

UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y DE MATERIALES
VALPARAÍSO – CHILE



**MODELAMIENTO TERMOQUÍMICO Y DE LA ESPECIACIÓN IÓNICA DEL
SISTEMA ELECTROLÍTICO $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ EN EL RANGO DE
TEMPERATURA 0 – 100 °C**

TESIS PRESENTADA POR
ALDO NICOLÁS FUENTES FREDES
COMO REQUISITO PARCIAL PARA OPTAR AL GRADO ACADÉMICO DE
MAGÍSTER EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA METALÚRGICA

PROFESOR GUÍA
DR. ING. JESÚS M. CASAS DE PRADA

DICIEMBRE 2022



RESUMEN EJECUTIVO

En este trabajo se han desarrollado modelos que permiten estimar conjuntamente la especiación iónica y propiedades, tales como: actividad del agua, solubilidades, densidad y conductividad iónica en el sistema electrolítico $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ en el rango de temperatura 0 – 100 °C, el cual forma la base de los procesos hidrometalúrgicos de producción de cátodos de cobre vía electro-obtención y de sulfato de cobre pentahidratado.

Para ello, se efectuó una parametrización de los modelos matemáticos requeridos, tales como: el modelo de interacción iónica de Pitzer, la EOS HKFmoRR y la ecuación Casteel-Amis, mediante el uso del programa computacional PHREEQC en acople el software de optimización PEST. Esto permitió obtener desviaciones estándar de un 0,3%, 1,2%, 0,3% y 14,6% en actividad del agua, solubilidades de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, densidades y conductividades iónicas, respectivamente, en el sistema ternario estudiado.

Los resultados de la especiación iónica calculada en el sistema ternario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ mostraron que las especies principales son: Cu^{2+} , SO_4^{2-} , CuSO_4^0 , H^+ y HSO_4^- . La estabilidad del ion sulfato (sulfato libre) disminuye a medida que aumenta la concentración total de ácido sulfúrico, por efecto de la asociación iónica de complejos como: HSO_4^- , CuSO_4^0 y H_2SO_4^0 .

Este trabajo aporta con nuevos valores de los parámetros de interacción de Pitzer en función de la temperatura, principalmente los relacionados a los complejos neutros H_2SO_4^0 y CuSO_4^0 (λ_{ni} y ζ_{nij}).

Los modelos desarrollados contribuirían a la mejora de los sistemas de control automático y al monitoreo de soluciones de electrolitos mediante su aplicación en sensores-virtuales o soft-sensors.



ABSTRACT

In this work, models have been developed that allow to jointly estimate ionic speciation and properties, such as: water activity, solubilities, density and ionic conductivity in the electrolytic system $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ in the temperature range 0 – 100 °C, which forms the basis of the hydrometallurgical processes of production of copper cathodes via electrowinning and copper sulfate pentahydrate.

To do this, a parameterization of the required mathematical models, such as: the Pitzer ion interaction model, the EOS HKFmoRR and the Casteel-Amis equation, was carried out by using the PHREEQC computer program in coupling the PEST optimization software. This allowed to obtain standard deviations of 0.3%, 1.2%, 0.3% and 14.6% in water activity, solubilities of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, densities and ionic conductivities, respectively, in the ternary system studied.

The results of ionic speciation calculated in the ternary system $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ showed that the main species are: Cu^{2+} , SO_4^{2-} , CuSO_4^0 , H^+ y HSO_4^- . The stability of the sulfate ion (free sulfate) decreases as the total concentration of sulfuric acid increases, due to the effect of the ionic association of complexes such as: HSO_4^- , CuSO_4^0 y H_2SO_4^0 .

This work contributes with new values of the parameters of interaction of Pitzer as a function of temperature, mainly those related to the neutral complexes H_2SO_4^0 and CuSO_4^0 (λ_{ni} and ζ_{nij}).

The models developed would contribute to the improvement of automatic control systems and the monitoring of electrolyte solutions through their application in soft-sensors.



Modelamiento Termoquímico y de la Especiación Iónica del Sistema
Electrolítico $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ en el Rango de Temperatura $0 - 100\text{ }^\circ\text{C}$

AGRADECIMIENTOS



ÍNDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	16
1.1. Introducción.....	16
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES	20
2.1. Marco Teórico	20
2.1.1. Termodinámica de Electrólitos.....	20
2.1.1.1 Modelos de Coeficiente de Actividad.....	25
2.1.2. Densidad en Soluciones de Electrólitos.....	31
2.1.2.1 EOS HKFmoRR.....	31
2.1.3. Conductividad Iónica.....	33
2.1.3.1 Ecuación Casteel-Amis.....	35
2.1.4. Programas Computacionales.....	36
2.1.4.1 PHREEQC.....	36
2.1.4.2 PEST	41
2.1.4.3 OLI Studio.....	43
2.2. Estado del Arte.....	44
2.2.1. Revisión Bibliográfica de Datos Termodinámicos y Propiedades Medidas	46
2.2.1.1 Sistema $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	46
2.2.1.2 Sistema $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	51
2.2.1.3 Sistema $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	57
2.2.1.4 Sistema Electrólitos de la Industria del Cobre	63
2.3. Discusión	63
2.4. Hipótesis	66



2.5. Objetivos	67
2.5.1. Objetivo General	67
2.5.2. Objetivos Específicos.....	67
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA.....	68
3.1. Trabajo de Simulación	68
3.1.1. Parametrización del Modelo de Interacción Iónica de Pitzer	69
3.1.1.1 Recopilación Desde Literatura.....	70
3.1.1.2 Calibración del Modelo	71
3.1.1.3 Validación del Modelo.....	75
3.1.2. Parametrización de la EOS HKFmoRR (Densidad)	75
3.1.2.1 Recopilación Desde Literatura.....	76
3.1.2.2 Calibración del Modelo	76
3.1.2.3 Validación del Modelo.....	77
3.1.3. Parametrización de la Ecuación Casteel-Amis	77
3.1.3.1 Recopilación Desde Literatura.....	78
3.1.3.2 Calibración del Modelo	78
3.1.3.3 Validación del Modelo.....	79
3.2. Trabajo Experimental	80
3.2.1. Equipos y Materiales.....	80
3.2.2. Procedimientos Experimentales.....	81
3.2.2.1 Análisis Químico en Muestras de Solución.....	81
3.2.2.2 Medición de Densidad	81
3.2.2.3 Medición de Conductividad Iónica	83
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	89



4.1. Modelo de Interacción Iónica de Pitzer	89
4.1.1. Calibración Sistema $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	89
4.1.2. Calibración Sistema $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	96
4.1.3. Calibración Sistema $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	101
4.1.4. Validación Sistema $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	106
4.2. EOS HKFmoRR (Densidad)	112
4.2.1. Calibraciones	112
4.2.2. Validación	117
4.3. Ecuación Casteel-Amis (Conductividad Iónica)	124
4.3.1. Calibraciones	124
4.3.2. Validación	127
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES	132
CAPÍTULO 6. RECOMENDACIONES	134
CAPÍTULO 7. ANEXOS	156
7.1. Ecuaciones del Modelo de Interacción Iónica de Pitzer	156
7.2. Ejemplos de archivos relacionados con el software PHREEQC Versión 3	162
7.3. Ejemplos de archivos relacionados a las optimizaciones con el software PEST	164



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1. Método de operación del software PHREEQC Versión 3.....	68
Figura 3.2. Principio del método de optimización de PEST en acople con PHREEQC.....	72
Figura 3.3. Densímetro digital usado para las mediciones. (1) Pantalla táctil; (2) Jeringa; (3) Adaptador Luer 1/4"; (4) Manguera de la bomba de aire.	82
Figura 3.4. Celda inductiva de conductividad iónica usada para las mediciones (izquierda); Perrillas para la calibración de la celda (derecha).....	85
Figura 3.5. Montaje del sistema de medición de conductividad iónica. (1) baño termostático; (2) Celda inductiva de conductividad iónica; (3) Termocupla digital; (4) Vaso enchaquetado; (5) Soporte universal.....	86
Figura 3.6. Conductímetro de placas paralelas usado para las mediciones en muestras de solución	88
Figura 4.1. Actividad del agua experimental y calculada en el sistema binario $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ en el rango de temperatura de 0 – 100 °C y concentración 0 – 6 molal. Datos experimentales: ° 0 °C [84, 86, 87]; □ 25 °C [88, 84, 86]; △ 50 °C [88, 84, 86, 87]; × 100 °C [83, 87]. (—) Modelo de Pitzer (este trabajo).	91
Figura 4.2. Distribución de especies de sulfato en el sistema binario $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ en función de la concentración total de H_2SO_4 . (—) SO_4^{2-} ; (– –) HSO_4^- ; (– · –) H_2SO_4^0 . 25 °C (Negro); 50 °C (Rojo).....	94
Figura 4.3. Distribución de especies de sulfato en el sistema binario $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ en función del pH (0 – 6 molal de H_2SO_4). (—) SO_4^{2-} ; (– –) HSO_4^- ; (– · –) H_2SO_4^0 . 25 °C (Negro); 50 °C (Rojo).	94
Figura 4.4. pH en función de la concentración total de H_2SO_4 (0 – 6 molal) y de la temperatura en el sistema binario $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	95
Figura 4.5. Actividad del agua experimental y calculada en el sistema binario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ en el rango de temperatura de 25 – 100 °C. Datos experimentales: ° 25 °C [114, 32]; △ 60 °C [117]; × 100 °C [116]. (—) Modelo de Pitzer (este trabajo).	98



Figura 4.6. Solubilidad de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (símbolos) y calculada en el sistema binario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ en el rango de temperatura de $0 - 95^\circ\text{C}$. Datos experimentales: + Patrick y Aubert [119]; □ Cohen <i>et al.</i> [122]; △ Ishikawa [127]; × Föttmann [130]; * Crockford y Webster [132]; ° Miles y Menzies [134]. (—) Modelo de Pitzer (este trabajo).	98
Figura 4.7. Grado de disociación de CuSO_4^0 en función de la concentración total de CuSO_4 (Incrementos de 10°C desde 0 a 100°C).	100
Figura 4.8. Solubilidad de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ experimental y calculada en el sistema ternario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ en el rango de temperatura de $0 - 80^\circ\text{C}$ y concentración de H_2SO_4 entre $0 - 3$ molal. Datos experimentales: ◇ 0°C [150, 154]; △ 20°C [151, 152, 154]; ° 25°C [153, 154, 155]; □ 50°C [151, 154]; × 80°C [151]. (—) Modelo de Pitzer (este trabajo).	103
Figura 4.9. Distribución de especies en el sistema ternario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ en función de la concentración total de ácido sulfúrico con $m(\text{CuSO}_4) = 0,8$ molal. 25°C (izquierda), 50°C (derecha).	106
Figura 4.10. Diagrama de líneas de iso-actividad del agua en el sistema ternario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ a 25°C . ° Datos experimentales desde Majima y Awakura [149]; (—) Modelo de Pitzer (este trabajo).	107
Figura 4.11. Efecto de la concentración CuSO_4 en la actividad del agua del sistema ternario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ a 25°C . Datos experimentales desde Majima y Awakura [149]: ° $0,1$ m H_2SO_4 ; □ $0,2$ m H_2SO_4 ; △ $0,5$ m H_2SO_4 ; × 1 m H_2SO_4 . (—) Modelo de Pitzer (este trabajo).	107
Figura 4.12. Densidad experimental y calculada en el sistema binario $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ en el rango de temperatura de $0 - 100^\circ\text{C}$ y concentración $0 - 6$ molal. Datos experimentales: △ 0°C [89, 91, 94]; ° 25°C [89, 91, 92, 93, 94, 96]; × 50°C [89, 90, 91, 94]; □ 100°C [94]. (—) EOS HKFmoRR (este trabajo).	113
Figura 4.13. Densidad experimental y calculada en el sistema binario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ en el rango de temperatura de $25 - 100^\circ\text{C}$ y concentración $0 - 4$	



molal. Datos experimentales: $^\circ$ 25°C [135, 137, 94, 138, 139, 140, 105, 141]; $\times$ 50°C ; $\square$ 75°C [94]; Δ 100°C [94]. (—) EOS HKFmoRR (este trabajo). 114

Figura 4.14. Comparación entre densidad experimental y calculada en el sistema ternario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ en el rango de temperatura de $20 - 70^\circ\text{C}$ y concentraciones $0 - 1,2$ molal de Cu y $0 - 3$ molal de H_2SO_4 . Datos experimentales: Δ 20°C [156, 158]; $^\circ$ 25°C [157, 159]; $\times$ 50°C [156, 158, 159]; $\square$ 70°C [156]. Datos calculados según EOS HKFmoRR (este trabajo)..... 114

Figura 4.15. Volúmenes molares a dilución infinita de Cu^{2+} , SO_4^{2-} , HSO_4^- , CuSO_4^0 y H_2SO_4^0 en función de la temperatura calculados mediante la EOS HKFmoRR parametrizada en este trabajo, tomando como referencia $V_{m,\text{H}^+}^0 = 0$ 117

Figura 4.16. Densidad experimental y calculada en el sistema ternario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ en el rango de temperatura de $15 - 60^\circ\text{C}$. Datos medidos en el presente trabajo: $^\circ$ M_1 ; $\times$ M_2 ; $\square$ M_3 ; Δ M_4 . (—) EOS HKFmoRR (este trabajo)..... 119

Figura 4.17. Volúmenes molares a 25°C de Cu^{2+} , CuSO_4^0 , SO_4^{2-} , HSO_4^- y H_2SO_4^0 en función de la fuerza iónica calculados mediante la EOS HKFmoRR parametrizada en este trabajo, tomando como referencia $V_{m,\text{H}^+}^0 = 0$ 120

Figura 4.18. Solubilidad de cobre total (en g/L) en función de la temperatura en agua pura y en solución con 170 g/L de H_2SO_4 y 50 g/L de Cu . $\circ$ Miles y Menzies [134] + Densidad Este Trabajo; $\times$ Milligan y Moyer [154]; (—) Este trabajo; (— —) Modelo “MSE” OLI Studio 11.0. En agua pura (Negro); En 170 g/L de H_2SO_4 y 50 g/L de Cu (Rojo). 122

Figura 4.19. Solubilidad de cobre total (en molal) en función de la temperatura en agua pura y en solución con 170 g/L de H_2SO_4 y 50 g/L de Cu . $\circ$ Miles y Menzies [134]; $\times$ Milligan y Moyer [154]; (—) Este trabajo; (— —) Modelo “MSE” OLI Studio 11.0. En agua pura (Negro); En 170 g/L de H_2SO_4 y 50 g/L de Cu (Rojo). 123

Figura 4.20. Conductividad iónica experimental y calculada en el sistema binario $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ en el rango de temperatura de $4,4 - 98,9^\circ\text{C}$ y concentración $0 - 6$ molal. Datos experimentales: Δ $4,4^\circ\text{C}$ [97]; $^\circ$ 25°C [98, 99, 100]; $\times$ 50°C [98]; $\square$ $98,9^\circ\text{C}$ [97]. (—) Ecuación Casteel-Amis (este trabajo). 125



- Figura 4.21.** Conductividad iónica experimental y calculada en el sistema binario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ en el rango de temperatura de $5 - 65^\circ\text{C}$ y concentración $0 - 3$ molal. Datos experimentales: Δ 5°C [67]; $^\circ$ 25°C [136, 105, 100]; $\times$ 50°C [136]; $\square$ 65°C [105]. (—) Ecuación Casteel-Amis (este trabajo). 126
- Figura 4.22.** Comparación entre conductividad iónica experimental y calculada en el sistema ternario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ en el rango de temperatura de $20 - 70^\circ\text{C}$ y concentraciones $0 - 0,9$ molal de Cu y $0 - 3$ molal de H_2SO_4 . Datos experimentales: $^\circ$ 20°C [156]; Δ 30°C [156, 158]; $\times$ 50°C [156, 159]; $\square$ 70°C [156]. Datos calculados según Ecuación Casteel-Amis y regla de las mezclas (este trabajo). 127
- Figura 4.23.** Conductividad iónica experimental y calculada en el sistema ternario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ en el rango de temperatura de $0 - 70^\circ\text{C}$. Datos medidos en el presente trabajo: $^\circ$ M_1 ; $\times$ M_2 ; $\square$ M_3 ; Δ M_4 . (—) Datos calculados según Ecuación Casteel-Amis y regla de las mezclas (este trabajo). 129



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Concentración típica de cobre y ácido sulfúrico en las soluciones de los procesos de producción de cátodos de cobre vía electro-obtención y sulfato de cobre pentahidratado [3]	16
Tabla 2.1. Tipos de interacciones presentes en sistemas electrolíticos [38].....	25
Tabla 2.2. Ejemplo bloque de datos "SOLUTION_MASTER_SPECIES".....	37
Tabla 2.3. Ejemplo bloque de datos "SOLUTION_SPECIES".	38
Tabla 2.4. Ejemplo bloque de datos "PHASES".....	39
Tabla 2.5. Ejemplo bloque de datos "PITZER".	39
Tabla 2.6. Revisión bibliográfica de propiedades medidas en el sistema binario $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ en el rango de temperatura $0 - 100^\circ\text{C}$	48
Tabla 2.7. Parámetros de interacción de Pitzer ya publicados para el sistema binario $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ en función de la temperatura.....	50
Tabla 2.8. Revisión bibliográfica de propiedades medidas en el sistema binario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ en el rango de temperatura $0 - 100^\circ\text{C}$	54
Tabla 2.9. Parámetros de interacción de Pitzer ya publicados para el sistema binario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ en función de la temperatura	57
Tabla 2.10. Revisión bibliográfica de propiedades medidas en el sistema ternario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ en el rango de temperatura $0 - 100^\circ\text{C}$	59
Tabla 2.11. Parámetros de interacción de Pitzer ya publicados para el sistema ternario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ en función de la temperatura.....	61
Tabla 2.12. Rangos de concentración típica de cobre y ácido sulfúrico en soluciones de los procesos hidrometalúrgicos del cobre (concentraciones a 20°C)	63
Tabla 2.13. Rangos de valores de propiedades medidas en soluciones de $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	63
Tabla 3.1. Rangos de concentración y de temperatura considerados en cada uno de los sistemas estudiados.	70



Tabla 3.2. Funciones objetivo consideradas en la optimización del modelo de Pitzer.....	71
Tabla 3.3. Concentraciones de solutos en electrolitos sintéticos preparados para el sistema ternario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, valores nominales a 20 °C.	75
Tabla 3.4. Métodos de análisis empleados por el Departamento de Química de la Universidad Técnica Federico Santa María	81
Tabla 3.5. Soluciones estándar de KCl para calibrar celdas de conductividad iónica.....	84
Tabla 3.6. Soluciones estándar de ácido sulfúrico para calibrar celdas de conductividad iónica.....	85
Tabla 4.1. Coeficientes para la dependencia de temperatura de las constantes de equilibrio consideradas en el sistema binario $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (según ec. (2.14))	90
Tabla 4.2. Desviación estándar de ajuste del modelo de Pitzer en el sistema binario $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (según ec. (3.3)).....	91
Tabla 4.3. Coeficientes de la ec. (7.25) para la dependencia de temperatura de los parámetros de interacción de Pitzer en el sistema binario $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	92
Tabla 4.4. Coeficientes para la dependencia de temperatura de las constantes de equilibrio consideradas en el sistema binario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (según ec. (2.14))	97
Tabla 4.5. Desviación estándar de ajuste del modelo de Pitzer en el sistema binario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (según ec. (3.3)).....	97
Tabla 4.6. Coeficientes de la ec. (7.25) para la dependencia de temperatura de los parámetros de interacción de Pitzer en el sistema binario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	99
Tabla 4.7. Desviación estándar de ajuste del modelo de Pitzer en el sistema ternario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (según ec. (3.3)).....	103
Tabla 4.8. Coeficientes de la ec. (7.25) para la dependencia de temperatura de los parámetros de interacción de Pitzer en el sistema ternario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	104
Tabla 4.9. Concentraciones nominales y reales de solutos en electrolitos sintéticos preparados para el sistema ternario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, valores a 20 °C. ...	108



Tabla 4.10. Molalidades reales de solutos en electrólitos sintéticos preparados para el sistema ternario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	108
Tabla 4.11. Comparación de la distribución de especies en las muestras sintéticas M_1 y M_2 a 25 °C (modelos OLI Studio 11.0 vs Este trabajo)	109
Tabla 4.12. Comparación de la distribución de especies en muestras sintéticas M_3 y M_4 a 50 °C (modelos OLI Studio 11.0 vs Este trabajo)	110
Tabla 4.13. Comparación de $\log_{10}K_{A0}$ a distintas temperaturas de ec. (2.43) y ec. (4.2) (modelos OLI Studio 11.0 vs Este trabajo).....	111
Tabla 4.14. Desviación estándar de ajuste de la EOS HKFmoRR en los sistemas estudiados (según ec. (3.3)).....	115
Tabla 4.15. Parámetros estimados de la EOS HKFmoRR para el sistema ternario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	115
Tabla 4.16. Densidades medidas en muestras de solución del sistema ternario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	118
Tabla 4.17. Contenido de sales totales disueltas (TDS) real en muestras sintéticas del sistema ternario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	119
Tabla 4.18. Comparación de densidades calculadas a 25 °C mediante los modelos de OLI Studio 11.0 y en este trabajo (muestras M_1 y M_2)	121
Tabla 4.19. Comparación de densidades calculadas a 60 °C mediante los modelos de OLI Studio 11.0 y en este trabajo (muestras M_3 y M_4)	121
Tabla 4.20. Concentraciones máscas en g/L y molalidades de cobre y ácido sulfúrico en electrolito rico (en muestra de solución M_3)	121
Tabla 4.21. Desviación estándar de ajuste de la Ecuación Casteel-Amis en los sistemas binarios estudiados (según ec. (3.3))	124
Tabla 4.22. Coeficientes de la ec. (7.25) para la dependencia de temperatura de los parámetros de la Ecuación Casteel-Amis.....	125
Tabla 4.23. Conductividades iónicas medidas en las muestras de solución M_1 y M_2	128



Tabla 4.24. Conductividades iónicas medidas en las muestras de solución M_3 y M_4	128
Tabla 4.25. Desviación estándar de ecuación Casteel-Amis en el sistema ternario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (según ec. (3.3))	130
Tabla 4.26. Comparación de conductividades iónicas calculadas a 25 °C mediante OLI Studio 11.0 y en este trabajo en las muestras M_1 y M_2	130
Tabla 4.27. Comparación de conductividades iónicas calculadas a 60 °C mediante OLI Studio 11.0 y en este trabajo en las muestras M_3 y M_4	130
Tabla 7.1. Ejemplo archivo de entrada de PHREEQC	162
Tabla 7.2. Ejemplo archivo de salida de PHREEQC	162
Tabla 7.3. Ejemplo case.tpl	164
Tabla 7.4. Ejemplo case.pst	165
Tabla 7.5. Ejemplo case.ins	166
Tabla 7.6. Ejemplo case.bat	166
Tabla 7.7. Ejemplo case.REC	167



CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1. Introducción

La minería es la actividad económica más importante en Chile, siendo líder mundial en cuanto a producción mina de cobre, y que en el año 2020 produjo 5,7 millones de toneladas métricas que representaron un 28% de la producción en el mundo [1]. Históricamente la minería del cobre en Chile ha representado una parte considerable del producto interno bruto del país [1], dicha actividad económica se concentra principalmente en la zona norte del país, en la cual se generan distintos productos metalúrgicos de cobre como concentrados, metales y sales [2].

Como producto metálico se puede mencionar al cátodo de cobre electro-obtenido, el cual posee un 99,9% de pureza, y que es destinado como la materia prima que abastece a la industria manufacturera de productos para el consumo de la sociedad, dada a las características del cobre de ser un metal de alta conductividad eléctrica y térmica, resistente a la corrosión, de alta ductilidad y anti-bacterial. Como producto salino se puede mencionar al sulfato de cobre pentahidratado [2], que es utilizado como alguicida en el tratamiento de aguas, para la elaboración de concentrados alimenticios para animales, como fertilizante, entre otras aplicaciones.

Las soluciones de sulfato de cobre/ácido sulfúrico/agua forman la base de los procesos hidrometalúrgicos de producción de cátodos de cobre vía electro-obtención y de sulfato de cobre pentahidratado. La concentración típica de cobre y ácido sulfúrico en dichas soluciones se presenta en la Tabla 1.1 [3].

Tabla 1.1. Concentración típica de cobre y ácido sulfúrico en las soluciones de los procesos de producción de cátodos de cobre vía electro-obtención y sulfato de cobre pentahidratado [3]

Muestra	PLS	Solución de Refino	Electrolito Rico o de Avance	Electrolito Pobre o Spent
Cobre total / $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	2 – 6	0,2 – 0,5	40 – 50	35 – 45
H_2SO_4 total / $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	1 – 2	8 – 15	170 – 180	180 – 200



Los electrólitos en soluciones acuosas se distribuyen en distintas especies, ya sean como iones libres, complejos cargados y neutros. Dicha especiación iónica dependerá de la concentración total de cada soluto, acidez, potencial redox, temperatura y presión. La determinación experimental de la especiación iónica en sistemas hidrometalúrgicos presenta considerables dificultades; por ejemplo, la falta de técnicas analíticas para la determinación in situ de algunos iones y complejos metálicos y el elevado costo de modernos equipos de laboratorio. Por lo tanto, en reemplazo se debe utilizar una combinación de mediciones y un modelo termodinámico no ideal para establecer la especiación iónica de la solución.

Una revisión en literatura [4, 5, 6, 7, 8, 9, 10] indicó una escasez de estudios relacionados al modelamiento de la especiación iónica en el sistema electrolítico $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, gran parte de los cuales [5, 6, 7, 8, 10] han sido realizados considerando enfoques de Debye-Hückel Extendido [11, 12, 13], que son válidos para molalidades bajas, generalmente hasta 1 molal de fuerza iónica; por lo tanto, no son tan aplicables a las soluciones de electrólitos de los procesos hidrometalúrgicos de producción de cátodos de cobre vía electro-obtención y de sulfato de cobre pentahidratado, que pueden llegar a presentar hasta aproximadamente 4 molal de fuerza iónica.

El modelo de interacción iónica de Pitzer [14] se ha usado ampliamente dado a su extenso campo de aplicación, éste puede modelar el exceso de propiedades termodinámicas de soluciones electrolíticas hasta concentraciones muy altas. Las ecuaciones de Pitzer fueron desarrolladas originalmente considerando una disociación completa de los electrólitos, pero con el paso de los años se han realizado varias mejoras y ahora puede describir sistemas acuosos complejos como los multi-electrólitos, incluyendo electrólitos parcialmente disociados, y para concentraciones de hasta varias decenas de moles por kilogramo de agua [15], lo cual permite al modelo determinar también la especiación iónica en soluciones de electrólitos.



Por otro lado, la conductividad iónica y la densidad son dos parámetros de importancia económica en los procesos hidrometalúrgicos de producción de cátodos de cobre vía electro-obtención y de sulfato de cobre pentahidratado, la conductividad por su impacto en el consumo de energía eléctrica y la densidad por su efecto en la transferencia de masa y calor, además dichas propiedades permiten indicar la concentración total de solutos disueltos en solución.

Existen varios desarrollos en el modelado de la densidad en soluciones de electrólitos en base a fuerza iónica [16, 17, 18, 19, 20, 21]. Se puede destacar la Ecuación de Estado (EOS) HKFmoRR [19], el cual puede realizar muy buenas predicciones en sistemas electrolíticos multicomponente y concentrados [22, 23, 24].

También existen varios desarrollos en el modelamiento de la conductividad iónica. Están las ecuaciones semi-empíricas [25, 26, 27] que se utilizan habitualmente en sistemas multicomponente que tienen concentraciones bajas a medias [28]; los modelos teóricos [29, 30] que están destinados principalmente a aplicaciones industriales y se han extendido con éxito a soluciones altamente concentradas; y la ecuación empírica Casteel-Amis [31] que ha sido utilizada ampliamente para describir la dependencia de concentración de la conductividad iónica en sistemas binarios en un extenso rango de concentración.

En el presente trabajo se modeló conjuntamente propiedades termodinámicas y la especiación iónica del sistema ternario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ mediante el modelo de interacción de Pitzer, en el rango de temperatura 0 – 100 °C y hasta 3 molal de ácido sulfúrico. Aunque existe una investigación anterior que estudió este sistema electrolítico en un rango de temperatura mediante el mismo modelo [32], ésta no se enfocó a estimar la especiación iónica. Además, en este trabajo se modeló la densidad y la conductividad iónica de este sistema ternario mediante la EOS HKFmoRR y la ecuación Casteel-Amis, respectivamente.



Este modelamiento termoquímico y de la especiación iónica del sistema electrolítico $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ permitiría, mediante predicción, automatizar el control de operaciones de los procesos hidrometalúrgicos de producción de cátodos de cobre vía electro-obtención y de sulfato de cobre pentahidratado, de esa manera en ese aspecto se podrían mejorar los procesos industriales asociados. A su vez, este modelamiento también se puede orientar hacia el desarrollo de sensores-virtuales o soft-sensors [24, 33], los cuales permiten realizar estimaciones indirectas de variables del proceso a partir de la medición de otras variables, permitiendo así la reducción del tiempo de respuesta y del costo monetario asociado en comparación a la medición directa de las variables estimadas.



CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

2.1. Marco Teórico

2.1.1. Termodinámica de Electrólitos

La energía libre de Gibbs (G) es un concepto clave en la termodinámica de electrolitos, está relacionada con la entalpía (H) y la entropía (S) de un sistema (o mezcla de electrolitos) en específico.

$$G = H - TS \quad (2.1)$$

La variación de la energía libre de Gibbs del sistema con respecto a la variación de la cantidad de componente i -ésimo corresponde a la energía libre de Gibbs molar parcial ($\bar{G}_i$) o potencial químico (μ_i).

$$\mu_i = \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (2.2)$$

Los potenciales químicos de cada uno de los componentes de un sistema determinan el estado de equilibrio de éste, ya que la materia pasa espontáneamente de una región de alto potencial químico a una región de bajo potencial químico, el punto de equilibrio de un sistema corresponde a aquel en que los potenciales químicos son equivalentes. Considerando los componentes puros como estado de referencia (estado de referencia simétrico), el potencial químico en un hipotético sistema ideal se expresa según la ec. (2.3),

$$\mu_i^{id} = \mu_i^0 + RT \ln x_i \quad (2.3)$$

donde μ_i^0 es el potencial químico del componente i -ésimo puro (estado estándar simétrico) y x_i es su respectiva fracción molar en el sistema.

En sistemas reales se debe tener en consideración las desviaciones del comportamiento de solución ideal debido a las interacciones entre los diversos componentes. Para cuantificarlas, se incorpora un exceso de función al potencial químico de un sistema ideal.

$$\mu_i = \mu_i^{id} + \mu_i^{ex} \quad (2.4)$$



Entonces, para determinar el punto de equilibrio de un sistema real se debe tener en conocimiento el estado estándar y las contribuciones en exceso al potencial químico. Esto se desarrolla aún más a través del concepto de actividad.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (2.5)$$

donde a_i corresponde a la actividad del componente i -ésimo en el sistema, la cual representa su concentración efectiva. Considerando a los componentes puros como estado de referencia, la actividad se puede escribir como.

$$a_i = \gamma_{x,i} x_i \quad (2.6)$$

donde $\gamma_{x,i}$ corresponde al coeficiente de actividad en base a fracción molar.

El coeficiente de actividad permite determinar la concentración efectiva de un componente en un sistema y cuantifica la desviación del comportamiento de solución ideal. Está directamente relacionado con el potencial químico de exceso de cada componente en el sistema.

$$\mu_i^{ex} = RT \ln \gamma_{x,i} \quad (2.7)$$

En mezclas de electrólitos, conviene trabajar con coeficientes de actividad en base a concentración molar, considerando una concentración hipotética de 1 molal del componente i -ésimo como estado estándar.

$$a_i = \gamma_{m,i} \frac{m_i}{m_i^0} \quad (2.8)$$

donde $\gamma_{m,i}$ corresponde al coeficiente de actividad en base a molalidad, m_i corresponde a la concentración molal del componente i -ésimo y m_i^0 es igual a la unidad. De aquí en adelante se denotará $\gamma_{m,i}$ como γ_i .

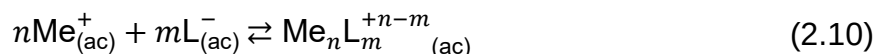
Los componentes de una mezcla de electrólitos se distribuyen en especies, ya sea como iones completamente disociados, complejos cargados y especies neutras, lo que comúnmente se conoce como “especiación iónica”. Las cantidades de cada una de estas especies en el equilibrio generalmente se determinan mediante expresiones matemáticas de acción de masas, las que corresponden a las constantes de equilibrio (K_A^0) o constantes de asociación iónica.



$$K_A^0 = \prod a_i^{\pm v_i} \quad (2.9)$$

donde a corresponde a la actividad de la especie i -ésima y v es su correspondiente coeficiente estequiométrico.

Por ejemplo, el equilibrio de formación de un complejo metálico en solución acuosa se describe según la siguiente reacción química,

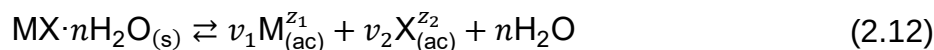


las cantidades o concentraciones en el equilibrio de cada una de estas especies se representan y determinan generalmente por la constante de asociación iónica (K_A^0),

$$K_A^0 = \frac{a_{\text{Me}_n\text{L}_m^{+n-m}}}{a_{\text{Me}^+}^n a_{\text{L}^-}^m} \quad (2.11)$$

donde Me^+ representa el ion metálico (catión) y L^- es un ligando (anión).

Las solubilidades de fases sólidas en soluciones acuosas también pueden ser determinadas matemáticamente de manera similar con la ec. (2.9). Por ejemplo, la solubilidad de una sal tipo $\text{MX} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ se describe por la siguiente reacción química,



y ésta se determina mediante la resolución matemática del equilibrio químico, representado por la constante de producto de solubilidad (K^{sp}),

$$K^{sp} = a_{\text{M}^{z_1}}^{v_1} a_{\text{X}^{z_2}}^{v_2} a_{\text{H}_2\text{O}}^n \quad (2.13)$$

donde M representa al catión, X es el anión, v y z son sus respectivos coeficientes estequiométricos y número de carga.

Las constantes de equilibrio K_A^0 y K^{sp} son dependientes de la temperatura, éstas se pueden determinar mediante la siguiente expresión analítica [8],

$$\log_{10} K_{eq} = A_1 + A_2T + \frac{A_3}{T} + A_4 \log_{10} T + \frac{A_5}{T^2} + A_6T^2 \quad (2.14)$$

donde T es la temperatura en Kelvin y $A_{1...6}$ corresponden a parámetros empíricos de ajuste.



Los coeficientes de actividad de los componentes individuales ya sean iones o especies neutras, no pueden medirse directamente; sin embargo, bajo la hipótesis de una disociación completa de los electrolitos, se define un coeficiente de actividad medio que es posible de determinar experimentalmente.

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_M^{v_1} \gamma_X^{v_2})^{\frac{1}{v_1+v_2}} \quad (2.15)$$

donde γ_M y γ_X representan el coeficiente de actividad del catión y anión, respectivamente. v_1 y v_2 representan el coeficiente de actividad del catión y anión, respectivamente.

Por otro lado, la actividad del solvente (o agua), a_w , generalmente se expresa según la ec. (2.6), pero también puede relacionarse con un coeficiente osmótico (ϕ) mediante la siguiente expresión.

$$\ln a_w = -\frac{\phi}{55,5} \sum m_i \quad (2.16)$$

Al igual que los coeficientes de actividad medio, la actividad del agua se puede determinar directamente de forma experimental, generalmente a través de la medición de la presión de vapor de agua,

$$\ln a_w = \ln \left(\frac{p_w}{p_w^0} \right) + \frac{(B_w - V_w)(p_w - p_w^0)}{RT} \quad (2.17)$$

donde p_w y p_w^0 corresponden a la presión de vapor de agua medidas en la solución y en agua pura, respectivamente; V_w es el volumen molar del agua líquida; B_w es el segundo coeficiente virial del vapor de agua; R es la constante universal de los gases. El segundo coeficiente virial del vapor de agua se puede determinar mediante la siguiente expresión en función de la temperatura en Kelvin [34],

$$\frac{B_w}{B_w^0} = \sum_{i=1}^4 a_i \left(\frac{T}{100} \right)^{b_i} \quad (2.18)$$

donde $B_w^0 = 1000 \text{ cm}^3/\text{mol}$; $a_{1,..,4} = [0,34404 \ -0,75826 \ -24,219 \ -3978,2]$; $b_{1,..,4} = [-0,5 \ -0,8 \ -3,35 \ -8,3]$. Por su parte, V_w está relacionado con la densidad del agua pura,



$$V_w = \frac{MW_w}{\rho_w} \quad (2.19)$$

MW_w y ρ_w corresponden al peso molecular y densidad del agua pura, respectivamente, donde esta última se puede determinar según la siguiente expresión en función de la temperatura en $^\circ\text{C}$ [35],

$$\rho_w = \frac{\left(\left(\left(\left((a_0 T + a_1) T + a_2 \right) T + a_3 \right) T + a_4 \right) T + a_5 \right)}{1 + a_6 T} \quad (2.20)$$

donde $a_{0,...,6} = [-2,8054253 \cdot 10^{-10} \quad 1,0556302 \cdot 10^{-7} \quad -4,6170461 \cdot 10^{-5} \quad -7,9870401 \cdot 10^{-3} \quad 1,6945176 \cdot 10^1 \quad 9,9983952 \cdot 10^3 \quad 1,687985 \cdot 10^{-2}]$, cuyo resultado de densidad está en kg/m^3 .

Por último, la presión de vapor de agua en el agua pura puede calcularse según la Ecuación de Antoine en unidades mmHg,

$$p_w^0 = 10^{A - \frac{B}{T+C}} \quad (2.21)$$

donde $A = 8,07131$; $B = 1730,63$; $C = 233,426$; y la temperatura está en $^\circ\text{C}$.

Por otro lado, el coeficiente osmótico y el coeficiente de actividad individual están directamente relacionados con el exceso de energía libre de Gibbs molar parcial, en base a molalidad, éstos se pueden escribir de la siguiente forma.

$$\ln \gamma_i = \left(\frac{\partial G^{ex} / n_w RT}{\partial m_i} \right)_{n_w} \quad (2.22)$$

$$1 - \phi = \frac{(\partial G^{ex} / \partial n_w)_{n_i}}{RT \sum m_i} \quad (2.23)$$

La determinación de la especiación iónica y solubilidades en soluciones de electrolitos requiere principalmente de los coeficientes de actividad individuales, los cuales se pueden calcular mediante distintos modelos matemáticos que cuantifican el efecto de las interacciones entre componentes electrolíticos en las propiedades termodinámicas de exceso.



2.1.1.1 Modelos de Coeficiente de Actividad

Las interacciones de naturaleza electroestática son las que contribuyen principalmente a las desviaciones del comportamiento de solución ideal en sistemas electrolíticos [36]. Éstas resultan de las diferencias de carga entre cationes y aniones dentro de una solución, y se pueden describir con la ley de Coulomb:

$$F = \frac{q_1 q_2}{\epsilon r^2} \quad (2.24)$$

donde q_1 y q_2 son las magnitudes de las cargas eléctricas, ϵ es la permitividad relativa del medio y r es la distancia entre los iones.

Sin embargo, existen otras interacciones que son posibles: las interacciones ion-dipolo, dipolo-dipolo y molécula-molécula con otras especies y/o complejos iónicos, moléculas neutras o el solvente, que pueden influir en las propiedades termodinámicas de la solución [37]. Estas interacciones se pueden clasificar en tres categorías mostradas en la Tabla 2.1 [38].

Tabla 2.1. Tipos de interacciones presentes en sistemas electrolíticos [38]

Soluto-Soluto	Soluto-Solvente	Solvente-Solvente
- Electroestática de largo alcance	- Ion-Dipolo	- Dipolo-Dipolo
- Ion-Dipolo inducido	- Ion-Dipolo inducido	- Dipolo-Dipolo inducido
- Interacciones de corto alcance		- Dispersión-Fuerzas de London
- Contacto de esfera dura		- Dipolo-Cuadrupolo/Superior

La presencia de cada una de estas interacciones depende del grado de concentración total de componentes en la solución. Lewis y Randall [39] introdujeron el concepto de fuerza iónica (I_m), la cual representa la concentración total de iones en la solución.

$$I_m = 0,5 \sum z_i^2 m_i \quad (2.25)$$

donde m_i y z_i corresponden a la molalidad y el número de carga del ion i -ésimo en el sistema, respectivamente.



Existen modelos que cuantifican el efecto de estas interacciones en las propiedades termodinámicas de exceso en la solución, mediante el modelado del coeficiente de actividad. Tomando como base fundamental la Teoría Debye-Hückel [40], se han desarrollado varios enfoques en el modelamiento matemático del coeficiente de actividad en soluciones electrolíticas, tales como los métodos extendidos de Debye-Hückel: Ecuación de Davies [11], Debye-Hückel WATEQ [13] y la Ecuación B-dot [12]; y los métodos viriales como SIT [41, 42], Bromley [43], Bromley-Zemaitis [44] y Pitzer [14]. El trabajo original de Debye-Hückel y sus métodos extendidos son válidos para molalidades bajas, generalmente hasta 1 molal de fuerza iónica, a diferencia de los métodos viriales que pueden aplicarse en un amplio rango de concentración.

- Teoría Debye-Hückel

La gran mayoría de los modelos de coeficiente de actividad tienen su origen en la ley limitante desarrollada por Debye y Hückel [40], que describe la desviación del comportamiento de solución ideal causado por interacciones iónicas en soluciones muy diluidas. El modelo desarrollado se basa en los siguientes postulados:

- Los iones se consideran completamente disociados y no ocurre asociación iónica entre cationes y aniones para formar pares iónicos, por lo tanto, cada ion contribuye a la densidad de carga y la conductividad iónica de la solución.
- El ion central está rodeado por varios iones con carga opuesta, lo cual limita su movimiento.
- Las interacciones iónicas relevantes son las fuerzas electrostáticas de largo alcance, que son regidas por la ley de Coulomb. Se descuidan los efectos de corto alcance, orden superior y solvente mencionadas en la Tabla 2.1.
- El modelo no considera las interacciones producidas entre los iones y las moléculas de agua, debido a que tiene en cuenta al solvente como un medio sin estructura. El solvente solo desempeña la función de proporcionar una permitividad relativa constante para la interacción de las fuerzas inter-iónicas.



La siguiente expresión corresponde a la “Ley Limitante de Debye-Hückel” y es válida hasta una fuerza iónica de 0,001 molal [45].

$$\ln \gamma_i = -A_\gamma z_i^2 I_m^{0,5} \quad (2.26)$$

El parámetro A_γ de Debye-Hückel que cuantifica las propiedades del solvente, éste se puede determinar de la siguiente manera.

$$A_\gamma = \left(\frac{2\pi N_A \rho_0}{1000} \right)^{0,5} \left(\frac{e^2}{\epsilon_r \epsilon_0 kT} \right)^{1,5} \quad (2.27)$$

donde N_A es el número de Avogadro, ρ_0 es la densidad del solvente, e es la carga de un electrón, ϵ_r y ϵ_0 son las permitividades del solvente y vacío respectivamente, k es la constante de Boltzmann, y T es la temperatura.

