

Una contribución al estudio de la solubilidad del $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en medio acuoso^(*)

D. de Juan^(*), V.F. Meseguer^(*) y L.J. Lozano^(*)

Resumen El sulfato de cobre pentahidratado (vitriolo azul, vitriolo de Venus, caparrosa azul) es una sal de cobre que se suele emplear en mineralurgia como reactivo activador en los métodos de concentración por flotación de los minerales sulfurados. En el presente trabajo se han determinado las condiciones de cristalización de las disoluciones de sulfato de cobre a distintas temperaturas en función de la acidez sulfúrica presente. Se ha encontrado que la concentración de Cu^{2+} en la disolución, es principalmente función directa del logaritmo de la temperatura y de la concentración de ácido sulfúrico presente. También se ha estudiado la influencia de la presencia del ion Zn^{2+} en la solubilidad del $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a temperatura ambiente, hallándose una relación lineal múltiple entre la concentración de Cu^{2+} y las concentraciones de ácido sulfúrico y Zn^{2+} en la disolución. Por último, se realiza una comparación de los resultados obtenidos con los datos disponibles en la bibliografía.

Palabras clave: **Cobre. Sulfato de cobre. Solubilidad. Zinc.**

A contribution to the study of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ solubility in aqueous media

Abstract Pentahydrate copper sulphate (Blue vitriol) is a copper salt used in mineralurgy as activator reagent in concentration methods by flotation for sulphide ores. In this work, crystallization conditions of copper sulphate solutions have been determined as a function of both temperature and sulphuric acidity. The results obtained showed that Cu^{2+} concentration in the solution is mainly a direct function of the logarithm of temperature and the sulphuric acid concentration. The influence of Zn^{2+} presence in copper sulphate solubility has been also studied at ambient temperature. Results obtained led to a multiple linear regression between Cu^{2+} concentration in the solution and sulphuric acid and Zn^{2+} concentrations in the medium. Finally, a comparison between the results obtained and data available in the literature is made.

Keywords: **Copper. Copper sulphate. Solubility. Zinc.**

1. INTRODUCCIÓN

El sulfato de cobre pentahidratado (vitriolo azul, vitriolo de Venus, caparrosa azul, etc.) es una sal de cobre muy apreciada por sus múltiples aplicaciones, entre las que se pueden indicar las siguientes:

- Fabricación de tintas de imprenta.
- Fabricación de pilas eléctricas.
- Preparación de pinturas marinas.
- Mordiente en tintorería y estampación textil.

- Germicida, insecticida y fungicida.
- Conservante de la madera.
- Preparación de baños electrolíticos.

Se presenta en el mercado como sal pentahidratada, en forma de cristales triclinicos de un bellísimo color azul intenso, transparentes, inodoros y de sabor astringente. El producto comercializado presenta la siguiente composición (1 y 2):

$\text{H}_2\text{O} < 0,25\%$
 $\text{Fe total} < 0,03\%$
 $\text{Pb+As} < 2 \text{ ppm}$
 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} > 99,3\%$
 $\text{pH en solución acuosa al } 1\% = 4,5$

Entre sus aplicaciones cabe destacar su empleo mineralúrgico como reactivo activador en los métodos de concentración por flotación de los

(*) Trabajo recibido el día 6 de noviembre de 1998 y aceptado para su publicación en su forma final el 10 de marzo de 1999.

(*) Grupo de Investigación INQUICA. Universidad de Murcia. Dpto. de Ingeniería Química Cartagena. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales. Paseo Alfonso XIII, 50. 30203 Cartagena (España).

minerales sulfurados. En este caso no es necesario que la calidad del producto sea tan alta como en otras aplicaciones, como puede ser la farmacéutica (3).

Por ello, en el presente estudio se pretende determinar las condiciones de cristalización de las disoluciones de sulfato de cobre en presencia de iones comunes, de forma que se pueda mejorar el rendimiento del proceso de concentración por flotación, aunque sea a costa de empeorar la calidad del vitriolo azul obtenido.

2. MÉTODO EXPERIMENTAL

Inicialmente se prepararon disoluciones acuosas de ácido sulfúrico y mezclas de ácido sulfúrico y sulfato de cinc de diversas concentraciones.

Las disoluciones se calentaron y se situaron en vasos de precipitados con una altura tal a la que era posible utilizar densímetros flotantes. Posteriormente las soluciones se saturaron con sulfato de cobre pentahidratado a la temperatura de ebullición.

Una vez saturadas, los vasos se colocaron en un baño termostataado a la temperatura del ensayo previamente seleccionada. Se determinó la temperatura de las disoluciones y cuando fue superior en 2-3 °C a la seleccionada se controló el tiempo transcurrido hasta el comienzo de la cristalización, que fue aproximadamente 20 horas.

