Pauta Tarea 1

Profesor: Tomás Vargas
Auxiliar: Kharla Bolomey
Ayudante: Eduardo Matus

P1.- Biolixiviación de Covelina

a) Para determinar el tonelaje de cobre lixiviado o Cu^{2+} en $\frac{ton}{hr}$, primeramente se debe hallar la cantidad del mineral que contiene al cobre, es decir, la covelina CuS. Se tiene un tonelaje total de 2050 $\frac{ton}{día}$ de un concentrado de cobre que contiene un 85 % de CuS, es decir, 1742,5 $\frac{ton}{día}$ de covelina. Luego, se indica que al pasar por el reactor se debe disolver el 80 % de la covelina según la reacción:

$$2Fe^{3+} + CuS \rightarrow Cu^{2+} + 2Fe^{2+} + S^0 \tag{1}$$

Por lo tanto, se tendrá que lixiviar 1394 $\frac{ton}{día}$ de CuS. Ahora, calculando la ley de cobre[1] en este mineral, se presenta que la covelina está conformada por un 66,5 % de cobre, por lo que multiplicando este valor por la cantidad de covelina lixiviada, se tiene que se lixiviarán 927,01 $\frac{ton}{día}$ de Cu^{2+}. Finalmente, considerando que se opera durante las 24 horas del día, se llega a un valor de 38,62 $\frac{ton}{hr}$ de cobre lixiviado, aproximadamente.

b) Para calcular el consumo total de oxígeno en $\frac{ton}{hr}$ de O_2, se deben considerar las reacciones (2) y (3):

$$2Fe^{2+} + \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ \rightarrow 2Fe^{3+} + H_2O \tag{2}$$

$$S^0 + H_2O + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ \tag{3}$$

Donde la reacción (2) indica la generación del ion férrico consumido en el mismo reactor bajo la acción catalítica de los microorganismos hierro-oxidantes, y la reacción (3) consiste en la oxidación del azufre elemental residual formado en la reacción (1), produciendo ácido sulfúrico, gracias a otro tipo de microorganismos capaz de catalizar esta reacción.

[1] Se consideran los pesos moleculares ($\frac{g}{mol}$) del enunciado, es decir, Cu: 63.5; Fe: 55.8; O: 16; S: 32.

Ahora, para hallar el consumo total de O_2, primeramente se calcula la cantidad de Fe^{3+} que se genera en la reacción (1) según la estequiometría:

$$2\,\text{mol}\,Fe^{3+} : 1\,\text{mol}\,Cu^{2+}$$

A su vez, se tiene que 38,62 $\frac{ton}{hr}$ de Cu^{2+}, corresponden a $38{,}62 \cdot 10^6$ $\frac{g}{hr}$ de Cu^{2+}, los cuales al dividir por el peso molecular, se obtiene 608188,98 $\frac{mol}{hr}$ de Cu^{2+}.

Siguiendo la anterior relación molar, finalmente se tienen 1216377,95 $\frac{mol}{hr}$ de Fe^{3+}.

Luego ocupando la reacción (2), por estequiometría se puede obtener los moles de O_2 a través de la siguiente relación:

$$2\,\text{mol}\,Fe^{3+} : \frac{1}{2}\,\text{mol}\,O_2$$

Sin embargo, antes de obtener el resultado buscado, recordar que el 30 % del férrico producido en la oxidación del ferroso (reacción 2) precipita como K-jarosita, entonces hay que producir un 30 % extra del férrico requerido, para así cumplir con el 100 % de férrico y poder oxidar la covelina. Por lo tanto, de la estequiometría anterior, se tiene que se producen 304094,49 $\frac{mol}{hr}$ de O_2, los cuales se ponderan por 1,3, considerando el 30 % extra que debe generarse, por lo que se tienen 395322,83 $\frac{mol}{hr}$ de O_2.

Finalmente, a los moles por hora calculados se le deben sumar los que se consumen por la reacción (3). A simple vista, de la reacción (1), se puede notar que la relación entre el cúprico y el azufre elemental es 1:1, por lo que se tendrán 608188,98 $\frac{mol}{hr}$ de S^0.