La expresión (2.26) no se ha utilizado con fines electrolíticos [37], pero una extensión de ésta se puede usar para soluciones diluidas, llamada como “Ecuación Extendida de Debye-Hückel”, siendo válida hasta una fuerza iónica de 0,1 molal [45].

$$\ln \gamma_i = - \frac{A_\gamma z_i^2 I_m^{0,5}}{1 + B_\gamma \tilde{a}_i I_m^{0,5}} \quad (2.28)$$

donde $\tilde{a}$ es el parámetro de tamaño iónico, a menudo en el rango $3 - 6 \text{ \AA}$ [37], es más grande que el radio iónico debido a que considera solvatación. El parámetro B_γ de Debye-Hückel también cuantifica propiedades del solvente se puede determinar con la siguiente expresión.

$$B_\gamma = \left(\frac{2e N_A \rho_0}{\epsilon_r \epsilon_0 kT} \right)^{0,5} \quad (2.29)$$

La Teoría Debye-Hückel tiene varias limitaciones, las más relevantes se describen a continuación [38]:

- No se tienen en cuenta otras interacciones que contribuyen a la desviación del comportamiento de solución ideal, tales como: interacciones coulómbicas y cuántico-mecánicas de corto alcance; repulsiones de esfera dura y no dura; interacciones dipolo-inducidas; interacciones ion-solvente específicas y solvente-solvente.



- No considera iones esféricamente asimétricos.
- No considera asociación iónica, pero en la realidad a mayores concentraciones ocurre formación de pares de iones.

Por tanto, en la Teoría Debye-Hückel las interacciones entre los componentes de un sistema electrolítico se tratan de una manera muy simple, en comparación con teorías más modernas, dando como resultado un modelo que es válido sólo a bajas concentraciones de soluto. Por esto último, es que se han realizado varias mejoras a la Teoría Debye-Hückel, destacándose los métodos extendidos: Ecuación de Davies [11], Debye-Hückel WATEQ [13] y la Ecuación B-dot [12]; y los métodos viriales como SIT [41, 42], Bromley [43], Bromley-Zemaitis [44] y Pitzer [14].

El trabajo original de Debye-Hückel y sus métodos extendidos son válidos para molalidades bajas, generalmente hasta 1 molal de fuerza iónica, a diferencia de los métodos viriales que pueden aplicarse en un amplio rango de concentración, destacándose ampliamente el modelo de interacción iónica de Pitzer, ya que se ha usado ampliamente dado a su grado semi-empírico y a su extenso campo de aplicación, éste puede modelar el exceso de propiedades termodinámicas de soluciones electrolíticas hasta concentraciones muy altas.

- Modelo de interacción iónica de Pitzer

Pitzer [14, 46] desarrolló un modelo semi-empírico que puede aplicarse a sistemas que tienen una amplia gama de especies, concentraciones y temperaturas, cuyas ecuaciones son válidas hasta concentraciones de alrededor de 6 molal [47].

Pitzer desarrolló el modelo según las ideas de la teoría de McMillan-Mayer, que sugirió que una solución de moléculas neutras (por ejemplo, un solvente) se comportó de forma similar a un gas imperfecto y la adición de partículas de electrólitos introdujo interacciones electrostáticas [38]. Originalmente, el principal supuesto de Pitzer es que los iones se encuentran completamente disociados [15,



48], y que las interacciones entre ellos debido a diferencias de carga son las únicas que contribuyen a la desviación del comportamiento de solución ideal.

El modelo consiste en un término electrostático que es similar a la ecuación extendida de Debye-Hückel, con el fin de explicar las interacciones de largo alcance; más una expansión del coeficiente virial para cuantificar las interacciones de corto alcance. Al igual que algunos de los modelos mencionados anteriormente, Pitzer se basa en interacciones iónicas específicas, es decir, que cada uno de los iones poseen parámetros de interacción únicos, sugiriendo que éstos dependen de la fuerza iónica y temperatura.

El modelo comienza con una expansión virial del exceso de energía libre de la solución (G^{ex}) [47],

$$\frac{G^E}{n_w RT} = f(I_m) + \sum_i \sum_j \lambda_{ij}(I_m) m_i m_j + \sum_i \sum_j \sum_k \mu_{ijk} m_i m_j m_k \quad (2.30)$$

donde el término $f(I_m)$ cuantifica el efecto de las interacciones de largo alcance en el exceso de energía libre de Gibbs del sistema mediante una expresión similar a la ecuación extendida de Debye-Hückel. Por otro lado, λ_{ij} y μ_{ijk} corresponden al segundo y tercer coeficiente virial, respectivamente, los cuales cuantifican el efecto de las interacciones de corto alcance entre los componentes electrolíticos i -ésimo, j -ésimo y k -ésimo, en el exceso de energía libre de Gibbs del sistema.

Las ecuaciones del modelo de interacción iónica de Pitzer se detallan en ANEXO 7.1.

La estructura semi-empírica del modelo de Pitzer permite que sus parámetros permanezcan, hasta cierto punto, físicamente significativos y contribuyen a la comprensión de las interacciones químicas. Aquello da como resultado un modelo altamente exitoso en la interpolación de datos e incluso en la extrapolación [38].

Por otra parte, la metodología general de parametrización del modelo de Pitzer aplicado a sistemas multicomponentes es la siguiente, siendo una metodología



estándar que ha sido utilizada en varios sistemas multicomponentes [49, 50, 51, 52, 53, 15, 32]:

1. Parametrizar el modelo para cada sistema binario presente en el sistema multicomponente, ya sea mediante:
 - a. Selección de parámetros de interacción de Pitzer ya publicados y validados con propiedades termodinámicas medidas en los sistemas binarios,
 - b. o a través de una estimación de parámetros de interacción de Pitzer mediante optimización con propiedades termodinámicas medidas en los sistemas binarios.
2. En base a la parametrización de los sistemas binarios, se parametriza el modelo para cada sistema ternario o de mezcla presente en el sistema multicomponente, ya sea mediante:
 - a. Selección de parámetros de interacción de Pitzer ya publicados y validados con propiedades termodinámicas medidas en los sistemas ternarios,
 - b. o a través de una estimación de parámetros de interacción de Pitzer mediante optimización con propiedades termodinámicas medidas en los sistemas ternarios.

Dentro de las propiedades termodinámicas medidas que pueden ser consideradas en la optimización y/o validación del modelo, se pueden mencionar:

- Coeficientes de actividad medio
- Coeficientes osmóticos
- Actividad del agua (o presión de vapor de agua)
- Solubilidades

Aunque, cuando se considera la asociación iónica en el modelo termodinámico, los coeficientes de actividad medio y osmóticos deben ser omitidos, ya que la medición éstos suponen una disociación completa de los electrolitos; a menos que



se realicen modificaciones al modelo de Pitzer [15]. Las propiedades de actividad del agua y solubilidades no son afectadas si en el modelo termodinámico es considerada o no la asociación de iones [15].

2.1.2. Densidad en Soluciones de Electrólitos

Como se mencionó anteriormente, las soluciones de electrólitos no se comportan idealmente debido a interacciones entre sus componentes, las cuales pueden ser interpretadas con el estudio de sus propiedades termodinámicas en exceso. La obtención de cantidades tales como, volúmenes molares de exceso y volúmenes molares parciales de exceso, son útiles para la interpretación de las interacciones moleculares.

El volumen molar de una sal se determinar a partir de las densidades medidas de una solución de dicha sal y de agua pura [22].

$$V_m = \frac{1}{m} \left(\frac{1000 + mMW}{\rho} - \frac{1000}{\rho_0} \right) \quad (2.31)$$

Donde V_m es el volumen molar acuoso de la sal; m es la molalidad; MW es el peso molecular de la sal; ρ y ρ_0 son las densidades de la solución y agua pura, respectivamente, a la misma presión y temperatura.

2.1.2.1 EOS HKFmoRR

Existen varios desarrollos en modelos que permiten calcular los volúmenes molares acuosos de las distintas especies en solución [16, 17, 18, 19, 20, 21]. Se puede destacar la ecuación Helgeson-Kirkham-Flowers-modified-Redlich-Rosenfeld (HKFmoRR) o Ecuación de Estado (EOS) HKFmoRR [19], la cual permite determinar el volumen molar acuoso de iones individuales a altas concentraciones [23],

$$V_{m,i} = V_{m,i}^0 + 0,5z_i^2 A_v \frac{I_m^{0,5}}{1 + \alpha_i B_\gamma I_m^{0,5}} + \left(b_{1,i} + \frac{b_{2,i}}{T - 228} + b_{3,i}(T - 228) \right) I_m^{b_{4,i}} \quad (2.32)$$



donde B_γ es el parámetro B de Debye-Hückel; α es el parámetro de tamaño iónico, Å; la temperatura T está dada en Kelvin; y $b_{1...4}$ son coeficientes ajustables con los datos experimentales.

El volumen molar acuoso a dilución infinita puede ser determinado según:

$$V_{m,i}^0 = 41,84 \left(0,1a_{1,i} + \frac{100a_{2,i}}{2600 + P_{bar}} + \frac{a_{3,i}}{T - 228} + \frac{10^4 a_{4,i}}{(2600 + P_{bar})(T - 228)} - \omega_i \frac{\partial \varepsilon_r^{-1}}{\partial P_{bar}} \right) \quad (2.33)$$

donde $a_{1...4}$ y ω son parámetros para especies individuales, y el factor 41,84 convierte cal/bar/mol a cm^3/mol .

En el caso de especies neutras, el volumen molar acuoso es determinado con la ec. (2.33).

Con los volúmenes molares acuosos definidos para cada una de las especies, la densidad de una solución se puede calcular a partir de la ec. (2.34) [22].

$$\rho = \rho_0 \frac{1000 + \sum m_i MW_i}{1000 + \rho_0 \sum m_i V_{m,i}} \quad (2.34)$$

Este modelo puede representar muy bien la densidad en soluciones de electrólitos concentradas [23, 22, 24, 54].

La metodología general de parametrización de la EOS HKFmoRR aplicada a la densidad en sistemas multicomponentes es la siguiente, basada principalmente en un estudio previo de Appelo *et al.* [23]:

1. Parametrizar el modelo para cada sistema binario presente en el sistema multicomponente, determinando los parámetros de volumen molar de cada especie acuosa (cargada o neutra) mediante optimización con datos medidos de densidades en función de la concentración, temperatura y presión.
2. Lo anterior es realizado en cada sistema binario, lo cual basta generalmente para describir la densidad en sistemas de mezcla o multicomponentes.



Cabe mencionar que los parámetros de la EOS HKFmoRR obtenidos en la optimización dependen directamente de la especiación que calcule el modelo termodinámico, es decir, dependen de las especies consideradas en el modelo químico.

2.1.3. Conductividad Iónica

La conductividad eléctrica (o conductividad iónica en soluciones de electrolitos) es la capacidad de un material para transportar una corriente eléctrica. El transporte de electricidad a través de los materiales siempre requiere de la presencia de partículas cargadas. Los conductores se pueden clasificar en dos principales grupos, según la naturaleza de la partícula cargada.

En el primer grupo se incluyen principalmente a los materiales metálicos, aquellos conductores contienen una red de átomos con una capa externa de electrones. Los electrones en esta "nube de electrones" pueden disociarse libremente de sus átomos y transportar electricidad a través de la red y, por tanto, también a través del material.

En el segundo grupo se encuentran los electrolitos, en aquellos materiales el movimiento de los iones permite transportar la carga. Por ejemplo, una solución electrolítica de cloruro de sodio contiene iones de sodio y iones cloruro, los cuales se mueven en distintos sentidos según el signo de su carga, bajo la acción del campo eléctrico producido por la diferencia de potencial aplicado. [55, 56].

Los conductores metálicos al igual que los electrolitos obedecen a la ley de Ohm (2.35). El voltaje aplicado a través de una solución acuosa es proporcional a la corriente que fluye a través de ésta,

$$V = IR \quad (2.35)$$

donde R es resistencia, V es voltaje, y I es la corriente.

La resistencia es una constante de proporcionalidad y puede determinarse a partir del flujo de corriente medido y el voltaje aplicado conocido.



$$R = \frac{V}{I} \quad (2.36)$$

La conductancia (G) es definida como el inverso de la resistencia, es expresada en Ω^{-1} o siemens.

$$G = \frac{1}{R} \quad (2.37)$$

Para determinar la resistencia o la conductancia de una solución acuosa, se requiere de una celda de medición. La celda de medición consta de al menos dos electrodos conductores de electricidad con carga opuesta.

La conductancia medida también depende de la geometría de la celda de medición, descrita a través de la constante de celda (K_{cell}), que corresponde a la relación de la distancia entre los electrodos (l) y el área efectiva de sección transversal del electrolito (A) por el cual se produce el flujo eléctrico.

$$K_{cell} = \frac{l}{A} \quad (2.38)$$

Donde K es la constante de celda; l es la distancia entre los electrodos; y A es el área transversal de flujo eléctrico.

A partir de la conductancia se puede determinar la conductividad iónica (κ), esto se hace multiplicando la conductancia por la constante de la celda, la cual queda expresada en $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ o $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

$$\kappa = GK_{cell} = G \frac{l}{A} \quad (2.39)$$

La resistividad (σ) es el recíproco de la conductividad iónica.

$$\sigma = \frac{1}{\kappa} \quad (2.40)$$

La conductividad iónica se ha modelado extensamente en literatura, se puede destacar los modelos semi-empíricos de Pawlowicz [25], McCleskey *et al.* [27] y Appelo [26]; los modelos teóricos de Anderko y Lencka [29], Wang *et al.* [30]; y la ecuación empírica Casteel-Amis [31]. Las ecuaciones semi-empíricas se utilizan habitualmente para estimar la conductividad en sistemas multicomponente que



tienen concentraciones bajas a medias típicamente estudiadas en la investigación ambiental [28]; a diferencia, los modelos teóricos están destinados principalmente a aplicaciones industriales y se han extendido a soluciones acuosas concentradas; por otro lado, la ecuación Casteel-Amis ha sido utilizada ampliamente para describir la dependencia de concentración de la conductividad iónica en sistemas binarios en un extenso rango de concentración.

A pesar de que modelos semi-empíricos de conductividad iónica, como el de Appelo, que se ha aplicado con éxito en sistemas multicomponentes y concentrados [24], éste no realiza buenas estimaciones de esta propiedad en sistemas ácidos; debido a que en general, los modelos de conductividad basados en movilidades de los iones no predicen muy bien la movilidad del protón [28].

2.1.3.1 Ecuación Casteel-Amis

Para modelar la dependencia de concentración de la conductividad iónica (κ) en sistemas binarios, se ha utilizado ampliamente la ecuación empírica Casteel-Amis [31]. Generalmente, el ajuste de datos se realiza en escala molalidad (m), y los parámetros obtenidos son la conductividad máxima (κ_{max}), la concentración correspondiente (μ) y los parámetros de forma (α y β) que no tienen un significado físico.

Originalmente la ecuación está en base a escala concentración moles/kg solución ($\tilde{m}$), pero se han realizado modificaciones a escala molalidad (m), molaridad (C) y fracción molar (x).

$$\frac{\kappa}{\kappa_{max}} = \left(\frac{\tilde{m}}{\mu}\right)^{\alpha} \exp\left(\beta(\tilde{m} - \mu)^2 - \alpha \frac{\tilde{m} - \mu}{\mu}\right) \quad (2.41)$$

donde κ_{max} , μ , α y β son los cuatro parámetros ajustables del modelo. Cabe destacar que la ecuación Casteel-Amis no tiene una dependencia intrínseca de la temperatura, por tanto, la determinación de los parámetros se realiza a una temperatura determinada.



Cuando se trata de extrapolar un modelo de conductividad iónica en sistema binario hacia un sistema de mezcla, se puede utilizar relaciones basadas en regla de las mezclas [29], es decir:

$$\kappa(K) = a_1 \kappa_1(K) + a_2 \kappa_2(K) \quad (2.42)$$

donde a_1 y a_2 son las fracciones de los subsistemas binarios 1 y 2, respectivamente. Las conductividades iónicas de los subsistemas binarios (es decir, 1 y 2) se evalúan en algún tipo de concentración constante (K) que caracteriza a la mezcla (molaridad total constante, concentración equivalente constante o fuerza iónica constante) [29].

2.1.4. Programas Computacionales

A continuación, se describen los programas computacionales que permitieron realizar los cálculos con los modelos matemáticos requeridos en el presente trabajo.

2.1.4.1 PHREEQC

PHREEQC Versión 3 [8] es un programa computacional escrito en los lenguajes de programación C y C++ que diseñado para realizar una amplia variedad de cálculos hidrogeoquímicos. PHREEQC puede utilizar distintos modelos acuosos: dos modelos acuosos de asociación iónica (el modelo del Laboratorio Nacional Lawrence Livermore y WATEQ4F), un modelo acuoso de interacción iónica de Pitzer y el modelo acuoso SIT. Usando cualquiera de esos modelos acuosos, PHREEQC puede calcular la especiación iónica e índices de saturación; realizar cálculos de reacción batch y transporte unidimensional (1D) con reacciones reversibles e irreversibles, que incluyen equilibrios acuosos, minerales, gaseosos, de solución sólida, de complejación superficial y de intercambio iónico, y transferencias molares específicas de reactivos, reacciones cinéticamente controladas, mezcla de soluciones y cambios de presión y temperatura; realizar modelado inverso y calcular la densidad en soluciones [8]. PHREEQC calcula la



especiación mediante resolución de un sistema de ecuaciones no lineal, aplicando el método numérico de Newton-Raphson.

PHREEQC puede utilizar distintas bases de datos (phreeqc.dat, pitzer.dat, sit.dat, llnl.dat, core10.dat, entre otras), cuya estructura general se describe a continuación [8].

Todas las bases de datos contienen los bloques “SOLUTION_MASTER_SPECIES”, “SOLUTION_SPECIES” y “PHASES”. El primero se utiliza para definir la correspondencia entre los nombres de elemento y las especies maestras primarias y secundarias acuosas, la contribución de alcalinidad de la especie maestra y los pesos moleculares correspondientes [8].

Tabla 2.2. Ejemplo bloque de datos “SOLUTION_MASTER_SPECIES”.

Línea 0:	SOLUTION_MASTER_SPECIES				
Línea 1:	H	H+	-1	1.008	1.008
	H(0)	H2	0	1.008	
	S	SO4-2	0	SO4	32.06
	S(6)	SO4-2	0	SO4	
	S(-2)	HS-	1	S	
	Alkalinity	CO3-2	1	Ca0.5(CO3)0.5	50.04

Línea 0: palabra clave del bloque de datos.

Línea 1: nombre del elemento/especie maestra/alcalinidad/(peso molecular de la fórmula o fórmula)/peso molecular del elemento.

- Nombre del elemento: nombre del elemento o nombre del elemento seguido de un estado de valencia entre paréntesis.
- Especie maestra: Fórmula para la especie maestra, incluida su carga. Si el nombre del elemento no contiene un estado de valencia entre paréntesis, la especie maestra correspondiente es una especie maestra primaria. Si el nombre del elemento contiene un estado de valencia entre paréntesis, la especie maestra es una especie maestra secundaria.
- Alcalinidad: Contribución de alcalinidad de la especie maestra.



- Peso molecular de la fórmula o fórmula: peso molecular de la fórmula para convertir los datos de entrada en masa a unidades molares; o fórmula química para calcular el peso molecular
- Peso molecular del elemento: obligatorio para especies maestras, corresponde al peso molecular del elemento puro, no para una especie acuosa.

El bloque de datos “SOLUTION_SPECIES” se utiliza para definir las reacciones químicas y las constantes de equilibrio. Además, se pueden definir parámetros de cada especie para calcular la conductividad iónica y los volúmenes molares respectivos.

Tabla 2.3. Ejemplo bloque de datos “SOLUTION_SPECIES”.

Línea 0:	SOLUTION_SPECIES
Línea 1:	$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ = \text{HCO}_3^-$
Línea 2:	log_k 10.329
Línea 3:	-analytic 107.8871 0.03252849 -5151.79 -38.92561 563713.9
Línea 4:	-Vm 8.615 0 -12.21 0 1.667 0 0 264 0 1

Línea 0: palabra clave del bloque de datos.

Línea 1: reacción de asociación de especies acuosas. La especie nueva definida debe estar a la derecha de la reacción química.

Línea 2: constante de equilibrio de la reacción a 25 °C, de la forma $\log_{10} K_{eq}$. Para especies primarias $\log_{10} K_{eq}$ debe ser cero.

Línea 3: coeficientes de la ec. (2.14) para calcular la dependencia de temperatura del $\log_{10} K_{eq}$, se definen $A_{1...6}$.

Línea 4: identifica los parámetros asociados a la EOS HKFmoRR para calcular los volúmenes molares acuosos de especies individuales. Se define secuencialmente a_1 , a_2 , a_3 , a_4 , ω , $\dot{a}$, b_1 , b_2 , b_3 y b_4 . Para especies neutras solo se definen a_1 , a_2 , a_3 , a_4 y ω .

El bloque de datos “PHASES” se usa para definir un nombre, una reacción química, y la dependencia de temperatura del $\log_{10} K_{eq}$ para cada componente de



gas y mineral que se puede usar para cálculos de especiación, reacción batch, transporte o modelado inverso.

Tabla 2.4. Ejemplo bloque de datos "PHASES".

Línea 0:	PHASES
Línea 1:	Gypsum
Línea 2:	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{+2} + \text{SO}_4^{-2} + 2\text{H}_2\text{O}$
Línea 3:	log_k -4.58
Línea 4:	-analytic 68.2401 0 -3221.51 -25.0627

Línea 0: palabra clave del bloque de datos.

Línea 1: nombre alfanumérico de la fase (no se permiten espacios).

Línea 2: Reacción de disolución de la fase a especies acuosas. La fórmula química de la fase definida debe ser la primera fórmula química del lado izquierdo de la reacción. El coeficiente estequiométrico para la fase en la reacción química debe ser la unidad.

Línea 3: $\log_{10} K_{eq}$ a 25 °C.

Línea 4: coeficientes de la ec. (2.14) para calcular la dependencia de temperatura del $\log_{10} K_{eq}$, se definen $A_{1...6}$.

Si se desea utilizar el modelo de interacción iónica de Pitzer para calcular los coeficientes de actividad, el bloque de datos "PITZER" identifica secuencialmente los parámetros de interacción iónica en función de la temperatura de acuerdo con la ec. (7.25).

Tabla 2.5. Ejemplo bloque de datos "PITZER".

Línea 0:	PITZER
Línea 1:	-macinnes true
Línea 2:	-use_etheta true
Línea 3:	-B0
	Na+ Cl- 0.0765 -777.03 -4.4706 0.008946 -3.3158e-6 0
Línea 4:	-B1
	Na+ Cl- 0.2664 0 0 6.1608e-5 1.0715e-6 0
Línea 5:	-B2
	Mg+2 SO4-2 -37.23 0 0 -0.253
Línea 6:	-C0
	Na+ Cl- 0.00127 33.317 0.09421 -4.655e-5
Línea 7:	-THETA
	K+ Na+ -0.012



Línea 8:	-LAMDA				
	CO2	Na+	0.1		
Línea 9:	-ZETA				
	B(OH)3	H+	Cl-	-0.0102	
Línea 10:	-MU				
	NH3	NH3	CO3-2	0.000625	
Línea 11:	-ETA				
	CO2	Na+	K+	0	
Línea 12:	-PSI				
	Na+	K+	Cl-	-0.0018	
Línea 13:	-ALPHAS				
	Fe+2	Cl-	2	1	

Línea 0: palabra clave del bloque de datos.

Línea 1: indica si los coeficientes de actividad impresos en la salida del programa se escalan por el supuesto MacInnes ($\gamma_{K^+} = \gamma_{Cl^-} = \gamma_{\pm}^{KCl}$). El valor “true” indica que los coeficientes de actividad son escalados. Esto no afecta a los cálculos según las ecuaciones de Pitzer, sólo hace diferencia en los valores que se imprime a la salida.

Línea 2: la palabra “true” indica que se consideran los efectos electroestáticos de mezcla asimétrica en los cálculos ($^E\theta_{ij}$ y $^E\theta'_{ij}$).

Línea 3: identifica los parámetros de la dependencia de temperatura (ec. (7.25)) del parámetro $\beta_{MX}^{(0)}$ del modelo de Pitzer, interacciones catión-anión. Se indican secuencialmente los coeficientes $a_{0...5}$.

Línea 4: identifica los parámetros de la dependencia de temperatura del parámetro $\beta_{MX}^{(1)}$ del modelo de Pitzer. Interacciones catión-anión.

Línea 5: identifica los parámetros de la dependencia de temperatura del parámetro $\beta_{MX}^{(2)}$ del modelo de Pitzer. Interacciones catión-anión.

Línea 6: identifica los parámetros de la dependencia de temperatura del parámetro C_{MX}^{ϕ} del modelo de Pitzer. Interacciones catión-anión.

Línea 7: identifica los parámetros de la dependencia de temperatura del parámetro θ_{ij} del modelo de Pitzer. Interacciones catión-catión e interacciones anión-anión.

Línea 8: identifica los parámetros de la dependencia de temperatura del parámetro



λ_{ni} del modelo de Pitzer. Interacciones neutro-catión, neutro-anión y neutro-neutro.

Línea 9: identifica los parámetros de la dependencia de temperatura del parámetro ζ_{nij} del modelo de Pitzer. Interacciones neutro-catión-anión.

Línea 10: identifica los parámetros de la dependencia de temperatura del parámetro μ_{nni} del modelo de Pitzer. Interacciones neutro-neutro-catión, neutro-neutro-anión y neutro-neutro-neutro.

Línea 11: identifica los parámetros de la dependencia de temperatura del parámetro η_{nij} del modelo de Pitzer. Interacciones neutro-catión-catión y neutro-anión-anión.

Línea 12: identifica los parámetros de la dependencia de temperatura del parámetro ψ_{ijk} del modelo de Pitzer. Interacciones catión-catión-anión e interacciones catión-anión-anión.

Línea 13: indica los parámetros α_1 y α_2 del modelo de Pitzer. Cuando no se indican los valores, PHREEQC considera los valores predeterminados por el modelo de Pitzer.

Ejemplos de archivos relacionados al software PHREEQC se muestran en ANEXO 7.2.

2.1.4.2 PEST

El programa computacional PEST [57] permite realizar la estimación de parámetros y análisis de incertidumbre de calibración de modelos matemático. La principal característica de PEST es que éste puede funcionar en acople con otros softwares y realizar la calibración de modelos que se incluyan en estos últimos (por ejemplo, PHREEQC [24, 58]).

Para instalar PEST primero se debe crear un nuevo directorio (por ejemplo, C:\PEST), descargar PEST y descomprimir pest.zip en ese directorio. Luego, el directorio PEST debe agregarse a la variable de entorno PATH, agregando la ruta PEST (por ejemplo, C:/PEST) separada con punto y coma.



Para que PEST funcione en acople con PHREEQC, se requiere del uso de la versión por lotes (versión batch) de este último programa computacional, el cual no posee una interfaz gráfica.

Para ejecutar PEST con PHREEQC se necesitan cuatro archivos [57, 58, 33]:

1. un archivo de plantilla (nombre_archivo.tpl)
2. un archivo de control PEST (nombre_archivo.pst)
3. un archivo de instrucciones (nombre_archivo.ins)
4. un archivo por lotes para ejecutar PEST y PHREEQC (nombre_archivo.bat)

1. Archivo de plantilla

El archivo de plantilla es similar a un archivo de entrada PHREEQC, en el cual PEST inserta valores de prueba de los parámetros a estimar.

2. Archivo de control PEST

Este archivo controla el proceso de iteración, le indica a PEST los modelos a ejecutar, los parámetros a estimar, cómo extraer valores calculado por PHREEQC y la información experimental con que comparar. La cantidad de datos experimentales determina el número de grupos de datos en este archivo. Hay que tener en cuenta que, para una alta eficiencia de optimización, se debe indicar un valor inicial del parámetro a estimar, y que sea cercano al óptimo. Aquel valor debe estar entre los límites inferior y superior.

3. Archivo de instrucciones

Este archivo informa a PEST los valores que se deben extraer del archivo de salida de PHREEQC. Cada grupo de datos incluido en el archivo de control PEST se debe enumerar en el archivo de instrucciones. Por el contrario, cada observación enumerada en el archivo de instrucciones PEST debe ser una línea de datos en la sección "datos de observación" del archivo de control PEST.

4. Archivo por lotes



El archivo por lotes ejecuta PEST y le indica el nombre común de los 4 archivos PEST. Los comandos “@echo on” y “pause” no son obligatorios, pero son útiles en caso de que ocurran errores.

Una vez creados los cuatro archivos, PEST y PHREEQC se pueden ejecutar a través del archivo por lotes.

Se crearán nuevos archivos con la extensión REC, RES, MTT, SEN y SEO. El archivo de salida “REC” contiene la información de la ejecución; el archivo “MTT” proporciona información estadística; “RES” proporciona los datos medidos, los calculados y los residuos; “SEN” y “SEO” contienen parámetros y sensibilidad de observación.

Ejemplos de archivos relacionados al software PEST se muestran en ANEXO 7.3.

2.1.4.3 OLI Studio

OLI Studio [59, 60] es un paquete de software que contiene varios módulos: Stream Analyzer, ScaleChem, EVS Analyzer y Corrosion Analyzer, donde el primero corresponde a la interfaz principal de OLI Studio. Las capacidades claves de OLI Studio son:

- Cálculos de equilibrio: distribución de fase sólida-acuosa-vapor-orgánica.
- Mecanismos avanzados: redox, cinética, reacciones superficiales, etc.
- Cálculos avanzados de propiedades: ORP, actividad del agua, propiedades de transporte, etc.
- Cálculos de equilibrio de un solo punto: isotérmico, pH establecido, puntos de burbuja y de rocío, etc.
- Cálculos de equilibrio de múltiples puntos (gráficos): tendencias en pH, temperatura, presión, concentración, etc.

OLI Studio 11.0 [59] incorpora tres marcos termodinámicos diferentes:

1. Modelo acuoso (AQ): utilizando el modelo de coeficiente de actividad de Bromley-Zemaitis [44], puede predecir las propiedades de soluciones de



electrólitos hasta 30 molal de fuerza iónica. La base de datos que lo acompaña contiene 6000 especies para más de 80 elementos (metales y no metales) en múltiples estados de oxidación. El marco termodinámico AQ es adecuado para aplicaciones que involucran electrolitos, gases e hidrocarburos disueltos en agua. El modelo es capaz de producir resultados válidos en los siguientes rangos: temperatura –50 a 300 °C, presión 0 – 1500 bar, fuerza iónica 0 – 30 molal.

2. Modelo de electrolito de solvente mixto (MSE): utilizando el modelo de coeficiente de actividad MSE [61], puede realizar el cálculo simultáneo de especiación, equilibrios de fase, entalpías, capacidades caloríficas y densidades en soluciones de electrolitos de solventes mixtos. El modelo es capaz de producir resultados válidos para una amplia clase de sistemas acuosos, incluidas las soluciones de electrolitos que van desde la dilución infinita hasta las sales fundidas, los ácidos totalmente miscibles, y los electrolitos en solventes orgánicos y mixtos. El modelo es válido en los siguientes rangos: temperatura –50 a 90% T_{crit} , presión 0 – 1500 bar, fuerza iónica sin límite.
3. Modelo de electrolito de solvente mixto y Soave-Redlich-Kwong (MSE-SRK): El modelo MSE-SRK se basa en el marco de electrolitos de solventes mixtos (MSE). El marco MSE-SRK combina una ecuación de estado para las propiedades de estado estándar de especies individuales, un modelo de exceso de energía de Gibbs para tener en cuenta la no idealidad de la solución en la fase electrolítica acuosa y la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK EOS) [62] para calcular las propiedades de la fase gaseosa.

2.2. Estado del Arte

Una revisión en literatura [4, 5, 6, 7, 8, 9, 10] indicó una escasez de estudios relacionados al modelamiento de la especiación iónica en el sistema electrolítico $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, gran parte de los cuales [5, 6, 7, 8, 10] han sido realizados considerando enfoques de Debye-Hückel Extendido [11, 12, 13], que



son válidos para molalidades bajas, generalmente hasta 1 molal de fuerza iónica; por lo tanto, no son tan aplicables a las soluciones de electrólitos de los procesos hidrometalúrgicos de producción de cátodos de cobre vía electro-obtención y de sulfato de cobre pentahidratado, que pueden llegar a presentar hasta aproximadamente 4 molal de fuerza iónica. Por su parte, Casas *et al.* [4], considerando un modelo termodinámico válido para las altas concentraciones que presenta industrialmente el sistema $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, desarrollaron el modelo de Pitzer enfocado a describir la especiación iónica del sistema, más que para estimar propiedades termodinámicas.

Por otro lado, existen estudios [63, 64, 65, 32] en las cuales se ha parametrizado el modelo de interacción iónica de Pitzer aplicado al sistema $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, bajo el enfoque de estimar propiedades termodinámicas (coeficientes de actividad y osmóticos, solubilidades, etc.). Algunos de estos se han limitado solo a la temperatura de 25°C [63, 64, 65] y otros en el rango $20 - 60^\circ\text{C}$ [32], sin embargo, estos estudios no fueron dirigidos a describir especiación iónica del sistema.

Por lo tanto, se puede decir que existe trabajo por hacer en el desarrollo de un modelo termodinámico que simultáneamente permita estimar con precisión propiedades y simular la especiación iónica en el sistema $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ en un amplio rango de temperatura y, que este modelo sea válido considerando la alta fuerza iónica que presenta industrialmente el sistema estudiado, por ejemplo, haciendo uso del modelo de interacción iónica de Pitzer.

Por otra parte, la densidad en el sistema $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ya ha sido modelada con la EOS HKFmoRR. Por ejemplo, basada en los procedimientos de parametrización de Appelo *et al.* [23], la base de datos del software PHREEQC “phreeqc.dat” [8] contiene los parámetros necesarios para calcular dicha propiedad; pero éstos fueron determinados según la especiación calculada por un modelo extendido de Debye-Hückel (D-H WATEQ [13]), el cual es válido hasta una fuerza iónica de 1 molal, por lo tanto los parámetros de volumen molar no están



completamente refinados considerando que soluciones binarias de $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ y $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ pueden superar la fuerza iónica de 1 molal.

Por otra parte, la conductividad iónica en los sistemas binarios $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ y $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ya ha sido modelada con la ecuación Casteel-Amis [66, 67], en distintos rangos de concentración y temperatura, principalmente en escala molalidad de electrolito; sin embargo, dicha ecuación no ha sido aplicada al sistema ternario correspondiente.

Concluyendo, con el objetivo de parametrizar el modelo de Pitzer para el sistema $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ bajo el enfoque de especiación iónica, se debe realizar una extensa revisión bibliográfica de propiedades termodinámicas medidas (actividad del agua y solubilidades), de parámetros de interacción ya publicados y de constantes de equilibrio (asociación iónica y producto de solubilidad). También se requerirá de una búsqueda en literatura de conductividades iónicas y densidades medidas, a fin de calibrar y validar los modelos correspondientes.

2.2.1. Revisión Bibliográfica de Datos Termodinámicos y Propiedades Medidas

A continuación, se realiza una revisión bibliográfica de constantes de equilibrio (producto de solubilidad y asociación iónica), propiedades medidas (actividad del agua, solubilidades, densidades y conductividades iónicas) y de parámetros de interacción de Pitzer ya publicados, en los sistemas binarios y ternarios presentes en el sistema electrolítico estudiado, siguiendo con las metodologías generales de parametrización mencionadas previamente.

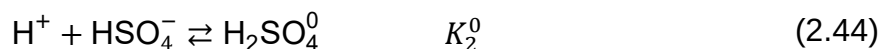
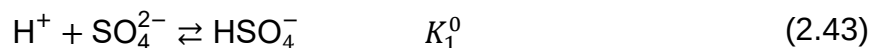
2.2.1.1 Sistema $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

- Constantes de Equilibrio

Algunos estudios [68, 69, 70, 71] y cálculos propios previos realizados con el software OLI Studio 11.0 [59], han mostrado que el sistema $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ en el



rango 0 – 100 °C se distribuye en las especies H^+ , SO_4^{2-} , HSO_4^- y H_2SO_4^0 , las que se rigen por el equilibrio de las siguientes reacciones químicas:



El valor de la constante de asociación iónica K_1^0 en función de la temperatura se ha estudiado extensamente, por ejemplo, algunas investigaciones [72, 73, 74, 75, 70] y bases de datos del software PHREEQC [8] han reportado la dependencia de temperatura de esta constante de equilibrio.

Sin embargo, datos termodinámicos informados para la constante de asociación K_2^0 son muy raros, debido a que la concentración de la especie neutra H_2SO_4^0 se puede determinar con precisión solo a alta temperatura y concentración [70]. Dentro de estos escasos datos informados, se pueden mencionar los valores publicados a 25 °C [76, 77, 78, 79] ($\log_{10} K_2^0 \approx -3$), la dependencia de temperatura presentada por Steyl [70] y los valores informados a distintas temperaturas en la base de datos “thermo” del software GWB [80].

Además, otros estudios [81, 82] han informado la presencia de otras especies que son posibles de formarse: $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7^0$, H_3SO_4^+ y HS_2O_7^- , las que se rigen por el equilibrio de las siguientes reacciones químicas:



pero dichas especies ocurren a muy alta concentración de ácido sulfúrico, aproximadamente como solvente puro.

- Propiedades Medidas

En la siguiente tabla se presentan las fuentes bibliográficas de propiedades medidas en el sistema binario $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ requeridas en el presente estudio.



Tabla 2.6. Revisión bibliográfica de propiedades medidas en el sistema binario $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ en el rango de temperatura 0 – 100 °C

Propiedad	Concentración de H_2SO_4	Temperatura	Nº de datos ^{a,b}	Referencia
p_w	24,92 – 95,94 %p/p	55 – 235 °C	30(24)	[83]
p_w/p_w^0	5 – 80 %p/p	0 – 75 °C	28(20)	[84]
p_w	29,90 – 65,47 %p/p	24,41 – 135,61 °C	19(16)	[85]
p_w/p_w^0	10 – 75 %p/p	0 – 75 °C	30(27)	[86]
p_w	10 – 100 %p/p	0 – 350 °C	33(29)	[87]
a_w	5 – 80 %p/p	5 – 50 °C	49(47)	[88]
ρ	5 – 99,6 %p/p	0 – 75 °C	28(21)	[89]
ρ	5 – 95 %p/p	50 – 75 °C	8(7)	[90]
ρ	4 – 72 %p/p	0 – 50 °C	55(55)	[91]
ρ	0,0520 – 0,5628 molal	25 °C	9(9)	[92]
ρ	0,1035 – 1,0127 molal	10 – 55 °C	32(32)	[93]
ρ	4 – 100 %p/p	0 – 200 °C	189(189)	[94]
ρ	12,3 – 76,5 %p/p	221 – 306 K	13(13)	[95]
ρ	3,0991 – 7,0913 molal	25 – 45 °C	6(6)	[96]
κ	0,5 – 99 %p/p	0 – 240 °F	756(756)	[97]
κ	0 – 95 %mol/mol	25 – 155 °C	37(33)	[98] ^c
κ	0,0001 – 100 %p/p	25 °C	14(6)	[99]
κ	5 – 100 %p/p	25 °C	7(7)	[100]

^a Número de datos disponibles solo en el rango 0 – 100 °C y 0 – 6 molal; ^b Entre paréntesis, el número de datos usados en el ajuste; ^c Datos tomados desde el trabajo de Wang *et al.* [30]

• Parámetros de Interacción de Pitzer

Aunque las propiedades termodinámicas de este sistema se han estudiado extensamente en distintos rangos de temperatura mediante el modelo de interacción iónica de Pitzer, casi todos estos estudios se han realizado considerando solo las especies H^+ , SO_4^{2-} y HSO_4^- dentro de la especiación del modelo.

Varios investigadores han reportado valores de parámetros de interacción de Pitzer en función de la temperatura para el sistema binario $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$:

- Pitzer *et al.* [73] parametrizaron el modelo solo para este sistema binario reportando la dependencia de temperatura de los parámetros de interacción binaria, $\beta_{MX}^{(0)}$, $\beta_{MX}^{(1)}$ y C_{MX}^ϕ , incluyendo solamente la asociación iónica de HSO_4^- , valores que fueron determinados mediante optimización con datos medidos a



25°C de coeficientes de actividad medio y coeficientes osmóticos en el rango de concentración $0,1 - 6$ molal.

- Reardon y Beckie [101] parametrizaron el modelo para el sistema $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ en el rango de temperatura $10 - 60^\circ\text{C}$. Para ello, basados en el trabajo de Pitzer *et al.* [73], reevaluaron los parámetros de interacción de Pitzer para el sistema $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ incluyendo los términos electrostáticos de orden superior que rigen la mezcla asimétrica de los iones SO_4^{2-} y HSO_4^- . En dicho trabajo presentaron dependencia de temperatura de los parámetros de interacción binaria, $\beta_{MX}^{(0)}$, $\beta_{MX}^{(1)}$ y C_{MX}^ϕ , válida en el rango de temperatura $0 - 70^\circ\text{C}$.
- Holmes y Mesmer [102] parametrizaron el modelo para el presente sistema binario reportando la dependencia de temperatura de los parámetros de interacción binaria y del parámetro de mezcla ($\theta_{\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-}$) en el rango $383,45 - 473,21$ K, valores que fueron determinados mediante optimización con un conjunto de datos de coeficientes osmóticos medidos a través del método isopiéstico, en el rango de concentración de H_2SO_4 $0,5 - 6$ molal aproximadamente. El modelo puede ser extendido hasta temperaturas de $298,15$ K.
- Christov y Moller [51] parametrizaron el modelo de interacción iónica de Pitzer para el sistema multicomponente $\text{H}-\text{Na}-\text{K}-\text{OH}-\text{Cl}-\text{HSO}_4-\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ desde diluida a alta concentración de solutos y en el rango de temperatura de $0 - 250^\circ\text{C}$. Para ello, determinaron los parámetros de interacción binaria $\beta_{MX}^{(0)}$, $\beta_{MX}^{(1)}$ y C_{MX}^ϕ para $\text{H}^+ - \text{SO}_4^{2-}$ y $\text{H}^+ - \text{HSO}_4^-$, y los parámetros de mezcla $\theta_{\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-}$ y $\psi_{\text{H}^+/\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-}$ en función de la temperatura; lo anterior, mediante optimización con datos de coeficientes osmóticos isopiésticos medidos y recomendados por distintos investigadores en el rango de temperatura $0 - 200^\circ\text{C}$ y hasta 6 molal de H_2SO_4 .



- Steyl [70] modeló mediante Pitzer los sistemas ternarios $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{MeSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ hasta 200 °C (donde Me = iones metálicos divalentes de Cu, Zn y Fe) y menos de 1 molal de sulfato, utilizando MgSO_4 como sal prototipo. Para ello, determinó los parámetros de interacción de Pitzer en función de la temperatura en el sistema binario $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (minimizando el número de parámetros) mediante optimización con datos medidos de coeficientes de actividad medio, coeficientes osmóticos y grado de disociación de HSO_4^- , en el rango de temperatura 25 – 200 °C y hasta 1 molal de H_2SO_4 . En el trabajo de Steyl se destaca la inclusión de la especie neutra H_2SO_4^0 dentro del modelo, pero considerando que su coeficiente de actividad es igual a la unidad (sin inclusión de parámetros de interacción asociados a la especie neutra).
- Sippola y Taskinen [103] modelaron mediante Pitzer las propiedades termodinámicas del ácido sulfúrico. Para ello, se ajustaron simultáneamente los parámetros de interacción binaria $\beta_{MX}^{(0)}$, $\beta_{MX}^{(1)}$ y C_{MX}^ϕ para $\text{H}^+ - \text{SO}_4^{2-}$ y $\text{H}^+ - \text{HSO}_4^-$, y la segunda constante de disociación del ácido sulfúrico. En la evaluación del modelo se utilizaron datos de celda electroquímica, coeficientes osmóticos, entalpías y presión de vapor en el rango de temperatura 0 – 170 °C.

