

UNIVERSIDAD NACIONAL JORGE BASADRE GROHMANN – TACNA

Facultad de Ingeniería

Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica y Materiales

**OBTENCIÓN DE SULFATO DE COBRE
PENTAHIDRATADO A NIVEL DE
LABORATORIO**

TESIS

Presentada por:

Bach. Madeleine Jeanette Cutipa Calcino

Para optar el Título Profesional de:

INGENIERO METALURGISTA

TACNA – PERÚ

2 018

UNIVERSIDAD NACIONAL JORGE BASADRE GROHMANN – TACNA

FACULTAD DE INGENIERÍA

ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y MATERIALES

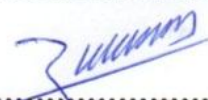
**OBTENCIÓN DE SULFATO DE COBRE
PENTAHIDRATADO A NIVEL DE
LABORATORIO**

Tesis sustentada el 11 de abril de 2017, estando integrado el Jurado calificador por:


PRESIDENTE


.....
Dr. Tolomeo Raúl Soto Pérez


SECRETARIO


.....
Ing. Daniel Jesús Zevallos Ramos

VOCAL


.....
Ing. Zoilo Edgardo Valdivia Infantas

ASESOR


.....
MSc. Matias Carlos Vivar Colquicocha

DEDICATORIA

Quiero agradecer a Dios por las oportunidades presentadas en este gran camino, a mi familia por ser un cimiento que motiva la realidad de cada sueño y meta establecida.

AGRADECIMIENTO

A mi asesor de tesis el MSc. Carlos Vivar Colquicocha, por la orientación y apoyo que me brindó para la ejecución de esta tesis

CONTENIDO

	Pág.
DEDICATORIA	ii
AGRADECIMIENTO	iii
CONTENIDO	iv
ÍNDICE DE FIGURAS	vii
ÍNDICE DE TABLAS	viii
ÍNDICE DE ANEXOS	x
RESUMEN	xi
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	
1.1. Descripción del problema	2
1.1.1. Antecedentes del problema	2
1.1.2. Problemática de la investigación	3
1.2. Formulación del problema	4
1.3. Justificación e importancia	5
1.4. Alcances y limitaciones	6
1.5. Objetivos	7
1.5.1. Objetivo general	7
1.5.2. Objetivos específicos	7

1.6. Hipótesis	7
1.6.1. Hipótesis general	7
1.6.2. Hipótesis específicas	7
1.7. Variables	7
1.8. Operacionalización de las variables	8

CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

2.1. Antecedentes del estudio	9
2.2. Bases teóricas	10
2.2.1. Introducción	10
2.2.2. Aspectos físicos y químicos	13
2.2.3. Amplitud de la zona metaestable	17
2.2.4. Generación de sobresaturación en la cristalización	19
2.2.5. Entalpía de formación de disoluciones	20
2.2.6. Balances del cristalizador batch	21
2.2.7. Teoría de la cristalización	27
2.2.8. Coeficientes individuales y globales de crecimiento	38
2.2.9. Velocidad de crecimiento	39
2.4. Definición de términos	50

CAPÍTULO III. MARCO METODOLÓGICO

3.1. Tipo y nivel de investigación	53
---	----

3.2. Muestra	53
3.3. Procedimiento experimental	54
3.3.1. Proceso para determinar la temperatura adecuada para la Cristalización	54
3.3.2. Proceso para determinar el tiempo de evaporación	54
3.3.3. Proceso de obtención de cristales de sulfato de cobre	55
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
4.1. Propiedades físicas y químicas de la muestra	56
4.2. Evaluación de la temperatura adecuada para la cristalización	56
4.3. Proceso para determinar el tiempo de evaporación	60
4.4. Proceso de obtención de cristales de sulfato de cobre	63
CONCLUSIONES	67
RECOMENDACIONES	68
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69
ANEXOS	71

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Zonas de comportamiento	17
Figura 2. Densidad de población de cristales	40
Figura 3. Densidad de población de cristales resultantes del comportamiento de Bujacian	42
Figura 4. Densidad de población de acuerdo al comportamiento de Bujacian	47
Figura 5. Efectos de la temperatura vs. la concentración de cobre	57
Figura 6. Relación lineal entre la concentración de cobre en g/l y el logaritmo de la temperatura expresada en °C	60
Figura 7. Efectos del tiempo versus la concentración de cobre	58

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Operacionalización de las variables	8
Tabla 2. Solubilidad de algunas sustancias	15
Tabla 3. Sobresaturación máxima de algunas sales inorgánicas en agua	17
Tabla 4. Sobresaturación máxima de algunas sales inorgánicas	19
Tabla 5. Abertura de tamaños de tamiz	46
Tabla 6. Incremento de tamaño de acuerdo a malla	47
Tabla 7. Densidad de población de acuerdo a tamaño de malla	49
Tabla 8. Composición química de la solución	56
Tabla 9. Temperatura en función de la concentración de cobre	57
Tabla 10. Determinación de la relación lineal entre la concentración de Cu^{2+} y la temperatura expresada en $^{\circ}\text{C}$, mediante regresión lineal simple	58
Tabla 11. Análisis de varianza de la regresión	59
Tabla 12. Tiempo en función de la concentración de cobre	60
Tabla 13. Regresión lineal simple del tiempo de evaporación y la concentración de Cu^{2+} en la solución de cristalización	61
Tabla 14. Análisis de varianza de la regresión	62
Tabla 15. Condiciones de la cristalización	64
Tabla 16. Solubilidad del $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en función de la concentración del H_2SO_4 y de la temperatura	65

Tabla 17. Regresión lineal múltiple de la concentración de Cu^{2+} en función
de la concentración de H_2SO_4 y la temperatura 66

ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo 1. Determinación del consumo de ácido (H_2SO_4) GPL	71
Anexo 2. Determinación del cobre en el PLS	73
Anexo 3. Determinación del ion ferroso GPL	75

RESUMEN

El presente trabajo de investigación sobre la obtención de sulfato de cobre pentahidratado a nivel de laboratorio, fue realizado en los ambientes del Laboratorio de Metalurgia de la Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann, se determinó que el método de obtención por evaporación, es el más adecuado para la pequeña minería; llegando a considerar que la temperatura es esencial para la cristalización por evaporación. Se logra concentraciones de cobre adecuadas entre 93 a 99 g/l para temperaturas de 368 a 378 K (95 a 105 °C). Así mismo se considera que el tiempo sobre la concentración de cobre tiene un comportamiento lineal, llegando a 94 g/l la concentración del cobre con un tiempo de evaporación de 3,5 horas. El rendimiento de la cristalización es de 93,46 %, en un rango de 80 - 99 g/l de cobre.

INTRODUCCIÓN

El sulfato de cobre pentahidratado es utilizado como ingrediente en alimentos de animales, en la agricultura por su efectiva acción fungicida, en procesos industriales como galvanoplastia, como anticorrosivo de metales, y en el tratamiento de agua, eliminando algas y malos olores. También es utilizado como algicida en aguas de piscinas, lagos y reservas acuíferas, y en otras aplicaciones tales como tratamiento de alcantarillas, preservación de madera, pigmentos, usos veterinarios y químicos. Chapman, plantea el creciente interés por la investigación sobre los mecanismos de acción y resistencia del sulfato de cobre como biocida.

El proceso de producción del sulfato de cobre pentahidratado a partir de chatarra de cobre consta básicamente de siete etapas: recepción y selección de la chatarra, reacción, cristalización, escurrimiento, secado, cernido y molienda, pesado y ensacado. La reacción se efectúa a 363 K (90°C) en un reactor por lotes donde ocurre la oxidación del cobre en presencia de aire y ácido sulfúrico (H_2SO_4) en medio acuoso, y tiene una duración de unas 18 horas, por lo que el tiempo de elaboración del producto final es alto. De allí que es conveniente estudiar la cinética del proceso de reacción con el fin de reducir el tiempo de reacción y los costos de operación.

CAPÍTULO I

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1. Descripción del problema

1.1.1. Antecedentes del problema

La cristalización es una operación de transferencia de materia en la que se produce la formación de cristales a partir de una disolución. La nucleación primaria es la primera etapa en la cristalización. La formación del cristal se realizará a partir de la sobresaturación de la disolución, obteniendo un núcleo, el cual posteriormente se sembrará en una disolución previamente preparada y filtrada. Para un proceso de nucleación secundaria, en donde ocurre el crecimiento de ese cristal primigenio. Cada sustancia cristaliza con una geometría característica; el sulfato de cobre (II) cristaliza en el sistema triclinico, sujeto a las condiciones que pueden ocasionar cambios en el hábito cristalino e imperfecciones. Estas imperfecciones pueden ser ocasionadas por el ambiente químico en el que se realiza el proceso. La presencia relativa de sustancias ajenas a las especies a cristalizar, ya sea impurezas, etc. Juega un importante papel en la optimización de los sistemas de cristalización (Heredia, 2006). Así mismo se sabe que la solubilidad se define como la máxima cantidad de soluto que se puede disolver en una determinada cantidad de disolvente a

una temperatura específica. La temperatura afecta la solubilidad de la mayoría de las sustancias. El ambiente químico puede ser utilizado apropiadamente para variar y producir cristales muy puros de ciertos materiales en los cuales las impurezas sean inaceptables (Heredia, 2006).

1.1.2. Problemática de la investigación

La cristalización es un método muy antiguo de purificación de sólidos. Esencialmente, la purificación por cristalización consiste en disolver una sustancia en un disolvente formando una disolución lo más concentrada posible, saturada o casi saturada. Cambiar las condiciones para que disminuya su solubilidad, de manera que las impurezas que le acompañen sigan siendo solubles, y se cristalice únicamente el sólido que desea purificar (Biswas, 1993).

La cristalización es la separación de cristales de una disolución de una sustancia o de una mezcla de sustancias. Es el fenómeno inverso a la disolución de un sólido en un líquido. El líquido en el que se han formado los cristales y que rodea a estos se denomina *agua madre* o *líquido madre*.

Cuando se cristaliza una sustancia por enfriamiento de una disolución, la velocidad de enfriamiento influye en el tamaño de los cristales, modificando la velocidad de cristalización hace que se obtengan

cristales grandes y pequeños a partir de una disolución de sulfato de cobre, esto es un posible problema de la investigación (Knight, 1969).

1.2. Formulación del problema

La producción de sulfato de cobre es una tecnología conocida y sencilla a partir de minerales oxidados y de soluciones ácidas de agua de mina; para que el sulfato de cobre alcance las características de la norma técnica respectiva, usualmente se hace mediante purificación y concentración de las soluciones de lixiviación mediante: extracción y re-extracción con solventes orgánicos; como es de conocimiento general, esta tecnología es costosa y sólo está al alcance de la gran minería.

En este trabajo de investigación, producirá sulfato de cobre de acuerdo al siguiente esquema: Lixiviación del mineral oxidado, filtración, extracción por solventes, filtración de electrolito y cristalización directa por evaporación, evitando el costoso proceso de intercambio iónico. La solución pobre debe retornar al circuito de lixiviación.

¿Será posible la producción de sulfato de cobre pentahidratado de muy buena calidad y con impurezas mínimas, comparable a otros procesos, a partir de soluciones de extracción por solventes?

1.3. Justificación e importancia

En la zona de Tacna existen varios yacimientos de óxidos de cobre con un promedio de leyes de 2,5 %, que son susceptibles de ser explotados por la vía hidrometalúrgica, con la tecnología estándar de lixiviación-extracción por solventes-cristalización, para producir cristales de sulfato de cobre pentahidratado de 99,00 % de pureza como mínimo.

Los precios del cobre se han incrementado notablemente desde el 2008 y se espera que continúen altos por los próximos años, haciendo muy rentables la mayoría de estos yacimientos.

El presente estudio de investigación, demostrará que es factible producir cristales de sulfato de cobre desde soluciones obtenidas del proceso de extracción por solventes, esta a su vez de la disolución del cobre de minerales óxidos de cobre con leyes de 2,5 % Cu, para producir muchas toneladas por año de cristales de sulfato de cobre.

La realización de este trabajo se justifica en:

- Adquirir un mayor conocimiento de cómo se forman los cristales, en un estado natural.
- Experimentar el proceso de separación de un sólido a partir de una solución.

- Appreciar el proceso básico de purificación y recristalización del sulfato de cobre.
- Verificar que, al incrementarse la concentración del sólido por encima del punto de saturación, el exceso del sólido se separa en forma de cristales.
- La frecuencia con la que se emplea este proceso para purificar una sustancia sólida, siendo una operación necesaria para aquellos productos químicos que se desean obtener en forma de cristales mayores.

1.4. Alcances y limitaciones

Actualmente existen varios usos industriales para los cristales de sulfato de cobre. Estos cristales generalmente se producen disolviendo alguna forma de cobre, tal como CuO , en ácido sulfúrico. La solución se concentra por ebullición y después se deja enfriar y los cristales de CuSO_4 se dejan crecer, usualmente en cuerdas, durante un periodo de varios días.

