

Modelamiento de la conductividad en electrolitos de H_2SO_4 -Cu

Modeling of the conductivity in electrolytes based H_2SO_4 -Cu

Gerardo Cifuentes¹, Jaime Simpson¹, Hermann Godoy¹

RESUMEN

Para diferentes electrolitos base ácido sulfúrico y cobre en disolución, se han estudiado las propiedades de conductividad eléctrica en soluciones concentradas, de estos estudios se han derivado expresiones (modelos matemáticos) que permiten relacionar de forma teórica el comportamiento de la conductividad con respecto a otras propiedades de la solución, como puede ser la concentración, difusividad y su dependencia de la temperatura o de otras propiedades del sistema.

Palabras clave: Electrolito, cobre, conductividad, modelo matemático.

ABSTRACT

For different sulfuric acid and copper base electrolyte, have studied the properties of electrical conductivity in concentrated solutions of these studies have derived expressions (mathematical models) that can theoretically relate the behaviour of conductivity with respect to other properties of the solution, such as concentration, diffusivity and its dependence on temperature and other properties of the system

Keywords: Electrolyte, copper, conductivity, mathematical model.

¹ Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Santiago de Chile, Santiago, Chile. E-mail: gerardo.cifuentes@usach.cl

I. INTRODUCCIÓN

En los fenómenos electrolíticos, los conductores de la electricidad son los iones. Una solución acuosa de cloruro de sodio, por ejemplo, contiene iones de sodio, Na⁺ e iones cloruro, Cl⁻, los cuales están presentes en la solución, ya sea que esta conduzca corriente o no, y se mueven bajo la influencia de las fuerzas eléctricas. Así, estas soluciones que contienen iones y conducen la electricidad se conocen en general como electrolitos. Otras sustancias, como el azúcar y el alcohol, no se disocian en iones y, por tanto, sus soluciones acuosas son incapaces de conducir corriente eléctrica. Estas sustancias se conocen genéricamente como no-conductoras o no-electrolíticas. Las soluciones, al igual que los conductores metálicos, obedecen la ley de Ohm (ecuación (1)), por lo cual se puede considerar a la solución como un conductor electrónico:

$$E = I \cdot R \quad (1)$$

Donde:

I: es la intensidad de corriente, se expresa en Amperes (A).

E: es la fuerza electro motriz aplicada (FEM), expresada en Volts (V).

R: es la resistencia del conductor, expresada en ohms (Ω).

La resistencia de cualquier conductor varía directamente con su longitud, "l", e inversamente con el área de su sección transversal, "a":

$$R = \rho \cdot \left(\frac{l}{a} \right) [\Omega] \quad (2)$$

Donde:

ρ : Resistividad específica (ohm·cm) de la solución,

a: Área a través de la cual se produce el flujo eléctrico (en cm²)

l: es la distancia entre dos planos considerados (cm).

Por otro lado:

$$G = k \cdot \left(\frac{a}{l} \right) [\Omega^{-1}] \quad (3)$$

Donde: [Ω^{-1}]

G: Conductancia ; (G=1/R)

k: Conductividad específica (conductividad de la solución), $k = 1 / \rho$

La conductividad específica^[1] por definición, es el "valor recíproco de la resistencia (1/R; conductancia) de un cubo de disolución electrolítica de 1cm

de longitud y 1 cm² de área. Esta relación se ve en la siguiente ecuación (4):

$$k = \frac{1}{R \cdot a} \quad (4)$$

Donde;

k: conductividad específica [$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]

R: resistencia [Ω]

l: longitud [cm]

a: área [cm²]

En el caso de los conductores metálicos, se define la conductividad específica, y se completa la descripción microscópica del conductor. En el caso de los conductores electrolíticos, se necesita también una caracterización ulterior, ya que no solamente puede variar la concentración de los agentes que transportan las cargas, sino que también la carga por cada uno de ellos, lo que conlleva a necesitar la especiación del sistema a estudiar [2].

Los electrolitos utilizados en la industria del cobre presentan una gran complejidad a la hora de determinar su conductividad, no por el hecho de la medición misma, la cual es simple de realizar, sino por el significado de ella, es decir: cual es el efecto de la concentración de las especies principales y a qué forma estas se encuentran en solución, cual es el efecto de la temperatura, etc., preguntas que en este trabajo se tratará de responder con el fin de tener un instrumento de análisis válido a la hora de interpretar estos fenómenos [1, 4].

