

**REPUBLICA DE CUBA
MINISTERIO DE EDUCACIÓN SUPERIOR
INSTITUTO SUPERIOR MINERO METALURGICO
“Dr. ANTONIO NÚÑEZ JIMÉNEZ”
FACULTAD DE METALURGIA Y ELECTROMECAÁNICA
DEPARTAMENTO DE QUIMICA**

**REGULARIDADES FÍSICO QUÍMICAS EN LA
RECUPERACIÓN DE LAS PRINCIPALES ESPECIES
METÁLICAS DEL LICOR RESIDUAL DE LA EMPRESA
COMANDANTE PEDRO SOTTO ALBA, MOA NICKEL. S.A.**

**Tesis presentada en opción al Grado Científico de Doctor
en Ciencias Técnicas**

AUTOR: M.Sc. Ing. Mercedes E. Sosa Martínez.

TUTORES:

Dr. C. Miguel Garrido Rodríguez.

Instituto Superior Minero Metalúrgico “Dr. Antonio Núñez Jiménez”

Facultad de Metalurgia y Electromecánica

Departamento de Química.

Dr. C. Amaury de los Milagros Palacios Rodríguez

Instituto Superior Minero Metalúrgico “Dr. Antonio Núñez Jiménez”

Facultad de Metalurgia y Electromecánica

Departamento de Metalurgia.

Dr. C. Bayardo Dupotey Ribas.

Universidad de Oriente

Facultad de Ingeniería Química

Departamento de Ingeniería Química

Moa, Diciembre del 2006

AGRADECIMIENTOS

A los Drs Miguel Garrido Rodríguez, Bayardo Dupotey Ribas, Amaury Palacios Rodríguez, Raquel Acosta Chávez y Niurka Valera, por su asesoría científica y disposición desinteresada para ofrecerme ayuda.

A todos mis compañeros de los Departamentos de Química y Metalurgia, por su apoyo, colaboración y ayuda incondicional.

A los compañeros de la Facultad de Metalurgia - Electromecánica en especial al decano Dr. Alberto Turro Breff y la secretaria María Magdalena Borges por su colaboración en todos los sentidos y su apoyo para cumplir con ésta tarea.

A los compañeros de las Empresas: Comandante P.S.A - Moa Nickel S.A, Comandante Ernesto Che Guevara y CEINIQ, por su colaboración al brindar sus laboratorios, conocimientos y experiencias en la realización del trabajo.

A mis estudiantes y todos los que de un modo u otro contribuyeron con el desarrollo de la tesis.

DEDICATORIA

A mis hijas, que han sido mi inspiración, me han apoyado siempre y para que les sirva de ejemplo.

A mis padres y hermanos, por su apoyo, aliento y confianza.

A la Revolución Cubana y Fidel, por las posibilidades que me han ofrecido de realizarme como mujer, madre y profesional.

SINTESIS

En el trabajo se realiza una investigación, sobre el tratamiento aplicado al licor de desecho denominado WL, considerado como uno de los efluentes líquidos de mayor impacto ambiental negativo generado por la Empresa "Comandante Pedro Sotto Alba - Moa Nickel S.A." El licor residual se caracteriza por una composición química en la que se destacan concentraciones apreciables de varias especies metálicas valiosas, presenta un pH alrededor de 1,2 unidades y temperatura alrededor de 90 °C.

Entre los principales resultados del trabajo está la aplicación de un tratamiento químico de precipitación selectiva a diferentes valores de pH, con hidrogenosulfuro de sodio é hidrogenosulfuro de amonio en cuatro etapas, en las cuales, se separan las especies metálicas cobre, zinc, níquel, cobalto y manganeso en forma de sulfuros y cristalizan sales dobles de aluminio y magnesio, de composición similar a reactivos químicos para análisis. Los compuestos se caracterizan por técnicas analíticas de difracción de Rayos X, Espectrofotometría de Absorción Atómica y ACP.

Las novedades científicas del trabajo están dadas por:

- La determinación de las transformaciones físico - químicas y la influencia de la temperatura y el pH en la recuperación selectiva de las especies metálicas presentes en el licor residual.
- Se obtienen las ecuaciones termodinámicas, estadísticas y cinéticas que caracterizan el tratamiento aplicado y muestran la influencia de las variables independientes en las etapas de recuperación selectiva en forma de sulfuros y sales dobles.

El licor residual se descontamina, porque disminuye la carga metálica y se neutraliza su acidez, ya que se alcanza un pH de 7,4 unidades.

Los cálculos realizados muestran que el tratamiento experimental es técnicamente factible y económicamente racional.

TABLA DE CONTENIDOS

SÍNTESIS

	PAG
INTRODUCCIÓN.	1
CAPITULO I. MARCO TEORICO DE LA INVESTIGACIÓN.	6
I.1. Antecedentes Bibliográficos.	6
I.2. Aspectos teóricos generales sobre la precipitación de sulfuros metálicos.	24
I.2.1. Propiedades de los diferentes agentes precipitantes en estudio.	24
I.2.2. Precipitación de sulfuros.	26
I.3. Valores teóricos de pH de precipitación de sulfuros e hidróxidos metálicos.	27
I.4. Aspectos sobre modelación cinética.	29
I.5. Fundamentación de los procesos de cristalización de sales dobles.	29
I.6 Conclusiones del Capítulo I	31
CAPITULO II. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.	32
II.1. Introducción.	32
II.2. Principales materiales de partida, reactivos y equipos empleados.	32
II.3. Parte experimental.	35
II.3.1. Condiciones de trabajo.	36
II.3.1.1 Metodología de cálculo de los valores teóricos de pH de precipitación de los sulfuros e hidróxidos metálicos	36
II.3.1.2 Cálculos termodinámicos del proceso de precipitación de los sulfuros e hidróxidos metálicos	36
II.3.1.3a Cálculo de velocidad de agitación	38
II.3.1.3b Cálculo del volumen de agente precipitante	39

II.3.2	Diseño de Experimentos .	39
II.3.3	Descripción de la instalación experimental.	40
II.3.4.	Procedimiento Experimental.	41
II.3.5	Metodología de análisis estadístico - matemático de los resultados.	46
II.3.6	Metodología de la modelación cinética.	50
II.4	Técnicas de Análisis.	53
II.4.1.	Espectrofotometría por Absorción Atómica.	53
II.4.2.	Análisis Químicos por Plasma Inductivamente Aplicado (ICP).	54
II.4.3.	Análisis Químicos por Difracción de Rayos X (DRX).	54
II.5.	Conclusiones del Capítulo II.	54
CAPITULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.		55
III.1.	Introducción	55
III.2.	Resultados del análisis termodinámico.	55
III.3.	Análisis de los resultados experimentales. Principales compuestos separados.	57
III.4.	Análisis estadístico - matemático de los resultados.	74
III.5.	Análisis de resultados del estudio cinético.	79
III.5.2	Influencia de la temperatura.	79
III.5.3	Influencia de la concentración del agente precipitante NaHS.	81
III.5.4	Influencia de la velocidad de agitación (Reynolds).	83
III.5. 5	Modelos y ecuaciones cinéticas obtenidos	85
III.6.	Valoración socio - ambiental y económica.	88
III.6.1	Aspectos socio - ambiental.	88

III.7. Aspectos para un análisis costo - beneficio preliminar.	90
III.8. Conclusiones del Capítulo III.	92
CONCLUSIONES GENERALES	94
RECOMENDACIONES	96
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97
LISTADO DE SÍMBOLOS	
PRODUCCIÓN CIENTÍFICA DEL AUTOR	
ANEXOS	

INTRODUCCIÓN

Una de las plantas de la Industria Cubana del Níquel de gran importancia para la economía del país es la Empresa Cubano Canadiense “Comandante Pedro Sotto Alba - Moa Nickel S.A.”(ECPSA) con tecnología de lixiviación ácida a presión y una alta eficiencia de extracción de sulfuros de níquel y cobalto. Esta tecnología genera desechos gaseosos, sólidos y líquidos, entre los que se encuentra el licor denominado WL (waste liquor), considerado como uno de los efluentes líquidos de mayor impacto ambiental.

El licor residual sin tratamiento, al salir de la industria, con una temperatura alrededor de 90 °C, se vierte al río Cabañas con su carga contaminante, destruyendo durante años la flora y fauna, alrededor del mismo, el aspecto que ofrece es de zona desértica, ya que no existen peces, los árboles alrededor presentan un deterioro visible, las aguas no pueden ser utilizadas para uso humano ó animal, según la Norma Cubana 93 -02 del Comité Estatal de Normalización de la Republica de Cuba, editada en el año 1985, además producto de las infiltraciones las aguas contaminadas recorren distancias apreciables por el subsuelo, afectando los escasos cultivos en las zonas cercanas, los que poseen altos grados de contaminación.

(Blanco, A y otros, 2002) realizan una valoración detallada sobre las afectaciones causadas a la población, por dicho residual, tanto a la salud humana y animal como al ecosistema de la región de Moa.

Otros autores (Piña, 1997; Piñeira, V y Blanco, L, 1992) señalan que el licor al ser descargado en la bahía causa grandes afectaciones a las aguas, la flora y la fauna marina. En el litoral, el residual, provoca reacciones químicas, arrastra consigo impurezas presentes en las aguas y las deposita sobre la superficie de los arrecifes coralinos, causando daño a las especies marinas.

Además de las afectaciones al hombre y al medio ambiente se producen considerables pérdidas a la economía del país, motivadas porque el licor residual, se caracteriza por una composición química rica en iones metálicos y un alto grado de acidez, que lo convierten en un fuerte agente contaminante ya que presenta un flujo

de mas de 25 000 m³/día, volumen que se incrementa con el aumento de la producción y los proyectos de ampliación de la planta.

El vertimiento de este residual comenzó con las operaciones de la planta Moa Bay Mining Company en el año 1959, desde entonces ejerce su impacto sobre el ecosistema de la región.

Esta problemática ha generado a lo largo de los años el desarrollo de investigaciones en busca de su solución. El primer procedimiento empleado consistió en diluir el licor con agua de mar antes de efectuar su descarga en la bahía de Moa, otras variantes han estado encaminadas a la neutralización de la acidéz que presenta el mismo, mediante diferentes agentes, para reducir sus propiedades agresivas. Un número considerable de investigaciones han estado enfocadas hacia la recuperación de los valores metálicos presentes utilizando zeolitas naturales y algunos métodos químicos. Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto, se plantea la siguiente situación problémica.

Situación problémica

Existen diversos métodos experimentales para el tratamiento del licor residual, pero en la mayoría de estos no se conoce la fundamentación científica que caracterizan los procedimientos planteados, además no se logra la descontaminación y la recuperación de las especies metálicas presentes en el mismo.

A partir de la situación problémica planteada y del análisis del estado del arte en la temática, el problema científico a investigar se define de la siguiente forma:

Problema científico

Desconocimiento de las regularidades físico – químicas que tienen lugar durante el tratamiento químico de precipitación selectiva de los iones metálicos contenidos en el licor residual con vistas a su descontaminación y la transformación de los compuestos metálicos solubles en otros que permitan su separación del desecho.

Sobre la base del problema científico se establece la hipótesis científica, el objeto de la investigación y los objetivos del trabajo.

Hipótesis del trabajo

La determinación de los parámetros físico - químicos y regularidades cinéticas en el tratamiento del licor residual, permite elaborar un diseño experimental que asegura la determinación de los procedimientos para la neutralización del licor y la recuperación del cobre, zinc, níquel, cobalto, aluminio, manganeso y magnesio como sulfuros y sales dobles.

El **Objeto de la investigación** son los procesos de precipitación selectiva.

El **Campo de Acción** son las transformaciones físico -químicas, regularidades cinéticas y procedimientos para la transformación del cobre, zinc, níquel, cobalto, aluminio, manganeso y magnesio contenidos en el licor en compuestos químicos aprovechables.

Objetivo General

Determinar las transformaciones físico - químicas que tienen lugar durante la recuperación de las especies metálicas cobre, zinc, níquel, cobalto, aluminio, magnesio y manganeso presentes en el licor residual aplicando el tratamiento químico de precipitación selectiva con vistas a disminuir las afectaciones al medio ambiente causadas por el mismo.

Objetivos Específicos

1. Determinar las transformaciones físico - químicos y las regularidades cinéticas que rigen el proceso de precipitación de sulfuros que tiene lugar durante el tratamiento del licor residual.
2. Determinar las etapas de tratamiento del licor residual para lograr la recuperación de las especies cobre, zinc, níquel, cobalto, aluminio, magnesio y manganeso como sulfuros y sales dobles.
3. Obtener los modelos estadísticos y cinéticos que caracterizan el proceso de precipitación de los sulfuros durante el tratamiento del licor.

Consecuentemente con el cumplimiento de los objetivos propuestos y la Hipótesis planteada, constituyen **novedades y aportes del trabajo** las siguientes:

Novedades Científicas

- ❖ Se establecen las regularidades físico - químicas (termodinámicas y cinéticas) que caracterizan el tratamiento químico del licor residual.
- ❖ Se elabora el procedimiento para la obtención de sulfuros y sales dobles a partir de las especies cobre, zinc, níquel, cobalto, aluminio, manganeso y magnesio presentes en el licor residual.
- ❖ Se obtienen los modelos estadísticos y cinéticos que caracterizan el proceso de precipitación de sulfuros de cobre, zinc, níquel y cobalto a partir del licor residual.

En lo ambiental y social

- ❖ Se contribuye a lograr un desarrollo sostenible en la región de Moa, mediante la disminución de los niveles de contaminación existentes en la actualidad, debido al vertimiento del licor residual sin tratamiento.

En lo económico

- ❖ La obtención de un procedimiento para la separación de compuestos a partir de los principales iones metálicos presentes en el licor residual, permite disminuir el costo de producción, genera fuentes de empleo y eleva la calidad de vida de la población.

Aportes Metodológicos

- ❖ La introducción de los nuevos conocimientos desarrollados, acerca de las regularidades físico – químicas en el tratamiento del licor residual, en temáticas vinculadas a la Metalurgia.
- ❖ La utilización de los métodos de investigación empleados como referencia bibliográfica para futuros trabajos investigativos.

Para dar cumplimiento a los objetivos declarados y confirmar la hipótesis del trabajo se realizan las siguientes tareas.

Tareas del Trabajo.

1. Establecimiento del estado del arte y sistematización de los conocimientos y teorías relacionadas con el objeto de estudio.
2. Planificación del diseño experimental de la investigación y fundamentación de los métodos científicos utilizados.
3. Elaboración de una estrategia para la realización de los análisis químicos y físicos por las vías de replicas para obtener resultados confiables.
4. Preparación y realización de los experimentos de la investigación.
5. Establecimiento e implementación del procedimiento para la obtención de sulfuros y sales dobles a partir de las especies metálicas cobre, zinc, níquel, cobalto, aluminio, manganeso y magnesio presentes en el licor residual.
6. Caracterización de las regularidades físico - químicas, los modelos estadísticos, cinéticos que caracterizan el tratamiento químico del licor residual.
7. Análisis de los resultados y comprobación de la hipótesis planteada.

CAPITULO I

CAPITULO I. MARCO TEORICO DE LA INVESTIGACION

OBJETIVO:

- o Realizar un análisis de la bibliografía existente que permita definir el estado del arte y la fundamentación teórica de la precipitación de especies químicas.

I.1 ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

En el país se han desarrollado una serie de investigaciones con el licor residual, proveniente de la Empresa Cubano Canadiense “Comandante Pedro Sotto Alba - Moa Nickel S.A.”(ECPSA) entre las vías investigadas para su tratamiento, están las referidas a la recirculación del licor al propio proceso productivo, dicha variante ha sido investigada por diferentes autores (Sifontes y Chaviano 1974; Gafarov, 1978) a nivel de laboratorio, con resultados positivos en muchos casos, no ha sido posible su introducción por diversas causas, como por ejemplo, la recirculación a la planta de lavaderos, por no contar los tanques allí instalados con el revestimiento adecuado, provocando corrosión en los mismos. De acuerdo a lo que plantean los propios autores del trabajo.

(Sifontes y Chaviano 1975) realizan el balance del consumo de sulfuro de hidrógeno y coral en la planta de neutralización de la (ECPSA), con vistas a sustituir el agua procedente de la planta de lavadero por licor residual, se alcanzaron buenos resultados a nivel de laboratorio, por lo que se trabajó por realizar una prueba a escala industrial. En este caso se recomienda utilizar 8000 metros cúbicos para el lavado de las colas en sustitución del agua de proceso, la cantidad restante de licor se utiliza para la dilución del flujo espesado (en sustitución del agua de proceso) antes del bombeo de las colas a la presa. Se logra acelerar el proceso de neutralización del ácido libre, lo que constituye un hecho positivo. Además producto de la interacción de las costras que cubren las partículas de las colas, con los ácidos: sulfúrico, sulfhídrico, y el hierro(III) contenidos en el licor, se logra la disolución parcial del níquel(II) y el cobalto(II). Sin embargo, no se recuperan otras especies metálicas y el pH del licor se mantiene en la zona ácida, con un valor de 3,5 unidades.

Otra variante estudiada durante estos años y aplicada hasta 1990 (Sobol y otros 1977) consistió en utilizar el 60 % del licor residual y luego el 40 % (Sobol y otros 1978) en el lavado del mineral lixiviado en la planta de lavaderos. Esta operación permitía neutralizar una parte del sulfuro de hidrógeno presente en el licor residual, y la recuperación de cierta cantidad del níquel disuelto en el mismo; sin embargo provocó corrosión en los mecanismos de los sedimentadores y en otros accesorios de la planta de lavaderos.

(Sobol, 1981) estudia la utilización del licor al 20%, para el lavado de las colas del mineral limonítico, con lo que se logra la eliminación de los ácidos sulfúrico y sulfhídrico disueltos, al reaccionar con los compuestos de hierro(III) y aluminio de las colas, sin embargo esto no resultó ya que producto de la recirculación, aumenta la concentración de las especies metálicas en el caudal vertido.

Un número considerable de trabajos han estado encaminados a lograr la neutralización del licor con vista a reducir sus propiedades agresivas y recuperar parte de los valores metálicos presentes en el mismo, mediante el empleo de diferentes agentes.

(Lasser y otros, 1973) se refieren a la precipitación con cal de las especies hierro(III), cromo(III) y aluminio, a un valor de pH entre 3,5 y 4 unidades. Sin embargo no se soluciona el problema de la contaminación provocada por los compuestos de azufre y los gastos por reactivos no se cubren con los valores de níquel y cobalto recuperados.

(Pérez, 1991) somete a estudio la cinética de la reacción del licor utilizando cal como reactivo neutralizante, a diferentes niveles estequiométricos, se eleva el pH hasta un valor igual a 4,5 unidades, el mismo se refiere al estudio de la reacción fijando la velocidad de agitación y la temperatura de trabajo, según los resultados obtenidos, la etapa que controla el proceso es la reacción química, aunque no se descarta la posibilidad de que en algún momento exista control por parte de la etapa difusiva, a través de la capa de cenizas. El trabajo aporta resultados positivos, pero con el tratamiento no se logra la neutralización del licor ya que el pH se mantiene en 4,5 unidades.

En 1974 -1975, Sifontes refiere el tratamiento del licor residual con pulpa de coral, con el objetivo de determinar las condiciones óptimas para la neutralización y el saneamiento del licor añadiendo el reactivo con un contenido de carbonato de calcio de un 90%. En el mismo se determina la variación del pH de la disolución resultante con la adición del carbonato de calcio, su dependencia con la temperatura y la relación entre el volumen de licor y de coral a añadir, se define además el punto óptimo de neutralización del ácido libre presente en el licor, según la ecuación 1.1:



(Sifontes 1974) llega a la conclusión de que la reacción antes mencionada provoca la neutralización prácticamente completa del ácido sulfúrico libre, el pH del licor se eleva desde 1,5 hasta un valor igual a 4 unidades, pero la concentración de las especies metálicas y de sulfuro de hidrógeno presentes permanecen invariables, y este último, es liberado por arrastre, conjuntamente con el dióxido de carbono presente, es decir se mantiene el carácter agresivo del licor.

(García, Labadie y otros, 1985, 1986, 1987) analizan variantes de tratamiento del residual con coral, hasta valores de pH alrededor de 4,5 unidades, en los trabajos se plantea que se remueve el sulfuro de hidrógeno, pero ocurre la precipitación de los compuestos mayoritarios de aluminio(III), cromo(VI) y zinc(II), de forma conjunta se necesitan otras etapas para la separación de los mismos, lo que encarece el tratamiento y dificulta la introducción en la industria.

(García, Labadie y otros, 1989,1990) reportan el tratamiento del residual con óxido de calcio, se logra la precipitación conjunta de compuestos de níquel(II), hierro(III), cobalto(II) y manganeso(II). Dicha alternativa resulta más ventajosa que la anterior, ya que posibilita la disminución de la carga contaminante en los residuales líquidos y la recuperación de algunas especies químicas, pero no se logró implementar en la industria por el alto consumo de reactivos, lo que incrementa los costos y se mantiene la afectación al medio ambiente por la acidez del licor.

En el caso de la serpentina niquelífera, se ha estudiado la posibilidad de la utilización de la misma como agente neutralizante del licor de desecho (Leal, L y Martín M, 1988) aprovechando el alto contenido de óxido de magnesio activo que contiene formado producto de la calcinación del mineral. Empleando dicho proceso se obtiene un pH

de 5,5 en el licor y se logra eliminar la mayoría de los agentes contaminantes presentes, una segunda etapa se refiere a la necesidad de recuperar el contenido de níquel presente en la serpentina, las condiciones de trabajo son: temperatura de calcinación de la serpentina 640 °C y un tiempo de neutralización de 50 minutos. Tomando en cuenta los resultados de esos trabajos, se puede plantear que el tratamiento con serpentina niquelífera propicia la descontaminación parcial del licor, se elimina parte del ácido sulfúrico y ácido sulfhídrico. En el caso de las especies metálicas los resultados son parciales, ya que se incrementa la concentración de magnesio. Desde el punto de vista económico el proceso no es rentable por las bajas recuperaciones de níquel y cobalto alrededor del 50 %.

(Quemau y Chow, 1976) corroboran la factibilidad de la neutralización a altas temperaturas con la serpentina tratada, sin embargo, para lograr la descontaminación total del residual, se necesita una planta de grandes dimensiones de acuerdo al volumen de vertimiento diario y con el único objetivo de procesar el licor y además se mantiene la pérdida de las especies metálicas contenidas en el residual.

(Kay, A y Michel, F, 1978) propusieron una segunda alternativa para la disolución del óxido de magnesio activo de la serpentina calcinada, neutralizando el ácido libre en el licor de desecho. Dichos autores realizan un estudio encaminado a utilizar el óxido activo formado al calcinar la serpentina, para neutralizar el licor y luego de su empobrecimiento en magnesio, emplearlo junto con la pulpa limonítica en la recuperación del níquel y el cobalto presentes, se señala además que el óxido de hierro(III) presente en la serpentina calcinada debe eliminar el ácido sulfhídrico contenido en el licor. En dicha variante se mantiene la pérdida de las especies metálicas del residual.

(García y Chaveco 1985) realizan una propuesta tecnológica y el balance económico de la descontaminación del licor residual de la Empresa Comandante Pedro Sotto Alba, así como la posible recuperación de sulfato de calcio y aluminio, donde se estudian las variantes con las que se logran ambos fines. En este caso se llega a la conclusión de que los sólidos producidos en la tercera etapa de descontaminación son ricos en contenidos de yeso y se diferencian entre sí por los contenidos variables

del resto de los elementos. Se mantiene la pérdida del resto de las especies metálicas del residual.

(Chapman 1988) aplica la tecnología de limpieza del licor de desperdicio de las partículas sólidas que contiene, mediante la utilización de una centrífuga especial, en el cual se determinan los parámetros fundamentales del proceso de sedimentación, así como las pérdidas de sulfuros de níquel(II) y cobalto(II). El estudio se realizó a escala de laboratorio y consistió en la limpieza del licor de dichas partículas, además del cálculo del modelo físico de la centrífuga industrial, dicho autor indica, que en el proceso de sedimentación influye la temperatura y que con el aumento de la densidad, disminuyen los índices del proceso de limpieza de las disoluciones acuosas. En este caso se eliminan algunos sólidos, pero se mantienen los contaminantes disueltos y la acidez del licor.

Otro de los aspectos estudiados se refiere al comportamiento de las zeolitas naturales frente a licores ácidos, (Pérez 1991) en el cual se analiza la posibilidad de utilizar un determinado tipo de éstas para lograr el intercambio de algunos iones presentes en los licores, con este fin, son tratadas, con disoluciones ácidas de licor colectado antes de entrar a la etapa de neutralización. Se realizaron experimentos variando la granulometría de las zeolitas y las concentraciones de níquel y cobalto en los licores, se comprueba que en el tiempo analizado, se produce en un mayor grado el proceso de adsorción y en una menor medida el intercambio iónico entre las zeolitas y los licores, los iones que mejor se adsorben son el níquel y el cobalto.

El tratamiento del licor residual utilizando el intercambio iónico, requiere de la eliminación de los cationes mayoritarios y de la elevación del pH del mismo, para disminuir la fuerza iónica de la disolución, antes de aplicar el tratamiento.

Pérez, 1991 logra el intercambio ó adsorción de iones como el níquel y el cobalto, como limitante de este método se plantea la necesidad de eliminar previamente los cationes mayoritarios y elevar el pH del licor por otros métodos, lo que encarece el procedimiento.

La evaluación de un coagulante obtenido a partir del licor residual, para utilizarlo en la potabilización del agua (Izaguirre, 1994) arroja resultados favorables, el estudio se realizó a nivel de laboratorio, pero no se implementó, por diversas causas.

Uno de los trabajos mas recientes (Cueto, 2005) refiere el tratamiento del licor residual WL (ECPSA) con la pulpa de desecho de la Empresa Comandante Ernesto Che Guevara (ECECG), en el mismo se realiza una valoración de las principales transformaciones físico - químicas que pueden ocurrir entre las especies químicas presentes en ambos residuales y se evalúan las principales etapas que rigen dichos procesos, así como los factores que pueden ejercer una mayor influencia en la velocidad de los mismos. En el trabajo se plantea que se alcanza una disminución de la carga contaminante del licor residual del 52,33%, como resultado de la neutralización del ácido sulfúrico, el sulfuro de hidrógeno y la precipitación de un 90 % de los contenidos de aluminio y cromo, sin embargo, el licor obtenido después de la interacción de los dos residuales, posee contenidos de níquel, cobalto, hierro, manganeso y otras especies muy superiores al licor inicial, el valor de pH alcanzado es de 3,9 unidades, de lo que se infiere, que el mismo, mantiene las propiedades ácidas, que lo hacen tan agresivo y con un incremento sustancial de la carga iónica, por lo que se puede afirmar que se incrementan las pérdidas de especies metálicas valiosas y no se resuelve el problema económico y medio ambiental presente.

En los últimos años se ha estudiado otro procedimiento (Rodríguez, 2000; Chalkley, y otros, 2000), el cual consiste en la deposición del licor y los sólidos residuales de la mencionada industria en aguas profundas en el mar (Deep Sea Tailing Placement, DSTP), entre las opciones que se investigan están el vertimiento del licor al mar sin neutralizar.

Este procedimiento se conoce como “emisario submarino”, el mismo se utiliza en otros países para aguas urbanas, funciona como una planta de tratamiento y deposición, que cuando están planificados apropiadamente no producen impactos indeseables en el mar, según los autores para utilizarlo en el tratamiento de desechos industriales, es necesario reducir previamente el contenido de sustancias contaminantes, hasta niveles comparables con el grado de contaminación de los desechos urbanos, requisitos que se deben cumplir si se aplica al licor residual WL.

Existen varios trabajos que se refieren a la recuperación de algunas de las especies metálicas contenidos en el licor en forma de diversos compuestos, entre ellos:

(García y otros, 1982) refieren la reducción de las especies hierro(III) y cromo(VI) en el licor crudo con dióxido de azufre, teniendo en cuenta el poco margen que ofrece la producción de sulfuro de hidrógeno y la alta disponibilidad de dióxido de azufre, en el proceso de producción de ácido sulfúrico. El trabajo se desarrolló a escala de laboratorio y en el mismo se demuestra la posibilidad de lograr la reducción total del cromo(VI) y del 50 % del hierro(III) adicionando el gas en dos porciones, con lo que se logra primeramente un 64 % de reducción del cromo(VI) y el 20 % del hierro(III), y en la segunda etapa se reduce el resto, en todos los casos el contenido de dióxido de azufre, en el gas es aproximadamente un 10%. Con el nivel de reducción alcanzado teóricamente, debe disminuir el consumo de sulfuro de hidrógeno en un 30 %, lo que supuestamente propicia una disminución del consumo de este reactivo en la planta de neutralización. Además se analizan las posibles variantes para la adición de dióxido de azufre propuestas por Casado y García en 1986. El método tiene como inconvenientes, la pérdida de las especies metálicas y el pH ácido del residual.

El tratamiento con caliza fosfatada e hidróxido de amonio en diversas variantes, reportado por (Barrabeit y Gutiérrez, 1991; Fortuna y Cleger, 1993 y otros), se refiere a la obtención de compuestos de cromo y aluminio en forma de hidróxidos ó sales dobles en dependencia del tratamiento empleado, además, la recuperación de hierro y manganeso como sulfuros, sin embargo no se implementó por dificultades económicas.

(Barrabeitg y otros, 1990; Landazury y otros, 1973, 1995; Gafarov, 1978) se basan en la utilización del amoníaco y caliza como agentes precipitantes, con el fin de lograr la neutralización y aprovechamiento del licor residual, en la misma se logra, elevar el pH y además obtener algunos productos útiles, cómo sulfato de calcio dihidratado, hidróxido de aluminio y sulfato de amonio, los que contribuyen a disminuir el costo del proceso, tiene la dificultad de la producción de sulfato de calcio como desecho sólido y se mantiene la pérdida de varias especies metálicas, por diversas causas no se implementaron en la industria.

(Morrell, 1989; Calzadilla, 1994) desarrollan una metodología para la descontaminación del licor residual y la determinación de cromo y aluminio en los

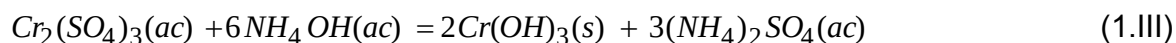
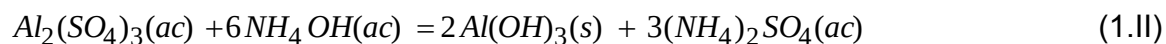
licores resultantes, la técnica utilizada consiste en aumentar el pH de la disolución hasta valores de 3,5, 4, 4,5 y 5,5 con hidróxido de amonio, separando los sólidos formados por filtración, a continuación el precipitado se trata con hidróxido de sodio hasta alcanzar valores de pH igual a 12 unidades, el filtrado obtenido se trata con ácido sulfúrico hasta pH de 5,5 unidades, de la disolución resultante se separa el sulfato de aluminio. Por un método similar, con hidróxido de potasio y sulfato de amonio ó potasio, se separan sulfatos dobles de aluminio y potasio. El trabajo tiene resultados favorables, en cuanto a la separación de algunos compuestos. Como inconvenientes están, el alto consumo de reactivos, la pérdida del resto de las especies metálicas y no se alcanza la neutralización del licor residual.

(Gutiérrez, 1991) desarrolla un procedimiento para la obtención de compuestos de cromo a partir del licor, tratando el mismo con caliza fosfatada y amoniaco, ó fosforita y amoniaco hasta un valor de pH entre 8 y 6 respectivamente, en la primera variante se obtienen: sulfato doble de aluminio y amonio y el sulfato doble de cromo(III) y amonio, en la segunda variante se separa la sal doble sulfato de cromo(III) y amonio dodecahidratado.

Otra variante para la obtención de compuestos de cromo(III) a partir del licor, esta relacionada con la concentración del licor por evaporación (Gutiérrez 1991, Sosa, 1996) el sólido obtenido, se somete a un proceso de calentamiento a altas temperaturas y se obtiene una mezcla de sulfatos anhidros, mientras que el filtrado se neutraliza con hidróxido de amonio separándose un precipitado verdoso de hidróxido de cromo(III) con un 36% de iones cromo(III). En dichas variantes se mantiene la pérdida del resto de las especies metálicas del residual.

(Fortuna, Cleger, 1993) trabajan en la recuperación del hierro y manganeso en dichos licores de desecho, el cual tiene como objetivo fundamental la eliminación de los cationes metálicos que se encuentran en mayor concentración y son los causantes de la mayor contaminación. Este proceso se realiza en varias etapas, primeramente ocurre la neutralización del licor residual con caliza fosfatada ó con un alto contenido de calcio, puede utilizarse coral, eliminándose el ácido sulfúrico libre, además se produce la hidrólisis de algunas sales en disolución. Después de algunas etapas y mediante tratamiento con hidróxido de amonio y burbujeo con amoníaco

gaseoso, precipitan el aluminio y el cromo(III), en forma de hidróxidos contaminados con cationes de otras especies metálicas, según las ecuaciones 1.II y 1.III, correspondientes a dichas reacciones:



Más adelante ocurre la separación del hierro y manganeso en forma de sulfuros. Una limitante del método es que no se recuperan el resto de las especies metálicas presentes en el residual.

Otro de los estudios, trata de la recuperación de alúmina del licor residual de la (ECPSA)(Grupo de tratamiento del licor WL, 1994) con el objetivo de establecer la posibilidad de recuperar el aluminio disuelto en el mismo cuyas concentraciones oscilan entre 2,5 g/L y 5,0 g/L, por lo que se realizó un estudio de la obtención de un hidrato de aluminio, asegurando de este modo el suministro de un producto de importación en nuestro país. La obtención de este se basa en el tratamiento del licor de desecho con un agente neutralizante, hasta lograr la precipitación total del aluminio. El trabajo incluye como fases esenciales la neutralización del ácido sulfúrico libre y la precipitación del hidróxido de aluminio. La lixiviación del hidróxido de aluminio formado anteriormente, con hidróxido de sodio y la reprecipitación del hidróxido de aluminio. Debido al alto contenido de azufre en los licores, se estudiaron las condiciones de precipitación empleando distintos agentes neutralizantes con el objetivo de disminuir la formación de sulfatos de sodio en los licores básicos donde se precipita el hidróxido de aluminio.

La neutralización del ácido libre se realiza con pulpa de coral, el sedimento obtenido con un valor de pH igual a 3 unidades, se separa por sedimentación y filtración, el licor resultante se trata con disoluciones de carbonato de sodio ó hidróxido de sodio hasta valores de pH entre 5,0 y 5,2, se observa, que en el tratamiento con carbonato de sodio, la extracción de alúmina en el sedimento obtenido es alto, con valores hasta un 99%. Como se observa dicho método reporta resultados favorables para la recuperación de aluminio, no así para el resto de las especies presentes en el licor. (Calzadilla, 1994) plantea la recuperación del cromo(III) contenido en el licor residual, el método se basa en la diferencia de solubilidad en alcohol de 95° que

presentan algunos sulfatos metálicos, para ello se utiliza un procedimiento químico, luego de varias etapas se separa el óxido de cromo(III), caracterizándose las diferentes fases minerales por sus principales componentes a través de distintas técnicas de análisis químico. El producto obtenido contiene un 38,08 % de óxido de cromo(III) el cual puede ser utilizado en la fabricación de pigmentos para cerámica y pinturas.

Se ha trabajado también sobre la separación del níquel(II) y el cobalto(II) en los licores ácidos (Fonseca, 1988) mediante un proceso de precipitación del cobalto presente en la disolución de sulfato de níquel(II), determinando los parámetros óptimos del proceso de obtención, como son: pH y Temperatura, se ha estudiado además el proceso de obtención del sulfito de calcio. Se comprobó experimentalmente la posibilidad de realizar la separación del níquel(II) y el cobalto(II) en el licor ácido, precipitando el cobalto hasta una concentración de 0,001 g/L en el licor final, en las siguientes condiciones: pH final de 5,5 unidades, temperatura de 70 °C, tiempos de 1 h y 5 minutos, también se corroboró la posibilidad de extraer el níquel (II) presente en el precipitado de cobalto, mediante el tratamiento del mismo con licor inicial, bajo las siguientes condiciones, pH inicial de 4,9 unidades, temperatura de 70 °C y tiempo de 1 h. El procedimiento no resulta económicamente rentable porque las recuperaciones de níquel y cobalto son entre un 60 - 65 %, no se logra la neutralización del licor y recuperación de otras especies químicas.

En los licores amoniacales se han realizado una serie de investigaciones para lograr la precipitación de los sulfuros de níquel y cobalto, por ejemplo (Kasavin, J y otros, 1971), con la utilización de sulfuro de hidrógeno en licores con bajas concentraciones de cobalto (alrededor de 0,1 g/L), se obtienen sulfuros con relaciones níquel - cobalto inferiores a 8, por el contrario, para disoluciones con concentraciones iniciales de cobalto superiores, se alcanzan relaciones alrededor de 2 unidades, en los sulfuros precipitados, con extracciones de las especies metálicas superiores al 90 %. En el año 1971, los propios autores, estudian el efecto de la temperatura sobre el proceso de precipitación de sulfuros de níquel y cobalto, los resultados demuestran que en el intervalo entre 300 y 343 K, el incremento de la temperatura favorece la cinética del proceso y se mantiene una precipitación de 99 %, para el níquel y entre 90 - 97 %

para el cobalto. La eficiencia de precipitación es favorable, no así, el empleo del sulfuro de hidrógeno por la agresividad que presenta el mismo.