El licor madre es entonces drenado y reciclado. A continuación, los cristales de CuSO_4 , se lavan con agua fría y se disuelven en agua hirviendo y de nuevo se deja crecer. Los cristales finales se secan y se envasan para su envío. El procedimiento anterior puede llevarse a cabo en el lugar donde se extrae el cobre con el fin de obtener una fuente de cobre más barata.

1.5. Objetivos

1.5.1. Objetivo general

Obtener sulfato de cobre pentahidratado por el proceso de cristalización a partir de soluciones de extracción por solventes.

1.5.2. Objetivos específicos

- 1) Determinar los parámetros del proceso de cristalización.
- 2) Obtener cristales de sulfato de cobre pentahidratado de alta calidad

1.6. Hipótesis

1.6.1. Hipótesis general

Es factible producir cristales de sulfato de cobre pentahidratado a partir de soluciones de extracción por solventes, considerando los parámetros como la temperatura, tiempo, sobresaturación.

1.6.1. Hipótesis específicas

- 1) Es posible determinar los parámetros del proceso de cristalización.
- 2) Es factible producir cristales de sulfato de cobre a partir de soluciones de extracción por solventes.

1.7. Variables

- a) **Variable independiente:** Parámetros de cristalización.

b) **Variable dependiente:** Producción de sulfato de cobre.

1.8. Operacionalización de las variables

Tabla 1.

Operacionalización de las variables

Variable	Descripción	Indicador	Escala	Rango
VI: Parámetros de cristalización	Son las condiciones operacionales del proceso de cristalización	<ul style="list-style-type: none">• Temperatura• Tiempo• Sobresaturación	°C h g/l	25-90 °C 3-18 93-99
VD: Producción de sulfato	Cantidad de sulfato obtenido en una etapa	<ul style="list-style-type: none">• Cantidad de sulfato• Calidad de sulfato• Rendimiento	g/l % pureza %	80-99 99 46-93

Fuente: Elaboración propia

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1. Antecedentes del estudio

El sulfato de cobre pentahidratado es utilizado como ingrediente en alimentos de animales, en la agricultura por su efectiva acción fungicida, en procesos industriales como galvanoplastia, como anticorrosivo de metales, y en el tratamiento de agua, eliminando algas y malos olores. También es utilizado como algicida en aguas de piscinas, lagos y reservas acuíferas, y en otras aplicaciones tales como tratamiento de alcantarillas, preservación de madera, pigmentos, usos veterinarios y químicos. Chapman, plantea el creciente interés por la investigación sobre los mecanismos de acción y resistencia del sulfato de cobre como biocida.

El proceso de producción del sulfato de cobre pentahidratado a partir de chatarra de cobre consta básicamente de siete etapas: recepción y selección de la chatarra, reacción, cristalización, escurrimiento, secado, cernido y molienda, pesado y ensacado. La reacción se efectúa a 363 K (90°C) en un reactor por lotes donde ocurre la oxidación del cobre en presencia de aire y ácido sulfúrico (H_2SO_4) en medio acuoso, y tiene una duración de unas 18 horas, por lo que el tiempo de elaboración del producto final es alto. De ahí, que es conveniente estudiar la cinética del

proceso de reacción con el fin de reducir el tiempo de reacción y los costos de operación.

Los trabajos publicados en la literatura se han limitado a estudios de corrosión. Entre ellos se pueden mencionar el de Quartarone *et al.* 2005, que probaron el efecto del indol (benzotriazol) como un inhibidor de corrosión de cobre en solución H_2SO_4 0,5 M aireado a temperaturas entre 298 K (25 °C) y 328 K (55 °C). Tromans y Ahmed, determinaron la resistencia a la corrosión de películas de cobre en soluciones de ácido sulfúrico con concentraciones entre 1 y 10 moles/litro. Carey y Wheatcraft, en un estudio del transporte de sulfato de cobre en una solución de ácido sulfúrico, sugieren que la data de difusión en la solución electrolítica puede causar variaciones de densidad en el volumen del líquido.

Existe una fuerte demanda de sulfato de cobre de calidad alimentaria en Brasil, Canadá, Estados Unidos, Colombia, Nueva Zelanda, Australia, Alemania y países europeos

2.2. Bases teóricas

2.2.1. Introducción

La cristalización es un proceso en el que se realiza un cambio de fase, pasando el sistema de un estado de desequilibrio (desde disolución, estado fundido, etc.) al estado de equilibrio. En este proceso, el sistema

incrementa el orden ya que pasa de un sistema relativamente desordenado (la disolución) a un sistema mucho más ordenado (el cristal). Por tanto, de acuerdo con las leyes de la termodinámica, para que el proceso sea espontáneo, debe producirse un descenso de energía que compense el incremento de orden, ya que en la naturaleza todo sistema tiende a un mínimo de energía y a un máximo de desorden (Segundo Principio de la Termodinámica).

La cristalización parte de:

- a) Un vapor: a medida que el vapor se enfría, los átomos o moléculas separadas se van aproximando entre sí, hasta formar eventualmente un sólido cristalino; un ejemplo familiar de este tipo es la formación de copos de nieve a partir del aire saturado de vapor de agua.
- b) La solidificación de un líquido fundido: el ejemplo más familiar es la formación de cristales de hielo cuando el agua se congela.
- c) Una disolución: como ocurre con la cristalización del cloruro de sodio inicialmente disuelto en agua.
- d) Por descenso de la temperatura o de la presión: el agua caliente, por ejemplo, disuelve algo más de sal que la fría y si la solución caliente se deja enfriar, se llegará a un punto en el que la solución se sobresaturará a esa temperatura y la sal cristalizará; por otra parte, cuanto mayor sea la presión a la que se somete el agua, mayor será la cantidad de sal que

aquella podrá mantener en solución. Así, con el descenso de la presión de una solución saturada, se producirá una sobresaturación y consecuentemente se formarán cristales.

La cristalización de soluciones es importante en la industria a causa de la gran variedad de materiales que se comercializan en forma cristalina. Su amplia utilización estriba en dos razones:

- 1) Un cristal formado a partir de una solución impura y de composición variable es esencialmente puro (excepto cuando se forman cristales mixtos) y de composición determinada.
- 2) La cristalización proporciona un método práctico para la obtención de sustancias químicas puras en condiciones adecuadas para su envasado o almacenamiento.

La cristalización batch es utilizada en la industria química, para operaciones de baja velocidad de producción para obtener una amplia variedad de productos cristalinos de alto valor agregado; se utiliza también para sistemas químicos que originan dificultades en el proceso, por ejemplo, la existencia de compuestos de alta densidad o de productos tóxicos. A nivel de laboratorio los cristalizadores batch son usados para determinar cinéticas de cristalización y distribución de tamaños de cristal y para estudiar la influencia de las condiciones del proceso en la cinética, en

la sobresaturación y en la distribución de tamaños de cristales (Tavare, 1995). Sin embargo, operar y modelar el proceso en forma discontinua resulta más complejo con respecto al modo continuo, debido a que las propiedades fisicoquímicas que caracterizan al sistema varían con el tiempo (Genck, 2000).

2.2.2. Aspectos físicos y químicos

1) Cristal

Es una sustancia cuyos átomos, iones o moléculas se encuentran estrechamente empacadas, de tal modo que la energía potencial total es mínima. Esos átomos, iones y moléculas forman una estructura ordenada llamada “red cristalina”, donde se ordenan en forma periódica en tres dimensiones. Los cristales se muestran como poliedros de caras planas y vértices agudos. Existen los siguientes tipos principales de cristales:

- Sólidos: moleculares, de red covalente, iónicos y metálicos.
- Líquidos: termotrópicos y liotrópicos.

Los cristales sólidos se han clasificado en siete sistemas cristalográficos basados en los ángulos interfaciales de los cristales y la longitud relativa de sus ejes. Las siete clases son: cúbico simple, tetragonal, ortorrómbico, romboédrico, monoclinico, triclinico y

hexagonal.

3) Solubilidad

Las relaciones de equilibrio para los sistemas de cristalización se expresan mediante datos de solubilidad que se representan en diagramas de fase o por curvas de solubilidad.

La solubilidad se define como el peso (o masa) máximo de soluto anhidro que se disuelve en 100 g de solvente a una temperatura específica, matemáticamente se expresa así:

$$S = W_{\text{máximo}} (\text{solute}) / 100\text{g} (\text{solvente}) \quad [1]$$

El grado en que una sustancia se disuelve en otra depende de la naturaleza tanto del soluto como del disolvente (*“las sustancias con fuerzas de atracción intermoleculares similares suelen ser mutuamente solubles”*); también depende de la temperatura (*“la solubilidad de la mayor parte de los solutos sólidos en agua aumenta al incrementarse la temperatura de la disolución”*), mientras que la presión tiene un efecto despreciable sobre ella (Bolado y Carton, 1997). En la tabla 2 se muestran las solubilidades de varios compuestos iónicos en agua en función de la temperatura. En la que se aprecia al nitrato de potasio como a sal de mayor solubilidad y la de

menor solubilidad al sulfato de potasio, seguido por el cloruro de sodio.

Tabla 2.
Solubilidad de algunas sustancias (g de soluto/ 100g de H₂O)

	273 K (0 °C)	283 K (10 °C)	293 K (20 °C)	303 K (30 °C)	313 K (40 °C)	323 K (50 °C)	333 K (60 °C)	343 K (70 °C)
KCl	27,6	31,0	34,0	37,0	40,0	42,6	45,5	48,3
KNO ₃	13,3	20,9	31,6	45,8	63,9	85,5	110,0	138,0
K ₂ SO ₄	7,35	9,22	11,11	12,97	14,76	16,50	18,17	19,75
K ₂ CrO ₄	58,2	60,0	61,7	63,4	65,2	66,8	68,6	70,4
NaCl	35,7	35,8	36,0	36,3	36,3	37,0	37,3	37,8

Fuente: Bolado y Carton, 1997

4) Sobresaturación

La sobresaturación es la diferencia de concentración entre la solución sobresaturada en la que el cristal está creciendo y la de la solución en equilibrio con el cristal. Las dos fases están aproximadamente a la misma temperatura. Las concentraciones se definen bien como fracción molar del soluto, representada por “y”, o en mol de soluto por unidad de volumen de la solución, representada por “C”. Las dos sobresaturaciones se definen por las ecuaciones:

$$\Delta y = y - y_s \quad [2]$$

$$\Delta C = C - C_s \quad [3]$$

Donde:

Δy = Sobresaturación, fracción mol del soluto;

Y = Fracción mol de soluto en la solución;

y_s = Fracción mol de soluto en la solución saturada;

ΔC = Sobresaturación molar, moles por unidad de volumen;

C = Concentración molar de soluto en la solución;

C_s = Concentración molar de soluto en la solución saturada (Carrasco, 2002)

La relación de concentración “ α ” y la sobresaturación fraccional “ s ” está definida por:

$$\alpha = C/C_s = 1 + (\Delta C/C_s) = y/y_s = 1 + (\Delta y/y_s) = 1 + s \quad [4]$$

La disolución saturada, $S = 1$, es estable, es decir, el soluto no tiene tendencia a cristalizar o a disolverse. Una disolución sobresaturada, $S > 1$, se encuentra en un estado inestable, aunque el grado de inestabilidad dependerá del nivel de sobresaturación. Existe un nivel de sobresaturación crítico, a partir del cual, el sistema rápidamente forma cristales y la disolución alcanzará la concentración de equilibrio. Para niveles de sobresaturación por debajo del crítico, se requerirá tiempos significativos para alcanzar el equilibrio, y se dice que el sistema se encuentra en *estado metaestable*. Estos estados metaestables explican por qué la calcita y el aragonito, que son dos formas de carbonato de calcio, tienen una solubilidad observable, a 333 K (60 °C), de 0,206 % y 0,271 % (en peso), respectivamente. En

la tabla 3 se da la sobresaturación máxima de algunas sales inorgánicas en agua.

Tabla 3.
Sobresaturación máxima de algunas sales inorgánicas en agua

Sustancia	S _{máx}	Sustancia	S _{máx}	Sustancia	S _{máx}
KI	1,008	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,016	CuSO ₄ ·5H ₂ O	1,206
KBr	1,018	KNO ₃	1,121	Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	2,286
NH ₄ Cl	1,019	K ₂ SO ₄	1,181	Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	1,107
NaNO ₃	1,027	NaI	1,036	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	2,294
NH ₄ NO ₃	1,030	BaCl ₂ ·2H ₂ O	1,084		

Fuente: Cisternas, 2009

2.2.3. Amplitud de la zona metaestable

La amplitud de la zona metaestable (figura 1) depende en general de las propiedades de la sustancia disuelta.