II. METODOLOGÍA

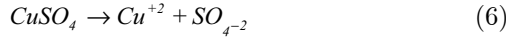
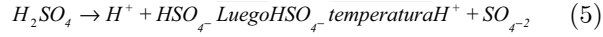
La determinación experimental de la especiación en sistemas hidrometalúrgicos presenta dificultades considerables, por ejemplo la falta de técnicas analíticas para una determinación in situ de algunos iones y complejos metálicos y el costo muy elevado de equipos modernos de laboratorio. Por lo tanto, se debe utilizar una combinación de mediciones experimentales y un modelo termodinámico no ideal, para establecer la especiación de la solución en condiciones reales [3].

En este estudio se utiliza un modelo aplicado en MATLAB, las especies a determinar son H⁺, SO₄²⁻, Cu²⁺, HSO₄⁻ y CuSO₄(aq) para distintas concentraciones de CuSO₄ (30-40-50 g/l) y H₂SO₄ (0-50-100-200 g/l); y a distintas temperaturas (30-65 °C).

El modelo de especiación trabaja en un sistema iónico multicomponente que puede ser determinado por la aplicación de un modelo termodinámico, el cual consiste en un set de especies definidas, componentes

y reacciones; más un set de relaciones de equilibrio y ecuaciones de balance de masa para cada componente definido. El principio trata de un sistema de ecuaciones algebraicas no-lineales el cual es resuelto por el método multi-dimensional de Newton-Raphson.

El modelo se basa en la disociación del CuSO_4 y H_2SO_4 donde se tiene que:



Donde el SO_4^{2-} generado en esta disociación afecta el equilibrio del electrolito débil HSO_4^- fomentando la reversibilidad[4].

Ahora evaluando el balance aplicado y encontrando las ecuaciones se obtiene el sistema de ecuaciones algebraicas no-lineales de especiación.

$$[\text{H}^+]^T = [\text{H}_2\text{SO}_4] + [\text{H}^+] + [\text{HSO}_4^-] = [X_1] + [X_2] + [X_3] \quad (7)$$

$$[\text{SO}_4^{2-}]^T = [\text{H}_2\text{SO}_4] + [\text{HSO}_4^-] + [\text{CuSO}_4] + [\text{SO}_4^{2-}] = [X_1] + [X_3] + [X_4] + [X_5] \quad (8)$$

$$[\text{Cu}^{+2}]^T = [\text{CuSO}_4] + [\text{Cu}^{+2}] = [X_4] + [X_6] \quad (9)$$

$$k_{eq1} = \frac{[\text{H}^+] + [\text{HSO}_4^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_4]} \Rightarrow \text{Log}[k_{eq1}] = \text{Log}[X_2] + \text{Log}[X_3] - \text{Log}[X_1] \quad (10)$$

$$k_{eq2} = \frac{[\text{H}^+] + [\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} \Rightarrow \text{Log}[k_{eq2}] = \text{Log}[X_2] + \text{Log}[X_5] - \text{Log}[X_3] \quad (11)$$

$$k_{eq3} = \frac{[\text{Cu}^{+2}] + [\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{CuSO}_4]} \Rightarrow \text{Log}[k_{eq3}] = \text{Log}[X_6] + \text{Log}[X_5] - \text{Log}[X_4] \quad (12)$$

$$a_i = \gamma_i \cdot C_i \quad (13)$$

Donde la actividad iónica (a_i) del componente “i” esta dada por:

Cuya ecuación está derivada de la teoría de Debye-Hückel, el modelo aplicado incorpora el valor del coeficiente de actividad, γ_i , y la concentración de la especie, C_i , en cuestión.

Este sistema de 6 ecuaciones (ecuaciones 7-8-9-10-11-12) y 6 incógnitas, es resuelto por el método Newton Raphson. Con los resultados de la especiación iónica, es posible alimentar con estos valores al modelo de conductividad que lo requiera.

Se estudiaron tres modelos de conductividad, de los cuales dos se basaron en la herramienta de Excel “Estimación.Lineal”, la cual calcula las estadísticas de una línea utilizando el método de “mínimos de

cuadrados” para calcular la línea recta que mejor se ajuste a los datos y devuelve una matriz que describe la línea. Y el tercer modelo se basa en la estimación teórica de la conductividad, la cual se puede estimar bajo la Ecuación de Nernst-Einstein.

La clasificación de modelos es la siguiente:

Modelo 1 (Mod1)

Se basa en las concentraciones de CuSO_4 (30-50 g/l) y H_2SO_4 (0-200 g/l). Debido a que este modelo devuelve una matriz de valores, debe ser introducida como una fórmula de matrices.