En la Tabla 2.7 se presentan los valores de los parámetros de interacción de Pitzer mencionados anteriormente, reproducidos en forma de la ec. (7.25).

Tabla 2.7. Parámetros de interacción de Pitzer ya publicados para el sistema binario $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ en función de la temperatura

Referencia	Parámetro de interacción de Pitzer	Interacción	Valor			
			a_0	a_1	a_2	a_3
Pitzer <i>et al.</i> [73]	$\beta_{MX}^{(0)}$	$\text{H}^+/\text{SO}_4^{2-}$	$2,67 \cdot 10^{-3}$	$9,86 \cdot 10^1$	0	0
	$\beta_{MX}^{(0)}$	$\text{H}^+/\text{HSO}_4^-$	$2,10 \cdot 10^{-1}$	$4,60 \cdot 10^1$	0	0
	$\beta_{MX}^{(1)}$	$\text{H}^+/\text{HSO}_4^-$	$4,71 \cdot 10^{-1}$	$3,37 \cdot 10^2$	0	0
	C_{MX}^ϕ	$\text{H}^+/\text{SO}_4^{2-}$	$4,65 \cdot 10^{-1}$	$6,31 \cdot 10^1$	0	0
Reardon y Beckie [101]	$\beta_{MX}^{(0)}$	$\text{H}^+/\text{SO}_4^{2-}$	$2,17 \cdot 10^{-2}$	$5,83 \cdot 10^1$	0	0
	$\beta_{MX}^{(0)}$	$\text{H}^+/\text{HSO}_4^-$	$2,11 \cdot 10^{-1}$	$4,80 \cdot 10^1$	0	0
	$\beta_{MX}^{(1)}$	$\text{H}^+/\text{HSO}_4^-$	$5,32 \cdot 10^{-1}$	$1,18 \cdot 10^3$	2,36	0
	C_{MX}^ϕ	$\text{H}^+/\text{SO}_4^{2-}$	$4,11 \cdot 10^{-2}$	$-5,87 \cdot 10^1$	0	0

Tabla 2.7. (Continuación)

Referencia	Parámetro de	Interacción	Valor			
	interacción de Pitzer		a_0	a_1	a_2	a_3
Holmes y Mesmer [102]	$\beta_{MX}^{(0)}$	$\text{H}^+/\text{SO}_4^{2-}$	$8,22 \cdot 10^{-2}$	$-3,00 \cdot 10^3$	$-2,00 \cdot 10^1$	$3,20 \cdot 10^{-2}$
	$\beta_{MX}^{(0)}$	$\text{H}^+/\text{HSO}_4^-$	$2,12 \cdot 10^{-1}$	1,01	$-3,80 \cdot 10^{-1}$	$6,74 \cdot 10^{-4}$
	$\beta_{MX}^{(1)}$	$\text{H}^+/\text{HSO}_4^-$	$4,18 \cdot 10^{-1}$	1,01	$3,73 \cdot 10^{-1}$	$-1,24 \cdot 10^{-3}$
	C_{MX}^ϕ	$\text{H}^+/\text{SO}_4^{2-}$	$6,30 \cdot 10^{-2}$	$9,88 \cdot 10^{-1}$	2,36	$-7,55 \cdot 10^{-3}$
	θ_{ij}	$\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$	$-1,76 \cdot 10^{-1}$	$8,86 \cdot 10^{-1}$	4,87	$-1,32 \cdot 10^{-2}$
Christov y Moller [51]	$\beta_{MX}^{(0)}$	$\text{H}^+/\text{SO}_4^{2-}$	$9,10 \cdot 10^{-2}$	$-2,79 \cdot 10^3$	$-1,86 \cdot 10^1$	$2,99 \cdot 10^{-2}$
	$\beta_{MX}^{(0)}$	$\text{H}^+/\text{HSO}_4^-$	$2,10 \cdot 10^{-1}$	1,16	$-4,13 \cdot 10^{-1}$	$7,87 \cdot 10^{-4}$
	$\beta_{MX}^{(1)}$	$\text{H}^+/\text{HSO}_4^-$	$4,41 \cdot 10^{-1}$	1,00	$5,51 \cdot 10^{-1}$	$-1,84 \cdot 10^{-3}$
	C_{MX}^ϕ	$\text{H}^+/\text{SO}_4^{2-}$	$5,52 \cdot 10^{-2}$	$-8,72 \cdot 10^2$	-3,32	$1,55 \cdot 10^{-3}$
	θ_{ij}	$\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$	$-1,19 \cdot 10^{-1}$	$-4,80 \cdot 10^3$	$-2,85 \cdot 10^1$	$4,29 \cdot 10^{-2}$
Steyl [70]	$\beta_{MX}^{(0)}$	$\text{H}^+/\text{HSO}_4^-$	$2,29 \cdot 10^{-1}$	0	0	$-4,64 \cdot 10^{-4}$
	$\beta_{MX}^{(1)}$	$\text{H}^+/\text{HSO}_4^-$	$3,74 \cdot 10^{-1}$	0	0	$4,98 \cdot 10^{-5}$
	θ_{ij}	$\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$	$1,15 \cdot 10^{-1}$	0	0	$-1,79 \cdot 10^{-4}$
Sippola y Taskinen [103]	$\beta_{MX}^{(0)}$	$\text{H}^+/\text{SO}_4^{2-}$	$4,04 \cdot 10^{-2}$	$1,20 \cdot 10^1$	0	0
	$\beta_{MX}^{(0)}$	$\text{H}^+/\text{HSO}_4^-$	$2,10 \cdot 10^{-1}$	$2,20 \cdot 10^1$	0	$-3,51 \cdot 10^{-4}$
	$\beta_{MX}^{(1)}$	$\text{H}^+/\text{HSO}_4^-$	$4,66 \cdot 10^{-1}$	$3,93 \cdot 10^1$	0	0
	C_{MX}^ϕ	$\text{H}^+/\text{SO}_4^{2-}$	$3,57 \cdot 10^{-2}$	$-3,04 \cdot 10^1$	0	0

2.2.1.2 Sistema $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

- Constantes de Equilibrio

Algunos investigadores [4, 104, 105] que estudiaron la especiación iónica en el sistema $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ han mostrado que el sistema se distribuye en especies como: Cu^{2+} , SO_4^{2-} , CuOH^+ y CuSO_4^0 , las que se rigen por el equilibrio de las siguientes reacciones químicas:

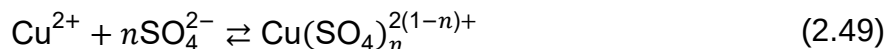


El valor de la constante de asociación iónica, K_3^0 , se ha estudiado extensamente a 25 °C [104, 105], existiendo una considerable dispersión de los datos informados; por ello, investigadores [4, 104, 105] y bases de datos del software PHREEQC [8]



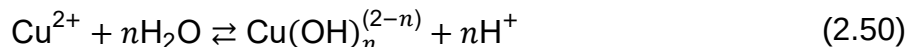
aceptan y han reportado que a 25 °C $\log_{10} K_3^0 \approx 2,3 - 2,4$. Sin embargo, valores de K_3^0 en función de la temperatura no existe mucho en literatura, se pueden mencionar los valores considerados por Casas *et al.* [6] en el rango 0 – 100 °C, aproximados desde MgSO_4^0 ; los valores determinados por Akilan [105] entre 5 – 65 °C, mediante estudios de espectroscopia de relajación dieléctrica (DRS); y cálculos propios previos realizados con el software HSC Chemistry 9.0 [9] a distintas temperatura.

Otras investigaciones [106, 107, 108] informaron de la existencia de especies $\text{Cu}(\text{SO}_4)_n^{2(1-n)+}$ de orden superior ($n = 2$ y 3) utilizando diversas técnicas.



Por su parte, el valor de la constante de asociación iónica de la especie de hidrólisis mononuclear CuOH^+ también se ha estudiado extensamente a 25 °C [104], pero estos valores son fuertemente divergentes entre sí, aceptándose generalmente que $\log_{10} K_4^0 \approx -8,0$ [4, 6, 104, 8]. Sin embargo, datos de K_4^0 en función de la temperatura no se han informado mucho en literatura, se pueden mencionar los valores considerados por Casas *et al.* [6] en el rango 0 – 100 °C y la dependencia de temperatura incluida en la base de datos termodinámica “Thermodem” [109].

Otras especies de hidrólisis mononuclear de Cu^{2+} pueden formarse a medida que aumenta la alcalinidad del sistema [110, 4, 104]. Dándose de la forma $\text{Cu}(\text{OH})_n^{(2-n)}$,



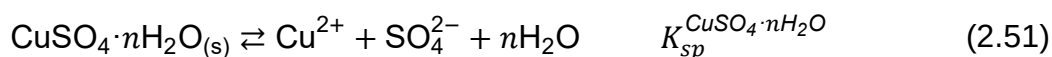
con $n = 2, 3$ y 4 .

Además, también existen estudios [110, 4, 6, 104, 105] que han considerado la formación especies de hidrólisis polinucleares de Cu^{2+} : $\text{Cu}_2\text{OH}^{3+}$, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ y $\text{Cu}_3(\text{OH})_4^{2+}$, las cuales dependen directamente del nivel de concentración total de cobre y acidez del sistema [104], siendo la primera la especie polinuclear



predominante en soluciones ligeramente ácidas a concentración de cobre total moderada.

En cuanto a solubilidades en este sistema, el CuSO_4 forma distintos hidratos termodinámicamente estables en función de la temperatura. A temperatura ambiente, es estable la calcantita ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), a temperatura elevada se deshidrata en bonatita ($\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), luego en poitevinita ($\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), hasta convertirse finalmente en sulfato de cobre anhidro [111, 112]. Los equilibrios de formación de estos hidratos se describen por la siguiente reacción química:



donde $n = 0, 1, 3$ y 5 . También existe la bootita ($\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), que es una fase sólida muy inestable que se deshidrata rápidamente y sólo puede formarse a baja temperatura [113].

Considerando el rango de temperatura $0 - 100\text{ }^\circ\text{C}$, desde $0\text{ }^\circ\text{C}$ hasta aproximadamente $95,9\text{ }^\circ\text{C}$ el pentahidrato es la fase estable en el sistema, cuyo $K_{sp}^{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}$ se ha estudiado extensamente a $25\text{ }^\circ\text{C}$, generalmente reportándose que $\log_{10} K_{sp} \approx -2,6$ [50, 8, 32, 111]. En cuanto a la dependencia de temperatura de esta constante de equilibrio, bases de datos del software PHREEQC [8] y el estudio de Höffler y Steiger [111] reportaron una correlación empírica en función de la temperatura; y Justel *et al.* [32] determinaron e informaron valores en el rango $20 - 60\text{ }^\circ\text{C}$. Se destaca el trabajo de Höffler y Steiger [111] debido a que, utilizando el modelo de Pitzer, determinaron una correlación empírica de $K_{sp}^{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}$ en función de la temperatura mediante optimización con datos medidos de solubilidades en el rango $-1,5 - 100\text{ }^\circ\text{C}$; e incluso hicieron lo mismo con $K_{sp}^{\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}$ y $K_{sp}^{\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}$, mediante optimización con datos medidos de solubilidades y de humedades relativas de disociación del equilibrio de las reacciones de hidratación-deshidratación.



• Propiedades Medidas

En la siguiente tabla se presentan las fuentes bibliográficas de propiedades medidas en el sistema binario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ requeridas en el presente estudio.

Tabla 2.8. Revisión bibliográfica de propiedades medidas en el sistema binario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ en el rango de temperatura 0 – 100 °C

Propiedad	Concentración de CuSO_4	Temperatura	Nº de datos ^{a,b}	Referencia
a_w	0,2 – 1,4	25 °C	11(11)	[114]
a_w	0,1 – 1,8 molal	50 °C	13(13)	[115]
a_w	0,2 – 4,6 molal	100 °C	16(16)	[116]
a_w	0,8 – m_{sat}	20 – 50 °C	30(30)	[32]
a_w	0,79 – 18,26 %p/p	30 – 60 °C	32(32)	[117]
p_w	0,386 – 1,051 molal	19,64 – 95,67 °C	49(0)	[118]
m_{sat}^c	–	0 – 100 °C	10(10)	[119]
m_{sat}^c	–	291,15 K	1(1)	[120]
m_{sat}^c	–	288,15 K	1(1)	[121]
m_{sat}^c	–	0 – 25 °C	5(5)	[122]
m_{sat}^c	–	288,15 – 308,15 K	3(3)	[123] ^d
m_{sat}^c	–	293,15 – 308,15 K	2(2)	[124]
m_{sat}^c	–	12 – 25 °C	3(1)	[125]
m_{sat}^c	–	286,95 – 331,95 K	6(6)	[126] ^d
m_{sat}^c	–	293,15 – 308,15 K	7(7)	[127] ^d
m_{sat}^c	–	–1,4 – 100 °C	12(0)	[128]
m_{sat}^c	–	0 – 37,5 °C	3(3)	[129]
m_{sat}^c	–	15 – 25 °C	3(3)	[130]
m_{sat}^c	–	20 °C	1(1)	[131]
m_{sat}^c	–	0 – 55 °C	3(2)	[132]
m_{sat}^c	–	0 – 25 °C	2(2)	[133]
m_{sat}^c	–	–1,5 – 95,9 °C	22(21)	[134]
m_{sat}^e	–	95,9 – 110 °C	3(0)	[134]
ρ	0,1 – m_{sat}	25 °C	8(8)	[135]
ρ	0,0992 – m_{sat}	30 – 60 °C	119(118)	[136]
ρ	0,05 – 1,265 molal	35 – 55 °C	36(36)	[137]
ρ	2 – 30% p/p	0 – 100 °C	239(239)	[94]
ρ	0,01009 – 1,33069 molal	15 – 55 °C	58(58)	[138]
ρ	0,1293 – 1,0620 molal	288,15 – 313,15 K	42(42)	[139]
ρ	0,1346 – 1,4565 molal	283,15 – 298,15 K	36(36)	[140]
ρ	0 – 1 molal	25 °C	12(12)	[105]
ρ	0,05 – 0,5 molal	298,15 K	6(6)	[141]



Tabla 2.8. (Continuación)

Propiedad	Concentración de CuSO_4	Temperatura	Nº de datos ^{a,b}	Referencia
κ	0,0992 – 1,3980 molal	30 – 60 °C	112(112)	[136]
κ	0,00666 – 1,19810 molal	278,15 – 308,15 K	91(91)	[67]
κ	0,02 – 1,4 molal	5 – 65 °C	58(45)	[105]
κ	2 – 19 %p/p	25 °C	5(3)	[100]

^a Número de datos disponibles solo en el rango 0 – 100 °C

^b Entre paréntesis, el número de datos usados en el ajuste

^c $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Calcantita)

^d Datos tomados desde el trabajo de Sibarani *et al.* [112]

^e $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Bonatita)

• Parámetros de Interacción de Pitzer

Las propiedades termodinámicas de este sistema ya han sido estudiadas por algunos investigadores en un rango de temperatura utilizando el enfoque de interacción iónica de Pitzer, pero todos estos estudios se han realizado considerando una disociación completa de la sal.

Distintos investigadores han reportado valores de parámetros de interacción de Pitzer en función de la temperatura para el sistema binario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$:

- Yang *et al.* [116] basándose en los estudios de Pitzer y Mayorga [46] y Silvester y Pitzer [142], parametrizaron el modelo para los sistemas binarios $\text{MSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ y Zn), reportando la dependencia de temperatura de los parámetros de interacción binaria ($\beta_{MX}^{(0)}$, $\beta_{MX}^{(1)}$, $\beta_{MX}^{(2)}$ y C_{MX}^ϕ) para $\text{Cu}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$, valores que fueron validados con datos medidos de actividad del agua en el rango de temperatura 298,15 – 373,15 K y hasta una concentración de 1 molal de CuSO_4 .
- Justel *et al.* [143] también parametrizaron el modelo para el sistema $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, pero en el rango de temperatura 293,15 – 333,15 K. Para ello, determinaron los parámetros de interacción binaria ($\beta_{MX}^{(0)}$, $\beta_{MX}^{(1)}$, $\beta_{MX}^{(2)}$ y C_{MX}^ϕ) para $\text{Cu}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$ en función de la temperatura, mediante optimización con datos medidos de actividad del agua en el sistema $\text{CuSO}_4 - \text{Agua de mar}$, en el



rango de temperatura 293,15 – 323,15 K y hasta aproximadamente la concentración de saturación de la sal. Posteriormente, Justel *et al.* [32] reestimaron dichos parámetros de interacción de Pitzer con datos medidos de actividad del agua en el sistema CuSO_4 – Agua Fresca, en el rango de temperatura 293,15 – 323,15 K y hasta aproximadamente la concentración de saturación de la sal.

- Höffler y Steiger [111] también parametrizaron el modelo para el sistema $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, pero en el rango de temperatura 268 – 377 K. Para ello, determinaron los parámetros de interacción binaria ($\beta_{MX}^{(0)}$, $\beta_{MX}^{(1)}$, $\beta_{MX}^{(2)}$ y C_{MX}^ϕ) para $\text{Cu}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$ en función de la temperatura, mediante optimización con datos medidos de coeficiente osmóticos, potenciales de celda electroquímica, calores de dilución y capacidades caloríficas en el sistema $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, en el rango de temperatura 270 – 377 K. Lo anterior, sumado al uso de datos medidos de solubilidades y humedades relativas de disociación del equilibrio de las reacciones de hidratación-deshidratación, les permitió la construcción del diagrama de fases completo del sistema $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.
- Sibarani *et al.* [112] basados en el trabajo ya realizado por Höffler y Steiger [111], probaron diferentes modelos de Pitzer mediante la variación del número de términos de la dependencia de temperatura de los parámetros interacción, encontrando que un modelo que utiliza solo ocho parámetros en total puede evaluar la depresión del punto de congelación, la solubilidad de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, la actividad media y los coeficientes osmóticos hasta 373,15 K. La calidad del modelo se verificó utilizando datos medidos de presión de vapor de la solución saturada y potenciales de celdas electroquímicas. Las principales diferencias con respecto al modelo construido por Höffler y Steiger [111] son que Sibarani *et al.* [112] excluyeron datos de solubilidades de $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, redujeron el número total de parámetros del modelo e incluyeron en la evaluación la propiedad del punto de congelación del sistema.



En la Tabla 2.9 se presentan los valores de los parámetros de interacción de Pitzer mencionados anteriormente, reproducidos en forma de la ec. (7.25).

Tabla 2.9. Parámetros de interacción de Pitzer ya publicados para el sistema binario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ en función de la temperatura

Referencia	Parámetro de Interacción de Pitzer		Valor			
			a_0	a_1	a_2	a_3
Yang <i>et al.</i> [116]	$\beta_{MX}^{(0)}$	$\text{Cu}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$	$2,36 \cdot 10^{-1}$	0	0	$-4,40 \cdot 10^{-3}$
	$\beta_{MX}^{(1)}$	$\text{Cu}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$	2,49	0	0	$2,38 \cdot 10^{-2}$
	$\beta_{MX}^{(2)}$	$\text{Cu}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$	$-4,74 \cdot 10^1$	0	0	$-4,73 \cdot 10^{-1}$
	C_{MX}^ϕ	$\text{Cu}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$	$-1,20 \cdot 10^{-3}$	0	0	$4,80 \cdot 10^{-3}$
Justel <i>et al.</i> [143]	$\beta_{MX}^{(0)}$	$\text{Cu}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$	$5,75 \cdot 10^{-1}$	$-8,00 \cdot 10^{-4}$	$2,46 \cdot 10^{-1}$	0
	$\beta_{MX}^{(1)}$	$\text{Cu}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$	2,98	$-1,00 \cdot 10^{-3}$	$3,08 \cdot 10^{-1}$	0
	$\beta_{MX}^{(2)}$	$\text{Cu}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$	0	0	0	0
	C_{MX}^ϕ	$\text{Cu}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$	$-7,21 \cdot 10^{-2}$	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$-1,33 \cdot 10^{-1}$	0
Justel <i>et al.</i> [32]	$\beta_{MX}^{(0)}$	$\text{Cu}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$	$2,34 \cdot 10^{-1}$	1,00	$1,82 \cdot 10^{-1}$	0
	$\beta_{MX}^{(1)}$	$\text{Cu}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$	2,53	1,00	$9,72 \cdot 10^{-1}$	0
	$\beta_{MX}^{(2)}$	$\text{Cu}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$	$-4,83 \cdot 10^1$	1,00	1,00	0
	C_{MX}^ϕ	$\text{Cu}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$	$4,40 \cdot 10^{-3}$	1,00	$-2,40 \cdot 10^{-1}$	0
Höffler y Steiger [111]	$\beta_{MX}^{(0)}$	$\text{Cu}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$	$2,09 \cdot 10^{-1}$	$-3,05 \cdot 10^1$	0	0
	$\beta_{MX}^{(1)}$	$\text{Cu}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$	2,66	$-5,34 \cdot 10^4$	$-3,46 \cdot 10^2$	$5,72 \cdot 10^{-1}$
	$\beta_{MX}^{(2)}$	$\text{Cu}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$	$-5,83 \cdot 10^1$	0	$1,47 \cdot 10^3$	$-5,37$
	C_{MX}^ϕ	$\text{Cu}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$	$1,92 \cdot 10^{-2}$	$3,10 \cdot 10^1$	0	0
Sibarani <i>et al.</i> [112]	$\beta_{MX}^{(0)}$	$\text{Cu}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$	$4,76 \cdot 10^{-1}$	$-1,26 \cdot 10^1$	0	$-7,22 \cdot 10^{-4}$
	$\beta_{MX}^{(1)}$	$\text{Cu}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$	-1,21	0	0	$1,29 \cdot 10^{-2}$
	$\beta_{MX}^{(2)}$	$\text{Cu}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$	$-5,60 \cdot 10^1$	0	0	0
	C_{MX}^ϕ	$\text{Cu}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$	$-1,31 \cdot 10^{-2}$	7,40	0	0

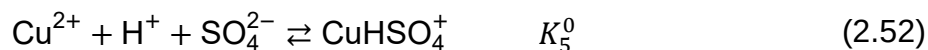
2.2.1.3 Sistema $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

- Constantes de Equilibrio

Horányi [144] informó que la adición de iones Cu^{2+} en forma de perclorato a un sistema que contiene iones SO_4^{2-} o HSO_4^- puede resultar en una disminución de la concentración de esos iones, que puede atribuirse a la formación de moléculas o pares iónicos de CuSO_4^0 o CuHSO_4^+ . Lo anterior sugirió la posible existencia del



complejo CuHSO_4^+ en sistemas $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, lo cual dio origen a que esta especie haya sido incluida en diferentes estudios de especiación en los campos de lixiviación, electro-obtención y electro-refinación de cobre [5, 6, 7, 10]; siendo los estudios más completos en ese ámbito, reportando que en este sistema predominan especies como: Cu^{2+} , H^+ , SO_4^{2-} , HSO_4^- , CuSO_4^0 y CuHSO_4^+ , donde esta última se rige por el equilibrio de la siguiente reacción química:



Datos termodinámicos de K_5^0 en función de la temperatura no existe mucho en literatura, solo pueden ser mencionados los valores publicados a 25 °C [145, 146] ($\log_{10} K_5^0 \approx 2,34$); los valores informados por Casas *et al.* [6] en el rango 0 – 100 °C, supuestos desde FeHSO_4^+ ; el valor reportado por Cifuentes *et al.* [7] a 50 °C, estimado mediante capacidades caloríficas; y los valores informados por Dong *et al.* [10] en el rango 25 – 70 °C, estimados mediante el método Criss-Cobble [147, 148].

A pesar de que los estudios que anteriormente investigaron la especiación iónica del sistema $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ [5, 6, 7, 10] obtuvieron buenos resultados de la inclusión del complejo CuHSO_4^+ , estos fueron obtenidos considerando un enfoque de Debye-Hückel Extendido, exactamente el Modelo B-dot [12], que es válido hasta una fuerza iónica de 1 molal, por lo tanto, utilizaron un modelo que no es tan aplicable dadas las altas concentraciones que presenta industrialmente el sistema $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.

- Propiedades Medidas

En la siguiente tabla se presentan las fuentes bibliográficas de propiedades medidas en el sistema ternario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ requeridas en el presente estudio.



Tabla 2.10. Revisión bibliográfica de propiedades medidas en el sistema ternario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ en el rango de temperatura 0 – 100 °C

Propiedad	Concentración de CuSO_4	Temperatura	Nº de datos ^{a,b}	Referencia
a_w	0 – 1,5 molal CuSO_4 0 – 2 molal H_2SO_4	298 K	86(0)	[149]
m_{sat}^c	2,03 – 35,2 g H_2SO_4 /100 g H_2O	0 °C	3(2)	[150]
m_{sat}^c	4,4 – 50 %p/p H_2SO_4	0,5 – 80 °C	41(38)	[151]
m_{sat}^c	0,01 – 45,7 %p/p H_2SO_4	0 – 55 °C	29(3)	[152]
m_{sat}^c	0,07 – 6,26 molal H_2SO_4	25 °C	9(3)	[153]
m_{sat}^c	0 – 50 %p/p H_2SO_4	0 – 60 °C	86(86)	[154]
m_{sat}^c	40 – 250 g/L H_2SO_4	25 °C	7(7)	[155]
ρ	10 – 60 g/L Cu ^d 4,78 – 221 g/L H_2SO_4 ^d	20 – 70 °C	101(101)	[156]
ρ	0,199 – 1,179 molal CuSO_4 0,254 – 2,813 molal H_2SO_4	25 – 60 °C	152(152)	[157]
ρ	1,04 – 41,6 g/L Cu 46,8 – 450 g/L H_2SO_4	30 – 60 °C	19(10)	[158]
ρ	3 – 40 g/L Cu 50 – 190 g/L H_2SO_4	25 – 50 °C	8(7)	[159]
ρ	40 – 60 g/L Cu 130 – 160 g/L H_2SO_4	49 – 69 °C	9(9)	[160]
κ	10 – 60 g/L Cu ^d 4,78 – 221 g/L H_2SO_4 ^d	20 – 70 °C	90	[156]
κ	1,04 – 41,6 g/L Cu 46,8 – 450 g/L H_2SO_4	30 – 60 °C	19	[158]
κ	0,01 – 0,16 mol/L Cu 0,32 – 0,65 mol/L H_2SO_4	20,5 °C	9	[4]
κ	10 – 40 g/L Cu 50 – 200 g/L H_2SO_4	30 – 55 °C	8	[159]

^a Número de datos disponibles solo en el rango 0 – 100 °C, 0 – 3 molal H_2SO_4 y 0 – m_{sat} CuSO_4

^b Entre paréntesis, el número de datos usados en el ajuste

^c $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Calcantita)

^d Concentración a 20 °C

• Parámetros de Interacción de Pitzer

Las propiedades termodinámicas del presente sistema ternario ya han sido estudiadas anteriormente por algunos investigadores mediante el modelo de



interacción iónica de Pitzer [63, 64, 65, 32]. Sin embargo, todos estos estudios se han realizado considerando solamente la asociación iónica de HSO_4^- , a excepción del trabajo de Tanaka [63] quien además consideró la formación de CuSO_4^0 , pero limitado solo a la temperatura de 25°C .

- Tanaka [63] parametrizó el modelo de Pitzer para el sistema ternario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ a 25°C , con el objetivo de describir proporciones de distribución de equilibrio de Cu(II) entre soluciones de ácido sulfúrico y soluciones de xileno de Acorga P-5100 como extractante de β -hidroxioxima. Para ello, considerando la formación de HSO_4^- tomó de literatura valores de los parámetros de interacción a 25°C del sistema $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$; además, los parámetros de interacción en el sistema $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ($\beta_{MX}^{(0)}$, $\beta_{MX}^{(1)}$, $\beta_{MX}^{(2)}$ y C_{MX}^ϕ) fueron determinados mediante optimización con valores medidos a 25°C de coeficientes osmóticos y de actividad sobre la base estequiométrica, considerando la formación del complejo neutro CuSO_4^0 con su coeficiente de actividad igual a la unidad; por último, los parámetros de interacción del par $\text{Cu}^{2+} - \text{HSO}_4^-$ fueron tomados de literatura desde $\text{Cu}^{2+} - \text{ClO}_4^-$ como alternativa. El resultado de este estudio apoyó la efectividad de las ecuaciones de Pitzer como herramienta para la predicción de proporciones de distribución de equilibrio.
- Justel *et al.* [32] parametrizaron el modelo de Pitzer para el sistema multicomponente $\text{Cu-Na-H-SO}_4\text{-Cl-HSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ en el rango de temperatura $20 - 60^\circ\text{C}$, siendo el único estudio en que se haya parametrizado el modelo para el sistema ternario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ en un rango de temperatura. Justel *et al.* [32] reportaron valores de los parámetros de interacción binaria ($\beta_{MX}^{(0)}$, $\beta_{MX}^{(1)}$, $\beta_{MX}^{(2)}$ y C_{MX}^ϕ) para $\text{H}^+ - \text{HSO}_4^-$, $\text{H}^+ - \text{SO}_4^{2-}$, $\text{Cu}^{2+} - \text{HSO}_4^-$ y $\text{Cu}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$; y de los parámetros de mezcla (θ_{ij} y ψ_{ijk}) para $\text{HSO}_4^- - \text{SO}_4^{2-}$, $\text{Cu}^{2+} - \text{H}^+$, $\text{Cu}^{2+} - \text{HSO}_4^- - \text{SO}_4^{2-}$ y $\text{Cu}^{2+} - \text{H}^+ - \text{HSO}_4^-$ en función de la temperatura. Todo el conjunto de parámetros de interacción de Pitzer

necesarios para describir al sistema multicomponente fueron validados con solubilidades medidas de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en el sistema $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Agua}$ de mar, en rango de temperatura $20 - 60^\circ\text{C}$ y hasta 2,5 molal de H_2SO_4 .

- Casas *et al.* [4] también parametrizaron el modelo de Pitzer para el sistema $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ en un rango de temperatura. Basándose en lo ya publicado en literatura, reportaron la dependencia de temperatura de los parámetros de interacción binaria ($\beta_{MX}^{(0)}$, $\beta_{MX}^{(1)}$, $\beta_{MX}^{(2)}$ y C_{MX}^ϕ) para $\text{H}^+ - \text{HSO}_4^-$, $\text{H}^+ - \text{SO}_4^{2-}$ y $\text{Cu}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$. El objetivo de este trabajo fue simular la especiación iónica del sistema $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ en el rango de temperatura $15 - 70^\circ\text{C}$ y en los rangos de concentración $0 - 200 \text{ g/L}$ de H_2SO_4 y $0 - 50 \text{ g/L}$ de Cu , por eso se destaca la inclusión de los complejos HSO_4^- y CuSO_4^0 en el modelo de Pitzer; sin embargo, el modelo no fue validado con propiedades termodinámicas del sistema ternario estudiado.

En la Tabla 2.11 se presentan los valores de los parámetros de interacción de Pitzer mencionados anteriormente, reproducidos en forma de la ec. (7.25).

Tabla 2.11. Parámetros de interacción de Pitzer ya publicados para el sistema ternario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ en función de la temperatura

Referencia	Parámetro de interacción de Pitzer	Interacción	Valor			
			a_0	a_1	a_2	a_3
Tanaka [63]	$\beta_{MX}^{(0)}$	$\text{H}^+/\text{HSO}_4^-$	$2,10 \cdot 10^{-1}$	0	0	0
	$\beta_{MX}^{(1)}$	$\text{H}^+/\text{HSO}_4^-$	$4,71 \cdot 10^{-1}$	0	0	0
	$\beta_{MX}^{(0)}$	$\text{H}^+/\text{SO}_4^{2-}$	$2,70 \cdot 10^{-3}$	0	0	0
	C_{MX}^ϕ	$\text{H}^+/\text{SO}_4^{2-}$	$4,16 \cdot 10^{-2}$	0	0	0
	$\beta_{MX}^{(0)}$	$\text{Cu}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$	$5,00 \cdot 10^{-2}$	0	0	0
	$\beta_{MX}^{(1)}$	$\text{Cu}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$	2,01	0	0	0
	$\beta_{MX}^{(2)}$	$\text{Cu}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$	$6,40 \cdot 10^1$	0	0	0
	C_{MX}^ϕ	$\text{Cu}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$	$9,50 \cdot 10^{-2}$	0	0	0
	$\beta_{MX}^{(0)}$	$\text{Cu}^{2+}/\text{HSO}_4^-$	$4,86 \cdot 10^{-1}$	0	0	0
	$\beta_{MX}^{(1)}$	$\text{Cu}^{2+}/\text{HSO}_4^-$	2,00	0	0	0
	C_{MX}^ϕ	$\text{Cu}^{2+}/\text{HSO}_4^-$	$9,90 \cdot 10^{-3}$	0	0	0



Tabla 2.11. (Continuación)

Referencia	Parámetro de interacción de Pitzer	Interacción	Valor			
			a_0	a_1	a_2	a_3
Justel et al. [32]	$\beta_{MX}^{(0)}$	$\text{H}^+/\text{HSO}_4^-$	$2,10 \cdot 10^{-1}$	1,16	$-4,13 \cdot 10^{-1}$	$7,87 \cdot 10^{-4}$
	$\beta_{MX}^{(1)}$	$\text{H}^+/\text{HSO}_4^-$	$4,41 \cdot 10^{-1}$	1,00	$5,51 \cdot 10^{-1}$	$-1,84 \cdot 10^{-3}$
	C_{MX}^ϕ	$\text{H}^+/\text{HSO}_4^-$	0	0	0	0
	$\beta_{MX}^{(0)}$	$\text{H}^+/\text{SO}_4^{2-}$	$9,10 \cdot 10^{-2}$	$-2,79 \cdot 10^3$	$-1,86 \cdot 10^1$	$2,99 \cdot 10^{-2}$
	$\beta_{MX}^{(1)}$	$\text{H}^+/\text{SO}_4^{2-}$	0	0	0	0
	C_{MX}^ϕ	$\text{H}^+/\text{SO}_4^{2-}$	$5,52 \cdot 10^{-2}$	$-8,72 \cdot 10^2$	-3,32	$1,55 \cdot 10^{-3}$
	θ_{ij}	$\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$	$-1,19 \cdot 10^{-1}$	$-4,80 \cdot 10^3$	$-2,85 \cdot 10^1$	$4,29 \cdot 10^{-2}$
	ψ_{ijk}	$\text{H}^+/\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$	0	0	0	0
	$\beta_{MX}^{(0)}$	$\text{Cu}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$	$2,34 \cdot 10^{-1}$	1,00	$1,82 \cdot 10^{-1}$	0
	$\beta_{MX}^{(1)}$	$\text{Cu}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$	2,53	1,00	$9,72 \cdot 10^{-1}$	0
	$\beta_{MX}^{(2)}$	$\text{Cu}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$	$-4,83 \cdot 10^1$	1,00	1,00	0
	C_{MX}^ϕ	$\text{Cu}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$	$4,40 \cdot 10^{-3}$	1,00	$-2,40 \cdot 10^{-1}$	0
	$\beta_{MX}^{(0)}$	$\text{Cu}^{2+}/\text{HSO}_4^-$	$3,21 \cdot 10^{-1}$	$5,80 \cdot 10^{-3}$	-1,66	0
	$\beta_{MX}^{(1)}$	$\text{Cu}^{2+}/\text{HSO}_4^-$	$3,63 \cdot 10^{-1}$	$3,00 \cdot 10^{-4}$	$-8,63 \cdot 10^{-2}$	0
	C_{MX}^ϕ	$\text{Cu}^{2+}/\text{HSO}_4^-$	$9,88 \cdot 10^{-2}$	$1,09 \cdot 10^{-2}$	$-3,18 \cdot 10^{-1}$	0
	θ_{ij}	$\text{Cu}^{2+}/\text{H}^+$	$-2,30 \cdot 10^{-2}$	0	0	0
	ψ_{ijk}	$\text{Cu}^{2+}/\text{H}^+/\text{SO}_4^{2-}$	0	0	0	0
	ψ_{ijk}	$\text{Cu}^{2+}/\text{H}^+/\text{HSO}_4^-$	$-2,50 \cdot 10^{-2}$	0	0	0
	ψ_{ijk}	$\text{Cu}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$	$-4,40 \cdot 10^{-2}$	0	0	0
Casas et al. [4]	$\beta_{MX}^{(0)}$	$\text{H}^+/\text{HSO}_4^-$	$2,11 \cdot 10^{-1}$	$4,80 \cdot 10^1$	0	0
	$\beta_{MX}^{(1)}$	$\text{H}^+/\text{HSO}_4^-$	$5,32 \cdot 10^{-1}$	$1,18 \cdot 10^3$	2,36	0
	C_{MX}^ϕ	$\text{H}^+/\text{HSO}_4^-$	0	0	0	0
	$\beta_{MX}^{(0)}$	$\text{H}^+/\text{SO}_4^{2-}$	$2,17 \cdot 10^{-2}$	$5,83 \cdot 10^1$	0	0
	$\beta_{MX}^{(1)}$	$\text{H}^+/\text{SO}_4^{2-}$	0	0	0	0
	C_{MX}^ϕ	$\text{H}^+/\text{SO}_4^{2-}$	$4,11 \cdot 10^{-2}$	$-5,87 \cdot 10^1$	0	0
	$\beta_{MX}^{(0)}$	$\text{Cu}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$	$2,34 \cdot 10^{-1}$	0	0	$4,40 \cdot 10^{-3}$
	$\beta_{MX}^{(1)}$	$\text{Cu}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$	2,53	0	0	$2,38 \cdot 10^{-2}$
	$\beta_{MX}^{(2)}$	$\text{Cu}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$	$-4,83 \cdot 10^1$	0	0	$-4,70 \cdot 10^{-1}$
	C_{MX}^ϕ	$\text{Cu}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$	$4,40 \cdot 10^{-3}$	0	0	$1,20 \cdot 10^{-3}$



2.2.1.4 Sistema Electrólitos de la Industria del Cobre

En la siguiente tabla se resume el rango de composición de cobre y ácido sulfúrico total en los electrolitos asociados a los procesos hidrometalúrgicos del cobre [3].

Tabla 2.12. Rangos de concentración típica de cobre y ácido sulfúrico en soluciones de los procesos hidrometalúrgicos del cobre (concentraciones a 20 °C)

Muestra	Cobre total		H_2SO_4 total		Temperatura en industria / °C
	$\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	$\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	
PLS	2 – 6	0,03 – 0,09	1 – 2	0,01 – 0,02	Ambiente
Solución de Refino	0,2 – 0,5	0,003 – 0,008	8 – 15	0,08 – 0,2	Ambiente
Electrolito Rico o de Avance	40 – 50	0,7 – 0,9	170 – 180	1,9 – 2,0	40 – 60
Electrolito Pobre o Spent	35 – 45	0,6 – 0,8	180 – 200	2,0 – 2,2	40 – 60

Por otra parte, en la Tabla 2.13 se resumen los rangos de valores de distintas propiedades medidas en soluciones de $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.

Tabla 2.13. Rangos de valores de propiedades medidas en soluciones de $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Propiedad	$m(\text{CuSO}_4) / \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	$m(\text{H}_2\text{SO}_4) / \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	Temperatura / °C	Rango de Valor de la Propiedad
a_w ^a	0,02 – 1,2	0,02 – 2,0	25	0,912 – 0,996
ρ ^b	0,05 – 1,2	0,05 – 2,8	20 – 70	1,020 – 1,238 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
κ ^c	0,008 – 1,0	0,05 – 2,8	20 – 70	43,7 – 830 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$
ν ^d	0,2 – 1,2	0,3 – 2,8	25 – 70	0,53 – 1,58 $\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$
μ ^e	0,02 – 1,0	0,05 – 2,8	20 – 70	0,49 – 2,30 cP

^a Datos desde [149]

^b Datos desde [156, 157, 159, 160]

^c Datos desde [156, 158, 4, 159]

^d Viscosidad cinemática. Datos desde [157, 160]

^e Viscosidad dinámica. Datos desde [156, 158, 159]

2.3. Discusión

Existe un amplio desarrollo de modelos que permiten estimar propiedades termodinámicas en soluciones de electrolitos, los cuales difieren entre sí en el rango de temperatura y concentración en que son válidos, y en el tratamiento de la especiación iónica. En este contexto, el modelo de Pitzer ha sido usado ampliamente dado a su extenso campo de aplicación, éste puede modelar el



exceso de propiedades termodinámicas de soluciones electrolíticas hasta concentraciones muy altas.

Aunque originalmente el modelo de Pitzer no considera el efecto de la especiación iónica en las propiedades termodinámicas, es decir, supone una disociación completa de los electrólitos, existe una extensión de las ecuaciones para tener en cuenta la asociación de iones. Sin embargo, escasean estudios en que se haya utilizado esta extensión para describir conjuntamente las propiedades termodinámicas y especiación iónica en sistemas electrolíticos, más aún en el sistema $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. La escasez de estudios existentes se debe principalmente a que esta extensión de las ecuaciones de Pitzer aumenta significativamente el número de parámetros del modelo, lo cual requiere el desarrollo y aplicación de criterios con tal de reducirlos.

Además, desde una perspectiva de modelamiento fenomenológico, Casas *et al.* [69] ilustraron que en realidad no se requiere el reconocimiento explícito de las especies. De hecho, varios estudios [49, 101, 161, 162, 53, 48, 163, 15] utilizaron el enfoque de interacción iónica de Pitzer sin ningún reconocimiento explícito de especies. Sin embargo, como señalan Akilan *et al.* [164], los modelos de coeficiente de actividad que no toman nota de las especies reales presentes “no pueden ser mucho más que ejercicios de numerología, con poca importancia física”.

Como fue señalado anteriormente, existen distintos estudios que han reconocido explícita e implícitamente la formación de complejos en los sistemas binarios $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ y $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. Por ejemplo, en el sistema $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ se destaca que los complejos HSO_4^- y H_2SO_4^0 aumentan su estabilidad a medida que aumenta la temperatura y la concentración de ácido sulfúrico [68, 69, 70]. Por otro lado, en el sistema $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ la asociación iónica de la especie neutra CuSO_4^0 es muy considerable a medida que aumenta la concentración total de electrólito y la temperatura [105, 104]; además, también existen varios complejos hidrolizados



de cobre, siendo CuOH^+ el más importante de éstos, pero sus estabilidades no serían de importancia en sistemas ácidos. Por su parte, la formación del complejo CuHSO_4^+ en el sistema ternario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ha sido reconocida totalmente de forma implícita utilizando métodos extendidos de Debye-Hückel.

Dado que se encuentran publicadas en literatura las constantes de asociación iónica de los complejos principales que se pueden formar en el sistema $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, se podría utilizar el modelo de interacción iónica de Pitzer para representar la especiación iónica en el sistema $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. Además, debido a que existen escasos estudios al respecto, se requiere realizar una parametrización completa de las ecuaciones de Pitzer con propiedades termodinámicas medidas válidas cuando se considera la asociación iónica, como actividad del agua y solubilidades, valores que también se encuentran publicados en literatura.

Por otro lado, la EOS HKFmoRR ha sido utilizada con éxito para describir la densidad en soluciones de electrolitos altamente concentradas. Aunque las parametrizaciones que existen para el sistema $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ solo han tomado en cuenta métodos extendidos de Debye-Hückel, los coeficientes de volumen molar dependen directamente de la especiación y del modelo de coeficiente actividad considerados. Por ello, se requerirá realizar una calibración completa de la EOS HKFmoRR con datos medidos de densidades en los rangos de temperatura y concentración que se tengan en cuenta en este trabajo, considerando la especiación calculada por el modelo de Pitzer.

