la partícula) está dado por:

$$\frac{dn}{dr} = \frac{4\pi r^2}{\bar{V}}$$

diferenciando:

$$dn = \frac{4\pi r^2}{\bar{V}} dr$$

puesto que tanto n como r cambian con el tiempo, ambos miembros de la ecuación se pueden dividir por dt :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{4\pi r^2}{\bar{V}} \frac{dr}{dt}$$

igualando con la ecuación marcada con (*),

$$-4\pi r^2 C k_o k' = \frac{4\pi r^2}{\bar{V}} \frac{dr}{dt}$$

$$-C k_o k' = \frac{1}{\bar{V}} \frac{dr}{dt}$$

$$\Rightarrow \frac{dr}{dt} = -\bar{V} C k_o k' = -C R_l = -k_l$$

donde $R_l = \bar{V} k_o k'$ y se denomina constante de velocidad lineal.

$$R_l \text{ está en } \frac{\text{cm}^4}{\text{mol} \cdot \text{seg}} ; \text{ y si } C \text{ está en } \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$$

$$\frac{dr}{dt} \rightarrow \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \times \frac{\text{cm}^4}{\text{mol} \cdot \text{seg}} \rightarrow \frac{\text{cm}}{\text{seg}} \quad \text{y} \quad k_l \rightarrow \frac{\text{cm}}{\text{seg}}$$

que son unidades de velocidad lineal. Si C es constante,

$\frac{dr}{dt} = -C R_l$ y representa la velocidad constante de movimiento de la interfase hacia el centro de la partícula.

Si r_0 es el radio inicial de la partícula, r el radio de la misma después de cualquier tiempo y α la fracción que ha reaccionado, el volumen inicial de la partícula estará dado por $V_0 = \frac{4}{3}\pi r_0^3$ y el volumen después de cualquier tiempo de reacción por $V = \frac{4}{3}\pi r^3$; entonces, la fracción de la partícula sin reaccionar, en función de los volúmenes se puede expresar como:

$$\frac{V}{V_0}; \text{ es decir, } \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{\frac{4}{3}\pi r_0^3} = \frac{r^3}{r_0^3}$$

por tanto α , es decir, la fracción que ha reaccionado, estará dada por:

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

Expresando el cambio de α en función del radio, y considerando que el radio inicial r_0 es un valor fijo conocido:

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

o bien,

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

puesto que ambos, la fracción reaccionada de la partícula y el radio de la misma, cambian simultáneamente en función del tiempo, se puede dividir por dt :

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

Se tienen las ecuaciones que expresan el cambio del radio de la partícula en función del tiempo, el cambio simultáneo de la fracción reaccionada y del radio en función del tiempo, y la fracción reaccionada en función del radio:

$$\frac{dr}{dt} = -CR_t, \quad \frac{d\alpha}{dt} = -\frac{3r^2}{r_o^3} \frac{dr}{dt} \quad \text{y} \quad \alpha = 1 - \frac{r^3}{r_o^3}$$

Combinando la primera y la segunda de estas ecuaciones se tiene:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3r^2}{r_o^3} CR_t$$

o bien,

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3r^2}{r_o r_o^2} CR_t$$

de la tercera de las ecuaciones:

$$\frac{r^3}{r_o^3} = 1 - \alpha$$

o bien,

$$\frac{r}{r_o} = (1 - \alpha)^{1/3}$$

elevando al cuadrado ambos miembros de la ecuación:

$$\frac{r^2}{r_o^2} = (1 - \alpha)^{2/3}$$

$$\therefore \frac{d\alpha}{dt} = \frac{3}{r_o} (1 - \alpha)^{2/3} CR_l$$

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

diferenciando se tiene:

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

o bien,

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

integrando desde un tiempo cero, en el que aún no ha ocurrido reacción, hasta un tiempo t , para el que la fracción de la partícula que ha reaccionado es α , se tiene:

$$\int_0^\alpha (1 - \alpha)^{-2/3} d\alpha = \int_0^t \frac{3CR_l}{r_o} dt$$

de lo que resulta:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = \frac{CR_l}{r_o} t \quad \text{o} \quad 1 - (1 - \alpha)^{1/3} = \frac{k_l}{r_o} t$$

o bien,

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt$$

donde k es la constante específica de la velocidad de reacción en unidades de tiempo⁻¹; y además:

$$k = \frac{CR_l}{r_o} = \frac{k_l}{r_o}$$

Con un gráfico del término $1-(1-\alpha)^{1/3}$ contra el tiempo se puede calcular, por tanto, la constante específica de la velocidad de reacción y , a partir de ésta, la velocidad de desplazamiento lineal de la interfase de reacción ya que el radio inicial de la partícula es un dato fijo que se puede definir antes por medición. Esto se esquematiza en la Fig. 1.9.

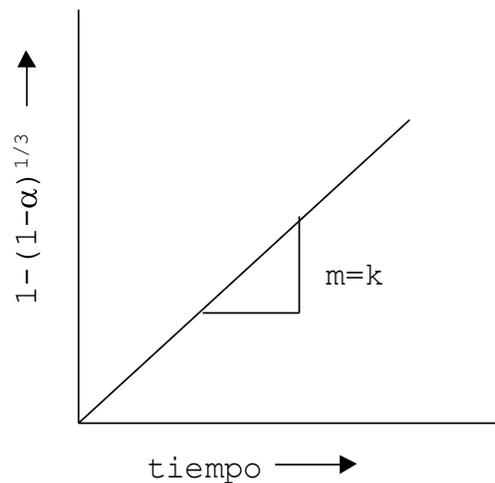


Fig. 1.9. Representación gráfica del término $1-(1-\alpha)^{1/3}$ en función del tiempo.

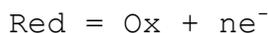
2

ELECTRODO DE HIDRÓGENO, POTENCIAL DE ELECTRODO Y POTENCIAL DE ELECTRODO METAL-ION METÁLICO.

2.1. ELECTRODO DE HIDRÓGENO.

Se denominan electrodos los elementos que establecen la conexión eléctrica entre una solución que conduce la electricidad (solución iónica) y un circuito exterior; y es característico de estas soluciones el hecho de que el paso de la electricidad a través de ellas va acompañado de transformaciones químicas en los electrodos. Al conjunto electrodos-recipiente con solución se le denomina celda electroquímica.

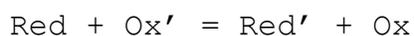
La corriente de una celda electroquímica es el resultado de una reacción química en la cual los electrones son recibidos en uno de los electrodos y liberados en el otro. La reacción consta de dos fases, una reacción de oxidación, la cual se efectúa en el ánodo, donde el compuesto reducido Red libera electrones, (ne^-), produciéndose simultáneamente la forma oxidada, Ox.



y una reacción de reducción en la que intervienen otras formas oxidada y reducida,



Al combinar las dos reacciones resulta la reacción neta:



En una celda electroquímica se mantienen separadas la zona de oxidación y la de reducción llamándose a cada una media celda; de esta manera la corriente puede ser usada para desarrollar un trabajo útil. La fuerza electromotriz de la celda (fem), o diferencia de potencial eléctrico entre los dos electrodos, depende de la constante de equilibrio de la reacción química que tiene lugar en la celda.

El electrodo de hidrógeno es un electrodo que consiste de una placa de platino inmerso en una solución acuosa cuya concentración (actividad) de iones hidrógeno es igual a la unidad, y está en contacto con hidrógeno gaseoso a una presión de una atmósfera. La Fig. 2.1 muestra una celda que en el lado izquierdo tiene el electrodo de hidrógeno, que en este caso se forma al hacer burbujear hidrógeno gaseoso sobre una pieza de platino platinado (platino recubierto con un

depósito de platino esponjoso llamado negro de platino) sumergida en una solución de ácido clorhídrico uno molar. El otro electrodo consiste en un alambre de plata cubierto con un depósito de cloruro de plata.

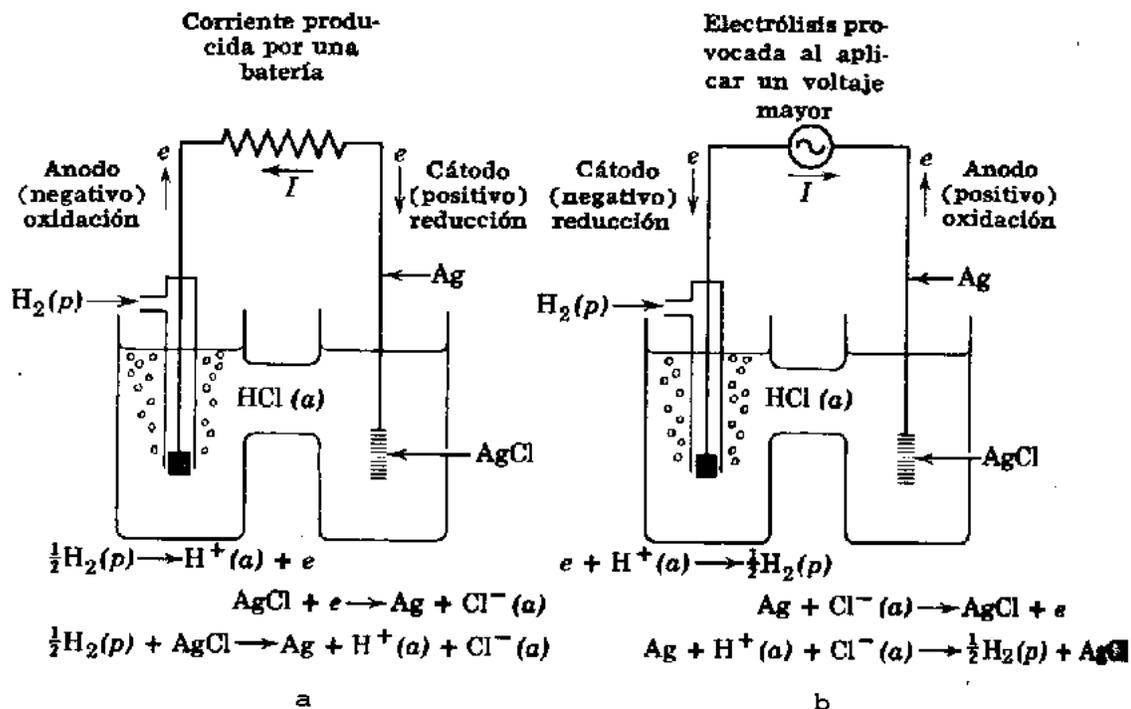


Fig. 2.1. Electrodo de hidrógeno común en una celda electroquímica con dos posibles funciones, celda galvánica y celda electrolítica.

Al conectar los dos electrodos a través de una resistencia fluye corriente, como se indica en la figura. Las moléculas de hidrógeno ceden electrones al platino para formar iones hidrógeno y AgCl reacciona con los electrones que llegan a través del alambre para producir plata metálica y iones Cl^- . La diferencia de potencial eléctrico entre los electrodos se debe al hecho de que el gas H_2 tiene una mayor tendencia a ceder los electrones en presencia de los iones H^+ que Ag en presencia de los iones Ag^+ .

El electrodo en el que se efectúa la reacción de oxidación se llama ánodo y en el que se verifica la reacción de reducción, cátodo. Así, cuando una celda electroquímica se descarga espontáneamente, los electrones fluyen a través del circuito externo desde el ánodo hasta el cátodo, como se ilustra en la Fig. 2.1a.

La reacción de la celda puede invertirse aplicando un voltaje superior a la fuerza electromotriz de la celda; de esta manera, se invierten los procesos químicos de los electrodos, el de hidrógeno se convierte en el cátodo, y el electrodo de Ag-AgCl en el ánodo, como se observa en la Fig. 2.1b.

La diferencia de potencial eléctrico entre dos puntos situados en medios diferentes es un concepto sin sentido alguno en física; por consiguiente, es imposible medir la fuerza electromotriz (fem) de la reacción efectuada en una mitad de la celda; pero asignando un potencial arbitrario a un electrodo, y a la reacción correspondiente, es posible determinar los potenciales de otros electrodos, y de otras reacciones parciales, respecto a ese patrón. El electrodo tipo que se ha adoptado universalmente como referencia es el electrodo de hidrógeno, al que se le asigna arbitrariamente un potencial igual a cero pues se utiliza como referencia para ser comparado con los potenciales de otros electrodos, ya que ninguno tiene un valor absoluto.

Esta es una de las principales aplicaciones de la celda como la mostrada en la Fig. 2.1 y en algunos casos el electrodo de plata-cloruro de plata puede ser solo de platino y se encuentra sumergido en la solución que contiene los iones o moléculas a estudiar, tal como lo muestra la Fig. 2.2. Las dos soluciones, o las dos medias celdas, se conectan mediante un puente salino que generalmente es un tubo empacado con asbesto saturado con una solución de cloruro de potasio.

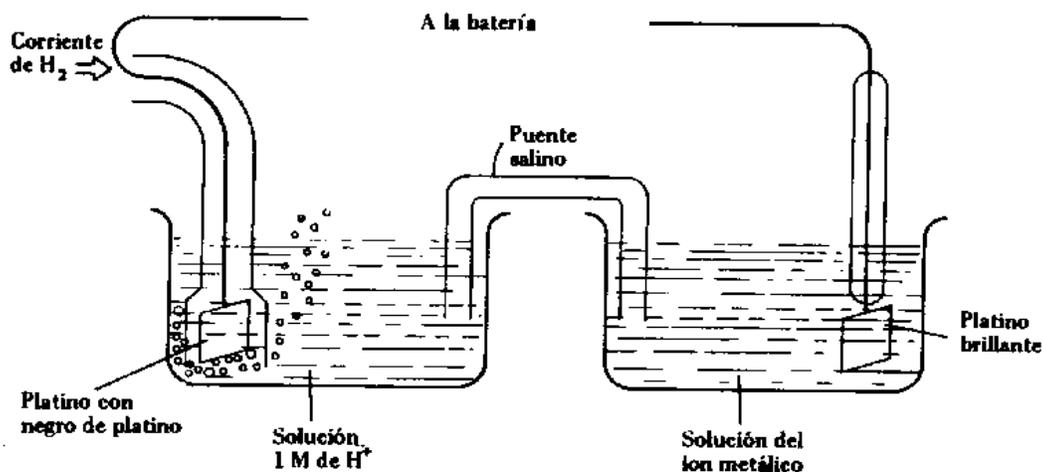


Fig. 2.2. Electrodo de hidrógeno en dos medias celdas separadas por puente salino.

El electrodo de hidrógeno no es muy cómodo ya que hay que estar pasando constantemente la corriente del gas puro; debido a eso, muchas veces se sustituye por el llamado electrodo de calomel (Hg_2Cl_2) o de mercurio-cloruro mercurioso, como se esquematiza en la Fig. 2.3. El electrodo estándar de calomel contiene una solución molar de cloruro de potasio y tiene un potencial de 0.2802 volt a 25 °C con respecto al electrodo de hidrógeno.

El electrodo de la Fig. 2.3 está construido de tal forma que no se requieren dos medias celdas separadas, sino que el electrodo mismo hace la función de una de ellas y el brazo derecho mostrado en el esquema actúa como puente salino pues está lleno de cloruro de potasio, y se sumerge en la solución de iones o moléculas en estudio.

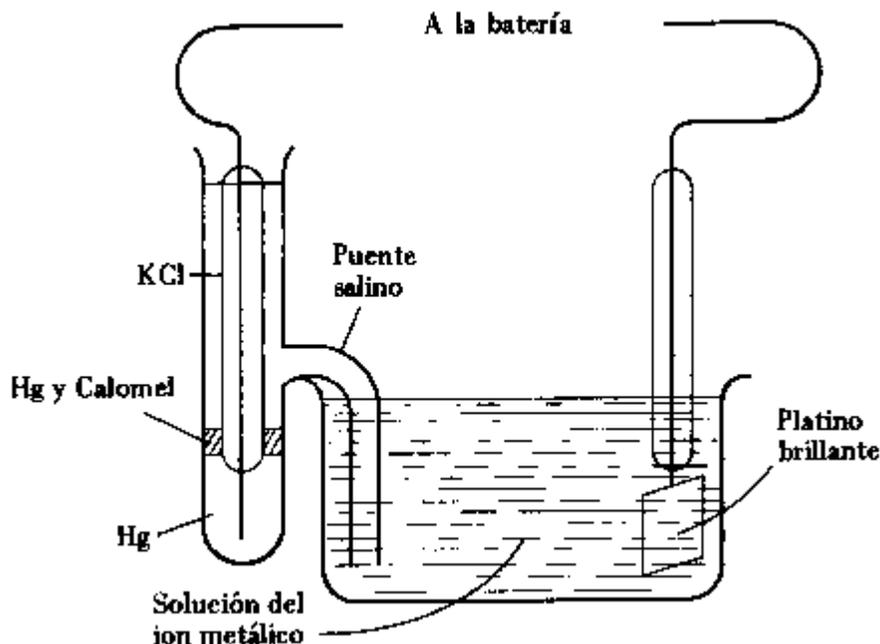


Fig. 2.3. Electrodo de calomel con dos medias celdas separadas por puente salino.