La ecuación para la línea es:

$$y = m_1 \cdot X_1 + m_2 \cdot X_2 + \dots + b \quad (14)$$

Y para este caso Mod1 toma la forma:

$$k = m_1 \cdot C_{\text{Cu}} + m_2 \cdot C_{\text{H}_2\text{SO}_4} + m_3 \cdot T + b \quad (15)$$

Los valores m_i son coeficientes que corresponden a cada valor X (concentración de las especies, C_i ; y la temperatura T) y b es un valor constante. Se observa que Y, X y m pueden ser vectores.

Modelo 2 (Mod2)

Se basa en la estimación teórica de la conductividad, la cual se estima en base a la Ecuación de Nernst-Einstein:

$$k = \frac{F^2}{R \cdot T} \sum_i c_i \cdot z_i^2 \cdot D_i \quad (16)$$

Pero como la ecuación anterior (16) es válida para soluciones diluidas, claramente se presentará una diferencia entre la conductividad medida experimentalmente y la calculada teóricamente. Para fines prácticos se utilizará la siguiente nomenclatura:

$$k_{DIL} = \frac{F^2}{R \cdot T} \sum_i c_i \cdot z_i^2 \cdot D_i \quad (17)$$

La concentración, C_i , corresponde a la de cada ión presente en la solución, ésta se halla realizando la especiación del sistema. El valor de la carga del ión, z_i , depende de cada ion en particular.

La difusividad D_i utilizada en la ecuación (17) se calcula a partir de la relación (18) de Stokes-Einstein válida a 25 °C y a dilución infinita

$$D_i = \frac{K \cdot T}{6\pi r \cdot \eta} \quad (18)$$

K: Constante de Boltzmann $1,38066 \times 10^{-23}$ [J/K]

T: Temperatura de la disolución [K]

h: Viscosidad de la disolución [kg/m·s]

r: Radio del ión [m]

La viscosidad de la disolución, se calcula haciendo uso de ecuaciones empíricas encontradas para el caso particular de la solución ácida de Cu, a partir de datos hallados en laboratorio en función de la temperatura y concentraciones de cobre y ácido (C_{Cu_TOT} y C_{H₂SO₄_TOT}) en la solución (datos de mediciones experimentales de viscosidad para todas las concentraciones de las soluciones estudiadas y a temperaturas entre 25 y 50 °C; el modelo encontrado es el que presenta la ecuación (19) siguiente:

$$\eta_{MODELO} = (a_0 + a_1 \cdot C_{Cu_{TOT}}^{TOT} [g/L] + a_2 \cdot C_{H_2SO_4}^{TOT} [g/L]) \cdot \exp\left(-\frac{a_3}{T[K]}\right) \cdot 0,0001 \quad (19)$$

Las constantes a_i obtenidas son mostradas en la Tabla N.º 1.

Tabla N.º 1. Constantes para modelo de viscosidad de soluciones ácidas de Cu-H₂SO₄

Parámetro	Valor
a ₀	0,01915
a ₁	0,00016
a ₂	0,00004
a ₃	-1813,01964

El modelo matemático buscado (Mod2) como bien se menciona esta basado en la ecuación (20), y debe modificarse de tal manera que se ajuste a las conductividades medidas de las soluciones ácidas concentradas, objeto de este estudio. En primera instancia y en forma general, el modelo debe tener el siguiente formato dado por la expresión (20):

$$k_{conc} = \frac{F^2}{R \cdot T} \sum_i c_i \cdot z_i^2 \cdot D_i + a_j \sum_j f(L, C_{H_2SO_4}, C_{M_{TOT}}, C_{M^{+2}}, C_{H^+}, T) \quad (20)$$

Donde:

k_{CONC}: Conductividad específica para soluciones concentradas calculada según el modelo [Ω⁻¹·cm⁻¹]

F: Constante de Faraday 9,64867·10⁴, [C·mol⁻¹]

R: Constante Universal de los gases 8,31434, [J·mol⁻¹·K⁻¹]

T: Temperatura, [K]

D_i: Coeficiente de difusión de la especie i, [m²·s⁻¹]

c_i: Concentración de la especie i, [mol·m⁻³]

z_i: Carga de la especie i

a_j: Constante multiplicatoria

i: Fuerza iónica, [M]j

C_{H₂SO₄}: Concentración total de ácido, [g/l]

C_{M_TOT}: Concentración total de metal, [g/l]

C_{H⁺}: Concentración del protón en la especiación, [M]

C_{M⁺²}: Concentración de metal iónico en la especiación [M]

El primer gran término de la derecha es el que corresponde a una derivación de la Ecuación de Nernst-Einstein y desde ahora se denotará como kDIL (porque se aplica para soluciones diluidas) y el segundo término corresponde a la modificación planteada, que debe estar en función de parámetros importantes que no están presentes en el primer término (como la fuerza iónica) o bien pueden ser incluidos parámetros fundamentales ya contemplados. Para hallar el modelo se utilizó la herramienta Solver de Excel.