Además, la ecuación de conductividad iónica Casteel-Amis no ha sido aplicada para describir el sistema ternario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, solo se ha utilizado en los sistemas binarios constituyentes. Entonces, se plantea modificar la ecuación original hacia escala fuerza iónica (en molal), con tal de aplicar posteriormente una regla de las mezclas para describir al sistema ternario estudiado. Para ello, se requerirá parametrizar esta ecuación con datos medidos de conductividades



iónicas en los sistemas binarios estudiados, en los rangos de temperatura y concentración que se consideren en este trabajo.

Dado que en los resultados de especiación se desea una concentración considerable del complejo H_2SO_4^0 , las propiedades y especiación iónica del sistema binario $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ se pueden modelar hasta una concentración de ácido sulfúrico de 6 molal. En el caso del sistema binario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, lo ideal sería llevar este modelamiento hasta el rango de saturación de la sal, con tal de incluir el modelado de la solubilidad. Por otra parte, debido a que se desea una aplicación industrial de estos modelos a los procesos hidrometalúrgicos de producción de cátodos de cobre vía electro-obtención y de sulfato de cobre pentahidratado, este modelamiento de propiedades y de la especiación iónica en el sistema ternario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ se puede realizar hasta 3 molal de ácido sulfúrico (según Tabla 2.12) y hasta la concentración de saturación del sulfato de cobre. Todos los sistemas anteriores se podrían modelar en el rango de temperatura 0 – 100 °C (según Tabla 2.12).

Finalmente, debido a que las ecuaciones del modelo de interacción de Pitzer y de la EOS HKFmoRR se incluyen en el código hidrogeoquímico PHREEQC Versión 3, se podría realizar la calibración de estas correlaciones mediante el acople con el software de optimización PEST. Aunque la ecuación Casteel-Amis no se incluye dentro del programa computacional PHREEQC, la expresión podría codificarse en él como línea básica de cálculo, para luego realizar también la calibración el software PEST.

2.4. Hipótesis

Es posible utilizar el modelo de interacción iónica de Pitzer para representar la especiación iónica del sistema electrolítico $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. Además, aplicar este modelo para estimar propiedades, tales como: densidad y conductividad iónica mediante las correlaciones HKFmoRR y Casteel-Amis, respectivamente.



2.5. Objetivos

2.5.1. Objetivo General

Desarrollar modelos que permitan estimar conjuntamente la especiación iónica y propiedades, tales como: actividad del agua, solubilidades, densidad y conductividad iónica en el sistema electrolítico $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ en el rango de temperatura 0 – 100 °C.

2.5.2. Objetivos Específicos

- i. Realizar una recopilación desde literatura de propiedades termodinámicas medidas, tales como: actividad del agua y solubilidades en el sistema electrolítico $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, en el rango de temperatura 0 – 100 °C.
- ii. Desarrollar una metodología de parametrización del modelo de interacción iónica de Pitzer aplicado al sistema electrolítico $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ en el rango de temperatura 0 – 100 °C.
- iii. Realizar una recopilación desde literatura de propiedades fisicoquímicas medidas, tales como: conductividad iónica y densidad en el sistema electrolítico $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ en el rango de temperatura 0 – 100 °C.
- iv. Desarrollar una metodología de parametrización de la EOS HKFmoRR y de la ecuación Casteel-Amis, aplicadas al sistema electrolítico $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ en el rango de temperatura 0 – 100 °C.
- v. Validar los modelos con propiedades medidas en soluciones sintéticas del sistema $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ dentro del rango de temperatura 0 – 100 °C.

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA

3.1. Trabajo de Simulación

En esta sección se presenta la metodología del trabajo de simulación empleada en el modelamiento termoquímico del sistema electrolítico $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ en el rango de temperatura $0 - 100^\circ\text{C}$, la que consiste en forma general en una parametrización de distintos modelos matemáticos.

El trabajo de simulación está subdividido en la parametrización del modelo de interacción iónica de Pitzer, de la EOS HKFmoRR y de la ecuación Casteel-Amis. Estos modelos fueron desarrollados mediante el software PHREEQC Versión 3, cuyo método de operación se muestra en la siguiente figura.

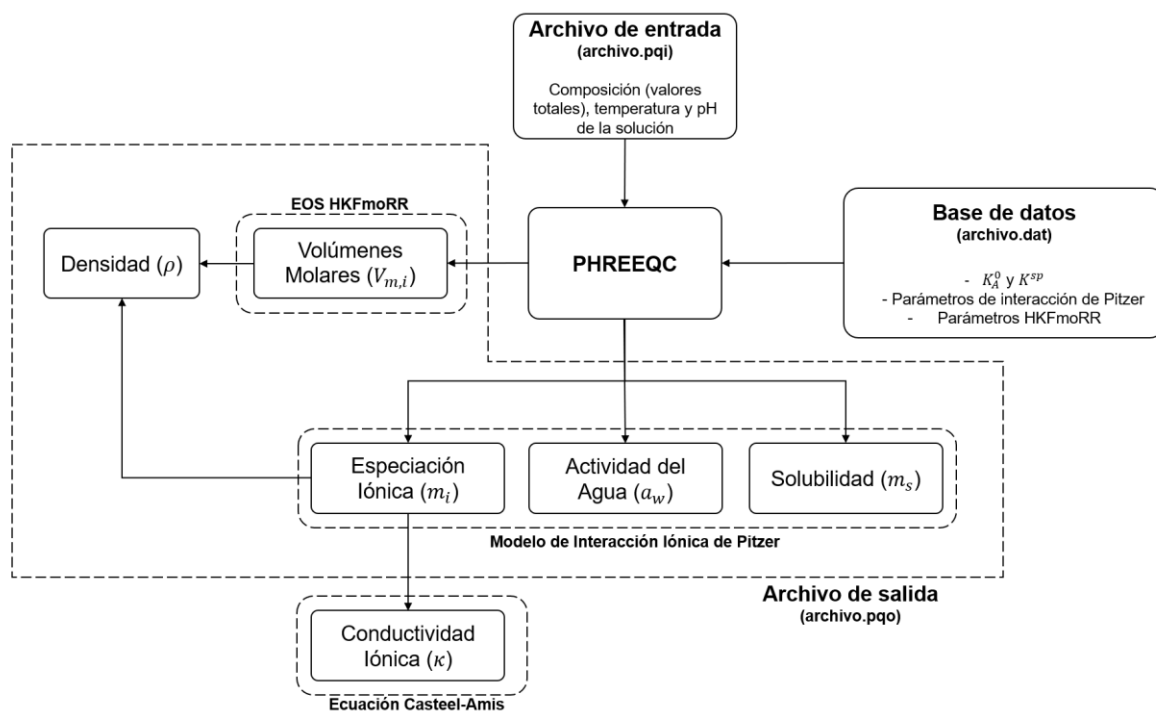


Figura 3.1. Método de operación del software PHREEQC Versión 3.



3.1.1. Parametrización del Modelo de Interacción Iónica de Pitzer

La metodología general de parametrización del modelo de Pitzer aplicado a sistemas multicomponentes es la siguiente, siendo una metodología estándar que ha sido utilizada en varios sistemas multicomponentes [49, 50, 51, 52, 53, 15, 32]:

1. Parametrizar el modelo para cada sistema binario presente en el sistema multicomponente, ya sea mediante:
 - a. Selección de parámetros de interacción de Pitzer ya publicados y validados con propiedades termodinámicas medidas en los sistemas binarios,
 - b. o a través de una estimación de parámetros de interacción de Pitzer mediante optimización con propiedades termodinámicas medidas en los sistemas binarios.
2. En base a la parametrización de los sistemas binarios, se parametriza el modelo para cada sistema ternario o de mezcla presente en el sistema multicomponente, ya sea mediante:
 - a. Selección de parámetros de interacción de Pitzer ya publicados y validados con propiedades termodinámicas medidas en los sistemas ternarios,
 - b. o a través de una estimación de parámetros de interacción de Pitzer mediante optimización con propiedades termodinámicas medidas en los sistemas ternarios.

Dentro de las propiedades termodinámicas medidas que pueden ser consideradas en la optimización y/o validación del modelo, se pueden mencionar:

- Coeficientes de actividad medio
- Coeficientes osmóticos
- Actividad del agua (o presión de vapor de agua)
- Solubilidades



Aunque, cuando se considera la asociación iónica en el modelo termodinámico, los coeficientes de actividad medio y osmóticos deben ser omitidos, ya que la medición de cada uno de éstos supone una disociación completa de los electrolitos; a menos que se realicen modificaciones al modelo de Pitzer [15]. Las propiedades de actividad del agua y solubilidades no son afectadas si en modelo termodinámico es considerada o no la asociación de iones [15].

A continuación, se describe en mayor detalle las etapas secuenciales utilizadas y necesarias para parametrizar el modelo de interacción iónica de Pitzer en el presente trabajo.

3.1.1.1 Recopilación Desde Literatura

La primera etapa necesaria para parametrizar el modelo de interacción iónica de Pitzer fue realizar una búsqueda en literatura de propiedades termodinámicas medidas, tales como: actividad del agua y solubilidades en cada uno de los sistemas binarios $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ y $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ y en sistema ternario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. Propiedades medidas en lo posible en los rangos de concentración y de temperatura presentados en la siguiente tabla:

Tabla 3.1. Rangos de concentración y de temperatura considerados en cada uno de los sistemas estudiados.

Sistema	Rango de Concentración	Rango de Temperatura
$\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	Hasta 6 molal de H_2SO_4	$0 - 100^\circ\text{C}$
$\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	Hasta m_{sat} de CuSO_4	$0 - 100^\circ\text{C}$
$\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	Hasta 3 molal de H_2SO_4 y hasta m_{sat} de CuSO_4	$0 - 100^\circ\text{C}$

Las fuentes bibliográficas de estas propiedades se muestran en la Tabla 2.6, Tabla 2.8 y Tabla 2.10.

Cabe mencionar que también se recopilaron algunos datos medidos de presión de vapor de agua en soluciones, que luego mediante la aplicación de las ecuaciones (2.17) – (2.21) se transformaron a actividad del agua.



También se realizó una búsqueda en literatura de valores en función de la temperatura de constantes de asociación iónica de complejos acuosos (cargados y neutros), y de constantes de producto de solubilidad de las fases sólidas que son posibles de formarse en cada uno de los sistemas estudiados y en los mismos rangos de concentración y temperatura presentados en la Tabla 3.1.

Además, se realizó una búsqueda en literatura de valores en función de la temperatura de parámetros de interacción de Pitzer ya publicados por distintos investigadores que describen cada uno de los sistemas estudiados (ver fuentes bibliográficas y dependencias de temperatura en Tabla 2.7, Tabla 2.9 y Tabla 2.11).

3.1.1.2 Calibración del Modelo

Debido a que casi todos los parámetros de interacción de Pitzer ya publicados para los sistemas binarios y ternarios considerados (ver Tabla 3.1), no toman en cuenta el efecto de la formación de los complejos acuosos H_2SO_4^0 , CuSO_4^0 y CuHSO_4^+ en las propiedades termodinámicas, se tuvo que calibrar el modelo de interacción Pitzer.

Para dicha optimización, se consideraron las constantes de asociación iónica y de producto de solubilidad seleccionadas en función de la temperatura, y los datos medidos de actividad del agua y solubilidades (ver propiedades en Tabla 2.6, Tabla 2.8 y Tabla 2.10). Para la optimización del modelo en cada sistema estudiado, se tomaron en cuenta las siguientes funciones objetivo dependiendo de la cantidad de propiedades consideradas,

Tabla 3.2. Funciones objetivo consideradas en la optimización del modelo de Pitzer.

Sistema	Propiedades Optimizadas	Función Objetivo (OF)
$\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	a_w	ec. (3.1)
$\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	$a_w, m_{sat} \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	ec. (3.2)
$\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	$m_{sat} \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	ec. (3.1)

$$OF = \sum_{i=1}^N (M_i - E_i)^2 \quad (3.1)$$

$$OF = \sum_{i=1}^N \left(\frac{M_i - E_i}{E_i} \right)^2 \quad (3.2)$$

donde M_i es el valor calculado por el modelo, E_i es el valor experimental respectivo y N es la cantidad de observaciones.

Dicha función objetivo (dependiendo del caso) fue minimizada determinando valores de parámetros de interacción de Pitzer presentes en cada sistema. Para ello, se utilizó el programa computacional de optimización PEST en acople con el software PHREEQC, cuyo método de calibración del modelo se presenta en la siguiente figura.

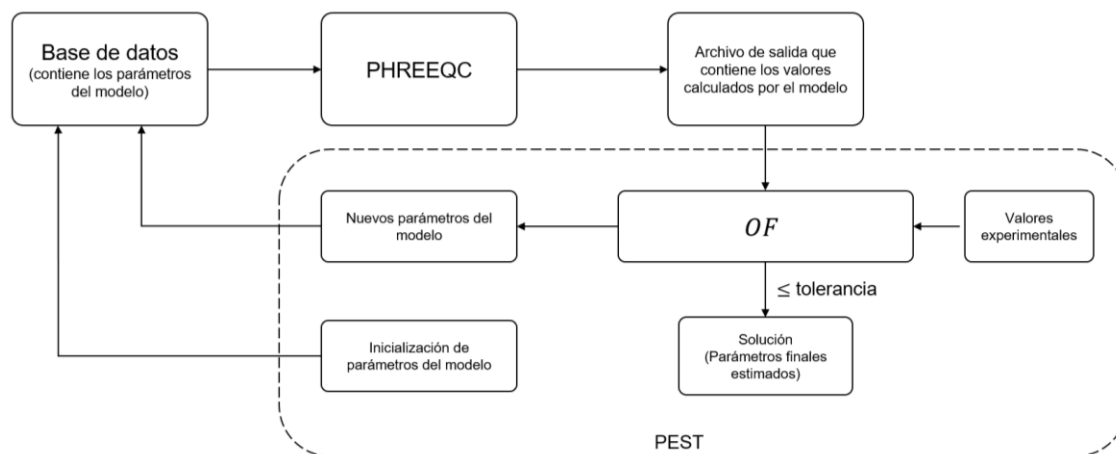


Figura 3.2. Principio del método de optimización de PEST en acople con PHREEQC

Cabe destacar que, con las propiedades termodinámicas medidas a $25\text{ }^\circ\text{C}$ se determinó el coeficiente a_0 de la ec. (7.25) de cada uno de los parámetros de interacción de Pitzer considerados para el sistema binario o ternario en estudio. Luego, con las propiedades termodinámicas medidas a temperaturas distintas de $25\text{ }^\circ\text{C}$ se determinó el coeficiente a_3 de la ec. (7.25). El motivo de que se hayan considerado estos coeficientes se atribuye a que algunos estudios anteriores [165, 53] han informado que los parámetros de interacción se comportan



aproximadamente lineal con la temperatura en el rango $0 - 100^\circ\text{C}$. Es importante señalar que datos experimentales anómalos no fueron considerados, bajo el criterio de aquellos valores que no tuvieran el mismo comportamiento con respecto a temperatura y/o concentración comparando con lo que reportan generalmente las otras fuentes bibliográficas.

Todo lo anterior se realizó primero con cada sistema binario, posteriormente se realizó lo mismo con el sistema ternario en estudio. Por ejemplo, para el sistema ternario $\text{Na}-\text{H}-\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ o $\text{NaCl} - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$, primero se debe realizar la calibración para cada sistema binario ($\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ y $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$), en un principio determinando el coeficiente a_0 de la ec. (7.25) de los siguientes parámetros de interacción de Pitzer con propiedades termodinámicas medidas a 25°C :

- $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$: $\beta_{\text{Na}^+/\text{Cl}^-}^{(0)}$, $\beta_{\text{Na}^+/\text{Cl}^-}^{(1)}$, $\beta_{\text{Na}^+/\text{Cl}^-}^{(2)}$, $C_{\text{Na}^+/\text{Cl}^-}^\phi$, $\lambda_{\text{NaCl}^0/\text{Na}^+}$, $\lambda_{\text{NaCl}^0/\text{Cl}^-}$, $\lambda_{\text{NaCl}^0/\text{NaCl}^0}$, $\zeta_{\text{NaCl}^0/\text{Na}^+/\text{Cl}^-}$, $\mu_{\text{NaCl}^0/\text{NaCl}^0/\text{Na}^+}$, $\mu_{\text{NaCl}^0/\text{NaCl}^0/\text{Cl}^-}$, $\eta_{\text{NaCl}^0/\text{Na}^+/\text{Na}^+}$ y $\eta_{\text{NaCl}^0/\text{Cl}^-/\text{Cl}^-}$.
- $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$: $\beta_{\text{H}^+/\text{Cl}^-}^{(0)}$, $\beta_{\text{H}^+/\text{Cl}^-}^{(1)}$, $\beta_{\text{H}^+/\text{Cl}^-}^{(2)}$, $C_{\text{H}^+/\text{Cl}^-}^\phi$, $\lambda_{\text{HCl}^0/\text{H}^+}$, $\lambda_{\text{HCl}^0/\text{Cl}^-}$, $\lambda_{\text{HCl}^0/\text{HCl}^0}$, $\zeta_{\text{HCl}^0/\text{H}^+/\text{Cl}^-}$, $\mu_{\text{HCl}^0/\text{HCl}^0/\text{H}^+}$, $\mu_{\text{HCl}^0/\text{HCl}^0/\text{Cl}^-}$, $\eta_{\text{HCl}^0/\text{H}^+/\text{H}^+}$ y $\eta_{\text{HCl}^0/\text{Cl}^-/\text{Cl}^-}$.

luego, con las propiedades termodinámicas medidas a temperaturas distintas de 25°C se determina el coeficiente a_3 de la ec. (7.25) de estos parámetros de interacción.

Fijados los valores de los parámetros anteriores, se realiza la calibración del modelo de Pitzer con propiedades termodinámicas medidas en el sistema ternario $\text{NaCl} - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$. Primero a 25°C , determinando el coeficiente a_0 de la ec. (7.25) para los siguientes parámetros de interacción:

- $\text{NaCl} - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$: $\theta_{\text{Na}^+/\text{H}^+}$, $\psi_{\text{Na}^+/\text{H}^+/\text{Cl}^-}$, $\lambda_{\text{NaCl}^0/\text{H}^+}$, $\lambda_{\text{HCl}^0/\text{Na}^+}$, $\lambda_{\text{NaCl}^0/\text{HCl}^0}$, $\zeta_{\text{NaCl}^0/\text{H}^+/\text{Cl}^-}$, $\zeta_{\text{HCl}^0/\text{Na}^+/\text{Cl}^-}$, $\mu_{\text{NaCl}^0/\text{NaCl}^0/\text{H}^+}$, $\mu_{\text{HCl}^0/\text{HCl}^0/\text{Na}^+}$, $\mu_{\text{NaCl}^0/\text{HCl}^0/\text{Na}^+}$, $\mu_{\text{NaCl}^0/\text{HCl}^0/\text{Cl}^-}$, $\eta_{\text{NaCl}^0/\text{Na}^+/\text{H}^+}$ y $\eta_{\text{HCl}^0/\text{Na}^+/\text{H}^+}$.



luego, con las propiedades termodinámicas medidas a temperaturas distintas de 25 °C se determina el coeficiente a_3 de la ec. (7.25) de estos parámetros de interacción de Pitzer.

Por otro lado, con el propósito de reducir la cantidad de parámetros a estimar en la optimización, se omitieron los parámetros asociados a especies neutras, μ_{nni} y η_{nij} , debido a que éstos se han considerado en sistemas extremadamente concentrados [15], lo cual no corresponde a la aplicación industrial del sistema multicomponente estudiado en este trabajo. También fue omitido el parámetro de interacción $\beta_{MX}^{(2)}$, debido a que su inclusión originalmente en el modelo de Pitzer era para considerar los efectos de asociación iónica [166].

Mediante otros criterios mencionados y detallados en Resultados y Discusión, fueron omitidos de la optimización otros parámetros de interacción de Pitzer.

Dentro de estos criterios se puede mencionar:

- Especies poco importantes en los resultados de la especiación iónica calculada.
- Parámetro con efecto poco significativo en el modelo.
- Valores de parámetros de interacción tomados de literatura.

Luego de realizada la calibración del modelo de interacción iónica de Pitzer a cada sistema binario y ternario, la calidad del ajuste se representó cuantitativamente mediante el porcentaje de desviación estándar (SD).

$$SD / \% = 100 \sqrt{\frac{\sum (1 - M_i / E_i)^2}{N - 1}} \quad (3.3)$$

donde M_i es el valor calculado por el modelo, E_i es el valor experimental respectivo y N es la cantidad de observaciones.

Además, en cada sistema estudiado se discutieron curvas de distribución de especies, calculadas mediante el modelo de Pitzer desarrollado en este trabajo.



3.1.1.3 Validación del Modelo

El modelo de interacción iónica de Pitzer desarrollado para el sistema ternario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ fue validado con datos medidos de actividad del agua disponibles en literatura (ver Tabla 2.10).

Además, el modelo también fue validado con la especiación iónica calculada en soluciones de electrólitos asociadas a los procesos de producción de cátodos de cobre electro-obtenidos, cuyos resultados se compararon y discutieron con respecto a lo calculado con el programa computacional OLI Studio 11.0, considerando los enfoques “AQ” y “MSE”. Para ello, se prepararon las siguientes soluciones sintéticas (ver Tabla 3.3), que emulan los valores industriales de concentración de cobre y ácido sulfúrico total de los cuatro electrólitos de aquellos procesos: PLS, Refino, Electrolito Rico o de Avance y Electrolito Pobre o Spent; denotados como M_1 , M_2 , M_3 y M_4 , respectivamente.

Tabla 3.3. Concentraciones de solutos en electrólitos sintéticos preparados para el sistema ternario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, valores nominales a 20 °C.

Muestra	Cobre Total ^a / g·L ⁻¹	H ₂ SO ₄ Total / g·L ⁻¹
M ₁	4	1
M ₂	0,5	12
M ₃	50	170
M ₄	35	190

^a En forma de CuSO_4

3.1.2. Parametrización de la EOS HKFmoRR (Densidad)

La metodología general de parametrización de la EOS HKFmoRR aplicada a la densidad en sistemas multicomponentes es la siguiente, basada principalmente en un estudio previo de Appelo *et al.* [23]:

1. Parametrizar el modelo para cada sistema binario presente en el sistema multicomponente, determinando los parámetros de volumen molar de cada especie acuosa (cargada o neutra) mediante optimización con datos medidos de densidades en función de la concentración, temperatura y presión.



2. Lo anterior es realizado en cada sistema binario, lo cual basta generalmente para describir la densidad en sistemas de mezcla o multicomponentes.

Cabe mencionar que los parámetros de la EOS HKFmoRR obtenidos en la optimización dependen directamente de la especiación que calcule el modelo de coeficiente de actividad, es decir, dependen de las especies consideradas en el modelo químico.

A continuación, se describe en mayor detalle las etapas secuenciales utilizadas y necesarias para parametrizar la EOS HKFmoRR aplicada a densidad.

3.1.2.1 Recopilación Desde Literatura

La primera etapa necesaria para parametrizar y posteriormente validar la EOS HKFmoRR fue realizar una búsqueda en literatura de densidades medidas en los sistemas estudiados, en lo posible en los rangos de concentración y de temperatura presentados en la Tabla 3.1. Las fuentes bibliográficas de los datos medidos se muestran en la Tabla 2.6, Tabla 2.8 y Tabla 2.10.

3.1.2.2 Calibración del Modelo

La calibración de la EOS HKFmoRR generalmente basta con realizarla en cada sistema binario por separado para describir de manera aceptable a un sistema multicomponente. Pero los resultados obtenidos durante la aplicación de esta metodología mostraron que, para el sistema ternario estudiado, mucho más eficaz fue incluir también en la calibración al sistema de mezcla.

Es decir, la EOS HKFmoRR primero fue calibrada para el sistema binario $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ mediante determinación de los coeficientes de volumen molar ($a_{1...4}$, $b_{1...4}$ y ω) de las especies consideradas en este sistema, según los datos medidos de densidad disponibles en literatura (ver en la Tabla 2.6). Luego, en base a esta calibración, se parametrizó la EOS HKFmoRR también mediante la determinación de los coeficientes de volumen molar, pero de las especies acuosas de cobre consideradas, tomando conjuntamente los datos medidos de densidad en los



sistemas $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ y $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ disponibles en literatura (ver Tabla 2.8 y Tabla 2.10). Es importante señalar que datos experimentales anómalos no fueron considerados, bajo el criterio de aquellos valores que no tuvieran el mismo comportamiento con respecto a temperatura y/o concentración comparando con lo que reportan generalmente las otras fuentes bibliográficas.

Para la optimización de la EOS HKFmoRR también se consideró el uso del programa computacional PHREEQC en acople con el software PEST, tomándose en cuenta la función objetivo de la ec. (3.1).

Luego de realizada la calibración de la EOS HKFmoRR a cada sistema binario y ternario, la calidad del ajuste se representó cuantitativamente mediante el porcentaje de desviación estándar (ec. (3.3)).

3.1.2.3 Validación del Modelo

Una vez calibrada la EOS HKFmoRR para el sistema ternario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, ésta fue validada con densidades medidas en las cuatro muestras de solución presentadas en la Tabla 3.3, las cuales fueron determinadas mediante un densímetro digital en el rango de temperatura 15 – 60 °C (rango de medición del equipo) en intervalos de 5 °C. Además, se consideró cinco repeticiones de cada medición para obtener la incertidumbre estadística de éstas.

El modelo también fue validado con solubilidades volumétricas de cobre total en función de la temperatura en agua pura y en una solución con 50 g/L de cobre y 170 g/L de ácido sulfúrico. Además, se realizaron comparaciones con respecto a lo calculado por el modelo “MSE” del software OLI Studio 11.0.

3.1.3. Parametrización de la Ecuación Casteel-Amis

La ecuación de conductividad iónica Casteel-Amis generalmente se aplica para describir a sistemas binarios. Sin embargo, en este trabajo se realizó la modificación de la ecuación original hacia escala fuerza iónica, con tal de aplicar



posteriormente una regla de las mezclas para describir al sistema ternario estudiado.

3.1.3.1 Recopilación Desde Literatura

Con tal de parametrizar y posteriormente validar la ecuación Casteel-Amis, se tuvo que realizar una búsqueda en literatura de conductividades iónicas medidas en los sistemas estudiados, en lo posible en los rangos de concentración y de temperatura presentados en la Tabla 3.1. Las fuentes bibliográficas de los datos medidos se muestran en la Tabla 2.6, Tabla 2.8 y Tabla 2.10.

3.1.3.2 Calibración del Modelo

La ecuación Casteel-Amis fue modificada a escala fuerza iónica (I_m), es decir:

$$\frac{\kappa}{\kappa_{max}} = \left(\frac{I_m}{\mu}\right)^\alpha \exp\left(\beta(I_m - \mu)^2 - \alpha \frac{I_m - \mu}{\mu}\right) \quad (3.4)$$

donde κ_{max} , μ , α y β son los cuatro parámetros ajustables del modelo. Cabe destacar que la ecuación Casteel-Amis no tiene una dependencia intrínseca de la temperatura. Por este motivo y basado en un estudio previo [66], se consideró una correlación empírica para la dependencia de temperatura de cada uno de los cuatro parámetros del modelo, la cual viene dada por:

$$P(T) = a_0 + a_1\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15}\right) + a_2 \ln\left(\frac{T}{298,15}\right) + a_3(T - 298,15) \quad (3.5)$$

donde $P(T) = \kappa_{max}$, μ , α y β . La temperatura T está en Kelvin.

Esta modificación de la ecuación Casteel-Amis fue calibrada para cada sistema binario mediante optimización con los datos medidos de conductividades iónicas disponibles en literatura. Para ello, primero se determinó el coeficiente a_0 de cada uno de los cuatro parámetros característicos del modelo con los datos medidos a 25 °C; luego, con los datos medidos a otras temperaturas, se determinaron los demás coeficientes de la ec. (3.5).

Para la optimización de la ecuación Casteel-Amis también se consideró el uso del programa computacional PHREEQC en acople con el software PEST, tomándose



en cuenta la función objetivo de la ec. (3.1). Pero debido a que este modelo de conductividad iónica no se incluye en PHREEQC, se tuvo que utilizar la opción de líneas básicas de código de este software.

Luego de realizada la calibración de la ecuación Casteel-Amis a cada sistema binario, la calidad del ajuste se representó cuantitativamente mediante el porcentaje de desviación estándar (ec. (3.3)).

3.1.3.3 Validación del Modelo

Una vez calibrada la ecuación Casteel-Amis para los sistemas binarios $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ y $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, ésta fue validada con conductividades iónicas medidas en el sistema ternario, aplicando la siguiente relación de regla de mezclas en base fuerza iónica (I_m):

$$\kappa(I_T) = \frac{I_1}{I_T} \kappa_1(I_T) + \frac{I_2}{I_T} \kappa_2(I_T) \quad (3.6)$$

$$I_T = I_1 + I_2 \quad (3.7)$$

donde los subíndices 1 y 2 denotan a los sistemas binarios $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ y $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, respectivamente; κ es la conductividad iónica; I_T es la fuerza iónica en la solución ternaria o de mezcla. Es decir, la ec. (3.6) evalúa la conductividad iónica de cada sistema binario según la fuerza iónica en la solución de mezcla, luego mediante una ponderación basada en fuerza iónica se determina la conductividad de la solución ternaria, con:

$$I_2 = 4m_{\text{Cu}^{2+}} \quad (3.8)$$

$$I_1 = I_T - I_2 \quad (3.9)$$

donde $m_{\text{Cu}^{2+}}$ es la molalidad del ion cúprico proveniente de la especiación.

Para la validación de la ecuación Casteel-Amis, se consideraron datos medidos de conductividades iónicas disponibles en literatura (ver Tabla 2.10) y mediciones propias en las cuatro muestras de solución presentadas en la Tabla 3.3. Estas últimas fueron determinadas mediante un conductímetro de placas paralelas (para soluciones diluidas) y una celda inductiva de conductividad (para soluciones



concentradas); además, se consideró cinco repeticiones de cada medición para obtener la incertidumbre estadística de éstas.

3.2. Trabajo Experimental

3.2.1. Equipos y Materiales

Equipos:

- Celda inductiva de conductividad iónica marca B&C electronics modelo C3655
- Conductímetro inalámbrico de placas paralelas marca PASCO modelo PS-3210
- Termómetro digital marca Bellstone HI-Tech International
- Baño termo-regulado marca Julabo modelo F12-ED
- Densímetro digital marca Anton Paar modelo DMA 1001
- Balanza digital marca Sartorius modelo TE124S

Materiales:

- Vasos de Precipitados
- Probetas
- Pesa sustancias
- Soporte universal
- Pinzas
- Piseta
- Varillas de agitación magnéticas
- Vidrio reloj
- Frascos de vidrio
- Vasos enchaquetados de vidrio
- Jeringas desechables



Insumos:

- Agua desionizada
- Cloruro de potasio (KCl) marca CDH, pureza mínima 99,5%
- Sulfato de cobre(II) pentahidratado marca WINKLER, pureza mínima 98%
- Ácido sulfúrico concentrado marca LOBA Chemie, pureza mínima 98%

3.2.2. Procedimientos Experimentales

3.2.2.1 Análisis Químico en Muestras de Solución

A pesar de que ya se tenía conocimiento de las concentraciones nominales de solutos en los electrolitos sintéticos presentados en la Tabla 3.3, éstas de igual manera fueron medidas, con tal de validar la calidad de preparación de las muestras.

Las concentraciones reales de solutos fueron determinadas por el Departamento de Química de la Universidad Técnica Federico Santa María, cuyos métodos de análisis empleados se presentan en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Métodos de análisis empleados por el Departamento de Química de la Universidad Técnica Federico Santa María

Análisis	Métodos de Análisis
Cobre total	Espectroscopía de Absorción Atómica (caso diluido); Electrogravimetría (caso concentrado)
Sulfato total	Turbidimetría (INS-39, versión 01, Standard Methods 4500-SO4 B)

3.2.2.2 Medición de Densidad

Las densidades de las muestras de solución de la Tabla 3.3 fueron medidas con un densímetro digital (ver Figura 3.3), el cual cubre el rango de medición 0 – 3 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.



Figura 3.3. Densímetro digital usado para las mediciones. (1) Pantalla táctil; (2) Jeringa; (3) Adaptador Luer 1/4"; (4) Manguera de la bomba de aire.

El procedimiento de uso de este equipo fue el siguiente:

- i. Encender el equipo mediante un interruptor en la parte trasera.
- ii. Luego, en el menú que se muestra, seleccionar en la pantalla táctil la opción “Medición”.
- iii. Ingresar el valor de la temperatura estudiada. Considere que el densímetro utilizado mide en el rango 15 – 60 °C.
- iv. Tomar una cantidad mínima de 5 mL de muestra en una jeringa y luego conectarla al adaptador Luer 1/4”.
- v. Empujar el émbolo de la jeringa lenta y constantemente hasta que salga una gota de la muestra por el adaptador de salida.
- vi. Dejar la jeringa en la posición de llenado durante la medición.
- vii. Para realizar la medición, presionar la opción en pantalla “Medir”.
- viii. Esperar un par de minutos para que el equipo arroje el valor de densidad medido.

Una vez finalizada la medición se debe realizar una limpieza de la celda, para ello:

- i. En la pantalla de inicio, presionar la opción “Limpieza”.



- ii. Para disolver y eliminar los restos de la muestra analizada, tomar con una jeringa aproximadamente 5 mL de agua desionizada.
- iii. Conectar la jeringa al adaptador Luer 1/4".
- iv. Empujar el émbolo de la jeringa lenta y constantemente hasta que ésta quede vacía.
- v. Retirar la jeringa
- vi. Repetir los pasos ii. al v. con acetona grado técnico.
- vii. Para secar la celda de medición, conectar la manguera de la bomba de aire al adaptador Luer 1/4"
- viii. En la pantalla "Limpieza", presionar la opción de "Iniciar Bomba de Aire".
- ix. Para detener la bomba de aire, esperar hasta que la celda de medición esté seca (lectura de densidad estable).

Finalmente, con esta limpieza se reducen las causas de ruido en una próxima medición.

Cabe destacar que el densímetro utilizado poseía una alta resolución en su medición (cinco decimales), entregando los resultados en unidades $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Además, su precisión en temperatura era de 0,01 °C.

3.2.2.3 Medición de Conductividad Iónica

Las conductividades iónicas en las muestras de solución M_2 , M_3 y M_4 fueron medidas con una celda inductiva, la cual cubre un amplio rango de medición (hasta $2000 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$), cuya calibración de dos puntos se realizó a partir de las conductividades en función de la temperatura de una solución estándar de 1 m de KCl [167, 168] y de soluciones estándar de ácido sulfúrico [97], las que se muestran en la Tabla 3.5 y Tabla 3.6.

Cabe destacar que la medición en la muestra M_2 consideró una calibración con la solución 1 m de KCl; a diferencia, las muestras M_3 y M_4 consideraron calibración con ácido sulfúrico. Lo cual se explica a que las conductividades iónicas que se



esperaban en M_3 y M_4 superaban considerablemente las conductividades máximas de las soluciones de KCl.

Tabla 3.5. Soluciones estándar de KCl para calibrar celdas de conductividad iónica

Temperatura / °C	$m / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$		
	0,1	0,5	1,0
	$\kappa / \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$		
5	8,184	38,75	72,03
10	9,292	43,75	80,84
15	10,44	–	89,90
20	11,67	–	99,17
25	12,83	59,20	108,6
30	14,06	–	118,2
35	15,32	69,81	128,0
40	16,59	–	137,8
45	17,88	81,07	147,7
50	19,18	–	157,5
70	24,71	112,3	202,5

Tabla 3.6. Soluciones estándar de ácido sulfúrico para calibrar celdas de conductividad iónica

%p/p H_2SO_4	Temperatura / °C												
	4,4	10,0	15,6	21,1	26,7	32,2	37,8	43,3	48,9	54,4	60,0	65,6	71,1
	$\kappa / \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$												
8	260,5	284,5	308,5	333	354	374	392,5	413	429,5	445	460	473,5	486
9	289	316,5	343	369,5	394,5	416,5	437	461,5	480	499	515	529	543,5
10	316	347	377	405,5	433,5	457,5	482	507,5	527,5	550,5	568,5	584	600
11	342	375,5	409	441,5	472,5	498	525,5	552,5	574,5	600	619,5	639	656,5
12	366	403	439,5	474	507,5	536	567	594,5	620,5	645,5	667	689,5	707
13	389	429,5	467,5	505,5	541,5	572	605	635,5	663	689,5	713	737,5	758
14	411,5	453,5	494,5	533,5	573,5	607	641	673,5	702,5	731,5	757	784	806
15	432,5	478	520	562,5	604,5	639,5	677	711	742,5	773	801,5	831	854,5
16	453	500	544,5	589,5	633,5	672,5	712	748	781,5	813,5	844	875,5	902
17	471,5	521	567,5	614,5	661	703	745	783,5	819	853,5	886	918	947
18	488,5	539,5	589	638,5	686,5	731	775,5	816	854,5	891	925	959	991
19	504,5	557	608	660,5	709,5	757	804,5	846	888	926,5	963	998,5	1031,5
20	519,5	572,5	626,5	680,5	731,5	781	830,5	875,5	919	960	998	1035,5	1071
21	532,5	586	642,5	698,5	751	803	855	902	947,5	991	1030,5	1070,5	1106,5
22	544	598	656,5	714	768	822,5	876,5	925	972,5	1018,5	1060	1102	1139,5
23	553	607,5	669	727,5	783	839,5	895	945,5	995	1043,5	1087	1130,5	1169
24	561,5	616	679	738,5	796,5	854	912	963,5	1015	1066	1111	1155,5	1197
25	568	623,5	688	748	808	866,5	925,5	979	1033	1085,5	1133	1179	1221,5

La celda inductiva de conductividad utilizada se muestra en la Figura 3.4.

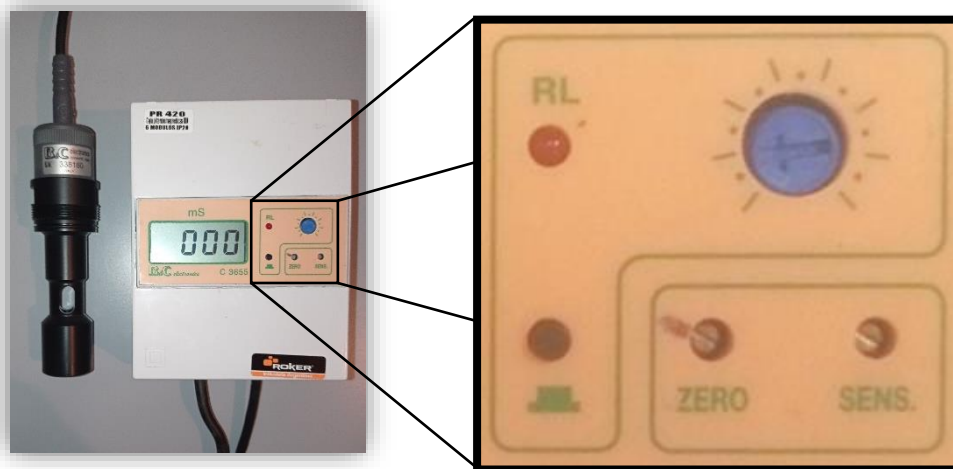


Figura 3.4. Celda inductiva de conductividad iónica usada para las mediciones (izquierda); Perrillas para la calibración de la celda (derecha)

El procedimiento de calibración del sensor fue el siguiente:

- i. Se preparó el sistema mostrado en la Figura 3.5.

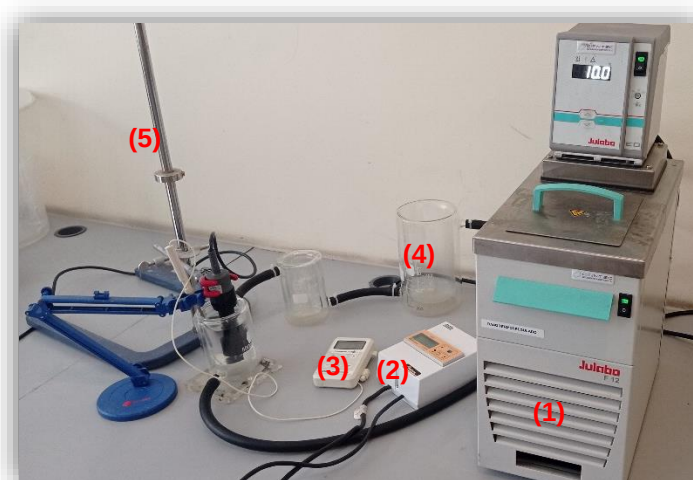


Figura 3.5. Montaje del sistema de medición de conductividad iónica. (1) baño termostático; (2) Celda inductiva de conductividad iónica; (3) Termocupla digital; (4) Vaso enchaquetado; (5) Soporte universal.

- ii. Se ajustó el baño termo-regulado a la temperatura deseada.
- iii. Se sumergieron los vasos de precipitados con las soluciones buffer al baño termo-regulado y se esperó que éstas alcanzaran la temperatura deseada, midiendo esta última con la termocupla digital.
- iv. Una vez que se alcanzó la temperatura, se introdujo el electrodo a la solución buffer correspondiente al primer punto de calibración, sin permitir que éste tocara el fondo del vaso; para ello, se sujetó el electrodo con las pinzas.
- v. Estabilizada la temperatura y la lectura de la celda de conductividad iónica, se ajustó el valor entregado por el sensor moviendo la perilla “ZERO” del equipo (ver Figura 3.4), según los valores de la Tabla 3.5.
- vi. Luego, se retiró, lavó con agua desionizada y se secó el electrodo.
- vii. Se repitieron los pasos iv. al vi. con la solución buffer correspondiente al segundo punto de calibración. Para ajustar el valor entregado por el sensor, se tuvo que mover la perilla “SENS.” del equipo (ver Figura 3.4).



Cabe destacar el sensor de conductividad iónica utilizado poseía escasa resolución en su medición (sin decimales), entregando los resultados en unidades $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Una vez calibrado el conductímetro según el procedimiento mencionado anteriormente, se dispuso a medir la conductividad iónica en las muestras de solución presentadas en la Tabla 3.3. El procedimiento de medición fue el siguiente.

- i. Se sumergieron los vasos de precipitados con las muestras estudiadas al baño termo-regulado y se esperó que éstas alcanzaran la temperatura deseada.
- ii. Se lavó con agua desionizada y se secó el electrodo.
- iii. Una vez alcanzada la temperatura, se introdujo el electrodo a la muestra estudiada, sin permitir que éste tocara el fondo del vaso; para ello, se sujetó el electrodo con las pinzas.
- iv. Estabilizada la temperatura y la lectura de la celda de conductividad iónica, se registró el valor entregado por el equipo.
- v. Por último, se retiró, lavó con agua desionizada y se secó el electrodo.

Por otro lado, las conductividad iónica en la muestra de solución M_1 fue medida con el conductímetro de placas paralelas que se muestra en la Figura 3.6, el cual cubre un acotado rango de medición (hasta $20 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$), cuya calibración de dos puntos se realizó a partir de las conductividades en función de la temperatura de una solución estándar de 0,1 m de KCl, las que se muestran en la Tabla 3.5.