En investigaciones (Dobrojotov, G y González, 1986) analizan teóricamente el proceso de precipitación de los sulfuros basado en las constantes de estabilidad de los complejos amoniacales y de los productos de solubilidad del cobre, cobalto y níquel, se establecen las ecuaciones que relacionan la concentración del sulfuro de hidrógeno con las concentraciones de los complejos amoniacales en la solución, concluyendo que se produce la destrucción de los granos del sulfuro de níquel más cobalto precipitado y no se alcanza el tiempo de retención adecuado. Se alcanza baja eficiencia en la precipitación selectiva del cobalto.

En el Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica (Acevedo, 1985) desarrolló un estudio de los sulfuros, obteniendo un método para el análisis de los compuestos de azufre presentes en estos, empleando técnicas de análisis térmico y difractométrico. Se evaluó además, las posibilidades de existencia de cada especie a partir de sus propiedades químicas y físicas. El esquema analítico permite determinar sulfatos, sulfitos, tiosulfatos y azufre elemental.

- Otros estudios teóricos del proceso de precipitación (Alepuz, 1992, González, 1991, 2000) indican varias vías para lograr la precipitación de los sulfuros de níquel y cobalto, mediante el uso de varios agentes precipitantes, también se estudió el comportamiento cinético de dichos procesos. Sin embargo se reportan sólo resultados parciales de los trabajos realizados.

- En otra investigación (Caso, 1992) demostró la posibilidad de recuperar el níquel de los efluentes de la destilación, usando como agentes precipitantes: hidrogeno - sulfuro de amonio y sulfuro de sodio, alcanzando precipitaciones superiores al 70 %. Estudia como variables independientes el tiempo de retención y la relación (agente precipitante/metal), pero no se usa la planificación matemática de los experimentos y no se analizan las fases sólidas.

- En el Centro de Investigaciones de la Laterita (Lobaina. O, 1994; Suárez, 1998) utilizan el hidrogenosulfuro de amonio como agente precipitante y obtienen extracciones superiores al 85 % para el cobalto y hasta un 5 % para el níquel,

con una relación níquel - cobalto en el rango de 2 a 4, en los sulfuros precipitados.

(Lobaina. O, 1998) analiza el empleo de sulfuro de sodio como agente precipitante, en este caso se logran recuperaciones superiores al 75 % para el cobalto y hasta 9 % para el níquel, a partir de disoluciones amoniacaes con concentraciones entre (0,15 - 0,35) y (10 - 11) g/L, para el cobalto y níquel respectivamente.

En los trabajos no se realiza la caracterización de las fases cristalinas y amorfas presentes en el precipitado.

La evaluación experimental del proceso de separación de níquel y cobalto (Muñoz A; A. Columbie y D. Guzmán, 1995) permite analizar la influencia de los factores, gasto de reactivo y semilla en la cinética del proceso de precipitación de sulfuros de níquel y cobalto. En 1996, el propio colectivo realiza la modelación matemática del proceso de precipitación, donde se demuestra que los coeficientes de mezclado y la velocidad de reacción son factores influyentes en el comportamiento del proceso. El trabajo se realiza en licores amoniacaes.

Investigaciones con el licor del sedimentador de calcinación en la Empresa Cmdte. Ernesto Guevara (Rodríguez, 1995) con el empleo del licor de desecho de la planta de sulfuros de la Empresa Cmdte. Pedro Sotto Alba, demostró la posibilidad de la precipitación de sulfuros de níquel y cobalto, las fases principales identificadas son el β - CoS y α - NiS, el trabajo demuestra la posibilidad de separación de las especies metálicas señaladas en forma de sulfuros y las características de los mismos.

En el análisis termodinámico de la precipitación - oxidación de los sulfuros de níquel y cobalto (Capote, Fiffe y Acosta, 1998) comparan desde el punto de vista termodinámico, el proceso de precipitación de sulfuros, utilizando como agente precipitante el sulfuro de hidrógeno y el hidrogenosulfuro de amonio, en ambos casos el estudio termodinámico del proceso en el intervalo de temperaturas entre 303 y 318 K, comprueba la posibilidad de precipitación del níquel y el cobalto en forma de sulfuros mixtos. Los resultados arrojan que en las condiciones fijadas, el sulfuro de hidrógeno es el mejor agente precipitante. En esta investigación no se analizan las reacciones de reducción del cobalto(III) a cobalto(II) y la reacción de intercambio entre el sulfuro de níquel y el cobalto en disolución, que son etapas esenciales en la

caracterización termodinámica del proceso de precipitación de los mencionados sulfuros.

(Menez, 1998) en el Instituto Superior Minero Metalúrgico, analiza la influencia del uso del hidrogenosulfuro de amonio y sulfuro de sodio en la precipitación de sulfuros, evaluándose la eficiencia del proceso en función de la relación (níquel/cobalto) en el licor carbonato amoniacal, relación (agente precipitante/metal), consumo específico de agente precipitante, porcentaje de ensemillamiento, porcentaje de precipitación de níquel y cobalto. En la investigación, no se realiza la caracterización de las fases sólidas obtenidas en la precipitación de sulfuros.

En el Instituto Superior Minero Metalúrgico (Garrido, 2003) realizó la caracterización de las transformaciones físico químicas en la precipitación de los sulfuros de cobalto y níquel a partir de disoluciones carbonato amoniacales, en el mismo se realiza un análisis de los mecanismos de las reacciones de reducción del cobalto(III) a cobalto(II) y de la precipitación de los sulfuros de cobalto y níquel, se obtiene el modelo cinético de la precipitación de sulfuro de cobalto, además se comprueba mediante la caracterización química y mineralográfica de los sulfuros, la variabilidad granulométrica y en la composición química, se establece que en los sulfuros predomina el carácter amorfo, mientras que las fases cristalinas principales están constituidas por millerita, sulfuro de cobalto y fases cristalinas mixtas de níquel y cobalto, sin embargo se plantea la necesidad de profundizar en la cinética de las reacciones que permita elevar la eficiencia de la precipitación selectiva del cobalto.

En la literatura se refieren numerosas investigaciones científicas dirigidas a la separación del níquel y el cobalto en forma de sulfuros en disoluciones ácidas, las cuales, según los autores (Alison L y Hille Ro, 2006; Philip K. Gbor, Hoque, S y Q. Charles Jia, 2006) han ganado espacio en las recientes décadas sobre la separación en forma de hidróxidos, los argumentos para su utilización preferencial se basan, en el alto grado de separación de las especies metálicas a valores de pH relativamente bajos; lo que es económicamente aceptable, una característica favorable es la insolubilidad de los sulfuros metálicos, y de ahí la estabilidad de los mismos. Sin embargo, al escoger esta vía de separación, se encuentran algunas dificultades como los altos niveles de sobresaturación debido a las bajas

solubilidades que predominan en el proceso, lo que favorece la formación de partículas finas por los mecanismos de nucleación homogénea, agregación y contacto. Otro aspecto a tener en cuenta es la posibilidad de existencia de áreas locales de concentración de los sulfuros, estos excesos pueden llevar a la formación de complejos polisulfurados acuosos que consumen reactivos y entorpecen la separación de las especies metálicas.

(Murdoch, Mackenzie, Michael, 1999) reportan la recuperación de níquel de disoluciones ácidas utilizando como producto el hidróxido mixto de la tecnología LIX®84-SIN. Esta vía para la recuperación de níquel se aplica con éxito por la Compañía Minera Centaur Cawse y se ha seleccionado por BHPBilliton para su implementación en el circuito de la Refinería Níquel -Yabulu.

Una serie de estudios analizan los mecanismos cinéticos de los procesos de precipitación de los sulfuros metálicos. Por ejemplo (Mersmann, 1999) ha demostrado que el tamaño medio de las partículas sólidas, tanto en la cristalización, como en la precipitación, depende de la cinética de nucleación y crecimiento de los cristales, la velocidad de estos procesos, es controlada por la concentración de sólido en el sistema, por lo tanto, es necesario mantener la concentración óptima de sólido en todo el volumen del reactor durante el proceso de precipitación. La concentración óptima de sólido (Mersmann, 2000, 2003, 2006) se basa en un modelo que plantea la existencia de una zona meta estable, en la que ocurre la nucleación muy rápidamente y es la causa del crecimiento de los cristales.

(Lacmann 1999; Herden y Mayer, 1999) han indicado un mecanismo de mayor complejidad en la nucleación y crecimiento de los cristales en la precipitación, considerando el crecimiento mediante la nucleación bidimensional, crecimiento en espiral, teniendo en cuenta la difusión y la adhesión de las partículas sólidas mediante la coagulación, así como la adición de reactivos, lo cual se explica mediante otros modelos.

(Bechtloff, y col, 2001, 2006; Aguiar y col, 2003) muestran modelos de mayor complejidad, al tener lugar la disolución de la fase sólida, el surgimiento de los núcleos cristalinos y luego el crecimiento de los cristales, aspectos a tener en cuenta al analizar la cinética general del proceso.

El papel de la recirculación de sólidos al sistema de precipitación, se explica mediante la interrelación existente entre la nucleación y crecimiento de los cristales (Kousaka, Nomura y Alonso, 2003; Akhtar, y Haq, 2003; Aguilar y col, 2006). La nucleación en un sistema heterogéneo, resulta de la precipitación ó acumulación de materiales en la superficie de las partículas ya existentes, resultando un sólido formado por varios compuestos ó fases, las que pueden ser cristalinas o amorfas. Los últimos trabajos referidos permiten conocer a través de modelos, los posibles mecanismos del proceso de precipitación de los sulfuros metálicos, aspecto importante a tener en cuenta en la presente investigación.

Del análisis bibliográfico realizado se concluye que en las diversas vías estudiadas, por otros autores, se mantiene la problemática dada, porque no se logra un tratamiento integral que permita la recuperación de las principales especies metálicas, así como la neutralización del licor residual.

Antecedentes de la presente investigación

El colectivo de autores (Sosa, y otros, 1997 - 2005), escogen la vía de tratamiento del licor residual a través de **métodos químicos de precipitación selectiva** para la realización del presente trabajo, que trata de solucionar algunos de los inconvenientes presentes en los estudios realizados con anterioridad.

En el periodo comprendido entre los años 1997 al 2001, estudian variantes de tratamientos de precipitación selectiva a **temperatura ambiente**, con el objetivo de establecer la influencia del pH y las concentraciones de diferentes agentes precipitantes como el **sulfuro de sodio, hidróxido de amonio, hidrogenosulfuro de sodio é hidrogenosulfuro de amonio**, sobre los procesos de precipitación y comprobar la posibilidad de separación de diferentes compuestos.

En 1997 (Barrabia, E; Sosa, M; Bassas, R) realizan un estudio a nivel de laboratorio, empleando un beaker como reactor, se estudian termodinámicamente los procesos de precipitación de sulfuros, así como la influencia del pH y concentraciones 0,1 y 1 mol /L de **sulfuro de sodio** como agente precipitante, en el tratamiento se incluye una primera etapa de precipitación de los sulfuros de zinc y cobre en el rango de pH entre 1,1 - 1,4 unidades y luego la separación del cobre por

cementación, en la segunda etapa, precipitan los sulfuros de níquel y cobalto en el rango de pH entre 2, 1 - 2, 2 unidades. Como limitantes del método están: las recuperaciones muy bajas alrededor de 45 % de zinc, 50 % de cobre, 67 y 65 % para las especies níquel y cobalto, el proceso de cementación no resulta efectivo para la separación del cobre, no se realiza la caracterización de los sólidos separados.

(García, Y y Sosa, M, 1998; Sosa, M, Fiffe, L, Sanfeliz, 1999), realizan investigaciones, sobre la influencia del pH y las concentraciones de los agentes precipitantes: **sulfuro de sodio**, 0,1 y 1 mol/L, **hidróxido de amonio é hidrogenosulfuro de amonio**, sobre la precipitación selectiva. En la primera variante, el trabajo se desarrolla a nivel de laboratorio, en un beaker como reactor. Las dos primeras etapas son similares a las explicadas en el caso anterior, pero se elevan los rangos de pH a (1,4 -1,6) y (2,4 -2,6) respectivamente. Se incluye la etapa 3, donde precipita el aluminio, primeramente como hidróxido y posteriormente como una sal doble, a un valor de pH alrededor de 6 unidades y en la cuarta etapa a un pH de 9 unidades, se separa el magnesio como una sal doble y el manganeso como sulfuro. Los compuestos separados se caracterizan por análisis químicos y por la técnica de DRX. Se alcanzan recuperaciones bajas de 65 % para el zinc, 60 % de cobre, 69 y 70 % para las especies níquel y cobalto, lo que se atribuye al hecho de que el proceso ocurre a temperatura ambiente. Sin embargo, son buenos los resultados para el aluminio con un 60% de recuperación, un 65 % para el magnesio y 80 % en el caso del manganeso, lo que comprueba las potencialidades del hidrogenosulfuro de amonio como agente precipitante. Las principales limitantes son de tipo económica y medio ambiental, ya que se comprueba que el proceso de cementación, no resulta efectivo para la separación del cobre y el pH final del licor es elevado, alrededor de 10 – 11 unidades, por lo que se requiere de un tratamiento posterior para neutralizar el mismo.

La segunda variante aplicada por los autores (García y Sosa, M, 1998; Sosa, Fiffe, Sanfeliz, 1999) utiliza el **hidróxido de amonio y el hidrogenosulfuro de amonio**, como agentes precipitantes, en la primera etapa, a un valor de pH de 3,5 unidades, precipita el hidróxido de hierro (III), luego en etapas posteriores a valores de pH 5 y 6

unidades, se separan por cristalización y se purifican por recristalización las sales dobles de níquel y aluminio. El resto del procedimiento es similar al descrito en la variante anterior.

Como aspectos positivos, se pueden señalar las recuperaciones de aluminio y níquel que oscilan entre un 65 - 70 %, así como un 65 y 80 %, para el magnesio y manganeso respectivamente, se corrobora la posibilidad de los agentes precipitantes seleccionados para la separación de sales dobles, que al ser caracterizadas por DRX.

Los inconvenientes se refieren al elevado pH del licor final y a la pérdida del resto de las especies, principalmente el cobalto.

En otro de los trabajos (Suri, Sosa, 2001), el tratamiento con **hidróxido de amonio** y sulfato de amonio, posibilita la separación de la sal doble de aluminio y amonio en una primera etapa y de cromo(III) y amonio en una segunda, con lo que se logra la recuperación de concentraciones apreciables de aluminio y cromo, pero no ocurre lo mismo con el resto de las especies presentes en el licor residual.

En el periodo comprendido entre los años 2002 al 2004, se desarrollan otra serie de trabajos encaminados a comprobar las potencialidades del agente precipitante **hidrogenosulfuro de sodio** y estudiar la influencia de los factores **temperatura, velocidad de agitación y concentración del agente** sobre la precipitación de los sulfuros metálicos de cobre, zinc, níquel y cobalto.

En los trabajos (Miranda, Labrada y Sosa, 2002) y (Milian, Sosa y Bassas, 2003) realizados a nivel de laboratorio, con un beaker como reactor y un agitador electromagnético, bajo las condiciones siguientes: temperatura entre 298 - 313 K, hidrogenosulfuro de sodio con valores de concentraciones 0,1, 0,5 y 1 mol/L y una frecuencia de agitación entre 135 - 255 rpm, se realiza el estudio termodinámico y cinético, se analiza la influencia de los factores temperatura, velocidad de agitación y concentración del reactivo sobre la precipitación de los sulfuros metálicos, los factores de mayor influencia fueron la temperatura y la concentración de agente precipitante, en los niveles máximos.

En el año 2004 (Mastrapa, González y Sosa) utilizan una instalación experimental de laboratorio, formada por un reactor hermético con un agitador de hélice acoplado,

bajo las condiciones de trabajo siguientes: concentraciones de hidrogenosulfuro de sodio 40 y 60 g/L, temperatura 313 - 333 K y frecuencia de agitación de 145 - 535 rpm, para los tiempos de 5 a 15 minutos (primera etapa) y de 5 a 25 minutos en la segunda etapa. Se realizó el estudio termodinámico y cinético del proceso, se determinó que los factores de mayor influencia fueron la temperatura y la concentración de agente precipitante, lográndose los mejores resultados cuando las variables estudiadas alcanzan los máximos valores. Los resultados en cuanto a las recuperaciones de las especies metálicas con el agente precipitante hidrogenosulfuro de sodio superan a los alcanzados con el sulfuro de sodio.

Los trabajos desarrollados entre los años 1997 al 2004, permiten establecer los rangos óptimos de pH y tiempos de precipitación de los diferentes compuestos, se comprueban las concentraciones adecuadas y las potencialidades de cada agente para la precipitación selectiva bajo las condiciones estudiadas.

Otro aspecto a tener en cuenta es la posibilidad de separar las diferentes sales dobles como refiere la literatura (Ullman's 2002, Zelikman. A. N 1975).

Los estudios desarrollados en el periodo entre el 1997 al 2004, se toman en cuenta para establecer las condiciones experimentales y definir el tratamiento a aplicar en la presente investigación.

A continuación se exponen los aspectos teóricos que fundamentan los estudios realizados.

I.2. ASPECTOS TEÓRICOS GENERALES SOBRE LA PRECIPITACIÓN DE SULFUROS METÁLICOS

La teoría de los procesos metalúrgicos permite caracterizar las transformaciones físico-químicas que tienen lugar en los procesos de precipitación de sulfuros metálicos y analizar la influencia de los distintos factores en el desarrollo de estos.

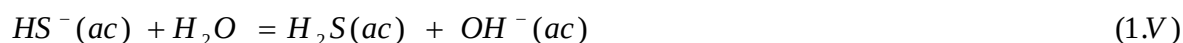
I.2.1 Propiedades de los diferentes agentes precipitantes en estudio

En el proceso de precipitación de sulfuros metálicos difícilmente solubles, según la literatura (Buriel F, Lucena, F, 1972, Zelikman, G, y otros, 1982) se emplean diferentes reactivos como son: H_2S , Na_2S , $NaHS$, NH_4HS , NH_4OH . A continuación se

exponen algunas propiedades que fundamentan la utilización de estos como agentes precipitantes.

El Sulfuro de hidrógeno es un gas poco soluble en agua, una disolución saturada de H_2S a temperatura de 25 °C y presión atmosférica alcanza solamente una concentración de 0,1 mol /L, o sea, se encuentra poco disociado por su carácter de electrolito débil (Zelikman, 1982; Castellanos, 1974). El equilibrio de disociación del mismo se caracteriza por dos constantes de ionización como se muestra mas adelante, la concentración del anión sulfuro se acerca al valor de la segunda constante de disociación para valores de pH entre 2 y 5 unidades, la que se incrementa con la alcalinidad.

Sulfuros alcalinos: Estos producen una mayor concentración de anión sulfuro que el sulfuro de hidrógeno por ser electrolitos fuertes. Al hidrolizarse tienen reacción alcalina, en mayor grado el sulfuro de sodio. En medio ácido las disoluciones forman ácido sulfhídrico. El proceso de hidrólisis consta de dos etapas:



Los valores de las constantes de hidrólisis (Nordmann J, 1969, Quesada, O. 2004) que caracterizan cada etapa son:

$$K_{h1} = \frac{c(HS^-) c(OH^-)}{c(S^{2-})} ; \quad K_{h1} = 7,7 \cdot 10^{-2} \quad (1.1)$$

$$K_{h2} = \frac{c(H_2S) c(OH^-)}{c(HS^-)} ; \quad K_{h2} = 1,0 \cdot 10^{-7} \quad (1.2)$$

Donde:

K_{h1} y K_{h2} - Constantes de hidrólisis primaria y secundaria respectivamente.

De los valores de las constantes se evidencia que la reacción representada por la ecuación (1.1) ocurre en mayor extensión que la (1.2), por lo que suele descartarse la ocurrencia de reacciones de hidrólisis secundarias y por otra parte se afirma que

la hidrólisis de los sulfuros es prácticamente completa (Nordmann J, 1969, Quesada, O, 2004).

Los **sulfuros ácidos ó hidrogenosulfuros** contienen el anión hidrogenosulfuro, originan las mismas reacciones que los sulfuros, en medio ácido forman ácido sulfhídrico.

El **anión sulfuro (S^{2-})** procedente de la disociación de estos reactivos actúa como agente precipitante y como reductor ó como ambas cosas simultáneamente.

El anión sulfuro como precipitante, forma sulfuros metálicos diversamente coloreados y generalmente muy insolubles, en dependencia fundamentalmente de la acidez y el producto de solubilidad del compuesto, ya que existe correspondencia entre la acidez de la disolución y la concentración de sulfuro en la misma, como se analiza en el siguiente epígrafe, (Buriel F., Lucena, F, 1972, Zelikman, G. y otros, 1982), además existe dependencia entre el valor del pH de separación del sulfuro y la concentración de la especie metálica en la disolución, dicha problemática se analiza a continuación.

1.2.2. Precipitación de sulfuros metálicos

En la precipitación de sulfuros metálicos como sustancias poco solubles, se establece un equilibrio de disociación – precipitación entre el sólido precipitado y sus iones en disolución, según la ecuación (1.VI):



La característica termodinámica principal de estos equilibrios es la constante del producto de solubilidad (Kps) que representa el producto de la actividad de sus iones para la disolución exactamente saturada; para la ecuación (1.VI), la Kps queda expresada en función de las actividades y las concentraciones como sigue:

$$Kps_{M_m S_n} = a^m(M^{n+}) \cdot a^n(S^{2-}) = c^m(M^{n+}) \cdot \gamma^m(M^{n+}) \cdot c^n(S^{2-}) \cdot \gamma^n(S^{2-}) \quad (1.3)$$

Donde:

$Kps_{M_m S_n}$: Constante del producto de solubilidad del sulfuro metálico.

$a^m(M^{n+})$, $a^n(S^{2-})$: Actividades de los iones M^{n+} y S^{2-} .

$c^m(M^{n+})$, $c^n(S^{2-})$: Concentraciones molares de los iones M^{n+} y S^{2-} .

$\gamma^m(M^{n+})$ y $\gamma^n(S^{2-})$: Coeficientes de actividad de los iones M^{n+} y S^{2-} .

Para el caso de las disoluciones diluidas, se cumple que $\gamma^m(M^{n+})$ y $\gamma^n(S^{2-})$ son iguales a la unidad, por lo que la relación (1.3) se transforma en:

$$Kps = c^m(M^{n+})c^n(S^{2-}) \quad (1.4)$$

Según la literatura (Zelikman, G, y otros, 1982; Burriel y L, 1972; Alexeyev V. N. 1971 entre otros), en el proceso de precipitación de una sustancia, la disolución se satura y cuantitativamente se cumple:

$$Kps \leq c^m(M^{n+})c^n(S^{2-}) \quad (1.5)$$

Como se conoce el valor de la Kps es constante para cada sustancia poco soluble y depende directamente de la temperatura, además en el análisis de la solubilidad influyen varios factores como el pH, la fuerza iónica, la hidrólisis de aniones de ácidos débiles etc. (Rodríguez, 1995).

I. 3. Valores teóricos de pH de precipitación de sulfuros e hidróxidos metálicos

Para el caso de los sulfuros de especies metálicas como: cobalto, cinc, cobre, hierro y níquel (Zelikman, G, y otros, 1982; Dobrojtov, N G; Rodríguez, J, 1980), se cumplen los planteamientos anteriores y se comportan del modo siguiente:

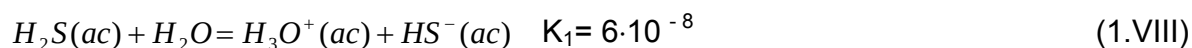
1. Equilibrio de disociación del sulfuro, viene representado por la siguiente ecuación de reacción:



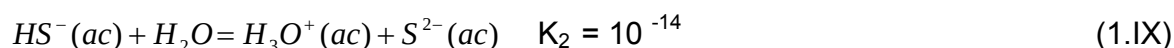
Dicho equilibrio quedará caracterizado por:

$$Kps = c^m(M^{n+})c^n(S^{2-}) \quad (1.6)$$

2. Equilibrio de ionización del sulfuro de hidrógeno, en las disoluciones acuosas se comporta como un ácido diprótico:



A su vez el ión hidrógeno sulfuro se disocia en:



Ambos equilibrios quedan caracterizados por las expresiones siguientes:

$$K_1 = \frac{c(H_3O^+) c(HS^-)}{c(H_2S)} \quad (1.7)$$

$$K_2 = \frac{c(S^{2-}) c(H_3O^+)}{c(HS^-)} \quad (1.8)$$

La concentración total de azufre en la disolución es:

$$c(S) = c(S^{2-}) + c(HS^-) + c(H_2S) \quad (1.9)$$

Si el pH de la disolución es menor que cinco unidades, en la disolución están presentes principalmente moléculas de sulfuro de hidrógeno, por eso en las disoluciones ácidas se puede aceptar:

$$c(S) = c(H_2S)$$

Luego relacionando ambas expresiones de equilibrio (1.7) y (1.8), se obtiene la expresión general siguiente:

$$K_1 \cdot K_2 = \frac{c(S^{2-}) c^2(H_3O^+)}{c(S)} \quad (1.10)$$

$$c(S^{2-}) = \frac{K_{H_2S} c(S)}{c^2(H_3O^+)} \quad (1.11)$$

La expresión (1.11) muestra la dependencia entre la concentración de aniones sulfuros y el pH de las disoluciones, lo que posibilita la precipitación selectiva de los sulfuros de especies metálicas para distintas concentraciones de iones metálicos y en dependencia de la concentración de sulfuro de hidrógeno disuelto. En la literatura (Zelikman, G, y otros, 1982) se afirma que las disoluciones saturadas con sulfuro de hidrógeno, a temperatura 25 °C y presión atmosférica tienen una concentración de 0,1 mol/L y el pH de comienzo de separación del metal se desplaza hacia la zona ácida, al aumentar la concentración de iones del mismo. Por otro lado los valores de las primeras constantes de hidrólisis de los iones de las especies metálicas pesadas oscilan entre 10^{-8} y 10^{-10} y las segundas aun menores por lo que en medio ácido, la hidrólisis del catión se puede menospreciar y tomar la concentración total como $c(Me) \approx c(Me^{2+})$ ((Zelikman, G, y otros, 1982. pag 355).

Combinando las expresiones (1.6), (1.9) y (1.11) se determina la dependencia que existe entre el pH de la disolución y la concentración de las especies metálicas en las mismas, a través de la expresión (1.12).

$$pH_{(MeS)} = \frac{1}{2} (\log Kps_{(MeS)} - \log K_{H_2S} - \log c(Me) - \log c(S)) \quad (1.12)$$

Donde:

$Kps_{(MeS)}$ - Constante del producto de solubilidad para los sulfuros de las especies metálicas.

$K_{(H_2S)}$ - Constante de equilibrio del H_2S acuoso.

En el caso de los hidróxidos metálicos poco solubles se separan a determinados valores de pH (Zelikman, G, y otros, 1982), en dependencia de la solubilidad de los mismos, la actividad y carga del ion del metal en la disolución. El pH de precipitación se calcula por la expresión (1.13)

$$pH_{(Me(OH)_n)} = \frac{1}{n} (\log Kps_{(Me(OH)_n)} - \log K_{H_2O} - \frac{1}{n} \log c(Me^{2+})) \quad (1.13)$$

A continuación se describen los aspectos que fundamentan el estudio cinético del proceso de precipitación de sulfuros.

1.4 Aspectos sobre modelación cinética

La precipitación de sulfuros se considera un proceso heterogéneo, ya que consiste en una separación líquido sólido, con la presencia de más de una fase.

La investigación de la cinética que rige el proceso de precipitación de sulfuros (Levenspiel, 1986), tiene como objetivo establecer la dependencia que existe entre la velocidad del mismo y los principales parámetros que influyen sobre éste, como son la temperatura, velocidad de agitación y concentración del agente precipitante empleado, además determinar las ecuaciones y modelos representativos del comportamiento de las especies investigadas.

La metodología de investigación propuesta por los autores Dobrojtov, N G; Rodríguez, G, J y Palacios, R,A, 2002, ofrece las herramientas necesarias a partir del método gráfico, para determinar los exponentes empíricos que caracterizan de

forma particular la influencia de diferentes factores, como la temperatura, velocidad de agitación y concentración de agente precipitante, sobre la velocidad del proceso, además permite determinar los modelos y ecuaciones representativos del comportamiento de cada una de las especies investigadas.

I.5 Fundamentación de los procesos de cristalización de sales dobles

En la Hidrometalurgia de especies metálicas no ferrosas y raras (Zelikman, A, 1982) la cristalización se utiliza para separar de la disolución especies metálicas en forma de sales puras y para obtener productos secundarios de la producción entre otros fines. Se distinguen la cristalización isotérmica y la isohídrica. La primera se realiza a temperatura constante; concentrando por evaporación la disolución, se logra la sobresaturación de la misma; la segunda se realiza por enfriamiento de la disolución. La termodinámica de la cristalización de una disolución acuosa, es decir la condición de equilibrio cristales - disolución, se describe por los diagramas de solubilidad, cuando uno de los componentes es el agua y pueden ser contruidos a partir de las curvas de potenciales termodinámicos.

En el proceso de cristalización de disoluciones, en la mayoría de los casos la presión ejerce una influencia insignificante en el equilibrio entre las fases líquida y sólida, por eso la regla de las fases para la cristalización tiene el aspecto:

$F' = c + 1 - p$; Donde: p: número de fases; F': número de grados de libertad del sistema dado (excluyendo la presión); c: número de componentes.

En el caso de las sales dobles objeto de estudio en el presente trabajo, se consideran un sistema de tres componentes, del tipo, sales anhidras dobles que se disuelven en el agua sin descomposición, es decir pueden ser disueltas y mediante concentración por evaporación se pueden obtener nuevamente las sales iniciales.

Purificación de los precipitados cristalinos

Los sólidos orgánicos e inorgánicos obtenidos por medio de reacciones químicas contienen cierta cantidad de impurezas que se eliminan generalmente por cristalización en un solvente apropiado.

La disolución de las sales en un solvente puro y la cristalización repetida, llamada en la práctica recrystalización, conducen a una reducción esencial del contenido de impurezas y para realizar la depuración profunda se realizan varias recrystalizaciones simples consecutivas, con retorno de la disolución madre a las etapas anteriores, con el objetivo de incrementar el rendimiento del proceso.

Como resultado de la recrystalización varía la composición granulométrica de los precipitados, estos se hacen más gruesos y homogéneos, puesto que las pequeñas partículas se disuelven, mientras que las grandes crecen. En presencia de impurezas a cuenta de la recrystalización, ocurre la homogenización de la distribución de las impurezas por todo el volumen de los cristales en correspondencia con el valor del coeficiente de distribución de la impureza dada.

Purificación de los precipitados amorfos

Aunque se proceda a la obtención de los compuestos según las técnicas más cuidadosas, los precipitados se hayan, por lo general, contaminados con iones extraños. Esta contaminación es particularmente importante en el caso de los precipitados gelatinosos, tales como los óxidos hidratados de hierro, aluminio y cromo, los cuales presentan las propiedades de adsorber y retener fuertemente tanto aniones como cationes de la disolución en que se forman, por lo cual después de la filtración se procede a una redisolución y reprecipitación (Zelikman 1975; Alexeiev 1971; Semishin 1967).

I.6 Conclusiones del Capítulo I

- La precipitación selectiva mediante diferentes agentes químicos, constituye uno de los métodos aplicables para el tratamiento del licor residual.
- Las investigaciones realizadas por otros autores no ofrecen una solución integral a la situación problemática planteada, al lograr una recuperación parcial de las especies químicas y no se alcanza la neutralización del licor residual.

CAPITULO II

CAPITULO II. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

II.1. Introducción

Los materiales y métodos empleados en la investigación, se describen a continuación, así como el diseño experimental aplicado en las etapas del tratamiento, además la metodología y procedimientos experimentales desarrollados.

Se establecen los parámetros que caracterizan la precipitación de sulfuros e hidróxidos metálicos y se describen las metodologías para el estudio termodinámico, estadístico y cinético de dichos procesos.

En este capítulo se plantea como **Objetivo**:

- Seleccionar los métodos, procedimientos y condiciones experimentales para la recuperación selectiva de las especies químicas y la neutralización del licor residual.

II.2. Principales materiales de partida, reactivos y equipos empleados

Materiales de partida

Para el desarrollo experimental se utiliza licor de desecho, proveniente de la planta de precipitación de sulfuros de la Empresa Cubano Canadiense “Comandante Pedro Sotto Alba - Moa Nickel SA.” (ECPSA).

Para establecer el método de toma de muestras, se analizó estadísticamente una data de valores mensuales y anuales comprendida entre los años 1996 - 2005.

En cuanto a los valores de pH registrados, los resultados se reflejan en la tabla 2A del anexo 2. Como puede observarse los valores de pH fluctúan muy poco manteniéndose una media anual alrededor de 1,2360 unidades.

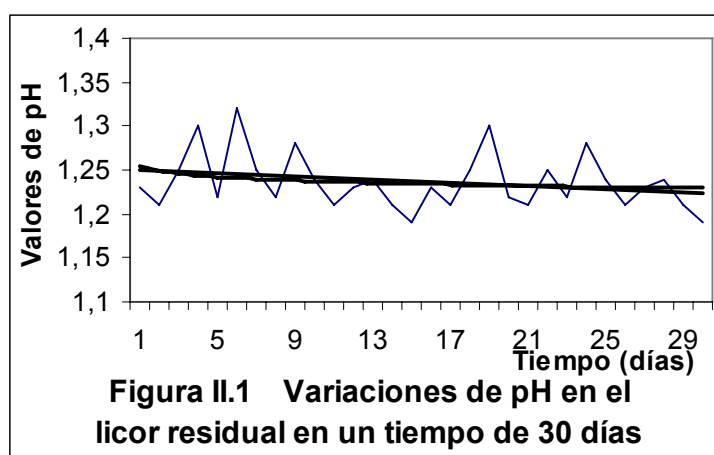
En la tabla 2B del anexo 2, se muestran las composiciones químicas medias anuales para el licor residual, en el periodo 1996 - 2005. El análisis estadístico arroja que existen pequeñas fluctuaciones en los valores de concentraciones de las especies y compuestos tanto en los valores mensuales como anuales.

Tomando como base los resultados anteriores, la toma de muestra se efectúa del modo siguiente:

Se realiza un estudio durante 30 días de trabajo normal. Los días lluviosos, de paro u otras eventualidades se desechan. Las muestras se toman cada ocho horas, se vierten en un recipiente y se prepara un compósito.

Los resultados en cuanto a las variaciones de pH y media mensual se reflejan en la tabla 2,1 y en la figura II.1

Tabla 2.1 Resultados de la toma de muestras del licor residual durante 30 días					
Tiempo(Días)	pH	Tiempo(Días)	pH	Tiempo(Días)	pH
1	1,23	11	1,21	21	1,21
2	1,21	12	1,23	22	1,25
3	1,25	13	1,24	23	1,22
4	1,3	14	1,21	24	1,28
5	1,22	15	1,19	25	1,24
6	1,32	16	1,23	26	1,21
7	1,25	17	1,21	27	1,23
8	1,22	18	1,25	28	1,24
9	1,28	19	1,3	29	1,21
10	1,24	20	1,22	30	1,19
Análisis Estadístico de la toma de muestras					
Rango	0,13	D.estándar	0,03276	Media	1,2365517
Mínimo	1,19	Varianza	0,00107	Error típico	0,0060838
Máximo	1,32			N.c. (95,0%)	0,012462



La composición química media mensual y el análisis estadístico de los resultados de la toma de muestra aparecen reflejados en la tabla 2.2.

TABLA 2.2 COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL LICOR RESIDUAL, g/L											
	H ₂ SO ₄	H ₂ S	Ni	Co	Fe	Mn	Zn	Mg	Cr	Al	Cu
Valor	6,600	0,078	0,028	0,0056	1,530	1,603	0,019	1,270	0,680	4,910	0,003
ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS											
Media	6,661	0,078	0,028	0,0056	1,53	1,603	0,019	1,270	0,675	4,914	0,003
Error	0,081	0,0005	0,0002	0,0001	0,013	0,024	0,0003	0,009	0,004	0,012	6E-05
Mediana	6,703	0,0773	0,0291	0,0058	1,505	1,630	0,0186	1,272	0,681	4,911	0,003
Desviación	0,258	0,0018	0,0008	0,0003	0,043	0,076	0,0010	0,029	0,014	0,041	0,001
Varianza	0,066	3E-06	7E-07	1E-07	0,001	0,005	1 E-06	0,001	0,001	0,001	4E-08
Mínimo	6,1095	0,0742	0,0269	0,005	1,490	1,417	0,0171	1,218	0,650	4,86	0,003
Máximo	7,024	0,08	0,0293	0,006	1,61	1,679	0,0199	1,307	0,690	4,97	0,003
C. (95,0%)	0,184	0,0013	0,0006	0,0002	0,030	0,054	0,0007	0,021	0,010	0,029	0,001

Al comparar los valores de pH y concentraciones medias para los elementos y compuestos contenidos en el licor durante los 30 días de toma de muestras y las datas tomadas durante el período 1996 - 2005, se observa que existe plena correspondencia, lo que asevera la representatividad de la muestra utilizada en la presente investigación.

Equipos. Reactivos. Disoluciones utilizadas.

pH- Metro. Digital. HI 90 23 C.

Reactor MLW- TLA 30.

Bomba de vacío. Telstar.

Horno de Mufla. P – SELECTA.

Balanza Analítica. BP 221 S.

Espectrofotómetro de Absorción Atómica UNICAM SOLAA R 929.

Espectrofotómetro por Plasma Inductivamente Acoplado (ICP)

Difractómetro de Rayos X, PHILLIPS PW 1840.

Equipamiento común de laboratorio.

Reactivos.

Licor de desecho.

Hidrogenosulfuro de sodio (NaHS) P. A.

Hidrogenosulfuro de amonio industrial (NH₄ HS) (EECHG).

Carbonato de calcio (CaCO₃) P.A. EINECS 2319841.