2.2. POTENCIAL DE ELECTRODO.

Una celda electroquímica consistente de un electrodo metálico y uno estándar de referencia de hidrógeno puede representarse de la siguiente manera:



algunos autores utilizan ";" en lugar de "|".

La diferencia entre el potencial del electrodo del metal y el del electrodo de hidrógeno se denomina fuerza electromotriz de la celda, E_{celda} ; y está dada por:

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{el}} - E_{\text{ref}} = E_{\text{M}/\text{M}^{+n}} - E_{\text{H}_2/\text{H}^+}$$

Cuando $\text{pH}_2 = 1 \text{ atm}$ y $[\text{H}^+] = 1\text{M}$, arbitrariamente se define que $E_{\text{H}_2/\text{H}^+} = 0$, por lo que, en estas condiciones,

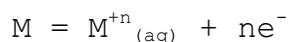
$$E_{\text{celda}} = E_{\text{M}/\text{M}^{+n}}$$

donde la "h" de la abreviación Eh significa que el potencial es medido con referencia al electrodo de hidrógeno.

Puede sumergirse un metal en una solución que contenga sus mismos iones, como el electrodo de Zn, $\text{Zn}|\text{Zn}^{+2}$ (o $\text{Zn};\text{Zn}^{+2}$); o puede sumergirse un electrodo inerte como el platino o el oro en una solución que contenga iones oxidantes y reductores como en el electrodo ferroso-férrico $\text{Pt}|\text{Fe}^{+2},\text{Fe}^{+3}$ (o bien $\text{Pt};\text{Fe}^{+2},\text{Fe}^{+3}$); donde la línea vertical o el punto y coma indican el contacto entre las dos fases tal como el que existe entre un metal y una solución, o una interfase entre dos soluciones líquidas, sin mezclar, como una solución de sulfato de zinc en contacto con una solución de sulfato de cobre. Para separar los diferentes iones o moléculas que existen en una misma fase se usa coma. Un electrodo de hidrógeno se representa por $\text{Pt},\text{H}_2|\text{H}^+$ o $\text{Pt},\text{H}_2;\text{H}^+$ ya que tanto platino como el hidrógeno adsorbido en él, se considera que constituyen una sola fase. Cuando los electrodos tienen una interfase común (electrolito), al arreglo se le denomina celda electroquímica.

2.3. POTENCIAL DE ELECTRODO METAL-ION METÁLICO.

Cuando una pieza de metal se sumerge en un electrolito, al metal se le denomina electrodo, como ya se mencionó. La disolución del metal se describe por la reacción general:



Si los electrones son más "solubles" que el ión metálico, la carga eléctrica de la superficie del electrodo será positiva, como se muestra en la Fig. 2.4a; es decir, la interfase electrodo/solución adquirirá un potencial galvánico positivo. Por otra parte, si el ión metálico es más soluble que los electrones, la superficie del electrodo se cargará negativamente, como se ilustra en la Fig. 2.4b, y la interfase electrodo/solución se caracterizará por un potencial galvánico negativo.

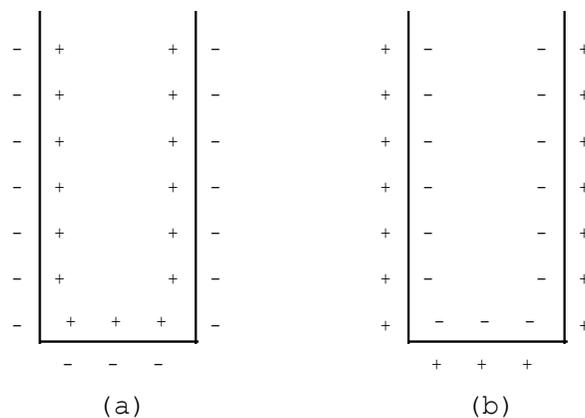


Fig. 2.4. Cargas de los electrodos de metal en la interfase electrodo/solución.

Los electrodos se denominan ánodos y cátodos dependiendo de la dirección del flujo de cargas eléctricas, como se ilustra en la Fig. 2.5. Cuando la carga negativa fluye del electrólito al electrodo se dice que una corriente anódica está fluyendo y el electrodo se llama ánodo; en cambio, cuando los electrones dejan el electrodo y pasan al electrólito se dice que una corriente catódica está fluyendo y el electrodo se denomina cátodo.

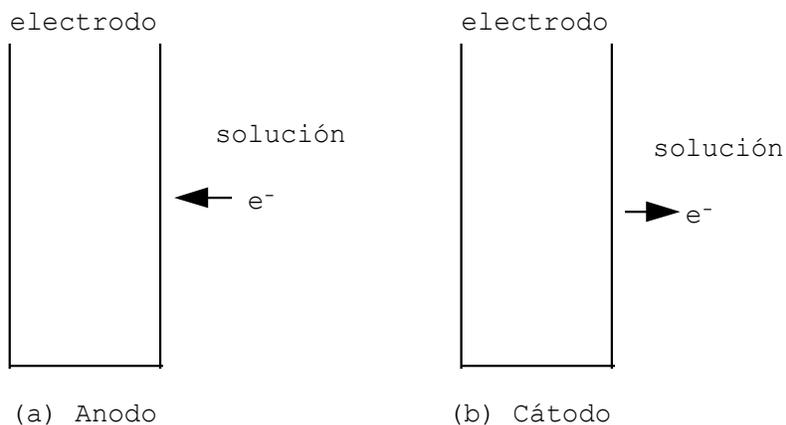


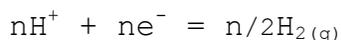
Fig. 2.5. Convención para denominar ánodo y cátodo a los electrodos.

Como ya se mencionó, en el ánodo ocurre oxidación, y una corriente anódica da lugar a una reacción anódica; correspondientemente, en el cátodo ocurre reducción, y una corriente catódica da lugar a una reacción catódica. Es importante hacer notar que un ánodo o un cátodo se definen estrictamente por la dirección del flujo de electrones.

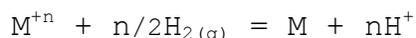
El potencial relativo de cualquier electrodo puede determinarse combinando dicho electrodo con uno de hidrógeno, de preferencia sin que ambos estén en el mismo electrólito y midiendo el voltaje de la celda, en este caso, llamada media celda, como una función de la concentración.

El término potencial estándar de electrodo se usa para designar el potencial que se obtendría si los constituyentes estuvieran presentes con actividades iguales a la unidad. Al potencial estándar de un electrodo se le asigna un valor positivo si se encuentra en un potencial más alto que el de referencia, de hidrógeno; y se le asigna un valor negativo si se encuentra en un potencial más bajo. El electrodo con potencial más positivo está unido a la terminal positiva del potenciómetro. En el electrodo positivo es donde se produce la reducción y en el negativo la oxidación, si la celda reacciona espontáneamente.

Para un electrodo metálico combinado con el de hidrógeno las respectivas reacciones de media celda son:



y la reacción neta es:



Considerando que el metal del electrodo es puro:

$$\log Q = \log \frac{[H^{+}]^n}{[M^{+n}] p_{H_2}^{n/2}}$$

o bien,

$$\log Q = n \log [H^{+}] - \log [M^{+n}] - \frac{n}{2} \log p_{H_2}$$

La energía libre de la reacción de la celda está dada por:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K = \Delta G^\circ + 2.303RT \log K$$

en el equilibrio $\log Q = \log K$, entonces:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + 2.303RT \log Q$$

las ecuaciones que relacionan la energía libre de la celda con el voltaje de la misma son:

$$\Delta G = -nFEh \quad \text{y} \quad \Delta G^\circ = -nFEh^\circ$$

como se mencionó antes; entonces:

$$-nFEh = -nFEh^\circ + 2.303RT \log Q$$

dividiendo por $-nF$ se tiene:

$$Eh = Eh^\circ - \frac{2.303RT}{nF} \log Q$$

sustituyendo el valor de $\log Q$;

$$Eh = Eh^\circ - \frac{2.303RT}{nF} \left(n \log [H^+] - \log [M^{+n}] - \frac{n}{2} \log p_{H_2} \right)$$

El potencial del electrodo de hidrógeno tiene un valor de cero cuando $[H^+] = 1M$ y $p_{H_2} = 1 \text{ atm}$, por tanto,

$$Eh = Eh^\circ + \frac{2.303RT}{nF} \log [M^{+n}]$$

Puesto que se trata del potencial de la celda cuyo electrodo de referencia es el de hidrógeno:

$$Eh_{\text{celda}} = Eh_{M/M^{+n}}$$

o bien,

$$Eh_{M/M^{+n}} = Eh^\circ + \frac{2.303RT}{nF} \log [M^{+n}]$$

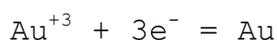
luego Eh° se refiere también al potencial estándar del electrodo metal/ión metálico, por lo que:

$$Eh_{M/M^{+n}} = Eh_{M/M^{+n}}^\circ + \frac{2.303RT}{nF} \log[M^{+n}]$$

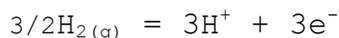
cuando $[M^{+n}] = 1M$,

$$Eh_{celda} = Eh_{M/M^{+n}}^\circ = \frac{-\Delta G^\circ}{nF}$$

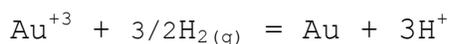
Cuanto más elevado y positivo es el potencial de reducción normal, Eh° , de un electrodo metal-ión, más difícil es oxidarlo y más noble es el metal que lo constituye, actuando de forma iónica como oxidante fuerte. Así, Au, de $Eh^\circ = +1.5V$, es difícil de oxidar, y el ión Au^{+3} es un oxidante fuerte, ya que:



por lo que hidrógeno en estado normal, $H_{2(g)}$, lo reduce espontáneamente, ya que también se verifica la reacción:



Y si se suman ambas reacciones resulta:

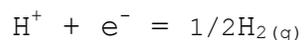


donde el ión oro es reducido por el hidrógeno, o lo que es lo mismo, el ión hidrógeno es oxidado por el ión oro.

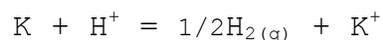
Por el contrario, si el potencial de reducción es negativo, su acción reductora será más fuerte entre más negativo sea, por lo que puede ser oxidado fácilmente por el hidrógeno, como es el caso de los metales no nobles. Así, K, de potencial $Eh^\circ = -2.925V$, es un reductor fuerte, ya que:



por lo que el ión hidrógeno, H^+ , lo oxida espontáneamente, puesto que también se verifica la reacción:



Si se suman ambas reacciones resulta:



donde potasio es oxidado por el ión hidrógeno y éste es reducido por el potasio.

Al ordenar los elementos según los potenciales normales de reducción crecientes Eh° , se obtiene la serie electromotriz de los elementos. De acuerdo a esta serie o escala todo elemento, en estado neutro, es capaz de ceder electrones a los elementos que están por debajo de él. La Tabla 2.1 muestra algunos potenciales normales de electrodos, Eh° , a temperatura de 25 °C, según W. M. Latimer.

Tabla 2.1. Potenciales estándar de reducción de algunos iones.

REACCIÓN	E_h° , V
$\text{Li}^+ + e^- = \text{Li}$	-3.045
$\text{K}^+ + e^- = \text{K}$	-2.925
$\text{Rb}^+ + e^- = \text{Rb}$	-2.925
$\text{Ba}^{+2} + 2e^- = \text{Ba}$	-2.900
$\text{Sr}^{+2} + 2e^- = \text{Sr}$	-2.890
$\text{Ca}^{+2} + 2e^- = \text{Ca}$	-2.870
$\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$	-2.174
$\text{La}^{+3} + 3e^- = \text{La}$	-2.520
$\text{Mg}^{+2} + 2e^- = \text{Mg}$	-2.370
$\text{Sc}^{+3} + 3e^- = \text{Sc}$	-2.080
$\text{Th}^{+4} + 4e^- = \text{Th}$	-1.900
$\text{Be}^{+2} + 2e^- = \text{Be}$	-1.850
$\text{Hf}^{+4} + 4e^- = \text{Hf}$	-1.700
$\text{Al}^{+3} + 3e^- = \text{Al}$	-1.660
$\text{Ti}^{+2} + 2e^- = \text{Ti}$	-1.630
$\text{Zr}^{+4} + 4e^- = \text{Zr}$	-1.530
$\text{U}^{+4} + 4e^- = \text{U}$	-1.500
$\text{Mn}^{+2} + 2e^- = \text{Mn}$	-1.180
$\text{Nb}^{+3} + 3e^- = \text{Nb}$	-1.100
$\text{Zn}^{+2} + 2e^- = \text{Zn}$	-0.763
$\text{Cr}^{+3} + 3e^- = \text{Cr}$	-0.740
$\text{Ga}^{+3} + 3e^- = \text{Ga}$	-0.530
$\text{Fe}^{+2} + 2e^- = \text{Fe}$	-0.440
$\text{Cd}^{+2} + 2e^- = \text{Cd}$	-0.403
$\text{In}^{+3} + 3e^- = \text{In}$	-0.342
$\text{Co}^{+2} + 2e^- = \text{Co}$	-0.277
$\text{Ni}^{+2} + 2e^- = \text{Ni}$	-0.250
$\text{Mo}^{+2} + 2e^- = \text{Mo}$	-0.200
$\text{Sn}^{+2} + 2e^- = \text{Sn}$	-0.136
$\text{Pb}^{+2} + 2e^- = \text{Pb}$	-0.126
$2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$	0.000
$\text{Cu}^{+2} + 2e^- = \text{Cu}$	+0.337
$\text{Hg}_2^{+2} + 2e^- = 2\text{Hg}$	+0.789
$\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$	+0.7991
$\text{Rh}^{+3} + 3e^- = \text{Rh}$	+0.800
$\text{Pd}^{+2} + 2e^- = \text{Pd}$	+0.987
$\text{Au}^{+3} + 3e^- = \text{Au}$	+1.500

3

TRATAMIENTO DE SOLUCIONES DE LIXIVIACIÓN POR CEMENTACIÓN Y POR REDUCCIÓN CON HIDRÓGENO.

3.1. INTRODUCCIÓN.

Las soluciones que se obtienen en el proceso de lixiviación normalmente contienen al metal o los metales extraídos en forma de sales solubles. Una de las alternativas para recuperar estos metales es la cementación para producir un metal de relativa alta pureza que después se puede refinar; o bien un metal no muy puro que se puede cargar a alguna de las etapas de un proceso en el que el mismo metal se obtiene con mayor pureza, y requiere menos trabajo para su refinación.

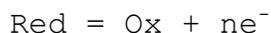
En cualquiera de los dos casos se puede aplicar una refinación previa de la solución si se pretende mejorar la calidad del producto.

Otra alternativa de recuperar un metal contenido en una solución, producto de la lixiviación, es por la inyección de hidrógeno gaseoso para reducir a los iones a metal por reacción en fase acuosa.

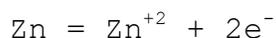
3.2. LÍNEAS DE SELECTIVIDAD EN UN DIAGRAMA Eh-pH PARA CEMENTACIÓN.

La cementación es la precipitación de un metal, como tal, contenido en una solución producto de la lixiviación, por adición de otro metal. Se basa en la corriente de celdas electroquímicas involucradas en la reacción.