Figura 3.6. Conductímetro de placas paralelas usado para las mediciones en muestras de solución

Para hacer uso de este conductímetro inalámbrico se debe conectar el equipo mediante bluetooth a la aplicación SPARKvue (disponible para smartphones). El método de calibración y uso es casi el mismo comparando con la celda inductiva de conductividad, solo que la calibración se realiza mediante las opciones de menú de la aplicación SPARKvue; además, el equipo entrega los resultados en unidades $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ y 2 decimales.

Por último, se debe mencionar que debido al efecto considerable que tiene la temperatura en las propiedades determinadas experimentalmente, dichas mediciones fueron realizadas con extrema precaución y rapidez con el fin de minimizar los errores experimentales.



CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Modelo de Interacción Iónica de Pitzer

Para comenzar con la parametrización del modelo de interacción iónica de Pitzer aplicado al sistema electrolítico $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, se consideró dentro del modelo la reacción química de disociación del agua,



cuya constante de equilibrio en función de la temperatura fue obtenida desde la base de datos pitzer.dat [8] del programa computacional PHREEQC.

Posteriormente, se prosiguió a calibrar el modelo de interacción iónica de Pitzer para cada sistema binario y ternario presente en el sistema $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.

4.1.1. Calibración Sistema $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Para el sistema binario $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ se tuvo en cuenta la asociación iónica de la especie HSO_4^- , descrita por la reacción química de la ec. (2.43), cuyos datos acerca de la constante de equilibrio en función de la temperatura se consideraron desde la base de datos pitzer.dat [8] del programa computacional PHREEQC. También se tuvo en cuenta la asociación iónica de la especie neutra H_2SO_4^0 descrita por la ec. (4.2).



Cabe mencionar que se tuvo que considerar la ec. (4.2) en vez de la (2.44) para el programa computacional PHREEQC tuviera que resolver un sistema de ecuaciones linealmente independiente.

Los coeficientes para la dependencia de temperatura (según ec. (2.14)) de cada una de estas reacciones de asociación iónica se presentan en la siguiente tabla:



Tabla 4.1. Coeficientes para la dependencia de temperatura de las constantes de equilibrio consideradas en el sistema binario $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (según ec. (2.14))

Reacción	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_5	Referencia
(4.1)	$2,93 \cdot 10^2$	$1,36 \cdot 10^{-1}$	$-1,06 \cdot 10^4$	$-1,24 \cdot 10^2$	0	$-7,00 \cdot 10^{-5}$	[8] ^a
(2.43)	-5,35	$1,83 \cdot 10^{-2}$	$5,57 \cdot 10^2$	0	0	0	[8] ^a
(4.2)	$2,07 \cdot 10^3$	$2,80 \cdot 10^{-1}$	$-1,15 \cdot 10^5$	$-7,45 \cdot 10^2$	$6,10 \cdot 10^6$	$2,77 \cdot 10^{-5}$	Este trabajo + [80] ^b

^a Base de datos "pitzer.dat"

^b Base de datos "thermo.tdat"

Definidas las constantes de equilibrio para describir especiación iónica en el sistema binario $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, se realizó la calibración del modelo de Pitzer mediante estimación de parámetros de interacción presentes en este sistema, incluyendo a la especie neutra H_2SO_4^0 dentro de la especiación iónica. Para dicha optimización, se utilizó el programa computacional PEST en acople con PHREEQC, considerando como dato experimental los valores de actividad del agua (o presión de vapor de agua) mencionados en la Tabla 2.6, en el rango de temperatura 0 – 100 °C y hasta una concentración total de H_2SO_4 de 6 molal. Primero, se determinó el coeficiente a_0 de la ec. (7.25) a partir de los datos medidos a 25 °C y luego se determinó el coeficiente a_3 con los datos medidos a las otras temperaturas; siguiendo con la metodología de calibración mencionada previamente. El resultado de la optimización se presenta gráficamente en la Figura 4.1, la cual representó una desviación estándar de ajuste de un 0,8% en todo el rango de temperatura estudiado (ver Tabla 4.2).

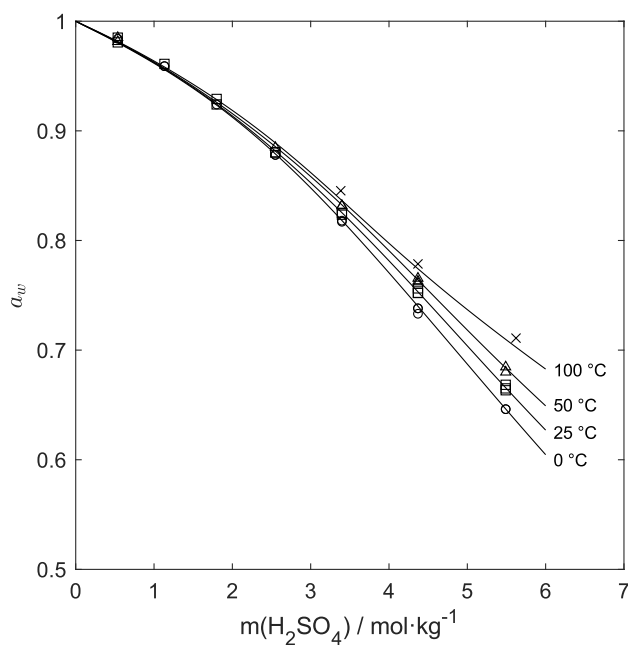


Figura 4.1. Actividad del agua experimental y calculada en el sistema binario $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ en el rango de temperatura de $0 - 100\text{ }^\circ\text{C}$ y concentración $0 - 6$ molal. Datos experimentales: $\circ$ $0\text{ }^\circ\text{C}$ [84, 86, 87]; $\square$ $25\text{ }^\circ\text{C}$ [88, 84, 86]; $\triangle$ $50\text{ }^\circ\text{C}$ [88, 84, 86, 87]; $\times$ $100\text{ }^\circ\text{C}$ [83, 87]. (—) Modelo de Pitzer (este trabajo).

Tabla 4.2. Desviación estándar de ajuste del modelo de Pitzer en el sistema binario $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (según ec. (3.3))

Propiedad	Desviación Estándar de Ajuste (<i>SD</i>) / %	Número de Observaciones (<i>N</i>)
a_w a $25\text{ }^\circ\text{C}$	0,3	18
a_w a otras temperaturas	0,9	129
a_w en todo el rango de temperatura	0,8	147

Los coeficientes estimados de la ec. (7.25) para la dependencia de temperatura de los parámetros de interacción de Pitzer se presentan en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Coeficientes de la ec. (7.25) para la dependencia de temperatura de los parámetros de interacción de Pitzer en el sistema binario $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Parámetro de interacción de Pitzer	Interacción	Valor		Referencia
		a_0	a_3	
$\beta_{MX}^{(0)}$	$\text{H}^+/\text{SO}_4^{2-}$	$5,65 \cdot 10^{-1}$	$6,53 \cdot 10^{-4}$	Este estudio
	$\text{H}^+/\text{HSO}_4^-$	$1,23 \cdot 10^{-1}$	$6,73 \cdot 10^{-4}$	Este estudio
$\beta_{MX}^{(1)}$	$\text{H}^+/\text{SO}_4^{2-}$	$-1,82 \cdot 10^{-1}$	$-8,27 \cdot 10^{-7}$	Este estudio
	$\text{H}^+/\text{HSO}_4^-$	$3,67 \cdot 10^{-1}$	$-2,15 \cdot 10^{-4}$	Este estudio
C_{MX}^ϕ	$\text{H}^+/\text{SO}_4^{2-}$	$2,48 \cdot 10^{-1}$	$2,85 \cdot 10^{-4}$	Este estudio
	$\text{H}^+/\text{HSO}_4^-$	$4,06 \cdot 10^{-2}$	$-6,55 \cdot 10^{-5}$	Este estudio
θ_{ij}	$\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$	$-7,10 \cdot 10^{-3}$	$2,61 \cdot 10^{-4}$	Este estudio
ψ_{ijk}	$\text{H}^+/\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$	$-2,55 \cdot 10^{-1}$	$3,56 \cdot 10^{-6}$	Este estudio
λ_{ni}	$\text{H}_2\text{SO}_4^0/\text{H}^+$	$-3,96 \cdot 10^{-1}$	$7,57 \cdot 10^{-4}$	Este estudio
	$\text{H}_2\text{SO}_4^0/\text{SO}_4^{2-}$	0	0	Este estudio
	$\text{H}_2\text{SO}_4^0/\text{HSO}_4^-$	$-2,92 \cdot 10^{-1}$	$6,14 \cdot 10^{-5}$	Este estudio
	$\text{H}_2\text{SO}_4^0/\text{H}_2\text{SO}_4^0$	$2,92 \cdot 10^{-1}$	$-1,26 \cdot 10^{-3}$	Este estudio
ζ_{nij}	$\text{H}_2\text{SO}_4^0/\text{H}^+/\text{SO}_4^{2-}$	0	0	Este estudio
	$\text{H}_2\text{SO}_4^0/\text{H}^+/\text{HSO}_4^-$	$2,40 \cdot 10^{-1}$	$1,63 \cdot 10^{-3}$	Este estudio

Cabe mencionar que, con el propósito de reducir la cantidad de parámetros del modelo, el parámetro de interacción $\lambda_{\text{H}_2\text{SO}_4^0/\text{SO}_4^{2-}}$ fue considerado igual a cero en todo el rango de temperatura estudiado, lo cual se pudo fundamentar a que algunos resultados de la especiación iónica en el sistema $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (como en la Figura 4.2), obtenidos después de cada optimización, mostraron que la especie H_2SO_4^0 casi no existe a baja concentración total de H_2SO_4 ; por su parte, la especie SO_4^{2-} tiende a desaparecer a alta concentración de H_2SO_4 ; por lo tanto, se pudo inferir que la interacción $\text{H}_2\text{SO}_4^0/\text{SO}_4^{2-}$ sería poco probable en todo el rango de concentración de H_2SO_4 estudiado. Un análisis similar se hizo con el parámetro de interacción $\zeta_{\text{H}_2\text{SO}_4^0/\text{H}^+/\text{SO}_4^{2-}}$, fijando igual a cero su valor.



Por otro lado, los valores determinados a 25 °C de los parámetros de interacción de Pitzer: $\beta_{MX}^{(0)}$, $\beta_{MX}^{(1)}$, C_{MX}^ϕ , θ_{ij} y ψ_{ijk} (ver Tabla 4.3), fueron similares en órdenes de magnitud comparando con los valores publicados por los investigadores que estudiaron anteriormente el presente sistema binario [73, 101, 102, 51, 70]. Por otro lado, los valores determinados a 25 °C de los parámetros de interacción asociados a la especie neutra: λ_{ni} y ζ_{nij} (ver Tabla 4.3), también fueron similares en órdenes de magnitud comparando con valores publicados de otras interacciones neutro-ion, neutro-neutro y neutro-catión-anión [52, 53, 15, 24, 169].

La Figura 4.2 presenta la especiación del ácido sulfúrico acuoso a 25 y 50 °C. Como puede verse en esta figura, las asociaciones iónicas aumentan tanto con la concentración de la solución como con la temperatura (o el pH disminuye, ver Figura 4.3) y la especie neutra H_2SO_4^0 es formada sobre 2 molal debido a interacciones más altas entre el par de iones $\text{H}^+ - \text{HSO}_4^-$.

Por otra parte, la concentración de sulfato libre (SO_4^{2-}) disminuye tanto con la concentración de la solución como con la temperatura, debido al aumento de los complejos bisulfato (HSO_4^-) y neutro H_2SO_4^0 . Pavlov *et al.* informaron resultados de especiación similares a 25 °C [68].

El aumento de temperatura favorece la formación del ion bisulfato (más en comparación con H_2SO_4^0). Por encima de 2 molal de ácido sulfúrico ocurre lo contrario, una temperatura más alta favorece mayoritariamente la formación del complejo neutro H_2SO_4^0 , lo que produce una disminución del bisulfato y del sulfato libre. En resumen, el efecto de la concentración total de H_2SO_4 y la temperatura sobre la asociación iónica del complejo neutro H_2SO_4^0 es que el incremento de cada variable favorece la formación de esta especie, resultado que concuerda con lo fundado en la literatura [68, 69, 70].

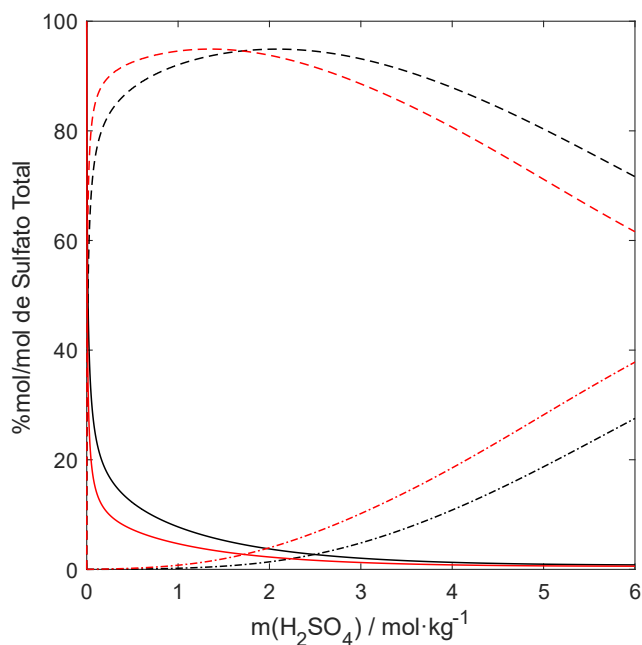


Figura 4.2. Distribución de especies de sulfato en el sistema binario $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ en función de la concentración total de H_2SO_4 . (—) SO_4^{2-} ; (---) HSO_4^- ; (- · -) H_2SO_4^0 . 25°C (Negro); 50°C (Rojo).

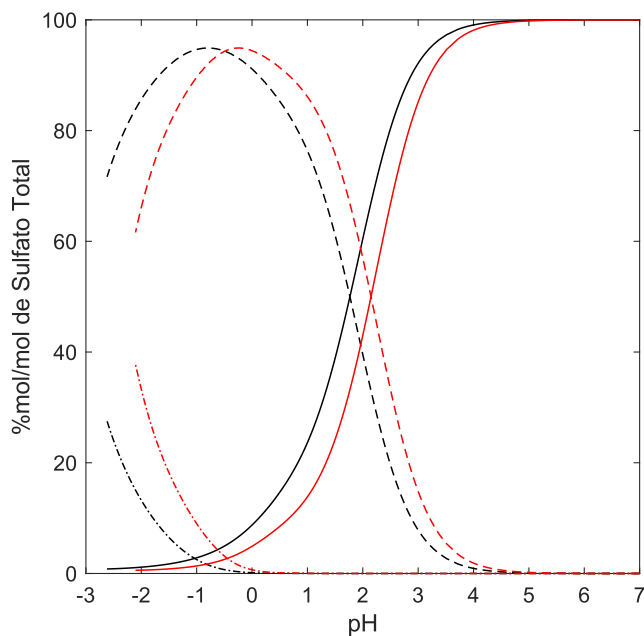


Figura 4.3. Distribución de especies de sulfato en el sistema binario $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ en función del pH (0 – 6 molar de H_2SO_4). (—) SO_4^{2-} ; (---) HSO_4^- ; (- · -) H_2SO_4^0 . 25°C (Negro); 50°C (Rojo).



Como se aprecia en la Figura 4.3, en ambas temperaturas estudiadas el anión HSO_4^- alcanza un máximo entre $\text{pH} -1$ y 0 , el cual se debe a que la especie neutra H_2SO_4^0 en ese rango de acidez comienza a ocupar importancia en el sistema.

En la Figura 4.4 se aprecia que el aumento de la temperatura reduce el pH del sistema, que se explica a que la temperatura favorece la formación de las especies HSO_4^- y H_2SO_4^0 , las cuales disminuyen la acidez libre.

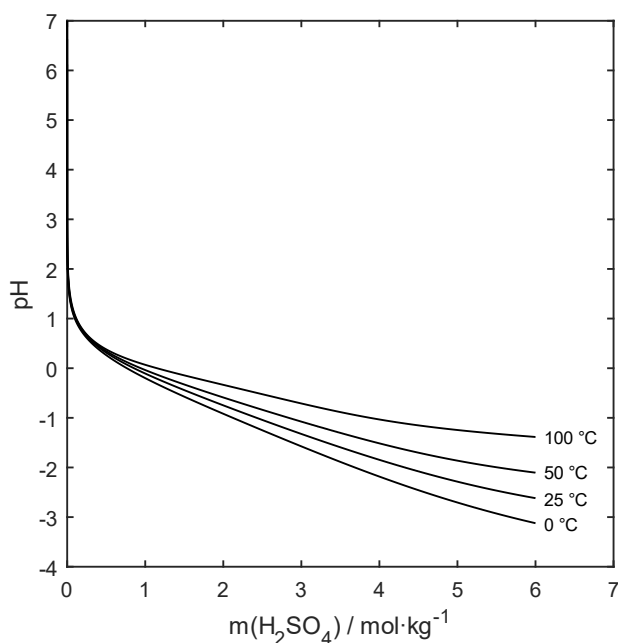


Figura 4.4. pH en función de la concentración total de H_2SO_4 (0 – 6 molal) y de la temperatura en el sistema binario $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Por otra parte, en la Figura 4.1 se ve que el incremento de la concentración de electrolito disminuye la actividad del agua. Esto se debe al aumento de la carga iónica del sistema, lo cual genera mayores interacciones entre los iones y el solvente, reduciendo así la concentración efectiva (actividad) de este último.

Además, en la Figura 4.1 se aprecia que el aumento de la temperatura incrementa la actividad del agua (o acerca al sistema hacia la idealidad). Esto se podría atribuir a que el mismo aumento producido en la asociación del complejo neutro



H_2SO_4^0 (ver Figura 4.2) permite una mayor concentración efectiva del agua, ya que las interacciones entre una especie neutra y el solvente serían de menor magnitud en comparación a las interacciones entre iones y el solvente [38].

4.1.2. Calibración Sistema $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Para el sistema binario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ se tuvo en cuenta la asociación iónica del complejo neutro CuSO_4^0 descrita por la reacción química de la ec. (2.47), cuya dependencia de temperatura de K_3^0 se obtuvo desde los resultados del estudio de Akilan [105]. Sin embargo, no se consideró en la especiación iónica al complejo CuOH^+ con el propósito de reducir la cantidad de parámetros de interacción de Pitzer a determinar mediante optimización; además, el sistema multicomponente estudiado en este trabajo es un sistema ácido, por tanto, la especie CuOH^+ y otros complejos hidrolizados de cobre no deberían tener importancia en el sistema (muy bajas concentraciones).

Por otro lado, solo se consideró la constante de producto de solubilidad de la fase $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, cuya dependencia de temperatura se obtuvo desde los resultados del estudio de Höffler y Steiger [111]. A pesar de que la fase $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ es estable en una estrecha parte del rango de temperatura $0 - 100\text{ }^\circ\text{C}$, ésta fue omitida del presente estudio, por motivo de mejorar la eficacia en la optimización del modelo, ya que se tienen escasos datos de solubilidades medidas hasta $100\text{ }^\circ\text{C}$. Por otra parte, las fases $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y CuSO_4 anhidro también se excluyeron de este estudio, ya que son termodinámicamente estables a temperaturas por sobre los $100\text{ }^\circ\text{C}$.

Los coeficientes para la dependencia de temperatura (según ec. (2.14)) de cada una de las reacciones de asociación iónica consideradas en este sistema binario se presentan en la siguiente tabla:



Tabla 4.4. Coeficientes para la dependencia de temperatura de las constantes de equilibrio consideradas en el sistema binario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (según ec. (2.14))

Reacción	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_5	Referencia
(2.47)	$9,31 \cdot 10^{-1}$	$4,88 \cdot 10^{-3}$	0	0	0	0	Este trabajo + [105]
(2.51) ^a	$7,62 \cdot 10^2$	$2,01 \cdot 10^{-1}$	$-2,18 \cdot 10^4$	$-3,04 \cdot 10^2$	0	0	Este trabajo + [111]

^a $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Definidas las constantes de equilibrio para describir especiación iónica y solubilidades en el sistema binario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, se realizó la calibración del modelo de Pitzer mediante estimación de parámetros de interacción, incluyendo al complejo neutro CuSO_4^0 dentro de la especiación iónica. Para dicha optimización, se utilizó el programa computacional PEST en acople con PHREEQC, considerando simultáneamente los valores medidos de actividad del agua y solubilidades de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ disponibles en literatura en el rango de temperatura $0 - 100\text{ }^\circ\text{C}$ (ver Tabla 2.8). Primero, se determinó el coeficiente a_0 de la ec. (7.25) a partir de los datos medidos a $25\text{ }^\circ\text{C}$ y luego se determinó el coeficiente a_3 con los datos medidos a las otras temperaturas; siguiendo con la metodología de calibración mencionada previamente. El resultado de la optimización se presenta gráficamente en la Figura 4.5 y en la Figura 4.6, para la actividad del agua y las solubilidades de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, respectivamente; cuyas desviaciones estándar de ajuste se muestran en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5. Desviación estándar de ajuste del modelo de Pitzer en el sistema binario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (según ec. (3.3))

Temperatura	Desviación Estándar de Ajuste (SD) / %			Número de Observaciones (N)		
	a_w	m_{sat} $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Todo	a_w	m_{sat} $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Todo
A $25\text{ }^\circ\text{C}$	0,1	1,1	0,7	17	9	26
A otras temperaturas	0,2	1,7	1,1	85	59	144
Todo el rango de temperatura	0,2	1,7	1,1	102	68	170

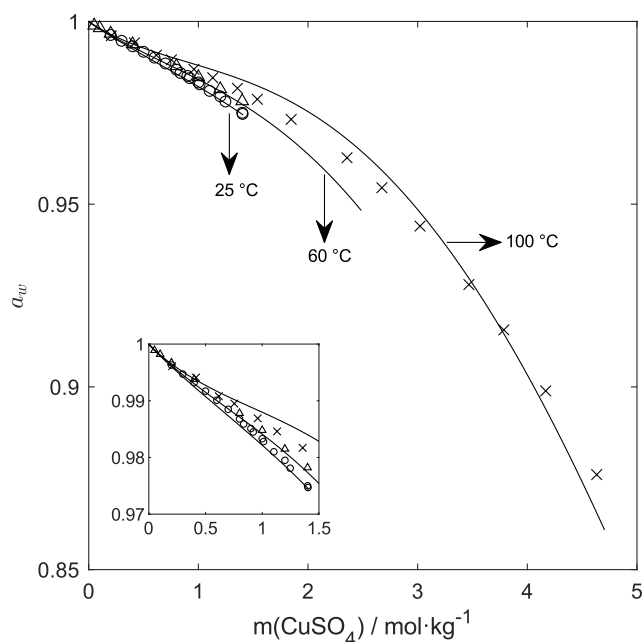


Figura 4.5. Actividad del agua experimental y calculada en el sistema binario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ en el rango de temperatura de $25 - 100^\circ\text{C}$. Datos experimentales: $\circ$ 25°C [114, 32]; Δ 60°C [117]; $\times$ 100°C [116]. (—) Modelo de Pitzer (este trabajo).

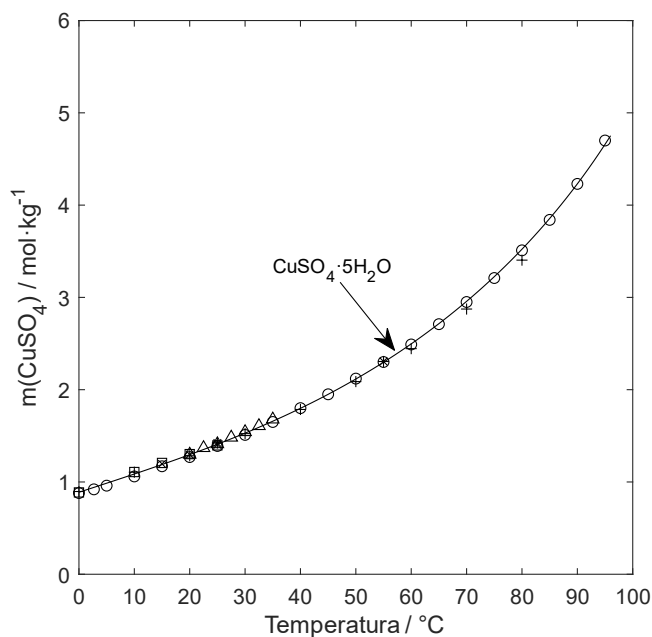


Figura 4.6. Solubilidad de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (símbolos) y calculada en el sistema binario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ en el rango de temperatura de $0 - 95^\circ\text{C}$. Datos experimentales: $+$ Patrick y Aubert [119]; $\square$ Cohen *et al.* [122]; Δ Ishikawa [127]; $\times$ Föttmann [130]; $*$ Crockford y Webster [132]; $\circ$ Miles y Menzies [134]. (—) Modelo de Pitzer (este trabajo).



Como se aprecia en la Figura 4.5, no se obtuvo una muy buena calidad de ajuste con la actividad del agua a 100 °C, lo cual se pudo atribuir a que el modelo no se ajustó bien con la solubilidad de la fase sólida estable a aquella temperatura ($\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), que por razones mencionadas anteriormente fue excluida de este trabajo. De hecho, extrapolando el modelo optimizado hacia las solubilidades del trihidrato, el cálculo a 100 °C presentó un error de un 13,9%.

Los coeficientes estimados de la ec. (7.25) para la dependencia de temperatura de los parámetros de interacción de Pitzer se presentan en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6. Coeficientes de la ec. (7.25) para la dependencia de temperatura de los parámetros de interacción de Pitzer en el sistema binario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Parámetro de interacción de Pitzer	Interacción	Valor		Referencia
		a_0	a_3	
$\beta_{MX}^{(0)}$	$\text{Cu}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$	1,80	$4,21 \cdot 10^{-2}$	Este estudio
$\beta_{MX}^{(1)}$	$\text{Cu}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$	5,10	$2,98 \cdot 10^{-2}$	Este estudio
C_{MX}^ϕ	$\text{Cu}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$	$3,27 \cdot 10^{-1}$	$-2,34 \cdot 10^{-3}$	Este estudio
λ_{ni}	$\text{CuSO}_4^0/\text{Cu}^{2+}$	$-8,81 \cdot 10^{-1}$	$-1,89 \cdot 10^{-2}$	Este estudio
	$\text{CuSO}_4^0/\text{SO}_4^{2-}$	-1,28	$-9,19 \cdot 10^{-3}$	Este estudio
	$\text{CuSO}_4^0/\text{CuSO}_4^0$	$8,17 \cdot 10^{-1}$	$-3,97 \cdot 10^{-3}$	Este estudio
ζ_{nij}	$\text{CuSO}_4^0/\text{Cu}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$	$7,81 \cdot 10^{-1}$	$3,69 \cdot 10^{-2}$	Este estudio

Los valores determinados a 25 °C de los parámetros de interacción de Pitzer: $\beta_{MX}^{(0)}$, $\beta_{MX}^{(1)}$ y C_{MX}^ϕ (ver Tabla 4.6), fueron razonables en órdenes de magnitud comparando con los valores publicados por los investigadores que estudiaron anteriormente el presente sistema binario [116, 143, 32, 111, 112], con leves diferencias que se explicaron a que dichos autores consideraron el parámetro $\beta_{MX}^{(2)}$ y no tomaron en cuenta la asociación iónica del complejo CuSO_4^0 . Por otro lado, los valores determinados a 25 °C de los parámetros de interacción asociados a la especie neutra: λ_{ni} y ζ_{nij} (ver Tabla 4.6), fueron similares en órdenes de magnitud comparando con valores publicados de otras interacciones neutro-ion, neutro-neutro y neutro-catión-anión [52, 53, 15, 24, 169].

Finalmente, con el modelo de interacción de Pitzer parametrizado para el sistema binario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, se pudo simular la especiación iónica en dicho sistema, representada como grado de disociación de CuSO_4^0 . Como se aprecia en la Figura 4.7, a medida que aumenta la concentración total de CuSO_4 disminuye el grado de disociación de CuSO_4^0 (o mayor asociación iónica), lo cual se atribuyó a que a mayor concentración de sal hay mayor probabilidad de que el par de iones $\text{Cu}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$ interactúen entre sí para formar la especie neutra. Este comportamiento en el grado de disociación es razonable con resultados de investigaciones anteriores [104, 105], alcanzando grados de disociación bien similares.

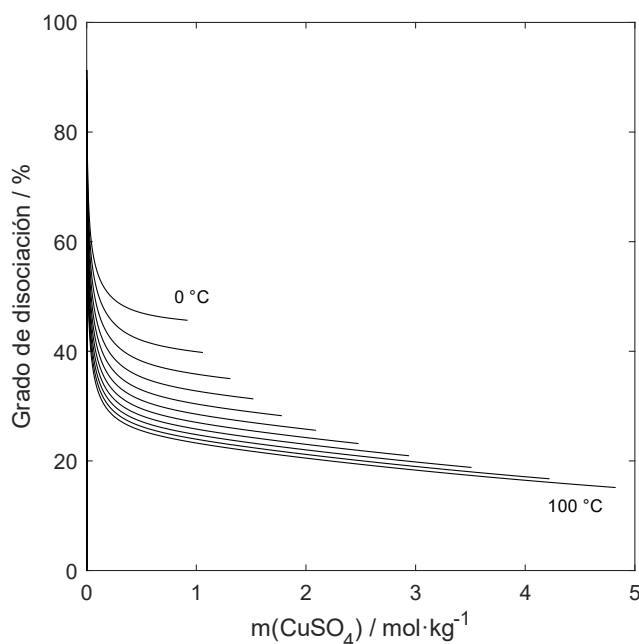


Figura 4.7. Grado de disociación de CuSO_4^0 en función de la concentración total de CuSO_4 (Incrementos de 10°C desde 0 a 100°C).

Por otra parte, en la Figura 4.5 se ve que el incremento de la concentración de electrólito disminuye la actividad del agua. Esto se debe al aumento de la carga iónica del sistema, lo cual genera mayores interacciones entre los iones y el solvente, reduciendo así la concentración efectiva (actividad) de este último.



Además, en la Figura 4.5 se aprecia que el aumento de la temperatura incrementa la actividad del agua (o acerca al sistema hacia la idealidad). Esto se podría atribuir a que el mismo aumento producido en la asociación del complejo neutro CuSO_4^0 (ver Figura 4.7) permite una mayor concentración efectiva del agua, ya que las interacciones entre una especie neutra y el solvente serían de menor magnitud en comparación a las interacciones entre iones y el solvente [38].

El incremento de la solubilidad de la calcantita con respecto a la temperatura (ver Figura 4.6) se le puede atribuir al aumento de la asociación del complejo neutro CuSO_4^0 , ya que al haber menos iones (Cu^{2+} y SO_4^{2-}) permite un menor producto de actividad iónica, generando una mayor solubilidad del electrolito.

4.1.3. Calibración Sistema $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

En base a la especiación iónica considerada anteriormente en los sistemas binarios $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ y $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, se parametrizó el modelo de interacción iónica de Pitzer para el sistema ternario o de mezcla $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.

Cabe destacar que desde un comienzo la metodología de este trabajo se tenía la idea de considerar en la especiación iónica al complejo CuHSO_4^+ , según la reacción química de la ec. (2.52); sin embargo, al tener en cuenta las dependencias de temperatura de su constante de asociación iónica existentes en literatura [6, 10], éstas generaron una inestabilidad de las ecuaciones de Pitzer al momento de la calibración del modelo, dada la elevada asociación del complejo CuHSO_4^+ ($\log_{10} K^0$ entre 2 y 4), lo que permitió inferir que el valor de su constante de asociación iónica no ha sido completamente refinado a distintas temperaturas.

Por ello, también se incluyeron en la optimización del modelo los parámetros asociados a la constante de equilibrio, según la ec. (2.14), dando como resultado que dentro del rango de concentración de ácido sulfúrico considerado en el presente sistema ternario, la asociación iónica del complejo CuHSO_4^+ representa menos del 1% del cobre total en solución ($\log_{10} K^0$ entre -1 y 1); lo cual corrige los



resultados de los estudios anteriores [5, 6, 7, 10] donde obtuvieron elevada asociación de CuHSO_4^+ , más aun considerando que algunos de estos estudios [7, 10] calcularon especiación iónica con modelos de Debye-Hückel Extendido en soluciones que superaban la fuerza iónica de 1 molal.

Dado que al momento de incluir en la optimización del modelo de Pitzer los parámetros asociados a la constante de equilibrio de CuHSO_4^+ , la asociación iónica de este complejo fue baja dentro del rango de concentración de ácido sulfúrico considerado en el presente sistema ternario; además, con tal de reducir la cantidad de parámetros a determinar mediante optimización, dada la reducida cantidad de datos experimentales a $25\text{ }^\circ\text{C}$; son los motivos que explican que el complejo CuHSO_4^+ haya sido excluido de la especiación iónica del modelo.

Tomando en cuenta los valores de los parámetros de interacción determinados y especiación considerada anteriormente en la parametrización de los sistemas binarios $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ y $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, se realizó la calibración del modelo de Pitzer para el presente sistema ternario mediante estimación de parámetros de interacción. Para dicha optimización, se utilizó el programa computacional PEST en acople con PHREEQC, considerando los valores medidos de solubilidades de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ disponibles en literatura (ver Tabla 2.10). Primero, se determinó el coeficiente a_0 de la ec. (7.25) a partir de los datos medidos a $25\text{ }^\circ\text{C}$ y luego se determinó el coeficiente a_3 con los datos medidos a las otras temperaturas; siguiendo con la metodología de calibración mencionada previamente. El resultado de la optimización se presenta gráficamente en la Figura 4.8, la cual representó una desviación estándar de ajuste de un 1,2% en todo el rango de temperatura considerado (ver Tabla 4.7).

Tabla 4.7. Desviación estándar de ajuste del modelo de Pitzer en el sistema ternario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (según ec. (3.3))

Propiedad	Desviación Estándar de Ajuste (SD) / %	Número de Observaciones (N)
m_{sat} a 25°C	0,8	21
m_{sat} a otras temperaturas	1,3	118
m_{sat} en todo el rango de temperatura	1,2	139

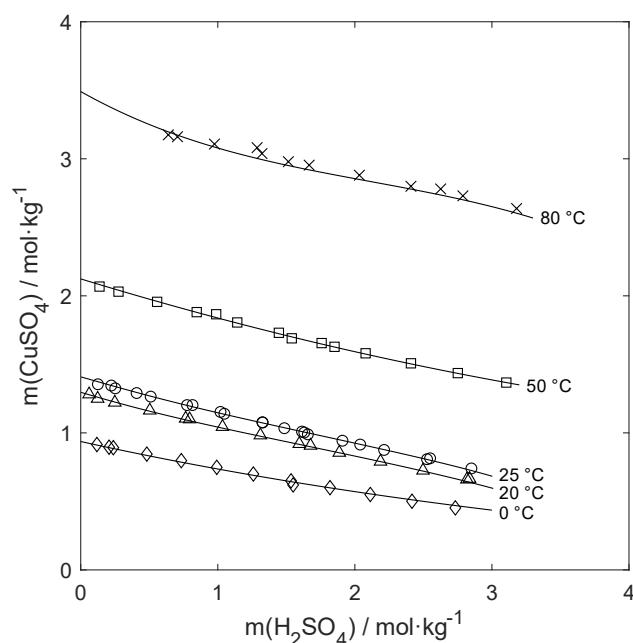


Figura 4.8. Solubilidad de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ experimental y calculada en el sistema ternario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ en el rango de temperatura de $0 - 80^\circ\text{C}$ y concentración de H_2SO_4 entre $0 - 3$ molal. Datos experimentales: $\diamond$ 0°C [150, 154]; $\triangle$ 20°C [151, 152, 154]; $\circ$ 25°C [153, 154, 155]; $\square$ 50°C [151, 154]; $\times$ 80°C [151]. (—) Modelo de Pitzer (este trabajo).

Como se aprecia en la Figura 4.8, a una temperatura determinada, la solubilidad de la calcantita disminuye notablemente con el aumento de la concentración de ácido sulfúrico, lo cual se explica al efecto común de los iones sulfato. Estos resultados son importantes, ya que permitirían fijar las condiciones óptimas de operación para la cristalización de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ utilizando ácido sulfúrico como agente saturante.

Los coeficientes estimados de la ec. (7.25) para la dependencia de temperatura de los parámetros de interacción de Pitzer se presentan en la Tabla 4.8. Cabe mencionar que, con el propósito de reducir la cantidad de parámetros de modelo a estimar, se consideró igual a cero el parámetro de interacción $\psi_{\text{Cu}^{2+}/\text{H}^+/\text{SO}_4^{2-}}$, basándose en lo ya reportado en literatura a $25\text{ }^\circ\text{C}$ [64, 65].

Tabla 4.8. Coeficientes de la ec. (7.25) para la dependencia de temperatura de los parámetros de interacción de Pitzer en el sistema ternario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Parámetro de interacción de Pitzer	Interacción	Valor		Referencia
		a_0	a_3	
$\beta_{MX}^{(0)}$	$\text{Cu}^{2+}/\text{HSO}_4^-$	$-8,53 \cdot 10^{-2}$	$-8,12 \cdot 10^{-2}$	Este estudio
$\beta_{MX}^{(1)}$	$\text{Cu}^{2+}/\text{HSO}_4^-$	3,17	$3,50 \cdot 10^{-1}$	Este estudio
C_{MX}^ϕ	$\text{Cu}^{2+}/\text{HSO}_4^-$	1,15	$4,91 \cdot 10^{-2}$	Este estudio
θ_{ij}	$\text{Cu}^{2+}/\text{H}^+$	-2,08	$1,27 \cdot 10^{-2}$	Este estudio
ψ_{ijk}	$\text{Cu}^{2+}/\text{H}^+/\text{SO}_4^{2-}$	0	0	[64, 65]
	$\text{Cu}^{2+}/\text{H}^+/\text{HSO}_4^-$	$4,18 \cdot 10^{-1}$	$-1,04 \cdot 10^{-2}$	Este estudio
	$\text{Cu}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$	$3,99 \cdot 10^{-1}$	$3,53 \cdot 10^{-3}$	Este estudio
λ_{ni}	$\text{CuSO}_4^0/\text{H}^+$	$9,47 \cdot 10^{-1}$	$-7,39 \cdot 10^{-3}$	Este estudio
	$\text{CuSO}_4^0/\text{HSO}_4^-$	$-1,29 \cdot 10^{-1}$	$9,19 \cdot 10^{-3}$	Este estudio
	$\text{H}_2\text{SO}_4^0/\text{Cu}^{2+}$	1,27	$-1,08 \cdot 10^{-2}$	Este estudio
	$\text{CuSO}_4^0/\text{H}_2\text{SO}_4^0$	$-3,08 \cdot 10^{-1}$	$-5,65 \cdot 10^{-3}$	Este estudio
ζ_{nij}	$\text{CuSO}_4^0/\text{Cu}^{2+}/\text{HSO}_4^-$	$-2,63 \cdot 10^{-1}$	$-7,96 \cdot 10^{-3}$	Este estudio
	$\text{H}_2\text{SO}_4^0/\text{Cu}^{2+}/\text{HSO}_4^-$	2,73	$-1,01 \cdot 10^{-2}$	Este estudio
	$\text{H}_2\text{SO}_4^0/\text{Cu}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$	$8,29 \cdot 10^{-1}$	$1,06 \cdot 10^{-2}$	Este estudio

Los valores determinados a $25\text{ }^\circ\text{C}$ de los parámetros de interacción de Pitzer: $\beta_{MX}^{(0)}$, $\beta_{MX}^{(1)}$, C_{MX}^ϕ , θ_{ij} y ψ_{ijk} (ver Tabla 4.8), fueron similares en órdenes de magnitud comparando con los valores publicados por los investigadores que estudiaron anteriormente el presente sistema ternario [63, 64, 65, 32], con leves diferencias en algunos casos que se explicaron a que dichos estudios no tomaron en cuenta la asociación iónica de los complejos neutros H_2SO_4^0 y CuSO_4^0 . Por otro lado, los valores determinados a $25\text{ }^\circ\text{C}$ de los parámetros de interacción asociados a la especie neutra: λ_{ni} y ζ_{nij} (ver Tabla 4.8), fueron similares en órdenes de magnitud



comparando con valores publicados de otras interacciones neutro-ion, neutro-neutro y neutro-catión-anión [52, 53, 15, 24, 169].

Finalmente, con el modelo de interacción de Pitzer parametrizado para el sistema ternario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, se pudo simular la especiación iónica en dicho sistema. Considerando una concentración total de 0,8 molal de CuSO_4 y las temperaturas de 25 y 50 $^\circ\text{C}$, en la Figura 4.9 se observa que los iones H^+ y HSO_4^- junto al complejo neutro H_2SO_4^0 aumentan su estabilidad con el aumento de la concentración total de ácido sulfúrico; sin embargo, la estabilidad del complejo CuSO_4^0 disminuye hasta alcanzar un valor mínimo, lo cual recíprocamente el ion Cu^{2+} aumenta hasta alcanzar una concentración máxima; desde este punto comienza una reasociación del complejo neutro CuSO_4^0 . El aumento de la concentración de las especies de sulfato (HSO_4^- , H_2SO_4^0 y CuSO_4^0) a medida que aumenta la concentración total de ácido sulfúrico explica la disminución de la estabilidad del ion sulfato en el sistema.

El aumento de la temperatura favorece a la formación de HSO_4^- , H_2SO_4^0 y CuSO_4^0 , por tanto, disminuye la concentración de las especies Cu^{2+} y SO_4^{2-} .

Estos resultados presentados en la Figura 4.9 (derecha) son importantes para fijar las condiciones óptimas de operación para la electro-obtención de cobre a temperatura considerable (50 – 60 $^\circ\text{C}$), considerando que se desea tener la mayor cantidad de Cu^{2+} en solución. Según lo anterior, la concentración óptima de H_2SO_4 sería aproximadamente 1,4 molal.

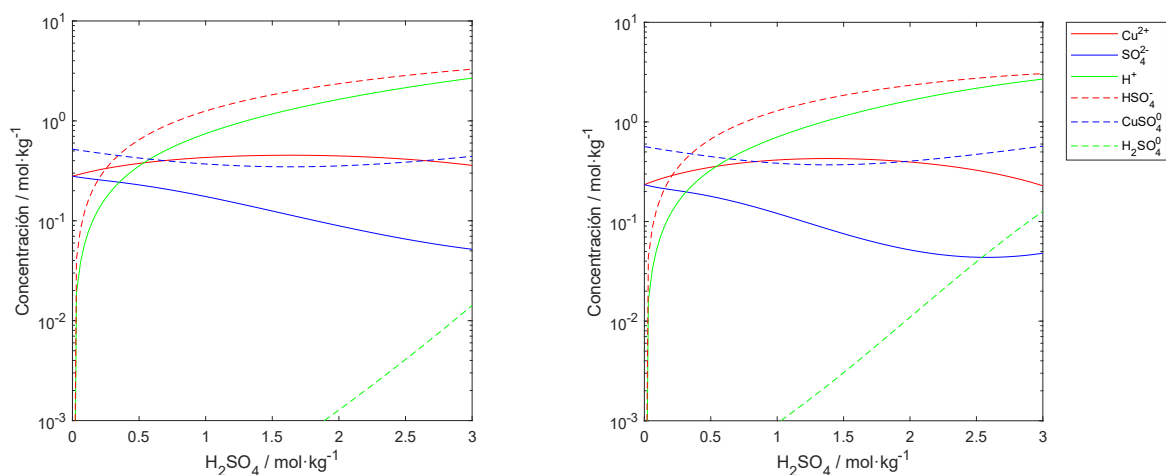


Figura 4.9. Distribución de especies en el sistema ternario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ en función de la concentración total de ácido sulfúrico con $m(\text{CuSO}_4) = 0,8$ molal. 25°C (izquierda), 50°C (derecha).