Ácido sulfúrico (H₂SO₄), Fluka, Pureza 98 %, d = 1,83 Kg /cm³ (puro para análisis).

Sulfato de amonio ((NH₄)₂SO₄) P.A. EINECS 2319841.

Hidróxido de amonio (NH₄OH), (25 % en NH₃) P.A. EINECS 2152115

II. 3. Parte experimental

Para el desarrollo del trabajo experimental se utilizó el licor de desecho descrito en el epígrafe II. 2, cuya composición química se refleja en la tabla 2.2. En esta parte del trabajo se analiza una variante de tratamiento aplicada al licor de desecho; para establecer las condiciones de trabajo se tienen en cuenta varias investigaciones precedentes realizadas por la autora y colectivo, así como otros autores, los que se refieren en el capítulo I, epígrafe I.1.

De acuerdo a los resultados del análisis bibliográfico se escogen como agentes precipitantes el hidrogenosulfuro de sodio e hidrogenosulfuro de amonio atendiendo a sus características positivas como agentes precipitantes y precios favorables en el mercado.

II.3.1. Condiciones de trabajo

II.3.1.1 Metodología de cálculo de los valores teóricos de pH de precipitación de los sulfuros e hidróxidos metálicos

A partir de las expresiones 1.12 y 1.13, que se describen en el epígrafe I.3 del capítulo I, se calculan los valores teóricos de pH de precipitación de las especies metálicas en los sulfuros e hidróxidos metálicos (Zelikman, G, y otros, 1982), a partir de los cuales se establecen las condiciones experimentales que permiten la precipitación selectiva de los mismos durante el tratamiento del licor residual, regulando el valor de pH y la cantidad de agentes precipitantes NaHS é NH₄HS añadidos, la metodología de cálculo es la siguiente:

1. Se toman como datos iniciales las concentraciones de las especies metálicas contenidas en el licor de desecho, que aparecen en la tabla 2.1.
2. Se toman de la literatura (Zelikman, G, y otros, 1982), los valores para las constantes del producto de solubilidad de los sulfuros e hidróxidos y el valor del producto iónico del agua.
3. Se aplican las expresiones (1.12) y (1.13) para el cálculo de los valores de pH de precipitación de los sulfuros é hidróxidos metálicos a la temperatura de 298 K.

II.3.1.2 Cálculos termodinámicos del proceso de precipitación de los sulfuros metálicos

Los valores de variación de energía libre para las reacciones de precipitación de sulfuros metálicos se calculan mediante la ecuación de Gibbs - Helmholtz, por la metodología establecida (Perry y Chilton, 1985; Zelikman, 1982; Eilor, 1975; Glasstone, 1987; Sundahl, 1992), Rodríguez, J, 2002).

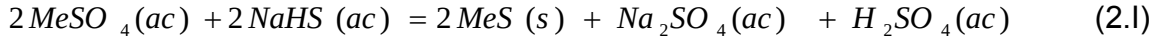
Metodología de cálculo de la concentración de las especies metálicas en equilibrio

Durante el proceso de precipitación con los diferentes agentes precipitantes es posible calcular las concentraciones de las especies metálicas en equilibrio partiendo de la ecuación: $\Delta G = -2.3 \cdot R \cdot T \log (Ke)$ (2.1)

Despejando la constante de equilibrio en (2.1), se obtiene:

$$Ke = 10^{\frac{\Delta G}{2.3RT}} \quad (2.2)$$

Por ejemplo para la ecuación 1.II, que se muestra a continuación tenemos:



La constante de equilibrio en función de las actividades se expresa:

$$Ke = \frac{a(H_2SO_4) a(Na_2SO_4) a^2(MeS)}{a^2(MeSO_4) a^2(NaHS)} \quad (2.3)$$

Para el caso de las disoluciones diluidas, se cumple que $\gamma(H_2SO_4)$, $\gamma(Na_2SO_4)$, $\gamma(MeS)$, $\gamma(MeSO_4)$ y $\gamma(NaHS)$, presentan valores igual a la unidad, por lo que la expresión (2.3) se transforma en:

$$Ke = \frac{c(H_2SO_4) c(Na_2SO_4)}{c^2(MeSO_4) c^2(NaHS)} \quad (2.4)$$

Cálculos realizados en el centro de investigaciones del níquel, (Lobaina, 1992) aseguran que la concentración de sulfato de sodio en la disolución se puede considerar igual a la unidad, por tanto la ecuación (2.4) queda de la siguiente manera:

$$Ke = \frac{c(H_2SO_4)}{c^2(MeSO_4) c^2(NaHS)} \quad (2.5)$$

Como el ácido sulfúrico es un electrolito fuerte y soluble con un comportamiento diprótico, los sulfatos metálicos son electrolitos fuertes y solubles, combinando las ecuaciones que caracterizan los equilibrios de disociación con la ecuación del cálculo de pH y sustituyendo en (2.5), es posible llegar a la siguiente expresión:

$$10^{\frac{\Delta G}{2.3RT}} = \frac{10^{-pH}}{c^2(MeSO_4) c^2(NaHS)} \quad (2.6)$$

Despejando la concentración del sulfato del metal y aplicando la raíz cuadrada se obtiene la expresión (2.7), que permite calcular la concentración del metal en equilibrio, a partir de la cual comienza la precipitación de los sulfuros metálicos, en dependencia de la concentración del reactivo precipitante, el pH teórico de precipitación y la temperatura.

$$c(MeSO_4)_e = \frac{\sqrt{10^{\frac{\Delta G}{2.3RT} - pH}}}{c(NaHS)} \quad (2.7)$$

Teniendo en cuenta la expresión anterior puede estimarse la influencia de los principales factores termodinámicos sobre el proceso de precipitación de los sulfuros metálicos y comparar los valores de pH de precipitación teóricos y experimentales en la investigación. De modo similar la metodología explicada se aplica para calcular las concentraciones de las especies metálicas en equilibrio en los procesos de precipitación de los hidróxidos metálicos, realizando los ajustes necesarios a la expresión 2.7.

Previo a la investigación se realizan otra serie de cálculos para fijar las condiciones de trabajo respecto a las velocidades de agitación, volúmenes y concentraciones de agentes precipitantes necesarios para el trabajo experimental.

II.3.1.3a Cálculo de velocidad de agitación

Para analizar la influencia que ejerce la velocidad de agitación sobre el proceso de precipitación de los sulfuros, se consideran los valores máximo y mínimo de frecuencias, en la escala de mediciones, en revoluciones por minuto (r.p.m), que presenta el agitador mecánico acoplado al reactor, que aparece más adelante en la figura II.2.

El cálculo de los valores de velocidad de agitación se realiza por la metodología siguiente:

1. Se toman de la literatura (Perry. R y C. Chilton, 1985) los valores de viscosidad cinemática para el licor a las temperaturas de 343 y 363 K.
2. Se toman los valores de frecuencia de agitación igual a 535 y 145 r.p.m, según la escala del reactor.
3. Se calculan los valores de Reynolds (Re) según la expresión (2.8):

$$Re = \frac{\eta \cdot d^2}{\nu} \quad (2.8)$$

Donde: η : Número de revoluciones por minuto, (rpm);

d: Diámetro del impelente, 0,018 m.

ν : Viscosidad cinemática del licor, (m²/s).

II.3.1.3b Cálculo del volumen de agente precipitante

Este consiste en calcular estequiométricamente los volúmenes del agente precipitante hidrogenosulfuro de sodio V(NaHS), necesarios, a partir de los contenidos de las especies metálicas presentes en el licor de desecho (tabla 2.2), para lo cual se emplean disoluciones del agente precipitante con concentraciones 70 y 90 g/L, éstas últimas seleccionadas a partir de investigaciones anteriores (Milian, Sosa y Bassas, 2003; Mastrapa, González y Sosa, 2004; Lobaina O, 1994; Suárez, 1998) la tabla 2.3 muestra los valores calculados para las condiciones experimentales.

TABLA 2.3 Valores de Re calculados para los niveles de estudio.					
Niveles	c(NaHS) (g/L)	η (r.p.m)	$\nu \cdot 10^{-5}$ (m ² /S)	T (K)	Re
Máximo (+)	90	535	0,326	363	53171,79
			0,415	343	41768,67
Mínimo (-)	70	145	0,326	363	14411,04
			0,415	343	11320,48

II.3.2 Diseño de Experimentos.

En la tabla 2.4, se muestran los niveles de estudio y la matriz experimental descodificada que se aplica en el presente trabajo.

Con el objetivo de analizar la influencia de la temperatura (T), el régimen de agitación (η) y la concentración del agente precipitante hidrogenosulfuro de sodio (c(NaHS)), sobre el proceso de precipitación de sulfuros, se aplica un diseño de experimentos factorial completo a dos niveles, en el cual se fijan valores máximos y mínimos para las variables (Ullmann's 2002; Alpízar, 1990; Cochran, 1965), se calculan un total de ocho experimentos a realizar, con dos replicas. Como variables de salida se toman las extracciones ó recuperaciones alcanzadas para cada especie metálica, en los compuestos separados durante el estudio.

Tabla 2.4 Niveles de estudio y Matriz Experimental del diseño factorial.			
NIVELES DE ESTUDIO			
Niveles	T (K)	Agitación η (rpm)	c(NaHS) (g/L)
Mínimo (-)	343	145	70
Máximo (+)	363	535	90
MATRIZ EXPERIMENTAL DEL DISEÑO FACTORIAL			
Pruebas	T (K)	Agitación η (rpm)	c(NaHS) (g/L)
1	363	535	90
2	343	535	90
3	363	145	90
4	343	145	90
5	363	535	70
6	343	535	70
7	363	145	70
8	343	145	70

II.3.3 Descripción de la instalación experimental

Para el desarrollo de la parte experimental se utilizó la instalación de laboratorio que aparece en la figura II.2, formada por un reactor de laboratorio(4) totalmente hermético, de capacidad $1,5 \text{ dm}^3$, con escala de agitación en revoluciones por minuto (rpm), empleando para ello un agitador mecánico con un impelente de hélice, conectado a un termostato (5) para garantizar la temperatura deseada en el sistema y a una instalación de vacío para la toma de muestras, la cual está formada por un frasco trampa (3), otro para el lavado de los gases (2) y una bomba de vacío (1). La adición de reactivos se efectúa por la parte superior del reactor.

Las condiciones del equipamiento, se comprobaron por funcionarios del Instituto de Metrología y control de la calidad del municipio y la provincia.

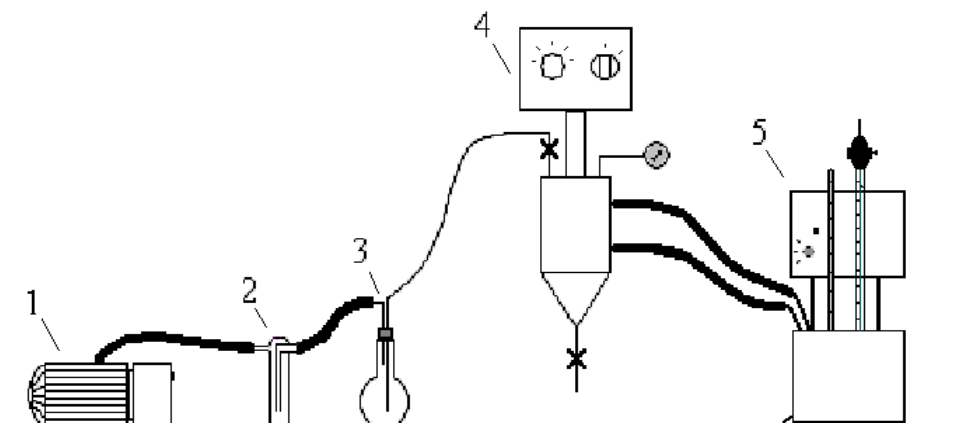


Figura II.2 Instalación experimental para el tratamiento del licor residual

Leyenda.

- | | |
|--------------------|--|
| 1. Bomba de vacío. | 2. Frasco para el lavado de los gases. |
| 3. Frasco trampa. | 4. Reactor. |
| 5. Termostato. | |

II.3.4. Procedimiento Experimental

El tratamiento experimental aplicado al licor residual, que constituye un aporte del trabajo se seleccionó a partir de las investigaciones anteriores, el mismo consta de cuatro etapas:

- Etap 1.** Precipitación de los sulfuros de cobre y zinc con el agente precipitante **hidrogenosulfuro de sodio**.
- Etap 2.** Precipitación de los sulfuros de níquel y cobalto con el agente precipitante **hidrogenosulfuro de sodio**.
- Etap 3.** Precipitación y purificación del hidróxido de aluminio por adición de **hidrogenosulfuro de amonio**. Obtención de la sal sulfato doble de aluminio y amonio dodecahidratado.
- Etap 4.** Precipitación del sulfuro de manganeso por adición de **hidrogenosulfuro de amonio**. Obtención de la sal sulfato doble de magnesio y amonio hexahidratado.

Los procedimientos desarrollados, en cada etapa se describen a continuación:

Etapas 1. Precipitación de los sulfuros de cobre y zinc

En el reactor se fijan las condiciones experimentales de temperatura y frecuencia de agitación para una prueba experimental, se añade el volumen de licor residual correspondiente y posteriormente el volumen de hidrogenosulfuro de sodio. Se extraen muestras, con la utilización de la instalación de vacío a los tiempos de 3, 5, 7, 9 y 10 minutos. Se filtran rápidamente hasta separar los sólidos, posteriormente se secan en la estufa con atmósfera inerte a una temperatura de 60 °C y se someten a análisis por DRX.

A las disoluciones filtrantes en cada caso se les mide el pH y se someten a análisis químicos por ICP y EAA.

Etapas 2. Precipitación de los sulfuros de níquel y cobalto

Se toma el volumen de disolución separado en la primera etapa, se comienza a añadir carbonato de calcio manteniendo la muestra en constante agitación, midiendo el pH hasta ajustar el mismo a 2,3 - 2,4 unidades. Se filtra, el sólido resultante se seca en la estufa con atmósfera inerte a una temperatura de 60 °C, se pesa y se someten a análisis por EAA.

La disolución filtrante se transfiere al reactor, se fijan los valores de temperatura y velocidad de agitación para cada prueba experimental en esta segunda etapa, una vez alcanzado los mismos, se añade el volumen de hidrogenosulfuro de sodio correspondiente. Se extraen muestras a los 3, 6 y 12 minutos, que contados desde del inicio de los experimentos, se corresponden con los tiempos 13, 16 y 22 minutos respectivamente, se extraen otras muestras intermedias entre estos tiempos, los sólidos se separan por filtración y se secan en la estufa a una temperatura de 60 °C, después de secarse completamente, se someten a análisis por DRX.

A partir del diseño de experimentos practicado en las etapas anteriores se obtienen disoluciones, para las ocho pruebas y sus replicas, con las que se continua el tratamiento, pero aplicando el mismo procedimiento en todos los casos, es decir sin variaciones en los parámetros.

Etapla 3. Precipitación y purificación del hidróxido de aluminio. Obtención de la sal sulfato doble de aluminio y amonio dodecahidratado

A la disolución resultante de la etapa 2, se añade el volumen correspondiente de hidrogenosulfuro de amonio hasta estabilizar el pH alrededor de 6,3 unidades, precipita un precipitado amarillo parduzco gelatinoso, el mismo se separa por diferencia de densidades. El licor pasa a la cuarta etapa del proceso. El precipitado gelatinoso se vierte en el reactor, se añade ácido sulfúrico concentrado, se calienta hasta disolución total y se filtra en caliente para separar los sulfuros de níquel y cobalto remanentes e incorporarlos a la etapa anterior. Se repite el proceso con la disolución resultante hasta obtener nuevamente el precipitado amarillento y la disolución resultante pasa a la cuarta etapa. Se toman muestras del precipitado y se someten a análisis químico por ICP y EAA.

Al precipitado amarillento se añade ácido sulfúrico concentrado hasta disolución y sulfato de amonio, se calienta hasta la temperatura de evaporación, se mantiene la misma durante un tiempo determinado hasta lograr la sobresaturación de la disolución, y la cristalización de la sal. Se filtra y se separa la sal blanca cristalina. Las aguas madres se incorporan a la etapa anterior. La sal se redisuelve en la menor cantidad posible de agua. Se calienta la misma hasta la temperatura de ebullición. Se enfría con agitación constante en un baño de agua, hasta lograr de nuevo la cristalización de la sal blanca cristalina. El proceso de recristalización se repite tres veces, para separar la mayor cantidad posible de impurezas. La sal se filtra y se seca en la estufa a 40 °C, se pesa y se somete a análisis químico por ICP, EAA y DRX.

A los licores resultantes de la etapa 3, (licor de desecho I), se les mide el pH y se someten a análisis químico por ICP y por EAA.

Etapa 4. Precipitación del sulfuro de manganeso y obtención de la sal sulfato doble de magnesio y amonio hexahidratado

Las disoluciones resultantes de la segunda y tercera etapa se tratan con hidrogenosulfuro de amonio hasta ajustar el pH entre 7,4 y 7,6 unidades; se obtiene un precipitado gris claro. El sólido se separa por filtración, se seca en la estufa, se pesa y se someten a análisis químico por ICP, EAA y análisis físico por DRX.

A la disolución resultante, se añade sulfato de amonio, se concentra por evaporación hasta sobresaturación y luego cristalización de una sal blanca cristalina. Se filtra. Las aguas madres se incorporan a la etapa anterior. Se redisuelve en agua destilada, se calienta hasta la temperatura de ebullición, luego se enfría con agitación constante en un baño de agua, hasta lograr de nuevo la cristalización de la sal blanca cristalina, el proceso de recristalización se repite tres veces, para separar la mayor cantidad posible de impurezas. Se filtra y la sal separada se seca en la estufa a 40 °C, se pesa y se someten a análisis químico por ICP, EAA y DRX.

En la figura II.3, se muestra en forma de diagrama, las cuatro etapas y procedimientos aplicados al licor de desecho que se describen en el epígrafe II.3.4.

Al licor de desecho II, que se separa en esta etapa 4, se le mide el pH, se realiza análisis químico por ICP y EAA.

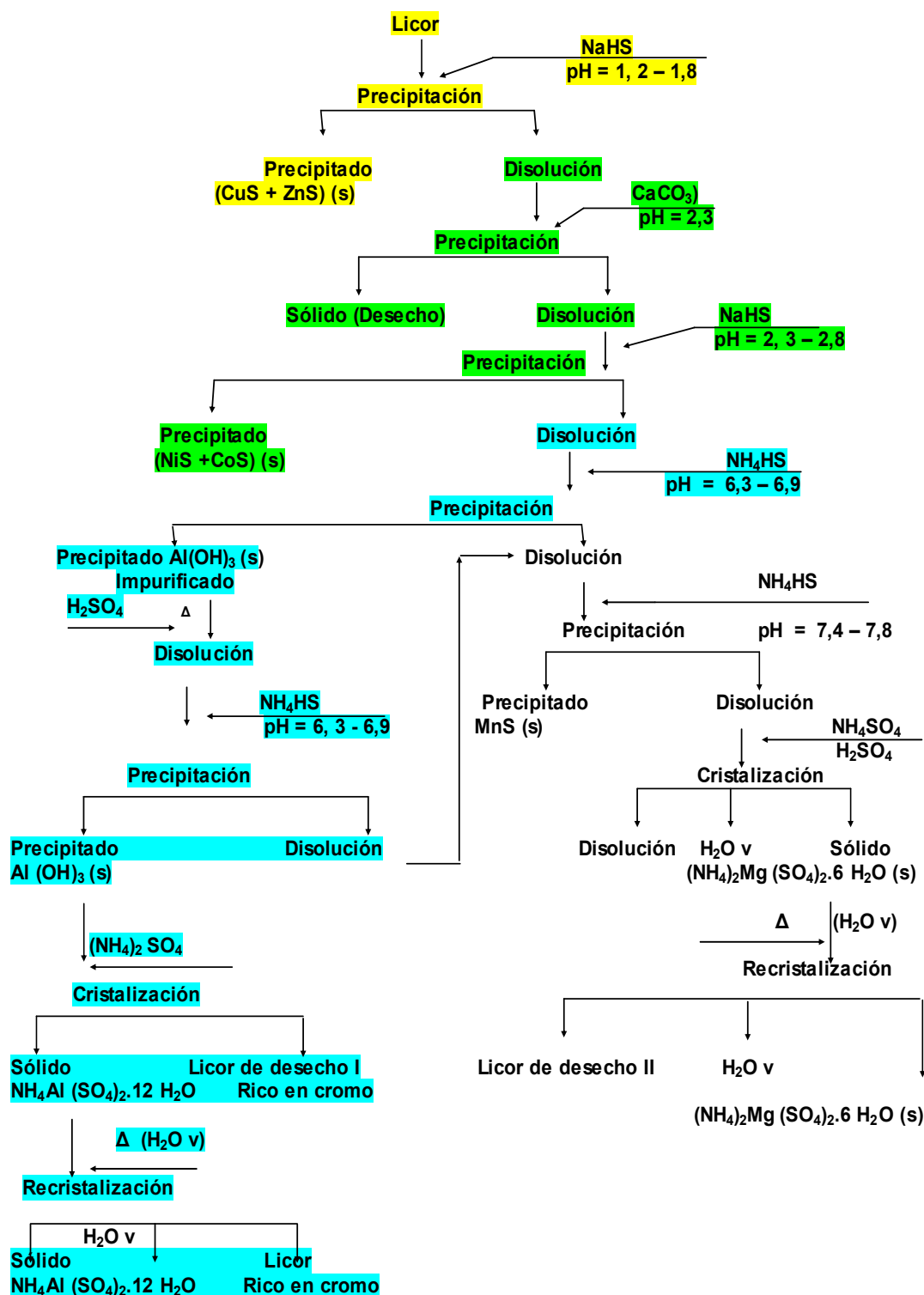


Figura II.3 Tratamiento al licor residual con hidrogenosulfuro de sodio é hidrogenosulfuro de amonio.

Leyenda

Etapa 1; Etapa 2; Etapa 3; Etapa 4.

II.3.5 Metodología de análisis estadístico - matemático de los resultados

Para demostrar la veracidad de los resultados alcanzados en la parte experimental y comprobar el comportamiento de los diferentes factores, se realiza un estudio estadístico - matemático, utilizando como herramienta los software STATGRAPHICS plus 3.1 y Microsoft Excel, y además de esta manera se analizan las principales variables a tener en cuenta durante el estudio cinético en el epígrafe III.4.

Para determinar los modelos se ejecutan los siguientes pasos: en primer término se realiza un cálculo del control de homogeneidad de los valores.

a) Por cada una de las filas se toman los valores dudosos, por apreciación del investigador.

b) Se determina el valor promedio (sin tener en cuenta el error) por la expresión (2.9)

$$\bar{y}_1 = \frac{y_a + y_b + \dots y_n}{n-1} \quad n: \# \text{ de repeticiones} \quad (2.9)$$

c) Se determina la desviación media cuadrática (sin incluir el dudoso), por la expresión (2.10).

$$Dc = \sqrt{\frac{\left(\bar{y}_1 - y_a\right)^2 + \left(\bar{y}_1 - y_b\right)^2 + \dots \left(\bar{y}_1 - y_n\right)^2}{n-1}} \quad (2.10)$$

Donde:

Dc: Desviación media cuadrática (sin incluir el dudoso).

$\bar{y}_i$: Valor medio de los porcentos de extracción, en las réplicas experimentales.

y_a, y_b, y_c : Se corresponden con $y_1, y_2, y_3, \dots, y_8$: Valores de los porcentos de extracción, en las replicas experimentales.

n: Número de repeticiones.

(y^*) : valores dudosos por cada una de las filas, por apreciación del investigador.

d) Se calcula el valor del criterio t student por la expresión (2.11).

$$t_{calc} = \frac{y^* - \bar{y}_1}{Dc} \quad (2.11)$$

e) Se determina el valor t_{tab} - grados de libertad $f = n - 1$, nivel de significación $\alpha = 0,05$.

f) Se comparan los criterios $t_{\text{calc}} - t_{\text{tab}}$, con la consideración siguiente;

Si $t_{\text{calc}} < t_{\text{tab}}$, la apreciación es errónea y el valor designado se toma en consideración para los cálculos posteriores.

Si $t_{\text{calc}} > t_{\text{tab}}$, la apreciación es cierta y el valor designado no se toma en consideración para los cálculos posteriores.

El valor promedio de cada una de las filas estará en función del análisis anterior. Si durante las pruebas realizadas no existen errores, se pasa directamente al punto 2. Considerando que no existieron errores experimentales se procede a realizar un análisis de dispersión por filas y control de homogeneidad de las mismas, por medio de la expresión (2.12).

$$S_i^2 = \frac{1}{n-1} \left[\left(\bar{y}_i - y_1 \right)^2 + \left(\bar{y}_i - y_2 \right)^2 + \left(\bar{y}_i - y_3 \right)^2 \right] \quad (2.12)$$

g) Posteriormente se calcula el criterio de Cochran para cada fila $[G]$ según la expresión 2.13).

$$G_{\text{Cal}} = \frac{S_i^2}{\sum S_i^2} \quad (2.13)$$

Si $G_{\text{Cal}} < G_{\text{Tab}} (0,5157)$, en todos los casos se puede plantear que la dispersión de cada fila es homogénea, respecto a la población.

h) El siguiente paso consiste en el cálculo de la dispersión y el error de reproducibilidad, según (2.14) y (2.15)

$$S_y^2 = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N S_i^2 \quad (2.14)$$

$$\text{Error de reproducibilidad. } S_y = \sqrt{S_y^2} \quad (2.15)$$

i) A continuación se realiza la comparación necesaria, se calcula el valor del criterio de Student $[t]$, por la expresión (2.16), y se tiene en cuenta la consideración siguiente:

Si $t_{\text{calc}} > t_{\text{tab}}$, la diferencia entre los valores de la respuesta en diferentes puntos del plano está comprobada estadísticamente, mientras que si $t_{\text{calc}} < t_{\text{tab}}$, la

diferencia entre los valores de la respuesta en diferentes puntos del plano no está comprobada estadísticamente. Para $f_1 = 8$ $\alpha = 0,05$

Si $t_{Cal} > t_{Tab} (0,7388)$ los coeficientes de la ecuación de regresión son significativos.

$$t_{Cal} = \frac{S_y}{S_y^2} \quad (2.16)$$

El cálculo que corresponde realizar es referido a los valores para los coeficientes de la ecuación de regresión, a partir de la expresión (2.17).

$$b_i = \frac{\sum_{i=1}^N x_i \cdot y_i}{N} \quad (2.17)$$

j) Una vez determinados los coeficientes de la ecuación, es necesario establecer el control estadístico del significado de los coeficientes de la ecuación de regresión, a través del cálculo del error de reproducibilidad, por la expresión (2.18).

$$S_{(bj)} = \frac{S_y}{\sqrt{N \cdot n}} \quad (2.18)$$

Se calcula el criterio de Student [t]. Para b_i $t_{Cal(bi)} = \frac{b_i}{S_{(bj)}} \quad (2.19)$

Si $t_{Cal(bi)} > t_{Tab} (0,7388)$, en todos los casos, los coeficientes son significativos, para los términos simples, los valores de las interacciones tienen menor importancia pero se incluyen en los modelos.

k) Posteriormente se realiza el control de la adecuación de las ecuaciones de regresión y el cálculo para cada punto del plano.

$$\hat{y}_1 = b_0 \pm b_1 \pm b_2 \pm b_{12}$$

$$\hat{y}_2 = b_0 \pm b_1 \pm b_2 \pm b_{12} \quad \text{Se emplean los signos horizontales de la matriz.} \quad (2.20)$$

$$\hat{y}_3 = b_0 \pm b_1 \pm b_2 \pm b_{12}$$

l) En la última parte del estudio se determina la dispersión de adecuación $S(Adec)$, por la expresión (2.21), de cada una de las pruebas realizadas, con valores nulos, debido a que la diferencia entre el valor promedio de las respuestas y los valores promedios de adecuación son igual a cero.

$$S_{Adec}^2 = \frac{1}{N - (n-1)} \left[\left(\bar{y}_1 - \hat{y}_1 \right)^2 + \left(\bar{y}_2 - \hat{y}_2 \right)^2 + \left(\bar{y}_3 - \hat{y}_3 \right)^2 \right] \quad (2.21)$$

Si los valores para el criterio de Fisher calculado por la expresión (2.22), son menores que el Fisher tabulado (1,778), se corrobora que los modelos estimados son adecuados según los parámetros tomados.

$$F_{Cal} = \frac{S_{Adec}^2}{S_y^2} \quad (2.22)$$

m) El análisis de los resultados experimentales permite obtener los modelos estadísticos - matemáticos que representan la extracción de los especies metálicas en el tiempo con relación a las variables de entrada o independientes como el ejemplo que se muestran en (2.23).

$$\begin{aligned} \xi(Me)_{t_1} = & b_0 \pm b_1 T \pm b_2 Re \pm b_3 c(NaSH) \pm b_{12} T \cdot Re \pm b_{13} T \cdot c(NaSH) \\ & \pm b_{23} Re \cdot c(NaSH) \pm b_{123} T \cdot Re \cdot c(NaSH) \end{aligned} \quad (2.23)$$

n) El cálculo del índice de correlación (R), demuestra la exactitud y veracidad de los resultados experimentales, según la expresión (2.24).

$$R = \sqrt{1 - \frac{\sum \left(\bar{y}_1 - \hat{y}_i \right)^2}{\sum \left(\hat{y}_1 - y_G \right)^2}} \quad (2.24)$$

Los coeficientes de correlación pueden tomar los siguientes significados.

Si; R = 0, No hay correlación; R = 1, Correlación positiva; R = -1, Correlación negativa.

Si; -1 : R :1; Existe correlación con mayor o menor veracidad.

Los resultados estadísticos se utilizan como base para la modelación cinética del proceso de precipitación de sulfuros durante el tratamiento practicado al licor de desecho, cuya metodología se explica en el epígrafe II.3.6.

II.3.6 Metodología de la modelación cinética

La investigación de la cinética que rige un proceso dado (Levenspiel, 1986), tiene como objetivo establecer la dependencia que existe entre la velocidad del mismo y los principales parámetros que influyen sobre éste, además determinar las ecuaciones y modelos representativos para las especies metálicas en estudio.

La metodología de investigación propuesta por los autores Dobrojtov, N G; Rodríguez, G, J, 1988), es la siguiente:

1. Se realizan las pruebas experimentales de acuerdo al diseño de investigación, planteado para el análisis estadístico. Durante el estudio se aplica el muestreo sistemático según los intervalos de tiempo escogidos previamente.
2. Con los resultados de los análisis químicos, se realizan gráficos de extracción contra tiempo (ξ vs t), a partir de los valores de extracción calculados con anterioridad para cada especie metálica. Se obtienen las curvas representativas de los niveles máximos y mínimos prefijados, según el diseño, para cada parámetro en estudio, mientras el resto permanece constante. Se construyen tantos gráficos como sean necesarios de acuerdo a la matriz de experimentación.
3. Se determina la velocidad de reacción en cualquier instante de tiempo (t) por medio de la expresión (2.25):

$$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau} \right)_{ai} = \tan \beta \quad (2.25)$$

4. Para determinar la influencia de cada parámetro sobre la velocidad de los procesos de precipitación se parte de la ecuación general (2.26):

$$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau} \right)_{\alpha i} = k V c_{01}^a c_{02}^b \dots e^{-\frac{E}{RT}} \% \text{ sól}^m S^p P_{\text{gas}}^t Re^q \quad (2.26)$$

A partir de la ecuación (2.26) se obtiene (2.27) para el caso particular del proceso de precipitación de sulfuros, de acuerdo a los parámetros en estudio.

$$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau} \right)_{\alpha i} = k V c_{0i}^a e^{-\frac{E}{RT}} Re^q \quad (2.27)$$

Donde:

$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau} \right)_{\alpha i}$: Velocidad de la reacción química de precipitación.

k : Constante específica de velocidad ; V: Volumen de disolución; L
 C₀: Concentración inicial de reactivos;g/L R: 8,31 J /mol. K
 T: Temperatura; K % sól: Contenido de sólido; %
 S: Superficie de interacción;m² P: Presión del gas reactivo;Pa
 Re: Valor de Reynolds E: Energía de activación; J
 a, b, m, p, t, q: Coeficientes empíricos a calcular.

De manera particular para cada parámetro se utilizan las relaciones siguientes, con el objetivo de determinar la energía de activación y los coeficientes empíricos:

1. Influencia de la temperatura: $\left(\frac{d(\xi)}{d\tau} \right)_{T\alpha i} = k V e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2.28)$

2. Influencia de la concentración inicial de reactivos: $\left(\frac{d(\xi)}{d\tau} \right)_{T\alpha i} = k V C_0^a \quad (2.29)$

3. Influencia de la velocidad de agitación (Reynolds): $\left(\frac{d(\xi)}{d\tau} \right)_{T\alpha i} = k Re^p \quad (2.30)$

A continuación se aplica el método gráfico para determinar la energía de activación y la constante específica de velocidad y se determina la influencia de los parámetros en cuestión sobre el proceso de precipitación (se consideran los niveles de investigación prediseñados en el modelo estadístico).

Después de establecer los modelos cinéticos, la siguiente etapa es la determinación de las ecuaciones cinéticas que caracterizan el proceso de precipitación de sulfuros, para cada especie metálica.

4. Ecuaciones cinéticas que caracterizan el proceso de precipitación de sulfuros para cada especie metálicas.

Partiendo de la expresión general (2.31) establecida por Rodríguez G, 1988, para el proceso de precipitación de los sulfuros a partir de disoluciones de sulfatos:

$$\frac{dc(Me)}{dt} = -kV(c(Me)_t - c(Me)_e) \cdot c(NaHS)^a \cdot Re^q \cdot (e^{-\frac{E}{RT}}) \quad (2.31)$$

Integrando la expresión (2.31) desde $t = 0$ hasta t , queda:

$$\int_{c(Me)_0}^{c(Me)_t} \frac{dc(Me)}{(c(Me)_t - c(Me)_e)} = -k \cdot V \cdot c(NaHS)^a \cdot Re^q \cdot (e^{-\frac{E}{RT}}) \cdot \int_{t_0}^t dt \quad (2.32)$$

Si se considera $t_0 = 0$ y $c(Me)_0 = c(Me)_{máx}$.

Resolviendo la integral se obtiene la expresión (2.33):

$$\ln \frac{(c(Me)_t - c(Me)_e)}{(c(Me)_{máx} - c(Me)_e)} = -k \cdot V \cdot c(NaHS)^a \cdot Re^q \cdot (e^{-\frac{E}{RT}}) \cdot t \quad (2.33)$$

Aplicando la exponencial a la expresión (2.33), queda:

$$\frac{(c(Me)_t - c(Me)_e)}{(c(Me)_{máx} - c(Me)_e)} = \text{Exp} \left(-k \cdot V \cdot c(NaHS)^a \cdot Re^q \cdot (e^{-\frac{E}{RT}}) \cdot t \right) \quad (2.34)$$

Despejando se obtiene el modelo en función de la concentración de la especie metálica en el precipitado a través de la ecuación (2.35):

$$(c(Me)_t - c(Me)_e) = (c(Me)_{máx} - c(Me)_e) \cdot \text{Exp} \left(-k \cdot V \cdot c(NaHS)^a \cdot Re^q \cdot (e^{-\frac{E}{RT}}) \cdot t \right) + c(Me)_e \quad (2.35)$$

Considerando que:

$$K = \left(k \cdot V \cdot c(NaHS)^a \cdot Re^q \cdot (e^{-\frac{E}{RT}}) \right)$$

Aplicando la propiedad distributiva se obtiene:

$$(c(Me)_t - c(Me)_e) = (c(Me)_{máx} - c(Me)_e) \cdot e^{-Kt} + c(Me)_e \quad (2.36)$$

Si $c(Me)_e$ factor común, entonces se obtiene de manera general el modelo cinético de precipitación siguiente:

$$c(Me)t = c(Me)_{m\acute{a}x} \cdot e^{-K.t} - c(Me)e \left[e^{-K.t} - 1 \right] \quad (2.37)$$

Si se considera el modelo a partir de la disolución la expresión (2.38) es característica para el mismo y si se parte del producto sólido se obtiene (2.39)

$$\zeta(Me)t = \left(1 - \frac{c(Me)t}{c(Me)_{m\acute{a}x}}\right) 100 \quad (2.38) \quad ; \quad \zeta(Me)t = \left(\frac{c(Me)t}{c(Me)_{m\acute{a}x}}\right) 100 \quad (2.39)$$

Sustituyendo (2.38) en (2.37) se obtienen las ecuaciones cinéticas siguientes para cada especie metálica:

$$\zeta(Me)t = \left(1 - \frac{c(Me)_{m\acute{a}x} \cdot e^{-K.t} - c(Me)e \left[e^{-K.t} - 1 \right]}{c(Me)_{m\acute{a}x}}\right) 100 \quad (2.40)$$

II.4 TÉCNICAS DE ANÁLISIS.

Se aplican diferentes técnicas analíticas al licor inicial residual, a los licores intermedios y finales, así como a los sólidos y compuestos químicos separados durante el desarrollo experimental.

II.4.1. Espectrofotometría por Absorción Atómica. EAA

Para los análisis químicos empleando este método se utiliza un equipo de marca: AA SPECTROMETER UNICAM SOLAA R 927.

En la espectrofotometría atómica los átomos individuales de una especie interactúan con la radiación electromagnética, Las técnicas empleadas en este tipo de análisis requieren de un dispositivo que permita convertir los componentes de una muestra al estado gaseoso y atómico, basado en la propiedad que poseen los elementos químicos de excitar sus electrones de valencia hacia niveles energéticos superiores por acción de una energía determinada sobre los mismos, cuando estos se encuentran en las condiciones adecuadas. Cuando se realiza la atomización en la llama, la población de átomos en su estado fundamental debe ser lo suficientemente alta como para permitir la absorción de radiaciones que los lleve a nivel excitado y permita su detección en el orden de los miligramos por litro de concentración.

