



*República de Cuba
Ministerio de Educación Superior
Universidad de Oriente*

**TESIS EN OPCION AL TITULO ACADEMICO DE
MASTER EN QUIMICA INORGANICA.**

MENCION QUIMICA INORGANICA PREPARATIVA.

**TITULO: SEPARACION DE COMPUESTOS QUÍMICOS
A PARTIR DEL LICOR ACIDO (RL)**

AUTOR: Ing. Mercedes Sosa Martínez.

TUTORES: Dr. Luis Javier Fiffe Muguercia.
Dra. Marta Sanfeliz Prieto.

"Año del 40 Aniversario del Triunfo de la Revolución".

Índice.

Resumen.

Introducción.	1
Capítulo I :Análisis de la lixiviación ácida del mineral laterítico hasta el presente.	3
1.1. Tecnología ácida actual de tratamiento de los minerales lateríticos.	3
1.2.- Diferentes trabajos realizados sobre la utilización del licor de desecho (WL) y el licor ácido (RL) de la Empresa Pedro Soto Alba.	8
1.3.- Perspectivas para el tratamiento a escala de laboratorio de los licores industriales.	18
Capítulo II. Aspectos teóricos generales.	21
2.1.- Teoría sobre la precipitación de sulfuros metálicos.	21
2.1.1.Cálculos del pH de precipitación de los sulfuros metálicos.	22
2.1.2. Análisis termodinámico del proceso de precipitación de sulfuros metálicos formados durante el tratamiento del licor ácido (RL).	27
2.2.- Proceso de cementación.	30
2.2.1. Aspectos termodinámicos del proceso de cementación.	30
2.3. Aspectos generales sobre la purificación de los compuestos químicos.	34
2.3.1. Purificación de los precipitados cristalinos.	34
2.3.2. Purificación de los precipitados amorfos.	35
Capítulo III: Resultados experimentales y su análisis.	36
3.1.- Reactivos. Equipos. Materiales.	36
3.1.1.- Reactivos.	36
3.1.2.- Equipos.	36
3.2.- Determinación de condiciones de trabajo.	36
3.3.- Variantes de tratamientos a los licores. Descripción y Resultados.	38
3.3.1. Tratamiento 1.	38
3.3.2. Tratamiento 2.	45
3.3.3. Tratamiento 3.	55

3.4. Métodos de análisis químicos empleados.	62
3.4.1. Análisis por difracción de rayos X.	62
3.4.2. Análisis por espectrofotometría de Absorción Atómica.	62
Capítulo IV: Análisis de los resultados.	63
- Tratamiento 1.	64
- Tratamiento 2.	68
- Tratamiento 3.	71
- Consideraciones Generales.	74
Conclusiones.	78
Recomendaciones.	79
Anexos.	
Anexo N° 1.	
Anexo N° 2.	

RESUMEN

El presente trabajo se refiere al estudio de tres variantes de tratamiento para la recuperación a escala de laboratorio ~~de~~ la mayor cantidad posible de valores metálicos y separación de algunos compuestos químicos a partir del licor procedente de la etapa de lixiviación (RL), de la Empresa Mixta Moa Níquel. S.A. Pedro Soto Alba, de Moa, Cuba; utilizando para este fin diferentes agentes precipitantes.

El estudio realizado demuestra en todos los casos la posibilidad de separar varios compuestos químicos ~~aprovechables~~ como reactivos químicos o que sirven como subproductos o materias ^{primas} ~~químicas~~ para diversas industrias.

Los resultados de los análisis químicos y físicos empleando, Espectrofotometría de Absorción Atómica y Difracción de Rayos X, así como los métodos estadísticos utilizados corroboran la hipótesis formulada en el trabajo y permiten conjuntamente con el tratamiento gráfico establecer una comparación entre los compuestos obtenidos por las diferentes variantes de esquemas.



INTRODUCCION

Uno de los procesos hidrometalúrgico de obtención de sulfuros de níquel más cobalto, a partir de minerales de tipo laterítico incluye como etapas principales: la lixiviación ácida del mineral laterítico y la precipitación selectiva de sulfuros a diferentes valores de pH, con lo cual se logra en cada etapa, separar parte de los componentes químicos del mineral, que constituyen impurezas para el producto final.

En la etapa de lixiviación del mineral, se obtiene un licor ácido, el cual presenta una composición química variable, donde además del níquel y el cobalto, se encuentran elementos tales como: cobre, cinc, hierro, aluminio, magnesio, cromo, manganeso y otros en menor proporción. Los elementos mencionados constituyen los principales contaminantes para el producto final del mencionado proceso, esto es del sulfuro de níquel más cobalto, a pesar de que en la precipitación selectiva, se logra separar parte de estos componentes.

En la tecnología mencionada se generan una serie de desechos gaseosos, sólidos y líquidos entre los que se encuentra el licor denominado WL, el cual presenta como características principales: elevado contenido de metales pesados, pH muy bajo, y temperatura relativamente alta, condiciones por las cuales, el mismo constituye una fuente de contaminación considerable para el ecosistema. Además de las afectaciones causadas al medio ambiente, debido al gran volumen de vertimiento diario que presenta el licor WL, se producen considerables pérdidas para la economía del país de valores metálicos que pueden ser recuperados y convertidos en productos aprovechables.