Además, el aumento de la solubilidad con la temperatura en el sistema ternario también se podría relacionar al incremento de las asociaciones iónicas de HSO_4^- , H_2SO_4^0 y CuSO_4^0 presentados en la Figura 4.9.

4.1.4. Validación Sistema $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

El modelo de Pitzer finalmente fue validado con datos medidos de actividad del agua en el sistema ternario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ disponibles en literatura (ver Tabla 2.10).

La Figura 4.10 muestra a_w en el sistema $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ representado en un diagrama de líneas de iso-actividad. En él se aprecia que la actividad del agua disminuye con el aumento en la concentración de H_2SO_4 o CuSO_4 , cuyos valores calculados se asemejan a los valores medidos, con cierto ruido del modelo a alta concentración de H_2SO_4 , que se puede explicar a que el valor de algún parámetro de interacción presente en el sistema ternario no está completamente refinado. Sin embargo, en general las desviaciones que muestra el modelo no son muy considerables, presentando una desviación estándar promedio de un 0,3%.

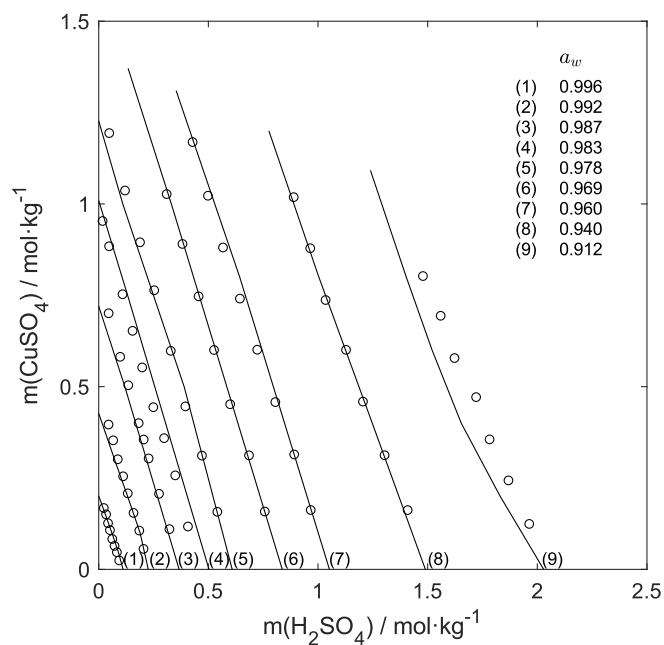


Figura 4.10. Diagrama de líneas de iso-actividad del agua en el sistema ternario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ a 25 °C. $\circ$ Datos experimentales desde Majima y Awakura [149]; (—) Modelo de Pitzer (este trabajo).

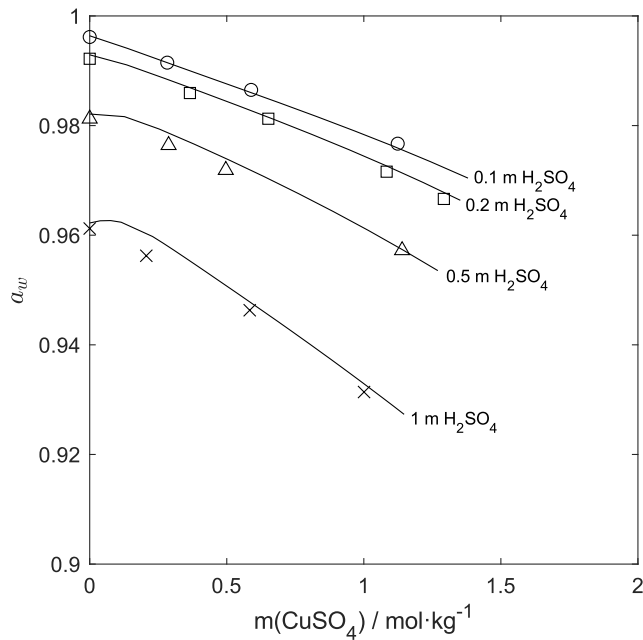


Figura 4.11. Efecto de la concentración CuSO_4 en la actividad del agua del sistema ternario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ a 25 °C. Datos experimentales desde Majima y Awakura [149]: $\circ$ 0,1 m H_2SO_4 ; $\square$ 0,2 m H_2SO_4 ; $\triangle$ 0,5 m H_2SO_4 ; $\times$ 1 m H_2SO_4 . (—) Modelo de Pitzer (este trabajo).

El mismo efecto de concentración de H_2SO_4 y CuSO_4 en la actividad del agua se aprecia en la Figura 4.11, donde el modelo de Pitzer mostró buenas predicciones de esta propiedad, presentando una desviación estándar promedio de un 0,2%.

Posteriormente, el modelo de Pitzer desarrollado también fue validado con la especiación iónica calculada en las cuatro muestras de solución presentadas en la Tabla 3.3. Para ello, se prepararon sintéticamente dichas muestras según sus valores nominales de concentración, números que fueron validados mediante análisis químico en laboratorio. Los resultados de estos análisis se muestran en la Tabla 4.9, cuyos valores de densidad a 20 °C permitió transformar a molalidad (ver Tabla 4.10).

Tabla 4.9. Concentraciones nominales y reales de solutos en electrolitos sintéticos preparados para el sistema ternario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, valores a 20 °C.

Muestra	Nominal		Real ^b	
	Cobre Total ^a / g·L ⁻¹	Sulfato Total / g·L ⁻¹	Cobre Total ^a / g·L ⁻¹	Sulfato Total / g·L ⁻¹
M ₁	4	7,0	4,08 ± 0,01	6,25 ± 0,02
M ₂	0,5	12,5	0,504 ± 0,001	12,7 ± 0,5
M ₃	50	242	50 ± 3	243 ± 8
M ₄	35	239	34,8 ± 0,4	237 ± 8

^a En forma de CuSO_4

^b Los resultados se expresan con el siguiente formato: $X \pm s$; donde X corresponde al valor promedio entre las porciones de muestra analizadas y s es la desviación estándar de los valores obtenidos.

Tabla 4.10. Molalidades reales de solutos en electrolitos sintéticos preparados para el sistema ternario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.

Muestra	Densidad a 20 °C / g·cm ⁻³	Estequiométrico / mol·kg ⁻¹		Componentes globales / mol·kg ⁻¹		
		CuSO_4	H_2SO_4	Cobre Total	Sulfato Total	Acidez Total
M ₁	1,0090	0,064	0,001	0,064	0,065	0,002
M ₂	1,0067	0,008	0,123	0,008	0,130	0,245
M ₃	1,2160	0,853	1,849	0,853	2,702	3,698
M ₄	1,1924	0,595	2,042	0,595	2,637	4,084



Según estas molalidades reales de solutos, se calculó la especiación iónica en las cuatro muestras de solución presentadas en la Tabla 4.10 mediante el modelo de Pitzer desarrollado en este trabajo, cuyos resultados posteriormente se compararon y discutieron con respecto a lo calculado por los modelos del programa computacional OLI Studio 11.0.

Considerando las temperaturas en que industrialmente se manejan esas cuatro muestras de solución (ver Tabla 2.12), la Tabla 4.11 presenta los resultados de especiación iónica de las muestras M_1 y M_2 a 25 °C, y la Tabla 4.12 presenta los resultados de especiación iónica de las muestras M_3 y M_4 a 50 °C.

Tabla 4.11. Comparación de la distribución de especies en las muestras sintéticas M_1 y M_2 a 25 °C (modelos OLI Studio 11.0 vs Este trabajo)

Especie	Concentración a 25 °C / mol·kg ⁻¹					
	M_1			M_2		
	“AQ”	“MSE”	Este Trabajo	“AQ”	“MSE”	Este Trabajo
H_2O	$5,55 \cdot 10^1$	$5,55 \cdot 10^1$	$5,55 \cdot 10^1$	$5,55 \cdot 10^1$	$5,55 \cdot 10^1$	$5,55 \cdot 10^1$
H^+ ^a	$7,47 \cdot 10^{-4}$	$7,73 \cdot 10^{-4}$	$8,75 \cdot 10^{-4}$	$1,47 \cdot 10^{-1}$	$1,46 \cdot 10^{-1}$	$1,47 \cdot 10^{-1}$
OH^-	$3,03 \cdot 10^{-11}$	$2,81 \cdot 10^{-11}$	$2,48 \cdot 10^{-11}$	$1,34 \cdot 10^{-13}$	$1,25 \cdot 10^{-13}$	$1,44 \cdot 10^{-13}$
Cu^{2+}	$6,43 \cdot 10^{-2}$	$6,43 \cdot 10^{-2}$	$3,20 \cdot 10^{-2}$	$7,98 \cdot 10^{-3}$	$7,98 \cdot 10^{-3}$	$6,15 \cdot 10^{-3}$
SO_4^{2-}	$6,42 \cdot 10^{-2}$	$6,42 \cdot 10^{-2}$	$3,21 \cdot 10^{-2}$	$3,25 \cdot 10^{-2}$	$3,18 \cdot 10^{-2}$	$3,01 \cdot 10^{-2}$
HSO_4^-	$9,19 \cdot 10^{-4}$	$8,95 \cdot 10^{-4}$	$7,91 \cdot 10^{-4}$	$9,80 \cdot 10^{-2}$	$9,87 \cdot 10^{-2}$	$9,85 \cdot 10^{-2}$
CuSO_4^0	–	–	$3,23 \cdot 10^{-2}$	–	–	$1,83 \cdot 10^{-3}$
H_2SO_4^0	$1,24 \cdot 10^{-17}$	$6,29 \cdot 10^{-13}$	$3,61 \cdot 10^{-10}$	$3,25 \cdot 10^{-13}$	$1,50 \cdot 10^{-8}$	$9,61 \cdot 10^{-6}$
SO_3^0	$1,61 \cdot 10^{-21}$	$7,40 \cdot 10^{-27}$	–	$4,22 \cdot 10^{-17}$	$1,71 \cdot 10^{-22}$	–
CuOH^+	$7,42 \cdot 10^{-8}$	$1,82 \cdot 10^{-6}$	–	$4,96 \cdot 10^{-11}$	$1,38 \cdot 10^{-9}$	–
$\text{Cu}(\text{OH})_2^0$	$4,90 \cdot 10^{-13}$	$2,68 \cdot 10^{-13}$	–	$1,59 \cdot 10^{-18}$	$9,76 \cdot 10^{-19}$	–
$\text{Cu}(\text{OH})_3^-$	$6,69 \cdot 10^{-19}$	$3,19 \cdot 10^{-19}$	–	$9,27 \cdot 10^{-27}$	$5,28 \cdot 10^{-27}$	–
$\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$	$1,03 \cdot 10^{-28}$	$4,11 \cdot 10^{-29}$	–	$5,94 \cdot 10^{-39}$	$2,87 \cdot 10^{-39}$	–

^a En MSE en forma de H_3O^+



Tabla 4.12. Comparación de la distribución de especies en muestras sintéticas M_3 y M_4 a 50 °C (modelos OLI Studio 11.0 vs Este trabajo)

Especie	Concentración a 50 °C / mol·kg ⁻¹					
	M_3			M_4		
	"AQ"	"MSE"	Este Trabajo	"AQ"	"MSE"	Este Trabajo
H_2O	$5,55 \cdot 10^1$	$5,55 \cdot 10^1$	$5,55 \cdot 10^1$	$5,55 \cdot 10^1$	$5,55 \cdot 10^1$	$5,55 \cdot 10^1$
H^+ ^a	1,20	2,30	1,48	1,62	2,35	1,74
OH^-	$7,65 \cdot 10^{-14}$	$7,62 \cdot 10^{-14}$	$1,27 \cdot 10^{-13}$	$5,47 \cdot 10^{-14}$	$4,82 \cdot 10^{-14}$	$9,21 \cdot 10^{-14}$
Cu^{2+}	$8,53 \cdot 10^{-1}$	$8,53 \cdot 10^{-1}$	$4,24 \cdot 10^{-1}$	$5,95 \cdot 10^{-1}$	$5,95 \cdot 10^{-1}$	$3,33 \cdot 10^{-1}$
SO_4^{2-}	$2,05 \cdot 10^{-1}$	1,30	$5,76 \cdot 10^{-2}$	$1,69 \cdot 10^{-1}$	$9,00 \cdot 10^{-1}$	$4,89 \cdot 10^{-2}$
HSO_4^-	2,50	1,40	2,21	2,47	1,74	2,31
CuSO_4^0	–	–	$4,29 \cdot 10^{-1}$	–	–	$2,62 \cdot 10^{-1}$
H_2SO_4^0	$1,01 \cdot 10^{-10}$	$2,18 \cdot 10^{-5}$	$7,02 \cdot 10^{-3}$	$1,69 \cdot 10^{-10}$	$3,18 \cdot 10^{-5}$	$1,54 \cdot 10^{-2}$
SO_3^0	$2,08 \cdot 10^{-14}$	$7,22 \cdot 10^{-18}$	–	$3,54 \cdot 10^{-14}$	$9,27 \cdot 10^{-18}$	–
CuOH^+	$1,14 \cdot 10^{-9}$	$1,73 \cdot 10^{-8}$	–	$6,11 \cdot 10^{-10}$	$1,81 \cdot 10^{-8}$	–
$\text{Cu}(\text{OH})_2^0$	$4,22 \cdot 10^{-18}$	$8,00 \cdot 10^{-18}$	–	$1,87 \cdot 10^{-18}$	$5,50 \cdot 10^{-18}$	–
$\text{Cu}(\text{OH})_3^-$	$3,84 \cdot 10^{-27}$	$2,77 \cdot 10^{-27}$	–	$1,09 \cdot 10^{-27}$	$1,44 \cdot 10^{-27}$	–
$\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$	$3,65 \cdot 10^{-39}$	$8,54 \cdot 10^{-40}$	–	$7,17 \cdot 10^{-40}$	$3,49 \cdot 10^{-40}$	–

^a En MSE en forma de H_3O^+

Como se aprecia en la Tabla 4.11 y en la Tabla 4.12, los modelos del software OLI Studio 11.0 determinaron los complejos hidrolizados de cobre, pero sus concentraciones fueron extremadamente bajas, lo cual validó la exclusión de estas especies de la especiación iónica que se consideró en el presente trabajo.

En el caso de las muestras diluidas de solución (M_1 y M_2), la concentración de las especies H^+ , OH^- y HSO_4^- fueron similares, comparando los resultados de los modelos incluidos en el software OLI Studio 11.0 con lo desarrollado en este trabajo; sin embargo, en las especies Cu^{2+} , SO_4^{2-} y H_2SO_4^0 se aprecian diferencias más o menos importantes.

Las diferencias en Cu^{2+} se explican principalmente a que en este trabajo se consideró la asociación iónica de CuSO_4^0 , lo cual altera también al equilibrio del SO_4^{2-} . Por otro lado, las diferencias en H_2SO_4^0 que mostraron los tres modelos (AQ, MSE y Este trabajo) se explican principalmente a que éstos consideran



distintos valores para la constante de equilibrio de la ec. (4.2), los cuales se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 4.13. Comparación de $\log_{10} K_A^0$ a distintas temperaturas de ec. (2.43) y ec. (4.2) (modelos OLI Studio 11.0 vs Este trabajo)

Temperatura / °C	$\log_{10} K_A^0$					
	$2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4^0$			$\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{HSO}_4^-$		
	“AQ”	“MSE”	Este Trabajo	“AQ”	“MSE”	Este Trabajo
0	-8,62	-4,86	-2,12	1,69	1,72	1,70
25	-8,43	-3,76	-0,99	1,98	1,98	1,99
50	-8,17	-2,69	-0,06	2,30	2,30	2,30
100	-7,50	-0,73	1,31	3,00	3,00	2,99

En el caso de las muestras concentradas de solución (M_3 y M_4), las concentraciones de todas las especies en común que tienen los tres modelos presentaron diferencias más o menos considerables (H^+ , OH^- , Cu^{2+} , SO_4^{2-} , HSO_4^- y H_2SO_4^0), las que se explican principalmente a la formación de CuSO_4^0 considerada en este trabajo, la cual afecta simultáneamente al equilibrio de Cu^{2+} y SO_4^{2-} . Además, como existen diferencias de la constante de formación de H_2SO_4^0 y la concentración de ácido sulfúrico total fue elevada en M_3 y M_4 , se generaron las discrepancias en H_2SO_4^0 , HSO_4^- , SO_4^{2-} y H^+ .

Existiendo diferencias de las especies consideradas en los modelos del software comercial OLI Studio 11.0 con respecto a las que se tuvieron en cuenta en este trabajo, las concentraciones de las especies principales no difieren extremadamente entre sí. Además, lo desarrollado en este trabajo se destaca un poco más debido a la inclusión del complejo CuSO_4^0 , cuya formación debiese ser considerable en sistemas con alto contenido de sulfato, como lo puede ser el sistema $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.



4.2. EOS HKFmoRR (Densidad)

Modelada la especiación iónica en el sistema ternario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, se parametrizó la EOS HKFmoRR para la propiedad de densidad en los rangos de concentración y temperatura presentados en la Tabla 3.1.

4.2.1. Calibraciones

La EOS HKFmoRR primero fue calibrada para el sistema binario $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ mediante determinación de los coeficientes de volumen molar ($a_{1...4}$, $b_{1...4}$ y ω) de las especies consideradas en este sistema, según los datos medidos de densidad disponibles en literatura (ver en Tabla 2.6).

Para ello y reduciendo la cantidad de parámetros a estimar, se consideró el volumen molar de H^+ igual a cero [23] y se tomaron de literatura [8, 23] los parámetros asociados a la especie SO_4^{2-} . Por lo tanto, solamente se determinaron los coeficientes de volumen molar de los complejos HSO_4^- y H_2SO_4^0 . Además, se omitió el coeficiente $a_{2,i}$ ya que éste considera directamente el efecto de presión y, basándose en el trabajo de Appelo *et al.* [23], se fijó en cero el parámetro de tamaño iónico (α) de los aniones.

La calibración de este modelo de densidad permitió obtener una calidad de ajuste bastante buena, tal como se aprecia en la Figura 4.12, con una desviación estándar de ajuste de un 0,2% (ver Tabla 4.14).

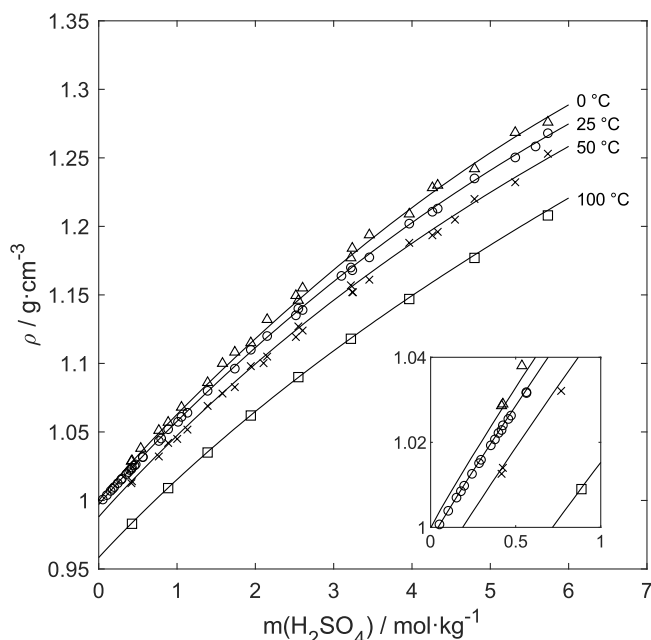


Figura 4.12. Densidad experimental y calculada en el sistema binario $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ en el rango de temperatura de 0 – 100 °C y concentración 0 – 6 molal. Datos experimentales: Δ 0 °C [89, 91, 94]; $\circ$ 25 °C [89, 91, 92, 93, 94, 96]; $\times$ 50 °C [89, 90, 91, 94]; $\square$ 100 °C [94]. (—) EOS HKFmoRR (este trabajo).

Luego, en base a esta calibración, se parametrizó la EOS HKFmoRR para los sistemas $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ y $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ de manera simultánea. Para ello, se determinaron los coeficientes de volumen molar de las especies Cu^{2+} y CuSO_4^0 , tomando conjuntamente los datos medidos de densidad disponibles en literatura para ambos sistemas (ver Tabla 2.8 y Tabla 2.10).

La calibración de este modelo de densidad dio como resultado una buena calidad de ajuste en ambos sistemas con cobre, tal como se aprecia en la Figura 4.13 y en la Figura 4.14, con una desviación estándar de ajuste de un 0.2% y 0,3% en los sistemas $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ y $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, respectivamente (ver Tabla 4.14).

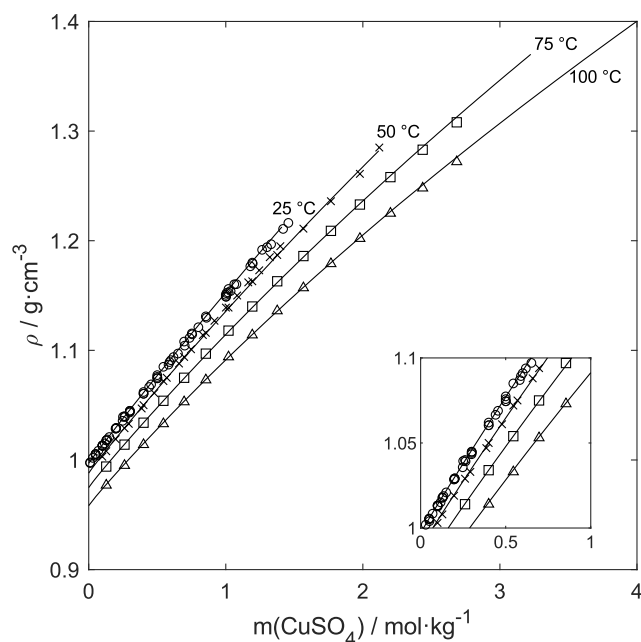


Figura 4.13. Densidad experimental y calculada en el sistema binario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ en el rango de temperatura de $25 - 100^\circ\text{C}$ y concentración $0 - 4$ molal. Datos experimentales: $^\circ$ 25°C [135, 137, 94, 138, 139, 140, 105, 141]; $\times$ 50°C ; $\square$ 75°C [94]; $\triangle$ 100°C [94]. (—) EOS HKFmoRR (este trabajo).

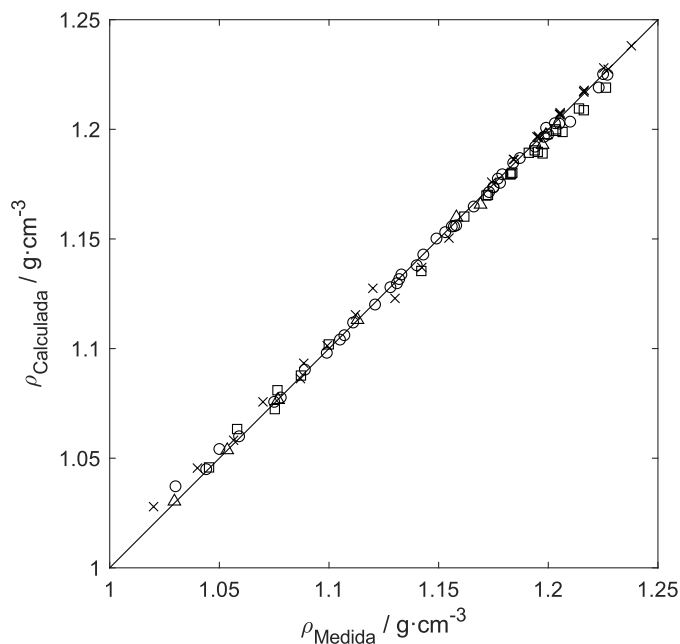


Figura 4.14. Comparación entre densidad experimental y calculada en el sistema ternario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ en el rango de temperatura de $20 - 70^\circ\text{C}$ y concentraciones $0 - 1,2$ molal de Cu y $0 - 3$ molal de H_2SO_4 . Datos experimentales: $\triangle$ 20°C [156, 158]; $^\circ$ 25°C [157, 159]; $\times$ 50°C [156, 158, 159]; $\square$ 70°C [156]. Datos calculados según EOS HKFmoRR (este trabajo).

Además, como se observa en la Figura 4.12 y en la Figura 4.13, la densidad crece con el aumento de la concentración de electrolito y disminuye con el incremento de la temperatura, esto último se explica a la expansión volumétrica del agua.

Tabla 4.14. Desviación estándar de ajuste de la EOS HKFmoRR en los sistemas estudiados (según ec. (3.3))

Sistema	Desviación Estándar de Ajuste (SD) / %	Número de Observaciones (N)
$\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	0,2	332
$\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	0,2	556
$\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	0,3	279

Para alcanzar esta excelente calidad de ajuste del modelo de densidad en los tres sistemas, se determinaron los siguientes parámetros de volumen molar de las distintas especies acuosas, los cuales se muestran en la Tabla 4.15.

Tabla 4.15. Parámetros estimados de la EOS HKFmoRR para el sistema ternario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Parámetro	Especie					
	H^+	SO_4^{2-}	HSO_4^-	Cu^{2+}	H_2SO_4^0	CuSO_4^0
$a_{1,i}$	0	-7,77	8,60	$-3,88 \cdot 10^1$	$1,07 \cdot 10^1$	$1,60 \cdot 10^1$
$a_{2,i}$	0	$4,32 \cdot 10^1$	0	0	0	0
$a_{3,i}$	0	$1,41 \cdot 10^2$	$-6,30 \cdot 10^{-1}$	0^b	0^b	$-9,38 \cdot 10^1$
$a_{4,i}$	0	$-4,25 \cdot 10^1$	$-2,47 \cdot 10^{-1}$	$4,80 \cdot 10^1$	1,23	-1,30
ω_i	0	3,79	$1,61 \cdot 10^{-1}$	0^b	$2,48 \cdot 10^{-1}$	$3,54 \cdot 10^{-1}$
$\dot{a}_i$	0	0	0	$6,00^a$	—	—
$b_{1,i}$	0	4,97	0^b	-7,53	—	—
$b_{2,i}$	0	$2,65 \cdot 10^1$	-1,48	9,37	—	—
$b_{3,i}$	0	$-5,77 \cdot 10^{-2}$	$1,01 \cdot 10^{-2}$	$4,12 \cdot 10^{-1}$	—	—
$b_{4,i}$	0	$4,50 \cdot 10^{-1}$	$5,52 \cdot 10^{-1}$	$5,73 \cdot 10^{-1}$	—	—
$V_{m,i}^0 / \text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	0	14,18	34,63	-52,13	47,08	7,16
Referencia	[23]	[8, 23]	Este trabajo	Este trabajo	Este trabajo	Este trabajo

^a Desde base datos “phreeqc.dat” [8]

^b Parámetro sin efecto según el software de optimización PEST



En cuanto a los volúmenes molares a dilución infinita resultantes a 25 °C y modelados en este trabajo (ver Tabla 4.15), el correspondiente a HSO_4^- fue bien similar al valor publicado por Millero [170] ($35,67 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$) y al valor calculado según los coeficientes de HKFmoRR utilizados por el software SUPCRT92 [171] ($35,14 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$); además, fue cercano al valor calculado según los coeficientes de HKFmoRR informados en la base de datos “pitzer.dat” [8] ($40,25 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$). Las pequeñas diferencias se pudieron atribuir a que estas tres fuentes bibliográficas no consideraron al complejo H_2SO_4^0 en la especiación iónica.

En cuanto al volumen molar a 25 °C de H_2SO_4^0 , éste fue del mismo orden de magnitud comparando con respecto al valor calculado según los coeficientes de HKFmoRR informados por Zhang *et al.* [172] ($54,86 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$) y con valores de otros complejos de ácido neutro, por ejemplo, HNO_3^0 ($40,22 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$) [171].

Por otro lado, el V_m^0 a 25 °C de la especie Cu^{2+} presentó diferencias considerables, comparando con el valor informado por Millero [170] ($-27,76 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$) y con los valores calculados según los coeficientes de HKFmoRR informados en la base de datos “phreeqc.dat” [8] y en el software SUPCRT92 [171] ($-26,72 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ y $-24,30 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$, respectivamente). Estas diferencias se pudieron atribuir a que los parámetros de volumen molar del ion cúprico fueron determinados en este trabajo considerando simultáneamente los datos experimentales de densidad en los sistemas $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ y $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, a diferencia de los otros trabajos en literatura que solo consideraron al sistema binario. A pesar de estas diferencias apreciables en el volumen a dilución infinita, los valores son del mismo signo y orden de magnitud.

Por último, el volumen molar a 25 °C del complejo CuSO_4^0 determinado en este trabajo, fue más o menos cercano al valor calculado según los coeficientes de HKFmoRR informados en la base de datos “phreeqc.dat” [8] ($13,09 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$); y similar comparando con los valores de otros complejos neutros de Metal-Sulfato,



por ejemplo, CaSO_4^0 y MgSO_4^0 ($7,50 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ y $5,84 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$, respectivamente) [171].

Por otro lado, como se aprecia en la Figura 4.15, el Cu^{2+} tiene el volumen molar más negativo, por ende, este ion necesita más moléculas de agua en el proceso de solvatación en comparación con las otras especies. A diferencia, el H_2SO_4^0 tiene el volumen más grande, por lo tanto, no es tan afectado por el proceso de hidratación.

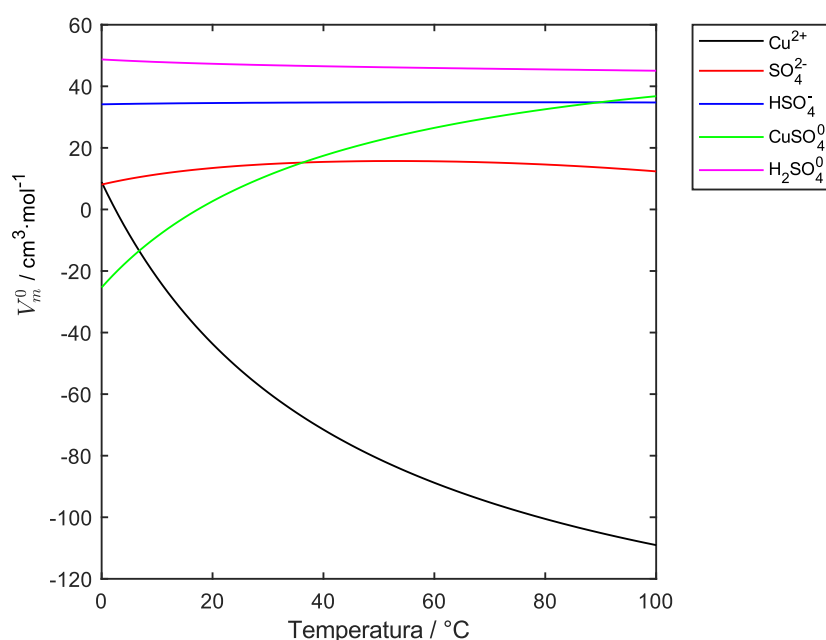


Figura 4.15. Volúmenes molares a dilución infinita de Cu^{2+} , SO_4^{2-} , HSO_4^- , CuSO_4^0 y H_2SO_4^0 en función de la temperatura calculados mediante la EOS HKFmoRR parametrizada en este trabajo, tomando como referencia $V_{m,\text{H}^+}^0 = 0$.

4.2.2. Validación

Una vez calibrada la EOS HKFmoRR para el sistema ternario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, ésta fue validada con densidades medidas en las cuatro muestras de solución presentadas en la Tabla 3.3 en el rango de temperatura 15 – 60 °C. Los valores medidos se muestran en la Tabla 4.16.



Tabla 4.16. Densidades medidas en muestras de solución del sistema ternario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Temperatura ^a / °C	Densidad Medida ^b / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$			
	M ₁	M ₂	M ₃	M ₄
15	1,0099 ± 0,0005	1,0077 ± 0,0002	1,2193 ± 0,0004	1,1955 ± 0,0060
20	1,0090 ± 0,0004	1,0067 ± 0,0004	1,2160 ± 0,0005	1,1924 ± 0,0060
25	1,0078 ± 0,0004	1,0054 ± 0,0004	1,2128 ± 0,0004	1,1892 ± 0,0060
30	1,0063 ± 0,0004	1,0039 ± 0,0002	1,2095 ± 0,0004	1,1860 ± 0,0060
35	1,0046 ± 0,0004	1,0022 ± 0,0002	1,2062 ± 0,0004	1,1827 ± 0,0060
40	1,0028 ± 0,0002	1,0002 ± 0,0002	1,2028 ± 0,0002	1,1794 ± 0,0060
45	1,0008 ± 0,0002	0,9981 ± 0,0002	1,1996 ± 0,0010	1,1761 ± 0,0060
50	0,9984 ± 0,0002	0,9959 ± 0,0002	1,1961 ± 0,0006	1,1728 ± 0,0060
55	0,9961 ± 0,0001	0,9935 ± 0,0002	1,1927 ± 0,0010	1,1693 ± 0,0050
60	0,9936 ± 0,0002	0,9910 ± 0,0002	1,1891 ± 0,0007	1,1660 ± 0,0080

^a ± 0,01 °C

^b Intervalo de confianza a un nivel del 95%, según cinco repeticiones

Según sus molalidades reales de solutos (ver Tabla 4.10) se calcularon mediante el modelo sus densidades, para comparar posteriormente con los respectivos valores medidos. Como se aprecia en la Figura 4.16, la EOS HKFmoRR parametrizada en este trabajo realizó buenas predicciones en las cuatro muestras de solución, presentando una desviación estándar de un 0,3%. En las muestras M₃ y M₄ se observan desviaciones a 15 °C, las cuales se pudieron atribuir a que el modelo fue calibrado con datos medidos en el sistema $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ disponibles solo hasta la temperatura mínima de 20 °C, es decir el modelo no se extrapoló muy bien a 15 °C en estas muestras concentradas de solución. A pesar de las desviaciones existentes a 15 °C, éstas no fueron considerables, por tanto, se validó la parametrización efectuada a la EOS HKFmoRR, más aún considerando que los valores medidos de densidad en general presentaron acotados intervalos de confianza a un nivel del 95% (ver Tabla 4.16 y Figura 4.16).

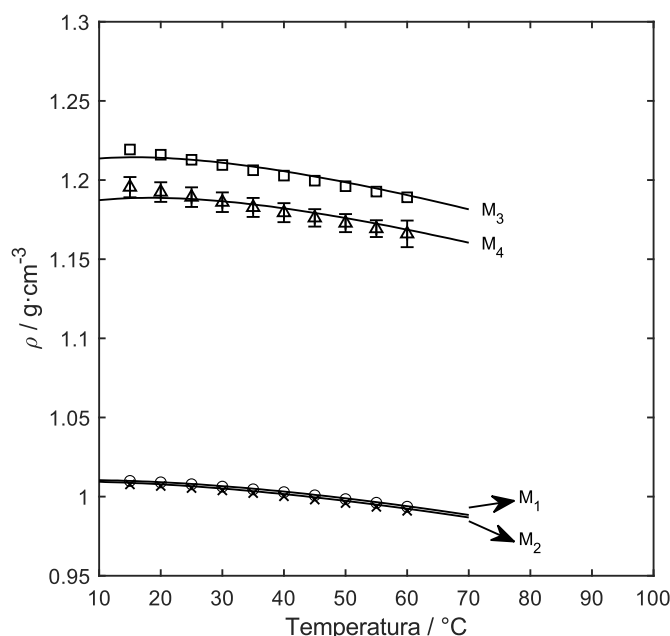


Figura 4.16. Densidad experimental y calculada en el sistema ternario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ en el rango de temperatura de $15 - 60^\circ\text{C}$. Datos medidos en el presente trabajo: $\circ$ M_1 ; $\times$ M_2 ; $\square$ M_3 ; Δ M_4 . (—) EOS HKFmoRR (este trabajo).

Además, como se aprecia en la Figura 4.16 el aumento de la temperatura disminuye la densidad, cuya causa física fue detallada anteriormente.

Las altas diferencias en densidad entre el par de muestras M_1 - M_2 y M_3 - M_4 se atribuyeron al nivel de concentración total de solutos (ver TDS en Tabla 4.17); es decir, mientras mayor es el TDS mayor es la densidad.

Tabla 4.17. Contenido de sales totales disueltas (TDS) real en muestras sintéticas del sistema ternario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Muestra	TDS / $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$
M_1	0,065
M_2	0,130
M_3	2,702
M_4	2,637

Este efecto del TDS en la densidad no ocurrió entre M_1 y M_2 , entonces, el hecho de que M_1 presentó mediante modelo y de forma experimental levemente mayor densidad que M_2 , se atribuyó a que la primera tuvo mayor concentración de cobre total (efecto más pronunciado con respecto al ácido sulfúrico). Esto porque el

volumen molar de la especie Cu^{2+} , la cual es de importancia en el sistema (ver Tabla 4.11), tiene mayor afecto en comparación a las otras especies (ver Figura 4.17); además, como su volumen es negativo se produce una disminución del volumen de solución, lo cual aumenta la densidad de la solución. En resumen, como M_1 contiene más cobre total en solución, esta muestra experimenta un aumento de volumen menos pronunciado en comparación con M_2 , lo cual justifica que la primera presente mayor densidad.

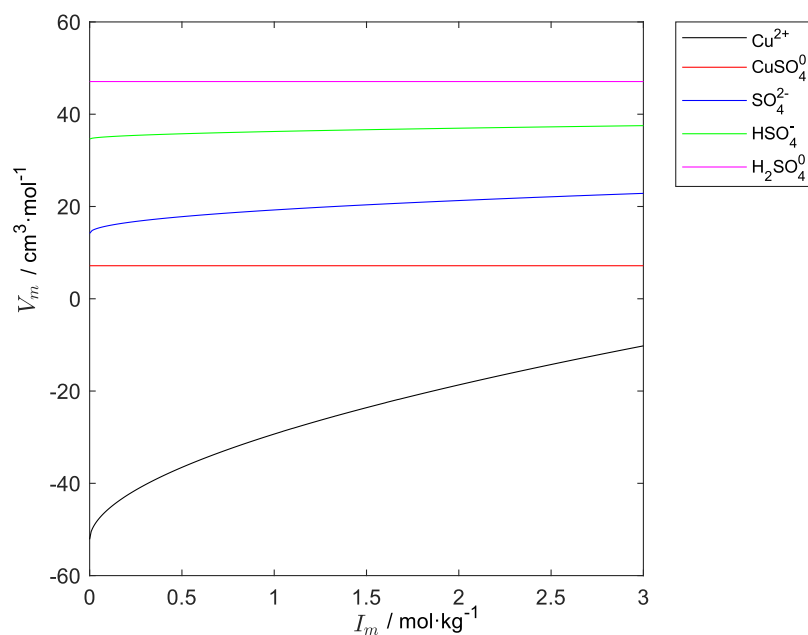


Figura 4.17. Volúmenes molares a $25\text{ }^\circ\text{C}$ de Cu^{2+} , CuSO_4^0 , SO_4^{2-} , HSO_4^- y H_2SO_4^0 en función de la fuerza iónica calculados mediante la EOS HKFmoRR parametrizada en este trabajo, tomando como referencia $V_{m,\text{H}^+}^0 = 0$.

También a modo de validación del modelo de densidad desarrollado, se realizó una comparación con respecto a lo calculado por los modelos del software OLI Studio 11.0. Para ello, se consideraron los resultados de densidad a $25\text{ }^\circ\text{C}$ de las muestras sintéticas de solución M_1 y M_2 , y los resultados de densidad a $60\text{ }^\circ\text{C}$ de las muestras M_3 y M_4 , lo cuales se presentan en la Tabla 4.18 y Tabla 4.19.



Tabla 4.18. Comparación de densidades calculadas a 25 °C mediante los modelos de OLI Studio 11.0 y en este trabajo (muestras M_1 y M_2)

Muestra	Densidad / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$			
	“AQ”	“MSE”	Este Trabajo	Experimental
M_1	1,0076	1,0080	1,0080	$1,0078 \pm 0,0004$
M_2	1,0063	1,0066	1,0066	$1,0054 \pm 0,0004$

Tabla 4.19. Comparación de densidades calculadas a 60 °C mediante los modelos de OLI Studio 11.0 y en este trabajo (muestras M_3 y M_4)

Muestra	Densidad / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$			
	“AQ”	“MSE”	Este Trabajo	Experimental
M_3	1,1763	1,2064	1,1905	$1,1891 \pm 0,0007$
M_4	1,1562	1,1821	1,1687	$1,1660 \pm 0,0080$

Como se aprecia en las dos tablas anteriores, los resultados del modelo de densidad desarrollado son similares a lo calculado con los modelos del software OLI Studio 11.0. Además, el modelo desarrollado presenta menores desviaciones en las muestras concentradas de las soluciones M_3 y M_4 comparando con sus respectivos valores experimentales.

Por otro lado, el modelo también fue validado con solubilidades (en unidad g/L) de cobre total en función de la temperatura en agua pura y en una solución con 50 g/L de cobre y 170 g/L de ácido sulfúrico. Para esta última, se consideró la solubilidad en base a la molalidad de H_2SO_4 en la solución, cuyo valor se presenta en la siguiente tabla.

Tabla 4.20. Concentraciones másicas en g/L y molalidades de cobre y ácido sulfúrico en electrolito rico (en muestra de solución M_3)

Cobre Total / $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^a	H_2SO_4 Total / $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^a	Densidad / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ^a	$m(\text{CuSO}_4)$ / $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	$m(\text{H}_2\text{SO}_4)$ / $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$
50	170	1,2155	0,8535	1,8805

^a a 20 °C

Como se aprecia en la Figura 4.18, el modelo desarrollado en este trabajo realizó muy buenas predicciones de la solubilidad de cobre total en agua pura, comparando con algunos datos experimentales disponibles en literatura.

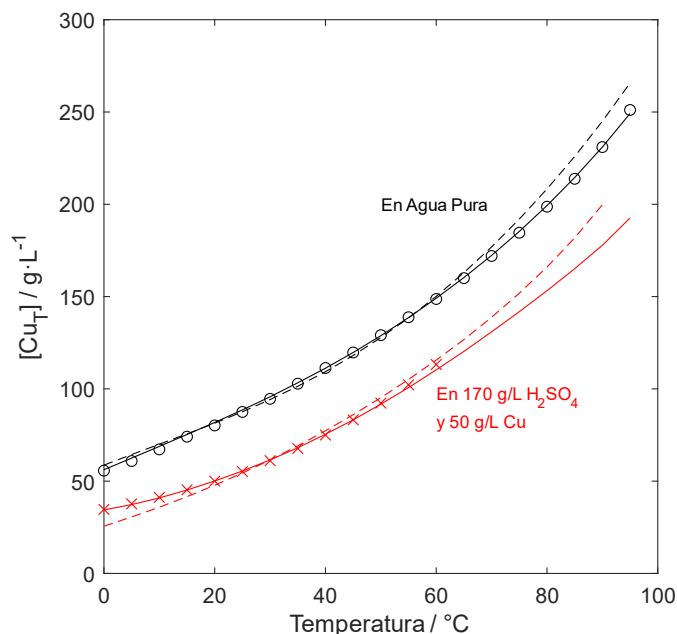


Figura 4.18. Solubilidad de cobre total (en g/L) en función de la temperatura en agua pura y en solución con 170 g/L de H_2SO_4 y 50 g/L de Cu. $\circ$ Miles y Menzies [134] + Densidad Este Trabajo; $\times$ Milligan y Moyer [154]; (—) Este trabajo; (— —) Modelo “MSE” OLI Studio 11.0. En agua pura (Negro); En 170 g/L de H_2SO_4 y 50 g/L de Cu (Rojo).