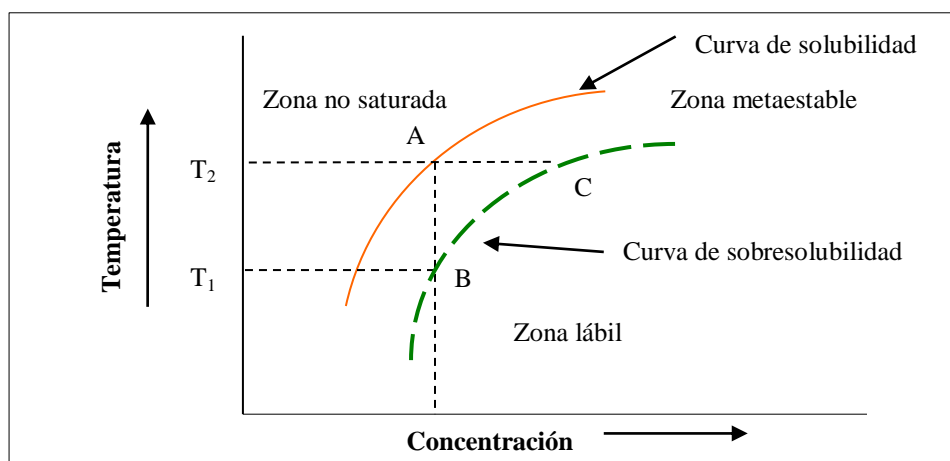


Figura 1. Zonas de comportamiento: Zona no saturada, zona metaestable, zona lábil.
Fuente: Cisternas, 2009.

Cualitativamente se cumple la regla empírica que dice: “La amplitud de la zona metaestable de disoluciones de sustancias inorgánicas crece al aumentar el producto de la valencia del anión y del catión de la sal, y a igual valor de este producto, la amplitud crece al aumentar el número de moléculas de agua de hidratación en la red de la sal que cristaliza. Si estas dos magnitudes son idénticas, la amplitud de la zona metaestable aumenta al disminuir la solubilidad.” De acuerdo con la regla indicada, las sales se pueden clasificar en los siguientes seis grupos (Cisternas, 2009):

- 1) Sal deshidratada monovalente con una red sumamente simétrica, sobre todo cúbico.
- 2) Sales mono, di o trivalentes que forman fases polimorfas.
- 3) Sales mono o divalentes que cristalizan con una o dos moléculas de agua.
- 4) Sales desde di a polivalentes que cristalizan con 3 ó 4 moléculas de agua.
- 5) Sales desde di a polivalentes que cristalizan con más de 4 moléculas de agua.
- 6) Sales con una simetría baja con muchas moléculas de agua, que no cristalizan espontáneamente.

La estabilidad de las disoluciones sobresaturadas crece al aumentar el número de grupo. Las amplitudes establecidas experimentalmente de las zonas metaestables de las disoluciones de sales, cumplen en su mayoría con este orden, como se ilustra en la tabla 4; en ella, se indica la anchura

de la zona metaestable de las soluciones acuosas de algunas sustancias, expresadas con la $S_{m\acute{a}x}$.

Tabla 4.
Sobresaturación máxima de algunas sales inorgánicas en agua

Sustancia	Grupo	$S_{m\acute{a}x}$	Sustancia	Grupo	$S_{m\acute{a}x}$
KI	1	1,008	K_2SO_4	2	1,181
KBr	1	1,018	NaI	3	1,036
NH_4Cl	1	1,019	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	3	1,084
$NaNO_3$	1	1,027	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	4	1,206
NH_4NO_3	1	1,030	$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	4	2,286
$(NH_4)_2SO_4$	2	1,016	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	4	1,107
KNO_3	2	1,121	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	4	2,294

Fuente: Grases y Costa, 2000

La anchura de zona metaestable de disoluciones sobresaturadas de las mismas sustancias está afectada por una serie de factores, siendo los más importantes la historia térmica de la disolución (indica la adaptación térmica de la disolución antes de alcanzar el estado sobresaturado), el contenido de impurezas disueltas en la disolución, la presencia de partículas ajenas a la fase sólida y por último, las influencias mecánicas.

2.2.4. Generación de sobresaturación en la cristalización

La sobresaturación puede generarse por:

- 1) Enfriamiento de la disolución con evaporación despreciable. Es aplicable sólo si la solubilidad del soluto aumenta considerablemente

con el incremento de la temperatura; por ejemplo, el KNO_3 y el Na_2SO_3 .

- 2) Por evaporación de una parte del solvente. Es aplicable para sustancias cuya solubilidad presenta una variación muy pequeña con la temperatura; por ejemplo, el NaCl .
- 3) Por combinación de enfriamiento y evaporación. Se da en casos intermedios; por ejemplo, el NaNO_3 .
- 4) Por salivación (B1). La adición de un tercer componente actúa físicamente mediante la formación, con el solvente original, de una mezcla de solventes en la que la solubilidad del soluto se reduce de manera brusca; son ejemplos de este caso, la sal Na_2SO_4 y el $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.
- 5) Por precipitación. Si se requiere una precipitación casi completa, se puede crear un nuevo soluto añadiendo un tercer componente que reacciona con el soluto original y forma una sustancia insoluble (Bolado, 1997).

2.2.5. Entalpía de formación de disoluciones

El cambio de entalpía global al formarse una disolución, $\Delta H_{\text{disolución}}$, es la suma de tres términos (Brown, 2004):

$$\Delta H_{\text{disolución}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \quad [5]$$

Donde:

ΔH_1 : Separación de las partículas del soluto. Requiere un aporte de energía para vencer sus interacciones de atracción. El proceso es endotérmico ($\Delta H_1 > 0$).

ΔH_2 : Separación de las moléculas del disolvente para dar cabida al soluto. También requiere energía. El proceso es endotérmico ($\Delta H_2 > 0$).

ΔH_3 : Interacciones de atracción entre el soluto y el disolvente. Da lugar a un proceso exotérmico ($\Delta H_3 < 0$).

$\Delta H_{\text{disolución}}$: La suma de los tres términos de entalpía de la ecuación (5) puede dar un resultado negativo ($\Delta H_{\text{disolución}}$ del $\text{MgSO}_4 = -91,2 \text{ kJ/mol}$) o positivo ($\Delta H_{\text{disolución}}$ del $\text{NH}_4\text{NO}_3 = 26,4 \text{ kJ/mol}$).

2.2.6. Balances del cristalizador batch

A) Balance de materia del soluto:

El balance general de materia en régimen no estacionario es:

$$[\text{Entrada}] = [\text{Salida}] + [\text{Consumo-formación}] + [\text{acumulación}] \quad [6]$$

Que se puede expresar de forma diferencial:

$$dM/dt = f_{\text{entrada}} - f_{\text{salida}} + i_{\text{generado}} - i_{\text{consumido}} \quad [7]$$

Donde:

f : Flujo de masa;

dM/dt : Acumulación.

Como el proceso de cristalización es *discontinuo*:

$$\mathbf{f}_{\text{entrada}} = \mathbf{f}_{\text{salida}} = \mathbf{0} \quad [8]$$

Y no hay reacción química,

$$\mathbf{i}_{\text{generado}} = \mathbf{i}_{\text{consumido}} = \mathbf{0} \quad [9]$$

Entonces, *el balance global de masa* en un cristalizador batch en régimen no estacionario se reduce a:

$$\mathbf{m}_{\text{solución inicial}} = \mathbf{m}_{\text{solución final}} + \mathbf{m}_{\text{cristales formados}} \quad [10]$$

Los *balances parciales de masa* pueden hacerse en función a dos casos:

a) Si la sal cristalizada es anhidra (balance de soluto):

$$\mathbf{x}_{\text{sm}}\mathbf{m}_{\text{m}} = \mathbf{x}_{\text{sam}}\mathbf{m}_{\text{am}} + \mathbf{x}_{\text{C}}\mathbf{m}_{\text{C}} \quad [11]$$

b) Si la sal cristalizada es hidratada (balance de solvente):

$$(\mathbf{1} - \mathbf{x}_{\text{sm}})\mathbf{m}_{\text{m}} = (\mathbf{1} - \mathbf{x}_{\text{sam}})\mathbf{m}_{\text{am}} + (\mathbf{P}_{\text{mah}} / \mathbf{P}_{\text{msh}})\mathbf{m}_{\text{C}} \quad [12]$$

Donde:

\mathbf{m}_{m} : Masa de magma (disolución inicial) en kg;

\mathbf{m}_{am} : Masa de aguas madres (disolución final) en kg;

\mathbf{m}_{C} : Masa de cristales en kg;

\mathbf{x}_{sm} : Fracción en peso de soluto en el magma;

\mathbf{x}_{sam} : Fracción en peso de soluto en las aguas madres;

\mathbf{x}_{C} : Fracción en peso de soluto en los cristales;

\mathbf{P}_{mah} : Peso molecular del agua de hidratación en mol-g;

$P_{m_{sh}}$: Peso molecular de la sal hidratada en mol-g.

B) Balance de masa de la población:

El balance de la población de cristales viene dado por (Taboada, 1999):

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(Gn)}{\partial L} + n[\frac{\partial(LnV)}{\partial t}] = (B^\circ)Dm(n_k Q_k / V) \quad [13]$$

Donde:

L: Tamaño del cristal en metros;

n: Densidad de población en # de cristales/kg_{agua}·m;

t: Tiempo en segundos;

G: Velocidad de crecimiento cristalino en m/s;

B° : Velocidad de nucleación en # de cristales/kg_{agua}·s;

D: Velocidad de desaparición de cristales producto de la rotura en # de cristales/kg_{agua}·s;

V: Volumen del cristalizador en m³;

Q: Caudal en m³/s

Si se considera ausencia de ruptura y aglomeración de cristales, la ecuación (13) se convierte en:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(Gn)}{\partial L} = 0 \quad [14]$$

Si se supone que el crecimiento es independiente del tamaño, se tiene:

$$\partial \mathbf{n} / \partial t + \mathbf{G}[\partial(\mathbf{n}) / \partial \mathbf{L}] = \mathbf{0} \quad [15]$$

Con condiciones de borde:

$$\mathbf{n}(\mathbf{0}, \mathbf{L}) = \mathbf{0}$$

$$\mathbf{n}(\mathbf{t}, \mathbf{0}) = \mathbf{n}^\circ(\mathbf{t}) = \mathbf{B}(\mathbf{t}) / \mathbf{G}(\mathbf{0}, \mathbf{t})$$

En la primera condición de borde se ha supuesto que no existe siembra de cristales; en caso de que inicialmente exista siembra de cristales, la primera condición cambia a:

$$\mathbf{n}(\mathbf{0}, \mathbf{L}) = \mathbf{n}^\circ \delta(\mathbf{L} - \mathbf{L}_o) \quad [16]$$

En la cual:

δ : Es el delta de Dirac;

\mathbf{n}° : Densidad de población inicial a tamaño \mathbf{L}_o que puede determinarse por la ecuación:

$$\mathbf{n}^\circ = \mathbf{W}_{SO} / [\rho_c k_v \mathbf{L}^3 \Delta \mathbf{L} \mathbf{W}_O] \quad [17]$$

Donde:

\mathbf{W}_{SO} : Masa de cristales sembrados en kg;

ρ_c : Densidad del cristal en kg/m^3 ;

k_v : Factor de forma volumétrico del cristal;

\mathbf{W}_O : La masa inicial de suspensión en kg.

C) Balance de energía:

La ley que gobierna los balances de energía es el “principio de conservación de energía”, el cual constituye el *primer principio de la*

termodinámica. El balance general de energía en un cristalizador tiene la siguiente estructura:

$$\begin{aligned} & \text{[Cantidad de energía acumulada en el sistema]} = \text{[Cantidad de} \\ & \text{energía recibida del exterior por el sistema]} - \text{[Cantidad de} \\ & \text{energía liberada al exterior por el sistema]} + \text{[Cantidad de energía} \\ & \text{generada en el interior del sistema]} \end{aligned} \quad [18]$$

O de forma más sencilla:

$$[A] = [E] - [S] + [G] \quad [19]$$

Representa la forma más esquematizada y general del balance de energía.

Como el modo de operación del cristalizador es por *enfriamiento de la disolución para lograr la sobresaturación*, entonces no ingresa energía al cristalizador; lo que hay es un flujo de calor, hacia la chaqueta de agua, producto de dos componentes:

- (a) De la disolución; que va ser enfriada de 323 K a 303 K (50 °C a 30 °C)
- (b) Del calor de cristalización (al cristalizar el KCl se libera energía).