Ahora, se considera la relación estequiométrica que existe entre el azufre y el oxígeno en la reacción (3):

$$1\,\text{mol}\,S^0 : \frac{3}{2}\,\text{mol}\,O_2$$

Luego, realizando los cálculos, se obtienen 912283,47 $\frac{mol}{hr}$ de O_2, pero solo el 40 % de azufre se oxida a ácido. Por lo que realmente se tienen 364913,39 $\frac{mol}{hr}$ de O_2.

Para hallar el consumo total, se suman ambos resultados y se multiplica por el peso molecular, para establecer el resultado en las unidades demandadas (se debe dividir en 10^6 para pasar de gramos a toneladas). Finalmente, el consumo total es de 24,33 $\frac{ton}{hr}$ de O_2.

c) Para hallar el consumo neto de ácido sulfúrico durante el proceso, se deben considerar las reacciones (2), (3) y (4), donde esta última corresponde a la precipitación de férrico como K-jarosita, según:

$$3Fe^{3+} + K^+ + 2O_4^{2-} + 6H_2O \rightarrow KFe_3(SO_4)_2(OH)_6 + 6H^+ \qquad (4)$$

Cabe destacar que primeramente se calculará el consumo neto del protón H^+, para luego, por estequiometría, hallar el consumo de ácido.

En primer lugar, por estequiometría de la reacción (2), se tiene lo siguiente:

$$2\,\text{mol}\,Fe^{3+} : 2\,\text{mol}\,H^+$$

Calculando, se tendrán los mismos moles, es decir, 1216377,95 $\frac{mol}{hr}$ de H^+.

Mediante la reacción (3) se obtiene que:

$$1\,\text{mol}\,S^0 : 2\,\text{mol}\,H^+$$

Anteriormente, se calculó que se tienen 608188,98 $\frac{mol}{hr}$ de S^0, lo cual implica que se presentan 1216377,96 $\frac{mol}{hr}$ de H^+. Pero solo se consume el 40 % del azufre elemental, por lo que realmente se tienen 486551,18 $\frac{mol}{hr}$ de H^+.

Finalmente, por estequiometría de la reacción (4) se tiene que:

$$3\,\text{mol}\,Fe^{3+} : 6\,\text{mol}\,H^+$$

Considerando que un 30 % del férrico producido precipita, se concluye que se tienen 729826,77 $\frac{mol}{hr}$ de H^+.

Ahora, se realiza la sumatoria total de H^+, considerando que en la reacción (2) se consume y se produce en la (3) y (4):

$$\text{Consumo neto} = H^+\text{consumido} - H^+\text{producido} \tag{5}$$

$$1216377,95\,\frac{mol}{hr} \;-\; (486551,18\,\frac{mol}{hr} \;+\; 729826,77\,\frac{mol}{hr}) \;=\; 0\,\frac{mol}{hr}$$

Luego, es sabido que se tiene la siguiente relación molar:

$$2\,\text{mol}\,H^+ : 1\,\text{mol}\,H_2SO_4$$

Debido a que el ácido sulfúrico se disocia mediante la siguiente reacción:

$$H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-} \tag{6}$$

Como el consumo neto de H^+ es nulo, se tendrá que el consumo neto de ácido sulfúrico también lo es. Finalmente se presenta un consumo neto de 0 $\frac{ton}{hr}$ de H_2SO_4, por lo que no se debe añadir constantemente ácido al bioreactor para que el proceso opere de manera contínua.

d) La velocidad de crecimiento poblacional de los microorganismos hierro y azufre oxidantes para un compuesto z cualquiera, se calcula como sigue:

$$\frac{dx}{dt} = Y \cdot \frac{dz}{dt} \tag{7}$$

Donde $\frac{dx}{dt}$ corresponde a la velocidad de crecimiento, Y equivale al rendimiento y $\frac{dz}{dt}$ a la velocidad de formación másica de un elemento z cualquiera.