II.4.2 Análisis Químicos por Plasma Inductivamente Aplicado (ICP).

La técnica de ICP es un método novedoso que permite la detección de elementos químicos con gran cantidad de energía y la utilización de pequeños volúmenes de muestras, El plasma acoplado inductivamente produce temperaturas mucho mayores que las llamas o los hornos de grafito. En tales condiciones los átomos en los niveles excitados, se ionizan generando un plasma que se conduce a un analizador de masas con lo cual se pueden detectar concentraciones del elemento que se encuentran en el orden de los nanogramos por litro.

II.4.3. Análisis Fásicos por Difracción de Rayos X (DRX).

Para la caracterización por difracción por rayos X se emplea un Difractómetro de polvo, las mediciones se realizan en un entorno angular en 2Θ , de 5 a 70° con una velocidad de $0,05^\circ \text{s}^{-1}$ y un tiempo de conteo por puntos de 5 S.

Los análisis empleando estas técnicas se realizaron en los laboratorios del (CEINIQ), ECPSA, ECCHG é ISMM, Moa)

II.5. Conclusiones del Capítulo II.

- Se determinó el procedimiento para la precipitación selectiva de las especies químicas en forma de sulfuros y sales dobles.
- Se seleccionó el método de diseño factorial completo para la planificación matemática de los experimentos en la precipitación selectiva de las especies químicas.
- Se seleccionó la metodología para la investigación cinética, que posibilita determinar los modelos y ecuaciones que caracterizan los procesos de precipitación de sulfuros de cobre, zinc, níquel y cobalto.

CAPITULO III

CAPITULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

III.1. Introducción

En varios epígrafes se establecen las regularidades termodinámicas y cinéticas del proceso de precipitación de sulfuros, se efectúa el análisis de los principales resultados correspondientes al trabajo experimental.

En el epígrafe III.2 se analizan gráficamente las relaciones que se establecen entre los valores de pH de precipitación teóricos y experimentales con las concentraciones de las especies metálicas que permiten determinar los exponentes, coeficientes y ecuaciones que caracterizan los procesos de precipitación de los sulfuros metálicos.

En el epígrafe III.3 y III.4, se plantean los modelos estadísticos y cinéticos que describen las regularidades características del proceso de precipitación de sulfuros metálicos, en las dos primeras etapas del tratamiento experimental, así como la correspondencia que existe entre estos.

Los resultados obtenidos a partir de estos modelos avalan las condiciones experimentales predeterminadas por los cálculos teóricos.

Finalmente, se realiza una evaluación medio ambiental y económica del trabajo realizado.

Objetivo:

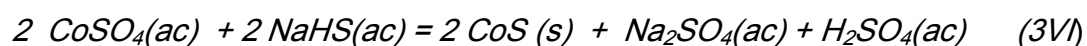
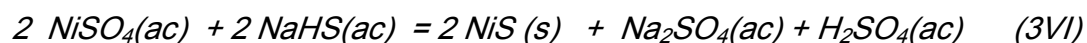
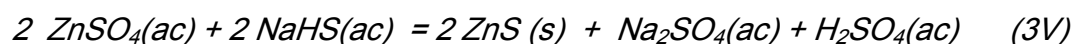
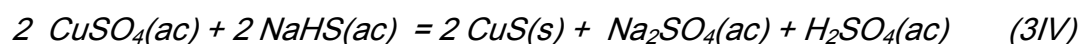
Analizar los resultados de la investigación científica, así como explicar los fundamentos científicos que dan solución al problema planteado a partir de la interpretación de las regularidades observadas.

III.2. Resultados del análisis termodinámico.

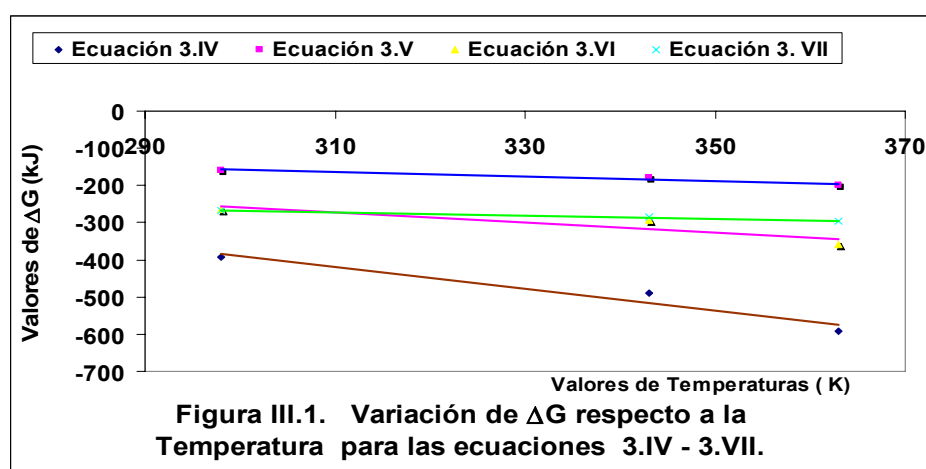
Las principales transformaciones físico - químicas que ocurren durante la precipitación del licor residual, **con el agente precipitante hidrogenosulfuro de sodio**, son:



Para las especies metálicas analizadas tienen lugar las siguientes reacciones:



Los valores de variación de energía libre calculados mediante la ecuación de Gibbs - Helmholtz, por la metodología establecida en el epígrafe 1.3.1, se muestran en la figura III.1, los mismos aseguran la posibilidad termodinámica de ocurrencia de las reacciones de precipitación de los sulfuros metálicos según las ecuaciones (3.IV - 3.VII), a las temperaturas de 298, 343 y 363 K, en todos los casos el incremento de la temperatura es un factor favorable al proceso. Teniendo en cuenta los planteamientos anteriores se escogió el intervalo de temperaturas de trabajo experimental en el rango entre 343 y 363 K, en el cual presentan mayor espontaneidad los procesos de precipitación de los sulfuros metálicos estudiados.



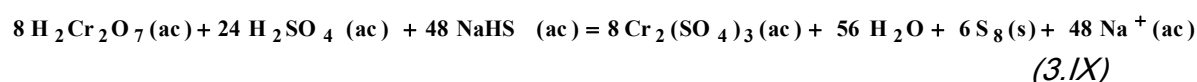
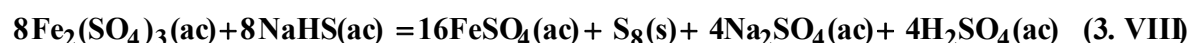
Con la aplicación de la metodología establecida se estima la influencia de las concentraciones de los metales en equilibrio y los principales factores termodinámicos, sobre el proceso de precipitación de los sulfuros e hidróxidos metálicos, además se establece la relación que existe entre dichos parámetros.

III.3. Análisis de los resultados experimentales. Principales compuestos separados.

En el capítulo II, epígrafe II.3.4, se describen los procedimientos aplicados para el tratamiento del licor residual. A continuación se describen los principales resultados de cada etapa.

Etapla 1. Precipitación de los sulfuros de cobre y zinc.

En la primera etapa se aplica el diseño de experimentos planificado en el epígrafe II.3.2, cuya matriz decodificada se muestra en la tabla 2.3, se realiza un proceso de precipitación selectiva, utilizando como agente precipitante el hidrogenosulfuro de sodio, donde primeramente se reducen el hierro (III) y cromo (VI) (Zelikman 1989), permaneciendo en disolución, según las ecuaciones 3.VIII y 3.IX, que se muestran a continuación:



Comienza el proceso de precipitación de sulfuros y paralelamente ocurren las reacciones descritas por las ecuaciones 3.IV y 3.V.

Para el estudio cinético que se analiza posteriormente, se extraen muestras utilizando la instalación de vacío a los tiempos de 5, 10 minutos, a partir del comienzo de los experimentos, así mismo se toman otras muestras intermedias, para analizar el comportamiento del pH durante la precipitación. Como resultado se obtienen precipitados de color gris, los que se filtran hasta separar los sólidos, que una vez secos se analizan por DRX.

En la figura III.2, se muestra uno de los difractogramas obtenidos, en el cual se observan líneas de difracción y picos característicos para el sulfuro de cobre, los más intensos son 1,683, 1,859 y 1,982 Å°, mientras que las líneas 2,27, 2,888 y 3,014 Å°, se corresponden con el sulfuro de zinc, al hacer contrastar las mismas con los patrones correspondientes, además se observan otras líneas características de otras especies metálicas, considerados como impurezas en los mencionados compuestos.

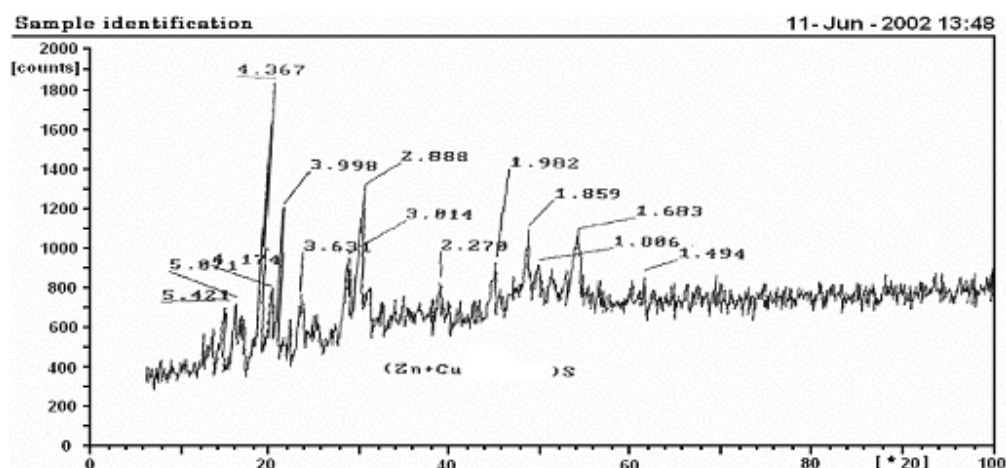


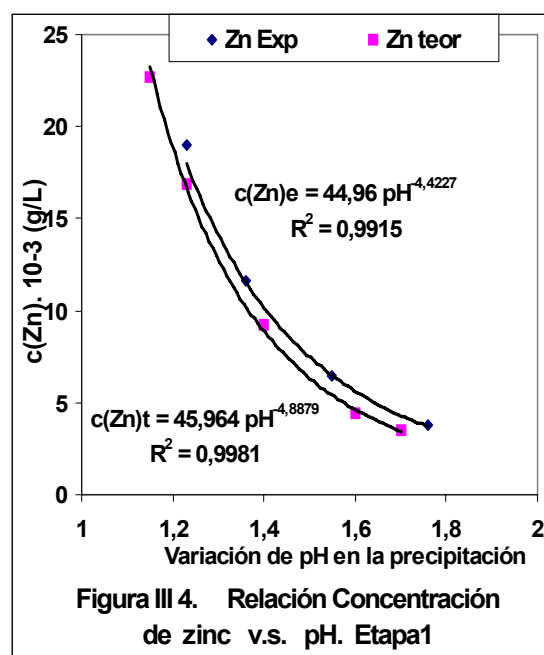
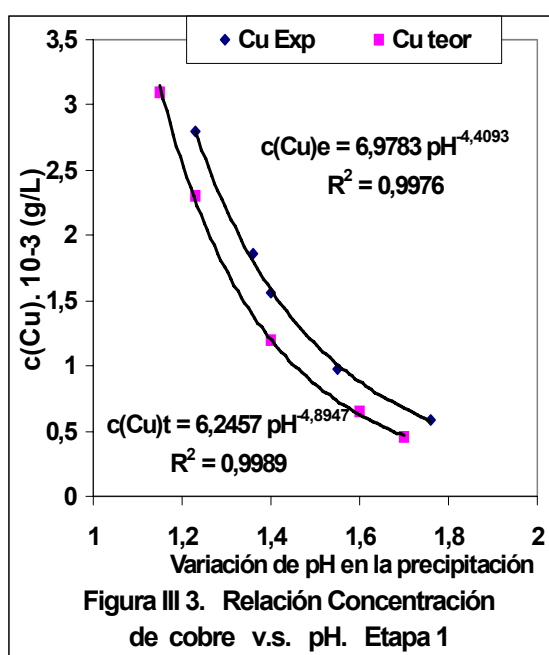
Figura III.2 Difractograma de los sulfuros de cobre y zinc. Etapa 1.

Tabla 3.1 Etapa 1. Valores medios de concentraciones para las disoluciones filtrantes, en g/L, para el tiempo de 5 minutos.					
Pruebas	Cu	Zn	Fe	Ni	Co
1	0,00109	0,00543	1,10980	0,02552	0,00490
2	0,00111	0,00504	1,09324	0,02438	0,00496
3	0,00098	0,00456	0,99868	0,02166	0,00499
4	0,00095	0,00562	0,99200	0,02285	0,00477
5	0,00110	0,00542	1,08791	0,02500	0,00493
6	0,00111	0,00614	0,98900	0,02424	0,00483
7	0,00118	0,00589	0,99700	0,02396	0,00486
8	0,00120	0,00627	0,97358	0,02480	0,00482
Etapa 1. Valores medios de concentración para las disoluciones filtrantes, en g/L, para el tiempo de 10 minutos.					
Pruebas	Cu	Zn	Fe	Ni	Co
1	0,00059	0,00380	0,99400	0,02276	0,00502
2	0,00061	0,00393	0,98300	0,02313	0,00509
3	0,00063	0,00466	0,95340	0,02023	0,00517
4	0,00064	0,00447	0,97200	0,02332	0,00515
5	0,00058	0,00426	0,99328	0,02266	0,00506
6	0,00064	0,00424	0,95765	0,02163	0,00519
7	0,00067	0,00404	0,96524	0,02088	0,00517
8	0,00070	0,00411	0,95621	0,02185	0,00518

En los epígrafes II.3.1.1 y II.3.1.2, del capítulo II, se explica la metodología de cálculo de los valores de pH teóricos y concentraciones en equilibrio de las especies metálicas, durante el proceso de precipitación de sulfuros e hidróxidos metálicos, a partir de los cuales se fijan los valores de pH experimentales aplicados en el estudio.

En la primera etapa durante el proceso de precipitación de los sulfuros de cobre y zinc, se toman varias muestras, a las cuales se miden los valores de pH de precipitación experimentales y se determinan las concentraciones de las especies precipitadas, con dichos resultados, se construyen gráficos que posibilitan analizar, la influencia del pH sobre los procesos de precipitación.

Las curvas que se muestran a continuación relacionan los valores de pH de precipitación teóricos y experimentales con las concentraciones, en los sulfuros precipitados, para el cobre (figura III.3) y para el zinc (figura III.4), además se obtienen las ecuaciones que describen los procesos de precipitación para cada especie en esa etapa.



En las figuras III.3 y III.4, se observa que existe una regularidad en el comportamiento de ambas especies a través del proceso, dada por la similitud en la

forma de las curvas experimentales y teóricas, además, porque existe un incremento del pH al disminuir las concentraciones durante la precipitación.

Por otro lado las ecuaciones obtenidas, presentan semejanzas en los valores de los exponentes, que oscilan entre 4,4 y 4,8 unidades negativas, en las curvas teóricas y experimentales, sin embargo, los coeficientes difieren para una y otra especie, ya que los mismos dependen de la naturaleza de las sustancias.

Etapas 2. Precipitación de los sulfuros de níquel y cobalto.

El licor resultante de la primera etapa, después de separados los sulfuros de cobre y cinc, se trata con carbonato de calcio, con el objetivo de neutralizar el ácido sulfúrico libre, se separa un sólido blanco correspondiente al sulfato de calcio. Al mismo tiempo el pH del medio se eleva hasta cerca de 2,4 unidades, el sólido separado se somete a análisis por ICP y EAA, las concentraciones medias para las pruebas realizadas y los resultados estadísticos de las mismas, se reflejan en la tabla 3.2.

Tabla 3.2 Valores medios alcanzados para el sólido sulfato de calcio (CaSO₄), %.						
Pruebas	Cu	Zn	Fe	Ni	Co	Ca
1	0,0009	0,0029	0,0350	0,0196	0,0029	24, 9800
2	0,0008	0,0028	0,0370	0,0194	0,0029	24, 9500
3	0,0009	0,0030	0,0380	0,0198	0,0031	24, 8330
4	0,0010	0,0029	0,0380	0,0199	0,0032	24, 9300
5	0,0008	0,0027	0,0390	0,0196	0,0029	24, 9700
6	0,0009	0,0031	0,0350	0,0200	0,0031	24,9530
7	0,0010	0,0030	0,0360	0,0199	0,0032	24, 8430
8	0,0010	0,0028	0,0390	0,0200	0,0030	24,8510
Análisis Estadístico						
Media	0,0009	0,0029	0,0371	0,0197	0,0030	24,913
Error típico	2 E-05	4 E-05	0,0005	7E-05	4 E-05	0,0216
Mediana	0,0009	0,0029	0,0375	0,0198	0,0030	24,94
Desviación	8 E-05	0,0001	0,0016	0,0002	0,0001	0,0611
Varianza	6 E-09	1E-08	2 E-06	4E-08	1E-08	0,0037
Mínimo	0,0008	0,0027	0,035	0,0194	0,0029	24,83
Máximo	0,001	0,0031	0,039	0,02	0,0032	24,98
N (95,0%)	6 E-05	0,0001	0,0013	0,0001	0,0001	0,0510

En la tabla 3.2 se observan concentraciones de alrededor de 24 - 25 % para el calcio como elemento principal, lo que se corresponden con los valores calculados estequiometricamente para este tipo de compuesto, además de otras especies en concentraciones muy bajas que constituyen impurezas para el sulfato de calcio. Después de separado el sulfato de calcio, continua el proceso de precipitación selectiva, utilizando como agente precipitante el hidrogenosulfuro de sodio, según los valores de variación de energía libre calculados mediante la ecuación de Gibbs - Helmholtz, se aseguran la posibilidad termodinámica de ocurrencia de las reacciones de precipitación de los sulfuros de níquel y cobalto como muestran las ecuaciones 3. VI y 3. VII.

En ésta segunda etapa se aplica de nuevo el diseño de experimentos, con el objetivo de continuar el estudio cinético del proceso de precipitación de sulfuros, se extraen muestras a los 3, 6 y 12 minutos, que contados desde del inicio de los experimentos, se corresponden con los tiempos 13, 16 y 22 respectivamente, además para analizar el comportamiento del pH durante el proceso, se toman otras muestras intermedias, entre las anteriores.

Las disoluciones filtrantes obtenidas después de separar los sólidos en ésta etapa 2, se someten a análisis químico por ICP y EAA. Los principales resultados obtenidos se muestran en la tabla 3.3.

Los sólidos separados, en todas las muestras, constituyen precipitados de color negro, compuestos mayoritariamente por los sulfuros de níquel y cobalto, los cuales después de secarse completamente, se someten a análisis químicos por ICP, EAA y por DRX. Las concentraciones promedios para las pruebas realizadas, se reflejan en la tabla 3.4.

Tabla 3.3 Etapa 2. Valores medios de concentraciones para las disoluciones filtrantes, en g/L, para el tiempo de 13 minutos.					
Pruebas	Cu	Zn	Fe	Ni	Co
1	0,00034	0,0015	0,97869	0,0057	0,00154
2	0,00037	0,0014	0,97031	0,0054	0,00157
3	0,00031	0,0019	0,94547	0,0055	0,00168
4	0,00042	0,0017	0,93475	0,0053	0,00170
5	0,00033	0,0016	0,97999	0,0063	0,00164
6	0,00044	0,0018	0,94682	0,0070	0,00185
7	0,00054	0,0020	0,95254	0,0061	0,00181
8	0,00055	0,0018	0,94367	0,0058	0,00206
Etapa 2. Valores medios de concentraciones para las disoluciones filtrantes, en g/L, para el tiempo de 16 minutos.					
1	0,00033	0,0016	0,93847	0,0031	0,00090
2	0,00035	0,0018	0,92651	0,0029	0,00098
3	0,00029	0,0027	0,92923	0,0049	0,00112
4	0,00040	0,0024	0,89704	0,0052	0,00113
5	0,00030	0,0027	0,94558	0,0047	0,00101
6	0,00041	0,0020	0,88918	0,0058	0,00125
7	0,00052	0,0021	0,92639	0,0056	0,00130
8	0,00051	0,0029	0,91776	0,0078	0,00145
Etapa 2. Valores medios de concentraciones para las disoluciones filtrantes, en g/L, para el tiempo de 22 minutos.					
Pruebas	Cu	Zn	Fe	Ni	Co
1	0,00031	0,00209	0,90538	0,00220	0,00060
2	0,00033	0,00210	0,90123	0,00253	0,00061
3	0,00027	0,00283	0,88976	0,00307	0,00074
4	0,00038	0,00217	0,87872	0,00312	0,00079
5	0,00029	0,00211	0,90981	0,00281	0,00064
6	0,00037	0,00214	0,87548	0,00335	0,00079
7	0,00048	0,00270	0,88722	0,00383	0,00077
8	0,00047	0,00239	0,88154	0,00416	0,00082

Tabla 3.4. Valores medios de concentraciones alcanzados para la mezcla de sulfuros (NiS, CoS), en %.									
Pruebas	Ni	Co	Cu	Zn	Fe	Mg	Mn	Al	Cr
1	51,76	5,176	0,0099	0,0624	0,059	0,084	0,237	1,85	1,113
2	50,15	5,021	0,0081	0,0623	0,061	0,083	0,243	1,853	1,124
3	49,65	4,870	0,0073	0,0585	0,065	0,095	0,382	1,884	1,253
4	48,24	4,745	0,0022	0,0517	0,067	0,096	0,411	1,886	1,278
5	51,43	5,100	0,0098	0,0635	0,064	0,084	0,237	1,849	1,113
6	50,66	4,780	0,0022	0,0579	0,006	0,083	0,250	1,851	1,123
7	48,88	4,842	0,0074	0,0517	0,065	0,095	0,379	1,879	1,249
8	47,79	4,766	0,0080	0,0537	0,067	0,095	0,401	1,881	1,283

De acuerdo a los valores alcanzados para la mezcla de sulfuros de níquel y cobalto en los experimentos planificados, los contenidos de níquel están alrededor de un 50 % y de cobalto de un 5 %, los que se corresponden con los cálculos estequiométricos, por tanto se puede asegurar que se trata de los compuestos, se observan además valores de concentraciones muy bajos para los elementos que aparecen como impurezas en el sólido, el aluminio está alrededor del 2 %, por lo que representa la principal impureza para dicho compuesto. Además se observa que parte del níquel y el cobalto, se mantienen en la disolución y pasan a la siguiente etapa como impurezas.

La figura III.5, corresponde a los compuestos sulfuros de níquel y cobalto separados, de acuerdo a los análisis por DRX practicados, en la cual se observan líneas de difracción y picos con valores de 1,494, 1,806, y 3,631 Å°, característicos para el sulfuro de cobalto, mientras que las líneas más intensas, para los picos de 4,367, 3,998 y 5,071 Å°, se corresponden con el sulfuro de níquel, al hacer contrastar las mismas con los patrones correspondientes, además, en el gráfico, se observan algunas líneas correspondientes a otras especies consideradas como impurezas en los compuestos separados.

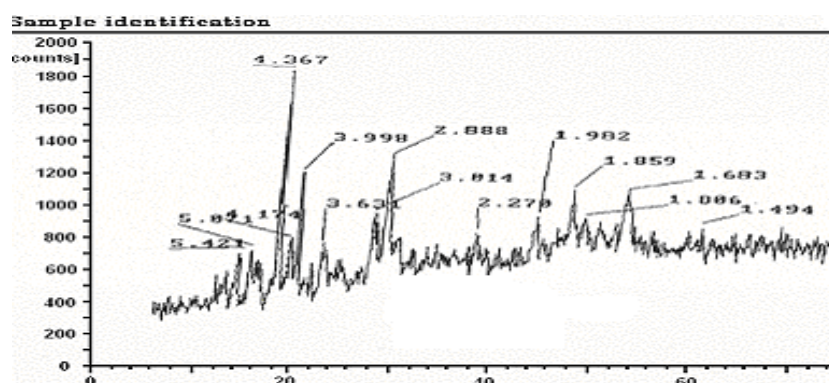
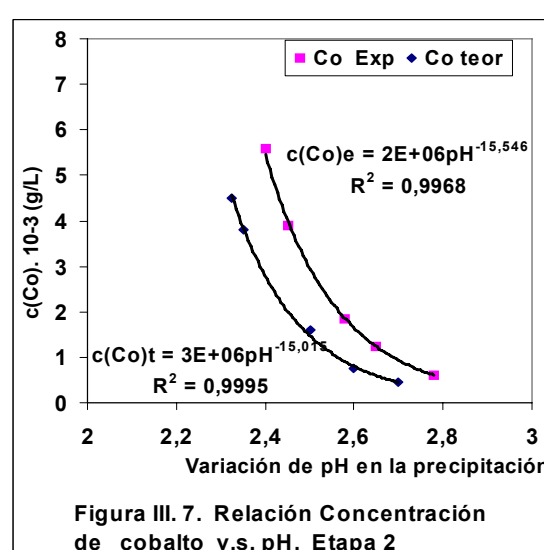
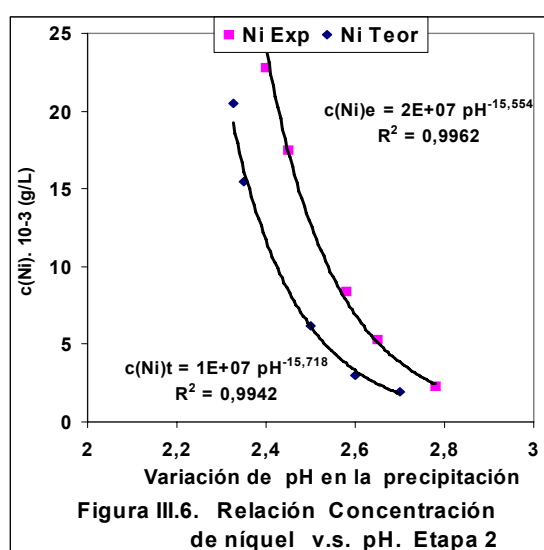


Figura III.5 Difractograma de los sulfuros de níquel y cobalto. Etapa 2.

De modo similar a la primera, en la segunda etapa se toman varias muestras, a las cuales se miden los valores de pH de precipitación experimentales y se determinan las concentraciones de las especies precipitadas, con dichos resultados, se construyen gráficos que posibilitan analizar la influencia del pH sobre los procesos de precipitación de los sulfuros de níquel y cobalto.



Las figuras III.6 y III.7 muestran las curvas que relacionan los valores de pH de precipitación teóricos y experimentales con las concentraciones, en los sulfuros precipitados de níquel y cobalto, además se obtienen las ecuaciones que describen los procesos de precipitación para el níquel y el cobalto en esa etapa.

En las figuras se observa que existe una regularidad en el comportamiento de ambas especies a través del proceso, dada por la similitud en la forma de las curvas experimentales y teóricas, además, porque existe un incremento del pH al disminuir las concentraciones durante la precipitación.

Por otro lado las ecuaciones obtenidas, presentan semejanzas en los valores de los exponentes, que oscilan entre 15 y 15,7 unidades negativas, en las curvas teóricas y experimentales, sin embargo, los coeficientes difieren para una y otra especie, ya que los mismos dependen de la naturaleza de las sustancias.

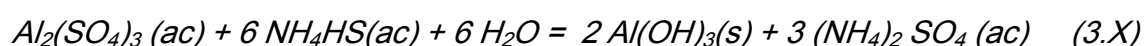
Al analizar las curvas obtenidas en las etapas 1 y 2, se observa que existe una regularidad, en el comportamiento de las especies durante los procesos de precipitación ya que en cada etapa, se obtiene una familia de curvas dadas por la cercanía en los valores de los exponentes, mientras que las ecuaciones presentan coeficientes diferentes que dependen de la naturaleza de cada elemento químico. Los modelos matemáticos obtenidos constituyen una novedad del trabajo.

Otro aspecto importante que corrobora los resultados de la investigación es que los valores de pH de precipitación teóricos fijados previamente, a partir de cálculos son muy cercanos a los medidos experimentalmente en el tratamiento.

A partir del diseño de experimentos practicado en las etapas anteriores se obtienen disoluciones, para las ocho pruebas y sus replicas, con las que se continua el tratamiento, pero aplicando el mismo procedimiento en todos los casos, es decir sin variaciones en los parámetros.

Etapas 3. Precipitación y purificación del hidróxido de aluminio. Obtención de la sal sulfato doble de aluminio y amonio dodecahidratado.

En esta etapa, el licor resultante, una vez separados los sulfuros de níquel y cobalto, se continúa tratando con hidrogenosulfuro de amonio, hasta los valores de pH prefijados, en esta operación precipita un sólido amarillo parduzco, que se corresponde con el hidróxido de aluminio, según la ecuación (3.X).



Los resultados analizados estadísticamente para el precipitado separado, se muestran en la tabla 3.5. Las concentraciones de aluminio observadas, son adecuadas para compuestos de este tipo, según la literatura (Alfa Aesar, 1992-1993, 1995 - 1996, 2004 - 2005), las principales impurezas están dadas por el hierro, cromo, manganeso y el magnesio, los que se logran disminuir en las operaciones posteriores.

Tabla 3.5: Valores medios de concentraciones alcanzados para el precipitado hidróxido de aluminio (Al(OH)₃), %.									
Prueba	Ni	Co	Cu	Zn	Fe	Mg	Mn	Al	Cr
1	0,038	0,012	0,0001	0,002	0,348	0,244	0,253	32,08	1,73
2	0,036	0,008	0,0001	0,003	0,352	0,212	0,283	31,60	1,71
3	0,080	0,015	0,0005	0,008	0,369	0,589	0,313	30,17	1,75
4	0,083	0,013	0,0009	0,009	0,365	0,610	0,336	29,51	1,77
5	0,038	0,008	0,0001	0,004	0,338	0,212	0,253	31,08	1,66
6	0,062	0,013	0,0009	0,003	0,369	0,244	0,283	30,60	1,71
7	0,080	0,015	0,0006	0,006	0,352	0,589	0,313	29,51	1,75
8	0,083	0,013	0,0001	0,009	0,365	0,610	0,336	28,17	1,67
Análisis Estadístico									
Media	0,06	0,0124	0,0004	0,0058	0,3575	0,4144	0,2963	30,341	1,722
Error típico	0,007	0,0009	0,0001	0,0009	0,0039	0,0704	0,011	0,4495	0,014
Desvc	0,021	0,0026	0,0003	0,0026	0,0112	0,1991	0,0334	1,2715	0,039
Varza	0,004	6E-06	1,E-07	6E-06	0,0001	0,0396	0,0011	1,6168	0,001
Mínim	0,036	0,0084	0,0001	0,0026	0,3384	0,2128	0,253	28,176	1,661
Máx	0,08	0,015	0,0009	0,009	0,3692	0,6108	0,336	32,08	1,779
N. 5,0%	0,01	0,0021	0,0003	0,0021	0,0094	0,1664	0,0279	1,0630	0,033

El precipitado se trata con ácido sulfúrico y se filtra en caliente, se repite el proceso hasta obtener nuevamente el precipitado de hidróxido de aluminio, y después de varias operaciones, se continúa tratando con hidrogenosulfuro de amonio y sulfato de amonio hasta restablecer el pH en los valores prefijados.

A partir del precipitado de hidróxido de aluminio, y después de varias operaciones, cristaliza una sal de color blanco, la que de acuerdo a la ecuación 3.XI, se corresponde

con el sulfato doble de aluminio y amonio dodecahidratado impurificado. La sal se recrystaliza varias veces para separar la mayor cantidad posible de impurezas. Los contenidos para las especies metálicas en la sal separada y el análisis estadístico de los mismos se aprecian en la tabla 3.6.

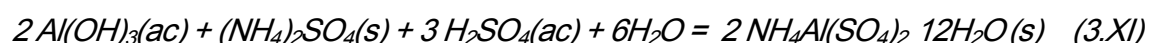


Tabla 3.6. Valores medios de concentraciones alcanzados para el sólido sulfato doble de aluminio y amonio dodecahidratado ($\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), %.									
Prueba	Ni	Co	Cu	Zn	Fe	Mg	Mn	Al	Cr
1	0,0001	0,001	0,0002	0,0010	0,008	0,0036	0,0006	5,895	0
2	0,0002	0,001	0,0001	0,0006	0,008	0,0033	0,0009	5,895	0
3	0,0001	0,001	0,0001	0,0008	0,004	0,0033	0,0009	5,896	0
4	0,0003	0,001	0,0001	0,0008	0,008	0,0034	0,0008	5,896	0
5	0,0001	0,001	0,0002	0,0010	0,008	0,0036	0,0006	5,895	0
6	0,0001	0,001	0,0001	0,0006	0,008	0,0033	0,0009	5,896	0
7	0,0001	0,001	0,0001	0,0008	0,004	0,0033	0,0009	5,896	0
8	0,0001	0,001	0,0001	0,0008	0,008	0,0034	0,0008	5,896	0
Análisis Estadístico									
Media	0,0001	0,0011	0,0001	0,0008	0,0073	0,0034	0,0008	5,8959	0
Error	2E-05	2E-05	1E-05	5E-05	0,0006	4E-05	4E-05	0,0001	0
Mediana	0,0001	0,0011	0,0001	0,0008	0,0083	0,0033	0,0008	5,896	0
Varianz	5E-09	5 E-09	2E-09	2E-08	3E-06	1E-08	1 E-08	2E-07	0
Rango	0,0002	0,0002	0,0001	0,0004	0,0042	0,0003	0,0003	0,0015	0
Mínimo	0,0001	0,001	0,0001	0,0006	0,0043	0,0033	0,0006	5,895	0
Máximo	0,0003	0,0012	0,0002	0,001	0,0085	0,0036	0,0009	5,8965	0
N (95,0%)	6E-05	6E-05	3E-05	0,0009	0,0015	0,0001	0,0001	0,0004	0

A partir de las características físicas de la sal separada y el contenido de aluminio que presenta la misma, (tabla 3.6) en el orden de 5,80 - 5,90 %, se infiere que se trata del compuesto antes mencionado, ya que se corresponde con los cálculos estequiométricos practicados al efecto.

En el difractograma expuesto en la figura (III.8), se aprecia que la muestra analizada, presenta quince líneas de difracción características, siendo las más intensas las correspondientes a las distancias interplanares de 2,71, 3,259, 1,597, 2,302 y 3,524 Å,

al comparar estos resultados con el difractograma patrón del compuesto sulfato doble de aluminio y amonio dodecahidratado, se puede observar un total de seis líneas de difracción coincidentes con la sal sulfato doble de aluminio y amonio dodecahidratado. Esta sal forma cristales octaédricos de color blanco, estables en estado sólido y que se disocian completamente en disolución, tiene una amplia aplicación en la industria textil, se utiliza como reactivo químico, como mordiente en el teñido de los tejidos, para purificar el agua, dar peso y aderezo al papel, ya que precipita el hidróxido de aluminio en las mallas de las fibras de la celulosa (Cotton 1971; Alfa Aesar 1995 - 1996).

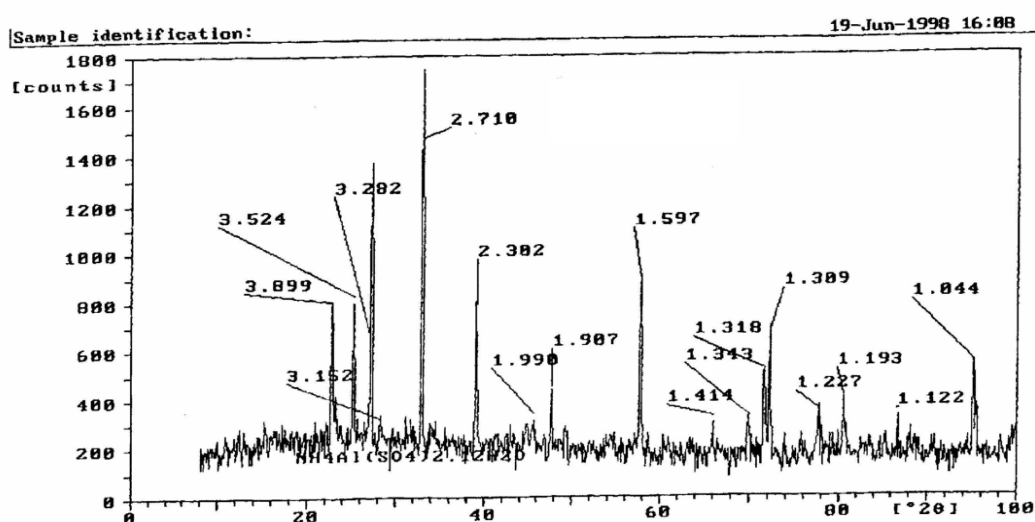
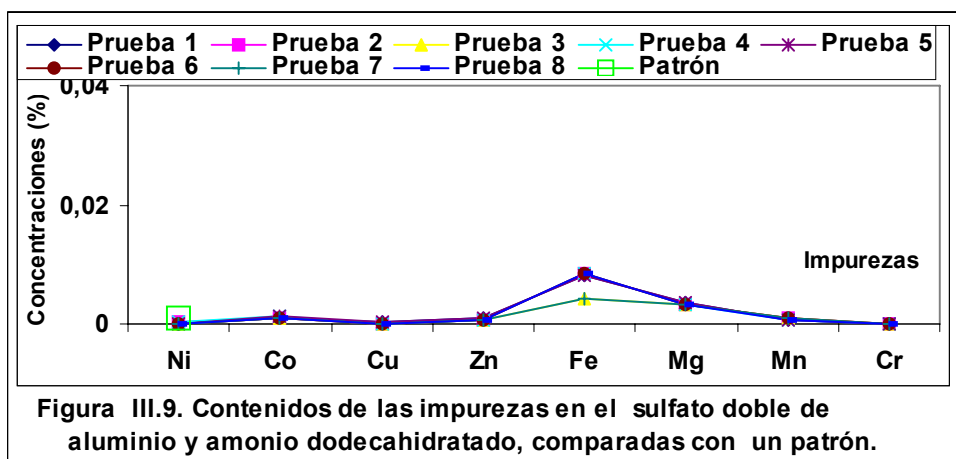


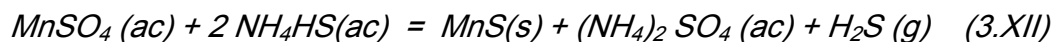
Figura III.8. Difractograma de la sal sulfato doble de aluminio y amonio dodecahidratado.