Al cabo de este tiempo se determinó la densidad de la disolución y se sumergieron en ella tres pipetas de 5 mL (previamente pesadas y a las que se les habían cortado los extremos superior e inferior para permitir la colocación de unos tapones de plástico), con el fin de atemperarlas. Transcurridos 15 minutos se extrajo muestra con las pipetas, se colocaron los tapones en las puntas, se lavaron exteriormente, se secaron y se dejaron enfriar a temperatura ambiente. Una vez enfriadas las pipetas se pesaron. Teniendo en cuenta la diferencia entre pesadas y la densidad determinada anteriormente se calculó el volumen de cada una de las muestras.

Con una de las muestras se determinó la concentración de cobre en la disolución por iodometría en medio ácido. Con otra se obtuvo el contenido en cinc mediante polarografía en medio cloruro amónico-amoniaco y con la tercera se calculó la acidez sulfúrica libre mediante valoración con NaOH frente a indicador Tashiro.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Solubilidad del $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en agua en función de la temperatura

Los resultados obtenidos se representan gráficamente en la figura 1. Se aprecia que existe una relación lineal entre la concentración de cobre en g/L y

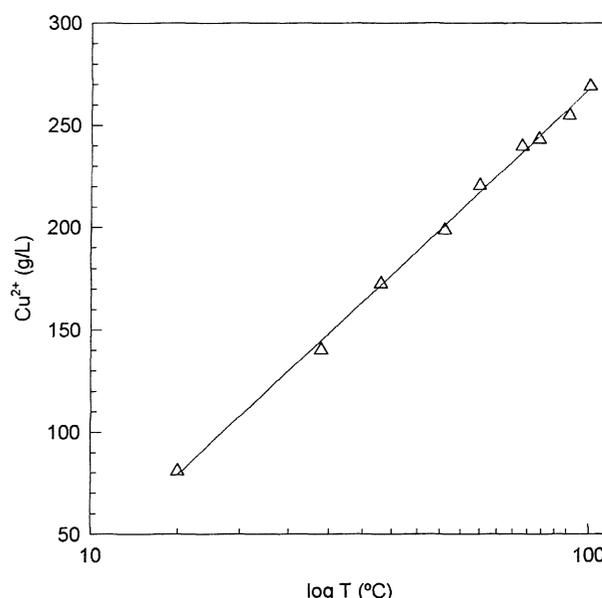


FIG. 1.— Solubilidad del cobre en función de la temperatura en soluciones acuosas de sulfato de cobre pentahidratado

FIG. 1.— Solubility of copper as a function of temperature in pentahydrate copper sulphate aqueous solutions.

el logaritmo de la temperatura expresada en °C. Esta relación obedece a la expresión:

$$[\text{Cu}^{2+}] = -190,4 + 229,1 \cdot \log T \quad [1]$$

$r=0,9988$.

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

En la figura 2 se muestran los resultados obtenidos. Se observa que para cada temperatura existe una relación lineal entre las concentraciones de Cu^{2+} y H_2SO_4 en la disolución, ambas expresadas en g/L. Esta relación es de la forma

$$[\text{Cu}^{2+}] = A + B \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4] \quad [2]$$

Puesto que el valor de A representa la ordenada en el origen ($[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0$), su valor debe corresponder al determinado por [1].

Los valores del coeficiente B se representan en la figura 3 en función de $1/T$ (T en °C). El valor de B se relaciona con $1/T$ mediante la expresión lineal.

$$B = -0,45 + 4,64 \cdot \frac{1}{T} \quad [3]$$

$r=0,9980$.

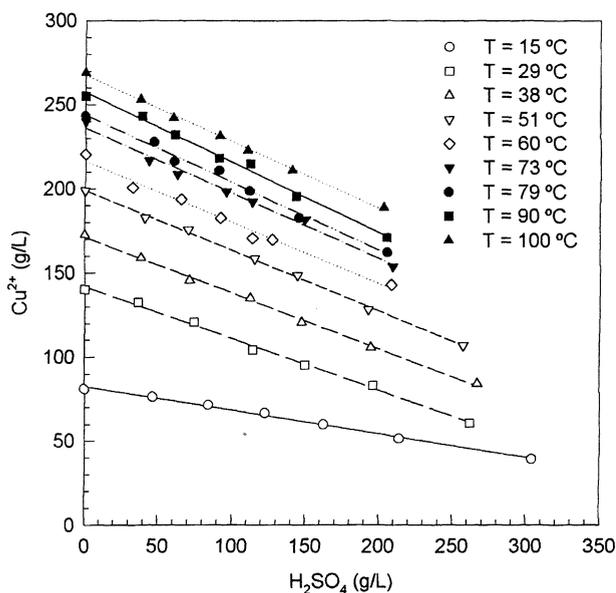


FIG. 2.— Solubilidad del cobre en función de la temperatura y de la acidez sulfúrica en soluciones acuosas de sulfato de cobre pentahidratado y ácido sulfúrico

FIG. 2.— Solubility of copper as a function of temperature and sulphuric acidity in pentahydrate copper sulphate and sulphuric acid aqueous solutions.