Hay dos formas de enfrentar el balance de energía en un cristalizador. Se ha adoptado el del *balance entálpico*. Teniendo en

cuenta que las variaciones de energía cinética y energía potencial son despreciables frente a las variaciones entálpicas y que, además, no se intercambia trabajo útil con el exterior, la ecuación:

$$g(z_1 - z_2) + (H_1 - H_2) + \frac{1}{2}(V_1^2 - V_2^2) + Q + W = 0 \quad [20]$$

Se simplifica a:

$$H_1 - H_2 = Q \quad [21]$$

Ecuación representativa del balance entálpico. Luego:

$$m_{am}h_{am} + m_C h_C = m_m h_m \quad [22]$$

Donde:

h_{am} : Entalpía másica de las aguas madres en J/kg de disolución final;

h_C : Entalpía másica de los cristales en J/kg de cristales;

h_m : Entalpía másica del magma en J/kg de disolución inicial.

La entalpía de disolución se expresa por la ecuación:

$$\Delta H_{disolución} = m_{disolución} h_{disolución} - m_{soluta} h_{soluta} - m_{agua} h_{agua} \quad [23]$$

Teniendo en cuenta que:

$$1) m_{soluta}/m_{disolución} = x, m_{agua}/m_{disolución} = 1 - x$$

$$2) \Delta H_{disolución} = -\Delta H_{cristalización}$$

3) Estados de referencia:

$$H_2O: h = 0 (T = 0).$$

$$\text{Por consiguiente, } h_{agua} = C_{p_{agua}} T(^{\circ}C).$$

$$\text{Soluta: } h = 0 (T = 0).$$

Por consiguiente, $h_{\text{soluto}} = C_{p_{\text{soluto}}} T(^{\circ}\text{C})$.

Donde:

$C_{p_{\text{agua}}}$: Calor específico del agua en J/kg·°C;

$C_{p_{\text{soluto}}}$: Calor específico del soluto en J/kg·K;

T: Temperatura en °C;

h_{agua} : Entalpía másica del agua en J/kg;

h_{soluto} : Entalpía másica del soluto;

$h_{\text{disolución}}$: Entalpía másica de la disolución en J/kg.

Se llega a la siguiente ecuación para el cálculo de la entalpía másica de la disolución:

$$h_{\text{disolución}} = [x C_{p_{\text{soluto}}} + (1-x) C_{p_{\text{agua}}}] T(^{\circ}\text{C}) - (x/x_C) \Delta H_{\text{cristalización}} \quad [24]$$

Con esta ecuación se puede calcular las entalpías de las disoluciones, es decir, la entalpía del magma (h_m) y la entalpía de las aguas madres (h_{am}). Por otro lado, se puede demostrar que:

$$h_C = \Delta H_C + (x_C / x_{sam}) (h_{am}) \quad [25]$$

2.2.7. Teoría de la cristalización

En una cristalización la solución líquida inicial recibe el nombre de *magma*; a partir de ella se obtiene la cosecha de cristales, y el resto de la disolución, las *aguas madres*, se desecha o se recircula. En la formación de un cristal se dan dos etapas:

- El nacimiento de una nueva partícula (*nucleación*) y su *crecimiento* hasta tamaño macroscópico.
- En un cristizador la *distribución del tamaño del cristal* (DTC) está determinada por la interacción de las velocidades de *nucleación* y *crecimiento*, siendo el potencial impulsor para ambas velocidades la *sobresaturación* y la diferencia de temperaturas entre el cristal y el líquido, originada en el cambio de fase (McCabe, 2002).

1) **Nucleación**

La nucleación es la formación, a partir de iones o moléculas de soluto, de núcleos de tamaño suficiente como para mantenerse sin solubilizar en la solución.

La nucleación es un fenómeno cinético decisivo en la formación de cristales a partir de una disolución y que precisa la existencia de un cierto grado de sobresaturación (Mullin, 1993).

Durante esta etapa de cristalización se forman *núcleos*, palabra empleada para denominar a elementos asociados en la disolución que, en contraste con los cristales, no son especies claramente definidos, son estables tras alcanzar un cierto tamaño crítico y sirven como punto de partida para un posterior crecimiento. En muchas ocasiones, el fenómeno de nucleación no provoca variaciones importantes en las

propiedades macroscópicas de las disoluciones, lo que dificulta su estudio a través de medidas de alguna de estas propiedades (Söhnel y Garside, 1992). Igualmente la energía puesta en juego en el proceso no resulta suficiente como para cuantificar el fenómeno midiendo la variación de la temperatura en el sistema.

Los métodos de detección de la nucleación recogidos en la literatura están basados en:

- a) El seguimiento de la disolución por análisis térmico o por la aparición de alguna discontinuidad, en la variación con la temperatura, de alguna propiedad física como el índice de refracción o la conductividad (Nyvlt *et al.*, 1985).
- b) El análisis de tamaño de partículas (Fasoli *et al.*, 1984; Prati Gaglia *et al.*, 1984) o del efecto producido por los propios cristales formados en cuanto a la observación visual de turbidez o sobre la intensidad de una radiación transmitida (Harano y Matsui, 1984) o dispersada por el medio (Wojciechowski y Kibalczyk, 1986).

Una cuestión clave en cualquier estudio de nucleación es la determinación precisa del momento en que comienza el fenómeno. Con carácter general, el inicio de la nucleación y, en consecuencia, la anchura

de zona metaestable, depende de múltiples factores como son: condiciones hidrodinámicas, velocidad de enfriamiento (calentamiento), velocidad de agitación, condiciones iniciales, historia térmica, presencia de impurezas o cristales, etc. (Nyvlt *et al.*, 1985; Mullin, 1993; Harano y Matsui, 1984). En cada caso, la determinación del ancho de la zona metaestable implica la detección de la temperatura de saturación de la disolución y de la temperatura de inicio de la nucleación. A continuación, se presentan las diversas etapas de la nucleación:

a) Nucleación primaria

Es una consecuencia de rápidas fluctuaciones locales a escala molecular en una fase homogénea que se encuentra en estado de equilibrio metaestable. A su vez se divide:

- **Nucleación homogénea:** Se encuentra restringida a la formación de nuevas partículas dentro de una fase no influenciada en absoluto por ningún tipo de sólidos, incluyendo las paredes del recipiente y la presencia de partículas sub-microscópicas de sustancias extrañas. En la cristalización a partir de soluciones casi nunca tiene lugar este tipo de nucleación; sin embargo, los fundamentos del fenómeno permiten aproximar el siguiente esquema:

Moléculas, átomos o iones hidratados ↔ racimo (chister)

Partículas separadas (cluster) ↔ embrión → núcleo → cristal

Desde el punto de vista de la termodinámica, la diferencia entre una partícula pequeña y una grande a la misma temperatura reside en que la partícula pequeña posee una cantidad significativa de energía superficial por unidad de masa mientras que la grande no. Una consecuencia de esta diferencia es que la solubilidad de un cristal pequeño, en el intervalo de tamaño inferior al micrómetro, es mayor que la de un cristal grande. En común, los datos de solubilidad se aplican sólo a cristales moderadamente grandes. Un cristal pequeño puede estar en equilibrio con una solución sobresaturada; este equilibrio es inestable debido a que si en la solución está presente un cristal grande, el cristal más pequeño se disolverá y el cristal grande crecerá hasta que desaparezca el cristal pequeño. Este fenómeno recibe el nombre de *maduración de Ostwald*. El efecto del tamaño de las partículas sobre la solubilidad es un factor clave en la nucleación. La solubilidad de una sustancia está relacionada con su tamaño de partícula por la ecuación de Kelvin:

$$\ln \alpha = 4V_M \sigma / (vRTL) \quad [26]$$

Donde:

L: Tamaño de cristal;

V_M : Volumen molar del cristal;

σ : Tensión promedio en la superficie de contacto entre sólido y líquido;

v : Número de iones por molécula de soluto (para cristales moleculares $v = 1$);

α : Relación de concentraciones de soluciones sobresaturadas y saturadas.

La velocidad de nucleación B° , de acuerdo con la teoría cinética química viene dada por la ecuación:

$$B^\circ = C \exp \left[\frac{-16\pi\sigma^3 V_M^2 N_a}{3v^2 (RT)^3 (\ln\alpha)} \right] \quad [27]$$

Donde:

N_a : Número de Avogadro = $6,0222 \times 10^{23}$

R : Constante de los gases = $8,3143 \times 10^7$ erg/mol-g·K

C : Factor de frecuencia

T : Temperatura en K (°C)

➤ **Nucleación heterogénea**

La nucleación de soluciones sobresaturadas inferiores al valor crítico, se produce por otro mecanismo, en el que la nueva fase está condicionada por la presencia en el sistema en nucleación de una fase sólida extraña (nucleante heterogéneo). La superficie del nucleante heterogéneo facilita la formación

de la nueva fase; por tanto actúa como catalizador de la nucleación y facilita la génesis de los gérmenes de la fase en nucleación. El efecto catalítico de partículas sólidas sobre la velocidad de nucleación consiste en la reducción de energía que se requiere para la nucleación. Los datos experimentales sobre la nucleación heterogénea de soluciones de KCl, muestran que la nucleación de esta sustancia es consistente con un valor aparente de la tensión superficial comprendida entre 2 y 3 erg/cm², tanto para la nucleación catalizada como para la nucleación sin adición de catalizador. Si σ_a se utiliza para representar la tensión aparente en la superficie de contacto C, como 10^{25} , y si la aproximación matemática $\ln \alpha = \alpha - 1 = s$ se acepta para valores pequeños de $\alpha - 1$, la ecuación (27) se escribe así:

$$B^\circ = 10^{25} \exp [-16\pi\sigma_a^3 V_M^2 N_a] / [3v^2 s^2 (RT)^3] \quad [28]$$

b) Nucleación secundaria

Designa aquel proceso de formación de cristales de la nueva fase que está condicionado por la presencia de partículas de la misma fase en el sistema sobresaturado y por cuya causa ocurre. Se trata de un mecanismo muy extendido, sobre todo en la cristalización de sales muy solubles a partir de disoluciones sobresaturadas. También puede

producirse, en condiciones especiales, en la cristalización de sustancias poco solubles, como por ejemplo el BaSO₄ o atribuible a la presencia de los cristales macroscópicos que existen en el magma. Se conocen dos tipos:

- **Nucleación debida al esfuerzo cortante del fluido:** Generada por el movimiento de una solución sobresaturada sobre las superficie de un cristal en crecimiento el cual puede barrer hacia fuera los embriones o núcleos.
- **Nucleación de contacto:** Es el método de nucleación más efectivo y se presenta cuando los cristales chocan entre sí, con las aspas del mezclador, o con las paredes de la tubería o del recipiente del proceso.

Se puede emplear la siguiente ecuación:

$$B^\circ = k_N(n^\circ G)(u_T^2/t_{T0})(\rho_C)(G\tau)^5 \quad [29]$$

Donde:

k_N : Constante dimensional;

u_T : Velocidad de la punta del impulsor;

t_{T0} : Tiempo de retorno;

ρ_C : Densidad molar del cristal en mol-g/cm³;

n° : Valor másico de densidad para núcleos;

τ : Tiempo de retención del magma en el cristalizador en horas

La ecuación (29) es difícil de aplicar; sin embargo, estudios específicos dan mejores resultados. Por ejemplo, en la cristalización del KCl (Randolph *et al.*, 1981) se encontró que $B^\circ \propto G^{2.77}(m_C^{0.91})$, donde m_C es la concentración de sólidos en el cristizador, expresada en masa de cristales / unidad de volumen. En el equipo comercial de cristalización, la velocidad de nucleación viene expresada por:

$$B^\circ = B_{SS} + B_e + B_C \quad [30]$$

Donde:

B_{SS} : Velocidad de la nucleación homogénea debida a la fuerza impulsora de sobresaturación;

B_e : Velocidad de nucleación a partir del contacto de los cristales con el impulsor;

B_C : Velocidad de nucleación a partir del contacto cristal-cristal.

Con el objeto de tratar los sistemas de cristalización tanto dinámica como continua se ha desarrollado un modelo matemático que permite correlacionar la velocidad de nucleación con el nivel de sobresaturación y/o la velocidad de crecimiento. Ya que la velocidad de crecimiento se determina más fácilmente, y como la nucleación es drásticamente no lineal en las regiones que generalmente se encuentran en la cristalización industrial, es

habitual suponer que:

$$B^{\circ} = ks^i \quad [31]$$

Donde:

S: La sobresaturación, se define como $(C - C_s)$.

C: Es la concentración del soluto y

C_s : Es la concentración de saturación;

“i” y “k”: El exponente y el coeficiente dimensional respectivamente, son valores característicos del material.