De manera análoga a una celda electroquímica, la reacción química en cementación es el resultado de la transferencia de electrones de un átomo (electrodo en la celda) a otro; es decir, un átomo recibe electrones que otro libera y ambos funcionan como cátodo y ánodo respectivamente. Por tanto, la cementación también consta de dos fases, una reacción de oxidación,



por ejemplo,



y una reacción de reducción,

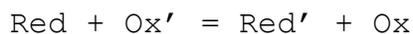


como,

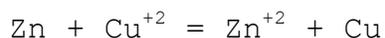


con la diferencia de que el ánodo y el cátodo son los átomos de los metales, el que está en solución y el sólido, que se adiciona.

La reacción completa obtenida al combinar las dos anteriores es la siguiente:



o bien,



Para una reacción de este tipo la energía libre está dada por:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln K = \Delta G^{\circ} + 2.303RT \log K$$

y en el equilibrio, $\Delta G = 0$ y $\log K = \log Q$ por lo que:

$$\Delta G^{\circ} = -2.303RT \log K = -2.303RT \log Q$$

Asumiendo determinadas concentraciones de iones en solución, ambas reacciones parciales pueden representarse en un diagrama Eh-pH, como se muestra en la Fig. 3.1.

Se observa claramente que hay una amplia zona en la que la especie Zn^{+2} se encuentra en solución mientras que Cu metálico está en equilibrio con esa especie en fase acuosa.

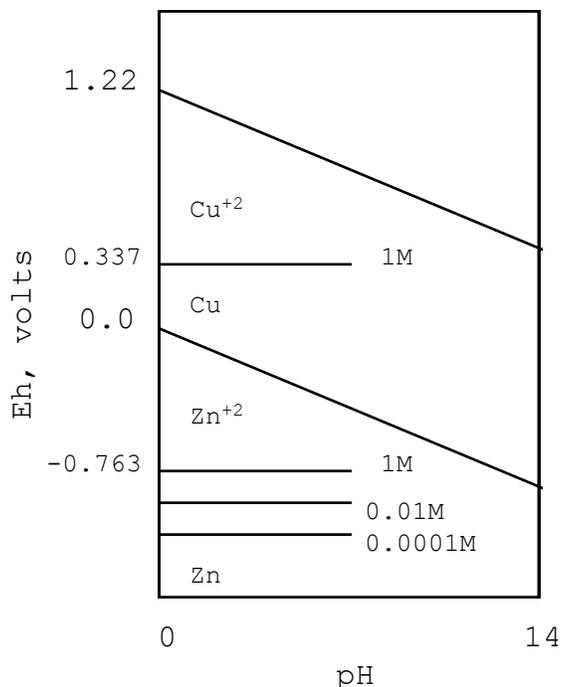


Fig. 3.1. Diagrama Eh-pH mostrando la zona de cementación de cobre con zinc metálico (no a escala).

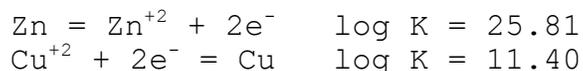
Observando solamente la parte de esa región que está dentro de los límites de estabilidad del agua se nota que aún en valores bajos de pH, es decir, en soluciones muy ácidas, es posible tener la cementación de cobre en solución por adición de zinc metálico. Por tanto, la cementación de cobre con zinc teóricamente se puede efectuar en un amplio rango de pH; sin embargo en la práctica esto no es tan posible pues al adicionar zinc metálico a una solución con un pH bajo el metal empieza a reaccionar con el ácido libre y hasta que éste se agota inicia la cementación propiamente.

Considerando el proceso como una celda electroquímica, y tomando en cuenta que en tal caso cada reacción de media celda tiene un potencial estándar definido, el potencial de la reacción neta, o potencial de la celda se puede calcular también de acuerdo a:

$$E_{h_{\text{celda}}} = E_{h_{\text{cátodo}}} - E_{h_{\text{ánodo}}}$$

3.2.1. RELACIONES DE EQUILIBRIO.

Para las reacciones parciales anteriores se tiene que, a temperatura ambiente:



y sumando ambas reacciones:



$$\log Q = \frac{[\text{Zn}^{+2}][\text{Cu}]}{[\text{Zn}][\text{Cu}^{+2}]}$$

asumiendo concentraciones iguales a la unidad para las especies sólidas que no están en solución:

$$\log Q = \frac{[\text{Zn}^{+2}]}{[\text{Cu}^{+2}]}$$

en el equilibrio $\log Q = \log K$, por tanto:

$$K \approx 10^{37} = \frac{[\text{Zn}^{+2}]}{[\text{Cu}^{+2}]}$$

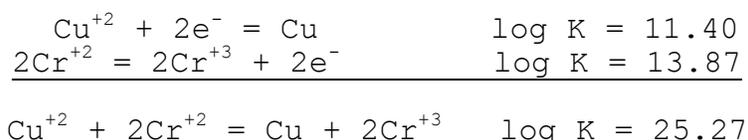
lo que indica que, en el equilibrio, la concentración de los iones Zn^{+2} puede ser infinitamente grande en comparación con la de los iones Cu^{+2} ; o bien, que cualquier concentración razonable de iones Zn^{+2} en solución estará en equilibrio con una concentración extremadamente pequeña de iones Cu^{+2} ; esta última casi nula.

En general, esta forma de cementar consiste en adicionar el metal cementante a la solución que contiene el ión del metal a recuperar y poner a ésta en movimiento para mejorar el contacto entre la especie sólida y la que está en solución para propiciar la reacción. Se pueden utilizar tanques de agitación, sobre todo cuando el metal cementante se usa en polvo; o bien recipientes conteniendo al metal cementante, en trozos o piezas de chatarra, en los que circula la solución dándole el tiempo de retención adecuado para agotar la especie disuelta, o utilizando varios recipientes en cascada, es decir, varias etapas de cementación. Como regla general,

de acuerdo a los potenciales estándar de reducción en la Tabla 2.1 propuestos por Latimer, ordenados en forma de una escala, un metal puede reducir a cualquier metal en solución cuyo potencial de reducción se encuentre por debajo de aquél en dicha escala. O bien, un metal en solución puede ser cementado por cualquier metal cuyo potencial de reducción se encuentre por encima de él; por ejemplo, la cementación de cobre en solución no solamente es posible con zinc metálico, también se puede efectuar con fierro; en tal caso se utiliza chatarra.

Otra forma de cementar una especie en solución, es decir, de reducirla a metal, es utilizando otra solución que contenga un ión capaz de oxidarse, es decir, de transformarse a una especie de mayor valencia, al mismo tiempo que reduce a la que cementa.

Por ejemplo, la cementación de cobre a partir de soluciones usando chatarra de fierro es un proceso muy común en la industria, pero se vuelve inconveniente debido a la baja pureza del producto. Como una alternativa a esto, se ha propuesto otro proceso por medio de una solución conteniendo iones Cr^{+2} ; de acuerdo a las siguientes reacciones parciales y la suma de ambas se tiene:



De acuerdo al valor de K, este equilibrio tiene energía libre estándar negativa, lo que significa que es espontánea. Además, en el equilibrio,

$$K = 1.86 \times 10^{25} = \frac{[Cr^{+3}]^2}{[Cu^{+2}][Cr^{+2}]^2}$$

En tales condiciones pueden desearse concentraciones de cobre en un rango más o menos amplio para la solución final, según el propósito. De esta manera se pueden tener resultados como los mostrados en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Relación de iones Cr^{+3} y Cr^{+2} en función de la concentración de iones Cu^{+2} en equilibrio.

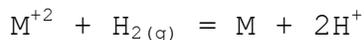
$[\text{Cu}^{+2}], \text{M}$	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
$[\text{Cr}^{+3}]/[\text{Cr}^{+2}]$	1.3×10^{12}	4.3×10^{11}	1.3×10^{11}	4.3×10^{10}	1.3×10^{10}

Se observa que para cualquier concentración de los iones cobre en el equilibrio el valor de la relación $[\text{Cr}^{+3}]/[\text{Cr}^{+2}]$ es infinitamente grande, lo que significa que prácticamente todos los iones Cr^{+2} que se adicionen a la solución conteniendo los de cobre se han de consumir para oxidarse a Cr^{+3} .

La cementación se puede aplicar a procesos en los que se trate de recuperar un metal extraído por lixiviación de un mineral, de un producto de tostación o de cualquier otro material; en tales casos la concentración inicial del metal a cementar por lo general es relativamente alta. En otras soluciones el metal a cementar puede tener una concentración de por sí baja y el propósito es disminuirla aún más para cumplir con alguna especificación de control de proceso o de producto o con alguna norma de control ambiental, tales son los casos de refinación de soluciones de proceso y de eliminación de iones nocivos en efluentes líquidos acuosos.

3.3. REDUCCIÓN DE IONES METÁLICOS CON HIDRÓGENO.

En general, la reducción de iones con hidrógeno se puede representar por el equilibrio:



En algunos casos la reacción es lenta a temperatura ambiente y se hace necesario utilizar altas temperaturas y equipo especial, como las autoclaves.

Se puede decir que esta alternativa de recuperación de metales en solución se aplica a casos especiales, sobretodo de control en el tamaño de partícula y en la calidad del producto; así como de aplicaciones muy específicas de los metales, como es el caso de polvos finos de Au, Ag, Cu, etc.

Los polvos de cobre, por ejemplo, se utilizan en la fabricación de circuitos electrónicos con un tamaño de partícula de 0.2-5 μm , con una distribución de tamaño en el producto muy angosta, área específica pequeña y alta resistencia a la oxidación durante el almacenaje.

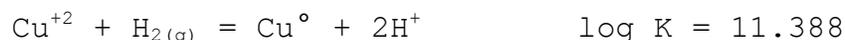
La reducción de cobre con hidrógeno, en soluciones acuosas, ha sido estudiada por muchos investigadores, y la producción de cobre en polvo ya ha sido aplicada a escala comercial, por lo que se exponen algunos datos de equilibrio y de operación. De acuerdo con Peters y Von Hahn, la reacción procede en dos etapas; la primera es la reducción de los iones cúpricos a iones cuprosos con hidrógeno:



Después de que la concentración de iones cuprosos ha alcanzado el valor en equilibrio, cobre metálico se empieza a formar de acuerdo a la reacción:



La reacción neta, combinando las dos anteriores, es:



La nucleación de cobre en este sistema ocurre solamente en la vecindad de la concentración de iones cuprosos en el equilibrio, a la temperatura de reacción. Togashi y Nagai han reportado que la velocidad de la reacción de reducción de sulfato de cobre en solución ácida con hidrógeno era acelerada catalíticamente con la adición del ión bismuto. Swinkels y Berezowsky reportaron que la aglomeración de partículas de cobre en soluciones ácidas fuertes era prevenida con la adición de aminas de alto peso molecular.

El control de la reducción de los iones cúpricos depende prácticamente de factores cinéticos más que termodinámicos; es importante observar que en el equilibrio se tienen altas concentraciones de ácido en la solución.

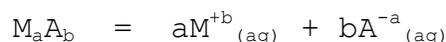
Condiciones iniciales adecuadas para la reducción de cobre en solución pueden ser 48 gCu^{+2}/l , 50 $\text{gH}_2\text{SO}_4/\text{l}$ y 0.1 gBi^{+3}/l , además de otros aditivos, así como temperatura entre 130 y 200 $^{\circ}\text{C}$ y presión de hidrógeno de 5-20 atm.

4

PRINCIPIOS DE CRISTALIZACIÓN Y PRECIPITACIÓN.

4.1. INTRODUCCIÓN.

Cristalización y precipitación son procesos relacionados con la solubilidad, esto es, un cristal o un precipitado sólidos se forman cuando el soluto excede su solubilidad en la solución acuosa. A este respecto, el producto de solubilidad (K_{so}) representa un parámetro útil para evaluar la factibilidad termodinámica de las reacciones de formación de sólidos. Considerando la reacción general:



desde un punto de vista termodinámico, la transferencia del soluto de la solución acuosa a la fase sólida es posible cuando se satisface la condición:

$$\log Q > \log K_{so}$$

donde: $Q = [M^{+b}]^a [A^{-a}]^b$ y $Q = K_{so}$ en el equilibrio.

Hay dos maneras de satisfacer la condición $\log Q > \log K_{so}$:

1. Para un valor dado de $\log Q$, disminuir $\log K_{so}$.
2. Para un valor dado de $\log K_{so}$, aumentar $\log Q$.

En la práctica industrial el término cristalización se refiere típicamente al primer caso, es decir, la situación en la que la condición $\log Q > \log K_{so}$ se logra disminuyendo el valor de $\log K_{so}$ variando la temperatura; calentando o enfriando.

En cambio, precipitación se refiere al caso en el que la condición $\log Q > \log K_{so}$ se logra alterando $\log Q$ por la adición de un reactivo, llamado precipitante, que cambia $[M^{+b}]$ o $[A^{-a}]$.

4.2. CRISTALIZACIÓN.

La cristalización generalmente se refiere a la producción de fases cristalinas a partir de la solución como resultado de cambios en la temperatura. La Fig. 4.1 presenta una ilustración esquemática de diferentes comportamientos de solubilidad contra temperatura. Se puede observar que el

incremento de temperatura puede conducir a un incremento (como en el caso de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, KNO_3), un cambio pequeño (como el de NaCl y K_2CrO_4) o una disminución de la solubilidad (Na_2SO_4 , $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ o $1\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ o H_2O).

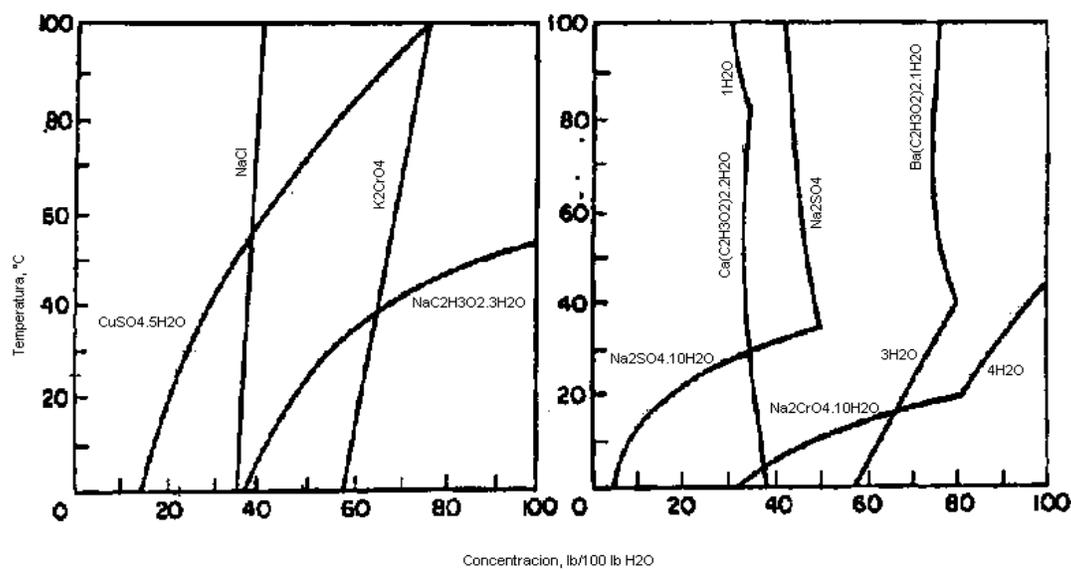


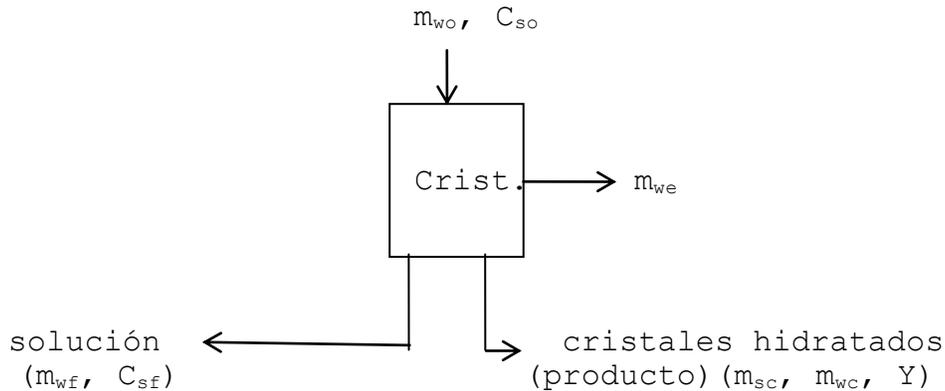
Fig. 4.1. Solubilidad de algunas sales en agua.