En la figura III.9, se muestra una comparación de las impurezas del sulfato doble de aluminio y amonio dodecahidratado obtenido y una sal patrón de este tipo de compuesto reportado en la literatura como puro para análisis (Alfa Aesar, 1992 -1993, 1995 - 1996, 2004 - 2005), las cuales están en los rangos mínimos permisibles.



Etapas 4. Precipitación del sulfuro de manganeso y obtención de la sal sulfato doble de magnesio y amonio hexahidratado.

Las disoluciones resultantes de la segunda y tercera etapa se tratan con hidrogenosulfuro de amonio hasta pH entre 7,4 y 7,6 unidades; en este caso se obtiene un precipitado gris de sulfuro de manganeso, según la ecuación (3.XII).



Los resultados alcanzados y el análisis estadístico de estos, para el sulfuro de manganeso, aparecen reflejados en la tabla 3.7. En la misma se aprecian contenidos para la especie manganeso alrededor de 44 %, lo que se corresponde con este tipo de compuesto, de acuerdo a los cálculos estequiométricos practicados. Respecto al resto de los componentes que se encuentran como impurezas, las mayores afectaciones son causadas por el aluminio con un 2,2 % mientras que el resto de los elementos presentan concentraciones dentro de los rangos permisibles para reactivos de calidad técnica, al compararlos con la literatura (Alfa Aesar, 1992-1993, 1995 - 1996, 2004 - 2005).

Tabla 3.7 Valores medios de concentraciones alcanzados para el precipitado, sulfuro de manganeso (MnS), %.									
Prueba	Ni	Co	Cu	Zn	Fe	Mg	Mn	Al	Cr
1	0,0430	0,0228	0,0025	0,0040	0,044	0,781	44,09	1,917	0,011
2	0,0221	0,0303	0,0037	0,0069	0,095	0,821	44,09	1,067	0,015
3	0,0256	0,0233	0,0023	0,0062	0,061	0,798	44,08	2,116	0,008
4	0,0148	0,0274	0,0021	0,0060	0,059	0,787	44,08	2,107	0,009
5	0,0430	0,0228	0,0025	0,1040	0,044	0,701	44,10	1,917	0,011
6	0,0221	0,0303	0,0037	0,0069	0,095	0,821	44,08	1,067	0,015
7	0,0256	0,0233	0,0023	0,0062	0,061	0,798	44,08	2,116	0,008
8	0,0148	0,0274	0,0021	0,0060	0,059	0,787	44,10	2,107	0,009
Análisis Estadístico									
Media	0,0263	0,0259	0,0026	0,0182	0,0650	0,786	44,093	1,8020	0,01
Error	0,0039	0,0011	0,0002	0,0122	0,0071	0,013	0,002	0,1631	0,001
Mediana	0,0238	0,0253	0,0024	0,0062	0,0602	0,792	44,09	2,0124	0,01
Varianza	0,0001	1E-05	4E-07	0,0012	0,0004	0,001	6E-05	0,2129	9E-06
Rango	0,0282	0,0075	0,0016	0,1	0,0513	0,12	0,021	1,0493	0,007
Mínimo	0,0148	0,0228	0,0021	0,004	0,0443	0,701	44,08	1,067	0,008
Máximo	0,043	0,0303	0,0037	0,104	0,0956	0,821	44,10	2,1163	0,015
N(95,0%)	0,0092	0,0027	0,0005	0,0289	0,0167	0,031	0,0067	0,3858	0,002

En la figura III.10 se aprecia que la muestra analizada, presenta diez líneas de difracción características, siendo las más intensas las correspondientes a las distancias interplanares de 1,555, 2,463, 3,014, y 3,836 Å°.

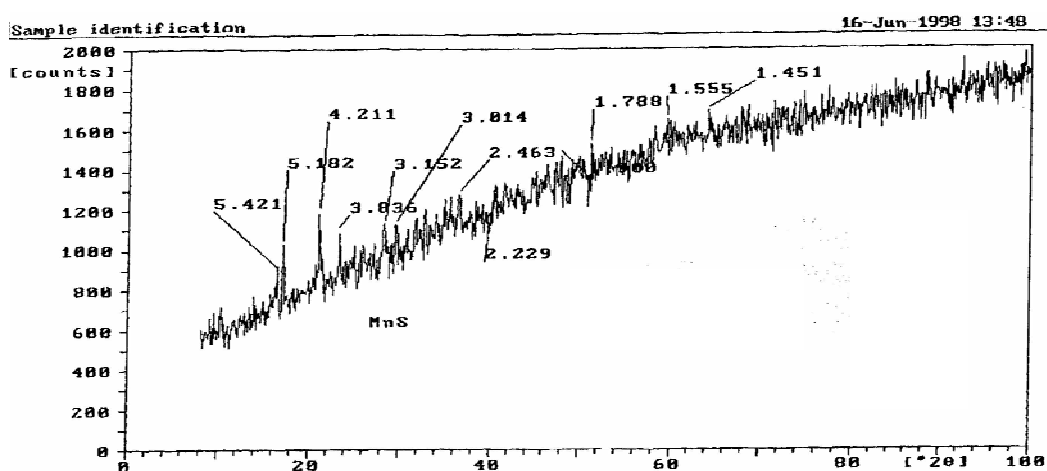
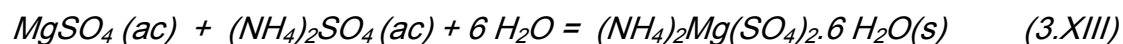


Figura III.10. Difractograma correspondiente al sulfuro de manganeso.

Después de separado el sulfuro de manganeso, el licor se trata con sulfato de amonio, se separa un sólido, característico de la sal sulfato doble de magnesio y amonio hexahidratado (Cotton,F.R 1971), según la ecuación (3.XIII).



Los resultados reportados analizados estadísticamente se muestran en la tabla 3.8. La sal después de ser recristalizada varias veces, presenta un contenido de magnesio alrededor de un 6 %, mientras que el resto de los elementos, considerados impurezas para el compuesto están en los rangos permisibles para la categoría puro para análisis, al compararlos con la literatura (Alfa Aesar, 1992-1993, 1995 - 1996, 2004 - 2005).

Tabla 3.8. Valores medios de concentraciones alcanzados para el sólido sulfato doble de magnesio y amonio hexahidratado ((NH₄)₂Mg(SO₄)₂·6H₂O), %.									
Pruebas	Ni	Co	Cu	Zn	Fe	Mg	Mn	Al	Cr
1	0,0079	0,0017	0,0011	0,0012	0,0179	6,6800	0,2498	0,0258	0,0013
2	0,0082	0,0020	0,0006	0,0016	0,0186	6,6920	0,2520	0,0249	0,0018
3	0,0088	0,0020	0,0010	0,0017	0,0187	6,7010	0,2482	0,0264	0,0020
4	0,0083	0,0019	0,0009	0,0015	0,0184	6,6910	0,2500	0,0257	0,0017
5	0,0079	0,0017	0,0011	0,0012	0,0179	6,6800	0,2498	0,0258	0,0013
6	0,0082	0,0020	0,0006	0,0016	0,0186	6,6920	0,2520	0,0249	0,0018
7	0,0088	0,0020	0,0010	0,0017	0,0187	6,7010	0,2482	0,0264	0,0020
8	0,0083	0,0019	0,0009	0,0015	0,0184	6,6910	0,2500	0,0257	0,0017
Análisis Estadístico									
Media	0,0083	0,0019	0,0009	0,0015	0,0184	6,691	0,25	0,0257	0,0017
Error	0,0001	4E-05	7E-05	7E-05	0,0001	0,0028	0,0005	0,0002	9E-05
Mediana	0,008	0,0019	0,0009	0,00155	0,0185	6,6915	0,2499	0,0257	0,0017
Varianza	1E-07	1E-08	2E-08	4E-08	1 E-07	6E-05	2E-06	3E-07	7E-08
Mínimo	0,0079	0,0017	0,0006	0,0012	0,0179	6,68	0,2482	0,0249	0,0013
Máximo	0,0088	0,002	0,0011	0,0017	0,0187	6,701	0,252	0,0264	0,002
N(95,0%)	0,0002	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	0,0066	0,0012	0,0004	0,0002

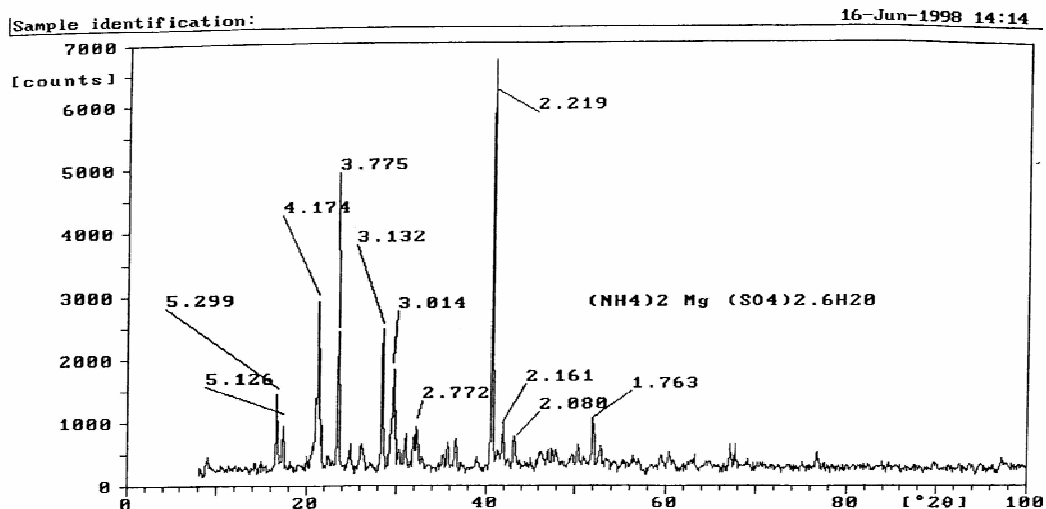


Figura III.11 Difractograma correspondiente a la sal sulfato doble de magnesio y amonio hexahidratado.

En el difractograma que se muestra en la figura III.11, se aprecian un total de diez líneas de difracción características para el sulfato doble de magnesio y amonio hexahidratado, de las cuales presentan mayor intensidad las correspondientes a las distancias interplanares de 2,161, 2,219, 3,132, 3,775 y 4,174 Å°, lo que corrobora que se trata del referido compuesto.

Al licor de desecho II, se mide el pH, se realiza análisis químico por Espectrofotometría de Absorción Atómica y por plasma.

Los resultados medios analizados estadísticamente se muestran en la tabla 3.9.

Los valores de concentraciones para las especies químicas, mostrados en la tabla, son muy bajos, si se comparan con los que tienen los mismos elementos en el licor inicial que aparece en la tabla 2.2, lo que demuestra que durante el tratamiento se logran disminuir en gran medida los contenidos metálicos en el residual.

Tabla 3.9. Valores medios de concentraciones alcanzados para el licor de desecho, después de la cuarta etapa, en g/L									
Pruebas	Cu	Zn	Fe	Ni	Co	Mg	Mn	Al	Cr
1	0,0003	0,0063	0,539	0,0020	0,0006	1,1715	0,885	2,182	0,6605
2	0,0003	0,0056	0,550	0,0019	0,0005	1,1633	0,852	2,150	0,6325
3	0,0003	0,0061	0,546	0,0020	0,0005	1,1527	0,8283	2,106	0,5830
4	0,0002	0,0058	0,581	0,0018	0,0004	1,1338	0,792	1,858	0,5912
5	0,0003	0,0062	0,612	0,0021	0,0006	1,1629	0,872	2,112	0,6728
6	0,0003	0,0061	0,606	0,0019	0,0005	1,1437	0,772	1,860	0,5633
7	0,0003	0,0057	0,617	0,0013	0,0005	1,1348	0,862	1,917	0,6138
8	0,0002	0,0055	0,639	0,0021	0,0005	1,1247	0,842	2,139	0,6041
Análisis Estadístico									
Media	0,0003	0,0059	0,5862	0,0018	0,0005	1,1484	0,8384	2,0408	0,615
Error	8 E-06	0,0001	0,0133	9 E-05	2 E-05	0,0059	0,0138	0,0486	0,013
Mediana	0,0003	0,0059	0,593	0,0019	0,0005	1,1482	0,8472	2,1091	0,608
Varianza	5 E-10	8 E-08	0,0014	6 E-08	3 E-09	0,0002	0,0015	0,0189	0,001
Mínimo	0,0002	0,0055	0,539	0,0013	0,0004	1,1247	0,7721	1,8581	0,563
Máximo	0,0003	0,0063	0,639	0,0021	0,0006	1,1715	0,8856	2,1828	0,672
N 95,0%	2 E-05	0,0002	0,0315	0,0002	5 E-05	0,0140	0,0328	0,1149	0,031

En la tabla 3.10 se resumen los resultados alcanzados y se realiza una comparación entre los contenidos metálicos en el licor residual inicial y el licor de desecho II (final), separado después de la última etapa de tratamiento. Los valores arrojan una disminución sustancial de las concentraciones de las especies metálicas en el licor de desecho II, respecto al inicial.

Como se observa en la tabla 3.10, existen recuperaciones apreciables para el níquel y cobalto, seguidos de cobre y aluminio, a diferencia de estos el cromo, se recupera sólo alrededor de un 6 - 7 %.

En el anexo 3A se explican de forma resumida dos posibles vías de tratamiento para los iones cromo contenido en el licor de desecho II.

Tabla 3.10 Composición química y recuperaciones de los licores residuales inicial y final, en g/L y en %, respectivamente.											
pH	H₂SO₄	H₂S	Ni	Co	Fe	Mn	Zn	Mg	Cr	Al	Cu
Licor inicial											
1,23	6,60	0,078	0,028	0,0056	1,53	1,603	0,019	1,270	0,680	4,910	0,003
Licor de desecho II (final)											
7,4	-	-	0,002	0,0005	0,586	0,838	0,006	1.148	0,615	1,596	0,0006
Recuperaciones de las especies metálicas en los distintos compuestos, durante el tratamiento, %											
-			81,12	83,71	61,67	47,69	72,87	12,15	6,48	67,48	80,34

III.4. Análisis de los resultados estadísticos - matemáticos

En las figuras de la III.12 a la III.27 del Anexo 3B, se muestran las recuperaciones (variable de salida) de las diferentes especies respecto al tiempo, para las ocho pruebas experimentales realizadas en la primera etapa y segunda etapa del tratamiento, éstos resultados, se emplean para realizar un estudio estadístico - matemático.

Para el análisis, se utiliza como herramienta el software Microsoft Excel, para demostrar la veracidad de los valores alcanzados en la parte experimental y además comprobar el comportamiento de los diferentes factores durante el proceso de precipitación de sulfuros con hidrogenosulfuro de sodio, a partir del licor residual, de esta manera, se analizan las principales variables a tener en cuenta durante el estudio cinético en el epígrafe III.4.

Se aplica la metodología explicada en el epígrafe II.3.5 del capítulo II, y a partir de los resultados experimentales, se obtienen los modelos estadísticos -matemáticos que representan la extracción de los elementos metálicos en el tiempo con relación a las variables de entrada o independientes.

En las tablas enumeradas desde 3C.1 hasta 3C.12, en el anexo 3C, aparecen los principales resultados del estudio estadístico – matemático realizado.

El modelo general se muestra en (3.1).

$$\xi(Me)_{t_1} = b_0 \pm b_1 T \pm b_2 Re \pm b_3 c(NaSH) \pm b_{12} T \cdot Re \pm b_{13} T \cdot c(NaSH) \pm b_{23} Re \cdot c(NaSH) \pm b_{123} T \cdot Re \cdot c(NaSH) \quad (3.1)$$

El análisis de los resultados experimentales en la primera etapa de precipitación de los sulfuros de cobre y zinc en los tiempos 5 y 10 minutos, permite obtener los modelos que representan la extracción de los mismos en el tiempo con relación a las variables de entrada ó independientes:

$$\xi Cu_{(5)} = 63,75 + 0,867 T + 0,871 Re + 0,760 c(NaHS) + 0,25041 T \cdot Re + 0,087 T \cdot c(NaHS) - 0,670 Re \cdot c(NaHS) - 0,173 T \cdot Re \cdot c(NaHS) \quad (3.2)$$

$$\xi Cu_{(10)} = 81,25 + 1,984 T + 1,567 Re + 0,827 c(NaHS) - 0,545 T \cdot Re + 0,51361 T \cdot c(NaHS) + 0,315 Re \cdot c(NaHS) - 0,507 T \cdot Re \cdot c(NaHS) \quad (3.3)$$

$$\xi Zn_{(5)} = 70,27 + 0,555 T + 0,84167 Re + 1,463 c(NaHS) + 0,0275 T \cdot Re - 0,1722 T \cdot c(NaHS) - 0,6283 Re \cdot c(NaHS) - 0,2842 T \cdot Re \cdot c(NaHS) \quad (3.4)$$

$$\xi Zn_{(10)} = 71,50 + 1,922 T + 1,825 Re + 1,685 c(NaHS) + 0,575 T \cdot Re - 0,5437 T \cdot c(NaHS) + 0,02042 Re \cdot c(NaHS) - 0,3054 T \cdot Re \cdot c(NaHS) \quad (3.5)$$

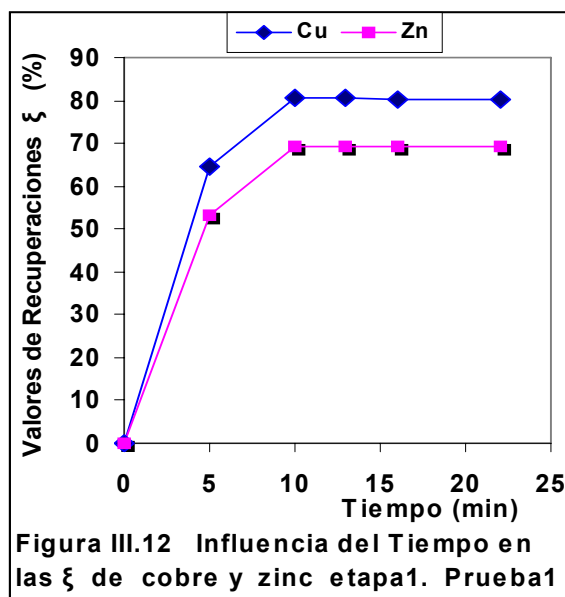
El índice de correlación (R) es 0,999, lo que demuestra exactitud y veracidad en los resultados experimentales.

Las variables de mayor significación son la temperatura y la agitación para el tiempo de 10 minutos en el caso del cobre y el zinc, seguida por la concentración de agente precipitante, lo que demuestra que el incremento en los valores de estos parámetros favorece el proceso de precipitación.

Las interacciones entre los factores tienen menor importancia que las variables principales, de acuerdo a los valores de los coeficientes mostrados en la tabla 3.C.7 del anexo 3C y en las ecuaciones de los modelos (3.2 - 3.5).

Los mayores valores de extracción están dados para la prueba 1, en caso del cobre para el tiempo de 10 minutos, los que oscilan entre un 80 – 81 %, mientras que para

el zinc, en las mismas condiciones oscilan entre 70 - 72 %, de acuerdo a los resultados mostrados en la figura III.12 del anexo 3B, que se expone a continuación, a manera de ejemplo. Las condiciones experimentales para estos resultados son: temperatura 363 K, agitación 535 rpm y concentración del agente precipitante hidrogenosulfuro de sodio igual a 90 g/L.



De modo similar, el análisis de los resultados en la segunda etapa de precipitación de los sulfuros de níquel y cobalto en los tiempos 13, 16 y 22 minutos, permite obtener los modelos estadísticos - matemáticos que representan la extracción de estos en el tiempo con relación a las variables de entrada ó independientes que se muestran a continuación:

$$\xi_{Ni_{(13)}} = 58,09 + 1,736T + 1,488 Re + 1,111 c(NaHS) + 0,439 T. Re - 0,233 T c(NaHS) + 0,73 Re. c(NaHS) - 0,003 T. Re.c(NaHS) \quad (3.6)$$

$$\xi_{Ni_{(16)}} = 64,64 + 2,053T + 1,562 Re + 1,301 c(NaHS) + 0,848 T. Re - 0,466 T. c(NaHS) + 0,002 Re. c(NaHS) - 0,814 T. Re. c(NaHS) \quad (3.7)$$

$$\xi_{Ni_{(22)}} = 82,34 + 3,50 T + 1,629 Re + 1,472 c(NaHS) + 0,988 T. Re - 0,358 T. c(NaHS) -$$

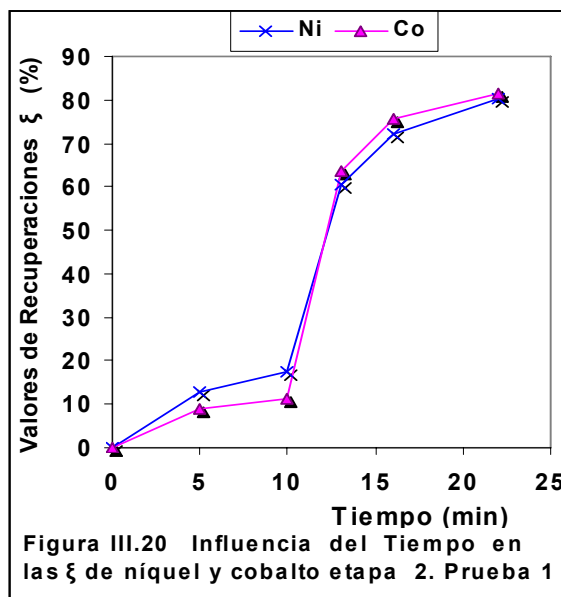
$$- 1,346 \text{ Re. c(NaHS)} - 0,705 \text{ T. Re.c(NaHS)}$$

(3.8)

Para el níquel, el índice de correlación (R) es 0,989, lo que demuestra exactitud y veracidad en los resultados experimentales.

Las variables de mayor significación son la temperatura, la agitación y la concentración de agente precipitante en ese orden, presentando los valores más altos para el tiempo de 22 minutos, el mismo efecto tiene la interacción entre la temperatura y la agitación, lo que demuestra que el incremento de los mismos favorece el proceso de precipitación, mientras que el resto de las interacciones reportan una menor importancia según los valores de los coeficientes mostrados en la tabla 3.C.7 y en las ecuaciones de los modelos 3.6, 3.7 y 3.8.

Los mayores valores de extracción están dados para la prueba 1, en caso del níquel para el tiempo de 22 minutos, los que oscilan entre un 80 - 82 %, de acuerdo a los resultados que aparecen en la figura III.20 del anexo 3B, que se muestra a continuación, a manera de ejemplo. Las condiciones experimentales para estos resultados son: temperatura 363 K, agitación 535 rpm y concentración del agente precipitante hidrogenosulfuro de sodio igual a 90 g/L.



Para el cobalto, se obtienen los modelos estadísticos - matemáticos que representan la extracción en el tiempo con relación a las variables de entrada ó independientes que se muestran a continuación

$$\xi_{Co_{(13)}} = 61,07 + 0,976 T + 0,775 Re + 0,659 c(NaHS) - 0,481T. Re - 0,690. T. c(NaHS) - 0,060 Re. c(NaHS) - 0,066T. Re. c(NaHS) \quad (3.9)$$

$$\xi_{Co_{(16)}} = 72,85 + 1,868 T + 1,666 Re + 0,905 c(NaHS) - 1,182 T. Re - 1,05. T. c(NaHS) - 0,682 Re. c(NaHS) - 0,124 T. Re. c(NaHS) \quad (3.10)$$

$$\xi_{Co_{(22)}} = 82,72 + 2,906 T + 2,286 Re + 1,448 c(NaHS) + 0,449 T. Re + 0,399 T. c(NaHS) + 0,467 Re. c(NaHS) + 0,359T. Re. c(NaHS) \quad (3.11)$$

Se observa en el estudio del cobalto, que el índice de correlación (R) es 0,999, lo que demuestra exactitud y veracidad en los resultados experimentales.

Las variables de mayor significación en este caso son la temperatura y la agitación para el tiempo de 22 minutos, el mismo efecto tiene la interacción entre la agitación y la concentración de agente precipitante, lo que demuestra que el incremento de los mismos favorece el proceso de precipitación, mientras que el resto de las interacciones tienen menor importancia según los valores de los coeficientes mostrados en la tabla 3C.7 y en las ecuaciones de los modelos 3.9, 3.10 y 3.11.

Los mayores valores de extracción están dados para la prueba 1, en caso del cobalto para el tiempo de 22 minutos, los que oscilan entre un 82 - 83 %, según los resultados mostrados en la tabla 3.10 y en la figura III.20 del anexo 3B, que se mostró anteriormente, a manera de ejemplo. Las condiciones experimentales para estos resultados son: temperatura 363 K, agitación 535 rpm y concentración del agente precipitante hidrogenosulfuro de sodio igual a 90 g/L.

Los resultados estadísticos se utilizan como base para los estudios de modelación cinética de los procesos de precipitación de los sulfuros de cobre, zinc, níquel y cobalto en la primera y segunda etapa, del tratamiento practicado al licor de desecho, que se analizan en el epígrafe III.4.

III.5. Análisis de resultados del estudio cinético.

Para el estudio cinético se emplea la metodología descrita en el epígrafe II.3.6 del capítulo II, cuyos principales resultados se muestran a continuación.

Para los cálculos y el tratamiento gráfico se empleó como herramienta el programa CINETXCEL, sustentado sobre plataforma del Software EXCEL.

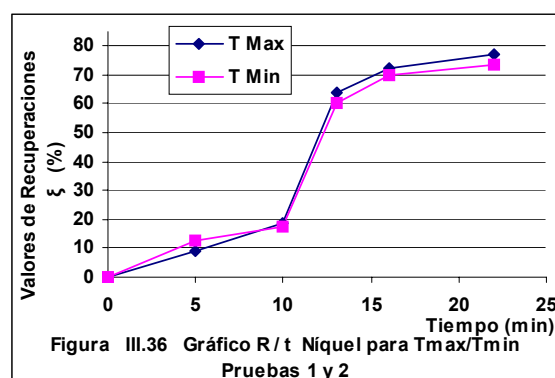
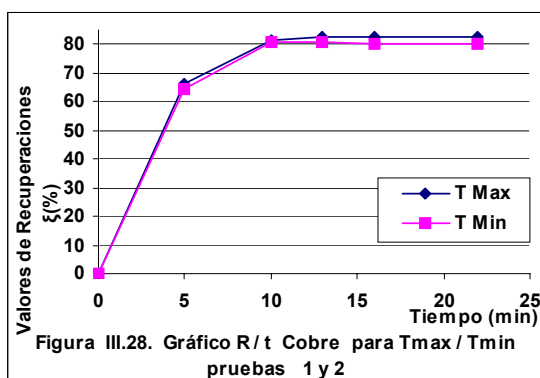
En primer término se determinaron los coeficientes empíricos de manera particular para cada parámetro en estudio, a partir de la matriz experimental, presentada en la tabla 2.3 del epígrafe II.3.3.

III. 5.1. Influencia de la temperatura.

Los valores de energía aparente de activación (E_a), en las etapas 1 y 2, se determinaron a partir de los valores de recuperación ó extracción para cada especie en estudio.

Para analizar la influencia de la temperatura sobre el proceso, se estudió la variación de la velocidad de precipitación para los valores 343 y 363 K, considerando constantes, la concentración de hidrogenosulfuro de sodio y el régimen de agitación, se construyeron los gráficos de extracción contra tiempo

(ξ vs τ), de cada especie, para los cuatro pares de pruebas experimentales, según los niveles máximos y mínimos de temperatura con respecto al tiempo. Los resultados obtenidos para el cobre, zinc, níquel y cobalto se muestran en las figuras de la III.28 a III.43, en el anexo 3D1.



A manera de ejemplo se muestra la figura III.28 y III.36. Los gráficos reflejan la tendencia de extracción de las especies metálicas cobre y níquel en las etapas 1 y 2 respectivamente, respecto al tiempo, en los sulfuros precipitados para las pruebas 1 y 2, de modo similar se construyeron para el resto de los pares de pruebas y para todas las especies metálicas en estudio.

Luego, la energía aparente de activación y la constante específica de velocidad, para cada par de pruebas experimentales se determina mediante el método gráfico, cuya metodología se explica en el epígrafe II.3.6 del capítulo II.

Para cada especie metálica se obtienen los resultados siguientes:

Para el Cobre:

$$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau} \right)_{T_{\alpha i}} = 1,246 \cdot Ve^{-\frac{544,295}{RT}} \quad (3.12)$$

Para el Zinc:

$$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau} \right)_{T_{\alpha i}} = 1,3294 \cdot Ve^{-\frac{353,86}{RT}} \quad (3.13)$$

Para el Níquel:

$$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau} \right)_{T_{\alpha i}} = 1,2459 \cdot Ve^{-\frac{548,0175}{RT}} \quad (3.14)$$

Para el Cobalto:

$$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau} \right)_{T_{\alpha i}} = 1,4104 \cdot Ve^{-\frac{177,96}{RT}} \quad (3.15)$$

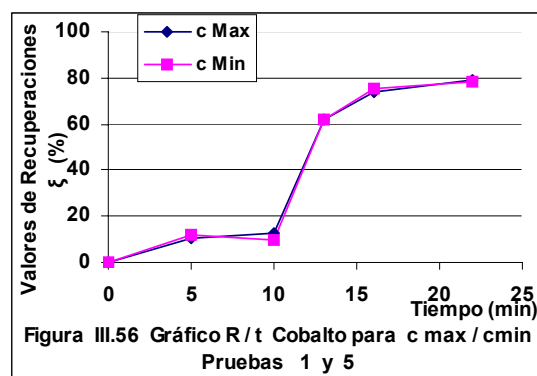
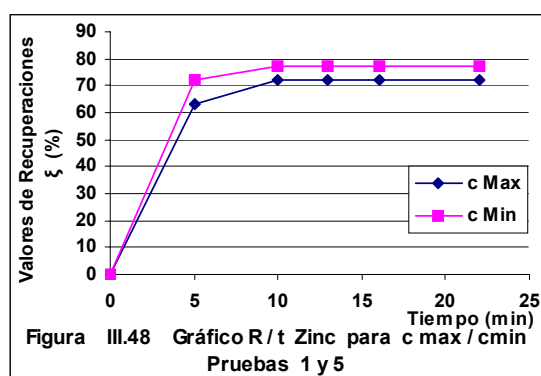
En la tabla 3.11, se observan los valores de la energía de activación promedios para los cuatro pares de pruebas para cada especie, los que muestran la influencia del factor temperatura sobre el proceso de precipitación de los sulfuros.

III.5.2 Influencia de la concentración del agente precipitante NaHS.

Otro factor que se analizó en el estudio es la influencia de la concentración del agente precipitante, con éste fin se determinó la dependencia entre el grado de precipitación y la duración de la misma, para los niveles máximos y mínimos de concentraciones iniciales del reactivo en cuestión, mientras el resto de las variables permanecen constantes.

En primer término se construyeron los gráficos de extracción contra tiempo (ξ vs τ), de cada especie metálica, para los cuatro pares de pruebas experimentales, según los niveles máximos y mínimos de concentración del agente precipitante con respecto al tiempo. Los resultados obtenidos para el cobre, zinc, níquel y cobalto se muestran en las figuras de la III.44 a III.59 en el anexo 3D.2.

A manera de ejemplo se muestra la figura III.48 y III.56. Los gráficos reflejan la tendencia de extracción del zinc y cobalto en las etapas 1 y 2 respectivamente, en los sulfuros precipitados, respecto al tiempo, para las pruebas 1 y 5, de modo similar se construyeron para el resto de los pares de pruebas y para todas las especies en estudio.



A partir de los gráficos, se estableció el orden aparente de reacción respecto a cada especie metálica en las etapas 1 y 2, del estudio. La metodología aplicada en éste caso, se explica en el capítulo II, en base a la misma, se determinó el tiempo transcurrido para un valor prefijado de extracción (ξ) y se realizaron los cálculos correspondientes, los cuales reflejan la tendencia de extracción de estas especies en

forma de sulfuros precipitados en dependencia de los niveles de concentración establecidos según el diseño de experimentos.

Para cada especie se obtienen los resultados siguientes:

Para el Cobre:

$$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau} \right)_{T_{ai}} = k V C_o^{0,0317} \quad (3.16)$$

Para el Zinc:

$$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau} \right)_{T_{ai}} = k V C_o^{0,0317} \quad (3.17)$$

Para el Níquel:

$$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau} \right)_{T_{ai}} = k V C_o^{0,0119} \quad (3.18)$$

Para el Cobalto:

$$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau} \right)_{T_{ai}} = k V C_o^{0,0159} \quad (3.19)$$

Los valores promedios para los grados aparentes (a) calculados en función de las concentraciones de reactivos precipitantes para cada especie aparecen en la tabla 3.11.

III.5. 3 Influencia de la velocidad de agitación (Reynolds)

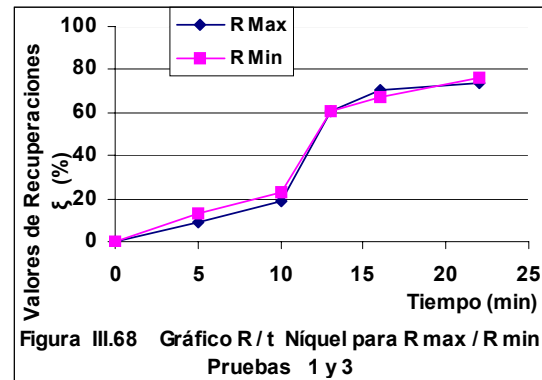
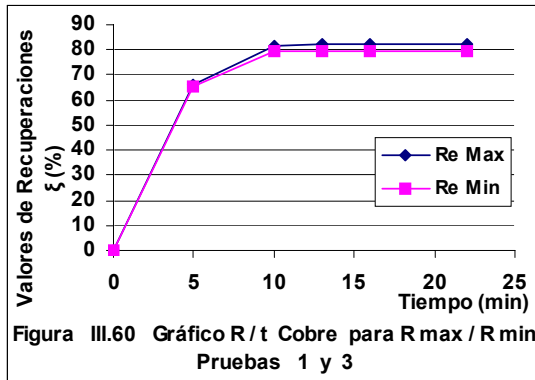
Un tercer factor que se analizó es la velocidad de agitación, para establecer el valor límite de esta variable en el proceso. Como en los casos anteriores, para la condición de extracción prefijada (ξ) se determinó el tiempo de precipitación para los valores

máximos y mínimos de Re y se aplica la metodología que se describe en el epígrafe II.3.6.

Los resultados obtenidos para el cobre, zinc, níquel y cobalto se muestran en las figuras de la III.60 a III.75 en el anexo 3D.3.

A manera de ejemplo se muestra la figura III.60 y III.68. Los gráficos reflejan la tendencia de extracción del cobre y níquel en las etapas 1 y 2 respectivamente, en forma de sulfuros precipitados respecto al tiempo, para las pruebas 1 y 3, en dependencia de los niveles de agitación establecidos según el diseño de experimentos, para los pares de pruebas experimentales analizados.

Posteriormente se aplicó el método gráfico para determinar los coeficientes empíricos (p) característicos y se determinó la influencia de los parámetros en cuestión sobre el proceso de precipitación.



Para todas las especies se obtienen los siguientes resultados.

Para el Cobre:

$$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau} \right)_{\alpha i} = kV Re^{0,01533} \quad (3.20)$$

Para el Zinc:

$$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau} \right)_{\alpha i} = kV Re^{0,0306} \quad (3.21)$$

Para el Níquel:

$$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau}\right)_{\alpha i} = kV \text{Re}^{0,0102} \quad (3.22)$$

Para el Cobalto:

$$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau}\right)_{\alpha i} = kV \text{Re}^{0,0103} \quad (3.23)$$

Los resultados promedios en cuanto a los coeficientes (p), y los modelos cinéticos que caracterizan la influencia de cada factor sobre el proceso de precipitación de los sulfuros con hidrogenosulfuro de sodio, a partir del licor residual, se muestran en la tabla 3.11.

Teniendo en cuenta los valores medios de energía de activación, la constante específica de velocidad, orden aparente (a) y coeficiente (p), calculados para los cuatro pares de pruebas experimentales, practicadas para las especies metálicas, se obtienen los modelos cinéticos que caracterizan el proceso de precipitación de sulfuros, a partir de la ecuación general:

$$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau}\right)_{\alpha i} = kV c_o^a e^{-\frac{E}{RT}} \text{Re}^p \quad (3.24)$$

III.5.4 Modelos y ecuaciones cinéticas obtenidas

Se obtienen los modelos (3.25 - 3.28) para cada especie en estudio, la forma de los mismos y los valores de los coeficientes determinados constituyen una regularidad cinética para el proceso. En los modelos se observa que el parámetro de mayor influencia sobre el proceso es la temperatura, como se predeterminó en el estudio estadístico. Lo planteado anteriormente constituye un aporte del trabajo.