Sustituyendo los valores de A y B en [2] se tiene:

$$[\text{Cu}^{2+}] = -190,4 + 229,1 \cdot \log T + \left(-0,45 + 4,64 \cdot \frac{1}{T}\right) \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4] \quad [4]$$

expresión que correlaciona las tres variables estudiadas y que corresponde a un modelo de la forma:

$$[\text{Cu}^{2+}] = a + b \cdot \log T + c \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4] + d \cdot \frac{1}{T} \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4] \quad [5]$$

Basándose en el modelo propuesto, se realizó un análisis de regresión, empleando el algoritmo de Marquardt-Levenberg. Los resultados se muestran en las tablas 1 y 2.

Por lo tanto la ecuación que relaciona las tres variables mencionadas anteriormente toma la forma:

$$[\text{Cu}^{2+}] = -190,78 + 229,17 \cdot \log T - 0,4656 \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4] + 5,0322 \cdot \frac{1}{T} \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4] \quad [6]$$

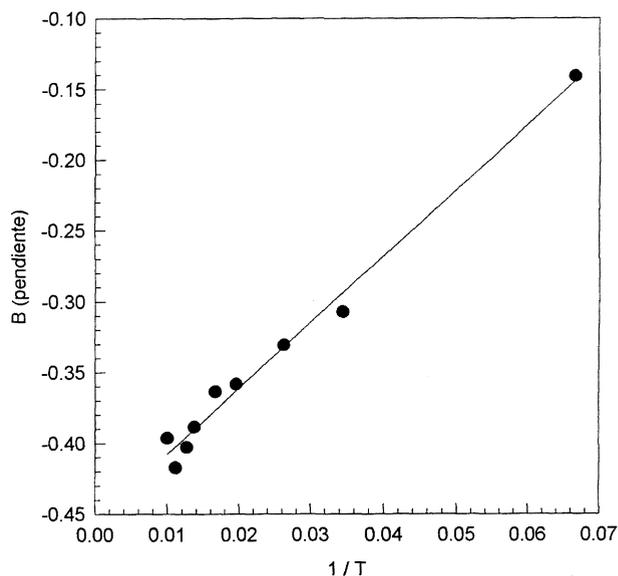


FIG. 3.— Efecto de la temperatura en el coeficiente B (ec. [2])

FIG. 3.— Effect of temperature in coefficient B (eq. [2])

3.3. Solubilidad del $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en función de la concentración de H_2SO_4 libre y de la concentración de Zn^{2+} (en forma sulfato)

Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente (15-20 °C). En la tabla 3 se muestran los resultados obtenidos.

Puesto que el cinc presente en la disolución procede de la adición de ZnSO_4 , se va a introducir el concepto de Cu_{eq} , como la cantidad de sal de cobre que corresponde a la cantidad de sal de cinc añadida, expresada en g/L de cobre

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{eq}} = 63,55 \cdot \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{65,39} \quad [7]$$

TABLA I.— Resultados de la correlación múltiple para el modelo propuesto en [5]

TABLE I.— Multiple regression results for the model proposed in [5]

	Valor	Error Std.	t	P
a	-190,7817	3,9152	-48,7286	< 0,0001
b	229,1650	2,2465	102,0090	< 0,0001
c	-0,4656	0,0080	-58,2723	< 0,0001
d	5,0322	0,2233	22,5329	< 0,0001
r = 0,9988				
Error Std. = 2,9175				

TABLA II.- Análisis de varianza para el modelo propuesto en [5]

TABLE II.- Analysis of variance for the model proposed in [5]

	GL	SC	MC	F	P
Regresión	3	216544,0304	72181,3435	8480,0796	< 0,0001
Residuos	59	502,2004	8,5119		
Total	62	217046,2308	3500,7457		

La diferencia entre la concentración de cobre total (analítica + equivalente) y la concentración de cobre teórica determinada según la ecuación [6] es el parámetro escogido para mostrar la influencia de la presencia de zinc en la solubilidad del cobre. La representación gráfica de esas dos variables se muestra en la figura 4, y corresponde a la siguiente expresión:

$$\begin{aligned}
 & [\text{Cu}^{2+}] + [\text{Cu}^{2+}]_{\text{eq}} - [\text{Cu}^{2+}]_{\text{teórico}} = \\
 & = -15,78 + 0,74 \cdot [\text{Zn}^{2+}]
 \end{aligned}
 \tag{8}$$

r = 0,9697

TABLA III.- Solubilidad experimental del sulfato de cobre en función de las concentraciones de zinc y de ácido sulfúrico a temperatura ambiente.