Considerando que un modelo, en el cual la nucleación depende exclusivamente de la sobresaturación o la velocidad de crecimiento, es simplemente deficiente, se ha propuesto que la velocidad de nucleación por contacto es también una función exponencial de la densidad de la suspensión y que

$$B^{\circ} = k_n G^i M_T^j \quad [32]$$

Donde:

k_n : Coeficiente cinético global dependiente de la temperatura, hidrodinámica, impurezas y en algunos casos del tamaño del cristal;

M_T : Densidad de la suspensión de cristales en g/l;

I: El orden cinético relativo dependiente de la temperatura;

J: Exponente de la densidad de suspensión.

Con alta sobresaturación y sin agitación, la nucleación homogénea resulta significativa; por otro lado, con baja sobresaturación y agitación para mantener los cristales en suspensión, la nucleación de contacto es un mecanismo predominante.

Para determinar la velocidad de nucleación del KCl, en la práctica de laboratorio, se usa la siguiente expresión:

$$B^{\circ} = Gn^{\bullet} \quad [33]$$

Donde: n = Es densidad de población de núcleos, #(cristales)/mm.

2) Crecimiento de los cristales

El crecimiento de los cristales es un proceso disfuncional, modificado por el efecto de las superficies sólidas sobre las que tiene lugar el crecimiento. Las moléculas o iones del soluto alcanzan las caras en crecimiento de un cristal por difusión a través de la fase líquida; a esta etapa se aplica el habitual coeficiente de transferencia de materia k_y . Una vez que las moléculas o iones llegan a la superficie tienen que ser aceptadas por el cristal y organizarse dentro de la red. La reacción ocurre en la superficie con una velocidad finita y el proceso global consta de dos etapas en serie. Ninguna de las dos etapas, la difusional ni la entre fases, tiene lugar si la solución no está

sobresaturada.

2.2.8. Coeficientes individuales y globales de crecimiento

La ecuación para transferencia de masa se escribe como:

$$N_A = m^\circ/s_p = k_y (y - y') \quad [34]$$

Donde:

N_A : Densidad de flujo molar por unidad de tiempo y por unidad de área;

m° : Velocidad de transferencia de masa en mol/h;

s_p : Área de la superficie del cristal;

k_y : Coeficiente de transferencia de masa; y , fracción molar del soluto en la solución;

y' : Fracción molar en la interface.

La ecuación para la reacción superficial utilizando el coeficiente k_s es:

$$m^\circ/s_p = k_s (y' - y_s) \quad [35]$$

Donde: y_s = fracción mol del soluto en la solución saturada.

Se puede sumar las resistencias de las dos etapas para obtener un coeficiente global K definido por:

$$K = m^\circ/[s_p(y - y_s)] \quad [36]$$

2.2.9. Velocidad de crecimiento

Si L es la dimensión característica de un cristal de material y forma seleccionado, la velocidad de crecimiento de una cara de cristal perpendicular a L se define como:

$$G = dL/dt \quad [37]$$

Donde: G = Representa la velocidad de crecimiento en el tiempo interno t . Las unidades de G son mm/h. Se debe observar que las velocidades de crecimiento medidas así son, en realidad, el doble de la velocidad de crecimiento de la cara.

1) La ley ΔL del crecimiento cristalino

Todos los cristales geoméricamente similares del mismo material, cuando se encuentran suspendidos en la misma disolución crecen a la misma velocidad, la velocidad de crecimiento se define por la ecuación (37).

La velocidad es independiente del tamaño del cristal, siempre y cuando todos los cristales de la disolución se tratan de la misma forma. A pesar de que existen algunas excepciones bien conocidas, éstas ocurren por lo general cuando los cristales son muy grandes o cuando el movimiento de los mismos en la disolución es tan rápido que se presentan cambios sustanciales en el crecimiento de las caras,

limitado por la difusión.

Para determinar la velocidad de crecimiento G de los cristales de KCl, en la práctica de laboratorio, se utiliza la ecuación:

$$\text{Pendiente} = -1/(Gt) \quad [38]$$

Donde:

t : Tiempo (horas);

Pendiente: Se obtendrá de la gráfica L (longitud, mm) vs $\ln n$.

2) Distribución del tamaño del cristal (DTC)

Randolph y Larson demostraron que cuando el número total de cristales en un volumen dado de suspensión se representa en función de la longitud característica, como se aprecia en la figura 2.

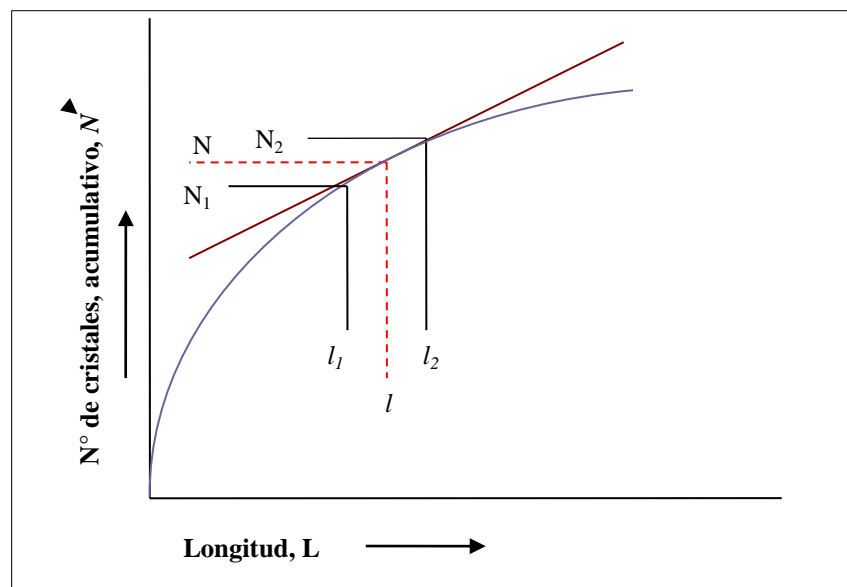


Figura 2. Determinación de la densidad de población de cristales

Fuente: Perry, 2001

La pendiente de la línea se identifica como la densidad de la población de cristales, n [se expresa en $(\text{mm}\cdot\text{L})^{-1}$]:

$$N = dN/dL \quad [39]$$

Para un cristalizador en régimen estacionario que recibe una alimentación libre de sólidos y contiene una suspensión bien mezclada de cristales que experimentan un grado de rotura que se puede considerar despreciable, el balance de materia se convierte en un balance de partícula que, a su vez, se simplifica a:

$$dn/dL + n/[Gt] = 0 \quad [40]$$

Si se aplica la Ley ΔL y el tiempo de retención se supone que no varía y se calcula como $t = V/Q$. Al integrar entre los límites de n° , la densidad de población de núcleos (para el que se asume que $L = 0$) y n , de cualquier tamaño seleccionado del cristal L , la ecuación (29) se transforma en:

$$\ln n = -L/[Gt] + \ln n^\circ \quad [41]$$

$$n = n^\circ e^{-L/[Gt]} \quad [42]$$

Representando $\ln n$ frente a L se obtiene una línea recta, cuya ordenada en el origen es $\ln n^\circ$ y cuya pendiente es $-1/[Gt]$. Por consiguiente, para una muestra dada de producto, conociendo la

densidad de la suspensión y el tiempo de retención, se puede obtener la velocidad de nucleación y crecimiento para las condiciones del experimento si la muestra cumple las suposiciones de derivación y da por resultado una línea recta. Si no se obtiene una línea recta (figura 3), al menos parte de la explicación infringe la Ley ΔL (Canning y Randolph, *loc cit.*).

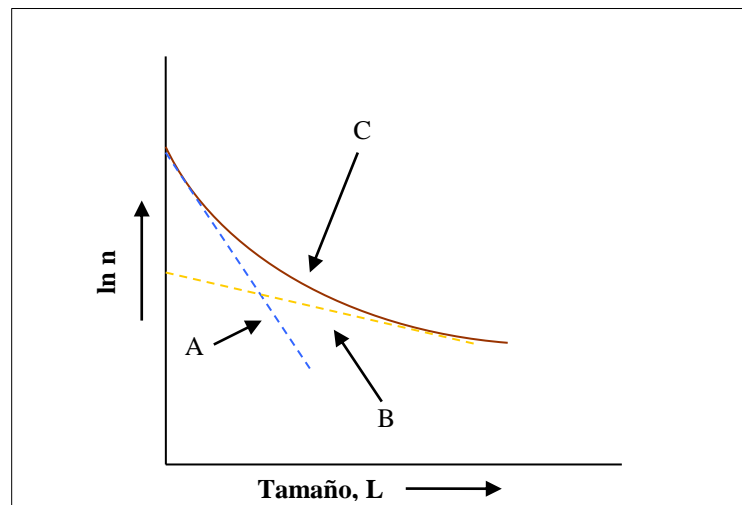


Figura 3. Densidad de población de cristales resultantes del comportamiento de Bujacian

Fuente: Bolado, 1997

La mejor teoría sobre lo que causa el crecimiento dependiente del tamaño sugiere lo que se conoce como dispersión del crecimiento o el “comportamiento de *Bujacian*” (Mullin, 1976). En el mismo medio, cristales diferentes del mismo tamaño pueden crecer con velocidades distintas debido a diferencias de dislocaciones u otros efectos de superficie. Las gráficas de los que se desarrollan

“lentamente” (figura 3, curva A) y de los cristales que se desarrollan “rápidamente” (figura 3, curva B) suman una línea resultante (curva C), cóncava hacia arriba, que está descrita por la ecuación (43) [Randolph, De Jong y Jancic, 1979]:

$$N = \Sigma[(B^{\circ}i)/G_i]e^{(-LG_i t)} \quad [43]$$

Una de las formas para establecer el control de la DTC en cristalizadores por lotes es mediante el enfriamiento programado, en su forma lineal o cúbica, con el fin de generar una sobresaturación constante en el sistema. Se ha observado mejoras significativas en la DTC cuando se ha utilizado un perfil programado de enfriamiento cúbico u óptimo, con velocidad de agitación constante, en comparación un perfil de enfriamiento lineal o natural (Rawlings *et al.*, 1993).

En el perfil de enfriamiento natural, se emplea una temperatura constante de enfriamiento en el lote. Al inicio de la operación, cuando la diferencia de temperaturas entre el medio enfriante y la solución es la más grande del sistema, la sobresaturación generalmente excede el límite metaestable de saturación y se presenta nucleación espontánea, originando un DTC indeseable, pérdida de producto e incremento en

el ciclo de limpieza (Rawlings *et al.*, 1993).

Con los perfiles de enfriamiento programado, considerando la velocidad de agitación constante en el proceso, se forma una menor cantidad de núcleos en el sistema. Lo anterior permite obtener en la etapa final del proceso, un gradiente de sobresaturación amplio para favorecer el crecimiento del cristal.

Para obtener estos perfiles se define una función indexada que asegure su optimización. La función puede ser definida como una sobresaturación constante a través del lote (Jones, 1974; Jones y Mullin, 1974) o como la minimización de la desviación cuadrada del tamaño medio requerido y la minimización de la extensión de la distribución (Ajinkya y Ray, 1974; Mosari, 1980).

La finalidad del mezclado óptimo es generar una sobresaturación del magma de la cristalización, esto es, una distribución uniforme de moléculas de soluto y un gradiente insignificante de temperatura a niveles de macro y micro escala. Además, generar una densidad de sólidos suspendidos uniforme, la cual provee una distribución homogénea de área de cristal que favorece el crecimiento en la solución.

Si la sobresaturación local es alta, donde hay una diferencia de área de la superficie del cristal en crecimiento, provocará nucleación espontánea y dejará un tamaño de cristal pequeño con amplia variabilidad.

El aumento resultante en la velocidad de nucleación secundaria debido a alta velocidad de rompimiento, es menor que el aumento en la nucleación espontánea debido al mezclado pobre en las regiones de alta sobresaturación (Mersmann, 1995). La investigación realizada por Alfaro (1997), confirmó lo anterior y establece que la velocidad de agitación tiene efecto importante sobre la DTC; al incrementar la agitación se ocasiona la máxima producción de cristales pequeños (núcleos), pero se desfavorece el crecimiento debido al rompimiento del cristal.

3) Densidad, población, velocidad de crecimiento y nucleación

Cálculo de la densidad de población y las velocidades de crecimiento y nucleación para una muestra de cristales de úrea de los que se dispone la siguiente información. Estos datos son de *Bennett y Van Buren* [Chem. Eng. Prog. Symp. Ser., 65(95), 44 (1969)].

Densidad de las aguas madres (ρ_{agm}) = 450 g/l

Densidad del cristal ($\rho_{\text{cristales}}$) = 1,335 g/cm³

Tiempo de residencia $t = 3,38$ h

Factor de forma $k_v = 1,00$

Tamaño del producto:

Tabla 5.