Para el Cobre:
$$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau}\right)_{Cu} = 1,246V c_o^{0,0317} e^{-\frac{544295}{RT}} \text{Re}^{0,01533} \quad (3.25)$$

Para el Zinc:
$$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau}\right)_{Zn} = 1,3294 V c_o^{0,0317} e^{-\frac{353,86}{RT}} Re^{0,0306} \quad (3.26)$$

Para el Níquel:
$$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau}\right)_{Ni} = 1,2459 V c_o^{0,0119} e^{-\frac{548,0175}{RT}} Re^{0,0102} \quad (3.27)$$

Para el Cobalto:
$$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau}\right)_{Co} = 1,4104 V c_o^{0,0159} e^{-\frac{177,96}{RT}} Re^{0,0103} \quad (3.28)$$

Tabla 3.11. Valores medios de Ea, (a), (p) y modelos cinéticos para cada especie metálica en las etapas 1 y 2.				
E	Ea (J/mol)	(a)	(p)	Modelos respecto a la T, c(NaHS) y Re para cada especie en estudio.
Cu	544,295	0,0317	0,0150	$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau}\right)_{Cu} = 1,246 \cdot V c_o^{0,0317} e^{-\frac{544,295}{RT}} Re^{0,01533}$
Zn	357,86	0,0317	0,0306	$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau}\right)_{Zn} = 1,3294 V c_o^{0,0317} e^{-\frac{353,86}{RT}} Re^{0,0306}$
Ni	548,017	0,0119	0,0103	$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau}\right)_{Ni} = 1,2459 V c_o^{0,0119} e^{-\frac{548,0175}{RT}} Re^{0,01025}$
Co	177,96	0,0159	0,0103	$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau}\right)_{Co} = 1,4104 V c_o^{0,0159} e^{-\frac{177,96}{RT}} Re^{0,0103}$

Después de establecer los modelos cinéticos, la siguiente etapa fue la determinación de las **ecuaciones cinéticas** que caracterizan el proceso de precipitación de sulfuros, para cada especie, partiendo de la expresión general (2.31) establecida por Rodríguez G, 1988, para el proceso de precipitación de los sulfuros a partir de disoluciones de sulfatos, cuya metodología se muestra en el epígrafe II.3.6.

Aplicando la metodología se obtiene el modelo general en función de la concentración de cada especie metálica en el precipitado a través de la expresión (3.29):

$$\zeta(Me)t = \left(1 - \frac{c(Me)_{\text{máx}} \cdot e^{-K \cdot t} - c(Me)_e \left[e^{-K \cdot t} - 1 \right]}{c(Me)_{\text{máx}}}\right) 100 \quad (3.29)$$

Para cada especie metálica se obtienen las ecuaciones cinéticas (3.30 - 3.34):

$$\zeta(\text{Cu})t = \left(1 - \frac{c(\text{Cu})_{\text{máx}} \cdot e^{-K_1 \cdot t} - c(\text{Cu})_e \left[e^{-K_1 \cdot t} - 1 \right]}{c(\text{Cu})_{\text{máx}}}\right) 100$$

$$\zeta(\text{Zn})t = \left(1 - \frac{c(\text{Zn})_{\text{máx}} \cdot e^{-K_2 \cdot t} - c(\text{Zn})_e \left[e^{-K_2 \cdot t} - 1 \right]}{c(\text{Zn})_{\text{máx}}}\right) 100$$

$$\zeta(\text{Ni})t = \left(1 - \frac{c(\text{Ni})_{\text{máx}} \cdot e^{-K_3 \cdot t} - c(\text{Ni})_e \left[e^{-K_3 \cdot t} - 1 \right]}{c(\text{Ni})_{\text{máx}}}\right) 100$$

$$\zeta(\text{Co})t = \left(1 - \frac{c(\text{Co})_{\text{máx}} \cdot e^{-K_4 \cdot t} - c(\text{Co})_e \left[e^{-K_4 \cdot t} - 1 \right]}{c(\text{Co})_{\text{máx}}}\right) 100$$

Donde:

$K_1 = 1,246 \cdot V c_o^{0,0317} e^{-\frac{544,295}{RT}} Re^{0,01533}$
$K_2 = 1,3294 \cdot V c_o^{0,0317} e^{-\frac{353,86}{RT}} Re^{0,0306}$
$K_3 = 1,2459 \cdot V c_o^{0,0119} e^{-\frac{548,0175}{RT}} Re^{0,01025}$
$K_4 = 1,4104 \cdot V c_o^{0,0159} e^{-\frac{177,96}{RT}} Re^{0,0103}$

Las ecuaciones cinéticas calculadas en función de las extracciones constituyen otra regularidad cinética que caracterizan el comportamiento de los parámetros respecto al tiempo, en las cuales se refleja la influencia de los factores analizados sobre el proceso de precipitación de sulfuros.

De los cálculos se puede concluir que la temperatura posee una significativa influencia sobre el proceso de precipitación, tanto en la primera como en la segunda etapa, seguida de la velocidad de agitación y la concentración.

Se ha demostrado una correlación directa entre los resultados estadísticos y cinéticos, referidos al orden de influencia de cada parámetro estudiado, sobre la velocidad de reacción de precipitación de sulfuros en las etapas 1 y 2.

Otro aspecto a resaltar se trata de la influencia que ejerce cada una de las variables, lo que se corrobora por los valores de los coeficientes en las ecuaciones cinéticas como sigue: en primer lugar la temperatura, posteriormente de agitación, y la concentración de hidrogenosulfuro de sodio, lo cual se observa en todos los tiempos favorables para todas las especies analizados y coincide con los resultados estadísticos alcanzados.

Las ecuaciones estadísticas y cinéticas obtenidas, caracterizan el proceso de precipitación de sulfuros de cobre, zinc, níquel y cobalto según el tratamiento y la

metodología experimental aplicada. Los que constituyen los principales aportes del presente trabajo.

III.6. Valoración socio - ambiental y económica

III.6. 1 Impacto socio - ambiental

El impacto socio - ambiental está dado porque se disminuye el vertido de contaminantes a las aguas, lo que conlleva a minimizar los efectos negativos que provoca el mismo, lo que repercute en un medio ambiente mas limpio que aumenta el nivel de vida. Se logra una disminución de las afectaciones a la salud humana y se incrementan las fuentes de empleo con la apertura de nuevos puestos de trabajo.

Impacto económico

El procedimiento propuesto para el tratamiento del licor residual, genera sólidos y licores con un valor agregado y la posibilidad de empleo industrial ó docente.

En la primera y segunda etapas del proceso se recupera cerca del 80 %, de los contenidos metálicos de níquel, cobalto, cobre y cinc, en forma de sulfuros con la posibilidad de incorporarlos al proceso industrial.

En la tercera etapa se separa a partir del hidróxido de aluminio, la sal sulfato doble de aluminio y amonio dodecahidratado, con lo que se logra la recuperación de alrededor de un 60 %, del aluminio que contiene el licor de desecho y después de purificados, dichos productos tienen aplicaciones en la industria textil y como reactivos químicos en laboratorios, además para usos docentes.

Por último en la cuarta etapa, se recupera parte del magnesio en forma de sal sulfato doble de magnesio y amonio hexahidratado, con una pureza adecuada, mientras que el 48 % de manganeso se recupera en el sulfuro separado.

Alrededor del 90 % del cromo contenido en el licor residual, se recupera en el licor de desecho II final. Para el tratamiento del cromo se proponen varias vías, expuestas en el anexo 3A del presente trabajo.

En la tabla 3.12 se resumen las posibles aplicaciones industriales de los compuestos obtenidos.

Tabla 3.12 Aplicaciones de principales compuestos obtenidos	
Compuestos	Aplicaciones
CuS, ZnS	Industria metalúrgica
NiS, CoS	Industria del níquel
MnS	Industria metalúrgica
$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Industria textil y reactivo químico P.A.
$(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Industria textil, agricultura y reactivo químico P.A.
Licor rico en cromo	Industria metalúrgica

Dos aspectos importantes son los hechos siguientes:

Primero, el licor de desecho después del tratamiento no posee la acidez inicial, ya que el valor de pH se eleva hasta 7 unidades, es decir queda neutralizado.

Segundo, una comparación realizada en la tabla 3.10, entre los contenidos metálicos en el licor residual inicial y el licor de desecho II final, separado después de la última etapa de tratamiento, arrojan que ocurre una disminución sustancial en la carga metálica, durante el tratamiento.

III.7. Aspectos para un análisis costo - beneficio preliminar

Los estudios realizados en la presente investigación, arrojan que se obtienen ganancias, producto de la recuperación de una parte importante de las concentraciones metálicas del licor de desecho, transformadas en compuestos con un cierto valor agregado.

A continuación se realiza un análisis costo - beneficio preliminar que tiene en cuenta los ingresos por productos obtenidos y los costos por las materias primas utilizadas, estos aspectos dan una visión de la proyección de dicho trabajo como una de las vías de recuperación de las especies metálicas presentes en el licor residual.

Los precios promedios de la tonelada de los compuestos y de níquel, cobalto, zinc, cobre y otros se extrajeron de la página Web: (<http://www.portalminero.com>, 2006).

Los cálculos están basados en los resultados obtenidos experimentalmente para la prueba 1, pues para la misma se obtiene los mejores resultados en las pruebas realizadas.

Considerando que diariamente se generan 25 000 m³ del licor residual, se obtienen gastos por materias primas utilizadas, mostrados en la Tabla 3.13.

Tabla 3.13 Gastos por las materias primas utilizadas (anual)			
Materias primas	Valor unitario (USD)	Unidades (T)	Precio total (USD)
NaHS	837. 2	260	217 672
NH ₄ S	443.17	264.1	116 956.99
NH ₄ UH	48.278	1911	92 258.3
CaCO ₃ (sieno)	14.4	62.5	900
(NH ₄) ₂ SO ₄	12 690	1100	13 959 000
H ₂ SO ₄	57.21	2196	125 633.16
Gastos por materias primas			14 512 419

En la valoración realizada se obtiene un ingreso por productos anual reflejado en la tabla 3.14.

Tabla 3.14 Ingreso por productos (anual)			
Productos	Valor unitario (USD)	Unidades (T)	Precio Total (USD)
NiS, CoS	6477	125,52	812 993
MnS	3450	175,72	605 544
NH ₄ Al(SO ₄) ₂ • 12H ₂ O	20 470	1 633,3	33 433 651
(NH ₄) ₂ Mg(SO ₄) ₂ • 6H ₂ O	22 720	742,78	16 875 961
Total Ingreso por productos (anual).			51 728 149

La utilidad está dada por la diferencia entre el ingreso por productos obtenidos y el costo por consumo de materias primas.

Ingreso por productos obtenidos 51 728 149 USD

Gastos por consumo de materias primas 14 512 419 USD

Utilidad por resultados de la producción anual 37 215 730 USD

Como se aprecia los resultados del análisis costo - beneficio, demuestran que el proceso genera utilidades desde el punto de vista analizado.

De lo expresado anteriormente se infiere el gran impacto socio - ambiental y económico positivo logrado con el procedimiento aplicado, dado por la disminución considerable del grado de agresividad del residual, la recuperación de las especies metálicas y la repercusión del hecho en la vida del hombre en la región del nordeste holguinero.

III.7 Conclusiones del Capítulo III

- Se determinaron las transformaciones físico - químicas que tienen lugar en las etapas de la recuperación selectiva de las especies químicas en el licor residual.
- Los modelos matemáticos teóricos y experimentales muestran que existe correspondencia entre los mismos y la influencia del pH en la eficiencia de la recuperación en forma de sulfuros del cobre, zinc, níquel y cobalto, lo que permite predecir el comportamiento de las mismas durante el proceso.
- Los modelos estadísticos - matemáticos para los tiempos 5,10, 12, 16 y 22 minutos en las etapas 1 y 2 del tratamiento, muestran que las variables independientes de mayor influencia en el proceso de precipitación de sulfuros, son la temperatura y la concentración de agente precipitante.

$$\xi_{Cu(5)} = 63,75 + 0,867 T + 0,871 Re + 0,760 c(NaHS) + 0,25041 T. Re + 0,087 T. c(NaHS) - 0,670 Re. c(NaHS) - 0,173 T. Re. c(NaHS) \quad (3.2)$$

$$\xi_{Cu(10)} = 81,25 + 1,984 T + 1,567 Re + 0,827 c(NaHS) - 0,545 T. Re + 0,51361 T. c(NaHS) + 0,315 Re. c(NaHS) - 0,507 T. Re. c(NaHS) \quad (3.3)$$

$$\xi_{Zn(5)} = 70,27 + 0,555 T + 0,84167 Re + 1,463 c(NaHS) + 0,0275T.Re - 0,1722 T.c(NaHS) - 0,6283Re. c(NaHS) - 0,2842T. Re. c(NaHS) \quad (3.4)$$

$$\xi_{Zn(10)} = 71,50 + 1,922 T + 1,825 Re + 1,685 c(NaHS) + 0,575 T. Re - 0,5437 T.c(NaHS) + 0,02042 Re. c(NaHS) - 0,3054 T. Re. c(NaHS) \quad (3.5)$$

$$\xi_{Ni(13)} = 58,09 + 1,736T + 1,488 Re + 1,111 c(NaHS) + 0,439 T. Re - 0,233 T c(NaHS) + 0,73 Re. c(NaHS) - 0,003 T. Re.c(NaHS) \quad (3.6)$$

$$\xi_{Ni(16)} = 64,64 + 2,053T + 1,562 Re + 1,301 c(NaHS) + 0,848 T. Re - 0,466. T. c(NaHS) + 0,002 Re. c(NaHS) - 0,814 T. Re. c(NaHS) \quad (3.7)$$

$$\xi_{Ni(22)} = 82,34 + 3,50 T + 1,629 Re + 1,472 c(NaHS) + 0,988 T. Re - 0,358. T. c(NaHS) - 1,346 Re. c(NaHS) - 0,705 T. Re.c(NaHS) \quad (3.8)$$

$$\xi_{Co(13)} = 61,07 + 0,976 T + 0,775 Re + 0,659 c(NaHS) - 0,481T. Re - 0,690. T. c(NaHS) - 0,060 Re. c(NaHS) - 0,066T. Re. c(NaHS) \quad (3.9)$$

$$\xi_{Co(16)} = 72,85 + 1,868 T + 1,666 Re + 0,905 c(NaHS) - 1,182 T. Re - 1,05. T. c(NaHS) - 0,682 Re. c(NaHS) - 0,124 T. Re. c(NaHS) \quad (3.10)$$

$$\xi_{Co(22)} = 82,72 + 2,906 T + 2,286 Re + 1,448 c(NaHS) + 0,449 T. Re + 0,399 T. c(NaHS) + 0,467 Re. c(NaHS) + 0,359T. Re. c(NaHS) \quad (3.11)$$

- Se establecieron los modelos cinéticos de precipitación en función de la concentración y la eficiencia de precipitación de las especies metálicas, donde la constante K depende de la naturaleza de cada especie precipitada, según las expresiones siguientes:

$$c(Me)t = c(Me)_{máx} \cdot e^{-K.t} - c(Me)e \left[e^{-K.t} - 1 \right] \quad (2.37)$$

$$\zeta(Me)t = \left(1 - \frac{c(Me)_{máx} \cdot e^{-K.t} - c(Me)e \left[e^{-K.t} - 1 \right]}{c(Me)_{máx}} \right) 100 \quad (2.40)$$

- Según los cálculos económicos preliminares el tratamiento experimental aplicado al licor de desecho, es técnicamente factible y económicamente racional.

- Desde el punto de vista ambiental y social se logra disminuir el volumen de vertimiento del licor de desecho y su carga contaminante, se alcanza un pH final de 7,4 unidades y disminuye sustancialmente el contenido de especies metálicas, lo que repercute de manera positiva en la vida social y la salud humana.

CONCLUSIONES GENERALES

- Se determinaron las transformaciones físico - químicas en la recuperación selectiva de las especies metálicas en forma de sulfuros y sales dobles, de composiciones similares a reactivos químicos, se alcanza la neutralización del licor con un pH igual a 7,4 unidades y se disminuye la contaminación ambiental.

- Los modelos estadísticos - matemáticos para los tiempos 5, 10, 12, 16 y 22 minutos en las etapas 1 y 2 del tratamiento, muestran que las variables independientes de mayor influencia en el proceso de precipitación de sulfuros, son la temperatura y la concentración de agente precipitante.

$$\xi_{Cu(5)} = 63,75 + 0,867 T + 0,871 Re + 0,760 c(NaHS) + 0,25041 T. Re + 0,087 T. c(NaHS) - 0,670 Re. c(NaHS) - 0,173 T. Re. c(NaHS) \quad (3.2)$$

$$\xi_{Cu(10)} = 81,25 + 1,984 T + 1,567 Re + 0,827 c(NaHS) - 0,545 T. Re + 0,51361 T. c(NaHS) + 0,315 Re. c(NaHS) - 0,507 T. Re. c(NaHS) \quad (3.3)$$

$$\xi_{Zn(5)} = 70,27 + 0,555 T + 0,84167 Re + 1,463 c(NaHS) + 0,0275T.Re - 0,1722 T.c(NaHS) - 0,6283Re. c(NaHS) - 0,2842T. Re. c(NaHS) \quad (3.4)$$

$$\xi_{Zn(10)} = 71,50 + 1,922 T + 1,825 Re + 1,685 c(NaHS) + 0,575 T. Re - 0,5437 T.c(NaHS) + 0,02042 Re. c(NaHS) - 0,3054 T. Re. c(NaHS) \quad (3.5)$$

$$\xi_{Ni(13)} = 58,09 + 1,736T + 1,488 Re + 1,111 c(NaHS) + 0,439 T. Re - 0,233 T c(NaHS) + 0,73 Re. c(NaHS) - 0,003 T. Re.c(NaHS) \quad (3.6)$$

$$\xi_{Ni(16)} = 64,64 + 2,053T + 1,562 Re + 1,301 c(NaHS) + 0,848 T. Re - 0,466. T. c(NaHS) + 0,002 Re. c(NaHS) - 0,814 T. Re. c(NaHS) \quad (3.7)$$

$$\xi_{Ni(22)} = 82,34 + 3,50 T + 1,629 Re + 1,472 c(NaHS) + 0,988 T. Re - 0,358. T. c(NaHS) - 1,346 Re. c(NaHS) - 0,705 T. Re.c(NaHS) \quad (3.8)$$

$$\xi_{Co(13)} = 61,07 + 0,976 T + 0,775 Re + 0,659 c(NaHS) - 0,481T. Re - 0,690. T. c(NaHS) - 0,060 Re. c(NaHS) - 0,066T. Re. c(NaHS) \quad (3.9)$$

$$\xi_{Co(16)} = 72,85 + 1,868 T + 1,666 Re + 0,905 c(NaHS) - 1,182 T. Re - 1,05. T. c(NaHS) - 0,682 Re. c(NaHS) - 0,124 T. Re. c(NaHS) \quad (3.10)$$

$$\xi_{Co(22)} = 82,72 + 2,906 T + 2,286 Re + 1,448 c(NaHS) + 0,449 T. Re + 0,399 T. c(NaHS) + 0,467 Re. c(NaHS) + 0,359T. Re. c(NaHS) \quad (3.11)$$

- Se estableció el procedimiento para la recuperación selectiva de las especies metálicas presentes en el licor residual, siendo las mayores recuperaciones $\xi \text{ Ni} = 81,12 \%$; $\xi \text{ Co} = 83,71 \%$; $\xi \text{ Cu} = 80,34 \%$; $\xi \text{ Al} = 67,48 \%$ y $\xi \text{ Mn} = 47,69 \%$, alcanzadas para la prueba 1, con las condiciones $T = 363 \text{ K}$, $\eta = 535 \text{ rpm}$ y $c(\text{NaHS}) = 90 \text{ g/L}$.
- Los modelos cinéticos del proceso de precipitación de sulfuros obtenidos para cada especie metálica en función de las extracciones son los siguientes:

$$\zeta(\text{Cu})t = \left(1 - \frac{c(\text{Cu})_{\text{máx}} \cdot e^{-K_1 \cdot t} - c(\text{Cu})_e \left[e^{-K_1 \cdot t} - 1 \right]}{c(\text{Cu})_{\text{máx}}}\right) 100 \quad (3.30)$$

$$\zeta(\text{Zn})t = \left(1 - \frac{c(\text{Zn})_{\text{máx}} \cdot e^{-K_2 \cdot t} - c(\text{Zn})_e \left[e^{-K_2 \cdot t} - 1 \right]}{c(\text{Zn})_{\text{máx}}}\right) 100 \quad (3.31)$$

$$\zeta(\text{Ni})t = \left(1 - \frac{c(\text{Ni})_{\text{máx}} \cdot e^{-K_3 \cdot t} - c(\text{Ni})_e \left[e^{-K_3 \cdot t} - 1 \right]}{c(\text{Ni})_{\text{máx}}}\right) 100 \quad (3.32)$$

$$\zeta(\text{Co})t = \left(1 - \frac{c(\text{Co})_{\text{máx}} \cdot e^{-K_4 \cdot t} - c(\text{Co})_e \left[e^{-K_4 \cdot t} - 1 \right]}{c(\text{Co})_{\text{máx}}}\right) 100 \quad (3.33)$$

Donde:

$K_1 = 1,246 \cdot V c_o^{0,0317} e^{-\frac{544,295}{RT}} \text{Re}^{0,01533}$
$K_2 = 1,3294 \cdot V c_o^{0,0317} e^{-\frac{353,86}{RT}} \text{Re}^{0,0306}$
$K_3 = 1,2459 \cdot V c_o^{0,0119} e^{-\frac{548,0175}{RT}} \text{Re}^{0,01025}$
$K_4 = 1,4104 \cdot V c_o^{0,0159} e^{-\frac{177,96}{RT}} \text{Re}^{0,0103}$

RECOMENDACIONES

- Realizar un estudio con mayor amplitud que permita establecer la factibilidad económica del tratamiento planteado en el presente trabajo para el licor residual.
- Considerar en futuras investigaciones, la posibilidad de realizar el estudio a escala de banco.
- Utilizar los métodos de investigación empleados en la tesis y el comportamiento de los parámetros durante el proceso de precipitación de sulfuros, como referencia en futuros trabajos investigativos.
- Emplear en la realización de las actividades académicas, los nuevos conocimientos desarrollados en la investigación.

PRODUCCIÓN CIENTÍFICA DEL AUTOR

Publicaciones en Revistas Científicas

1. Sosa, M y otros, "Consideraciones sobre equilibrio en disoluciones carbonato - amoniacal (2da parte)", Revista Minería y Geología, Vol 5, Nº 1, 1987.
2. Sosa, M, y otros "Nuevo método de análisis para determinación de óxido de cromo (III)", Revista Minería y Geología, Vol XIII, Nº 3, 1996.
3. Sosa, M, y Ramírez, M, "Determinación de cromo, aluminio, hierro, níquel y otros en minerales lateríticos por disolución ácida", Revista Minería y Geología, Vol XIV, Nº 2, 1997.
4. Sosa, M, y otros "Síntesis de compuestos químicos a partir de licores ácidos por métodos químicos", Revista Cubana de Química, Vol 2, Nº 2, 1999.
5. Sosa, M y Bassas, R, "Recuperación de algunas especies del licor de desecho WL de la Empresa Pedro Soto Alba", Revista Minería y Geología, Vol XVIII, Nº 2, 2001.
6. Sosa, M y Bassas, R, "Obtención de compuestos químicos a partir del licor de desecho WL", Revista Minería y Geología Vol 3 - 4, 2001.
7. Sosa, M, y otros, "Termodinámica del proceso de precipitación de sulfuros de níquel y cobalto separado del licor de desecho WL, de la Empresa Pedro Soto Alba - Moa Nickel S.A", Revista Tecnología Química, Vol 3, 2003.
8. Sosa, M, " Estudio Termodinámico de los procesos de precipitación de sulfuros de níquel y cobalto a partir de licores ácidos residuales", Revista Minería y Geología, Vol Nº 1, 2003.
9. Sosa, M y Bassas, R, "Cinética de precipitación de los sulfuros con hidrogenosulfuro de sodio en el licor de desecho WL", Revista Cubana de Química, Vol XVIII, Nº 2, 2006. ISSN 0258 - 5995.
10. Sosa, M y Bassas, R, "Termodinámica de la precipitación de hidróxidos separados del licor de desecho WL", Revista Cubana de Química, Vol XVIII, Nº 1, 2006, ISSN 0258 - 5995.
11. Sosa, M, y otros, "Análisis de impactos negativos causados por el vertimiento del licor de desecho de "EPSA - Moa Nickel S.A y una vía para minimizarlos ". Revista Cubana de Química, 2006, ISBN 959 - 282 -27- X, 2006.

12. Sosa, M, y otros, "Obtención de sales dobles por tratamiento químico, a partir del licor de desecho WL, proveniente de la "Empresa PSA - Moa Nickel S.A", Revista Cubana de Química, ISBN 959 - 282 -27- X, 2006.
13. Sosa, M y otros, "Modelación Matemática y Simulación del parámetro temperatura de trabajo en el proceso de precipitación de sulfuros a partir del licor de desecho WL", Revista Tecnológica Vol 1 Nº 2, 2006.
14. Sosa, M, "Recuperación de cromo y aluminio presentes en el licor de desecho (WL), en forma de sales dobles, Revista Minería y Geología Vol 1, 2006. (Aprobado).
15. Sosa, M, y otros, "Estudio cinético del proceso de precipitación de los sulfuros con sulfuro de sodio, en el licor de desecho (WL), Revista Minería y Geología Vol 2, 2006. (Aprobado para publicación)

Publicaciones de Ponencias presentadas en Eventos científicos

1. Sosa, M, y otros, "Proceso de descontaminación de licores de desecho de la industria del níquel por precipitación de sulfuros, CD - ROM ISBN 959 - 250 - 080 - 0. CINAREM 2004.
2. Sosa, M, "Recuperación de cromo y aluminio presentes en el licor de desecho WL, en forma de sales dobles. CD -ROM ISBN 850 - 320 - 090 - 1.
3. Sosa, M, "Cinética de precipitación de los sulfuros con hidrogenosulfuro de sodio en el licor de desecho (WL), CD - ROM ISSN 0258 - 5995 " Memorias del Evento Internacional "18 CONFERENCIA DE QUIMICA" UO, 2005.
4. Sosa, M, "Termodinámica del proceso de precipitación de sulfuros separados del licor de desecho WL", CD - ROM ISSN 0258 - 5995, Memorias del Evento Internacional "18 CONFERENCIA DE QUIMICA" UO, 2005.
5. Sosa, M, y otros, "Análisis de impactos negativos causados por el vertimiento del licor de desecho de "EPSA - Moa Nickel S.A", Memorias VI Congreso Internacional de Química e Ingeniería Química, CD - ROM ISBN 959 - 282 -27- X, 2006.
6. Sosa, M, y otros, "Obtención de sales dobles por tratamiento químico, a partir del licor WL, de la "Empresa PSA - Moa Nickel S.A", Memorias " VI Congreso Internacional de Química e Ingeniería Química" CD - ROM ISBN 959 - 282 -27- X, 2006.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Acevedo, E. y C, Fuentes, "Determinación de compuestos de azufre en el sulfuro de níquel y cobalto obtenidos por precipitación con sulfuro de hidrógeno a partir de licores carbonato amoniacales", Revista Tecnológica. Vol XV, Minería N° 1,1985.
2. Aguilar, R; Muhr; Plasari, Burty and P. Rocabois; "Comparative study of influence of homogeneous and heterogeneous (multi-phase). Precipitation processes on the particle size distribution. [2006.08.30] [online].
<http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/abstract/103527504/START>.
3. Aguiar, R; Muhr, "Influence of particle size distribution in precipitation processes" [2003.08.3] [on line].
<http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/abstract/103527504/START>.
4. Akhtar, K y I, ul Haq, "Preparation and characterization of uniformly coated particles by homogeneous precipitation (cobalt compounds on nickel compounds), Advanced Powder technology, Vol,2, 3, 2003, p 291 - 456.
5. Alfa Aesar [Johnson Matthey Cartalog Company], The Right Chemicals, The Right Chemistry, 1995 -1996, 2004 - 2005.
6. Alepuz. H, " Estudio de diferentes variantes de precipitación de cobalto como sulfuro en el proceso amoniacal", Centro del Níquel, Informe técnico, 1992.
7. Alexeiv, V, N, Qualitative Análisis, Moscow, Mir,1971, 563 p
8. Alison, I y Hille Ro,"Separación del níquel y el cobalto en forma de sulfuros en disoluciones ácidas, Webmineral, com/data/Seigenite, 2006.
9. Alpizar, J, Introducción a la elaboración matemática de los resultados experimentales, Universidad de la Habana, 1990.
10. Barrabia, E; Sosa, M; Bassas, R, "Estudio preliminar de una variante de recuperación de valores metálicos a partir del licor ácido de la ECPSA" Informe Técnico, Instituto Superior Minero Metalúrgico, Moa, 1997.
11. Barrabeit y Gutierrez, "Obtención de compuestos de cromo y aluminio en forma de hidróxidos" Informe Técnico, Universidad de Oriente, Santiago de Cuba, 1991.

12. Bechtloff, B; P Justen y J, Ulrich, "The kinetics of heterogeneous solid liquid reaction crystallizations, An overview and examples, Chemie Ingenieur Technik, Vol 73, Issue 5, p 453 - 460, 2001.
13. Bechtloff, B; P Justen y J, Ulrich, "The kinetics of heterogeneous solid - liquid reaction crystallizations", [2006.07.10], [on line].
<http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/abstract/81502258/START>.
14. Burriel, M; I, Conde y S, Arribas, Química Analítica Cualitativa, La Habana, Instituto Cubano del Libro, 1972, 612p.
15. Blanco, A, O, Reyes, S y B, Spencer, "Afectaciones causadas a la población por los residuales de la ECPSA - Moa Nickel S.A", Poder Popular, Moa, 2002.
16. Calzadilla, P, A, "Recuperación de cromo contenido en el WL", Informe técnico, Universidad de Oriente, Santiago de Cuba, 1994.
17. Capote, N y L, Blanco, " Caracterización química y físico química de los sulfuros mixtos, Revista Minería y Geología, Vol, XV, N° I, 1998, p 58.
18. Casado, J; y R. García, "Tratamiento de residuales con coral", Informe Técnico, Centro de Investigaciones y Superación del Níquel, Moa, 1986.
19. Castellanos, J, Metalurgia extractiva de los minerales oxidados de Níquel, La Habana. 1974.
20. Caso, J, L, Recuperación del níquel disuelto en los efluentes de la destilación con hidrógeno sulfuro de amonio y sulfuro de sodio, Informe Técnico, Instituto Superior Minero Metalúrgico, Moa, 1992.
21. Centro de Inspección y Control Ambiental, Autoridad Regulatoria Nacional en la esfera Ambiental (CICA) Ministerio de Ciencia Tecnología y Medio ambiente, (<http://www.portalminero.com>).
22. Colectivo de autores, ULLMAN'S Encyclopedia of Industrial Chemistry, complete article list, WILEY- VCH, (Versión electrónica en CD), 2002.
23. Cochran, W, Grelinde M, Diseño experimental, México, Editorial, SA, 1965.
24. Cotton, R, Geoffrey, Advanced Inorganic Chemistry, 2^{da} Edición La Habana, Edición Revolucionaria, 1136 p, 1971.
25. Cueto, F, Fernández y Palacios, Tratamiento del licor residual de la ECPSA Moa - Nickel, SA, Tesis doctoral, ISMM, Moa, 2005.

26. Chalkley, M, E, "Deposición de colas en aguas profundas", Sherrit Internacional Corporation, Conferencia Sinergia, Moa Nickel, S.A, com, esc, 2000.
27. Chapman, F, "Investigación y aplicación práctica de una tecnología de limpieza del licor de desperdicio mediante una centrífuga especial en la ECPSA, Informe Técnico, Instituto Superior Minero Metalúrgico, Moa, 1988
28. Dobrojtov, G, N, J, Rodríguez, Calculos Hidrometalúrgicos, Instituto de Minas de San Petersburgo, Rusia, 1980.
29. Dobrojtov, G, Rodríguez, J y Palacios, A, Representación gráfica de los resultados experimentales, Instituto de Minas de San Petersburgo, Rusia, 1986, 2002.
30. Eilor, S, Industrial enginerys tables, La Habana, Edición Revolucionaria, 1975.
31. Fiffe, L, Sanfeliz, M y Sosa, M, Influencia del pH y las concentraciones del agente precipitante sulfuro de sodio 0,1 y 1 mol /L, sobre la precipitación selectiva del licor residual en la ECPSA, Informe Técnico, Facultad de Metalurgia, Instituto Superior Minero Metalúrgico, Moa, 1999.
32. Fiffe, L, Sanfeliz, M y Sosa, M, "Precipitación de hidróxido de hierro (III) a partir del licor residual en la ECPSA, con los agentes precipitantes hidróxido de amonio y el hidrogenosulfuro de amonio, Informe Técnico, Facultad de Metalurgia, Instituto Superior Minero Metalúrgico, Moa, 2000.
33. Fortuna, G y Cleger, F, "Recuperación del hierro y manganeso en licores de desecho", Informe Técnico, Facultad de Ciencias Naturales, Universidad de Oriente, Santiago de Cuba, 1993.
34. Fonseca, M, "Separación de níquel y cobalto en licores ácidos", Informe Técnico, Centro de Investigaciones y superación del Níquel, Moa, 1988.
35. Gafarov, R y López, L, "Aplicación Industrial de la tecnología de lavado del mineral lixiviado en el licor de desecho WL", Informe Técnico, Centro de Investigación y Proyecto de la Industria Minero Metalúrgica, La Habana, 1978.
36. Garrido, M, "Precipitación de sulfuros de cobalto y níquel a partir de soluciones carbonato amoniacaes", Tesis de doctorado, Facultad de Metalurgia, Instituto Superior Minero Metalúrgico, Moa, 2003.

37. García y Chaveco, "Propuesta tecnológica y el balance económico de la descontaminación del licor residual de la E.C.P.S.A, para la recuperación de sulfato de calcio y aluminio Informe Técnico, Centro de investigaciones del Níquel, Moa, 1985.
38. García, R, Labadié, J, "Remoción del sulfuro de hidrógeno del licor residual por tratamiento con coral en la ECPSA" Informe Técnico, Centro de investigaciones del Níquel, Moa, 1985.
39. García, R, Labadié, J, "Precipitación de los compuestos mayoritarios de aluminio, cromo(VI) y zinc en el licor residual de la ECPSA, Informe Técnico, Centro de investigaciones del Níquel, Moa, 1986.
40. García, R, Labadié, J, "Tratamiento de residuales de la ECPSA con óxido de calcio", Informe Técnico, Centro de investigaciones del Níquel, Moa, 1987.
41. García, R, Labadié, J, "Tratamiento de residuales de la ECPSA", Informe Técnico, Centro de investigaciones del Níquel, Moa, 1989.
42. García, R, Labadié, J, "Precipitación conjunta de compuestos de níquel(II), hierro(III), cobalto(II) y manganeso(II) de licores residuales de la ECPSA", Informe Técnico, Centro de investigaciones del Níquel, Moa, 1990.
43. García, R, y otros "Reducción de las especies hierro(III) y cromo(VI) en el licor crudo con dióxido de azufre en la ECPSA, Informe Técnico, Centro de investigaciones del Níquel, Moa, 1982.
44. García, Y y Sosa, M, "Influencia del pH y las concentraciones de los agentes precipitantes, sulfuro de sodio, hidróxido de amonio é hidrogenosulfuro de amonio, sobre la precipitación selectiva", Informe Técnico, Facultad de Metalurgia, Instituto Superior Minero Metalúrgico, Moa, 1998.
45. García, Y y Sosa, M, "Precipitación del hidróxido de hierro (III) con hidróxido de amonio como agentes precipitantes, en la primera etapa, a un pH de 3,5 unidades", Informe Técnico, Facultad de Metalurgia, Instituto Superior Minero Metalúrgico, Moa, 1998.
46. Glasstone, S, Termodinámica para Químicos, 3^{ra} Edición, Edición Aguilar, Madrid, 1987.

47. González, L, "Cinética de la precipitación de sulfuros de cobalto de los licores amoniacales que contienen níquel", Informe técnico, Centro de investigaciones del níquel, Moa, 1991.
48. González, E, "Precipitación de sulfuros a partir de soluciones amoniacales sintéticas", Informe técnico, Instituto Superior Minero Metalúrgico, Moa, 2000.
49. Gbor, T, "Uso preferencial de valores de pH relativamente bajos en el alto grado de separación de las especies metálicas, Webmineral.com/data/Linnaeite, 2006.
50. Hoque, S y Q. Charles J, Webmineral.com/data/Linnaeite 2006.
51. Har, D y G, Marhhesseault, "La precipitación y cristalización", Investigación Facilidad. Departamento Ingeniería Química. Universidad de Pueblo del Capotillo, Africa del Sur. Vol 20, Issue 1, 1994, p I - II.
52. <http://www.webmineral.com/data/Cattierite.shtml>. [2006.06.17]. [on line]
53. <http://www.webmineral.com/data/Linnaeite.shtml>. [2006.05.21]. [on line]
54. <http://www.webmineral.com/data/Siegenite.shtml>. [2006.07.9]. [on line] 2006
55. <http://www.webelements.com/webelements/compounds/text/Co/Co₁S₂-2013104.html>. [2006.06.14]. [on line].
56. <http://www.webelements.com/webelements/compounds/text/Ni/Ni₁S₂-12035722.html>. [2005.09.23]. [on line].
57. <http://www.webelements.com/webelements/compounds/text/Co/Co₂S₃-1332714.html>. [2006.06.12]. [on line].
58. <http://www.portalminero.com>, "Precios de níquel, cobalto y otros compuestos", 2003.
59. Izaguirre, Z, "Evaluación del licor WL y su concentrado en el proceso de potabilización de aguas de diferentes orígenes", Informe Técnico, Facultad de Ciencia Naturales, Universidad de Oriente, 1994.
60. Kasavin, J. et al. "Separación de níquel y cobalto por el método de formación de sulfuros en las soluciones carbonato amoniacales", Informe Técnico, Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica, 1971.
61. Kay, A y Michel, F, "Disolución del óxido de magnesio activo de la serpentina calcinada", Centro de Investigación y Proyectos de la Industria Minero Metalúrgica, La Habana, 1978.