I) **Oxidación de ion ferroso:**

Primero, en base a la estequiometría de la reacción (1), se tiene que:

$$2\,\text{mol}\,Fe^{2+} : 1\,\text{mol}\,Cu^{2+}$$

Luego, como se calcularon 608346,46 $\frac{mol}{hr}$ de Cu^{2+}, se tendrán 1216692,92 $\frac{mol}{hr}$ de Fe^{2+}, y mediante el peso molecular del hierro, se obtienen $6{,}79 \cdot 10^7$ $\frac{g}{hr}$ de Fe^{2+}, aproximadamente. Además, se sabe que el rendimiento Y para la oxidación de ion ferroso es de $2{,}5 \cdot 10^{10}$ $\frac{\text{N° células}}{g}$.

Por lo tanto, la velocidad de crecimiento poblacional de los microorganismos hierro-oxidantes será de $1{,}69 \cdot 10^{18}$ $\frac{\text{N° células}}{hr}$, aproximadamente.

II) **Oxidación de azufre:**

De forma análoga al caso anterior se desarrolla este ejercicio, donde en base a la estequiometría de la reacción (1), se tiene que:

$$2\,\text{mol}\,Fe^{2+} : 1\,\text{mol}\,S^0$$

Luego, como se calcularon 1216692,92 $\frac{mol}{hr}$ de Fe^{2+}, se tendrán 608346,46 $\frac{mol}{hr}$ de S^0, y mediante el peso molecular del azufre, se obtienen $1{,}95 \cdot 10^7$ $\frac{g}{hr}$ de S^0, aproximadamente. Además, se sabe que el rendimiento Y para la oxidación de azufre es de $2{,}7 \cdot 10^{11}$ $\frac{\text{N° células}}{g}$.

Por lo tanto, la velocidad de crecimiento poblacional de los microorganismos azufre-oxidantes será de $5{,}26 \cdot 10^{18}$ $\frac{\text{N° células}}{hr}$, aproximadamente.

e) Si se ignora la formación de K-jarosita y si el 100 % del azufre elemental producido en la reacción (1) se oxidara a ácido sulfúrico y éste ácido fuera usado íntegramente en el proceso, existe un cambio en la cantidad de ácido producido. Se procede de forma análoga a lo expuesto en el apartado c).

El ácido consumido no varía, manteniendo los 1216377,95 $\frac{mol}{hr}$ de H^+. Por otra parte, el ácido producido sí cambia, puesto que ya no se forma K-jarosita, por lo que ya no existe una producción de H^+ dada por esta precipitación. Finalmente, de la reacción (3) se tiene la siguiente relación:

$$1\,\text{mol}\,S^0 : 2\,\text{mol}\,H^+$$

Y como ya se calculó, se tienen 608188,98 $\frac{mol}{hr}$ de S^0, lo cual implica que se presentan 1216377,95 $\frac{mol}{hr}$ de H^+. Finalmente, el consumo neto de ácido sulfúrico es nulo.

P2.- Equilibrio de la jarosita de Na

El equilibrio de la jarosita de Na se expresa a través de la siguiente reacción:

$$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Na}^+ + 3\text{Fe}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O} \tag{8}$$

Donde se tiene un valor de la constante de equilibrio dado por $\log K = -5,3$, es decir: $K = 10^{-5,3}$.

Además, se proporciona la actividad[2] de $\text{SO}_4^{2-} = 0,1\,\text{M}$ y la actividad de $\text{Na}^+ = 0,001\,\text{M}$.

a) Para dibujar la curva de equilibrio, primero se desarrolla la constante de equilibrio K:

$$K = \frac{[\text{Na}^+][\text{Fe}^{3+}]^3[\text{SO}_4^{2-}]^2}{[\text{H}^+]^6} \tag{9}$$

Sustituyendo los valores conocidos:

$$10^{-5,3} = \frac{(0,001)([\text{Fe}^{3+}])^3(0,1)^2}{[\text{H}^+]^6}$$

Finalmente, se puede despejar $[\text{Fe}^{3+}]$ en función de $[\text{H}^+]$:

$$[\text{Fe}^{3+}] = \sqrt[3]{10^{-0.3} \cdot [\text{H}^+]^6}$$

Como $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$, se reemplaza en la ecuación:

$$[\text{Fe}^{3+}] = \sqrt[3]{10^{-0,3} \cdot (10^{-\text{pH}})^6}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 10^{\frac{-0,3-6\text{pH}}{3}} \tag{10}$$

Para graficar la curva, se evalúa esta expresión para diferentes valores de pH y se trazan los valores resultantes en el eje y (concentración de Fe^{3+} en g/L) y el pH en el eje x. Se debe tener precaución con multiplicar la expresión (10) por el peso molecular del ion

[2] La actividad de una especie en una solución es una medida efectiva de su concentración, teniendo en cuenta las interacciones entre las partículas.

férrico, pues se pide graficar la concentración en g/L. La Figura 1 expone una gráfica referencial de la relación entre ambas variables.