Aberturas de tamaños de tamiz

-14 mallas	+20 mallas	4,4	por	100
-20 mallas	+28 mallas	14,4	por	100
-28 mallas	+35 mallas	24,2	por	100
-35 mallas	+48 mallas	31,6	por	100
-48 mallas	+65 mallas	15,5	por	100
-65 mallas	+100 mallas	7,4	por	100
A	-100 mallas	2,5	por	100

Fuente: Elaboración propia

A continuación, aplicamos la expresión:

$$n = \frac{(\rho_{agm})(fracción,peso)(1000)}{\rho_{cristales}(abertura_{promedio})(tamaño_{intervalo})(k_v)} \quad [44]$$

Donde: n = número de partículas/L

A partir de la tabla 5 de aberturas de tamaños de tamiz, tenemos:

Malla 14 = 1,168 mm, malla 20 = 0,833 mm, abertura promedio =

1,00 mm. Incremento de tamaños, $\Delta L = 0,335$ mm

Reemplazando en la ecuación (44) para n_{20}

$$n_{20} = [(450 \text{ g/L})(0,044)(1000)] / [1,335)(1,00^3 \text{ g/mm}^3 / \text{partícula})(0,335 \text{ mm})(1,0)]$$

$$n_{20} = 44,270$$

$$\ln n_{20} = 10,698$$

Repitiendo para cada incremento de malla:

Tabla 6.

Incremento de tamaño de acuerdo a malla

Malla	Peso,%	k_v	$\ln n$	L, diámetro medio, mm
100	7,4	1,0	18,099	0,178
65	15,5	1,0	17,452	0,251
48	31,6	1,0	16,778	0,356
35	24,2	1,0	15,131	0,503
28	14,4	1,0	13,224	0,711
20	4,4	1,0	10,698	1,000

Fuente: Elaboración propia

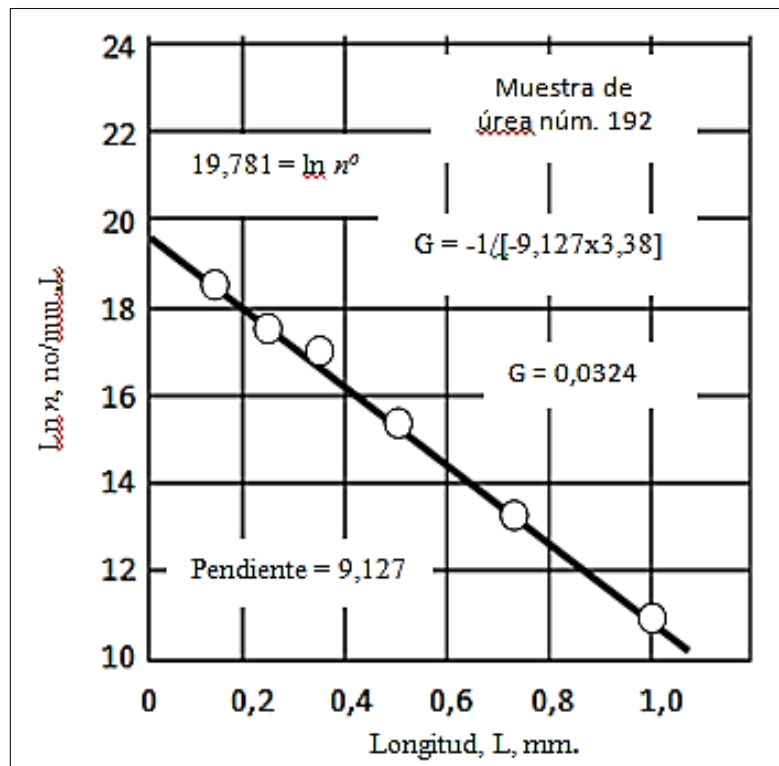


Figura 4. Densidad de población de acuerdo al comportamiento de Bujacian

Fuente: Bolado, 1997

Representando $\ln n$ frente a L , como se muestra en la figura 4, se obtiene una línea recta cuya ordenada en el origen es de 19,781 y pendiente de -9,127.

La velocidad de crecimiento se puede calcular mediante:

$$\text{Pendiente} = -1/(Gt) \text{ ó } -9,127 = -1/[G(3,38)] \text{ ó } G = 0,0324 \text{ mm/h}$$

$$B_o = Gn^\circ = (0,0324)(e^{19,781}) = 12,65 \times 10^6 n^\circ / (\text{L} \cdot \text{h})$$

$$L_a = 3,67(0,0324)(3,38) = 0,40$$

Una verificación adicional de la precisión de los datos se puede obtener de la relación:

$$M_T = 6k_v \rho n^\circ (Gt)^4 = 450 \text{ g/l}$$

$$M_T = 6(1,0)[(1,335 \text{ g/cm}^3)/(1,000 \text{ mm}^3/\text{cm}^3)](e^{19,781})[(0,0324)(3,38)]^4$$

$$M_T = 455 \text{ g/L} \approx 450 \text{ g/l}$$

Si sólo se conoce la velocidad de crecimiento, la distribución del tamaño de los sólidos se puede calcular con la ecuación:

$$W_f = 1 - e^{-x(x^3/6 + x^2/2 + x + 1)} \quad [45]$$

Donde:

W_f : Fracción en peso hasta el tamaño L ;

X : $L/(Gt)$

$$X = L / [0,0324 \times 3,38] = L/0,1095$$

Tabla 7.*Densidad de población representada para el ejemplo*

Tamaño de malla	L, mm	x	W_f^*	% retenido (acumulado) (1 - W_f)	% retenido medido (acumulado)
20	0,833	7,70	0,944	5,6	4,4
28	0,589	5,38	0,784	21,6	18,8
35	0,417	3,80	0,526	47,4	43,0
48	0,295	2,70	0,286	71,4	74,6
65	0,208	1,90	0,125	87,5	90,1
100	0,147	1,34	0,048	95,2	97,5

Fuente: (*) Los valores de W_f en función de x se pueden obtener de la tabla de funciones de Wick

Obsérvese que la distribución calculada muestra algunas desviaciones de los valores medidos, debido a que existen pequeñas diferencias entre la muestra real y el coeficiente teórico de variación (por ejemplo, 47,5 frente al 52 por 100).

Se puede ver que la velocidad de nucleación es una función decreciente de la velocidad de crecimiento (y sobresaturación). La explicación física que se da es: “se cree que se debe a la influencia mecánica del cristalizador en la suspensión en crecimiento y/o el efecto del comportamiento de Bujacian”.

Si se dispone de datos suficientes que indiquen un cambio en n° , para los diferentes valores de M, a G constante, una representación

gráfica del $\ln n^\circ$ frente a $\ln M$, a los valores de G que corresponden, permite la determinación de la potencia j .

2.3. Definición de términos

1) **Cristalización**

La **cristalización** es un proceso de separación de un sólido a partir de una disolución. Al incrementarse la concentración del sólido por encima del punto de saturación, el exceso de sólido se separa en forma de cristales. Este proceso se emplea en química con frecuencia para purificar una sustancia sólida siendo una operación necesaria para aquellos productos químicos salinos que se presentan comercialmente en forma de polvos o cristales pequeños y que se desean obtener en forma de cristales mayores. También la cristalización es la separación de cristales de una disolución de una sustancia o de una mezcla de sustancias. Es el fenómeno inverso a la disolución de un sólido en un líquido. El líquido en el que se han formado los cristales y que rodea a estos se denomina *agua madre* o *líquido madre*.

2) **Sulfato de cobre**

El **sulfato de cobre (II)**, también llamado vitriolo azul, sulfato cúprico, piedra azul o caparrosa azul, es un compuesto químico derivado del cobre que forma cristales azules, solubles en agua (su

solubilidad, a 293 k (20 °C), es de 20,7 g/100 ml de agua). Su forma anhidra (CuSO_4), que se puede obtener calentando suavemente el hidrato, es blanca. Industrialmente se obtiene a partir de minerales de cobre o por la acción del ácido sulfúrico concentrado sobre el cobre puro. Por su acción bactericida y alguicida se emplea en el tratamiento de aguas. Así, en proporciones mínimas (1 a 2 partes por millón) se agrega al agua potable para destruir algas que se desarrollan en los depósitos. También se usa extensamente en la agricultura como fungicida y en formulaciones insecticidas. Su utilización como pigmento de la madera, o en tratamientos de textiles y cueros son otros usos de esta sustancia. El sulfato de cobre cristaliza en el **sistema triclinico**, siendo la forma básica un prisma oblicuo con base rectangular.

3) **Crecimiento de cristales**

El crecimiento de cristales es un fenómeno muy común en la naturaleza, de ahí que sea relativamente fácil de observar.

4) **Formación del sulfato de cobre**

El sulfato de cobre se forma por la reacción del cobre con ácido sulfúrico. La solución resultante es de color azul y, cuando está sobresaturada, forma cristales de sal de color azul. Ese color azul se usa en colorantes y tiñe con bastante facilidad. El sulfato de cobre es altamente tóxico, se debe tener cuidado a la hora de manipularlo para

evitar el contacto con la piel y los ojos. También debe usarse en un lugar con mucha ventilación. Los lindos cristales azules que se forman en la solución hacen que los experimentos con sulfato de cobre sean populares en clases (Carton, 2000).

CAPÍTULO III

MARCO METODOLÓGICO

3.1. Tipo y nivel de investigación

La obtención de sulfato de cobre es una tecnología conocida fuera de la Región de Tacna, la que ha sido descrita por diferentes investigadores y aplicada con éxito en diversas plantas locales. En Lima, operan los denominados “sulfateros”, quienes emplean como materia prima chatarra de cobre electrolítico (en forma de desechos, conductores, barras, etc.) y ácido sulfúrico que adquieren en las refinerías de metales locales.

- Tipo de investigación: Experimental.
- Nivel de la investigación: Descriptiva.

3.2. Muestra

La muestra de mineral procede de la zona alta de Tacna, denominada “Cercanita”. En mineral contiene, en mayor proporción, malaquita, crisocola, piedra caliza, y roca. Las soluciones fueron extraídas del proceso de extracción por solvente a nivel de laboratorio - ESME-UNJBG, la solución rica en cobre denominada electrolito fue de 4 litros.

3.3. Procedimiento experimental

3.3.1. Proceso para determinar la temperatura adecuada para la cristalización.

El proceso de experimentación llevado a cabo en el Laboratorio de ESME-UNJBG, se resume en las siguientes etapas:

- a) Preparación de las muestras de solución (electrolito).
- b) La solución es agregada en vasos de 500 ml, para cada vaso se consideró un volumen de solución de 260 ml, para el proceso de cristalización.
- c) Luego los vasos con las soluciones se colocaron en la plancha de calentamiento ubicada dentro de la campana extractora considerando temperaturas de 298 K a 383 K (25 °C a 110 °C).
- d) A diferentes temperaturas a un tiempo constante, se retiran los vasos, para ser enfriados y luego filtrados.
- e) Luego se hace análisis químico para determinar sus concentraciones.

3.3.2. Proceso para determinar el tiempo de evaporación.

El proceso de experimentación llevado a cabo en el Laboratorio de Hidrometalurgia se resume en las siguientes etapas:

- a) Preparación de las muestras de solución (electrolito).
- b) La solución es agregada en vasos de 500 ml, para cada vaso se consideró un volumen de solución de 260 ml, para el proceso.

- c) Los vasos con las soluciones se colocaron en la plancha de calentamiento ubicada dentro de la campana extractora considerando la variación del tiempo entre 0,5 a 3,5 horas a temperatura constante, se retiran los vasos, para ser enfriados.
- d) Se realiza el análisis químico para determinar sus concentraciones.

3.3.3. Proceso de obtención de cristales de sulfato de cobre.

El proceso de experimentación en el Laboratorio de Hidrometalurgia se resume en las siguientes etapas:

- a) Preparación de las muestras de solución (electrolito).
- b) La solución es agregada en vasos de 500 ml, para cada vaso se consideró un volumen de solución de 260 ml, para el proceso de cristalización.
- c) Luego los vasos con las soluciones se colocaron en la plancha de calentamiento ubicada dentro de la campana extractora con tiempos de evaporación entre 0,5 a 5 horas, y temperatura de 363 K (90°C).
- d) En diferentes tiempos, se retiran los vasos, para ser enfriados en tanques para producir los cristales.
- e) Posteriormente se elimina la humedad del producto, para ser analizada.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Propiedades físicas y químicas

La determinación de los valores iniciales de las soluciones para desarrollo experimental fue por análisis químico volumétrico, realizado en el Laboratorio de análisis de metales y minerales ESME-UNJBG.

Tabla 8.
Composición química de la solución

Electrolito	Cu ++ (g/l)	Fe (g/l)	H ₂ SO ₄ (g/l)
Concentración	45	2,5	180

Fuente: Laboratorio de análisis de metales y minerales ESME-UNJBG.