Del tipo de curva de solubilidad depende el método de cristalización; así, si la solubilidad aumenta de manera significativa con la temperatura, entonces se puede usar el enfriamiento. Si la solubilidad tiene una pequeña dependencia con la temperatura entonces lo recomendado es la evaporación en lugar del enfriamiento.

4.2.1. PRODUCCIÓN TEÓRICA DE CRISTALES.

Los datos de solubilidad como los mostrados en la Fig. 4.1 se pueden utilizar para determinar la cantidad de cristales teóricamente, por ejemplo el máximo que de los mismos se puede obtener.

Considérese un proceso de cristalización representado esquemáticamente en el siguiente diagrama:



supóngase que:

Y = producción de cristales, es decir, masa de cristales hidratados, kg.

R = relación del peso molecular del cristal hidratado al de la sal anhidra.

q = fracción del agua que entra, perdida por evaporación, kg/kg H_2O inicial.

C_{so} = concentración inicial de sal (kg sal anhidra/kg agua).

C_{sf} = concentración final de sal (kg sal anhidra/kg agua).

m_{wo} = masa inicial de agua, kg.

m_{wf} = masa final de agua en la solución existente, kg.

$m_{sc} = Y/R$ = masa de sal anhidra en producto hidratado, kg.

$m_{wc} = Y(R-1)/R$ = masa de agua en el producto hidratado, kg.

$m_{we} = qm_{wo}$ = masa de agua que entra, perdida por evaporación, kg.

La producción de cristales puede determinarse por medio de un balance de materiales apropiado en torno al cristalizador.

Balance de agua:

masa de agua entrando en la solución	=	masa de agua perdida por evaporación	+	masa de agua en el produc to hidratado	+	masa de agua en la solu- ción final
--	---	--	---	--	---	---

$$m_{wo} = m_{we} + m_{wc} + m_{wf} = qm_{wo} + Y(R-1)/R + m_{wf}$$

$$\text{o bien } m_{wf} = m_{wo}(1-q) - Y(R-1)/R \quad (*)$$

Balance de sal:

$$\begin{array}{l} \text{masa de sal an-} \\ \text{hidra entrando} \\ \text{en la solución} \end{array} = \begin{array}{l} \text{masa de sal an-} \\ \text{hidra en el pro} \\ \text{ducto hidratado} \end{array} + \begin{array}{l} \text{masa de sal an-} \\ \text{hidra en solución} \\ \text{final} \end{array}$$

$$C_{so}m_{wo} = m_{sc} + C_{sf}m_{wf}$$

Usando la ecuación marcada con (*) y la relación $m_{sc} = Y/R$ ésta última ecuación se puede expresar como:

$$Y = Rm_{wo}[C_{so} - C_{sf}(1 - q)]/[1 - C_{sf}(R - 1)]$$

En base a esta ecuación se puede tener lo siguiente:

Agua perdida por evaporación.	Cristales anhidros (R=1)	Cristales hidratados (R>1)
nada	$m_{wo}(C_{so}-C_{sf})$	$m_{wo}R(C_{so}-C_{sf})/[1-C_{sf}(R-1)]$
parcial (q<1)	$m_{wo}[C_{so}-C_{sf}(1-q)]$	$m_{wo}R[C_{so}-C_{sf}(1-q)]/[1-C_{sf}(R-1)]$
toda	$m_{wo}C_{so}$	$m_{wo}RC_{so}$

Si se altera el equilibrio entre el sólido y el líquido de una solución de tal forma que la cantidad de sólidos disueltos exceda la concentración de equilibrio, el sistema tenderá a precipitar o cristalizar los sólidos en exceso. El proceso que resulta se llama cristalización de soluciones y el gradiente de concentración, que es el que impulsa al sistema, se llama sobresaturación.

La cristalización de soluciones ocurre por dos fenómenos distintos: la formación del cristal y el crecimiento del mismo; el primero se llama también nucleación. Ambos procesos, nucleación y crecimiento del cristal, requieren que

la solución esté sobresaturada, pero el efecto de esto en ambos es diferente.

Sobresaturación es la medida de la cantidad de sólidos en la solución comparada con la cantidad que estaría presente en el equilibrio; la sobresaturación se expresa generalmente como un coeficiente:

$$S = \frac{\text{partes de soluto} / 100 \text{ partes de solvente}}{\text{partes de soluto en equilibrio} / 100 \text{ partes de solvente}}$$

El comportamiento de las soluciones varía grandemente en cuanto a su habilidad para mantener la sobresaturación sin que ocurra cristalización.

4.2.2. EQUILIBRIOS DE CRISTALIZACIÓN.

Los equilibrios de cristalización de cualquier sistema se pueden definir en términos de sus curvas de solubilidad y supersolubilidad. La curva de supersolubilidad difiere de la de solubilidad en que su posición no es una propiedad del sistema sino que también depende de otros factores como la velocidad de enfriamiento, el grado de agitación y la presencia de otras partículas.

Sin embargo, bajo condiciones específicas, las curvas de supersolubilidad para un sistema dado son definitivas y reproducibles y representan el grado máximo de sobresaturación que el sistema puede tolerar y el punto en el cual la nucleación ocurre espontáneamente. La curva de solubilidad describe el equilibrio entre el soluto y el solvente, es decir, las condiciones en las que los cristales de soluto y el licor madre coexisten en equilibrio termodinámico. Las curvas de solubilidad y supersolubilidad dividen al campo concentración-temperatura en tres zonas: la región no saturada a la derecha de la curva de solubilidad, la región metaestable entre las dos curvas, y la región sobresaturada a la izquierda de la curva de supersolubilidad. La Fig. 4.2. muestra un diagrama típico de equilibrios de cristalización.

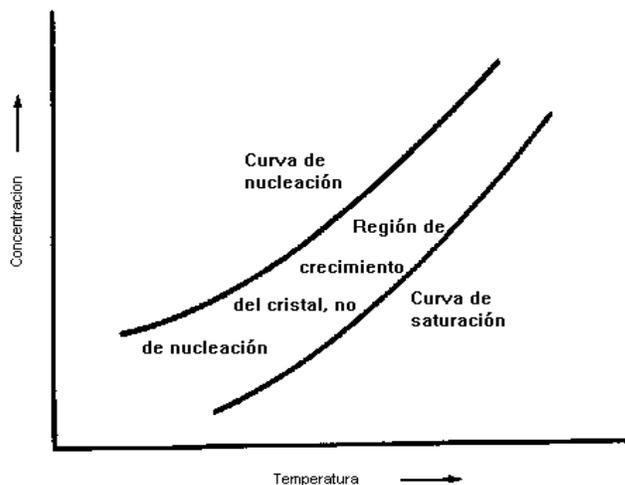


Fig. 4.2. Equilibrios de cristalización; curvas de solubilidad y supersolubilidad.

De acuerdo a estas curvas, en la región no saturada los cristales de soluto se disolverán, el crecimiento de los cristales ocurrirá en la región metaestable y la nucleación ocurrirá instantáneamente en la región de sobresaturación. Sin embargo, se ha encontrado que otros factores además de la sobresaturación también afectan la nucleación y por consiguiente la posición de las curvas de solubilidad y supersolubilidad, tales como el área superficial del cristal, la velocidad de enfriamiento y los choques mecánicos. Por tanto, para sistemas reales, se puede considerar que la curva de supersolubilidad es más bien una banda y no una línea. Sin embargo, si las condiciones de proceso se mantienen constantes, las curvas de supersolubilidad para un sistema dado son definitivas y reproducibles, y representan la máxima sobresaturación que el sistema puede mantener sin que ocurra nucleación homogénea o heterogénea. Por lo contrario, la curva de solubilidad difiere de la de supersolubilidad en el hecho de que su posición es una propiedad del sistema solo y no depende de variables de proceso.

La nucleación ocurre básicamente por tres mecanismos diferentes: nucleación homogénea, heterogénea o secundaria. La nucleación homogénea se refiere a la nucleación en el seno

de la fase fluida sin involucrar una interfase sólido-fluido. La nucleación heterogénea es la nucleación en presencia de superficies diferentes a la del cristal mismo, tal como la del recipiente (reactor), agitador u otras partículas extrañas. La nucleación secundaria se refiere a la nucleación debida a la presencia de cristales de la especie cristalizando.

Existe una gran cantidad de tecnologías para la producción masiva de cristales a nivel industrial de las que tres de las principales se muestran en las Figs. 4.3, 4.4 y 4.5.

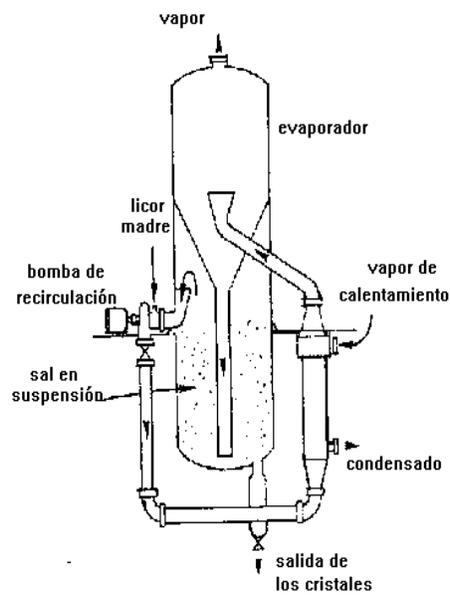


Fig. 4.3. Cristalizador por evaporación.

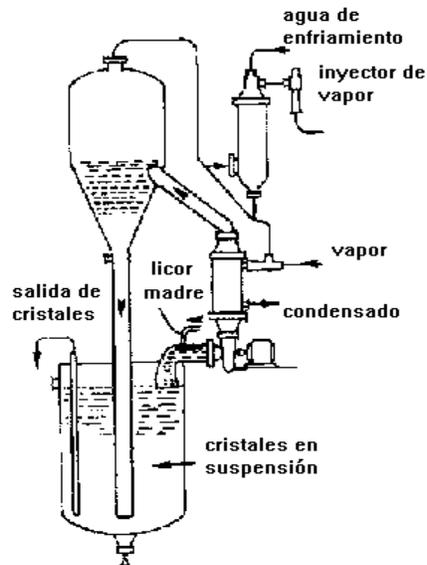


Fig. 4.4. Cristalizador por enfriamiento y al vacío.

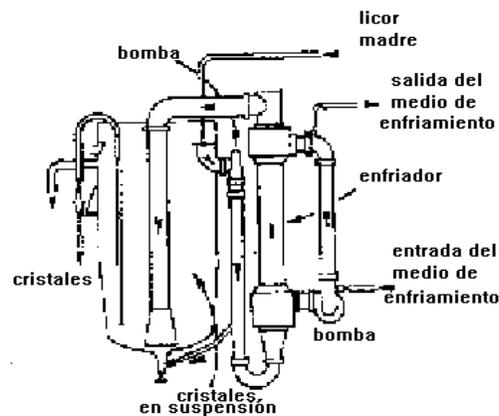


Fig. 4.5. Cristalizador por enfriamiento.

4.3. PRECIPITACIÓN.

4.3.1. EQUILIBRIOS DE PRECIPITACIÓN.

Dependiendo del metal y del método usado, un proceso de precipitación puede producir un metal, o un compuesto del metal, como un óxido, un sulfuro o un carbonato. La

precipitación de fases metálicas involucra el suministro de electrones, con lo que se tiene un proceso de reducción.

En procesos de reducción electrolítica (como electro-obtención, electro-refinación, galvanoplastia), la fuente de electrones es una corriente eléctrica impuesta externamente; mientras que en el caso de procesos de reducción química (sin electricidad), un agente químico reductor provee los electrones necesarios, como una fase metálica, gas hidrógeno, hidrazina ($\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$), etc.

El logro de la precipitación iónica depende de la habilidad para juntar una especie catiónica con una iónica las cuales forman un compuesto insoluble; o una especie aniónica con el catión adecuado.

La Tabla 4.1 muestra algunos cationes y aniones que pueden servir como precipitantes. Un precipitante se puede adicionar directamente o puede ser generado in-situ por una reacción química.

Tabla 4.1. Principales cationes y aniones precipitantes.

ESPECIE	FUENTE	PRODUCTO SOLIDO
OH^-	NaOH, KOH, NH_3 , CaO, MgO	Hidróxidos, como $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_3$, $\alpha\text{-FeOOH}$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Fe_2O_3 , $\text{Hf}(\text{OH})_4$, $\text{GeO}_2(\text{H}_2\text{O})_x$, $\text{Nb}(\text{OH})_5$, $\text{Ni}(\text{OH})_3$, $\text{Sc}(\text{OH})_3$, $\text{Ta}(\text{OH})_4$, UO_3 , $\text{Zr}(\text{OH})_4$.
S^{2-}	H_2S , Na_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$	Sulfuros, como CuS, CoS, GeS_2 , MoS_3 , ZnS.
CO_3^{2-}	$\text{CO}_{2(g)}$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Carbonatos y carbonatos básicos, como $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
SO_4^{2-}	M_2SO_4 (M= H_3O^+ , Na^+ , NH_4^+)	Sulfatos y sulfatos básicos, como EuSO_4 , $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{NiSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zr}_2\text{O}_8(\text{SO}_4) \cdot \text{XH}_2\text{O}$, $\text{MFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
Cl^-	HCl, NaCl	Cloruros, como MnCl_2 , PbCl_2 , AgCl
F^-	HF, KF	Fluoruros, como $\text{UF}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, K_2TaF_7 , ScF_3 , ThF_4 .
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Oxalatos, como $(\text{RE})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$
NH_4^+	NH_3	Uranato de amonio, vanadato de amonio, molibdato de amonio, tungstato de amonio.

Para tener las condiciones correctas de precipitación es necesario no solamente introducir el anión, catión o la

fuerza de electrones apropiados, sino también, en algunos casos, controlar el pH, el potencial redox o la temperatura dentro de un cierto rango, en algunos casos angosto.

La Fig. 4.6 presenta un diagrama Eh-pH para un sistema hipotético M-S-H₂O. Las reacciones químicas correspondientes se dan en la Tabla 4.2.

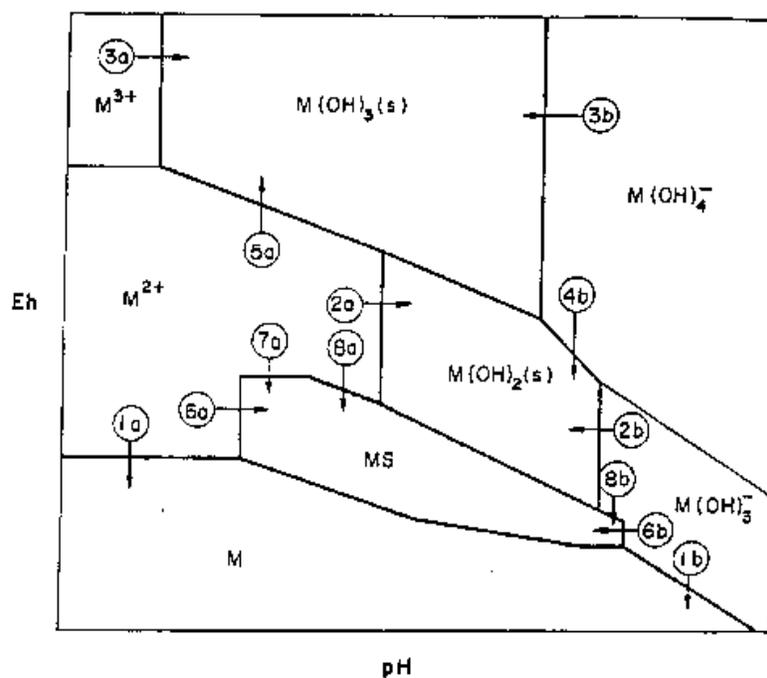


Fig. 4.6. Diagrama Eh-pH para un sistema hipotético M-S-H₂O mostrando las rutas de precipitación.

Tabla 4.2. Rutas de precipitación y sus reacciones.