El modelo Mod2 se adecuó para la medición de iones Cu²⁺, cuyo modelo^[5] fue planteado para medir la conductividad de iones Ni⁺ y Zn⁺ [5].

Modelo 3 (Mod3)

Y en el caso del modelo 3 (Mod3) se utiliza el criterio de Mod1 pero con la diferencia que es en base a los valores de la especiación, según la concentración de CuSO₄ y H₂SO₄, respectivamente. La ecuación (15) presenta el modelo propuesto para esta variante:

$$K = m_1 \cdot [H^+] + m_2 \cdot [HSO_4^-] + m_3 \cdot [CuSO_4] + m_4 \cdot [SO_4^{2-}] + m_5 \cdot [Cu^{+2}] + b. \quad (15)$$

En los modelos descritos hay que destacar que los modelos Mod1 y Mod3 se utilizaron cuatro criterios de interpretación de datos, y en Mod2 solo uno.

III. RESULTADOS

En la tabla 2, se presentan los valores de concentración experimental obtenidos por análisis químico y el valor nominal obtenido de acuerdo a la preparación de las soluciones. Las diferencias observadas podrían deberse errores accidentales o sistemáticos en las mediciones de masa y volumen de reactivos, o bien las concentraciones o el grado de pureza de los reactivos no es exactamente la que indica el envase por posibles contaminaciones o degradación del reactivo.

La figura 1 presenta las mediciones experimentales obtenidas para las diferentes condiciones experimentales del estudio.

IV. CONCLUSIONES

Los valores de conductividad experimental son los esperados según la teoría expuesta, cuyos resultados también se aplican para las conductividades de los

modelos aplicados; donde los modelos aplicados presentan el mayor ajuste de la conductividad experimental con respecto al criterio C1.

La temperatura juega un rol primordial a la hora de querer utilizar un criterio de trabajo en la utilización de los modelos. Donde los criterios C1, C2 y C4 validan la condición en que el aumento de temperatura aumenta la conductividad del electrolito, pero el criterio C3 valida la condición en que el aumento de temperatura disminuye la conductividad del electrolito.

Los modelos que mejor se ajustaron a la conductividad experimental fueron Mod2 y Mod3, en base al criterio C1; por otro lado, bajo los criterios C3 y C4, el modelo Mod3 es quien mejor se ajusta a los valores experimentales.

Si bien, Mod2 fue diseñado para emular la conductividad de iones de Ni y Zn, este modelo se adaptó a la emulación de la conductividad de iones de Cu.

De los modelos destacados Mod2 y Mod3, el modelo Mod3 destaca sobre Mod2 por la simplicidad de uso. A diferencia de Mod3, Mod2 necesita de variables complejas como son la viscosidad, especiación,