TABLE III.- Experimental solubility of copper sulphate as a function of zinc and sulphuric acid concentrations at ambient temperature

Cu ²⁺ (g/L)	Zn ²⁺ (g/L)	H ₂ SO ₄ (g/L)
28,3	0,0	292,0
28,0	5,7	286,2
30,4	11,5	264,6
22,4	20,2	264,5
27,3	21,0	257,8
25,5	24,6	269,5
24,0	32,4	274,4
22,0	43,4	279,3
23,6	50,7	258,7
21,7	58,8	259,7
18,4	75,1	269,5
15,8	97,6	276,3
71,2	25,8	0,0
61,0	24,6	58,8
52,7	24,1	111,7
45,7	14,2	156,8
40,3	23,0	187,2
30,5	25,2	256,8
27,3	24,1	271,4

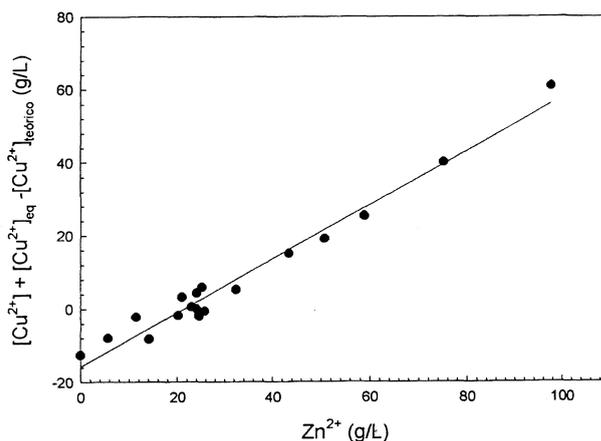


FIG. 4. — Efecto de la presencia de zinc en la solubilidad del cobre en soluciones acuosas de sulfato de cobre pentahidratado y ácido sulfúrico a temperatura ambiente

FIG. 4.— Effect of the presence of zinc in copper solubility in pentahydrate copper sulphate and sulphuric acid aqueous solutions at ambient temperature.

Si se sustituye en ec. [8] el valor de la concentración de cobre teórico a temperatura ambiente obtenida con la ecuación [6], y se reordena la expresión, se obtiene:

$$[\text{Cu}^{2+}] = 81,11 - 0,19 \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4] - 0,23 \cdot [\text{Zn}^{2+}]
 \tag{9}$$

Esta ecuación correlaciona las tres variables estudiadas y corresponde a un modelo de la forma:

$$[\text{Cu}^{2+}] = a + b \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4] + c \cdot [\text{Zn}^{2+}]
 \tag{10}$$

En base al modelo propuesto, se realizó el análisis de regresión múltiple, cuyos resultados se muestran en las tablas 4 y 5

La relación final obtenida es:

$$[\text{Cu}^{2+}] = 74,51 - 0,1649 \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4] - 0,1516 \cdot [\text{Zn}^{2+}]
 \tag{11}$$

TABLA IV.- Resultados de la correlación múltiple para el modelo propuesto en [10]

TABLE IV.- Multiple regression results for the model proposed in [10]

	Valor	Error Std.	t	P
a	74,5066	1,2684	58,7411	< 0,0001
b	-0,1649	0,0051	-32,1646	< 0,0001
c	-0,1516	0,0179	-8,4905	< 0,0001
r = 0,9936				
Error Std. = 1,8003				

TABLA V.— Análisis de varianza para el modelo propuesto en [10]

TABLE V.— Analysis of variance for the model proposed in [10]

	GL	SC	MC	F	P
Regresión	2	4008,5389	2004,2695	618,3881	< 0,0001
Residuos	16	51,8579	3,2411		
Total	18	4060,3968	225,5776		

3.4. Comparación entre los valores calculados y los presentados en la bibliografía para la solubilidad del $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Los valores que proporciona la bibliografía para la solubilidad del cobre a 25 °C se muestran en la tabla 6 junto con los obtenidos teóricamente según la expresión [6] En la figura 5 se representan gráficamente ambas concentraciones de Cu^{2+}