PRODUCTO DE LA REACCIÓN	RUTA DE REACCIÓN	REACCIÓN QUÍMICA
M _(s)	1a	$M^{+2} + 2e^- = M_{(s)}$
	1b	$M(OH)_3^- + 2e^- = M_{(s)} + 3OH^-$
M(OH) _{2(s)} M(II)	2a	$M^{+2} + 2H_2O = M(OH)_{2(s)} + 2H^+$
	2b	$M(OH)_3^- + H^+ = M(OH)_{2(s)} + H_2O$
	4a*	$M^{+3} + e^- + 2H_2O = M(OH)_{2(s)} + 2H^+$
	4b	$M(OH)_4^- + e^- + 2H^+ = M(OH)_{2(s)} + 2H_2O$
M(OH) _{3(s)} M(III)	3a	$M^{+3} + 3H_2O = M(OH)_{3(s)} + 3H^+$
	3b	$M(OH)_4^- + H^+ = M(OH)_{3(s)} + H_2O$
	5a	$M^{+2} + 3H_2O = M(OH)_{3(s)} + e^- + 3H^+$
	5b*	$M(OH)_3^- = M(OH)_{3(s)} + e^-$
MS _(s) M(II)	6a	$M^{+2} + H_2S = MS + 2H^+$
	6b	$M(OH)_3^- + S^{-2} + 3H^+ = MS + 3H_2O$
	7a	$M^{+2} + S_{(s)} + 2e^- = MS$
	7b*	$M(OH)_3^- + S_{(s)} + 2e^- = MS + 3OH^-$
	8a	$M^{+2} + SO_4^{-2} + 8H^+ + 8e^- = MS + 4H_2O$
	8b	$M(OH)_3^- + SO_4^{-2} + 11H^+ + 8e^- = MS + 7H_2O$
MA _{2(s)} M(II)	9a*	$M^{+2} + 2A^- = MA_{2(s)}$
	9b*	$M(OH)_3^- + 2A^- + 3H^+ = MA_{2(s)} + 3H_2O$
MA _{3(s)} M(III)	10a*	$M^{+3} + 3A^- = MA_{3(s)}$
	10b	$M(OH)_4^- + 3A^- + 4H^+ = MA_{3(s)} + 4H_2O$

* no indicada en la figura

4.3.2. PRECIPITACIÓN DE HIDRÓXIDOS METÁLICOS.

En la Tabla 4.2 se muestran cuatro rutas de precipitación para hidróxidos del tipo M(OH)₂, que son 2a, 2b, 4a, y 4b; también se muestran cuatro rutas para los hidróxidos M(OH)₃, 3a, 3b, 5a y 5b. En el caso de 2a y 3a la precipitación se logra proporcionando al sistema la fuente de iones hidroxilo, con lo que se tienen las siguientes reacciones:



por otro lado, las reacciones 2b y 3b comprenden reacciones de acidificación; mientras que las reacciones 4a, 4b, 5a y 5b, representan reacciones hidrolíticas redox. En el caso de la reacción 4a además de la fuente de iones OH⁻ se requiere de un reductor para cambiar el estado de oxidación de M⁺³ a

M^{+2} . Similarmente la reacción 4b es un proceso reductivo de acidificación. En contraste, las rutas 5a y 5b son reacciones oxidativas de precipitación y requieren la adición de una base y de un ácido respectivamente.

4.3.3. PRECIPITACIÓN DE SULFUROS.

En la Tabla 4.2 se presentan seis rutas de precipitación de sulfuros, 6a, 6b, 7a, 7b, 8a y 8b. La ruta 6a es un proceso no oxidativo en el que el ión sulfuroso necesario es provisto por un reactivo que ya contiene azufre en el estado S^{-2} . El precipitante puede ser por ejemplo $H_2S_{(gas)}$, sulfuro de sodio, o sulfuro de amonio.

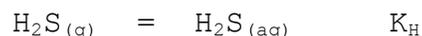
La ruta 6b también se basa en el ión S^{-2} pero requiere de acidificación. Las rutas 7a y 7b requieren que el azufre sea transformado de S^0 a S^{-2} , y es necesaria la presencia de un reductor.

Las reacciones 8a y 8b también utilizan un reductor para convertir azufre del estado de oxidación +6 en el anión SO_4^{-2} al de S^{-2} .

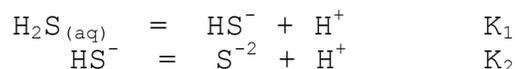
Estas últimas rutas no son muy utilizadas en procesos hidroquímicos debido a la muy baja velocidad de reacción de reducción de sulfato a temperatura y presión ordinarias. Sin embargo, a temperaturas arriba de 275 °C esta reacción es posible para muchos sulfuros como Sb_2S_3 , FeS , ZnS .

Desde el punto de vista termodinámico, la precipitación de un sulfuro metálico con $H_2S_{(gas)}$ se puede observar en términos de varios equilibrios.

1. La disolución del H_2S :



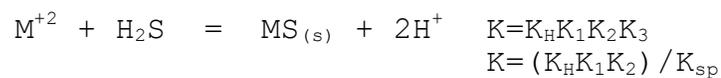
2. La disociación ácida del H_2S disuelto:



3. La precipitación del sulfuro:



combinando estas ecuaciones se puede obtener la reacción general,



$$K = [H^+]^2 / ([M^{+2}] p_{H_2S}) ; \quad K_H K_1 K_2 / K_{sp} = [H^+]^2 / ([M^{+2}] p_{H_2S})$$

$$[M^{+2}] = K_{sp} [H^+]^2 / (K_H K_1 K_2 p_{H_2S})$$

La siguiente es una relación de datos para algunas constantes de equilibrio:

REACCIÓN	log K
$H_2S_{(g)} = H_2S_{(aq)}$	+1.00
$H_2S_{(aq)} = HS^- + H^+$	-7.02
$HS^- = S^{-2} + H^+$	-13.90
$FeS = Fe^{+2} + S^{-2}$	-18.10
$NiS = Ni^{+2} + S^{-2}$	-19.40
$CoS = Co^{+2} + S^{-2}$	-23.10
$CuS = Cu^{+2} + S^{-2}$	-36.10
$ZnS = Zn^{+2} + S^{-2}$	-24.70
$PbS = Pb^{+2} + S^{-2}$	-27.50

5

EXTRACCIÓN SOLVENTE.

5.1. INTRODUCCIÓN.

5.1.1. NOMENCLATURA.

Relación A/O: relación en volumen de las fases acuosa a orgánica, también puede ser expresada O/A.

Fase acuosa: solución acuosa que se carga al proceso de extracción y que contiene al metal o a los metales a ser extraídos.

Contactador: aparato o dispositivo para dispersar y desligar mezclas de soluciones inmiscibles; puede ser de una o de varias etapas.

Fase continua: la fase coherente en un contactador.

Crud: material resultante de la agitación de una fase orgánica, una fase acuosa y partículas sólidas finas que forman una mezcla estable; generalmente colecta o junta en la interfase entre las fases acuosa y orgánica.

Diluyente: líquido orgánico en el cual son disueltos un extractante y un modificador para formar un solvente.

Fase dispersa: fase que en un contactador es discontinua. Generalmente la fase está en forma de perlas (partículas esféricas).

Equilibración (equilibrio): tratamiento del solvente previo a su ingreso a la etapa de extracción.

Extractante: componente orgánico activo del solvente cuya función principal es la de extraer un metal.

Extracción: operación de transferencia de un metal de la fase acuosa a la orgánica.

Coeficiente de extracción (E): relación de concentraciones totales de metal después del contacto entre las fases acuosa y orgánica bajo condiciones específicas.

$$E = \frac{\text{concentracion de metal en fase organica}}{\text{concentracion de metal en fase acuosa}}$$

Refinado de extracción: fase acuosa de la cual se ha extraído un metal por contacto con la fase orgánica.

Cargar: transferir un metal de la fase acuosa a la orgánica.

Solvente cargado: solvente orgánico conteniendo la máxima concentración de un metal para las condiciones bajo las que se efectuó la extracción.

Capacidad de cargado: se refiere al límite de saturación de un solvente con un metal (metales).

Solvente mezclado: solución de más de un extractante en un diluyente orgánico.

Modificador: sustancia adicionada a un solvente para incrementar la solubilidad del extractante, de sales del extractante o de especies del metal extraído, durante la extracción o el despojo. También se añade para evitar la formación de emulsiones.

Inversión de fase: cambio en el sistema de extracción solvente con el que la fase dispersa se transforma en la fase continua o viceversa.

Refinado: solución (fase) acuosa de la que un metal se ha eliminado por extracción solvente; generalmente es una corriente de descarte (efluente) en un circuito de extracción solvente.

Solvente restregado (scrubbed): fase orgánica después de la remoción de contaminantes por fregadura (restregadura).

Refinado depurado: fase acuosa después del contacto con el solvente cargado.

Depuración o restregado (scrubbing): remoción selectiva de un metal o impurezas de un solvente cargado antes del despojo. También, remoción de productos de degradación de solvente y complejos no despojables del solvente, generalmente después del despojo.

Asentamiento: separación de fases inmiscibles dispersas por coalescencia o sedimentación.

Solvente: mezcla de un extractante, un diluyente y en algunos casos un modificador. Fase orgánica que preferentemente disuelve la fase metálica extractable de la solución acuosa.

Extracción Solvente (SX): separación de uno o más solutos de una mezcla por transferencia de masa entre fases inmiscibles de las cuales por lo menos una es un líquido orgánico.

Licor de despojo: solución acuosa conteniendo al metal recuperado de un solvente cargado, por despojo.

Solución de despojo: solución acuosa usada para contactar al solvente cargado (o restregado) para recuperar de él el metal extraído.

Solvente despojado: solvente después de la remoción del metal extraído (por despojo).

Despojo: remoción del metal contenido en el solvente cargado. Despojo selectivo se refiere a la remoción por separado de metales específicos de un solvente conteniendo más de un metal.

Coefficiente de despojo (S): recíproco del coeficiente de extracción.

Sinergismo: efecto cooperativo y benéfico de dos o más extractantes o reactivos que excede la suma de los efectos individuales.

5.2. PROCESO GENERAL DE EXTRACCIÓN SOLVENTE.

El proceso general de extracción solvente, tal y como se aplica en hidrometalurgia, se muestra en la Fig. 5.1.

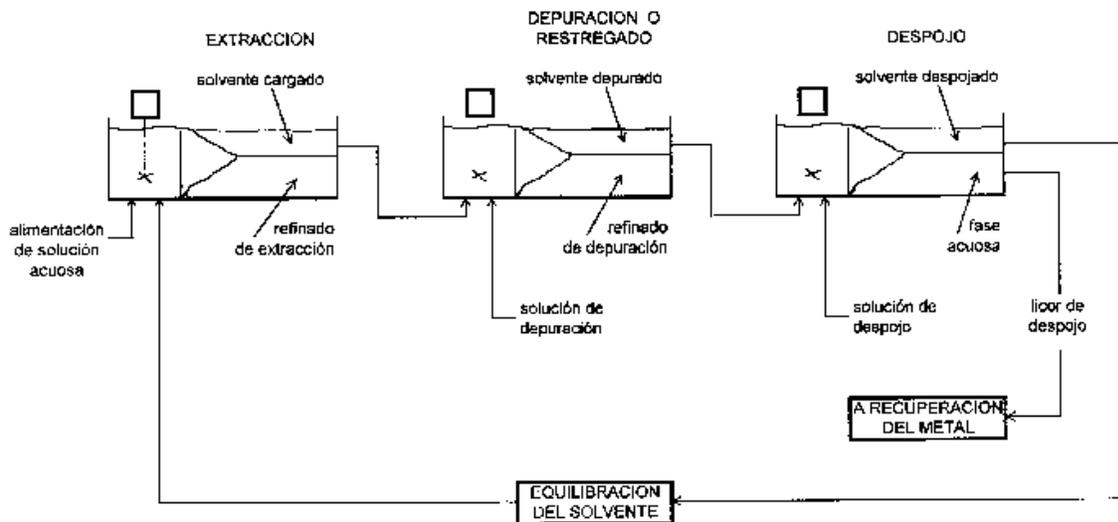


Fig. 5.1. Proceso general de extracción solvente.

En la etapa de extracción la solución alimentada que contiene al metal de interés y el solvente se ponen en contacto, generalmente a contracorriente, y luego se permite su separación por asentamiento. La fase acuosa libre de metal (refinado) recibe otro procesamiento o se descarta del proceso. La fase solvente rica en metal (solvente cargado) puede ser alimentada a un segundo contactor (etapa de depuración o restregado) donde se mezcla con una solución depuradora para eliminar metales indeseados. Después del asentamiento, el refinado acuoso de depuración es recirculado, y el solvente (solvente depurado) va a otra etapa para despojo. Dependiendo del sistema en particular, una etapa de depuración podría no requerirse. En la etapa de despojo el solvente depurado (y cargado) es contactado con una solución de despojo con la cual el metal es recuperado del solvente. El licor de despojo va entonces a otro procesamiento para recuperar el metal y el solvente despojados.

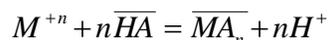
se recircula a la etapa de extracción. Dependiendo del sistema, el solvente despojado puede ser tratado (equilibrado) antes de retornarse a la etapa de extracción.

5.3. PRINCIPIOS GENERALES.

Los factores más importantes involucrados en un sistema de extracción solvente son las condiciones que prevalecen en la fase acuosa y la composición de la fase solvente. Los sistemas de extracción solvente se clasifican de acuerdo al tipo de extractante que utilizan puesto que no es posible hacer esto considerando la fase acuosa. Hay varias formas de clasificarles:

1. Los sistemas que involucran la formación de un compuesto.
2. Los sistemas que comprenden la formación de un ion.
3. Los sistemas que involucran la solvatación del ion metálico por el extractante.

Los extractantes que intervienen en la formación de un compuesto son del tipo quelante y ácidos, y la reacción más simple que describe la extracción del metal con estos reactivos es:



donde M^{+n} es el ion del metal (como Cu^{+2} , Fe^{+3} , Co^{+2} , Ni^{+2} , etc.), HA es el extractante (como LIX 63, LIX 64, LIX 70, Kelex 100, etc.), n representa el estado de oxidación del ion metálico y la barra indica la fase solvente. Por tanto, estos sistemas indican intercambio de cationes.

De acuerdo a la reacción anterior, para la extracción de un metal se requiere que el equilibrio se desplace a la derecha, mientras que para el despojo de la fase orgánica debe desplazarse a la izquierda; esto último puede hacerse usando ácidos (H^+).

El grado hasta el cual un metal puede ser extraído por un solvente se puede determinar por análisis de las fases acuosa y orgánica después de que han estado en contacto. Esto se puede expresar por la razón:

$$\frac{\text{concentracion total de metal en fase organica}}{\text{concentracion total de metal en fase acuosa}} = E$$

donde E (o D) es el coeficiente de extracción para el sistema en particular. El coeficiente de despojo es el inverso del coeficiente de extracción.

Para un sistema descrito por la reacción indicada anteriormente se puede definir la constante de equilibrio como:

$$K_E = \frac{[\overline{MA}_n][H^+]^n}{[M^{+n}][HA]^n}$$

y considerando que:

$$\frac{[\overline{MA}_n]}{[M^{+n}]} = E$$

se tiene que:

$$K_E = \frac{E[H^+]^n}{[HA]^n}$$

o bien:

$$E = K_E \left(\frac{[HA]}{[H^+]} \right)^n$$

Entonces, la extractabilidad de un metal, E, bajo las condiciones experimentales usadas es proporcional a la n-sima potencia de la concentración del extractante dividida por la concentración de los iones hidrógeno en la fase acuosa, e independiente de la concentración del metal.

La fase solvente o fase orgánica en el proceso de extracción por solventes consiste de un extractante disuelto en un diluyente, y en algunos casos incluye un modificador.