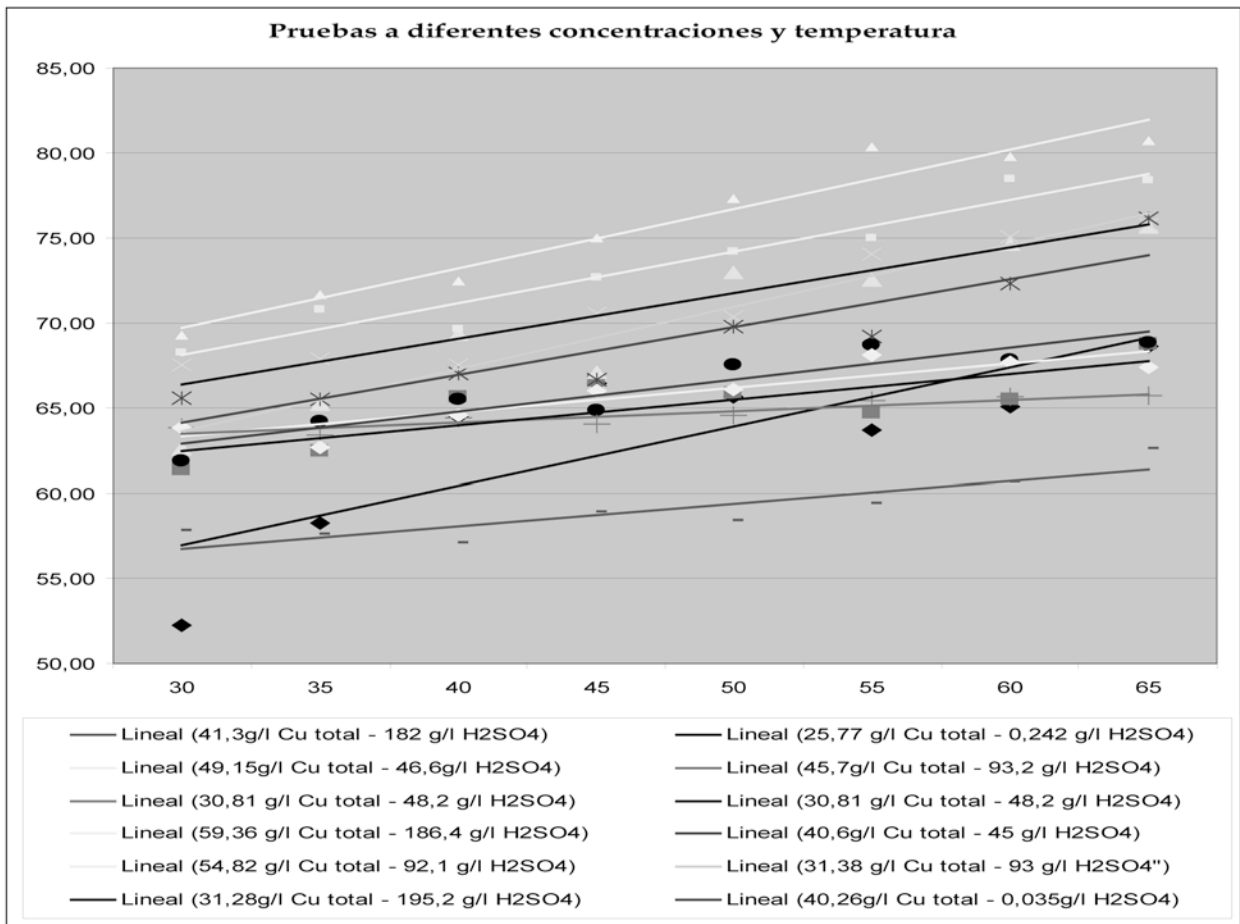
Tabla 2.- Valores nominales y experimentales de concentraciones.

Cu Total, g/l		H2SO4, g/l	
Nominal	Experimental	Nominal	Experimental
30	25,77	0	0,242
30	30,81	50	48,20
30	31,38	100	93,0
30	31,28	200	195,2
40	40,26	0	0,04
40	40,6	50	45,00
40	45,7	100	93,20
40	41,3	200	182,00
50	51,04	0	0,219
50	49,15	50	46,6
50	54,82	100	92,1
50	59,36	200	186,4

difusividad, fuerza iónica, temperatura, conductividad diluida, conductividad concentrada, lo cual dificultaría su uso a modo industrial. En cambio Mod3, destaca por la simplicidad de manejo, y esto por que no necesita de mayor información salvo la especiación y temperatura. En ambos modelo, en los resultados obtenidos no se aprecia mayor diferencia en la correlación lineal y error relativo.

Para el caso de Mod2, se verificó la ineficacia del efecto del término concentración diluida k_{DII} en el uso de electrolitos concentrados.

Figura 1.- Curvas comparación entre conductividad y temperatura a diferentes concentraciones de cobre Total y ácido sulfúrico.



V. REFERENCIAS

- [1] Bockris J.O'M. and Reddy AKN. Modern Electrochemistry, Volume I.
- [2] Lyman W.J. Transport and transformation processes. En: Rand GM (ed) Fundamentals of Aquatic Toxicology. Taylor and Francis. Washington. p. 449-442. 1995
- [3] Domic Mihovilovic: Hidrometalurgia, fundamentos, procesos y aplicaciones. p. 615-629
- [4] Casas JM, Crisóstomo G, Cifuentes L. Aqueous speciation of the Fe(II)-Fe(II)-H₂SO₄-H₂O system at 25 and 50 °C, Hydrometallurgy. P. 254-264. 2005
- [5] Aleida García Alcócer: Estudio experimental y teórico de la conductividad eléctrica de soluciones ácidas de Ni y Zn.