62. Kousaka, Y; T, Nomura y M, Alonso, "Simple model of particle formation by homogeneous and heterogeneous nucleation", Advanced Powder Technology, V,12 N° , 3, Japón 2003, p, 291 - 309.
- 63 Kousaka, Y; T, Nomura y M, Alonso, "Simple model of particle formation by homogeneous and heterogeneous nucleation", [20003. 08.14] <http://www.vspub.com/jconts/APT/jc-Vol12 N° 3 pp291456200. html>.
- 64 Labadié, S Y otros, "Tecnología del tratamiento del licor WL con pulpa de sedimentos coralinos y cal", Informe Técnico, Instituto Superior José Antonio Echevarria, La Habana, 1995.
65. Lacmann, R; A, Herden y Ch, Mayer, "Kinetics of nucleation and crystal growth chemical", Engineering &Technology, Vol 22,Issue,4,1999, p279 - 289.
66. Lacmann, R; A, Herden y Ch, Mayer," Kinetics of nucleation and crystal growth". [2006.05.12]. [on line].
<http://www.3.interscience.wiley.com/cgi-bin/abstract/61001027/START>.
67. Landazury, S, "Proceso de tratamiento del licor WL con amoníaco", Informe Técnico, Universidad de Oriente, Santiago de Cuba, 1973, 1995.
68. Lasser y otros, "Eliminación del efecto nocivo de la acidez final del licor WL", Informe Técnico, Centro de Investigaciones y Superación del Níquel, Moa, 1973.
69. Levenspiel, O, "Ingeniería de las Reacciones Químicas", La Habana, Editorial Pueblo y Educación, 638p, 1986.
70. Lobaina, O, "Pruebas a escala de banco para analizar el uso del sulfuro de sodio en la precipitación de sulfuros", Informe de investigación, Centro de Investigaciones del Níquel, Moa, 1994, 1998.
71. Leal, L y Martín M, "Utilización de la serpentina como neutralizante del licor WL", Informe Técnico, Instituto Superior Minero Metalúrgico, 1988.
72. Mastrapa, González, A y Sosa, M,"Consideraciones sobre la cinética de precipitación de los sulfuros de níquel y cobalto con hidrogenosulfuro de sodio, Informe Técnico, Instituto Superior Minero Metalúrgico, 2004.
73. Medina, B, Torem, M, Mesquita L, "Cinética de flotación - precipitación de cromo(III) usando dodecylsulfate de sodio y etanol", Minerals Engineering Acta Metallurgica, Volume 18, Issue 2, 2005, p 225 -231.

74. Menés, G, "Separación de níquel y cobalto por el método de formación de sulfuros en las soluciones amoniacaes", Informe técnico, Instituto Superior Minero Metalúrgico, Moa, 1998.
75. Mersman, A, "Crystallization and precipitation, Chemical Engineering and Processsing", Vol, 38, Issue 4 – 6, September, 1999, p 345 - 353.
76. Mersman, A, "Crystallization and precipitation", [2003.09.2] [on line].
<http://www.3.interscience.wiley.com>.
77. Mersman, A, y M, Lofellman, "Crystallization and Precipitation, The optimal supersaturation", Chemical Engineering & Technology, Vol 23, Issue, 1, 2000.
<http://www.3.interscience.wiley.com/cgi-bin/abstract/68503358/START>
78. Miranda, A, Labrada, A y Sosa, M, "Influencia de la temperatura, velocidad de agitación y concentración del reactivo hidrogenosulfuro de sodio sobre la precipitación de los sulfuros metálicos, Informe Técnico, Instituto Superior Minero Metalúrgico, 2002.
79. Morrell, A, "Desarrollo de una metodología para la descontaminación del WL y recuperación de algunos valores metálicos", Informe Técnico, Universidad de Oriente, Santiago de Cuba, 1990.
80. Murdoch M, Michael, V y Angus F, "La recuperación de níquel de disoluciones ácidas por lixiviación a alta presión usando como producto el hidróxido mixto de la tecnología LIX®84-SIN", Fuel and Energy. Acta Metallurgica, Vol 40, Issue1, 1999, Page 84. <http://www.sciencedirect.com>
81. Muñoz, A, A, Columbie y D, Guzman, "Modelación matemática del del proceso de separación de níquel y cobalto" Revista Minería y Geología, Vol, XII N° 2, 1996, p 35.
82. Norma Cubana 93-0, "Agua potable, Requisitos sanitarios y muestreo", Comité Estatal de Normalización, Republica de Cuba, 1985.
83. Pérez, F, "Estudio cinético de la reacción de neutralización del licor WL con un pH igual a 4,5", Informe Técnico, Centro de Investigaciones y Proyectos de la Industria Minero Metalúrgica, La Habana, 1991.
84. Perry, R y C, Chilton, "Chemical engineers Handbook", TI, Edición Revolucionaria,

La Habana, 1985.

85. Piña, O, "Vertimiento de aguas residuales", Especificaciones Norma Dirección técnica, MINBAS, 1997.
86. Piñera, V y Blanco, L, " Contaminación Marina en Asturias" , 1992.
<http://www.ecoloxistesasturies.org/Temas/Oceanos/Contamina.htm>
87. Philip K, "Separación del níquel y el cobalto en forma de sulfuros en disoluciones ácidas. Webmineral.com/data/Cattierite 2006.
88. Quemauc y Chow, "Factibilidad de la neutralización del licor residual a altas temperaturas con serpentina tratada", Informe Técnico, Centro de investigaciones del Níquel, Moa 1976.
89. Rodríguez, I, "Estudio del proceso de precipitación de metales en forma de sustancias poco solubles durante el tratamiento del licor amoniaco de la Empresa Ernesto Che Guevara, con el residual agua del cooler de la Empresa Moa Nickel S.A, Pedro Soto Alba", Informe técnico, Instituto Superior Minero Metalúrgico, 1995.
90. Rodríguez, J, "Introducción a la Termodinámica" (Versión electrónica en CD), Santiago de Chile, 2002.
91. Semishin, V, "Prácticas de Química General Inorgánica" Moscú, Editorial Mir, 1967.
92. Sifontes, S, Chaviano, L, "Determinación de las condiciones óptimas para la neutralización y el saneamiento del licor WL con carbonato de calcio", Informe Centro de Investigaciones y Superación del Níquel, Moa, 1975.
93. Suri, E y Sosa, M, "Recuperación de cromo y aluminio en forma de sales dobles", Informe Técnico, Instituto Superior Minero Metalúrgico, 2001.
94. Sobol y otros, "Utilización del licor WL al 60 % para el lavado de las colas del mineral laterítico", Informe Técnico, Centro de Investigaciones y Superación del Níquel, Moa 1977.
95. Sobol y otros, "Utilización del licor WL al 40 % para el lavado de las colas del mineral laterítico", Informe Técnico, Centro de Investigaciones y Superación del Níquel, Moa 1978.
96. Sobol y otros, "Utilización del licor WL al 20 % para el lavado de las colas del mineral limonítico", Informe Técnico, Centro de Investigaciones

y Superación del Níquel, Moa 1981.

97. Suárez, A, "Análisis del proceso de precipitación de sulfuros a partir de los licores carbonato amoniacales", Tesis en opción a Master en Ingeniería de procesos, Universidad de Oriente, 1998.
98. Sundahl, S, "Chemical Principles, Lexington, Dec Heath and Company, Centro de Investigaciones y Superación del Níquel, 1992.
99. T.c, Lee, I, M. Robertson y H, K. Binbaum, "Una exploración en el método de precipitación de sulfuro y su efecto en la remoción de sulfuros metálicos, Revista, Hydrometallurgy, Vol 81, Issues 3-4, 2006, p197-204.
100. Zelikman, A, M, Voldman, N, "Teoría de los Procesos Hidrometalúrgicos", pp 328 - 352, Editorial Metalurgia, Moscú, 1975.

ANEXOS

Tabla 2A Valores medios de pH del licor residual Periodo (1996 - 2005)													
Mes Año	Ener	Feb.	Mar.	Abr.	May.	Jun.	Jul.	Ago	Sept	Oct.	Nov.	Dic.	Media anual
1996	1,239	1,221	1,228	1,228	1,256	1,236	1,221	1,231	1,255	1,225	1,227	1,226	1,2327
1997	1,22	1,219	1,231	1,236	1,256	1,236	1,221	1,231	1,221	1,233	1,237	1,237	1,2325
1998	1,223	1,221	1,227	1,23	1,248	1,238	1,217	1,235	1,224	1,227	1,231	1,235	1,2297
1999	1,23	1,24	1,23	1,235	1,249	1,241	1,217	1,235	1,237	1,227	1,231	1,235	1,2339
2000	1,246	1,239	1,228	1,240	1,242	1,244	1,215	1,233	1,237	1,243	1,237	1,228	1,2373
2001	1,244	1,237	1,217	1,232	1,233	1,237	1,233	1,237	1,236	1,245	1,224	1,243	1,2348
2002	1,25	1,263	1,217	1,24	1,235	1,243	1,245	1,251	1,236	1,244	1,223	1,242	1,2407
2003	1,254	1,257	1,221	1,245	1,232	1,241	1,249	1,242	1,236	1,251	1,23	1,243	1,2417
2004	1,250	1,242	1,23	1,236	1,236	1,237	1,24	1,242	1,226	1,24	1,249	1,236	1,2387
2005	1,239	1,233	1,247	1,236	1,246	1,237	1,229	1,242	1,229	1,242	1,252	1,232	1,2386
													1,2360
Media	1,239	1,2372	1,2276	1,2358	1,243	1,239	1,2312	1,2379	1,2337	1,2377	1,2341	1,2357	
Error	0,003	0,0046	0,0027	0,0016	0,0028	0,00094	0,00374	0,00199	0,00303	0,00286	0,00311	0,00187	
Varianza	0,0001	0,0002	7,4E-05	2,6E-05	8,2E-05	8,9E-06	0,00014	3,9E-05	9,2E-05	8,2E-05	9,7E-05	3,5E-05	
Mínimo	1,22	1,219	1,217	1,228	1,232	1,236	1,217	1,231	1,221	1,225	1,223	1,226	
Máximo	1,254	1,263	1,247	1,245	1,256	1,244	1,249	1,251	1,255	1,251	1,252	1,243	
Suma	12,395	12,372	12,276	12,358	12,433	12,39	12,312	12,379	12,337	12,377	12,341	12,357	

TABLA 2B COMPOSICIONES QUÍMICAS MEDIAS ANUALES DEL LICOR RESIDUAL, g/L Periodo (1996 - 2005)											
	H ₂ SO ₄	H ₂ S	Ni	Co	Fe	Mn	Zn	Mg	Cr	Al	Cu
1996	6,538	0,0760	0,0292	0,0059	1,505	1,645	0,0171	1,2783	0,6865	4,97	0,0034
1997	6,538	0,0743	0,0293	0,0058	1,505	1,6459	0,0185	1,3075	0,6865	4,928	0,0034
1998	6,691	0,0756	0,0284	0,0058	1,574	1,6158	0,0173	1,2983	0,6622	4,943	0,0035
1999	6,7156	0,0800	0,02692	0,0060	1,526	1,5877	0,0188	1,2182	0,6762	4,884	0,0037
2000	6,8858	0,0767	0,0293	0,0059	1,610	1,5629	0,0190	1,2997	0,6754	4,876	0,0035
2001	7,0245	0,0755	0,02841	0,0057	1,490	1,6793	0,0183	1,2396	0,6902	4,86	0,0035
2002	6,5381	0,0782	0,0293	0,0059	1,505	1,6459	0,0172	1,2875	0,6865	4,97	0,0034
2003	6,7990	0,0778	0,0274	0,0052	1,496	1,4177	0,0199	1,2639	0,6505	4,895	0,0038
2004	6,8785	0,0791	0,0290	0,0056	1,500	1,6145	0,01991	1,248	0,6867	4,94	0,0031
2005	6,1095	0,0788	0,0293	0,0050	1,585	1,672	0,0190	1,2664	0,6567	4,876	0,0035
ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS											
Media	6,6718	0,0772	0,0286	0,0056	1,5298	1,6086	0,0185	1,2707	0,6757	4,914	0,0035
Error típico	0,0817	0,0005	0,0002	0,0001	0,0136	0,0241	0,0003	0,0091	0,0045	0,0128	6,3 E-05
Mediana	6,7034	0,0773	0,0291	0,0058	1,505	1,6304	0,0186	1,2723	0,6813	4,9116	0,0035
Desviación	0,2584	0,0018	0,0008	0,0003	0,0432	0,0761	0,0010	0,0290	0,0144	0,0407	0,0002
Varianza	0,0668	3 E-06	7E-07	1 E-07	0,0018	0,0058	1 E-06	0,0008	0,0002	0,0016	4, 9E-08
Mínimo	6,1095	0,0742	0,0269	0,005	1,4908	1,4177	0,0171	1,2182	0,6505	4,86	0,0030
Máximo	7,0245	0,08	0,0293	0,006	1,61	1,6793	0,0199	1,3075	0,6902	4,97	0,0038
N. c (95,0%)	0,1848	0,0013	0,0006	0,00023	0,0308	0,0544	0,0007	0,0207	0,0103	0,0291	0,0001

Anexo 3A.

Para el tratamiento del cromo remanente contenido en el licor de desecho II, existen varias vías de tratamiento, dos de las cuales se exponen de forma resumida a continuación.

- Una vía de tratamiento de los desechos I y II, consiste en la separación de la sal sulfato doble de cromo y amonio dodecahidratado bajo las condiciones siguientes:

Procedimiento.

El licor separado en la etapa 3, se trata con ácido sulfúrico 1:1 hasta alcanzar un pH alrededor de 1,7 unidades, se adiciona sulfato de amonio y se concentra por evaporación. En caliente se somete a un proceso de agitación constante en un baño de agua, hasta que se enfríe se obtiene un sólido cristalino, el cual se filtra al vacío, se separa un sólido, al cual se añade agua destilada hasta cubrir el mismo, se calienta hasta disolución total, y se repite la operación de recristalización, hasta separar por filtración la mayor cantidad de impurezas. El filtrado obtenido se deja enfriar a temperatura ambiente hasta obtener un sólido cristalino que después de filtrarlo al vacío se seca a 40°C en una estufa, y se pesa. Se separa la sal sulfato doble de cromo(III) y amonio dodecahidratada.

- Otra vía de tratamiento es unir las disoluciones de desecho I y II, calentar las mismas hasta 700 °C por espacio de 30 minutos, y separar un sólido, con pigmentación verde, rico en cromo, para diversos empleos.

Anexo 3B. Gráficos de recuperaciones medias de cada especie metálica para las pruebas experimentales realizadas respecto al tiempo en las etapas 1 y 2.

Etapla 1

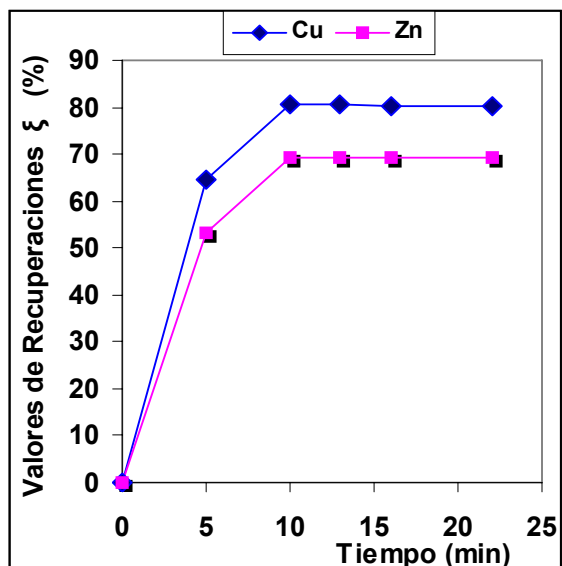


Figura III.12 Influencia del Tiempo en las ξ de cobre y zinc etapa1. Prueba1

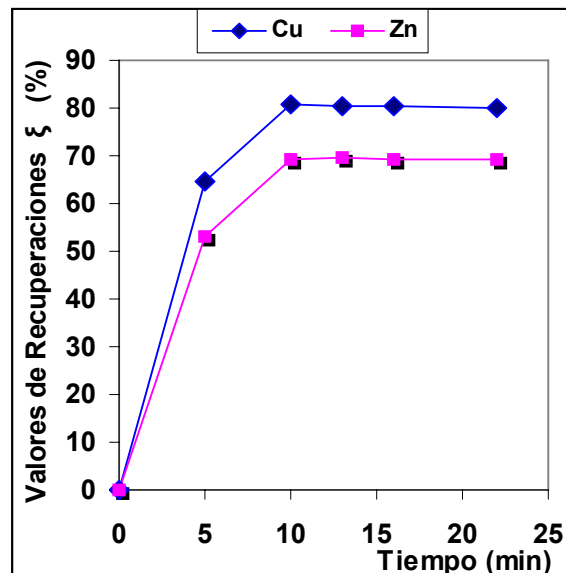


Figura III.13 Influencia del Tiempo en las ξ de cobre y zinc etapa1. Prueba 2

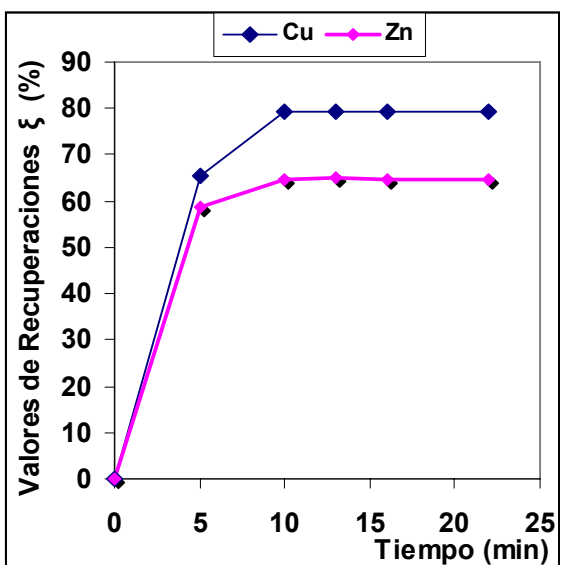


Figura III.14 Influencia del Tiempo en las ξ de cobre y zinc etapa1. Prueba 3

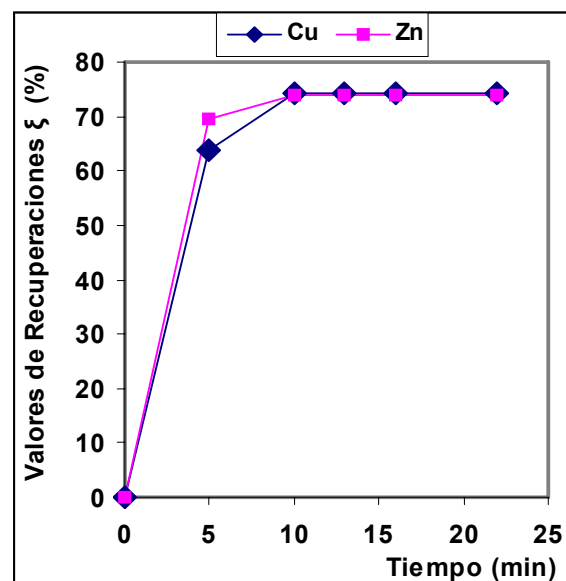


Figura III.15 Influencia del Tiempo en las ξ de cobre y zinc etapa1. Prueba 4

Etapa 1

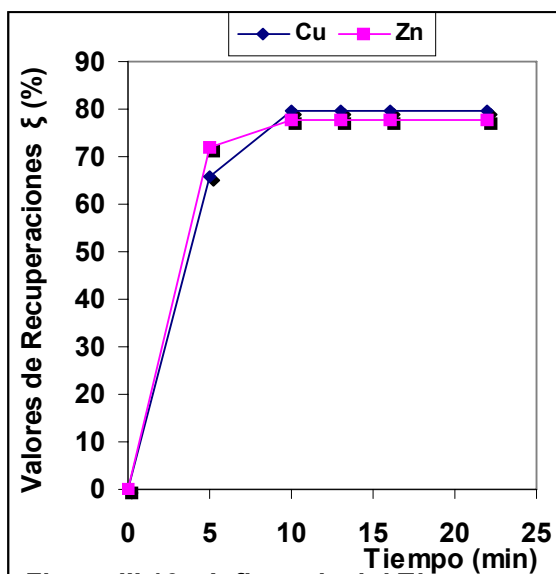


Figura III.16 Influencia del Tiempo en las ξ de cobre y zinc etapa1. Prueba 5

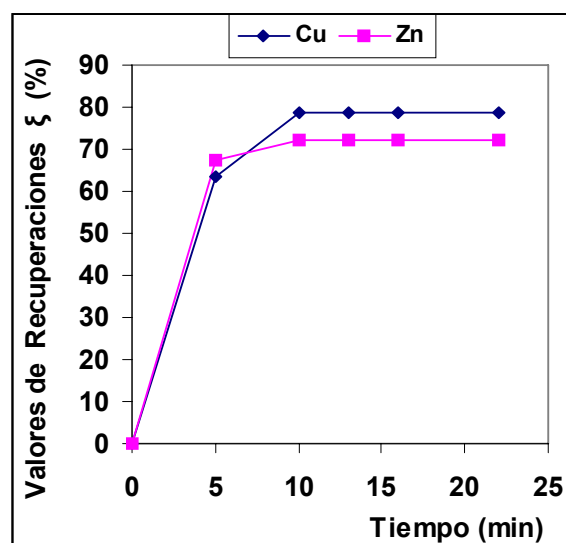


Figura III.17 Influencia del Tiempo en las ξ de cobre y zinc etapa1. Prueba 6

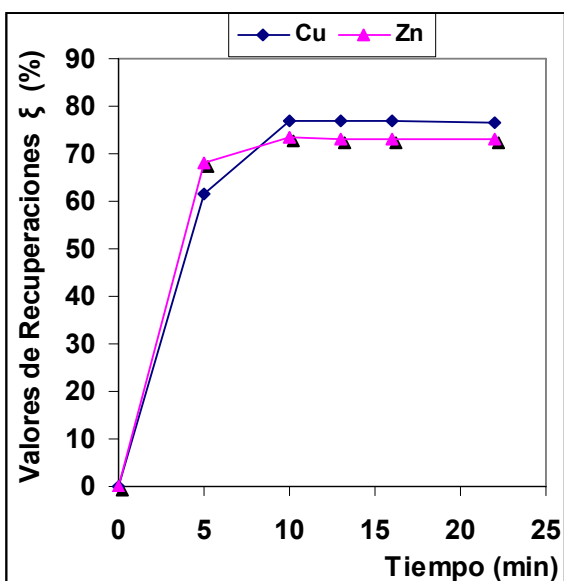


Figura III.18 Influencia del Tiempo en las ξ de cobre y zinc etapa1. Prueba 7

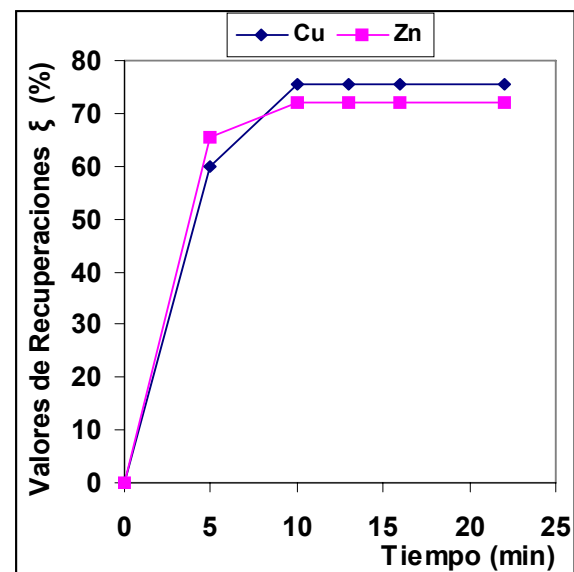
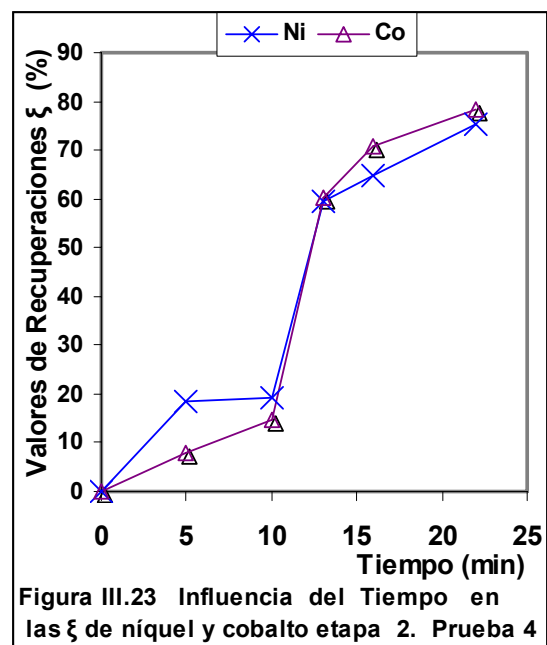
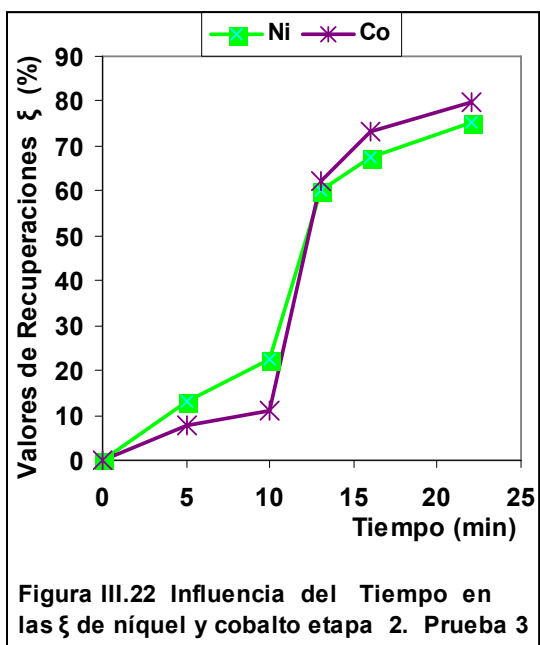
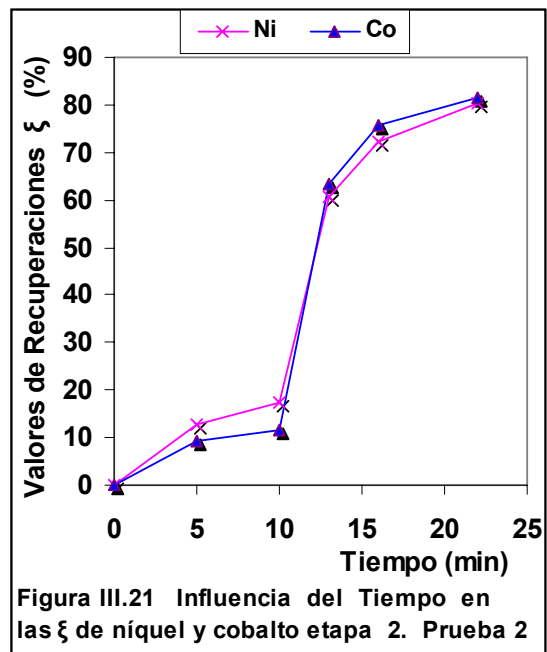
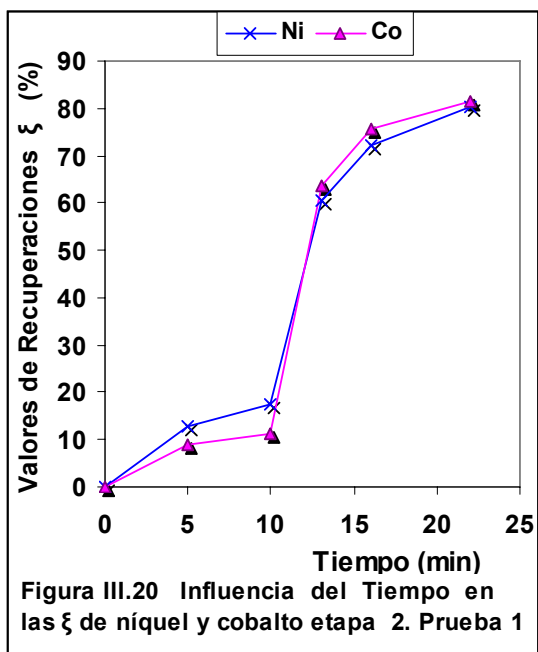


Figura III.19 Influencia del Tiempo en las ξ de cobre y zinc etapa1. Prueba 8

Anexo 3B. Gráficos de recuperaciones medias de cada especie metálica para las pruebas experimentales realizadas respecto al tiempo en las etapas 1 y 2.

Etapla 2.



Etapa 2.

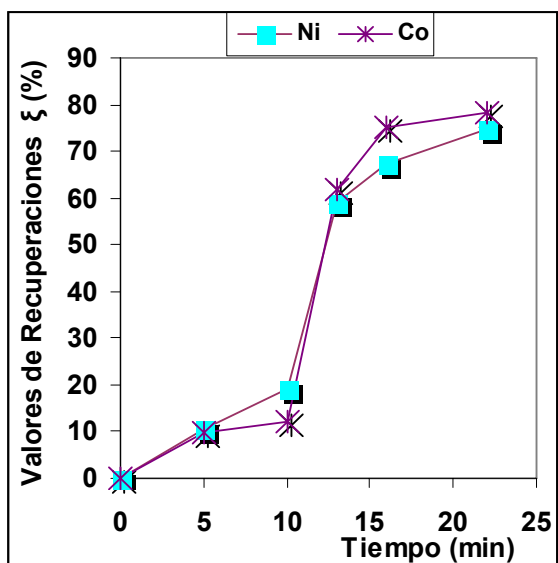


Figura III.24 Influencia del Tiempo en las ξ de níquel y cobalto etapa 2. Prueba 5

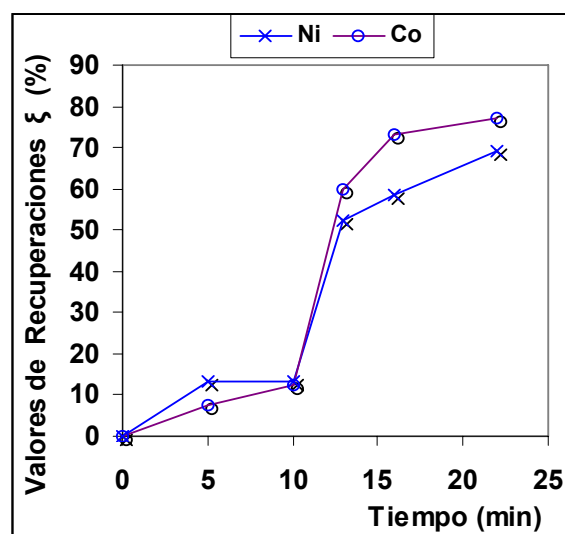


Figura III.25 Influencia del Tiempo en las ξ de níquel y cobalto etapa 2. Prueba 6

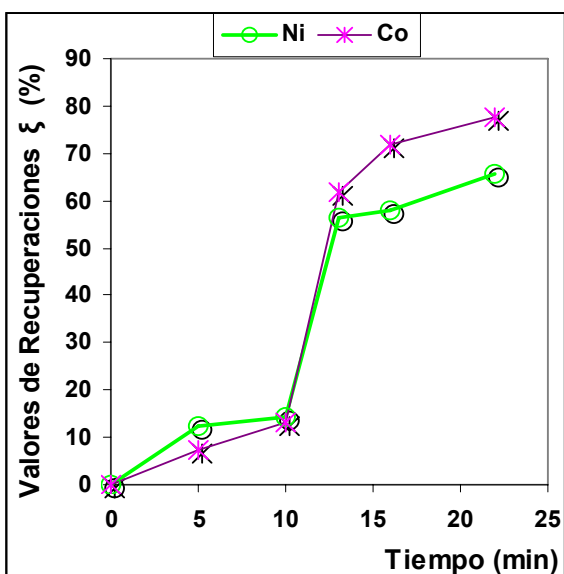


Figura III.26 Influencia del Tiempo en las ξ de níquel y cobalto etapa 2. Prueba 7

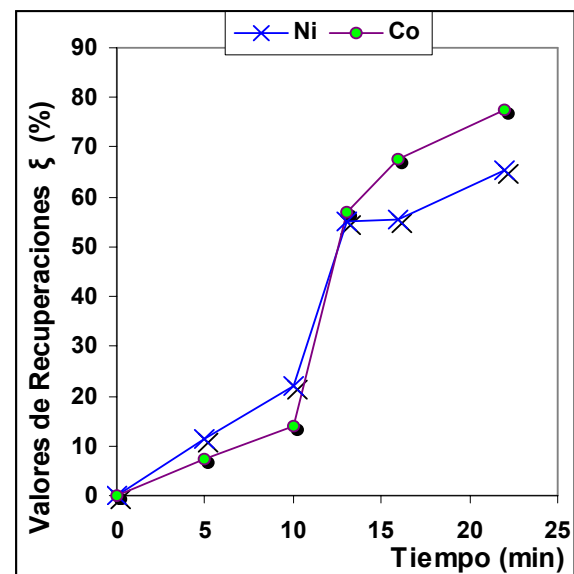


Figura III.27 Influencia del Tiempo en las ξ de níquel y cobalto etapa 2. Prueba 8

Anexo 3 C

Tabla 3.C.1 Valores de dispersión para cada especie analizada en las Etapas 1 y 2.						
Etapa 1. Tiempos 5 y 10 minutos.						
Pruebas	Dc Cu 5´	Dc Cu 10´	Dc Zn 5´	Dc Zn 10´		
1	0,74308	0,83381	0,63095	0,8903		
2	0,46367	0,37166	0,52205	0,56719		
3	0,58408	0,23965	0,6278	0,46004		
4	0,42154	0,63971	0,42336	0,87841		
5	0,36056	0,88794	0,57299	0,8903		
6	0,55135	0,89515	0,68942	0,88843		
7	0,68235	0,55789	0,65077	0,47721		
8	0,70995	0,66903	0,56871	0,61598		
Etapa 2 Tiempos 13, 16 y 22 minutos.						
Pruebas	Dc Ni 13´	Dc Ni 16´	Dc Ni 22´	Dc Co 13´	Dc Co 16´	Dc Co 22´
1	0,95142	0,96914	0,81819	0,84583	0,64609	0,86435
2	0,74746	0,66291	0,7845	0,76277	0,63663	0,74308
3	0,71702	0,6300	0,66586	0,63991	0,71511	0,91180
4	0,73973	0,67075	0,74214	0,59690	0,71669	0,94495
5	0,40033	0,93504	0,65083	0,57047	0,62601	0,92825
6	0,67500	0,90062	0,95066	0,57517	0,61942	0,67575
7	0,99514	0,64512	0,52444	0,67568	0,76727	0,60352
8	0,74206	0,63279	0,79845	0,62083	0,93539	0,89545

Tabla 3.C. 2 Valores de dispersión para cada especie en las Etapas 1 y 2.						
Etapa 1 Tiempos 5 y 10 minutos.						
Pruebas	S ² Cu 5´	S ² Cu 10´	S ² Zn 5´	S ² Zn 10´		
1	0,696	0,695	0,398	0,793		
2	0,215	0,138	0,273	0,322		
3	0,677	0,057	0,394	0,212		
4	0,178	0,409	0,179	0,772		
5	0,130	0,788	0,328	0,793		
6	0,304	0,801	0,475	0,789		
7	0,466	0,311	0,424	0,228		
8	0,504	0,448	0,323	0,379		
Etapa 2 Tiempos 13, 16 y 22 minutos.						
Pruebas	S ² Ni 13´	S ² Ni 16´	S ² Ni 22´	S ² Co 13´	S ² Co 16´	S ² Co 22´
1	0,905	0,939	0,669	0,715	0,119	0,747
2	0,559	0,439	0,615	0,582	0,116	0,552
3	0,514	0,397	0,443	0,409	0,146	0,831
4	0,547	0,450	0,551	0,356	0,147	0,893
5	0,160	0,874	0,424	0,325	0,112	0,862
6	0,456	0,811	0,904	0,331	0,110	0,457
7	0,990	0,416	0,275	0,457	0,168	0,364
8	0,551	0,400	0,638	0,385	0,250	0,802

Tabla 3.C.3 Valores del Criterio de Cochran para cada fila, en las Etapas 1 y 2.				
Etapas 1 y 2 Tiempos 5 y 10 minutos.				
Pruebas	G cal Cu 5'	G cal Cu 10'	G cal Zn 5'	G cal Zn 10'
1	0,21968	0,19054	0,14245	0,18490
2	0,06781	0,03785	0,09752	0,07504
3	0,21366	0,01574	0,14103	0,04937
4	0,05605	0,11216	0,06413	0,18000
5	0,04100	0,21609	0,11748	0,18490
6	0,09589	0,21961	0,17008	0,18412
7	0,14687	0,08530	0,15154	0,05312
8	0,15899	0,12267	0,11573	0,08851

Tabla 3.C.3 Cont..... Etapa 2 Tiempos 13, 16 y 22 minutos.						
Pruebas	G cal Ni 13'	G cal Ni 16'	G cal Ni 22'	G cal Co 13'	G cal Co 16'	G cal Co 22'
1	0,19333	0,19867	0,14814	0,20089	0,10213	0,13564
2	0,11932	0,09295	0,13619	0,16337	0,09916	0,10025
3	0,10980	0,08395	0,09811	0,11498	0,12512	0,15094
4	0,11687	0,09516	0,12188	0,10004	0,12567	0,16211
5	0,03422	0,18493	0,09373	0,09138	0,09588	0,15643
6	0,09731	0,17157	0,19999	0,09289	0,09388	0,08290
7	0,21151	0,08803	0,06086	0,12819	0,14404	0,06612
8	0,11760	0,08470	0,14107	0,10822	0,21408	0,14557

Tabla 3.C.4 Valores de dispersión de reproducibilidad, para cada especie.					
Etapas 1 y 2.					
Etapas 1 Tiempos 5 y 10 minutos.					
S ² _y Cu 5´	S ² _y Cu 10´		S ² _y Zn 5´	S ² _y Zn 10´	
0,688	0,456		0,349	0,536	
Etapas 2 Tiempos 13, 16 y 22 minutos.					
S ² _y Ni 13´	S ² _y Ni 16´	S ² _y Ni 22´	S ² _y Co 13´	S ² _y Co 16´	S ² _y Co 22´
0,585	0,591	0,565	0,445	0,146	0,688

Tabla 3.C.5 Valores de error de reproducibilidad, para las especies. Etapas 1 y 2.					
Etapas 1 Tiempos 5 y 10 minutos.					
Sy Cu 5´	Sy Cu 10´		Sy Zn 5´	Sy Zn 10´	
0,82975	0,67533		0,59103	0,73201	
Etapas 2 Tiempos 13, 16 y 22 minutos.					
Sy Ni 13´	Sy Ni 16´	Sy Ni 22´	Sy Co 13´	Sy Co 16´	Sy Co 22´
0,76502	0,76873	0,75157	0,6672	0,38205	0,82975

Tabla 3.C.6 Valores del criterio de student, para cada especie. Etapas 1 y 2.					
Etapa 1 Tiempos 5 y 10 minutos.					
tcal Cu 5´	tcal Cu 10´	tcal Zn 5´	tcal Zn 10´		
1,58859	1,48075	1,69195	1,36611		
Etapa 2 Tiempos 13, 16 y 22 minutos.					
tcal Ni 13´	tcal Ni 16´	tcal Ni 22´	tcal Co 13	tcal Co 16´	tcal Co 22´
1,30715	1,30085	1,33054	1,4988	2,61745	1,20518

Tabla 3.C.7 Valores de los coeficientes de la ecuación de regresión, en las Etapas 1 y 2						
Etapa 1 Tiempos 5 y 10 minutos.						
Especies	Cu 5´	Cu 10´	Zn 5´	Zn 10´		
Coeficientes						
b ₀	63,75	8125	70,27	71,50		
b ₁	0,86764	1,98472	0,55556	1,92208		
b ₂	0,87181	1,56778	0,84167	1,82458		
b ₃	0,76097	0,827	1,46028	1,68542		
b ₁₂	0,25041	-0,5447	0,0275	0,57542		
b ₁₃	0,0868	0,51361	-0,1722	-0,5437		
b ₂₃	-0,6701	0,31555	-0,6283	0,0204		
b ₁₂₃	-0,1726	-0,5069	-0,2842	-0,3054		
Etapa 2 Tiempos 13, 16 y 22 minutos.						
Especies	Ni 13´	Ni 16´	Ni 22´	Co 13´	Co 16´	Co 22´
Coeficientes						
b ₀	58,09	64,64	81,34	61,07	72,85	83,62
b ₁	1,736	2,053	3,505	0,976	1,868	2,906
b ₂	1,488	1,562	1,629	0,775	1,666	2,286
b ₃	1,111	1,301	1,472	0,659	0,905	1,448
b ₁₂	0,439	0,848	0,988	-0,481	-1,182	0,449
b ₁₃	-0,233	-0,466	-0,358	-0,690	-1,05	0,399
b ₂₃	0,73	0,002	-1,346	-0,060	-0,682	0,467
b ₁₂₃	-0,003	-0,814	-0,705	-0,066	-0,124	0,359

Tabla 3.C.8 Valores de error de reproducibilidad, para el control estadístico del significado de los coeficientes de la ecuación de regresión, en las etapas 1 y 2.