4.2. Evaluación de la temperatura adecuada para la cristalización

En la figura 5 se muestra la concentración de la solución con respecto a la temperatura. Se observa que no hay un incremento considerable en la concentración de cobre hasta que la solución alcanza la temperatura de 368 K (95 °C), manteniéndose constante a este valor durante casi toda la evaporación. Sin embargo, a medida que la solución se va concentrando disminuye el volumen por pérdida del solvente, la temperatura gradualmente se va incrementando hasta alcanzar un valor máximo de 383 K (110 °C). A esta temperatura, la solución empieza a

hervir, considerando este valor como el punto de ebullición normal de la solución.

Tabla 9.
Temperatura en función de la concentración de cobre

Temperatura K (°C)	Concentración de Cu g/l
298 (25)	45
318 (45)	46
338 (65)	46,5
348 (75)	46,7
358 (85)	47,4
368 (95)	53
368 (95)	58
368 (95)	63
368 (95)	73
368 (95)	79
365 (92)	85
368 (95)	93
378 (105)	99
383 (110)	103

Fuente: Laboratorio de análisis de metales y minerales ESME-UNJBG.

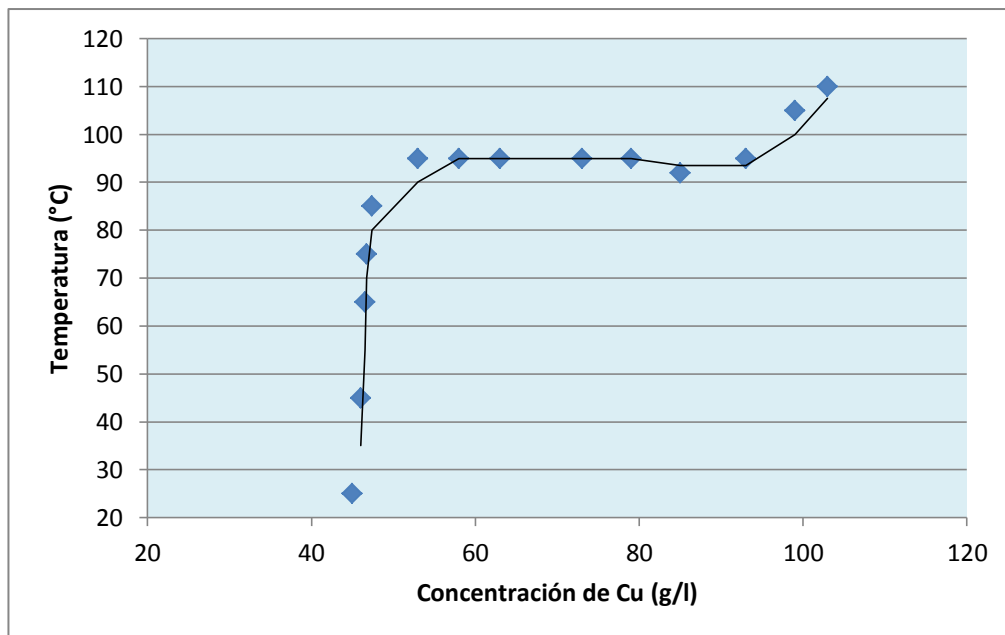


Figura 5. Efectos de la temperatura vs. la concentración de cobre
Fuente: Elaboración propia

Se ha encontrado que la concentración de Cu^{2+} en la solución es directamente proporcional al logaritmo de la temperatura; lo cual se puede visualizar en la figura 6. La relación se puede comprobar efectuando una regresión que presento a continuación.

Tabla 10.

Determinación de la relación lineal entre la concentración de cobre y la temperatura expresada en °C, mediante una regresión simple.

Z Temperatura (T °C)	Y Conc. Cu^{2+} (g/l)	X Log (T)	X^2	Y^2	XY
25	45	1,397940009	1,954236268	2025	62,90730039
45	46	1,653212514	2,733111616	2116	76,04777563
65	46,5	1,812913357	3,286654839	2162,25	84,30047108
75	46,7	1,875061263	3,515854741	2180,89	87,565361
85	47,4	1,929418926	3,722657391	2246,76	91,45445708
95	53	1,977723605	3,911390659	2809	104,8193511
95	58	1,977723605	3,911390659	3364	114,7079691
95	63	1,977723605	3,911390659	3969	124,5965871
95	73	1,977723605	3,911390659	5329	144,3738232
95	79	1,977723605	3,911390659	6241	156,2401648
92	85	1,963787827	3,856462631	7225	166,9219653
95	93	1,977723605	3,911390659	8649	183,9282953
105	99	2,021189299	4,085206183	9801	200,0977406
110	103	2,041392685	4,167284095	10609	210,2634466
Suma	937,6	26,56125751	50,78981172	68726,9	1808,224708
	ΣY	ΣX	ΣX^2	ΣY^2	ΣXY
Promedio	66,97	1,897232679			

Fuente: Elaboración propia

Ecuación lineal: $Y=A+BX$

$$S_{xy}=\Sigma XY-\Sigma X\Sigma Y/n = 29,37934811$$

$$S_{xx}=\Sigma X^2-(\Sigma X)^2/n = 0,39692596$$

$$S_{yy} = \sum Y^2 - (\sum Y)^2/n = 5934,488571$$

$$B = S_{xy}/S_{xx} = 74,01719984$$

$$A = \text{Prom}Y - B\text{prom}X = -73,45642181$$

$$R^2 = (S_{xy})^2/S_{xx}S_{yy} = 0,36643041$$

$$R = 0,605334957$$

La relación concentración de Cu^{2+} y la temperatura en $^{\circ}\text{C}$ queda representada por la ecuación:

$$[\text{Cu}^{2+}] = - 73,46 + 74,02 \log T \quad [46]$$

Determinación de la bondad de la regresión

Para ello necesitamos conocer la suma de cuadros de la regresión (S_R), suma de cuadros del error (S_E) y realizar un análisis de varianza (ANAVA):

La suma de cuadrados de la regresión (S_R) es igual a:

$$S_R = (S_{xy})^2/S_{xx} = 29,37934811/0,39692596 = 2174,57708$$

La suma de cuadrados del error (S_E) es igual a:

$$S_E = S_{yy} - S_R = 5934,488571 - 2174,57708 = 3759,911491$$

Tabla 11.
Análisis de varianza de la regresión

Fuente	Grado de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F _{exp}	F _{Tabla} (0,95;1; 12)
Regresión	1	2174,57708	2174,57708	6,940302989	4,75
Error	12	3759,911491	313,3259576		
Total	13				

Fuente: Elaboración propia

En vista que $F_{\text{exp}} > F_{\text{Tabla}}$ ($6,94 > 4,5$) con 95 % de confiabilidad se puede afirmar que la regresión es aceptable.

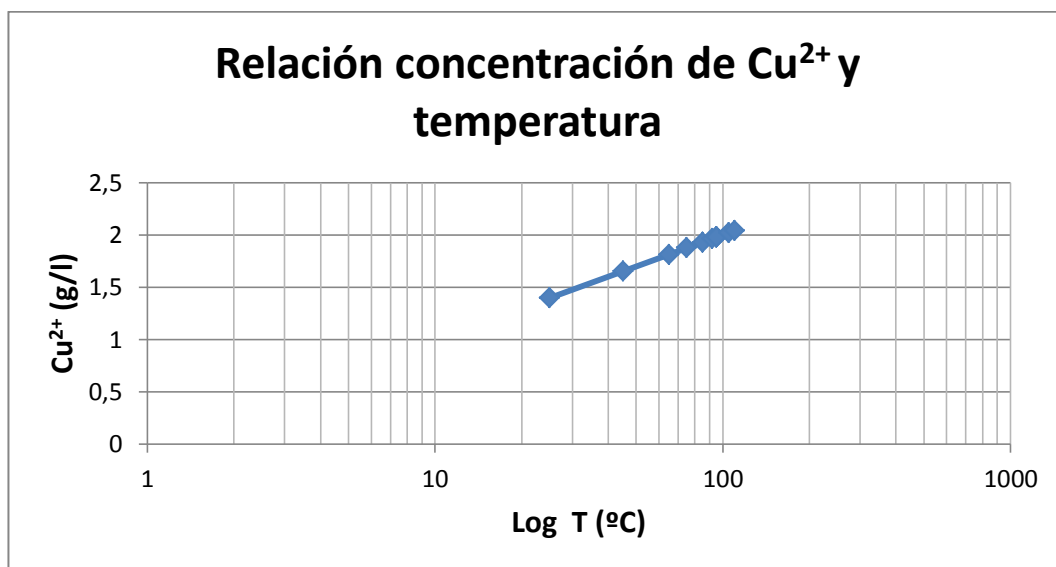


Figura 6. Relación lineal entre la concentración de cobre en g/l y el logaritmo de la temperatura expresada en °C

Fuente: Elaboración propia

4.3. Proceso para determinar el tiempo de evaporación

En la figura 7, se muestra la concentración de la solución con respecto al tiempo de evaporación en horas, se aprecia que el aumento en la concentración es proporcional al tiempo que dura la evaporación.

Tabla 12.

Tiempo en función de la concentración de cobre

Tiempo de evaporación (h)	Concentración de Cu (g/l)
0	36
0,5	43
1	51
1,5	58
2	66
2,5	76
3	85
3,5	94

Fuente: Laboratorio de análisis de metales y minerales ESME-UNJBG.

El tiempo de evaporación en función de la concentración de cobre, en la solución de cristalización, presenta una relación lineal; lo cual se demuestra con la regresión lineal simple de la tabla 13.

Tabla 13.

Regresión lineal simple del tiempo de evaporación y la concentración de cobre en la solución del proceso de cristalización

	X Tiempo t (h)	Y Conc. Cu²⁺ (g/l)	X²	Y²	XY
	0	36	0	1296	0
	0,5	43	0,25	1849	21,5
	1	51	1	2601	51
	1,5	58	2,25	3364	87
	2	66	4	4356	132
	2,5	76	6,25	5776	190
	3	85	9	7225	255
	3,5	94	12,25	8836	329
Suma	14	509	35	35303	1065,5
	ΣX	ΣY	ΣX^2	ΣY^2	ΣXY
Promedio	1,75	63,625			

Fuente: Elaboración propia

Ecuación lineal: $Y = A + BX$

$$S_{xy} = \Sigma XY - \Sigma X \Sigma Y / n = 174,75$$

$$S_{xx} = \Sigma X^2 - (\Sigma X)^2 / n = 10,5$$

$$S_{yy} = \Sigma Y^2 - (\Sigma Y)^2 / n = 2917,875$$

$$B = S_{xy} / S_{xx} = 16,64285714$$

$$A = \text{Prom} Y - B \cdot \text{prom} X = 34,5$$

$$R^2 = (S_{xy})^2 / (S_{xx} S_{yy}) = 0,996731966$$

$$R = 0,998364646$$

Ecuación de la regresión: $[Cu^{2+}] = 34,5 + 16,64(t)$

[47]

Determinación de la bondad de la regresión

Para ello necesitamos conocer la suma de cuadrados de la regresión (S_R),

suma de cuadrados del error (S_E) y realizar un análisis de varianza

(ANAVA):

La suma de cuadrados de la regresión (S_R) es igual a:

$$S_R = (S_{xy})^2 / S_{xx} = (174,75)^2 / 10,5 = 2908,339286$$

La suma de cuadrados del error (S_E) es igual a:

$$S_E = S_{yy} - S_R = 2917,875 - 2908,339286 = 9,535714286$$

Tabla 14.

Análisis de varianza de la regresión

Fuente	Grado de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F _{exp}	F _{Tabla} (0,99;1; 6)
Regresión	1	2908,339286	2908,339286	1829,966292	13,74
Error	6	9,535714286	1,589285714		
Total	7	2917,875	416,8392857		

Fuente: Elaboración propia.

En vista que $F_{exp} > F_{Tabla}$ ($1829,97 > 13,74$) con 99 % de confiabilidad se puede afirmar que la regresión es aceptable.

El color de la solución durante la evaporación cambia de azul a verde oscuro ya que las impurezas pueden sufrir alteraciones por el calor, principalmente de hierro, que sufren oxidación pasando a formar sales férricas, volviendo a su color normal cuando la solución es enfriada.