Se realizó una prueba de hipótesis para pares de datos a través del estadístico t . Con esta técnica se determina si la media de dos series de datos es diferente, probando la hipótesis de que las medias de ambas series de datos son iguales (4). Su aplicación, realizada sobre las dos series de datos de concentración del cobre (cálculo teórico y bibliografía), arrojó los siguientes valores:

- $t = 3,2946$
- $P = 0,0132$
- Grados de libertad = 7

El valor del estadístico t obtenido para 7 grados de libertad (número de pares de datos —1) corresponde a un intervalo de confianza del 1.32 % (parámetro P), lo que indica que la probabilidad de error, al afirmar que ambas series de datos corresponden a la misma población, es del 1.32%, es decir una fiabilidad superior al 98%. La situación de los puntos sobre la diagonal de la representación gráfica también indica la concordancia del modelo obtenido con los datos consultados.

4. CONCLUSIONES

Se han obtenido expresiones que relacionan la concentración de Cu^{2+} en disoluciones acuosas de ácido sulfúrico a distintas temperaturas. y en presencia de Zn^{2+} a temperatura ambiente. mediante análisis de regresión múltiple. Dichas expresiones son:

$$[\text{Cu}^{2+}] = -190,78 + 229,17 \cdot \log T$$

$$-0,4656 \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4] + 5,0322 \cdot \frac{1}{T} \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4]$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = 74,51 - 0,1649 \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4] - 0,1516 \cdot [\text{Zn}^{2+}]$$

a T_{ambiente}

TABLA VI.— Valores consultados en la bibliografía (5) para la solubilidad del sulfato de cobre a 25 °C en función de la concentración de ácido sulfúrico presente.

TABLE VI.— Literature values (5) for the solubility of copper sulphate at 25 °C as a function of sulphuric acid concentration.

H_2SO_4 (g/1000 g H_2O)	CuSO_4 (g/1000 g H_2O)	ρ (25 °C)	Cu^{2+} (g/L)	Cu^{2+} teórico (g/L)
0	230	1,34	133,67	129,59
40	206	1,37	123,54	117,96
80	192	1,36	111,15	106,98
100	184	1,33	100,92	102,21
130	172	1,34	94,44	94,22
160	160	1,35	87,95	86,34
200	146	1,36	79,87	76,18
250	130	1,35	68,35	64,95

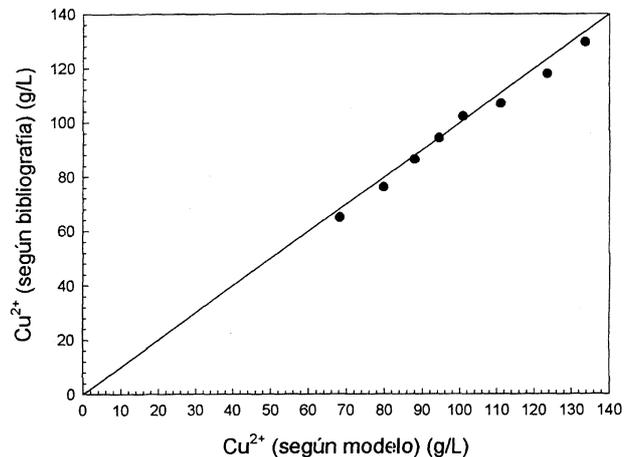


FIG. 5.— Comparación de los resultados obtenidos con el modelo con los datos que proporciona la bibliografía para la solubilidad del cobre en soluciones acuosas de sulfato de cobre pentahidratado a temperatura ambiente

FIG. 5.— Comparison of the results obtained with the model with data available in the literature for copper solubility in pentahydrate copper sulphate aqueous solutions at ambient temperature.

Además de la validez matemática de los modelos presentados (fiabilidad superior al 99.99 %), se ha comprobado que existe una completa concordancia con los datos empíricos que se han podido encontrar en la bibliografía.

REFERENCIAS

1. NORMA UNE 34.007h1. Sulfato de cobre para usos agrícolas.
2. NORMA UNE 34.007h2. Análisis del sulfato de cobre para usos agrícolas.
3. S.A. CROS. Prontuario Químico Cros. 3ª Ed. Barcelona, 1964.
4. MILLER I., FREUND J.E. Probabilidad y estadística para ingenieros. México: Prentice-Hall, 1985.
5. FUNDACIÓN GÓMEZ PARDO, E.T.S. Ingenieros de Minas (Univ. Pol. Madrid). Hidrometalurgia. Servicio de Publicaciones Universidad Politécnica de Madrid. Madrid, 1978.