Además, sobre los $65\text{ }^\circ\text{C}$ lo calculado por el modelo “MSE” del software OLI Studio 11.0 presentó algunas desviaciones con respecto a los datos experimentales, las que se explicaron por diferencias en el modelo de densidad, debido a que los resultados de solubilidad en molal presentados en la Figura 4.19 fueron muy similares con respecto al modelo desarrollado en este trabajo y a los datos experimentales.

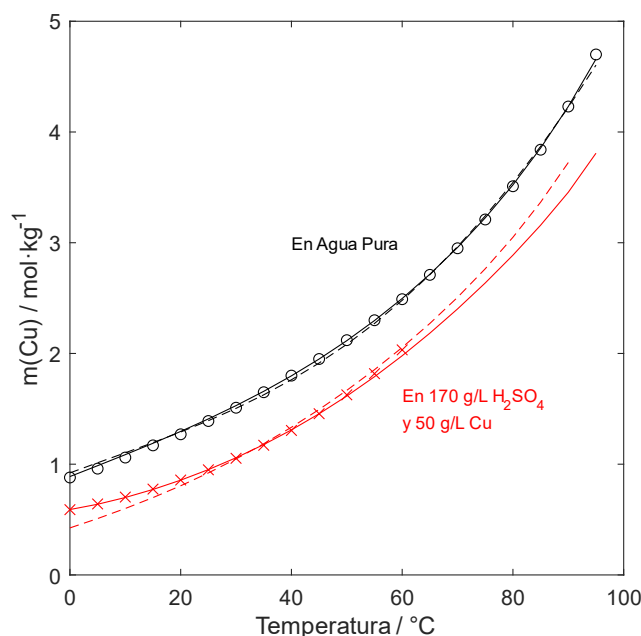


Figura 4.19. Solubilidad de cobre total (en molal) en función de la temperatura en agua pura y en solución con 170 g/L de H_2SO_4 y 50 g/L de Cu. $\circ$ Miles y Menzies [134]; $\times$ Milligan y Moyer [154]; (—) Este trabajo; (---) Modelo “MSE” OLI Studio 11.0. En agua pura (Negro); En 170 g/L de H_2SO_4 y 50 g/L de Cu (Rojo).

Por otro lado, como se aprecia en la Figura 4.18 y Figura 4.19, el modelo desarrollado en este trabajo realizó muy buenas predicciones de la solubilidad de cobre total en una solución con 170 g/L de ácido sulfúrico y 50 g/L de cobre, es decir, en un electrólito rico o de avance de los procesos hidrometalúrgicos del cobre; comparando con respecto a lo calculado con la ecuación empírica propuesta por Milligan y Moller [154], válida en el rango 0 – 60 °C. Por su parte, el software OLI Studio 11.0 presentó desviaciones bajo los 20 °C y sobre los 60 °C, sin embargo, éstas no fueron muy considerables.

Por tanto, se pudo decir que el modelo desarrollado en este trabajo permite mejores predicciones de propiedades volumétricas en comparación con los modelos utilizados por el software comercial OLI Studio 11.0, resultados que fueron validados con datos experimentales.

Por último, los resultados presentados en la Figura 4.18 en el sistema con ácido sulfúrico son muy importantes, ya que permitirían fijar la temperatura óptima de



operación para favorecer o evitar la cristalización de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ desde el electrolito rico o de avance de los procesos hidrometalúrgicos del cobre.

4.3. Ecuación Casteel-Amis (Conductividad Iónica)

Por otro lado, también se parametrizó la ecuación empírica de conductividad iónica Casteel-Amis, en los rangos de concentración y temperatura presentados en la Tabla 3.1 y, modificada en este trabajo a escala fuerza iónica (ver ec. (3.4)).

4.3.1. Calibraciones

Esta modificación de la ecuación Casteel-Amis fue calibrada para cada sistema binario mediante optimización con los datos medidos de conductividades iónicas disponibles en literatura (ver Tabla 2.6 y Tabla 2.8). Para ello, primero se determinó el coeficiente a_0 de cada uno de los cuatro parámetros característicos del modelo con los datos medidos a 25°C ; luego, con los datos medidos a otras temperaturas, se determinaron los demás coeficientes de la ec. (3.5).

Los parámetros estimados se presentan en la Tabla 4.22, los cuales permitieron obtener buenas calidades de ajuste, tal como se aprecia en la Figura 4.20 y en la Figura 4.21, con desviaciones estándar de ajuste de un 4,8% y 2,1% para los sistemas $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ y $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, respectivamente (ver Tabla 4.21).

Tabla 4.21. Desviación estándar de ajuste de la Ecuación Casteel-Amis en los sistemas binarios estudiados (según ec. (3.3))

Propiedad	$\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$		$\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	
	Desviación Estándar de Ajuste (SD) / %	Número de Observaciones (N)	Desviación Estándar de Ajuste (SD) / %	Número de Observaciones (N)
κ a 25°C	7,5	23	1,7	31
κ a otras temperaturas	4,7	779	2,2	220
κ en todo el rango de temperatura	4,8	802	2,1	251

Tabla 4.22. Coeficientes de la ec. (7.25) para la dependencia de temperatura de los parámetros de la Ecuación Casteel-Amis

Sistema	Parámetro	Valor			
		a_0	a_1	a_2	a_3
$\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	κ_{max}	$8,15 \cdot 10^2$	$5,08 \cdot 10^2$	$-6,84 \cdot 10^3$	$3,55 \cdot 10^1$
	μ	4,30	$3,25 \cdot 10^3$	$4,92 \cdot 10^1$	$-1,14 \cdot 10^{-1}$
	α	1,27	1,26	$-2,08 \cdot 10^{-1}$	$-5,68 \cdot 10^{-3}$
	β	$-1,53 \cdot 10^{-4}$	$-2,03 \cdot 10^2$	$-9,16 \cdot 10^{-2}$	$-2,17 \cdot 10^{-3}$
$\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	κ_{max}	$6,45 \cdot 10^1$	$-2,97 \cdot 10^2$	$-2,50 \cdot 10^3$	$1,02 \cdot 10^1$
	μ	3,27	$3,15 \cdot 10^3$	$-1,38 \cdot 10^2$	$5,38 \cdot 10^{-1}$
	α	$9,88 \cdot 10^{-1}$	$2,47 \cdot 10^2$	$1,63 \cdot 10^1$	$-4,85 \cdot 10^{-2}$
	β	$-1,18 \cdot 10^{-2}$	$-3,20 \cdot 10^2$	2,84	$-1,16 \cdot 10^{-2}$

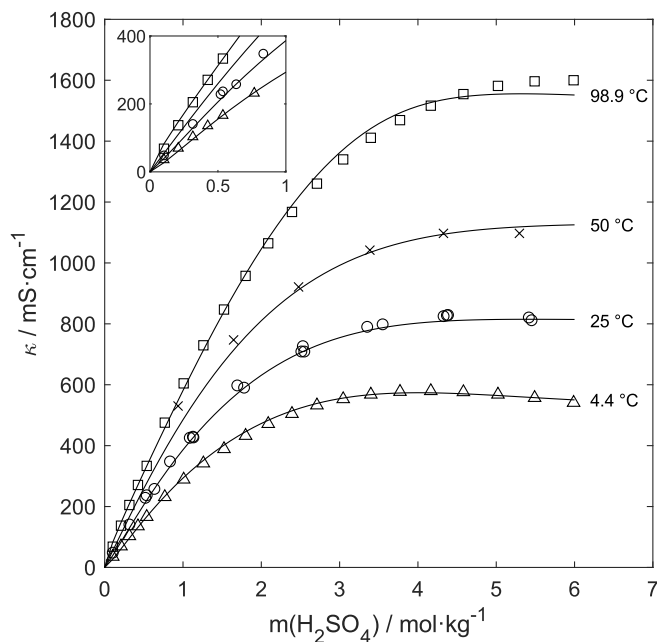


Figura 4.20. Conductividad iónica experimental y calculada en el sistema binario $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ en el rango de temperatura de $4,4 - 98,9\text{ }^\circ\text{C}$ y concentración $0 - 6$ molal. Datos experimentales: Δ $4,4\text{ }^\circ\text{C}$ [97]; $\circ$ $25\text{ }^\circ\text{C}$ [98, 99, 100]; $\times$ $50\text{ }^\circ\text{C}$ [98]; $\square$ $98,9\text{ }^\circ\text{C}$ [97]. (—) Ecuación Casteel-Amis (este trabajo).

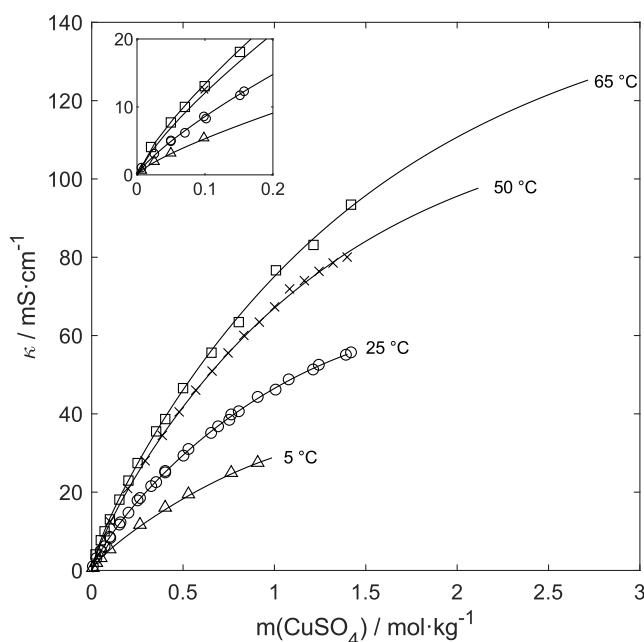


Figura 4.21. Conductividad iónica experimental y calculada en el sistema binario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ en el rango de temperatura de $5 - 65^\circ\text{C}$ y concentración $0 - 3$ molal. Datos experimentales: Δ 5°C [67]; $\circ$ 25°C [136, 105, 100]; $\times$ 50°C [136]; $\square$ 65°C [105]. (—) Ecuación Casteel-Amis (este trabajo).

Como se observa en la Figura 4.20 y en la Figura 4.21, la conductividad iónica aumenta con el incremento de la concentración de electrolito, que se explica al aumento de la carga iónica en la solución. El valor máximo de conductividad alcanzado se puede atribuir a la formación de complejos iónicos de menor movilidad y compuestos neutros no conductores de carga eléctrica.

Asimismo, la conductividad crece con el incremento de la temperatura, que se debe al aumento de las movilidades de los iones en el sistema, por efecto de la disminución de la viscosidad y densidad de la solución.

Además, las conductividades del ácido sulfúrico son considerablemente mayores que en el sistema solo con sulfato de cobre, el cual se atribuye a que los protones poseen mayores movilidades en comparación a los otros iones en el sistema, debido a que el modo de transporte para el H^+ es diferente a la mayoría de los otros iones en solución [33]. El H^+ se mueve por lo que se ha denominado un

"salto o transferencia" de un protón de una molécula de agua a la siguiente formando H_3O^+ o a través de los puentes de hidrógeno [33].

4.3.2. Validación

Una vez calibrada la ecuación Casteel-Amis para los dos sistemas binarios estudiados, ésta fue validada con conductividades iónicas medidas en soluciones del sistema ternario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. Para ello se aplicó la relación de regla de mezclas en base fuerza iónica (I_m), de acuerdo con la metodología detallada en las Ecs. (3.6) – (3.9); además, se consideraron datos medidos de conductividades iónicas disponibles en literatura (ver Tabla 2.10) y mediciones propias en las cuatro muestras de solución presentadas en la Tabla 3.3.

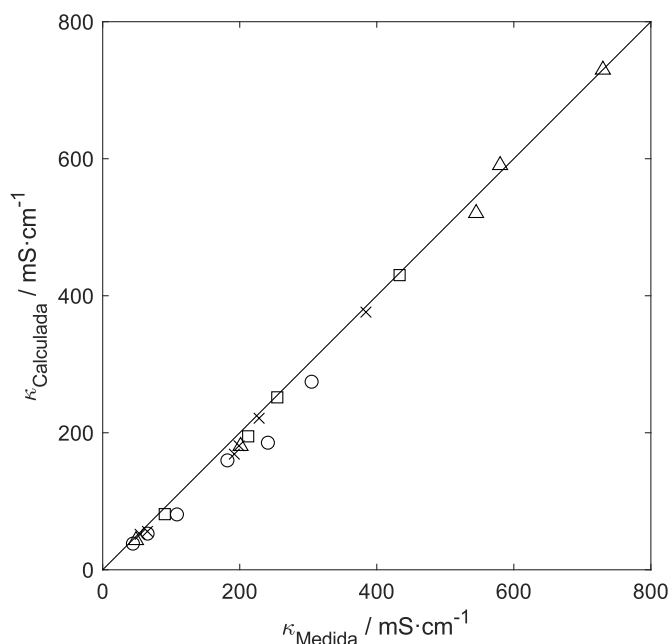


Figura 4.22. Comparación entre conductividad iónica experimental y calculada en el sistema ternario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ en el rango de temperatura de $20 - 70^\circ\text{C}$ y concentraciones $0 - 0,9$ molal de Cu y $0 - 3$ molal de H_2SO_4 . Datos experimentales: $\circ$ 20°C [156]; Δ 30°C [156, 158]; $\times$ 50°C [156, 159]; $\square$ 70°C [156]. Datos calculados según Ecuación Casteel-Amis y regla de las mezclas (este trabajo).

Tal como se aprecia en la Figura 4.22, el modelo realizó buenas predicciones de la conductividad iónica comparando con los valores medidos disponibles en literatura, presentando una desviación estándar de un 13,5% (ver Tabla 4.25).



Los resultados de las mediciones de conductividad iónica realizadas en este trabajo se muestran en la Tabla 4.23 y Tabla 4.24.

Tabla 4.23. Conductividades iónicas medidas en las muestras de solución M_1 y M_2

Temperatura ^a / $^\circ\text{C}$	Conductividad Iónica Medida ^b / $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	
	M_1	M_2
5	$5,65 \pm 0,06$	44 ± 2
10	$6,42 \pm 0,05$	48 ± 2
15	$7,15 \pm 0,04$	50 ± 1
20	$7,61 \pm 0,03$	53 ± 1
25	$7,90 \pm 0,04$	55 ± 1
30	$8,67 \pm 0,07$	59 ± 2
35	$9,11 \pm 0,08$	61 ± 2
40	$9,71 \pm 0,07$	63 ± 1
45	$10,43 \pm 0,09$	67 ± 1
50	$11,06 \pm 0,07$	69 ± 1
70	$13,81 \pm 0,10$	78 ± 1

^a $\pm 0,5\text{ }^\circ\text{C}$; ^b Error estándar a un nivel de confianza de un 95% según cinco repeticiones

Tabla 4.24. Conductividades iónicas medidas en las muestras de solución M_3 y M_4

Temperatura ^a / $^\circ\text{C}$	Conductividad Iónica Medida ^b / $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	
	M_3	M_4
10,0	241 ± 13	329 ± 8
15,6	283 ± 6	369 ± 6
21,1	320 ± 3	411 ± 4
26,7	356 ± 4	453 ± 5
43,3	460 ± 9	582 ± 7
48,9	493 ± 10	619 ± 6
54,4	527 ± 10	662 ± 8
60,0	559 ± 12	710 ± 11
71,1	625 ± 15	784 ± 12

^a $\pm 0,5\text{ }^\circ\text{C}$; ^b Error estándar a un nivel de confianza de un 95% según cinco repeticiones

Como se observa en la Figura 4.23, el modelo desarrollado en este trabajo realizó más o menos buenas predicciones de la conductividad iónica en las cuatro muestras sintéticas de solución del sistema $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, presentando una desviación estándar de un 16,0% (ver Tabla 4.25). A pesar de algunas desviaciones existentes en el modelo, éstas no son muy considerables; además, considerando que los intervalos de confianza de los datos medidos fueron más o menos acotados, se pudo decir que se validó la aplicación conjunta de la ecuación Casteel-Amis y de la regla de mezclas en base a fuerza iónica para describir la conductividad iónica en el sistema ternario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.

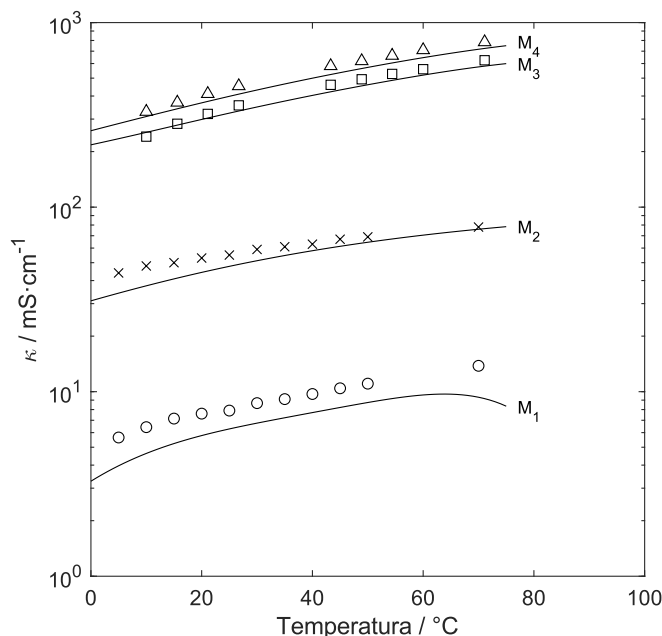


Figura 4.23. Conductividad iónica experimental y calculada en el sistema ternario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ en el rango de temperatura de $0 - 70^\circ\text{C}$. Datos medidos en el presente trabajo: $\circ$ M_1 ; $\times$ M_2 ; $\square$ M_3 ; $\triangle$ M_4 . (—) Datos calculados según Ecuación Casteel-Amis y regla de las mezclas (este trabajo).

Por otro lado, las altas diferencias en conductividad iónica que presentan entre sí las distintas muestras de solución sintética (ver Figura 4.23), se atribuyen estrictamente a las diferencias de concentración total de ácido sulfúrico, las que muestran en la Tabla 4.10. Esto debido al aporte considerable que realiza este electrolito a la conductividad en soluciones acuosas.



Además, en la Figura 4.23 se aprecia que el aumento de la temperatura permite mayores conductividades iónicas, cuya causa física fue detallada anteriormente. El comportamiento contrario que muestra el modelo entre $65 - 75^\circ\text{C}$ para la muestra M_1 se pudo atribuir a un leve ruido matemático del modelo de especiación, específicamente atribuido a la disminución de la fuerza iónica de aquella muestra.

Tabla 4.25. Desviación estándar de ecuación Casteel-Amis en el sistema ternario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (según ec. (3.3))

Fuentes de los datos experimentales	Desviación Estándar (SD) / %	Número de Observaciones (N)
[156, 158, 4, 159]	13,5	50
Este trabajo	16,0	40

También a modo de validación del modelo de conductividad iónica desarrollado, se realizó una comparación con respecto a lo calculado por el software OLI Studio 11.0. Para ello, se consideraron los resultados de conductividad a 25°C de las muestras sintéticas de solución M_1 y M_2 , y los resultados de conductividad a 60°C de las muestras M_3 y M_4 , lo cuales se presentan en la Tabla 4.26 y Tabla 4.27.

Tabla 4.26. Comparación de conductividades iónicas calculadas a 25°C mediante OLI Studio 11.0 y en este trabajo en las muestras M_1 y M_2

Muestra	Conductividad Iónica / $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$			
	“AQ”	“MSE”	Este Trabajo	Experimental
M_1	6,38	7,34	6,28	$7,90 \pm 0,04$
M_2	57	60	48	55 ± 1

Tabla 4.27. Comparación de conductividades iónicas calculadas a 60°C mediante OLI Studio 11.0 y en este trabajo en las muestras M_3 y M_4

Muestra	Conductividad Iónica / $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$			
	“AQ”	“MSE”	Este Trabajo	Experimental
M_3	405	796	519	559 ± 12
M_4	564	820	646	710 ± 11

En contraste con el modelo de densidad desarrollado en este trabajo, el modelo de conductividad iónica presentó altas diferencias con respecto a lo calculado por las bases de datos “AQ” y “MSE” del software OLI Studio; incluso estas dos últimas presentaron altas diferencias en las muestras de solución M_3 y M_4 . Desde los



resultados expuestos en la Tabla 4.26 y Tabla 4.27 se pudo decir que el modelo desarrollado en este trabajo realizó levemente mejores predicciones en las muestras concentradas de solución, comparando con lo calculado por los modelos usados por el software OLI Studio 11.0.

Según todos los resultados anteriores, se pudo decir que se validó la hipótesis de este trabajo: *“Es posible utilizar el modelo de interacción iónica de Pitzer para representar la especiación iónica del sistema electrolítico $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. Además, estimar propiedades, tales como: densidad y conductividad iónica mediante las correlaciones HKFmoRR y Casteel-Amis, respectivamente”*. Además, se cumplió con el objetivo general: *“Desarrollar modelos que permitan estimar conjuntamente la especiación iónica y propiedades, tales como: actividad del agua, solubilidades, densidad y conductividad iónica en el sistema electrolítico $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ en el rango de temperatura $0 - 100\text{ }^\circ\text{C}$ ”*.

Además, con estos resultados se concluye que el sistema electrolítico $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ presenta distintas especies (cargadas y neutras) dependiendo de la concentración total de cobre, acidez y temperatura; a su vez, éstas podrían explicar el comportamiento de algunas propiedades como actividad del agua, solubilidad de la calcantita, densidad y conductividad iónica, con respecto a la temperatura y concentración de electrolitos en los sistemas binarios y ternarios constituyentes.



CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha realizado un modelamiento termodinámico y de la especiación iónica del sistema electrolítico $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ mediante las ecuaciones de Pitzer en el rango de temperatura 0 – 100 °C y concentraciones 0 – 3 molal de H_2SO_4 y 0 – 5 molal de CuSO_4 .

El modelo de Pitzer desarrollado fue calibrado con datos medidos de actividad del agua y solubilidades de la calcantita ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) en los rangos de temperatura y de concentración estudiados. Como resultados de la comparación de las mediciones con respecto a los valores calculados se obtuvieron desviaciones estándar de ajuste de un 0,8%, 1,1% y 1,2% en los sistemas $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ y $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, respectivamente.

Los resultados de la especiación iónica calculada en el sistema binario $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ mostraron que la estabilidad del complejo neutro H_2SO_4^0 aumenta con la temperatura y la concentración de la solución. Mismo comportamiento se apreció para la especie CuSO_4^0 en el sistema binario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, cuya estabilidad es importante hasta el rango de saturación de este electrólito.

Los resultados de la especiación iónica calculada en el sistema ternario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ mostraron que las especies principales son: Cu^{2+} , SO_4^{2-} , CuSO_4^0 , H^+ y HSO_4^- . La estabilidad del ion sulfato (sulfato libre) disminuye a medida que aumenta la concentración total de ácido sulfúrico, por efecto de la asociación iónica de complejos como: HSO_4^- , CuSO_4^0 y H_2SO_4^0 .

A partir del modelamiento termodinámico y los cálculos de la especiación iónica efectuados, este trabajo contribuye con nuevos valores de los parámetros de interacción de Pitzer en función de la temperatura, principalmente los relacionados a los complejos neutros H_2SO_4^0 y CuSO_4^0 (λ_{ni} y ζ_{nij}) (ver valores en Tabla 4.3, Tabla 4.6 y Tabla 4.8).



Por otro lado, también se calibró el modelo de densidad HKFmoRR para el sistema ternario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ en el rango de temperatura 0 – 100 °C. Como resultados de la comparación de las mediciones con respecto a los valores calculados se obtuvieron desviaciones estándar de ajuste de un 0,2%, 0,2% y 0,3% en los sistemas $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ y $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, respectivamente. Una validación posterior de este modelo con datos propios medidos de la densidad en cuatro muestras sintéticas de solución presentó una desviación estándar de un 0,3%.

Además, se calibró el modelo de conductividad iónica, para los sistemas binarios estudiados, utilizando una versión modificada en este trabajo por fuerza iónica y temperatura de la ecuación Casteel-Amis. Como resultados de la comparación de las mediciones con respecto a los valores calculados se obtuvieron desviaciones estándar de ajuste del 4,8% y 2,1% en los sistemas $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ y $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, respectivamente. Una validación posterior de este modelo con datos propios medidos y datos de literatura para la conductividad iónica en muestras de solución del sistema ternario presentó desviaciones estándar de un 16,0% y 13,5%, respectivamente.

Como proyecciones de este trabajo se puede indicar que los modelos desarrollados permitirán estimar conjuntamente y con precisión la especiación iónica y propiedades, tales como: actividad del agua, solubilidades, densidad y conductividad iónica en soluciones de sulfato de cobre/ácido sulfúrico/agua, las cuales forman la base de los procesos hidrometalúrgicos de producción de cátodos de cobre vía electro-obtención y de sulfato de cobre pentahidratado. De esa manera, los modelos desarrollados contribuirían a la mejora de los sistemas de control automático y al monitoreo de soluciones de electrolitos a través de sensores-virtuales o soft-sensors.



CAPÍTULO 6. RECOMENDACIONES

El estudio termodinámico realizado en el sistema $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ genera la base para el modelado mediante Pitzer de otros sistemas ternarios que incluyan un sulfato metálico, considerando también el mismo enfoque de especiación iónica utilizado en este trabajo.

Extender los modelos desarrollados hacia mayores rangos de concentración y de temperatura, con el propósito de describir también mediante Pitzer las solubilidades de las otras fases hidratadas de sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y CuSO_4), para ello también se recomienda realizar mediciones de esta propiedad a temperaturas sobre los $80\text{ }^\circ\text{C}$ en sistemas con y sin ácido sulfúrico.

El estudio termodinámico realizado en el sistema ternario $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ también genera la base para el modelado de la especiación iónica mediante Pitzer del sistema electrolítico multicomponente asociado al proceso de lixiviación de minerales de cobre ($\text{Cu-Fe-Na-Mn-Al-Mg-Ca-K-H-Cl-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$).



REFERENCIAS

- [1] Consejo Minero, «Cifras actualizadas de la minería, Abril 2021,» 2021.
- [2] COCHILCO, «Yearbook: Copper and Other Mineral Statistics, 2001 - 2020,» Ministerio de Minería, Chile, 2021.
- [3] M. Schlesinger, K. Sole, W. Davenport y G. Alvear Flores, *Extractive Metallurgy of Copper (Sixth Edition)*, Elsevier, 2021.
- [4] J. Casas, F. Alvarez y L. Cifuentes, «Aqueous speciation of sulfuric acid-cupric sulfate solutions,» *Chemical Engineering Science*, vol. 55, nº 24, p. 6223–6234, 2000.
- [5] L. Cifuentes, G. Crisóstomo, J. Ibáñez, J. Casas, F. Alvarez y G. Cifuentes, «On the electrodialysis of aqueous H_2SO_4 – CuSO_4 electrolytes with metallic impurities,» *Journal of Membrane Science*, vol. 207, nº 1, p. 1–16, 2002.
- [6] J. Casas, J. Etchart y L. Cifuentes, «Aqueous speciation of arsenic in sulfuric acid and cupric sulfate solutions,» *AIChE Journal*, vol. 49, nº 8, p. 2199–2210, 2003.
- [7] L. Cifuentes, R. Glasner y J. Casas, «Aspects of the development of a copper electrowinning cell based on reactive electrodialysis,» *Chemical Engineering Science*, vol. 59, nº 5, p. 1087–1101, 2004.
- [8] D. Parkhurst y C. Appelo, «Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3. A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations,» U.S. Geological Survey, Denver, CO, 2013.
- [9] A. Roine, *HSC Chemistry for Windows: Chemical Reaction and Equilibrium Software With Extensive Thermochemical Database. User's Guide, Version 9.0*, Chemistry Software, Suite #829, 1321 Upland Drive, Houston, TX 77043,



USA., 2019.

- [10] Y. Dong, J. Xu, B. Wesstrom, B. Olave, J. Sanchez, J. Quinn y G. Yue, «Thermodynamic Modeling of the Fe(II)–Fe(III)–Cu(II)–H₂SO₄–H₂O Solution and Its Application to Determination of Redox Potential during Copper Electrorefining up to 70 °C,» *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 60, nº 44, p. 15921–15935, 2021.
- [11] C. Davies, Ion Association, London: Butterworths, 1962.
- [12] H. Helgeson, «Thermodynamics of Hydrothermal Systems at Elevated Temperature and Pressures,» *American Journal of Science*, vol. 267, p. 729–804, 1969.
- [13] A. Truesdell y B. Jones, «WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibria of natural waters,» *U.S. Geol. Survey J. Research*, vol. 2, p. 233–248, 1974.
- [14] K. Pitzer, «Thermodynamics of Electrolytes. I. Theoretical Basis and General Equation,» *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 77, nº 2, p. 268–277, 1973.
- [15] A. Lach, L. André, S. Guignot, C. Christov and P. Henocq, "A Pitzer Parametrization To Predict Solution Properties and Salt Solubility in the H–Na–K–Ca–Mg–NO₃–H₂O System at 298.15 K," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 63, no. 3, p. 787–800, 2018.
- [16] O. Redlich y P. Rosenfeld, «The theory of the molal volume of a dissolved electrolyte. II,» *Z. Elektrochem.*, vol. 37, p. 705, 1931.
- [17] O. Redlich y D. Meyer, «The Molal Volumes of Electrolytes,» *Chemical Reviews*, vol. 64, nº 3, p. 221–227, 1964.



- [18] F. Millero, A. Laferriere y P. Chetirkin, «The partial molal volumes of electrolytes in 0.725 m sodium chloride solutions at 25 °C,» *J. Phys. Chem.*, vol. 81, nº 18, p. 1737–1745, 1977.
- [19] H. Helgeson, D. Kirkham y G. Flowers, «Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes by high pressures and temperatures; IV, Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600°C,» *American Journal of Science*, vol. 281, nº 10, p. 1249–1516, 1981.
- [20] A. Kumar, «Volume properties of aqueous electrolytes. 1. Examination of apparent molal volume data by the Pitzer model,» *J. Chem. Eng. Data*, vol. 32, nº 1, p. 106–109, 1987.
- [21] F. J. Millero, «The Equation of State of Lakes,» *Aquatic Geochemistry*, vol. 6, p. 1–17, 2000.
- [22] C. Appelo, «Aqueous molar volumes and density of solutions,» 2005. [En línea]. Available: https://www.hydrochemistry.eu/exmpls/molar_vol.html.
- [23] C. Appelo, D. Parkhurst y V. Post, «Equations for calculating hydrogeochemical reactions of minerals and gases such as CO_2 at high pressures and temperatures,» *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 125, p. 49–67, 2014.
- [24] A. Fuentes y J. Casas, «Modelling of ionic conductivity in nitrate brines to estimate solute concentrations,» *Hydrometallurgy*, vol. 203, nº 105639, 2021.
- [25] R. Pawlowicz, «Calculating the conductivity of natural waters,» *Limnology and Oceanography: Methods*, vol. 6, nº 9, p. 489–501, 2008.
- [26] C. Appelo, «Specific conductance: how to calculate, to use, and the pitfalls,» 2010. [En línea]. Available: <https://www.hydrochemistry.eu/exmpls/sc.html>.



- [27] R. McCleskey, D. Nordstrom, J. Ryan y J. Ball, «A new method of calculating electrical conductivity with applications to natural waters,» *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 77, p. 369–382, 2012.
- [28] R. B. McCleskey, D. K. Nordstrom y J. N. Ryan, «Comparison of electrical conductivity calculation methods for natural waters,» *Limnology and Oceanography: Methods*, vol. 10, p. 952–967, 2012.
- [29] A. Anderko y M. Lencka, «Computation of Electrical Conductivity of Multicomponent Aqueous Systems in Wide Concentration and Temperature Ranges,» *Ind. Eng. Chem.*, vol. 36, nº 5, p. 1932–1943, 1997.
- [30] P. Wang, A. Anderko y R. Young, «Modeling Electrical Conductivity in Concentrated and Mixed-Solvent Electrolyte Solutions,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 43, nº 25, p. 8083–8092, 2004.
- [31] J. Casteel y E. Amis, «Specific conductance of concentrated solutions of magnesium salts in water-ethanol system,» *J. Chem. Eng. Data*, vol. 17, nº 1, p. 55–59, 1972.
- [32] F. Justel, M. Taboada y Y. Jiménez, «Thermodynamic study of the Cu-Na-H-SO₄-Cl-HSO₄-H₂O system for the solubility of copper sulfate in acid seawater at different temperatures,» *Journal of Molecular Liquids*, vol. 249, p. 702–709, 2018.
- [33] A. Fuentes, *Desarrollo de Prototipo de Sensor-Virtual y su Aplicación en Sistemas de Salmueras de Nitratos*, Valparaíso: UTFSM, 2020.
- [34] A. Harvey y E. Lemmon, «Correlation for the Second Virial Coefficient of Water,» *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 33, nº 1, p. 369–376, 2004.
- [35] M. Laliberté, «A Model for Calculating the Heat Capacity of Aqueous



Solutions, with Updated Density and Viscosity Data,» vol. 54, p. 1725–1760, 2009.

- [36] M. R. Wright, *An Introduction to Aqueous Electrolyte Solutions*, Wiley, 2007.
- [37] K. Thomsen, *Electrolyte Solutions: Thermodynamics, Crystallization, Separation methods*, 2009.
- [38] C. Biley, *Thermodynamic and Kinetic Modelling of Iron(III) Reduction with Sulfur Dioxide Gas*, Stellenbosch: Stellenbosch University, 2015.
- [39] G. N. Lewis y M. Randall, «The activity coefficient of strong electrolytes. 1,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 43, nº 5, p. 1112–1154, 1921.
- [40] P. Debye y E. Hückel, «Zur Theorie Der Elektrolyte. I. Gefrierpunktserniedrigung Und Verwandte Erscheinungen,» *Phys. Zeitschrift*, vol. 24, p. 185–206, 1923.
- [41] G. Scatchard, «Concentrated Solutions of Strong Electrolytes,» *Chem. Rev.*, vol. 19, nº 3, p. 309–327, 1936.
- [42] I. Grenthe, A. Plyasunov y K. Spahiu, «Estimation of medium effects on thermodynamic data,» de *Modelling in Aquatic Chemistry*, Paris, OECD Nuclear Energy Agency, 1997, p. 325–426.
- [43] L. Bromley, «Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solutions,» *American Institute of Chemical Engineering Journal*, vol. 19, nº 2, p. 313–320, 1973.
- [44] J. Zemaitis, «Predicting vapor-liquid-solid equilibria in multicomponent aqueous solutions of electrolytes,» *Thermodynamics of Aqueous Systems with Industrial Applications*, Newman S. et al., ACS Symposium Series, American Chemical Society: Washington, DC, p. 227–246, 1980.



- [45] J. Zemaitis, D. Clark, M. Rafal y N. Scrivner, *Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics*, New York: Wiley-Interscience, 1986.
- [46] K. Pitzer y G. Mayorga, «Thermodynamics of Electrolytes. II. Activity and Osmotic Coefficients for Strong Electrolytes with One or Both Ions Univalent,» *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 77, nº 19, p. 2300–2308, 1973.
- [47] K. S. Pitzer, *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, 2nd Edition, Boca Raton, FL: CRC Press, 1991.
- [48] A. Lach, L. André, A. Lassin, M. Azaroual, J. Serin y P. Cézac, «A new Pitzer parameterization for the binary NaOH-H₂O and ternary NaOH-NaCl-H₂O and NaOH-LiOH-H₂O systems up to NaOH solid salt saturation, from 273.15 to 523.15 K and at saturated vapour pressure,» *Journal of Solution Chemistry*, vol. 44, p. 1424–1451, 2015.
- [49] C. Harvie, N. Moller y J. Weare, «The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O system to high ionic strengths at 25°C,» *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 48, p. 723–751, 1984.
- [50] C. Christov, «Thermodynamic study of the Na-Cu-Cl-SO₄-H₂O system at the temperature 298.15 K,» *J. Chem. Thermodynamics*, vol. 32, p. 285–295, 2000.
- [51] C. Christov y N. Moller, «Chemical equilibrium model of solution behavior and solubility in the H-Na-K-OH-Cl-HSO₄-SO₄-H₂O system to high concentration and temperature,» *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 68, nº 6, p. 1309–1331, 2004.
- [52] J. Reynolds, R. Carter y A. Felmy, «A Pitzer Interaction Model for the NaNO₃-NaNO₂-NaOH-H₂O System from 0 to 100 °C,» *Ind. Eng. Chem.*



Res., vol. 54, nº 11, p. 3062–3070, 2015.

- [53] A. Lassin, C. Christov, L. André y M. Azaroual, «A thermodynamic model of aqueous electrolyte solution behavior and solid-liquid equilibrium in the Li-H-Na-K-Cl-OH-H₂O system to very high concentrations (40 molal) and from 0 to 250 C,» *American Journal of Science*, vol. 815, nº 8, p. 204–256, 2015.
- [54] C. Appelo, «Density and Electrical Conductivity of evaporating seawater,» 2005. [En línea]. Available: <https://www.hydrochemistry.eu/exmpls/dens.html>.
- [55] METTLER TOLEDO, *Conductivity Guide: A Guide to On-line Conductivity Measurement*.
- [56] G. Cifuentes, J. Simpson y G. Godoy, «Modeling of the conductivity in electrolytes based H₂SO₄ - Cu,» *Revista del Instituto de Investigaciones FIGMMG*, vol. 13, nº 25, p. 25–30, 2010.
- [57] J. Doherty, *PEST: Model-Independent Parameter Estimation*, 7th edition, Brisbane: Watermark Numerical Computing, 2018.
- [58] S. Bachmaf y B. Merkel, «Estimating Water Chemistry Parameters from Experimental Data Using PEST with PHREEQC,» *FOG - Freiberg Online Geoscience*, vol. 28, 2011.
- [59] OLI Systems Inc., *OLI Studio 11.0*, Morris Plains, NJ, USA, 2021.
- [60] OLI Systems Inc., «Introduction to OLI Studio 11.0,» OLI Systems Inc., 2021.
- [61] P. Wang, A. Anderko y R. Young, «A speciation-based model for mixed-solvent electrolyte systems,» *Fluid Phase Equilibria*, vol. 203, p. 141–176, 2002.
- [62] G. Soave, «Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state,» *Chemical Engineering Science*, vol. 27, nº 6, p. 1197–1203, 1972.



- [63] M. Tanaka, «Modeling of Solvent Extraction Equilibria of Cu(II) from Sulfuric Acid Solutions with β -Hydroxyoxime,» *Materials Transactions, JIM*, vol. 31, nº 5, p. 409–414, 1990.
- [64] C. Baes, E. Reardon y B. Moyer, «Ion interaction model applied to the cupric sulfate-sulfuric acid-water system at 25 °C,» *J. Phys. Chem.*, vol. 97, nº 47, p. 12343–12348, 1993.
- [65] W. Wang, D. Zeng, X. Yin y Q. Chen, «Prediction and Measurement of Gypsum Solubility in the Systems $\text{CaSO}_4 + \text{HMSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (HM = Cu, Zn, Ni, Mn) at 298.15 K,» *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, nº 14, p. 5124–5134, 2012.
- [66] A. de Diego, J. Madariaga y E. Chapela, «Empirical model of general application to fit(k,c,T) experimental data from concentrated aqueous electrolyte solutions,» *Electrochimica Acta*, vol. 42, nº 9, p. 1449–1456, 1997.
- [67] M. Bešter-Rogač, «Electrical Conductivity of Concentrated Aqueous Solutions of Divalent Metal Sulfates,» *J. Chem. Eng. Data*, vol. 53, nº 6, p. 1355–1359, 2008.
- [68] D. Pavlov, A. Kirchev, M. Stoycheva y B. Monahov, «Influence of H_2SO_4 Concentration on the Mechanism of the Processes and on the Electrochemical Activity of the Pb/PbO₂/PbSO₄ Electrode,» *Journal of Power Sources*, vol. 137, nº 2, p. 288–308, 2004.
- [69] J. Casas, V. Papangelakis y H. Liu, «Performance of Three Chemical Models on the High-Temperature Aqueous $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ System,» *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, nº 9, p. 2931–2941, 2005.
- [70] J. Steyl, «Kinetic modelling of chemical processes in acid solution at $t \leq 200^\circ\text{C}$. (i) thermodynamics and speciation in $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Metal (II) SO}_4\text{-H}_2\text{O}$



system,» de *Hydrometallurgy Conference 2009*, 2009.

- [71] A. Margarella, K. Perrine, T. Lewis, M. Faubel, B. Winter y C. Hemminger, «Dissociation of Sulfuric Acid in Aqueous Solution: Determination of the Photoelectron Spectral Fingerprints of H_2SO_4 , HSO_4^- , and SO_4^{2-} in Water,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, nº 16, p. 8131–8137, 2013.
- [72] L. Pavluk, B. Smolyakov y P. Kryukov, «The second ionization constant of sulfuric acid at temperature range from 25 to 175 °C,» *Izv. Sib. Otd., Akad. Nauk SSSR*, vol. 3, nº 7, p. 3–7, 1972.
- [73] K. Pitzer, R. Roy y L. Silvester, «Thermodynamics of Electrolytes. 7. Sulfuric Acid,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 99, nº 15, p. 4930–4936, 1977.
- [74] E. Shock y H. Helgeson, «Calculation of the Thermodynamic and Transport Properties of Aqueous Species at High Pressures and Temperatures: Correlation Algorithms for Ionic Species and Equation of State Predictions to 5 kb and 1000 °C,» *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 52, nº 8, p. 2009–2036, 1988.
- [75] A. Dickson, D. Wesolowski, D. Palmer y R. Mesmer, «Dissociation constant of bisulfate ion in aqueous sodium chloride solutions to 250 °C,» *Journal of Physical Chemistry*, vol. 94, p. 7978–7985, 1990.
- [76] G. Schwarzenbach, «Der Einfluss einer Ionenladung auf die Acidität einer Säure,» *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 176A, nº 1, p. 133, 1936.
- [77] P. Wyatt, «The Constitution of 80-100% Aqueous Sulphuric Acid: A Case of Overlapping Equilibria,» *Trans. Faraday Soc.*, vol. 56, nº 0, p. 490–497, 1960.
- [78] D. Petkovic, «Dissociation of Strong Acids in Aqueous Solutions,» *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, nº 12, p. 2425–2427, 1982.



- [79] D. Pavlov, «Chapter 3 - H_2SO_4 Electrolyte – An Active Material in the Lead–Acid Cell,» de *Lead-Acid Batteries: Science and Technology*, D. Pavlov, Ed., Elsevier, 2011, p. 117–148.
- [80] C. Bethke, «Geochemical and biogeochemical reaction modeling: Second edition,» Cambridge University Press, 2007.
- [81] R. Flowers, R. Gillespie y E. Robinson, «The Sulphuric Acid Solvent System: Part I. Acid-Base Reactions,» *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 38, nº 8, p. 1363–1370, 1960.
- [82] H. Kaur, M. Wang, M. Gorenssek y C. Chen, «Thermodynamic modeling of the hybrid sulfur (HyS) cycle for hydrogen production,» *Fluid Phase Equilibria*, vol. 460, nº 25, p. 175–188, 2018.
- [83] B. Burt, «CXXXVII.—The vapour pressure of sulphuric acid solutions and the molecular condition of sulphuric acid in concentrated solution,» *J. Chem. Soc., Trans.*, vol. 85, p. 1339–1354, 1904.
- [84] R. Wilson, «Humidity Control by Means of Sulfuric Acid Solutions, with Critical Compilation of Vapor Pressure Data,» *Ind. Eng. Chem.*, vol. 13, nº 4, p. 326–331, 1921.
- [85] E. Collins, «The Partial Pressure of Water in Equilibrium with Aqueous Solutions of Sulfuric Acid,» *J. Phys. Chem.*, vol. 37, nº 9, p. 1191–1203, 1933.
- [86] T. Uesaka, «Dimensional Stability and Environmental Effects on Paper Properties,» de *Handbook of Physical Testing of Paper: Volume 1, Second Edition, (2nd ed.)*, CRC Press, 2002, p. 135–192.
- [87] B. Poling, G. Thomson, D. Friend, R. Rowley y W. Wilding, «Section 2: Physical and Chemical Data,» de *Perry's Chemical Engineers' Handbook*,



8th ed., New York, NY, McGraw-Hill, 2008.