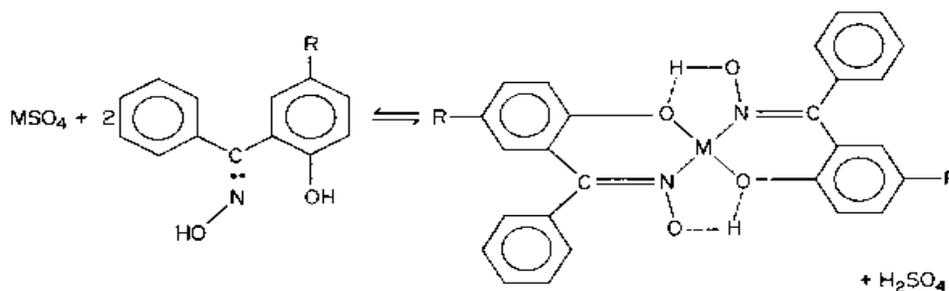
5.4. EXTRACTANTES.

Algunos de los extractantes comerciales típicos que actualmente se encuentran disponibles se muestran en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Algunos ejemplos de extractantes.

EXTRACTANTE	TIPO	PROVEEDOR
Ácido di-etil fosfórico	Ácido	Union Carbide
Ácidos versáticos		Shell Chemicals
LIX 63	Quelantes	General Mills
LIX 64		
LIX 64N		
LIX 65N		
LIX 70		
LIX 71		
LIX 73		
KELEX 100	Quelantes	Ashland Chemicals
SME 529		Shell Chemicals
ACORGA P17, P50		Acorga, Ltd.
Aminas primarias, secundarias y terciarias; haluros de amonio cuaternarios	Asociación de iones	Rohm&Haas, Ashland Chemicals, General Mills
Tri-N-butil fosfato, metil isobutil cetona	Solvatante	Ashland Chemicals

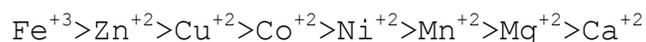
Los extractantes quelantes son aquellos que forman quelatos con el metal, por ejemplo los extractantes LIX:



Todos los extractantes quelantes que existen actualmente fueron diseñados específicamente para extraer cobre de soluciones ácidas. Por variaciones del pH del sistema otros metales también pueden ser extraídos.

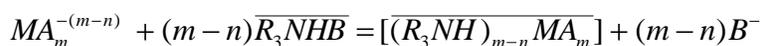
Los sistemas que involucran extractantes ácidos, como el ácido di-etil-hexil fosfórico (EHPA), generalmente se describen bajo las mismas consideraciones cualitativas que para los extractantes quelantes, pero los mecanismos de extracción y composición de las especies extraídas son menos predecibles.

El orden de la extracción de metales como una función del pH es el mismo para todos los extractantes ácidos y siguen el orden de las constantes de hidrólisis de los metales. Por ejemplo, el EHPA extrae metales en el orden:

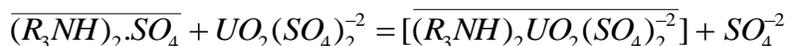


con el aumento del pH. Un orden similar se encuentra con los extractantes de ácido carboxílico.

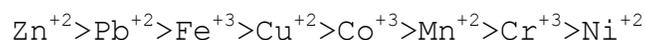
Los sistemas de extracción solvente que involucran la asociación de iones son más difíciles de analizar que los que involucran la formación de un compuesto. Esto es debido principalmente a la necesidad de soluciones con alta fuerza iónica y un incremento en la complejidad de la química de tales sistemas. La mayoría de los extractantes que emplean la asociación de iones son las aminas de cadenas largas. Tales sistemas se clasifican como de intercambio aniónico. Básicamente la extracción de un metal M^{+n} , que forma complejos aniónicos con un anión A^- en la fase acuosa, por una amina R_3NHB puede ser representada por un proceso de intercambio de aniones:



por ejemplo, la extracción de uranio a partir de la solución de sulfato con una amina terciaria sulfatada:



El orden de extracción de metales con aminas terciarias a partir de soluciones en medio de ácido clorhídrico es:

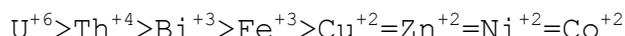


conforme se incrementa la concentración del ácido.

El hecho de que níquel no forma complejos aniónicos con cloro, mientras que cobalto y cobre sí, es la base para la separación de estos metales con aminas terciarias.

Los extractantes solvatantes son aquellos que pueden solvatar moléculas o complejos inorgánicos y disolverlos en soluciones orgánicas. Hay dos grupos extractantes principales: los que contienen oxígeno rodeado directamente de carbono, como los éteres, los ésteres, las cetonas y los alcoholes, y los que contienen oxígeno rodeado de fósforo, como los ésteres alquil fosfatos. Generalmente la fuerza de extracción de los extractantes que contienen fósforo incrementa con el aumento de grupos C-P sobre la serie óxido fosfato-fosfonato-fosfina. Debido a la complejidad química involucrada en la extracción de metales con extractantes solvatantes, se sabe poco acerca de los mecanismos de extracción.

El más conocido de este tipo de extractantes es el tributil fosfato (TBP), principalmente debido a su amplio uso en el campo nuclear. Generalmente, cuanto mayor sea el estado de oxidación del metal mayor será la extracción con el TBP. Así, a concentraciones de ácido nítrico 5M, el orden de extracción del metal es:



Los alcoholes son usados principalmente para la extracción de ácido fosfórico producido a partir de la disolución de roca fosfatada. Metil isobutil cetona se usa en la separación de Zr y Hf.

5.5. DILUENTES.

Los diluentes usados o considerados para su uso se presentan en la Tabla 5.2, junto con algunas de sus propiedades. La composición del diluyente puede variar desde esencialmente alifática (como el Isopar E) a esencialmente aromática (como el Solvesso 100), y todos son fracciones de la destilación del petróleo.

Tabla 5.2. Algunos diluentes y sus características.

DILUENTE	TEMP. DE IGNICIÓN, °F	PESO ESPECÍFICO (A 20 °C)	TEMP. DE EBULL., °F	VISCOSIDAD A 25 °C
Isopar L	144	0.767	373	1.6
Isopar E	<45	0.723	240	-
Isopar M	172	0.782	405	3.14
Norpar 12	156	0.751	384	1.68
Esso LOPS	152	0.796	383	2.30
DX 3641	135	0.793	361	1.165
Shell 140	141	0.785	364	-
Napoleum 470	175	0.811	410	2.10
Escaid 110	168	0.808	380	2.51
Mentor 29	280	0.800	500	-
Escaid 100	168	0.790	376	1.78
Solvesso 100	112	0.876	315	-
Solvesso 150	151	0.895	370	1.198
Xyleno	80	0.870	281	0.62
HAN	105	0.933	357	1.975
Chevron 40L	141	0.886	360	-
Chevron 370	127	0.758	346	-
Chevron 3	145	0.888	360	-
Chevron LOS	130	0.779	350	-
Chevron 25	115	0.875	316	-

Anteriormente se consideraba que los diluentes no entran en la química de los procesos de extracción solvente, pero posteriormente se demostró lo contrario. La elección de un diluyente puede tener un efecto considerable en el sistema de extracción, no solo por las reacciones químicas involucradas sino también desde el punto de vista físico, tal como las tendencias a la separación de fases y la formación de emulsiones.

La elección de un diluyente no puede ser hecha a priori, pues todavía poco se entiende de sus efectos en los sistemas de extracción, de manera que se debe escoger después de algún trabajo experimental del sistema.

5.6. MODIFICADORES.

Los modificadores generalmente se usan como una tercera fase inhibidora. La acción de estos reactivos es la de incrementar la solubilidad de las especies extraídas en la fase orgánica. Los modificadores también pueden ayudar a inhibir la

formación de emulsiones; sin embargo, al igual que los diluentes, no se puede hacer la elección a priori. Los modificadores pueden también influenciar las características de extracción y de despojo de un solvente. Los modificadores más comunes que se usan actualmente en procesos de extracción solvente comerciales se muestran en la Tabla 5.3.

TABLA 5.3. Algunos ejemplos de modificadores.

	P.e.	Temp. ebull., °F	Punto flash, °F
2-etilhexanol	0.834	365	185
Isodecanol	0.840	428	220
Tri-n-butil fosfato	0.973	352	380
P-nonil fenol	0.940	-	-

6**PRINCIPIOS DE ELECTROQUÍMICA.****6.1. INTRODUCCIÓN.**

En la electroquímica se estudian y tratan los cambios químicos que se producen por la corriente eléctrica que se suministra a un sistema químico, o bien la energía eléctrica que se produce a partir de reacciones químicas; ambas situaciones son importantes pero este curso se enfoca básicamente al uso de la energía eléctrica para propiciar reacciones químicas con el propósito principal de producir metales. También hay que mencionar de las dos situaciones que una es inversa de la otra, por lo que para iniciar este tema se menciona en qué consiste un sistema sencillo en el que se produce electricidad por una reacción química.

6.2. CLASIFICACIÓN DE LOS CONDUCTORES.

Como en este tema se involucran algunos conceptos de la electricidad, algunos de ellos, los más importantes, se definen previamente. Así, se tiene que la clasificación de los conductores, es como sigue:

a. Conductores metálicos o electrónicos. En general son los metales, aleaciones y algunas otras sustancias a los que la corriente eléctrica atraviesa sin ocasionar el movimiento de ninguna cantidad ponderada de materia, es decir, los electrones solamente pasan de un átomo a otro. Para que la corriente se produzca, basta con establecer una diferencia de potencial a un circuito cerrado. Estos conductores, a su vez, se dividen en dos grupos: i) conductores metálicos y, ii) semiconductores. La conductividad de los primeros es muchas veces mayor que la de los semiconductores y disminuye al incrementar la temperatura, en cambio, la semiconductividad aumenta también. Los sulfuros y los óxidos de los metales pesados con frecuencia son semiconductores, así como los semimetales como Si, As y C.

b. Conductores electrolíticos. Se ha establecido que ciertas soluciones acuosas y no acuosas conducen la electricidad; esto es debido a que sus moléculas, o algunas de ellas, están dissociadas en iones. A estas soluciones se les llama iónicas y a las especies que se disocian, electrólitos. Los conductores electrolíticos, por tanto, principalmente son las soluciones de algunos ácidos, bases y sales, y aún también algunas sales fundidas y los gases calientes. En este tipo de

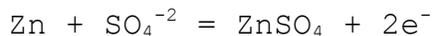
conductores el paso de la corriente, origina movimiento de iones, es decir, transferencia de materia.

c. Conductores mixtos. En estos conductores el movimiento de la corriente es en parte electrónico y en parte electrolítico, es decir, la corriente es transportada en parte por electrones, y en parte por iones. Son los menos comunes, y ejemplos de ellos son la forma β del sulfuro de plata, las soluciones de los metales alcalinos en amoníaco, los silicatos de fierro fundidos y las mezclas fundidas de PbS y PbCl₂. Óxido de fierro y óxido de plomo puros son casi exclusivamente conductores electrónicos y no pueden electrolizarse; al disolverse con sílice y con cloruro de plomo, respectivamente, la conductividad electrónica disminuye y la iónica prevalece, hasta que finalmente las soluciones fundidas son casi exclusivamente conductores iónicos.

6.3. CELDAS ELECTROQUÍMICAS.

Para utilizar una solución como conductor eléctrico ésta debe estar contenida en un recipiente e involucrar algunos elementos eléctricos. Como se mencionó en otro capítulo, al conjunto de recipiente y electrodos se le denomina celda electroquímica y puede ser utilizada ya sea para generar electricidad por reacciones químicas, en cuyo caso se denomina celda galvánica, o bien para propiciar reacciones químicas al suministrar electricidad, y entonces se llama celda o cuba electrolítica.

El caso más sencillo de una pila galvánica consiste de una celda conteniendo una solución de ácido sulfúrico diluido, con una barra de carbono (grafito) y otra de zinc como electrodos. En el electrodo de zinc ocurre la reacción de oxidación:



que indica que se liberan electrones, y como zinc es un conductor metálico, éstos empiezan a desplazarse a través de la barra, y si a ésta se conecta otro conductor los electrones también se desplazan a través de él. Si el conductor se conecta también a la barra de grafito para cerrar el circuito los electrones llegan hasta ésta, donde ocurre la reacción de reducción:



Puesto que en la superficie de la barra de zinc se desprenden los electrones de acuerdo a la reacción mencionada, este electrodo se carga negativamente, por lo que constituye el polo negativo de la pila y se llama ánodo; en cambio en la superficie de la barra de carbono se acumulan iones hidrógeno con carga positiva, por lo que se forma el polo positivo de la pila, llamado cátodo.

Sin embargo, al cerrar el circuito eléctrico conectando ánodo con cátodo por medio del conductor no se puede evidenciar, a la vista, el paso o flujo de electrones; para esto, es necesario utilizar alguna forma de detectarlos; como un medidor de corriente (amperímetro), o bien, si hay un flujo suficiente de electrones, por medio de un pequeño foco, como se ilustra en la Fig. 6.1.

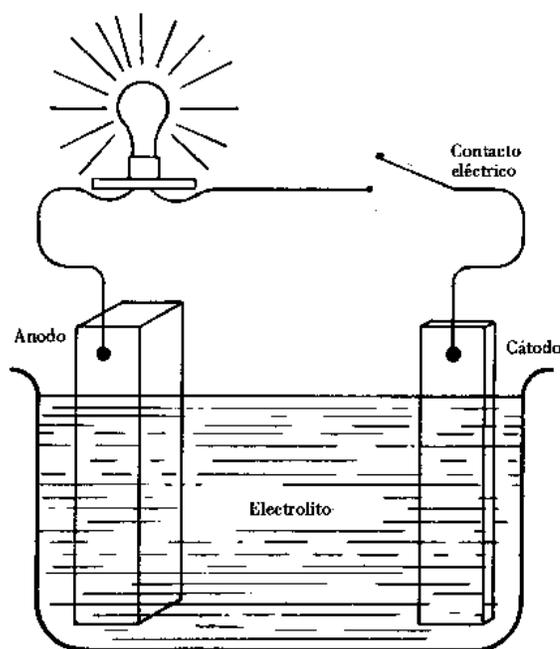


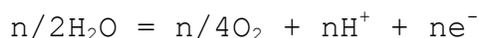
Fig. 6.1. Diagrama general de una celda galvánica.

Cuando se trata de propiciar reacciones químicas, como ya se mencionó, es necesario suministrar energía eléctrica a la celda electrolítica por lo que están involucrados otros elementos eléctricos, como un rectificador, que transforma la corriente alterna a directa y cambia la diferencia de

potencial y la intensidad; conductores y conexiones para unir los electrodos al rectificador. En este caso el electrodo que se conecta al polo negativo del rectificador, el del potencial más bajo, se llama cátodo, a él llega el flujo de electrones y en su superficie ocurren reacciones de reducción, por lo general representadas como:



El electrodo que se conecta al polo positivo del rectificador se llama ánodo y en él ocurren reacciones de oxidación propiciadas por el oxígeno que se libera del agua:



6.4. LEYES DE FARADAY.

La reacción de reducción implica la difusión de los iones del metal, M^{+n} , hasta la superficie del cátodo, es decir, el movimiento de una cierta cantidad de materia, misma que es la que se produce según la reacción y se obtiene exactamente sobre el electrodo. Las relaciones cuantitativas entre las cantidades de electricidad a través de las soluciones iónicas y las de la materia que reacciona en los electrodos están establecidas por las leyes de Faraday.

Primera ley: Las cantidades de materia que reaccionan en los electrodos son proporcionales a la cantidad de electricidad que atravieza la solución.

Segunda ley: Las masas de sustancias que reaccionan en los electrodos con el paso de una misma cantidad de electricidad son proporcionales a sus pesos equivalentes.

Cuantitativamente, de acuerdo a la segunda ley, un equivalente gramo (eq-g) de un elemento es depositado, o reducido, por el paso de un mol de electrones. Esta cantidad de electricidad se denomina faraday (F) y equivale a:

$$6.023 \times 10^{23} \frac{e^{-}}{\text{mole}^{-}} \times 1.602 \times 10^{-19} \frac{C}{e^{-}} \approx 96,500 \frac{C}{\text{mole}^{-}}$$

Lo que significa que 96,500 C depositan o reducen un eq-g de un elemento; y el eq-g de un elemento se define como su peso equivalente expresado en gramos; al mismo tiempo, el peso equivalente de un elemento se define como su peso atómico dividido por su valencia. Luego, el valor del F también se puede definir como 96,500 C/eq-g.