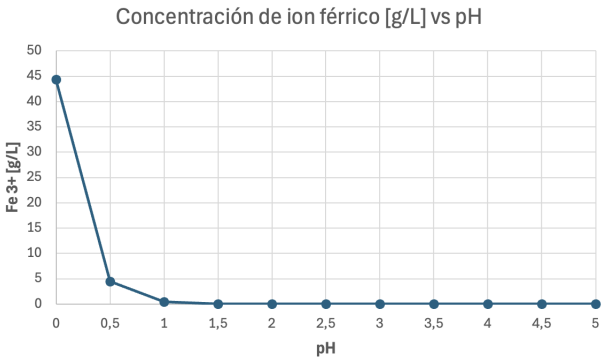

Figura 1: Curva de equilibrio de esta reacción en un diagrama concentración de Fe^{+3}, g/L (eje y) versus pH (eje x).

b) Para hallar la solubilidad de Fe^{3+} a $pH = 2,0$ y $pH = 1,8$ se utiliza la ecuación (10):

I) Para $pH = 2,0$:

$$[Fe^{3+}] = 10^{\frac{-0,3-6\cdot 2,0}{3}} \approx 7,94 \times 10^{-5}\,\text{M}$$

II) Para $pH = 1,8$:

$$[Fe^{3+}] = 10^{\frac{-0,3-6\cdot 1,8}{3}} \approx 1,99 \times 10^{-4}\,\text{M}$$

Se pueden convertir estas concentraciones a g/L (solubilidad) usando el peso molar del Fe^{3+}, que es 55,8 g/mol. Recordar que 1 M es equivalente a 1 mol/L.

I) A $pH = 2,0$:

$$[Fe^{3+}] \approx 7,94 \times 10^{-5}\,\text{M} \times 55,8\,\frac{\text{g}}{\text{mol}} \approx 0,00443\,\text{g/L}$$

II) A $pH = 1,8$:

$$[Fe^{3+}] \approx 1,99 \times 10^{-4}\,\text{M} \times 55,8\,\frac{\text{g}}{\text{mol}} \approx 0,011\,\text{g/L}$$

c) Para ver las condiciones para precipitar o disolver Na Jarosita a $pH = 2,0$ y $[Fe^{3+}] = 4\,\text{g/L}$ se compara la concentración de Fe^{3+} en el equilibrio a $pH = 2,0$ (0,00443 g/L) con el valor dado (4 g/L).

- Si $[Fe^{3+}]$ > concentración en el equilibrio, hay condiciones para precipitar Na jarosita.
- Si $[Fe^{3+}]$ < concentración en el equilibrio, hay condiciones para disolver Na jarosita.

Dado que $4\,\mathrm{g/L} > 0,00443\,\mathrm{g/L}$, hay condiciones termodinámicas para la **precipitación** de Na jarosita a $pH = 2,0$.

d) Para ver las condiciones para precipitar o disolver Na Jarosita a $pH = 1,5$ y $[\mathrm{Fe}^{3+}] = 3\,\mathrm{g/L}$ se calcula la concentración de Fe^{3+} en equilibrio a $pH = 1,5$:

$$[\mathrm{Fe}^{3+}] = 10^{\frac{-0,3-6\cdot 1,5}{3}} \approx 7,94 \times 10^{-4}\,\mathrm{M}$$

Se transforma a g/L:

$$[\mathrm{Fe}^{3+}] \approx 7,94 \times 10^{-4}\,\mathrm{M} \times 55,8\,\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}} \approx 0,00443\,\mathrm{g/L}$$

Finalmente, como $3\,\mathrm{g/L} > 0,00443\,\mathrm{g/L}$, hay condiciones termodinámicas para la **precipitación** de Na jarosita a $pH = 1,5$.