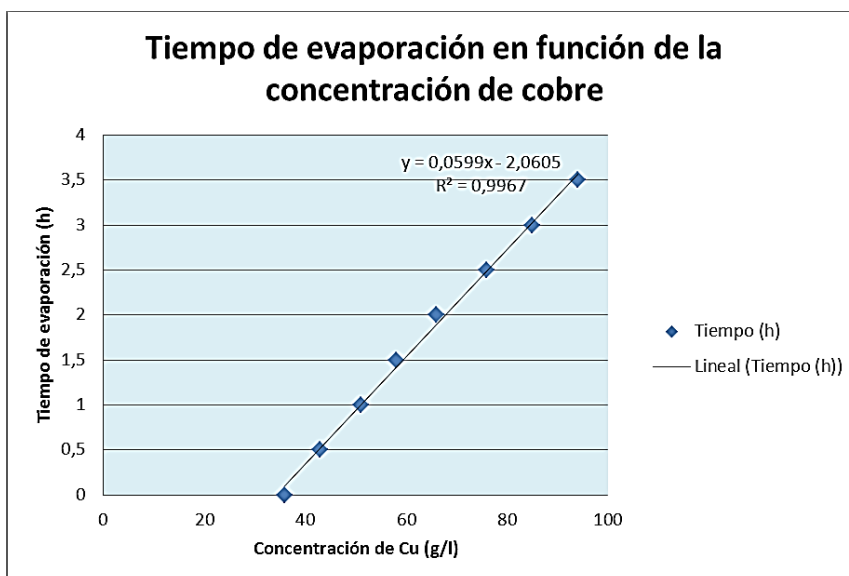


Figura 7. Efectos del tiempo de evaporación en función de la concentración de cobre
Fuente: Elaboración propia

4.4. Proceso de obtención de cristales de sulfato de cobre

En la tabla 15, se observa que la concentración de la solución afecta tanto al rendimiento como a la pureza de los cristales de sulfato de cobre, ya que a mayor concentración aumentará el rendimiento; pero el efecto será negativo en cuanto al grado de pureza del cristal ya que esta disminuye.

A medida que aumenta la concentración por evaporación, aumenta el tiempo de evaporación, la velocidad de formación de cristales puede ser muy lenta, por lo que se necesita dejar la solución varios días para que se presenten rápidamente los primeros signos de cristalización.

Tabla 15.*Condiciones de la cristalización*

N° de Pruebas	Condición de cristalización			Cristales			Licores Madres			
	Concentración Final (g/l)	Evaporación (h)	Tiempo de cristalización (h)	Rendimiento (%)	Pureza (%)	Fe (g/l)	Volumen (l)	Cu (g/l)	Fe (g/l)	H ₂ SO ₄ (g/l)
1	45	0,5	8	42,27	99,22	0,05	0,25	39	6,3	180
2	47	1	7	55,06	99,36	0,04	0,23	32	6,55	192,3
3	50	1,5	7	56,19	99,42	0,03	0,21	35,3	8,6	218,3
4	54	2	3	62,33	98,8	0,1	0,19	28	6,5	196
5	59	2,5	3	65,64	98,75	0,14	0,17	34	7,9	210,2
6	65	3	2	83,55	98,57	0,29	0,15	20,4	9	258,1
7	72	3,5	2	86,14	97,32	1,08	0,13	20,1	11,1	322,2
8	80	4	1	92,91	95,8	1,49	0,11	16,2	14	469,1
9	89	4,5	8	90,07	91,8	4,14	0,09	22,1	13,1	488
10	99	5	8	93,46	85,57	9,29	0,07	18,2	16,48	578,8

Fuente: Laboratorio de análisis de metales y minerales ESME-UNJBG.

Nyvtl (1977) manifestó que para una cristalización batch, desde una solución saturada a una temperatura T_0 y enfriada hasta una temperatura T_1 , la concentración de Cu^{2+} está relacionada con la temperatura y concentración de H_2SO_4 y representada con una ecuación de variables múltiples, similar a:

$$[\text{Cu}^{2+}] = b_0 + b_1 \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4] + b_2 \cdot \text{Log T} + b_3 \cdot 1/\text{T} \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4] \quad [48]$$

En la tabla 16 se presenta datos de la solubilidad el $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en función de la concentración de H_2SO_4 y de la temperatura; acondicionado para una regresión lineal múltiple en base a la ecuación lineal [49].

$$Y = b_0 + b_1 \cdot X_1 + b_2 \cdot X_2 + b_3 \cdot X_3 \quad [49]$$

Tabla 16.

Solubilidad del $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en función de la concentración de H_2SO_4 y de la temperatura

Y Conc. Cu^{2+} g/l	Z Temp. T °C	X ₁ Conc. H_2SO_4 C (g/l)	X ₂ LogT	X ₃ 1/T, [H_2SO_4]
39	60	180	1,77815125	3
32	55	192,3	1,740362689	3,496363636
35,3	50	218,3	1,698970004	4,366
28	45	196	1,653212514	4,355555556
34	40	210,2	1,602059991	5,255
20,4	35	258,1	1,544068044	7,374285714
20,1	30	322,2	1,477121255	10,74
16,2	25	469,1	1,397940009	18,764
22,1	20	488	1,301029996	24,4
18,2	10	578,8	1	57,88

Fuente: Elaboración propia en base a la tabla 15

En base a la ecuación [49], los datos de la tabla 16, usando el software EXCEL se obtuvo los valores de una regresión lineal múltiple de la tabla 17.

Tabla 17.

Regresión lineal múltiple de la concentración de Cu^{2+} en función de la concentración de H_2SO_4 y la temperatura.

RESUMEN DE LA REGRESIÓN					
ESTADÍSTICAS DE LA REGRESIÓN					
Coefficiente de correlación múltiple		0,890061137			
Coefficiente de determinación R^2		0,792208828			
R^2 ajustado		0,688313242			
Error típico		4,539153511			
Observaciones		10			
ANÁLISIS DE VARIANZA					
	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico de F
Regresión	3	471,3175124	157,1058375	7,625047986	0,018026847
Residuos	6	123,6234876	20,60391459		
Total	9	594,941			
COEFICIENTES DE LA REGRESIÓN					
	Coefficientes	Error típico	Estadístico t	Probabilidad	
Intercepción	-64,94968021	56,2911042	-1,153817839	0,292455669	
Variable X 1	-0,01990411	0,034189396	-0,582172022	0,581650486	
Variable X 2	58,41605515	29,93790538	1,951240556	0,098888742	
Variable X 3	0,639170096	0,289072781	2,211104397	0,069038225	

Fuente: Elaboración propia

La ecuación de la regresión es: $[\text{Cu}^{2+}] = -64,95 - 0,02[\text{H}_2\text{SO}_4] + 58,42\text{LogT} + 0,64/\text{T}[\text{H}_2\text{SO}_4]$

[50]

CONCLUSIONES

La temperatura es esencial para la cristalización por evaporación, se ha logrado concentraciones de cobre adecuadas entre 93 a 99 g/l a temperaturas de 368 a 378 K (95 a 105 °C).

La relación tiempo y concentración de cobre tiene un comportamiento lineal, llegando a 94 g/l la concentración del cobre al tiempo de evaporación de 3,5 horas.

El rendimiento de la cristalización se consigue en las últimas pruebas 8, 9 y 10, llegando hasta 93, 46 %, en un rango por encima 80 - 99 g/l de cobre y se cristalizan a temperatura ambiente antes de las 24 horas.

RECOMENDACIONES

La temperatura puede afectar diferentes formas de cristales y los mecanismos de crecimiento. Por lo que debe tenerse en cuenta y considerarse como una variable de cristalización.

Ampliar la investigación de los efectos de la sobresaturación que pueden influir en la cristalización y nucleación en la formación del sulfato de cobre.

Se debe ampliar la investigación de la influencia de la densidad de suspensión y área de los cristales presentada en la nucleación y cinética de crecimiento de cristales de sulfato de cobre.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Bolado, S., Carton, A. y Sobron, F. (1997). “Cristalización de la sal doble sulfato de litio-potasio en disolución alcohol-agua”, *Información tecnológica*, Vol. 8(4), pp 119-125, 1997.
- Brown, T., LeMay, E. y Bursten, B. (2004). “Química”, novena edición, Pearson Educación de México, S. A. de C. V., México, 2004.
- Carey, A.E. y Wheatcraft S.W. (1995). “Non-Fickian ionic diffusion across high-concentration gradients”. *Water Resources Research*, Vol. 31, No. 9 (1995) 2213-2218.
- Carrasco, Félix. (2002). “Comparación de diversos métodos de cálculo en cristalizadores continuos”, *Ingeniería Química*, pp 116-119, julio/agosto 2002.
- Carton, A. *et al.* (1999). “Técnicas de transmisión de radiación láser para estudios de nucleación y de zonas metaestables en procesos de cristalización”, *Información tecnológica*, Vol. 10(1), pp 173-183, 1999.
- Carton, A. *et al.* (2000). “Selección de agentes precipitantes en la cristalización extractiva de sulfato de litio y de formiato de litio”, *Información tecnológica*, Vol. 7(1), pp 73-82, 2000.

- Chapman, J.S. (2003). "Biocide resistance mechanisms". *International Biodeterioration & Biodegradation*, Vol. 51, Issue 2 (March 2003) 133-138.
- Cisternas, L. (2009). "Diagramas de fases y su aplicación", Editorial Reverté S. A., España, 2009.
- Grases, F., Costa, A. y Söhnel, O. (2000). "Cristalización en disolución: conceptos básicos", Editorial Reverté S. A., España, 2000.
- Mohan, R., Boateng K. A. y Myerson, A. S. (2000). "Estimation of crystal growth kinetics using differential scanning calorimetry". *Journal of Crystal Growth*, Vol. 212, No. 3-4 (2000), 489-499.
- Quartarone, M., Bellomi y Zingales. (1998). "Using indole (Benzotriazole) to inhibit copper corrosion in aerated 0,5 M sulfuric acid". *The Journal of Science and Engineering*, Vol. 54, N°8 (1998).
- Tromans, D. y Ahmed, T. ((1998)). "Active/passive behavior of copper in strong sulfuric acid". *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 145, No. 2 (1998) 601-608.

ANEXOS 01

DETERMINACIÓN DEL CONSUMO DE ÁCIDO (H₂SO₄) GPL

OBJETIVO

Determinación de la concentración de iones H⁺ en soluciones (Acido Libre).

FUNDAMENTO

Este método se basa en la reacción de neutralización de un ácido fuerte por una base fuerte.



PROCEDIMIENTO

1. Medir con una pipeta 2 ml de la solución lixiviada en un matraz de 250 ml
2. Agregue 50 ml de agua destilada
3. Agregue 4 gotas de anaranjado de metilo
4. Inmediatamente titular con solución valorada de 0,1 N de hidróxido de sodio
(color de rojo cambie a naranja)

1 ml NaOH 0,1 N = 0,0049 g de H₂SO₄

$$[H_2SO_4]_{gpl} = V_{gastado} \cdot factor$$

$$[H_2SO_4]_{gpl} = \frac{V_{gastado}(ml) \cdot factor \cdot 49}{V_{muestra}(ml)}$$

$$P.E.H H_2SO_4 = \frac{PM H_2SO_4}{N^\circ Eq}$$

Consumo: H₂SO₄ = H₂SO₄ INICIAL - H₂SO₄ FINAL

ANEXO 02

DETERMINACIÓN DEL COBRE EN EL PLS

OBJETIVO

Determinar de la concentración de cobre en el PLS.

PROCEDIMIENTO

1. Medir con una pipeta 5 ml de PLS en un matraz de 250 ml
2. Agregue 2 ml de solución sulfonítrica (HNO_3 y H_2SO_4 3:1)
3. Colocar en la plancha y llevar a sequedad total
4. Retirar de la plancha y enfriar
5. Agregar 20 ml de agua destilada
6. Agregar 5 gotas de H_2SO_4 1:1
7. Calentar hasta que la solución empiece a hervir.
8. Retirar de la plancha y enfriar
9. Neutralizar con 5 ml de hidróxido de amonio
10. Acidificar con 10 ml de ácido acético

11. Agregar 1 g de fluoruro de sodio o hasta que la solución tome una coloración celeste
12. Agregar 4 g de yoduro de potasio
13. Titular con tiosulfato de sodio débil
14. Usar como indicador el almidón

$$[Cu]_{gpl} = V_{gastado} \cdot factor$$

$$[Cu]_{gpl} = \frac{V_{gastado(ml)} \cdot factor \cdot 1000}{V_{muestra(ml)}}$$

ANEXO 03

DETERMINACIÓN DEL ION FERROSO GPL

OBJETIVO

Determinación de la concentración de iones Ferroso Fe^{+2} en soluciones acuosas.

FUNDAMENTO

Las soluciones valoradas de dicromato se emplean principalmente para el análisis de fierro. El indicador que se usa para este tipo de valoraciones es una dilución de difenilamina de sodio. El viraje de color será de incoloro a azul – violeta.

PROCEDIMIENTO

1. Mida 2 ml de muestra con una pipeta volumétrica en un vaso de 400 ml
2. Añada 100 ml de agua destilada
3. Adicionar 10 ml de solución sulfofosfórica, agite con precaución
4. Agregue 10 gotas de indicador de difenilamina de sodio
5. Titule con la solución dicromato de potasio valorada hasta viraje de incoloro a azul – violeta permanente (la solución virará a verde, poco antes del final de la titulación)

$$[Fe^{+2}]_{gpl} = V_{gastado} \cdot factor$$