En unidades físicas el paso o flujo de electrones se mide como una intensidad de corriente y se expresa como la cantidad de carga eléctrica por unidad de tiempo,

$$I = \frac{q}{t}$$

donde I es la intensidad de corriente, en amperes (A); q es la carga eléctrica, en C, y t es el tiempo, en segundos.

Por tanto, la cantidad del elemento que se reduce requiere de un cierto tiempo para reaccionar, el cual depende de la intensidad de corriente, es decir, de la cantidad de carga o electrones que lleguen al punto de reacción (la superficie del cátodo) por unidad de tiempo. Entre más electrones lleguen al punto de reacción menos tiempo requiere una misma cantidad de iones metálicos para reducirse.

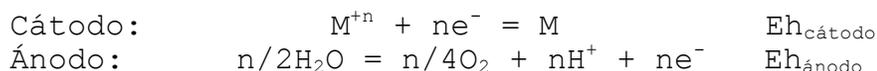
La cantidad de metal que se puede depositar por la acción del paso de una corriente conocida a través de una solución electrolítica, durante un cierto tiempo, se puede expresar como una fórmula:

$$W_m = \frac{P.A.}{96,500} n I t$$

donde W_m es el peso del metal depositado, en g; P.A. es el peso atómico del metal, en g; n es la valencia del metal (electrones transferidos); I es la corriente eléctrica, en amperes, y t es el tiempo del paso de la corriente, en seg.

6.5. POTENCIAL QUÍMICO DE LA CELDA.

Las reacciones que ocurren en los electrodos implican el paso o transferencia de electrones, mismo que requiere de una diferencia de potencial eléctrico para que se lleve a efecto, y si tal diferencia no es suficiente no ocurre la transferencia de carga. Cada electrodo tiene un potencial propio que depende de la reacción, se representa como E_h y es una función de la energía libre, como se menciona en el capítulo 1. Para las reacciones generales anteriores se tiene entonces:



y según se menciona en el capítulo 2 el potencial de la celda se determina de acuerdo la ecuación:

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}}$$

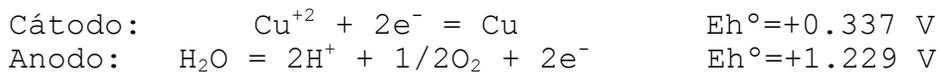
Este es el potencial mínimo que se requiere para que ocurran las reacciones en los electrodos y se denomina potencial químico de la celda electrolítica. Con voltajes menores a ese valor no ocurre transferencia de electrones, es decir, no ocurre reacción.

El potencial de cada reacción no es el calculado bajo condiciones estándar, que implican una concentración de iones 1 molar, y como hay cambios en la concentración durante el desarrollo de la electrólisis, a temperatura ambiente el potencial se calcula de acuerdo a:

$$E_h = E_h^\circ - \frac{0.0591}{n} \log K$$

donde E_h° es el potencial estándar de la reacción, n la cantidad de electrones transferidos en la misma y K la constante de equilibrio. En los textos de temas de electroquímica esta expresión se llama ecuación de Nernst.

Tomando como ejemplo la electrodeposición de cobre en soluciones estándar, y con datos de la serie electromotriz de Latimer, las reacciones en los electrodos y sus respectivos potenciales serán:



Por lo que el potencial de la celda se calcula como:

$$E_{\text{celda}}^\circ = E_{\text{cátodo}}^\circ - E_{\text{ánodo}}^\circ = 0.337 - 1.229 = -0.892 \text{ V}$$

que es el mínimo requerido, en este caso, para que ocurra reacción de reducción de iones de la solución.

6.6. POTENCIAL PARA LA RESISTENCIA ÓHMICA DEL ELECTROLITO.

Si se aplica la misma diferencia de potencial a dos conductores, metálicos por ejemplo, se obtienen flujos o corrientes de energía diferentes debido a una propiedad característica de esos materiales llamada resistencia; el

valor cuantitativo de la misma se calcula de acuerdo a la ecuación:

$$R = \frac{V}{I}$$

llamada ley de Ohm; donde V es la diferencia de potencial, en V; I es la corriente eléctrica, en A, y R es la resistencia eléctrica, en O (ohms).

Puesto que se ha definido a una solución iónica como un conductor, la misma característica de resistencia al paso de la corriente eléctrica se puede observar en sustancias como esta y en tal caso su valor depende de la concentración y del electrólito. La diferencia de potencial, $V=IR$, requerida para vencer la resistencia de la solución al paso de la corriente eléctrica es otro concepto de voltaje, diferencia de potencial o tensión, que se debe adicionar al potencial químico de la celda para tener el total de potencial que se debe aplicar por estos dos conceptos.

El flujo de electrones en un conductor es análogo al de un fluido en una tubería y también depende de la forma y dimensiones del conductor; así, la resistencia al paso de la corriente de electrones se puede expresar como:

$$R = r \frac{l}{A} \quad \text{o} \quad \frac{V}{I} = r \frac{l}{A}$$

donde l es la longitud del conductor, en m; A es el área de la sección transversal, en m^2 ; r es una constante característica del material denominada resistividad, que se expresa en ohm.m, y V e I son el voltaje y la corriente de la ley de Ohm.

En el caso del electrólito como conductor, l es la distancia entre los electrodos y A es la superficie de los mismos si tienen las mismas dimensiones.

Algunos autores utilizan el recíproco de la resistividad llamado conductancia específica, cuyas unidades son $1/\text{ohm.m}$; así, mientras que la conductancia específica de los metales es del orden de $10^7 \text{ ohm}^{-1}\text{m}^{-1}$, la del agua pura es muy pequeña; se han reportado valores de la misma tan bajos como $5 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1}\text{m}^{-1}$.

6.6.1. DENOMINACIÓN DE LA CORRIENTE.

Como en el caso del paso de la corriente de electrones por un conductor metálico, para una celda electrolítica también esta condición de operación se puede expresar como una magnitud microscópica que es la densidad de corriente y se calcula dividiendo la intensidad de corriente entre el área sumergida de los electrodos en la solución iónica; así:

$$\rho_i = \frac{I}{A}$$

donde ρ_i es la densidad corriente, en amp/m², amp/cm², amp/ft², amp/in²; I es la corriente eléctrica, en amperes, y A es el área expuesta de los electrodos, en m², cm², ft², in².

Si las dimensiones de los electrodos son exactamente las mismas la densidad de corriente en el cátodo es igual a la del ánodo; si tienen dimensiones distintas se debe hacer referencia a la densidad de corriente del cátodo y a la densidad de corriente del ánodo; de las cuales por lo general la primera es la de mayor importancia.

No toda la corriente eléctrica que se suministra a la celda se aprovecha para la reacción de reducción en el cátodo, por lo que la cantidad de metal que se deposita no es exactamente la que se calcula, dando origen al concepto eficiencia de corriente; ésta se define como la relación entre la cantidad de metal que se deposita realmente y la que teóricamente debe ser liberada de acuerdo a las leyes de Faraday. Parte del metal que debe depositarse se pierde por alguna reacción parcial de la electrólisis, o parte de la acción de la corriente se consume en depositar o disolver algún metal distinto al de interés en el proceso.

La eficiencia de corriente está dada por la ecuación:

$$E.C. = \frac{\text{peso de metal depositado}}{\text{peso teórico de metal}} \times 100$$

y generalmente se refiere a la reacción del cátodo.

La eficiencia de energía se calcula como el cociente entre el voltaje de descomposición teórico del electrólito, multiplicado por el rendimiento de corriente y dividido por el voltaje real utilizado; de acuerdo a la ecuación:

$$E.E.= \frac{E.C.x \text{ voltaje de descomposicion}}{\text{voltaje de la celda}}$$

El consumo de energía es la cantidad de kWh necesarios para producir una tonelada de metal.

6.6.2. POTENCIAL DE DESCOMPOSICIÓN.

Al potencial químico de la celda y al potencial debido a la resistencia óhmica se deben sumar los potenciales necesarios para vencer otras resistencias eléctricas que se encuentran en el circuito electrolítico, como la polarización y los contactos en las conexiones y conductores, que más adelante se detallan; esto hace que no exista una relación proporcional entre el voltaje aplicado a la celda y la intensidad de corriente, es decir, la ley de Ohm no se cumple para el voltaje total de la celda.

Suponiendo una celda electrolítica en la que la resistencia de los conductores y en los contactos es despreciable, y un momento en el que la polarización aún no existe, el potencial estará dado por:

$$E_{\text{aplicado}} = (E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}}) + IR$$

donde I es la intensidad de corriente y R la resistencia del electrólito; éste es aproximadamente el potencial mínimo que se requiere para iniciar la electrólisis; en la práctica tiene un valor algo más elevado que el calculado teóricamente y generalmente se le denomina potencial de descomposición.

Puesto que los potenciales de las reacciones químicas que ocurren en los electrodos y la resistencia óhmica del electrólito dependen de la concentración y de la temperatura, así también el potencial de descomposición es una función de esas condiciones en la celda. También el voltaje de descomposición varía con las características de los electrodos, pues pueden estar hechos de diferentes metales y entre ellos hay variación en las características eléctricas, como la conductividad; varía también con las condiciones superficiales pues pueden dar lugar a distintos valores de las constantes eléctricas de superficie que se presentan a diferentes distancias de ella; y con el tipo de electrólito, es decir, de los iones en solución.

Un catión es un ión con cargas positivas en exceso y al neutralizar las cargas positivas o las negativas del anión se

puede decir que el ión se descarga, o sea que ya no tiene cargas positivas o negativas en exceso. Luego, hablar de que un catión se descarga es referirse también a la reducción química del mismo por ganancia de electrones. Al descargarse los cationes en el cátodo se disminuye su concentración en la superficie catódica y con densidades de corriente más elevadas la concentración de los iones en la película es menor, pero desde el seno del electrólito se difunden más iones hacia el área del cátodo, equilibrando esta disminución.

Cuando en una solución existen varias especies iónicas distintas y se aplica una tensión creciente, se inicia la descarga sucesiva de las especies iónicas en el orden de los potenciales de descarga crecientes o decrecientes. En el cátodo de una celda electrolítica se produce reducción y la descarga de cationes se inicia en el orden decreciente de los potenciales de descarga. En el ánodo, por el contrario, se produce oxidación y la descarga de aniones tendrá lugar conforme vaya alcanzando los potenciales en orden creciente.

Así, por ejemplo, en una solución acuosa de NaCl existirán los iones Na^+ , H^+ , Cl^- y OH^- , cuyos potenciales de reducción y de oxidación (o potenciales de descomposición) para una solución 1M de NaCl son:



Si se establece una diferencia de potencial entre los electrodos de una celda electrolítica conteniendo una solución acuosa de este electrólito, y se va incrementando su valor poco a poco, la corriente eléctrica empezará a fluir en cuanto los potenciales de hidrógeno y cloro se sobrepasen ligeramente, ya que el mayor potencial de reducción de los cationes presentes es el de hidrógeno y el más bajo de oxidación de los aniones es el de cloro.

Como a la tensión calculada de $-0.41 - (+1.359) = -1.769 \text{ V}$ los iones de sodio y oxhidrilo permanecen sin descargar, al superar este voltaje se producirá sosa (NaOH) en la celda, ya que empezarán a descargarse dichos iones.

La importancia de este hecho es tal que en él se fundan los métodos de obtención y refinación electrolíticos de metales, así como del electroanálisis.

El potencial de descomposición de una celda se puede determinar por varios métodos.

Uno de ellos consiste en preparar una solución de un electrólito de concentración conocida y depositarlo en una celda con electrodos de un metal de baja resistencia eléctrica, como platino. Se establece un circuito eléctrico como el de la Fig. 6.2 y se inicia la aplicación de una diferencia de potencial en un valor bajo, en el que la intensidad de corriente es también baja; ambos valores cercanos a cero. Luego se incrementa el valor de la diferencia de potencial, paso a paso, hasta que de pronto la corriente adquiere un valor significativo, indicando que ya hay flujo de energía eléctrica en los electrodos, a través de la solución, y que por tanto se están efectuando las reacciones en los electrodos. Una gráfica como la mostrada en la Fig. 6.3 se puede obtener a partir de los datos obtenidos en el procedimiento anterior. El punto en la gráfica marcado con "a" representa el potencial de descomposición, o potencial en el que la celda electrolítica comienza a operar; esto se puede hacer para distintas concentraciones del electrólito.

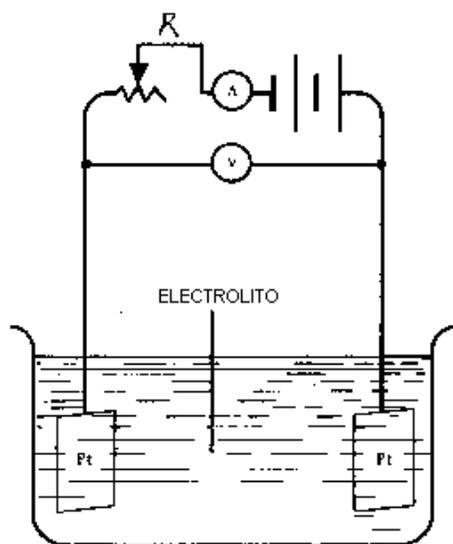


Fig. 6.2. Circuito eléctrico y celda para medir el potencial de descomposición de un electrólito.

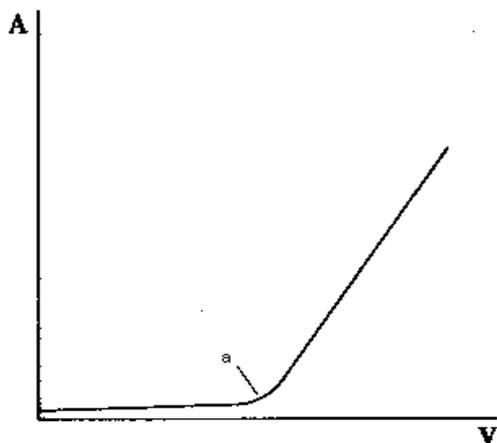


Fig. 6.3. Gráfica voltaje-amperaje para determinar el potencial de descomposición.

Otro método consiste en aplicar a la celda un potencial en el que se esté desarrollando la electrólisis, durante algunos minutos; luego cortar bruscamente el paso de la corriente y enseguida medir el voltaje en los bornes (terminales) de la celda; el valor obtenido del voltaje corresponde al potencial de descomposición.

La Tabla 6.1 muestra los valores de potenciales de descomposición para algunos electrólitos en solución acuosa 1N.

Tabla 6.1. Potenciales de descomposición de algunos electrólitos (en sol. 1N).

Electrólito	Pot., V	Electrólito	Pot., V
AgNO ₃	0.70	Na ₂ CO ₃	1.71
Ag ₂ SO ₄	0.80	NaCl	1.98
CaCl ₂	1.89	Na ₂ SO ₄	2.21
CdSO ₄	2.03	NH ₄ OH	1.74
CaSO ₄	1.92	NiSO ₄	2.09
CuSO ₄	0.80	NiCl ₂	1.85
K ₂ CO ₃	1.74	Pb(NO ₃) ₂	1.52
KOH	1.67	ZnSO ₄	2.55
KCl	1.96	HNO ₃	1.69
K ₂ SO ₄	2.20	H ₂ SO ₄	1.67
LiCl	1.86	H ₃ PO ₄	1.70
NaOH	1.69		

6.7. POLARIZACIÓN Y SOBREVOLTAJE.

6.7.1. POLARIZACIÓN.

El proceso de electrólisis ocurre en la interfase electrodo-electrólito, o bien en la película adyacente al electrodo; el electrólito, por tanto, se debe considerar como una reserva de iones y como un medio conductor de electricidad.

En general, la polarización consiste en las alteraciones producidas en la celda electrolítica debidas a la lentitud de difusión de los iones en el electrólito. Cuando los cationes se reducen en el cátodo, es decir, cuando se descargan durante un cierto tiempo, la concentración de los mismos disminuye en la película adyacente a ese electrodo, por lo que el potencial simple del mismo tiende a hacerse más negativo, es decir, hay acumulación de cargas negativas en su superficie; análogamente, en el ánodo se produce un efecto semejante, pero su potencial simple se hace más positivo, es decir, se incrementa la concentración de cargas positivas en su superficie. Al existir tal diferencia de concentraciones entre ánodo y cátodo se forma una pila cuya fuerza electromotriz se opone al paso de la corriente eléctrica que se suministra a la celda. Estas condiciones que se generan alrededor de los electrodos se pueden modificar creando movimiento de los iones por agitación mecánica, por ajuste del voltaje o la intensidad de corriente, por incremento de la temperatura o bien por el uso de despolarizantes.