Etapla 1 Tiempos 5 y 10 minutos.					
S _{bj} Cu 5´		S _{bj} Cu 10´		S _{bj} Zn 10´	
0,12849		0,13785		0,14942	
Etapla 2 Tiempos 13, 16 y 22 minutos.					
S _{bj} Ni 13´		S _{bj} Ni 16´		S _{bj} Co 22´	
0,15616		0,15692		0,16937	

Tabla 3.C. 9 Criterio de Student, para el control estadístico del significado de los coeficientes de la ecuación de regresión para cada especie. Etapas 1 y 2.

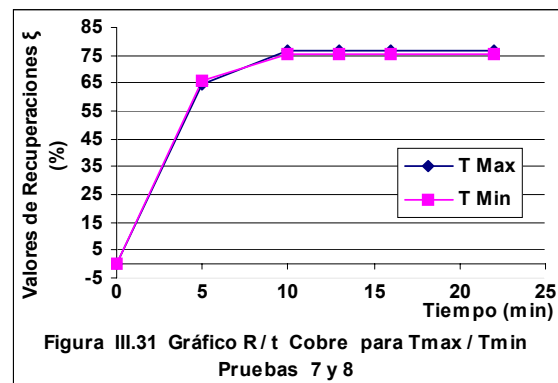
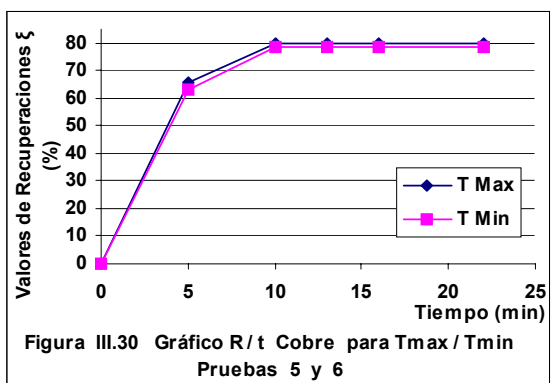
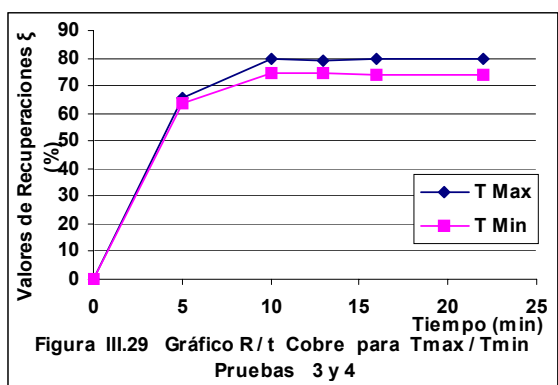
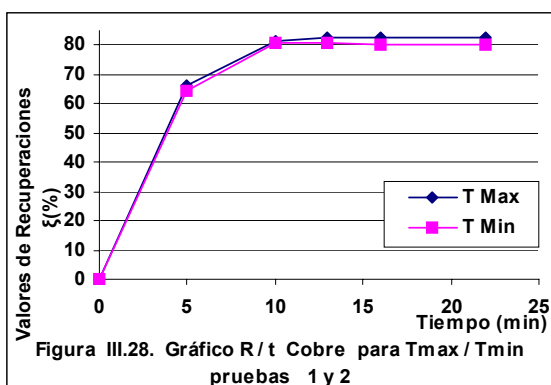
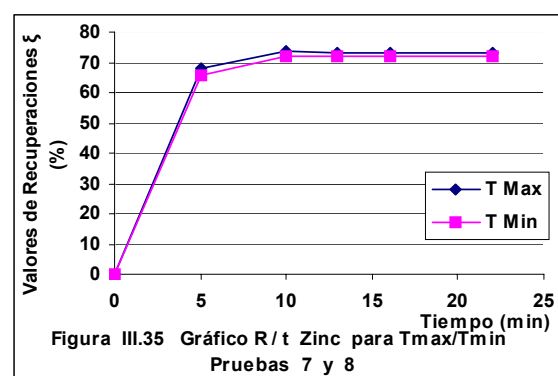
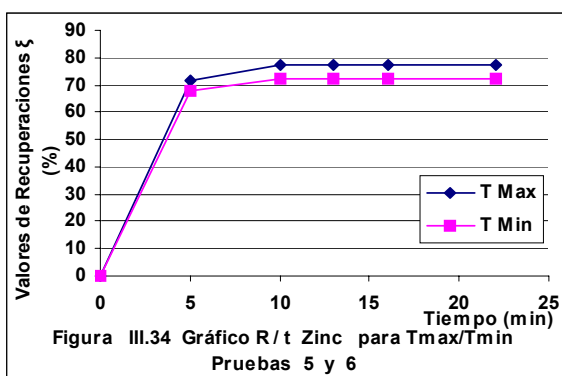
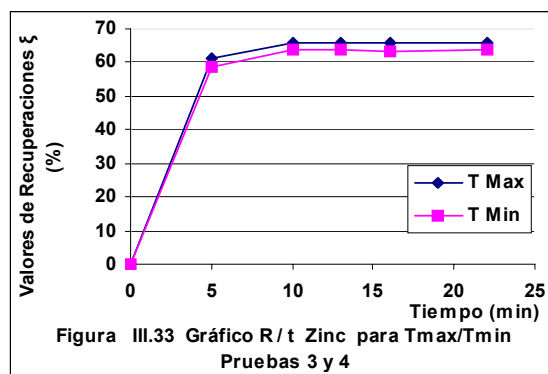
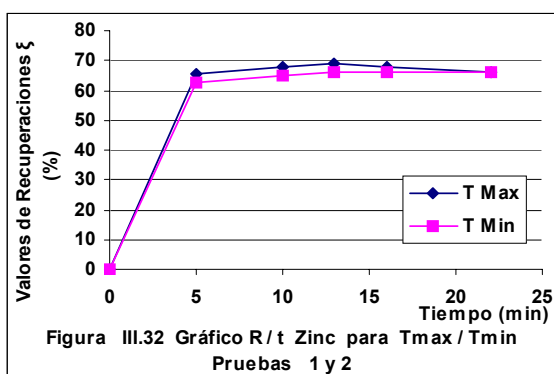
Etapla 1 Tiempos 5 y 10 minutos.						
	t cal(bi) Cu 5´	tcal _(bi) Cu 10´	tcal _(bi) Zn 5´	tcal _(bi) Zn 10´		
b ₀	464,206	567,194	582,455	505,273		
b ₁	5,94333	7,14332	12,8938	7,50958		
b ₂	1,68905	11,3729	6,97645	12,2111		
b ₃	8,55428	5,27942	12,104	11,2797		
b _{1,2}	2,06628	-3,9515	0,22794	3,851		
b _{1,3}	2,35824	3,72582	-1,4275	-3,6391		
b _{2,3}	2,75839	2,28908	-5,2082	6,82918		
b _{1,2,3}	2,12532	-3,6775	-2,3554	-2,044		
Etapla 2 Tiempos 13, 16 y 22 minutos.						
	tcal _(bi) Ni13´	tcal _(bi) Ni 16´	tcal _(bi) Ni 22´	tcal _(bi) Co 13´	tcal _(bi) Co 16´	tcal _(bi) Co 22´
b ₀	372,006	411,939	470,962	448,417	934,174	464,206
b ₁	11,1193	13,0849	9,81369	7,16616	11,1345	5,94333
b ₂	6,32903	16,3294	9,31575	5,69152	21,3642	1,68905
b ₃	13,5154	27,4129	21,3276	4,8451	11,6082	8,55428
b _{1,2}	2,81232	6,04291	8,39954	-3,5377	-15,163	2,06628
b _{1,3}	-1,496	-2,9694	-2,3375	-5,0694	-13,464	2,35824
b _{2,3}	4,67474	0,01662	-8,778	-0,4416	-8,748	2,75839
b _{1,2,3}	-0,0196	-5,1928	-4,599	-0,4844	-1,5922	2,12532

Tabla 3.C.10 Valores de adecuación de regresión, en las Etapas 1 y 2.					
Etapa 1 Tiempos 5 y 10 minutos.					
Valores de adecuación	Cu 5'	Cu 10'	Zn 5'	Zn 10'	
Y-1	73,2533	81,2467	73,07	70,8767	
Y-2	76,23	80,3533	70,8167	71,18	
Y-3	73,8989	79,5833	73,1567	67,6467	
Y-4	71,6489	80,4833	69,8767	77,03	
Y-5	75,1556	80,1467	72,3189	76,1633	
Y-6	73,4356	80,28	68,24	72,07	
Y-7	72,5756	79,7178	68,7556	74,7933	
Y-8	66,6222	78,7	65,9233	73,2233	
Etapa 2 Tiempos 13, 16 y 22 minutos.					
Valores de adecuación	Ni 13'	Ni 16'	Ni 22'	Co 13'	Co 16'
Y-1	63,86	73,2267	83,3367	72,1833	83,2533
Y-2	59,9822	69,7853	82,8767	72,7078	82,23
Y-3	59,5511	67,83	81,0056	71,8489	81,8989
Y-4	57,4178	64,9222	80,8778	70,1822	80,6489
Y-5	58,6522	67,18	83,6144	72,4967	81,1556
Y-6	53,8278	58,6156	79,8978	69,9956	80,4356
Y-7	57,2511	58,5344	78,0744	71,6578	82,5756
Y-8	54,1956	57,0222	79,3344	77,4933	80,6222

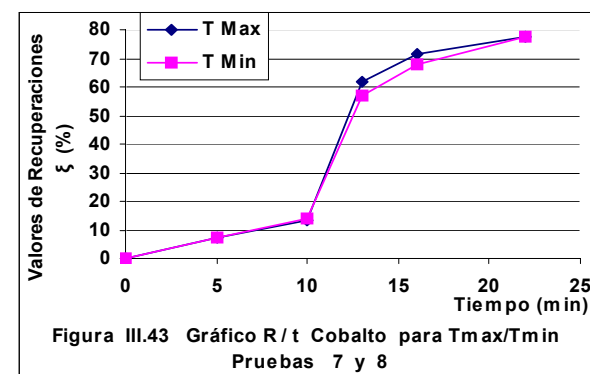
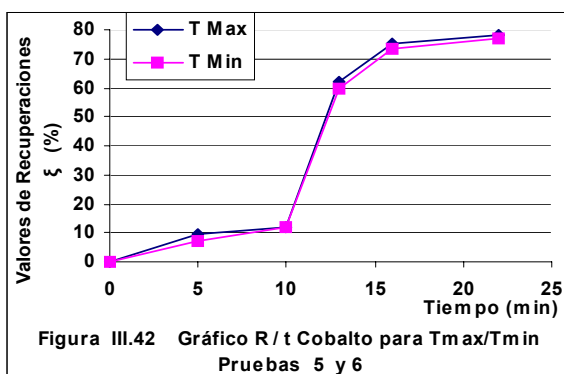
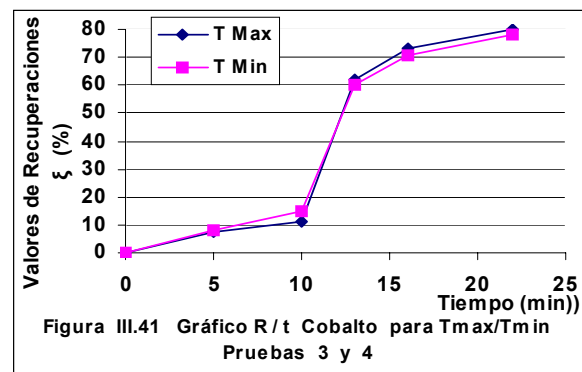
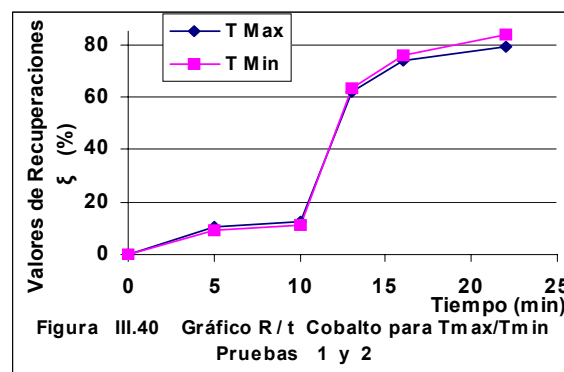
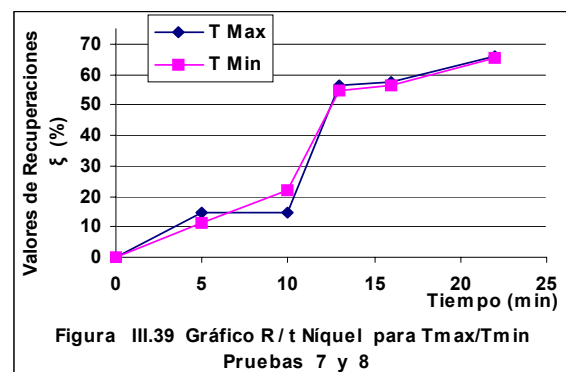
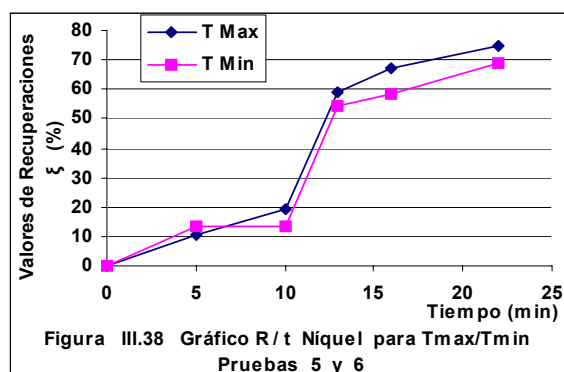
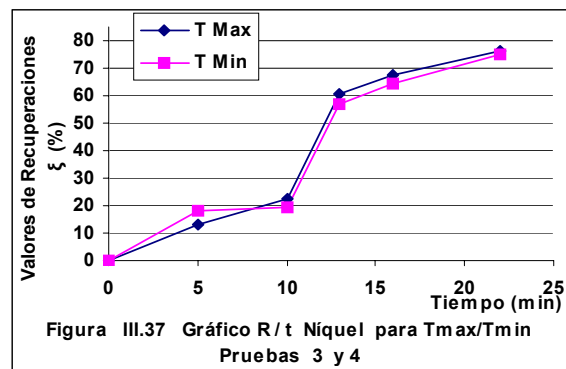
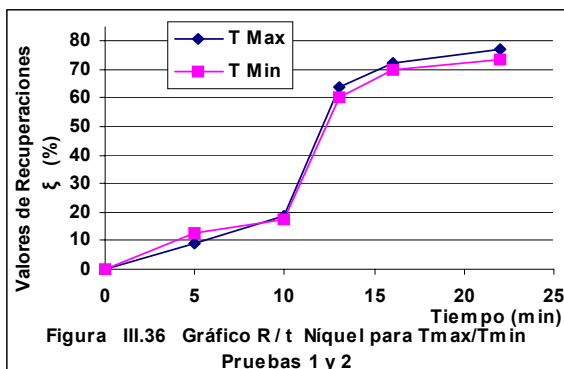
Tabla 3.C 11. Valores de dispersión de adecuación de la ecuación de regresión, en las etapas 1 y 2.					
Etapa 1 Tiempos 5 y 10 minutos.					
S _{adec} Cu 5´	S _{adec} Cu 10´	S _{adec} Zn 5´	S _{adec} Zn 10´		
9,1E-28	1,4E-27	1,5E-27	4,8E-28		
Etapa 2 Tiempos 13, 16 y 22 minutos.					
S _{adec} Ni 13´	S _{adec} Ni 16´	S _{adec} Ni 22´	S _{adec} Co 13´	S _{adec} Co 16´	S _{adec} Co 22´
3E-28	5,3E-28	1,5E-27	1,5E-28	1,2E-27	9,1E-28

Tabla 3.C.12 Valores de Fisher calculados en las etapas 1 y 2.					
Etapa 1 Tiempos 5 y 10 minutos.					
F_{calc} Cu 5´	F_{calc} Cu 10´	F_{calc} Zn 5´	F_{calc} Zn 10´		
1,3E-27	3E-27	4,3E-27	9E-28		
Etapa 2 Tiempos 13, 16 y 22 minutos.					
F_{calc} Ni 13´	F_{calc} Ni 16´	F_{calc} Ni 22´	F_{calc} Co 13´	F_{calc} Co 16´	F_{calc} Co 22´
1,3E-28	9E-28	2,7E-27	3,4E-28	8,3E-27	1,3E-27

Anexo 3D.1 Gráficos representativos de la influencia de la Temperatura sobre los Valores de Recuperaciones v.s Tiempo. Cobre y Zinc



Níquel y Cobalto



Anexo 3D. 2 Gráficos representativos de la influencia de la concentración inicial de reactivos sobre los Valores de Recuperaciones v.s Tiempo. Cobre y zinc

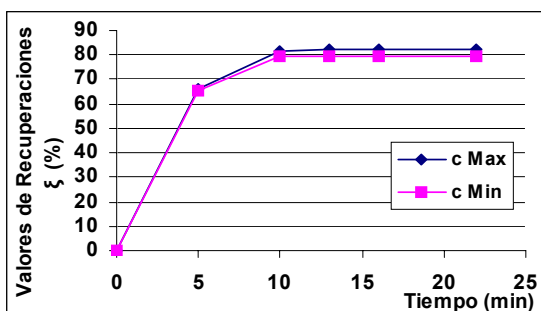


Figura III.44 Gráfico R / t Cobre para c max / c min Pruebas 1 y 5

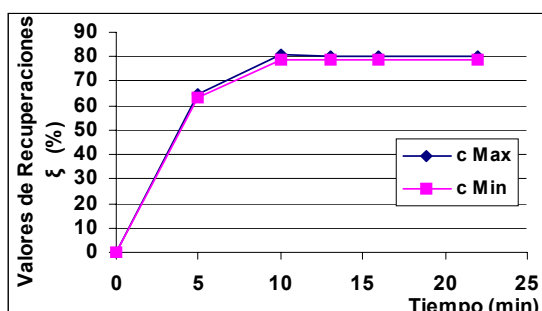


Figura III.45 Gráfico R / t Cobre para cmax / cmin Pruebas 2 y 6

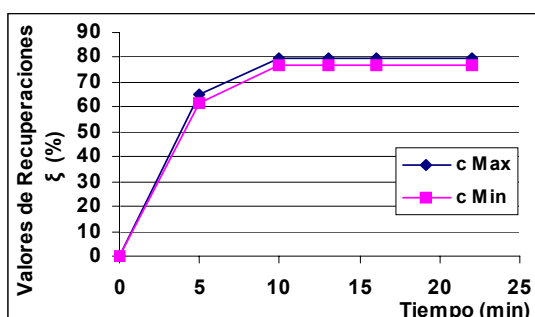


Figura III.46 Gráfico R / t Cobre para cmax / cmin Pruebas 3 y 7

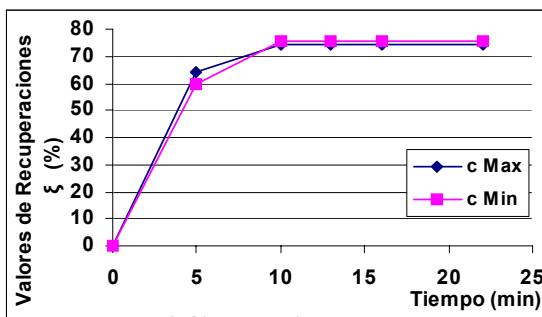


Figura III.47 Gráfico R / t Cobre para cmax / cmin Pruebas 4 y 8

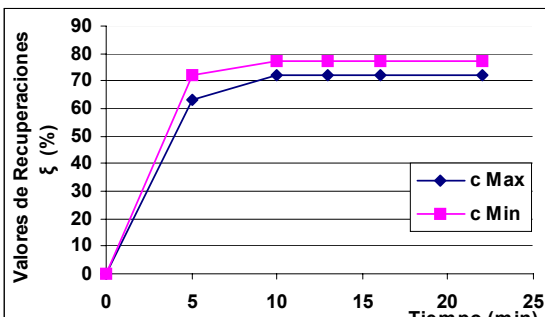


Figura III.48 Gráfico R / t Zinc para c max / c min Pruebas 1 y 5

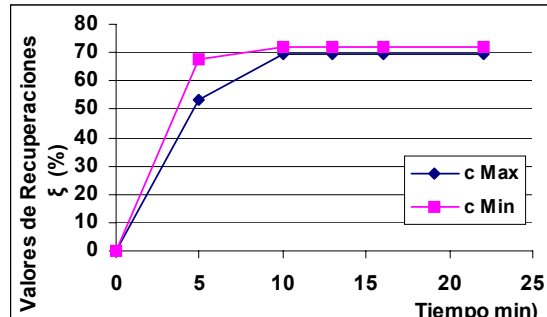


Figura III.49 Gráfico R / t Zinc para cmax / cmin Pruebas 2 y 6

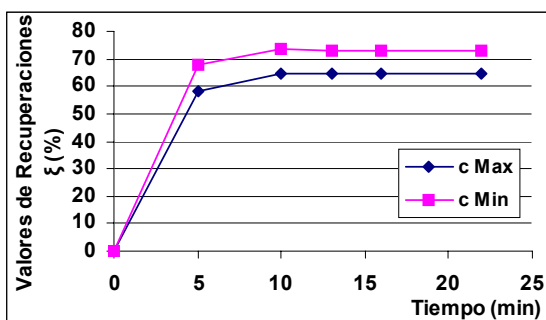


Figura III.50 Gráfico R / t Zinc para cmax/ cmin Pruebas 3 y 7

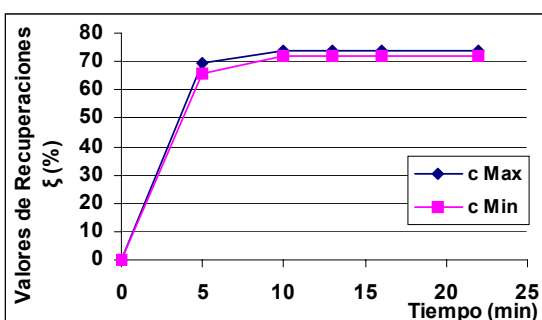


Figura III.51 Gráfico R / t Zinc para cmax / cmin Pruebas 4 y 8

Níquel y Cobalto

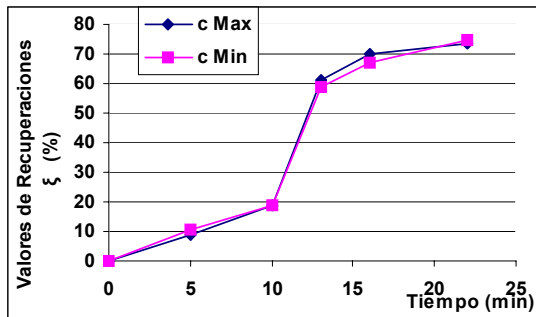


Figura III.52 Gráfico R/t Níquel para c max / cmin Pruebas 1 y 5

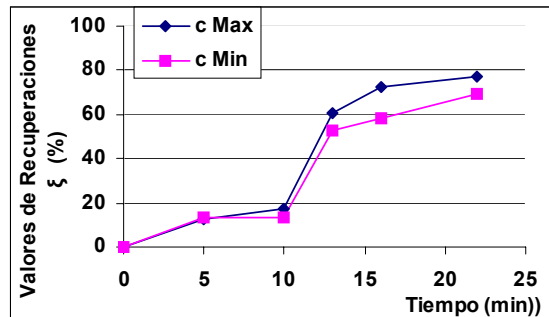


Figura III.53 Gráfico R/t Níquel para cmax / cmin Pruebas 2 y 6

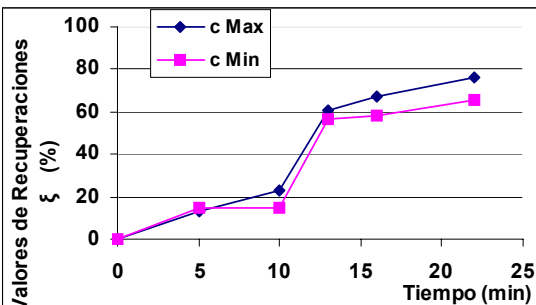


Figura III.54 Gráfico R/t Níquel para cmax / cmin Pruebas 3 y 7

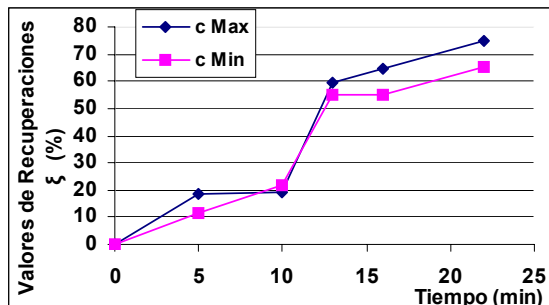


Figura III.55 Gráfico R/t Níquel para cmax / cmin Pruebas 4 y 8

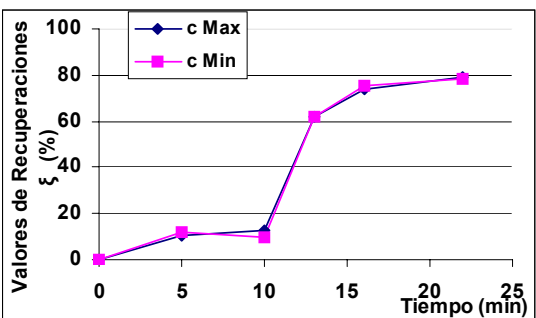


Figura III.56 Gráfico R/t Cobalto para c max / cmin Pruebas 1 y 5

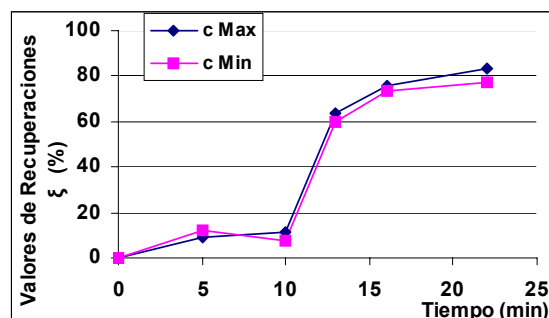


Figura III.57 Gráfico R/t Cobalto para cmax / cmin Pruebas 2 y 6

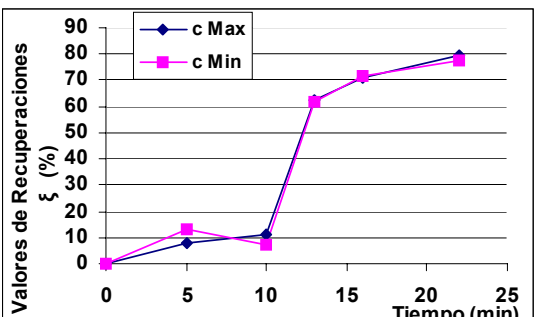


Figura III.58 Gráfico R/t Cobalto para cmax / cmin Pruebas 3 y 7

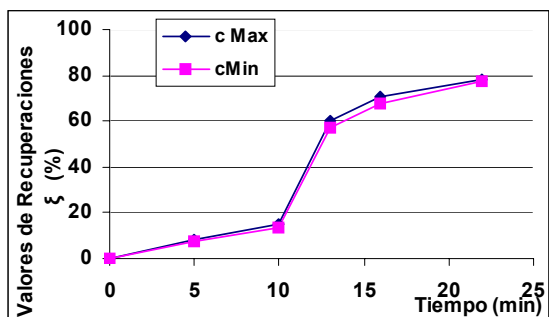


Figura III.59 Gráfico R/t Cobalto para cmax / cmin Pruebas 4 y 8

Anexo 3D.3 Gráficos representativos de la influencia de la velocidad de agitación (Re) sobre los Valores de Recuperaciones v.s Tiempo. Cobre y Zinc

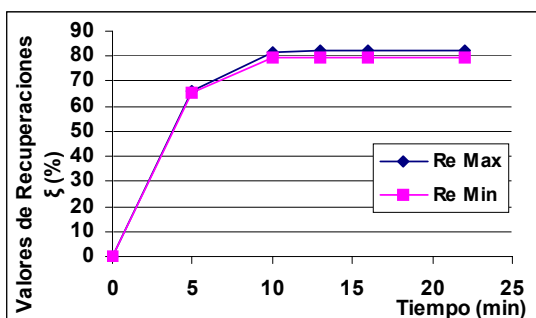


Figura III.60 Gráfico R / t Cobre para R max / R min Pruebas 1 y 3

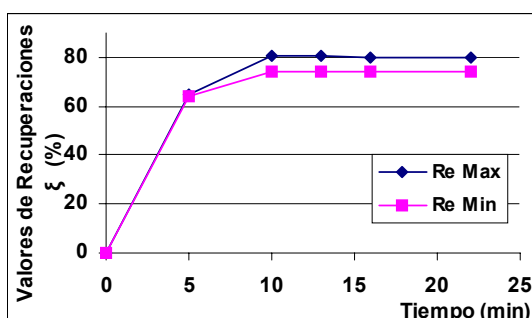


Figura III.61 Gráfico R / t Cobre para R max / R min Pruebas 2 y 4

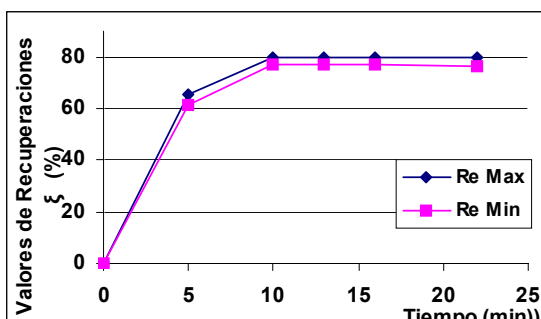


Figura III.62 Gráfico R / t Cobre para R max/R min Pruebas 5 y 7

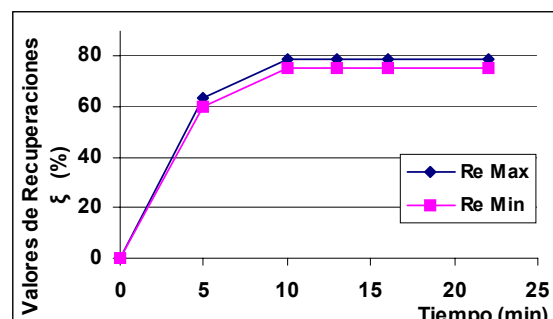


Figura III.63 Gráfico R / t Cobre para R max / R min Pruebas 6 y 8

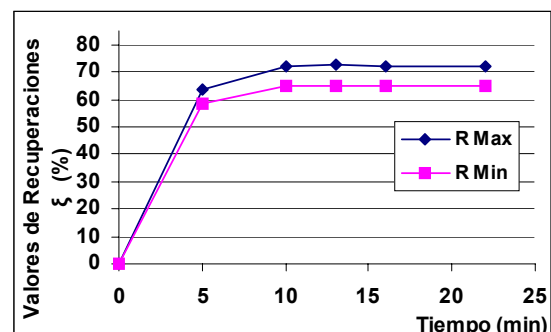


Figura III.64 Gráfico R / t Zinc para R max / R min Pruebas 1 y 3

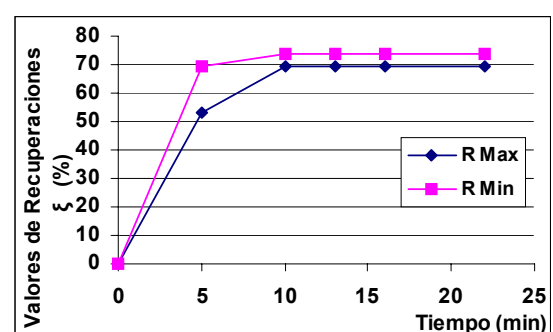


Figura III.65 Gráfico R / t Zinc para R max/ R min Pruebas 2 y 4

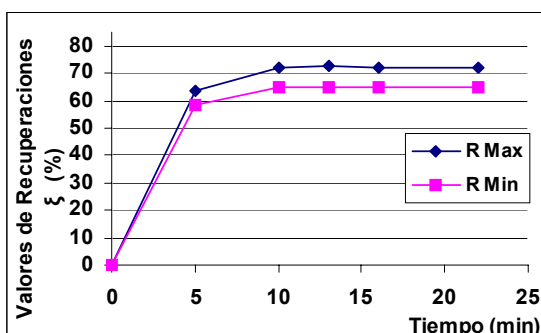


Figura III.66 Gráfico R / t Zinc para R max/Rmin Pruebas 1 y 3

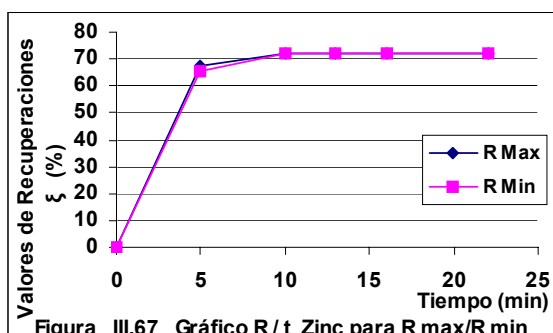


Figura III.67 Gráfico R / t Zinc para R max/R min Pruebas 6 y 8

Níquel y Cobalto