- [88] B. Bhandari y B. Adhikari, «Water Activity in Food Processing and Preservation,» de *Drying Technologies in Food Processing*, West Sussex, United Kingdom, Blackwell Publishing Ltd., 2008, p. 55–89.
- [89] F. Rhodes y C. Barbour, «The Viscosities of Mixtures of Sulfuric Acid and Water,» *Ind. Eng. Chem.*, vol. 15, nº 8, p. 850–852, 1923.
- [90] A. Campbell, E. Kartzmark, D. Bisset y M. Bednas, «The conductances of aqueous solutions of sulphuric acid at 50° and 75°,» *Can. J. Chem.*, vol. 31, nº 4, p. 303–305, 1953.
- [91] R. Haase, P. Saurmann y K. Dücker, «Conductivity of Concentrated Electrolyte Solutions. V. Sulfuric Acid,» *Z. Physik. Chem. N. F.*, vol. 48, p. 206–212, 1966.
- [92] J. Larson, K. Zeeb y L. Hepler, «Heat capacities and volumes of dissociation of phosphoric acid (1st, 2nd, and 3rd), bicarbonate ion, and bisulfate ion in aqueous solution,» *Can. J. Chem.*, vol. 60, p. 2141–2150, 1982.
- [93] J. Hovey y L. Hepler, «Thermodynamics of sulphuric acid: apparent and partial molar heat capacities and volumes of aqueous HSO_4^- from 10-55 °C and calculation of the second dissociation constant to 350 °C,» *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, vol. 86, nº 16, p. 2831–2839, 1990.
- [94] I. Zaytsev y G. Aseyev, *Properties of Aqueous Solutions of Electrolytes*, Boca Raton: CRC Press, 1992.
- [95] C. Myhre, C. Nielsen y O. Saastad, «Density and Surface Tension of Aqueous H_2SO_4 at Low Temperature,» *J. Chem. Eng. Data*, vol. 43, nº 4, p. 617–622, 1998.



- [96] A. Przepiera y A. Zielenkiewicz, «Apparent molar volumes of aqueous solution in the $\text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ system,» *Bull. Pol. Acad. Sci. Chem.*, vol. 48, nº 3, p. 267–272, 2000.
- [97] H. Darling, «Conductivity of Sulfuric Acid Solutions,» *J. Chem. Eng. Data*, vol. 9, nº 3, p. 421–426, 1964.
- [98] V. Lobo, Handbook of electrolyte solutions. Physical Sciences Data 41, Elsevier, Ed., New York, 1989.
- [99] Invensys Foxboro, «Conductivity Ordering Guide,» 1999. [En línea]. Available: <https://www.kebuna.com/share-files/public/Lain-Lain-Misc/Table-Of-Conductivity-vs-Concentration-For-Common-Solutions-EXW-Foxboro-1999.pdf>.
- [100] Rosemount Analytical Inc., «Conductance Data for Commonly Used Chemicals,» 2010. [En línea]. Available: <https://www.emerson.com/documents/automation/manualconductance-data-for-comm-only-used-chemicals-rosemount-en-68896.pdf>.
- [101] E. Reardon y R. Beckie, «Modelling chemical equilibria of acid mine-drainage: The $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system,» *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 51, nº 9, p. 2355–2368, 1987.
- [102] H. Holmes y R. Mesmer, «Isopiestic studies of $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ at elevated temperatures: Thermodynamic properties,» *J. Chem. Thermodynamic*, vol. 24, nº 3, p. 317–328, 1992.
- [103] H. Sippola y P. Taskinen, «Thermodynamic Properties of Aqueous Sulfuric Acid,» *J. Chem. Eng. Data*, vol. 59, nº 8, p. 2389–2407, 2014.
- [104] K. Powell, P. Brown, R. Byrne, T. Gajda, G. Hefter, S. Sjöberg y H. Wanner, «Chemical speciation of environmentally significant metals with inorganic



ligands Part 2: The Cu^{2+} -OH-, Cl-, CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , and PO_4^{3-} systems (IUPAC Technical Report),» *Pure Appl. Chem.*, vol. 79, nº 5, p. 895–950, 2007.

- [105] C. Akilan, «Thermodynamic and related studies of aqueous copper(II) sulfate solutions,» 2008.
- [106] S. Fronaeus, «Komplexsystem Hos Kopper,» Bokhandeln, Lund, Gleerupska Univ., 1948, p. 139.
- [107] J. Kenttämää, «A cryoscopic method of studying the incomplete dissociation of strong electrolytes in aqueous solutions,» *Suomen Kemistil. B*, vol. 29, p. 59–64, 1956.
- [108] R. Näsänen y P. Lumme, «Potentiometric Studies on the Equilibria of Some Copper(II)-hydroxysalts in Aqueous Salt Solutions, and Involved Complex Formation,» *Acta Chem. Scand.*, vol. 5, p. 13–22, 1951.
- [109] P. Blanc, A. Lassin, P. Piantone, M. Azaroual, N. Jacquemet, A. Fabbri y E. Gaucher, «Thermoddem: A geochemical database focused on low temperature water/rock interactions and waste materials,» *Applied Geochemistry*, vol. 27, nº 10, p. 2107–2116, 2012.
- [110] B. Beverskog y I. Puigdomenech, «Revised Pourbaix Diagrams for Copper at 5-150 °C,» 1995.
- [111] F. Höffler y M. Steiger, «Thermodynamic properties of $\text{CuSO}_4(\text{aq})$ from 268 K to 377 K and phase equilibria in the $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system,» *Monatsh Chem*, vol. 149, nº 2, p. 369–379, 2018.
- [112] D. Sibarani, H. Sippola, P. Taskinen y D. Lindberg, «Critical evaluation of $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system up to solubility limit, from eutectic point to 373.15 K,» *Chemical Engineering Science*, vol. 257, nº 117689, 2022.



- [113] J. Jambor, D. Nordstrom y C. Alpers, «Metal-sulfate Salts from Sulfide Mineral Oxidation,» *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 40, nº 1, p. 303–350, 2000.
- [114] M. El Guendouzi, A. Mounir y A. Dinane, «Water activity, osmotic and activity coefficients of aqueous solutions of Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, MgSO_4 , MnSO_4 , NiSO_4 , CuSO_4 , and ZnSO_4 at $T=298.15\text{ K}$,» *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 35, p. 209–220, 2003.
- [115] H. Yang, D. Zeng, W. Voigt, G. Hefter, S. Liu y Q. Chen, «Isopiestic Measurements on Aqueous Solutions of Heavy Metal Sulfates: $\text{MSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$). 1. $T = 323.15\text{ K}$,» *J. Chem. Eng. Data*, vol. 59, nº 1, p. 97–102, 2014.
- [116] H. Yang, D. Zeng, W. Voigt, Y. Chen y Q. Zhou, «Isopiestic Measurements on Aqueous Solutions of Heavy Metal Sulfates: $\text{MSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$). 2. $T = 373.15\text{ K}$,» *J. Chem. Eng. Data*, vol. 61, nº 10, p. 3406–3412, 2016.
- [117] S. Cortés, M. Claros y Y. Jimenez, «Thermodynamic properties of aqueous ternary system $\text{CuSO}_4 + \text{PEG 4000} + \text{H}_2\text{O}$ at different temperatures,» *Journal of Molecular Liquids*, vol. 266, p. 342–348, 2018.
- [118] R. Emden, «Ueber die Dampfspannungen von Salzlösungen,» *Annalen der Physik*, vol. 267, nº 6, p. 145–189, 1887.
- [119] G. Patrick y A. Aubert, «On Determining the Solubilities of Metallic Salts,» *Trans. Kansas Acad. Sci.*, vol. 3, p. 117–120, 1874.
- [120] W. Stortenbeker, «Ueber die Löslichkeit von hydratierten Mischkristallen. II,» *Zeitschrift fuer Physikalische Chemie*, vol. 22U, nº 1, p. 60–71, 1897.
- [121] E. Cohen y J. Commelin, «Die elektromotorische Kraft der Daniellschen



- Ketten,» *Zeitschrift für Elektrochemie*, vol. 9, nº 21, p. 431–435, 1903.
- [122] E. Cohen, F. Chattaway y W. Tombrock, «Zur Thermodynamik der Normalelemente. Dritte Mitteilung,» *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 60, nº 1, p. 706–727, 1907.
- [123] F. Schreinemakers, «Equilibria in the system: Water - Sodium sulphate - Sodium chloride - Copper sulphate - Copric chloride,» *Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen Proceedings Series B Physical Sciences*, vol. 13, nº 2, p. 1163–1177, 1911.
- [124] A. Massink, «Doppelsalzbildung zwischen Nitraten und Sulfaten in wässeriger Lösung,» *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 92U, nº 1, p. 351–380, 1916.
- [125] H. Foote, «Equilibrium in the System $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$,» *Ind. Eng. Chem.*, vol. 11, nº 7, p. 629–631, 1919.
- [126] R. Lattey, «Über Löslichkeit von Doppelsalzen des Kupfers und des Nickels und Gleichgewichte im System $\text{CuSO}_4\text{-NiSO}_4\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. TH Braunschweig, Dissertation,» 1923.
- [127] F. Ishikawa, «Theoretical heat of dissolution of hydrated salts (copper sulfate),» *J. Chem. Soc Jpn.*, vol. 44, p. 708–725, 1923.
- [128] G. Agde y H. Barkholt, «Untersuchungen über die Trennung von Kupfervitriol und Eisenvitriol durch Kristallisation,» *Angewandte Chemie*, vol. 39, nº 28, p. 851–855, 1926.
- [129] R. Caven y W. Johnston, «CCCXVII.—Equilibrium in the systems $\text{MnSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{MnSO}_4\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ at 0°; also in the system $\text{CuSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ at 0°, 25°, and 37.5°,» *J. Chem. Soc.*, p. 2358–2365, 1927.



- [130] F. Flöttmann, «Über Löslichkeitsgleichgewichte,» *Zeitschrift f. anal. Chemie*, vol. 73, p. 1–39, 1928.
- [131] W. Müller y L. Holleck, «Zur Theorie der Passivitätserscheinungen VII,» *Monatshefte für Chemie*, vol. 52, p. 409–424, 1929.
- [132] H. Crockford y M. Webster, «The System: Copper Sulphate-Lithium Sulphate-Water,» *J. Phys. Chem.*, vol. 34, nº 10, p. 2375–2377, 1929.
- [133] H. Crockford y D. Brawley, «The System: $\text{CuSO}_4\text{--CoSO}_4\text{--H}_2\text{O}$,» *J. Phys. Chem.*, vol. 36, nº 5, p. 1594–1596, 1932.
- [134] F. Miles y A. Menzies, «Solubilities of Cupric Sulfate and Strontium Chloride in Deuterium Water¹,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 59, nº 11, p. 2392–2395, 1937.
- [135] J. Pearce y G. Pumpin, «The Apparent and Partial Molal Volume of Ammonium Chloride and of Cupric Sulfate in Aqueous Solutions at 25°C,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 59, p. 1221–1222, 1937.
- [136] C. Suryanarayana y S. Alamelu, «Electrical Conductance of Concentrated Aqueous Solutions of Copper Sulfate,» *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 32, nº 4, p. 333–339, 1959.
- [137] J. Demichowicz-Pigoniowa, «Dependence of Density, Viscosity and Electric Conductivity of Aqueous CuSO_4 Solutions on Temperature and Concentration,» *Ann. Soc. Chim. Polonorum*, vol. 47, p. 2183–2190, 1973.
- [138] D. Puchalska, G. Atkinson y S. Routh, «Solution thermodynamics of first-row transition elements. 4. Apparent molal volumes of aqueous ZnSO_4 and CuSO_4 solutions from 15 to 55°C,» *J. Solution Chem.*, vol. 22, p. 625–639, 1993.



- [139] S. Ernst, M. Geper y R. Manikowski, «Apparent Molar Compressibilities of Aqueous Solutions of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuSO_4 , and CuCl_2 from 288.15 K to 313.15 K,» *J. Chem. Eng. Data*, vol. 44, nº 6, p. 1199–1203, 1999.
- [140] M. Hervello y A. Sánchez, «Densities of (Lithium, Magnesium, or Copper(II)) Sulfates in Ethanol-Water Solutions,» *J. Chem. Eng. Data*, vol. 52, nº 3, p. 906–909, 2007.
- [141] K. Zhuo, Y. Chen, W. Wang y J. Wang, «Volumetric and Viscosity Properties of $\text{MgSO}_4/\text{CuSO}_4$ in Sucrose + Water Solutions at 298.15 K,» *J. Chem. Eng. Data*, vol. 53, nº 9, p. 2022–2028, 2008.
- [142] L. Silvester y K. Pitzer, «Thermodynamics of Electrolytes. X. Enthalpy and the Effect of Temperature on the Activity Coefficients,» *J. Solution Chem.*, vol. 7, nº 5, p. 327–337, 1978.
- [143] F. Justel, M. Taboada y Y. Jiménez, «Solid–Liquid Equilibrium and Copper Sulfate Crystallization Process Design from a Sulfuric-Acid–Seawater System in the Temperature Range from 293.15 to 333.15 K,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 56, nº 15, p. 4477–4487, 2017.
- [144] G. Horányi, «Study of the adsorption of HSO_4^- ions induced by the electrosorption of Cu^{2+} ions on platinum electrodes,» *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 55, nº 1, p. 45–51, 1974.
- [145] A. Martell y R. Smith, *Critical Stability Constants*, Boston, MA: Springer, 1982.
- [146] R. Smith, A. Martell y R. Motekaitis, *NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes Database, Version 5.0*, Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 1998.



- [147] C. Criss y J. Cobble, «The Thermodynamic Properties of High Temperature Aqueous Solutions. IV. Entropies of the Ions up to 200° and the Correspondence Principle,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 86, nº 24, p. 5385–5390, 1964.
- [148] C. Criss y J. Cobble, «The Thermodynamic Properties of High Temperature Aqueous Solutions. V. The Calculation of Ionic Heat Capacities up to 200°. Entropies and Heat Capacities above 200°,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 86, nº 24, p. 5390–5393, 1964.
- [149] H. Majima y Y. Awakura, «Water and solute activities of the solution systems of $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-CuSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{HCl-CuCl}_2\text{-H}_2\text{O}$,» *Metall. Trans. B*, vol. 19, p. 347–354, 1988.
- [150] A. Seidell, *Solubilities of Inorganic and Organic Substances. A Handbook of the Most Reliable Quantitative Solubility Determinations*, New York: D. Van Nostrand Company, 1917.
- [151] G. Agde y H. Barkholt, «Beiträge zur Kenntnis der Vitriolherstellung. II. Untersuchungen über das System Kupfervitriol - Schwefelsäure - Wasser,» *Angewandte Chemie*, vol. 40, nº 13, p. 374–379, 1927.
- [152] H. Crockford y L. Warrick, «The System: $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$,» *J. Phys. Chem.*, vol. 34, nº 5, p. 1064–1070, 1930.
- [153] W. Linke, *Solubilities, Inorganic and Metal Organic Compounds: A Compilation of Solubility Data from the Periodical Literature, Volumen 1*, Fourth Edition, Washington, D.C.: American Chemical Society, 1958.
- [154] D. Milligan y H. Moyer, «Crystallization in the copper sulphate - sulphuric acid - water system,» *Engineering and Mining Journal*, vol. 176, nº 10, p. 85–89, 1975.



- [155] D. de Juan, V. Meseguer y L. Lozano, «Una contribución al estudio de la solubilidad del $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en medio acuoso,» *Rev. Metal. Madrid*, vol. 35, nº 1, p. 47–52, 1999.
- [156] D. Price y W. Davenport, «Densities, electrical conductivities and viscosities of $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ solutions in the range of modern electrorefining and electrowinning electrolytes,» *Metallurgical Transactions B*, vol. 11, p. 159–163, 1980.
- [157] J. Hotlos y M. Jaskula, «Densities and viscosities of $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ solutions,» *Hydrometallurgy*, vol. 21, nº 1, p. 1–7, 1988.
- [158] T. Subbaiah y S. Das, «Physico-chemical properties of copper electrolytes,» *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 20, p. 375–380, 1989.
- [159] L. Cifuentes, J. Casas y J. Simpson, «Modelling the effect of temperature and time on the performance of a copper electrowinning cell based on reactive electrodialysis,» *Chemical Engineering Science*, vol. 63, nº 4, p. 1117–1130, 2008.
- [160] T. Kalliomäki, A. Aji, L. Rintala, J. Aromaa y M. Lundström, «Models for viscosity and density of copper electrorefining electrolytes,» *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, vol. 53, nº 2, p. 1023–1037, 2017.
- [161] N. Moller, «The prediction of mineral solubilities in natural waters: A chemical equilibrium model for the $\text{Na-Ca-Cl-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system, to high temperature and concentration,» *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 52, nº 4, p. 821–837, 1988.
- [162] N. Moller, C. Christov y J. Weare, «Thermodynamic Model for Predicting Interactions of Geothermal Brines with Hydrothermal Aluminium Silicate Minerals,» de *Thirty-Second Workshop on Geothermal Reservoir Engineering*



, Stanford University, Stanford, California, 2007.

- [163] A. Lach, L. André y A. Lassin, «Darapskite solubility in basic solutions at 25 °C: A Pitzer model for the Na-NO₃-SO₄-OH-H₂O system,» *Applied Geochemistry*, vol. 78, p. 311–320, 2017.
- [164] C. Akilan, G. Hefter, N. Rohman y R. Buchner, «Ion Association and Hydration in Aqueous Solutions of Copper(II) Sulfate from 5 to 65 °C by Dielectric Spectroscopy,» *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, nº 30, p. 14961–14970, 2006.
- [165] C. Oakes, A. Felmy y S. Sterner, «Thermodynamic properties of aqueous calcium nitrate {Ca(NO₃)₂} to the temperature 373 K including new enthalpy of dilution data,» *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 32, p. 29–54, 2000.
- [166] K. Pitzer y G. Mayorga, «Thermodynamics of electrolytes. III. Activity and osmotic coefficients for 2-2 electrolytes,» *J. Solution Chem.*, vol. 3, nº 7, p. 539–546, 1974.
- [167] W. Haynes, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 91st Edition, T. & F. Group, Ed., Boca Raton, FL, 2010.
- [168] R. McCleskey, «Electrical Conductivity of Electrolytes Found In Natural Waters from (5 to 90) °C,» *J. Chem. Eng. Data*, vol. 56, nº 2, p. 317–327, 2011.
- [169] Y. Jimenez, F. Justel y J. Casas, «Model of speciation and solubility of sodium molybdate in water, 0–110 °C,» *Journal of Molecular Liquids*, vol. 346, nº 117096, 2022.
- [170] F. Millero, «The Molal Volumes of Electrolytes,» *Chem. Rev.*, vol. 71, nº 2, p. 147–176, 1971.



- [171] J. Johnson, E. Oelkers y H. Helgeson, «SUPCRT92: A Software Package for Calculating the Standard Molal Thermodynamic Properties of Minerals, Gases, Aqueous Species, and Reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000°C,» *Comput. Geosci.*, vol. 18, nº 7, p. 899–947, 1992.
- [172] Y. Zhang , Z. Li, Y. Zeng y G. Demopoulos, «A Green Process for Recovery of H_2SO_4 and Fe_2O_3 from $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ by Modeling Phase Equilibrium of the $\text{Fe}(\text{II})\text{--SO}_4^{2-}\text{--H}^+\text{--Cl}^-$ System,» *AIChE J.*, vol. 63, nº 10, p. 4549–4563, 2017.
- [173] L. Plummer, D. Parkhurst, G. Fleming y S. Dunkle, «A computer program incorporating Pitzer's equations for calculation of geochemical reactions in brines,» US Geological Survey Water-Resources Investigations Report 88 (4153), 1988.
- [174] R. Pabalan y K. Pitzer, «Thermodynamics of concentrated electrolyte mixtures and the prediction of mineral solubilities to high temperatures for mixtures in the system $\text{Na-K-Mg-Cl-SO}_4\text{-OH-H}_2\text{O}$,» *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 51, nº 9, p. 2429–2443, 1987.



CAPÍTULO 7. ANEXOS

7.1. Ecuaciones del Modelo de Interacción Iónica de Pitzer

Considerando las ecuaciones (2.22), (2.23) y (2.30) da como resultado el coeficiente de actividad para cationes (γ_M) y aniones (γ_X), y el coeficiente osmótico (ϕ).

$$\ln \gamma_M = z_M^2 F + \sum_a m_a (2B_{Ma} + ZC_{Ma}) + \sum_c m_c \left(2\Phi_{Mc} + \sum_a m_a \psi_{Mca} \right) + \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} \psi_{Maa'} + |z_M| \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} \quad (7.1)$$

$$\ln \gamma_X = z_X^2 F + \sum_c m_c (2B_{cX} + ZC_{cX}) + \sum_a m_a \left(2\Phi_{Xa} + \sum_c m_c \psi_{cXa} \right) + \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} \psi_{cc'X} + |z_X| \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} \quad (7.2)$$

$$\phi - 1 = \frac{2}{\sum m_i} \left(-\frac{A^\phi I_m^{1,5}}{1 + 1,2 I_m^{0,5}} + \sum_c \sum_a m_c m_a B_{ca}^\phi + \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} \left(\Phi_{cc'}^\phi + \sum_a m_a \psi_{cc'a} \right) + \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} \left(\Phi_{aa'}^\phi + \sum_c m_c \psi_{aa'c} \right) \right) \quad (7.3)$$

Los subíndices c y a se refieren a cationes y aniones respectivamente, y las sumatorias se extienden al número total de cationes o aniones; donde $c \neq c'$ y $a \neq a'$.

En las anteriores ecuaciones, B y Φ son combinaciones medibles del segundo coeficiente virial; C y ψ son combinaciones medibles del tercer coeficiente virial. B



y C se determinan con datos de electrolitos individuales, y Φ y ψ se determinan a partir de datos de sistema mixto. m_i es la molalidad de la especie i ($i = c, a, n$).

El coeficiente F incluye el término Debye-Hückel y otros términos:

$$F = -A^\phi \left(\frac{I_m^{0,5}}{1 + 1,2I_m^{0,5}} + \frac{2}{1,2} \ln(1 + 1,2I_m^{0,5}) \right) + \sum_c \sum_a m_c m_a B'_{ca} + \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} \Phi'_{cc'} + \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} \Phi'_{aa'} \quad (7.4)$$

A^ϕ es la pendiente de la ley limitante de Debye-Hückel para los coeficientes osmóticos, es una función de la temperatura, la densidad y la constante dieléctrica del agua [173].

$$A^\phi = \frac{1}{3} \left(\frac{2\pi N_A \rho_0}{1000} \right)^{0,5} \left(\frac{e^2}{DkT} \right)^{1,5} \quad (7.5)$$

donde N_A es el número de Avogadro, ρ_0 es la densidad del agua, e es la carga de un electrón, D es la constante dieléctrica estática del agua pura, k es la constante de Boltzmann, y T es la temperatura.

La dependencia de fuerza iónica de los términos B se muestra en las siguientes ecuaciones:

$$B_{MX}^\phi = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} \exp(-\alpha_1 I_m^{0,5}) + \beta_{MX}^{(2)} \exp(-\alpha_2 I_m^{0,5}) \quad (7.6)$$

$$B_{MX} = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} g(\alpha_1 I_m^{0,5}) + \beta_{MX}^{(2)} g(\alpha_2 I_m^{0,5}) \quad (7.7)$$

$$B'_{MX} = \frac{\beta_{MX}^{(1)} g'(\alpha_1 I_m^{0,5}) + \beta_{MX}^{(2)} g'(\alpha_2 I_m^{0,5})}{I_m} \quad (7.8)$$

Donde las funciones g y g' corresponden a:

$$g(x) = 2 \left(\frac{1 - (1 - x) \exp(-x)}{x^2} \right) \quad (7.9)$$

$$g'(x) = -2 \left(\frac{1 - \left(1 + x + \frac{x^2}{2} \right) \exp(-x)}{x^2} \right) \quad (7.10)$$



donde $x = \alpha I_m^{0,5}$.

Para electrolitos 1:1, $\alpha_1 = 2$ y $\alpha_2 = 0$; para electrolitos 2:2, $\alpha_1 = 1,4$ y $\alpha_2 = 12$; y para electrolitos 3:2 y 4:2, $\alpha_1 = 2$ y $\alpha_2 = 50$ [173].

El término C_{MX} se asume independiente de la fuerza iónica y se determina de la siguiente manera.

$$C_{MX} = \frac{C_{MX}^\phi}{2|z_M z_X|^{0,5}} \quad (7.11)$$

El término Z que acompaña a C_{MX} en las Ecs. (7.1) y (7.2) se calcula según:

$$Z = \sum |z_i| m_i \quad (7.12)$$

$\beta_{MX}^{(0)}$, $\beta_{MX}^{(1)}$, $\beta_{MX}^{(2)}$ y C_{MX}^ϕ son parámetros de interacción binaria (catión-anión), son determinados con propiedades termodinámicas de soluciones electrolíticas individuales.

En las Ecs. (7.1) – (7.4) el término Φ explica las interacciones entre iones de mismo de carga. Las expresiones para Φ son:

$$\Phi_{ij}^\phi = \theta_{ij} + {}^E\theta_{ij}(I_m) + I_m {}^E\theta'_{ij}(I_m) \quad (7.13)$$

$$\Phi_{ij} = \theta_{ij} + {}^E\theta_{ij}(I_m) \quad (7.14)$$

$$\Phi'_{ij} = {}^E\theta'_{ij}(I_m) \quad (7.15)$$

Donde θ_{ij} es el único parámetro ajustable y se define para cada par de cationes y aniones (catión-catión y anión-anión). Los términos ${}^E\theta_{ij}$ y ${}^E\theta'_{ij}$ representan los efectos electrostáticos de mezcla asimétrica y dependen de las cargas de los iones i y j , la fuerza iónica, y de la densidad y constante dieléctrica del solvente [173, 174]. Para calcularlos, se define la variable x_{ij} .

$$x_{ij} = 6z_i z_j A^\phi I_m^{0,5} \quad (7.16)$$

$${}^E\theta_{ij}(I_m) = \frac{z_i z_j}{4I_m} \left(J_0(x_{ij}) - \frac{1}{2} J_0(x_{ij}) - \frac{1}{2} J_0(x_{jj}) \right) \quad (7.17)$$

$${}^E\theta'_{ij} = \frac{z_i z_j}{8I_m^2} \left(J_1(x_{ij}) - \frac{1}{2} J_1(x_{ij}) - \frac{1}{2} J_1(x_{jj}) \right) - \frac{{}^E\theta_{ij}(I_m)}{I_m} \quad (7.18)$$



Donde las funciones J_0 y J_1 corresponden a las siguientes integrales.

$$J_0(x) = \frac{1}{4}x - 1 + \frac{1}{x} \int_0^\infty \left(1 - \exp\left(-\frac{x}{y}e^{-y}\right)\right) y^2 dy \quad (7.19)$$

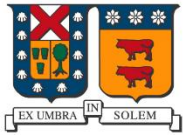
$$J_1(x) = \frac{1}{4}x - \frac{1}{x} \int_0^\infty \left(1 - \left(-\frac{x}{y}e^{-y}\right) \exp\left(-\frac{x}{y}e^{-y}\right)\right) y^2 dy \quad (7.20)$$

Los parámetros ψ_{ijk} explican interacciones ternarias entre iones que no tienen el mismo signo de carga (catión-catión-anión y catión-anión-anión). Su inclusión es generalmente importante para describir solubilidades en sistemas concentrados multicomponente.

Los parámetros θ_{ij} y ψ_{ijk} son determinados con propiedades termodinámicas de mezclas acuosas de dos sales.

Originalmente las Ecs. (7.1) – (7.3) fueron formuladas considerando una disociación completa de los electrólitos; pero una mejora al modelo, a través de la inclusión de parámetros de interacción asociados a especies neutras [49, 53, 48, 15, 163] (λ_{ni} , ζ_{nij} , μ_{nni} y η_{nij}), permite que éste se aplique a un mayor rango de concentración y darle un enfoque de especiación iónica al modelo de Pitzer. Dicha mejora se realizó mediante la modificación de las Ecs. (7.1) – (7.3) y la inclusión del cálculo del coeficiente de actividad de la especie neutra (γ_N).

$$\begin{aligned} \ln \gamma_M = & z_M^2 F + \sum_a m_a (2B_{Ma} + ZC_{Ma}) \\ & + \sum_c m_c \left(2\Phi_{Mc} + \sum_a m_a \psi_{Mca} \right) + \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} \psi_{Maa'} \\ & + |z_M| \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} + 2 \sum_n m_n \lambda_{nM} + 3 \sum_n m_n^2 \mu_{nnM} \\ & + 6 \sum_n \sum_{n'} m_n m_{n'} \mu_{nn'M} + \sum_n \sum_a m_n m_a \zeta_{nMa} \\ & + 6 \sum_n \sum_c m_n m_c \eta_{nMc} \end{aligned} \quad (7.21)$$



$$\begin{aligned}
 \ln \gamma_X = & z_X^2 F + \sum_c m_c (2B_{cX} + ZC_{cX}) \\
 & + \sum_a m_a \left(2\Phi_{Xa} + \sum_c m_c \psi_{cXa} \right) + \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} \psi_{cc'X} \\
 & + |z_X| \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} + 2 \sum_n m_n \lambda_{nX} + 3 \sum_n m_n^2 \mu_{nnX} \\
 & + 6 \sum_n \sum_{n'} m_n m_{n'} \mu_{nn'X} + \sum_n \sum_c m_n m_c \zeta_{ncX} \\
 & + 6 \sum_n \sum_a m_n m_a \eta_{nXa}
 \end{aligned} \tag{7.22}$$

$$\begin{aligned}
 \phi - 1 = & \frac{2}{\sum m_i} \left(-\frac{A^\phi I_m^{1,5}}{1 + 1,2 I_m^{0,5}} + \sum_c \sum_a m_c m_a B_{ca}^\phi \right. \\
 & + \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} \left(\Phi_{cc'}^\phi + \sum_a m_a \psi_{cc'a} \right) \\
 & + \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} \left(\Phi_{aa'}^\phi + \sum_c m_c \psi_{aa'c} \right) + \frac{1}{2} \sum_n m_n^2 \lambda_{nn} \\
 & + \sum_n m_n^3 \mu_{nnn} + \sum_n \sum_{n'} m_n m_{n'} \lambda_{nn'} + 3 \sum_n \sum_{n'} m_n^2 m_{n'} \mu_{nnn'} \\
 & + 6 \sum_n \sum_{n'} \sum_{n''} m_n m_{n'} m_{n''} \mu_{nn'n''} + \sum_n \sum_c m_n m_c \lambda_{nc} \\
 & + 3 \sum_n \sum_c m_n^2 m_c \mu_{nnc} + \sum_n \sum_a m_n m_a \lambda_{na} \\
 & + 3 \sum_n \sum_a m_n^2 m_a \mu_{nna} + \sum_n \sum_c \sum_a m_n m_c m_a \zeta_{nca} \\
 & + \sum_n \sum_c \sum_{c'} m_n m_c m_{c'} \eta_{ncc'} + \sum_n \sum_a \sum_{a'} m_n m_a m_{a'} \eta_{naa'} \\
 & \left. + 6 \sum_c \sum_n \sum_{n'} m_c m_n m_{n'} \mu_{nn'c} + 6 \sum_a \sum_n \sum_{n'} m_a m_n m_{n'} \mu_{nn'a} \right)
 \end{aligned} \tag{7.23}$$



$$\begin{aligned}
 \ln \gamma_N = & 2 \sum_n m_n \lambda_{Nn} + 3 \sum_n m_n^2 \mu_{Nnn} + 6 \sum_n m_n m_n \mu_{NNn} \\
 & + 6 \sum_n \sum_{n'} m_n m_{n'} \mu_{Nnn'} + 2 \sum_c m_c \lambda_{Nc} + 2 \sum_a m_a \lambda_{Na} \\
 & + \sum_c \sum_a m_c m_a \zeta_{Nca} + \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} \eta_{Ncc'} \\
 & + \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} \eta_{Naa'} + 6 \sum_n \sum_c m_n m_c \mu_{Nnc} \\
 & + 6 \sum_n \sum_a m_n m_a \mu_{Nna}
 \end{aligned} \tag{7.24}$$

donde λ_{ni} describe la interacción de una especie neutra con un ion o con otra especie neutra (neutro-catión, neutro-anión y neutro-neutro). ζ_{nij} representa la interacción entre una especie neutra, un catión y un anión (neutro-catión-anión). μ_{nni} representa la interacción entre una especie neutra, otra especie neutra y un ion (u otra especie neutra) (neutro-neutro-catión, neutro-neutro-anión y neutro-neutro-neutro). η_{nij} representa la interacción entre una especie neutra y dos iones del mismo signo de carga (neutro-catión-catión y neutro-anión-anión).

Los parámetros de interacción $\beta_{MX}^{(0)}$, $\beta_{MX}^{(1)}$, $\beta_{MX}^{(2)}$, C_{MX}^ϕ , θ_{ij} , ψ_{ijk} , λ_{ni} , ζ_{nij} , μ_{nni} y η_{nij} son dependientes de la temperatura, y se pueden escribir en función de esta variable de acuerdo con la ec. (7.25) centrada en 25°C [8, 173] ($T_R = 298,15\text{ K}$, $T_0 = 1\text{ K}$).

$$\begin{aligned}
 P(T) = & a_0 + a_1 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_R} \right) T_0 + a_2 \ln \left(\frac{T}{T_R} \right) + a_3 (T - T_R) / T_0 \\
 & + a_4 (T^2 - T_R^2) / T_0^2 + a_5 \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_R^2} \right) T_0^2
 \end{aligned} \tag{7.25}$$



7.2. Ejemplos de archivos relacionados con el software PHREEQC Versión 3

Tabla 7.1. Ejemplo archivo de entrada de PHREEQC

Title Electrolito Rico con 50 g/L de Cu y 170 g/L H2SO4

```
SOLUTION
units g/L
temp 50
density 1 calculated
pH 1 charge
Cu 50
S(6) 242.1 as SO4
END
```

Tabla 7.2. Ejemplo archivo de salida de PHREEQC

```
-----Solution composition-----

Elements      Molality      Moles

Cu             8.657e-01    8.657e-01
S(6)           2.773e+00    2.773e+00

-----Description of solution-----

pH = -0.186    Charge balance
Pe = 4.000
Density (g/cm³) = 1.20252 (Iterated)
Volume (L) = 1.10203
Activity of water = 0.876
Ionic strength (mol/kgw) = 2.855e+00
Mass of water (kg) = 1.000e+00
Total alkalinity (eq/kg) = -3.814e+00
Temperature (°C) = 50.00
Electrical balance (eq) = -4.885e-10
Percent error, 100*(Cat-|An|)/(Cat+|An|) = -0.00
Iterations = 17 (203 overall)
Gamma iterations = 5
Osmotic coefficient = 1.55691
Density of water = 0.98803
Total H = 1.148266e+02
Total O = 6.659729e+01
```



-----Distribution of species-----						
Species	Molality	MacInnes		MacInnes		mole V cm³/mol
		MacInnes Activity	Log Molality	Log Activity	Log Gamma	
H+	1.532e+00	1.535e+00	0.185	0.186	0.001	0.00
OH-	1.139e-13	3.123e-14	-12.943	-13.505	-0.562	1.29
H2O	5.551e+01	8.758e-01	1.744	-0.058	0.000	18.23
Cu	8.657e-01					
CuSO4	4.433e-01	7.642e-01	-0.353	-0.117	0.236	22.46
Cu+2	4.224e-01	1.563e-01	-0.374	-0.806	-0.432	-21.18
S(6)	2.773e+00					
HSO4-	2.266e+00	4.657e+00	0.355	0.668	0.313	38.50
CuSO4	4.433e-01	7.642e-01	-0.353	-0.117	0.236	22.46
SO4-2	5.550e-02	1.518e-02	-1.256	-1.819	-0.563	23.40
H2SO4	8.057e-03	3.128e-02	-2.094	-1.505	0.589	46.21
-----Saturation indices-----						
Phase	SI**	log IAP	log K(323 K, 1 atm)			
Bonattite	-0.75	-2.80	-2.05	CuSO4:3H2O		
Chalcanthite	-0.36	-2.91	-2.55	CuSO4:5H2O		
Chalcocyanite	-4.53	-2.62	1.90	CuSO4		
**For a gas, SI = log10(fugacity). Fugacity = pressure * phi / 1 atm. For ideal gases, phi = 1.						

End of simulation.						



7.3. Ejemplos de archivos relacionados a las optimizaciones con el software PEST

Tabla 7.3. Ejemplo case.tpl

```
ptf @                # PEST fills parameters in between @ @

SOLUTION_SPECIES
Cu+2 = Cu+2

SO4-2 = SO4-2

Cu+2 + SO4-2 = CuSO4
    log_k      2.389
    -analytic  0.931  0.00488

PITZER
-macinnnes      true
-use_etheta     true
-B0
  Cu+2   SO4-2   @B0   @
-B1
  Cu+2   SO4-2   @B1   @
-C0
  Cu+2   SO4-2   @C0   @
-LAMDA
  CuSO4   Cu+2   @lamda1   @
  CuSO4   SO4-2  @lamda2   @
  CuSO4   CuSO4  @lamda3   @
-ZETA
  CuSO4   Cu+2   SO4-2  @zeta   @

SELECTED_OUTPUT; -file case.prn; -reset false
USER_PUNCH
-start
10 ACT("H2O")
-end

SOLUTION 1; units mol/kgw; temp 25; pH 7.0 charge; Cu 0.2; S(6) 0.2
use solution 1; end
SOLUTION 2; units mol/kgw; temp 25; pH 7.0 charge; Cu 0.3; S(6) 0.3
use solution 2; end
SOLUTION 3; units mol/kgw; temp 25; pH 7.0 charge; Cu 0.4; S(6) 0.4
use solution 3; end
SOLUTION 4; units mol/kgw; temp 25; pH 7.0 charge; Cu 0.5; S(6) 0.5
use solution 4; end
```



```
SOLUTION 5; units mol/kgw; temp 25; pH 7.0 charge; Cu 0.6; S(6) 0.6
use solution 5; end
SOLUTION 6; units mol/kgw; temp 25; pH 7.0 charge; Cu 0.7; S(6) 0.7
use solution 6; end
SOLUTION 7; units mol/kgw; temp 25; pH 7.0 charge; Cu 0.8; S(6) 0.8
use solution 7; end
SOLUTION 8; units mol/kgw; temp 25; pH 7.0 charge; Cu 0.9; S(6) 0.9
use solution 8; end
SOLUTION 9; units mol/kgw; temp 25; pH 7.0 charge; Cu 1.0; S(6) 1.0
use solution 9; end
SOLUTION 10; units mol/kgw; temp 25; pH 7.0 charge; Cu 1.2; S(6) 1.2
use solution 10; end
SOLUTION 11; units mol/kgw; temp 25; pH 7.0 charge; Cu 1.4; S(6) 1.4
use solution 11; end
```

Tabla 7.4. Ejemplo case.pst

```
pcf
* control data
restart estimation
7 11 1 0 1
1 1 single point 1 0 0
10 2 0.3 0.03 10
3 3 0.001
0.1
200 0.001 3 3 0.01 3
1 1 1

* parameter groups
pitz relative 1e-2 0.000001 switch 2 parabolic

* parameter data
# param_name,type, initial, min, max, .....
B0 none relative 1.8 -10 10 pitz 1.0 0.0 1
B1 none relative 5.1 -100 100 pitz 1.0 0.0 1
C0 none relative 0.3 -10 10 pitz 1.0 0.0 1
lamda1 none relative -0.9 -10 10 pitz 1.0 0.0 1
lamda2 none relative -1.3 -10 10 pitz 1.0 0.0 1
lamda3 none relative 0.8 -10 10 pitz 1.0 0.0 1
zeta none relative 0.7 -10 10 pitz 1.0 0.0 1

* observation groups
group_1
* observation data
# obs_name, value, weight, group no
obs1 0.9963 1 group_1
obs2 0.9947 1 group_1
```



```
obs3 0.9932 1 group_1
obs4 0.9917 1 group_1
obs5 0.9901 1 group_1
obs6 0.9885 1 group_1
obs7 0.9868 1 group_1
obs8 0.9851 1 group_1
obs9 0.9833 1 group_1
obs10 0.9795 1 group_1
obs11 0.9750 1 group_1
```

* model command line

```
phreeqc.bat case.phrq case.out c:/phreeqc/database/pitzer_cobre.dat scr.out
```

* model input/output

```
case.tpl case.phrq
```

```
case.ins case.prn
```

* prior information

Tabla 7.5. Ejemplo case.ins

```
pif @          # read line 1 or 2 (l1 or l2); data to be read between position 1 and 25 i

l2 [obs1]1:25
l1 [obs2]1:25
l1 [obs3]1:25
l1 [obs4]1:25
l1 [obs5]1:25
l1 [obs6]1:25
l1 [obs7]1:25
l1 [obs8]1:25
l1 [obs9]1:25
l1 [obs10]1:25
l1 [obs11]1:25
```

Tabla 7.6. Ejemplo case.bat

```
@echo on
pest case
pause
```



Tabla 7.7. Ejemplo case.REC
OPTIMISATION RESULTS

Parameters ----->

Parameter	Estimated value	95% percent confidence limits	
		lower limit	upper limit
B0	0.115640	0.113927	0.117353
B1	0.233042	0.224521	0.241563
C0	3.629442E-03	2.654488E-03	4.604396E-03
lamda1	-2.670573E-02	-3.863395E-02	-1.477751E-02
lamda2	3.177428E-02	2.083038E-02	4.271818E-02
lamda3	0.184241	0.153531	0.214951
zeta	2.567210E-02	2.233925E-02	2.900495E-02

Observations ----->

Observation	Measured value	Calculated value	Residual	Weight	Group
obs1	0.996300	0.996020	2.800000E-04	1.000	group_1
obs2	0.994700	0.994220	4.800000E-04	1.000	group_1
obs3	0.993200	0.992460	7.400000E-04	1.000	group_1
obs4	0.991700	0.990740	9.600000E-04	1.000	group_1
obs5	0.990100	0.989040	1.060000E-03	1.000	group_1
obs6	0.988500	0.987340	1.160000E-03	1.000	group_1
obs7	0.986800	0.985640	1.160000E-03	1.000	group_1
obs8	0.985100	0.983910	1.190000E-03	1.000	group_1
obs9	0.983300	0.982160	1.140000E-03	1.000	group_1
obs10	0.979500	0.978510	9.900000E-04	1.000	group_1
obs11	0.975000	0.974610	3.900000E-04	1.000	group_1

Objective function ----->

Sum of squared weighted residuals (ie phi) = 9.4407E-06

Correlation Coefficient ----->

Correlation coefficient = 0.99751