Puesto que la polarización es causada por los cambios de concentración de iones en la película adyacente a la superficie de los electrodos, también se denomina polarización de concentración y en la práctica de la electrólisis se le considera como una resistencia óhmica que forma parte del circuito.

6.7.2. SOBREVOLTAJE.

Mientras que la polarización se debe a la lentitud de la difusión de los iones del electrólito, la sobretensión se debe a la lentitud del intercambio de electrones entre los iones y los electrodos, a la formación de gases en los electrodos o a la absorción de gases en ellos; es otro tipo de polarización.

La sobretensión de una celda electrolítica es la suma de las sobretensiones de sus electrodos y es el voltaje adicional necesario para que se provoquen las transformaciones en la celda con una velocidad apreciable respecto a la fuerza electromotriz (fem) de la misma. Debido a la sobretensión no

se pueden tener cálculos de potenciales reversibles exactos o reales si se parte de sus potenciales de reacción.

La sobretensión varía directamente con la densidad de corriente, los cambios de concentración del electrólito y el pH de la solución; el efecto es mayor en ese mismo orden.

La sobretensión debida a la lentitud en el intercambio de electrones entre iones y electrodos generalmente es pequeña; en la disolución de metales y en su depositación, su valor es de menos de 0.3 volts.

En cambio, este concepto alcanza altos valores cuando se producen gases en la celda, como hidrógeno en el cátodo, y oxígeno en el ánodo por descomposición del agua; así como por halógenos.

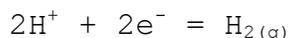
También la sobretensión es alta en el caso de electrólisis de algunos metales cuando éstos absorben hidrógeno y la presencia de este gas cambia su potencial de electrodo; o si forman aleación con el cátodo que también cambia el potencial de electrodo.

Con cátodos líquidos la formación de aleación puede ocurrir más rápidamente y con esto los potenciales de electrodo y los valores de sobretensión cambian sin ningún control.

Por tanto, la sobretensión se define como la fuerza electromotriz originada por la variación del cátodo (formación de hidrógeno o de aleación) y por la variación del ánodo (formación de oxígeno, halógeno o ataque del mismo para formar compuestos químicos del metal) y que se opone a la fem de la celda; si estas fuerzas son iguales no pasa corriente y la sobretensión hace que se incremente el valor de la tensión necesaria para hacer pasar la corriente por la celda.

6.7.2.1. SOBRETENSIÓN DE HIDRÓGENO.

El hidrógeno que se libera en el cátodo por la reacción:



forma una capa de burbujas pequeñas y origina una caída de tensión debido a que el gas tiene una gran resistencia eléctrica y porque se forma una pila ánodo-solución-hidrógeno de sentido de corriente opuesto al de la celda electrolítica.

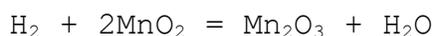
Los valores de la sobretensión de hidrógeno no están bien definidos debido a los diferentes métodos de determinación, pero para altas densidades de corriente es casi igual para

todas las sustancias, alrededor de 1.3 V (densidades de aproximadamente 1 amp/cm²).

Para la mayor parte de los metales usados como cátodos la sobretensión tiene valores importantes, aún para densidades de corriente moderadas; pero los metales blandos de bajo punto de fusión como Bi, Cd, Sn, Pb, Zn y Hg tienen sobretensiones de hidrógeno más elevadas; en cambio los de punto de fusión elevados la tienen mucho más baja, como Ni y Pt.

La concentración del electrolito tiene poco efecto en la sobretensión de hidrógeno; en cambio la presencia de coloides, agentes de adición en la refinación y depositación electrolítica de metales, aumenta la sobretensión.

Para eliminar o atenuar la sobretensión de hidrógeno se utilizan despolarizantes que tienen por objeto oxidar al hidrógeno desprendido en el cátodo para formar agua; el más utilizado en la industria es el bióxido de manganeso, que reacciona según:



y requiere de alta pureza pues la acción despolarizante puede disminuir hasta en un 4% por la presencia de Fe₂O₃, MnO y Mn₃O₄.

Los metales nobles, cuyos potenciales de reducción son más positivos que el de hidrógeno, se depositan con preferencia a éste con bajas densidades de corriente; con altas densidades de corriente se produce una simultánea deposición de hidrógeno y metal por variación de la tensión. Los metales con potencial de reducción más negativo que el de hidrógeno, tales como los alcalinos y los alcalino-térreos en solución acuosa, no se depositan en el cátodo por existir sólo reducción de hidrógeno. Por tanto, observando la serie electromotriz se puede inferir cuáles metales se pueden depositar con preferencia al hidrógeno y cuáles tendrán el problema de la sobretensión de hidrógeno por tener éste preferencia a ser reducido en el cátodo.

Por la deposición de H₂ en el cátodo al electrolito le disminuye tanto la concentración de iones hidrógeno que puede llegar a ser alcalino, y precipitar hidróxidos insolubles del metal; para evitar esto se adicionan los agentes necesarios para mantener el pH original.

6.7.2.2. SOBRETENSIÓN DE OXÍGENO.

La sobretensión de oxígeno está regida por procesos similares que la de hidrógeno, sólo que ocurre en el ánodo; oxígeno se concentra en la superficie de éste aumentando el potencial del mismo en su valor positivo y formando óxidos con el material del que está hecho ese electrodo.

Los valores de la sobretensión de oxígeno tampoco están bien definidos debido a los métodos de determinación y en este caso sólo se pueden emplear metales nobles y algunos otros, como los del grupo de Fe, para la evolución de oxígeno. La variación de la densidad de corriente aumenta la cantidad de O₂ en la interfase del electrodo.

Aunque algunos autores mencionan otras reacciones, la que principalmente se considera ocurre en el ánodo es la mencionada en los primeros apartados de este capítulo:



6.7.2.3. PASIVIDAD.

La pasividad es un tipo de polarización que se origina cuando se aplica a la celda electrolítica un potencial inferior por lo que se inicia la disolución del cátodo, y empieza a comportarse como ánodo. La pasividad se produce en muchos metales que se utilizan como cátodos, como de Fe, Zn, Cd, etc.; y en los depósitos catódicos.

Una posible causa de la pasividad es la formación de cuerpos insolubles, que bloquean completamente el ánodo, aunque la capa que se forma sea tan delgada que es imperceptible a simple vista.

La pasividad es un fenómeno poco común y no existe una teoría general lo suficientemente desarrollada; aunque existe una gran cantidad de datos experimentales y el interés práctico sea grande para este tipo de polarización.

6.8. POTENCIAL PARA LA ELECTRÓLISIS.

En resumen, el voltaje total que debe aplicarse a una celda electrolítica es:

$$E_{\text{total}} = E_{\text{celda}} + IR + V_p + V_r$$

Donde $E_{h_{celda}}$ es el potencial mínimo que se requiere para que ocurran las reacciones en los electrodos, IR es el potencial necesario para vencer la resistencia óhmica del electrólito, V_p es el potencial que se debe aplicar para vencer la polarización en la superficie de los electrodos y V_r es el potencial necesario para superar la resistencia eléctrica en los conductores y sus conexiones.

Los dos primeros conceptos se determinan de acuerdo a las reacciones químicas en la celda electrolítica y las características eléctricas del electrólito, respectivamente; mientras que para el tercer concepto existen métodos diversos que por lo general son experimentales y así, el valor del potencial de polarización a vencer se elige de acuerdo a las circunstancias.

El último término de la ecuación, que no se menciona en apartados anteriores, no tiene relación alguna con las reacciones de la celda ni con la resistencia eléctrica de la solución, pero es de gran importancia para el consumo de potencia en el proceso de electrólisis de una planta. En algunos casos su valor llega a ser hasta el 30 % del voltaje total (15 % por resistencia en conductores y 15 % por resistencia en contactos), y por lo general, aunque está claro que también se determina experimentalmente, depende en gran manera de las condiciones de limpieza, desgaste, forma y presión de los contactos. La resistencia en los contactos se puede disminuir al máximo eliminando estos lo más posible y teniendo superficies grandes en los mismos.

6.9. DISPOSICIÓN DE LAS CELDAS ELECTROLÍTICAS.

Las celdas electrolíticas son recipientes de forma prismática, hechos de concreto, placa de acero, algún plástico o fibra de vidrio. En algunos casos se les recubre interiormente con un material resistente a la solución que va a someterse a electrólisis; pueden utilizarse plomo, plásticos o fibra de vidrio a base de resinas.

Los componentes principales de la celda electrolítica son los conductores, los ánodos, los cátodos y la celda o cuba, propiamente.

La celda generalmente va provista de un rebosadero para descargar el electrólito agotado y cuando las reacciones son muy exotérmicas se adaptan serpentines para mantener al electrólito a la temperatura de operación.

En el interior de la celda se colocan los ánodos y los cátodos, que por lo general tienen forma y dimensiones muy similares, aunque no iguales. La Fig. 6.4 muestra un diagrama muy general de las partes y características de un cátodo. Sin embargo, aún de cátodos a cátodos, de electrodos a electrodos, hay diferencias; por ejemplo, para la electro-obtención la hoja anódica va unida a la barra por medio de remaches, tornillos o soldadura, mientras que para la electro-refinación la hoja y la barra forman una sola pieza pues todo el conjunto, que es el ánodo, se fabrica por fusión y moldeo del metal a refinar. En los dos casos las conexiones a la barra de corriente y los apoyos, por supuesto deben ser iguales; así como la presencia de los ganchos de suspensión que sirven para colocarlos o retirarlos de la celda.

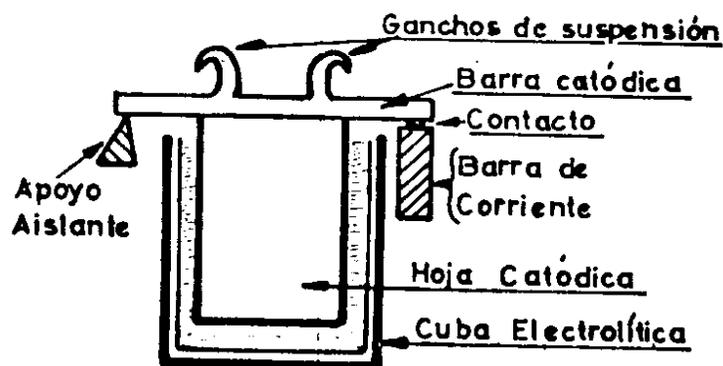


Fig. 6.4. Características y partes principales de un cátodo.

Los ánodos por lo general son casi de las mismas dimensiones que los cátodos, en algunos casos ligeramente más grandes y casi siempre la superficie expuesta al electrólito es perforada para permitir el flujo de éste y disminuir la polarización.

Según la forma en que se conectan los electrodos en las celdas se dice que éstos están conectados en serie o en paralelo. Esto se puede asimilar a circuitos eléctricos que tienen resistencias conectadas en serie o en paralelo.

En el sistema en serie una cara de cada electrodo funciona como ánodo y la otra como cátodo, de manera que el metal reducido se deposita solo en una de ellas. En una cuba que tiene varios electrodos el primero recibe la corriente eléctrica, de él pasa al electrólito y de ahí al siguiente electrodo; de éste nuevamente al electrólito y luego al tercer electrodo, etc., hasta llegar al último de los electrodos. Esta forma de conexión se muestra en la Fig. 6.5; en ella se observa que los electrodos de los extremos de la celda se conectan uno al polo positivo y otro al negativo del generador.

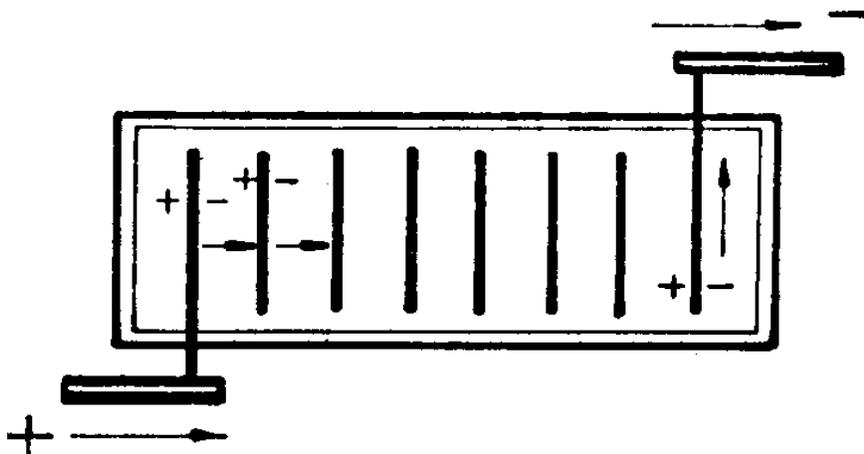


Fig. 6.5. Conexión de los electrodos de una celda electrolítica en serie.

En el sistema paralelo se colocan los cátodos y los ánodos alternadamente en la celda. Todos los ánodos van apoyados, en uno de sus extremos, es decir, conectados, a la misma barra de corriente, que es el polo positivo del generador de corriente; todos los cátodos, por su parte, van apoyados en uno de sus extremos, sobre la otra barra, que es el polo negativo. De esta manera la diferencia de potencial entre ánodos y cátodos adyacentes es constante e igual a la de las barras principales de corriente mientras que la corriente que pasa por los electrodos es solo una fracción de la corriente total de la barra. En la Fig. 6.6 se muestra el tipo de

conexión en paralelo que se utiliza más comúnmente en las plantas industriales. Las celdas se colocan una a continuación de otra con las barras de corriente en ambos lados de las mismas.

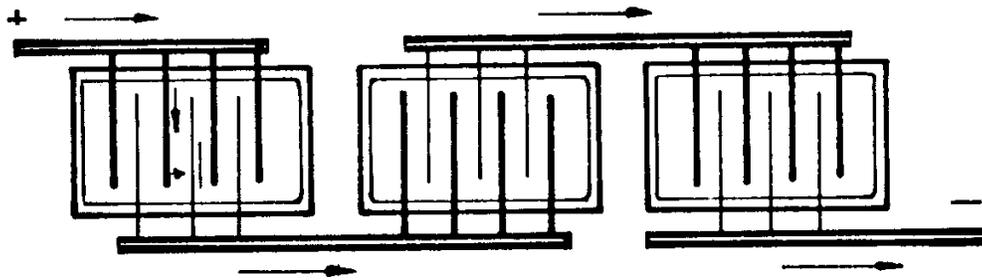


Fig. 6.6. Conexión de electrodos en cada celda en paralelo.

REFERENCIAS.

1. Osseo-Asare, Chemical principles in aqueous processing, 11th. group training course on mineral processing and metallurgy, Institute for Advanced Materials processing, Tohoku University, Sendai, Japan, 1994.
2. Ferreira, R. C. H., High-temperature E-pH diagrams for the systems S-H₂O, Cu-S-H₂O and Fe-S-H₂O, Leaching and reduction in hydrometallurgy, edited by A. R. Burkin, The Institution of Mining and Metallurgy, 1975.
3. Daniels, F. y Alberty, R. A., Fisicoquímica, Compañía Editorial Continental, S. A., 1972, México, p. 251-280.
4. Ugarte, G. A., Curso de Lixiviación, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México, 1984.
5. Sasaki, H. and Nagai, T., Studies on the production of fine copper powder by hydrogen reduction of copper sulfate solution, Metallurgical Review of the Mining and Materials Processing Institute of Japan, vol. 6, No. 2, November 1989.
6. Joseph-Nathan, P., Análisis electroquímicos, Asociación Nacional de Universidades e Institutos de Enseñanza Superior, Editorial Edicol, S. A., México, 1975.
7. Rovira Pereira, A., Metalurgia General, Madrid, España.
8. Schweitzer, P. A., Handbook on separation techniques for chemical engineers, Second Edition, McGraw-Hill, United States of America, 1988.