Lo anterior ha conducido desde hace varios años a realizar una serie de estudios por diferentes vías para el tratamiento de los licores de desecho, con vistas a disminuir su agresividad hacia el medio y recuperar parte de los metales que posee. En años anteriores /1996,1997/, se realizaron algunos estudios preliminares con los licores productos de la etapa de lixiviación ácida de mineral con vistas a recuperar los componentes metálicos presentes en los mismos.

Lo expresado con anterioridad representa el problema científico de la presente investigación, que queda definido como sigue:

"Lograr el aprovechamiento racional de los metales presentes en el licor ácido producto de la lixiviación del mineral laterítico, con ácido sulfúrico a altas presiones y temperaturas, mediante la síntesis de compuestos químicos aprovechables.

Sobre la base de ello se puede plantear **la HIPÓTESIS:**

La composición química de los licores ácidos obtenidos a partir de la lixiviación del mineral laterítico, permite la obtención de compuestos y subproductos empleando métodos químicos de precipitación selectiva.

Tomando en cuenta lo anteriormente expresado, en el presente trabajo, se proponen los siguientes **OBJETIVOS:**

- 1.- Estudiar a escala de laboratorio métodos químicos de precipitación selectiva a diferentes valores de pH, utilizando sulfuro de sodio, hidróxido de amonio e hidrogenosulfuro de amonio como principales agentes precipitantes, a temperatura ambiente y presión atmosférica.
- 2.- Evaluar a escala de laboratorio variantes de esquemas de tratamiento de los licores ácidos, donde se logre recuperar la mayor cantidad posible de valores metálicos en forma de compuestos químicos.

CAPITULO I.

ANALISIS DE LA LIXIVIACION ACIDA DEL MINERAL LATERITICO HASTA EL PRESENTE.

1.1. TECNOLOGIA ACIDA ACTUAL DE TRATAMIENTO DE LOS MINERALES LATERITICOS.

Los minerales lateríticos (minerales oxidados de níquel), se caracterizan por un contenido metálico variado y una composición química aproximada como se muestra en la Tabla N° 1.1. (Hernández 1972, Hernández 1983).

**TABLA N° 1.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS MINERALES
OXIDADOS DE NÍQUEL.**

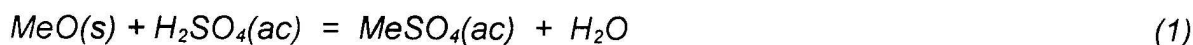
Compuestos	Concentración. %
Alúmina (Al_2O_3)	8.0 - 8.3
Oxido de níquel(II) (NiO)	0.90 - 1.52
Oxido de cobalto(II) (CoO)	0.115
Oxido de cromo(III) (Cr_2O_3)	3.00
Oxido de hierro(III) (Fe_2O_3)	35.00 – 50.00
Oxido de magnesio (MgO)	0.77

Contienen además dióxido de silicio (SiO_2), óxido de cobre (II) (CuO), óxido de cinc (ZnO), óxido de calcio (CaO) y otros compuestos en cantidades variables.

La tecnología actual de tratamiento de los minerales lateríticos por vía ácida, incluye las siguientes etapas:

1.- Lixiviación en autoclaves de pulpa del mineral oxidado de níquel, en presencia de ácido sulfúrico al 98 % en masa, con lo cual se logra la lixiviación de los metales contenidos en la disolución en forma de sulfatos, según la siguiente ecuación general:

en el mineral



Donde: Me = Ni, Co, Al, Cu, Cr, Zn, Mg, Mn, Fe y otros.

El licor ácido producto del proceso de lixiviación presenta una composición química variable como se muestra en la Tabla N° 1.1 (Zelikman 1989). En la misma se observa que al lixiviar el mineral laterítico pasan a la disolución alrededor de 5 - 6 g/ L de níquel y un 0.6 - 0.7 g/ L de cobalto, correspondiendo estos valores a mas de un 90 % de extracción de dichos metales de la pulpa de mineral que entra al proceso. Además puede apreciarse las concentraciones relativamente altas del resto de los metales contenidos en el licor y que constituyen impurezas para el sulfuro de níquel mas cobalto, por lo que son separados en gran medida en las etapas posteriores, pasando al licor de desecho. Otro factor a tener en cuenta, son las concentraciones de sulfatos y ácido sulfúrico libre, que presenta el licor, las cuales a pesar de ser disminuidas hasta los limites necesarios en la etapa de neutralización durante el tratamiento con carbonato de calcio, aún permanecen altas cuando pasan al desecho, contribuyendo en gran medida a la agresividad del licor.

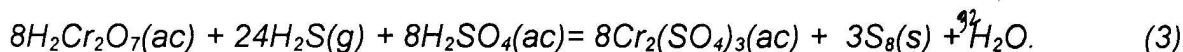
TABLA N° 1.2. COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL LICOR PRODUCTO DE LA LIXIVIACIÓN DEL MINERAL LATERÍTICO.

ELEMENTOS / CONCENTRACIÓN, g/L									
Ni	Co	Fe	Al	Mn	Cr	Cu	Zn	SiO ₂	Mg
5.95	0.69	0.80	0.30	1.98	0.30	0.11	0.18	2.00	2.76

Además posee: $\rho (\text{SO}_4^{2-}) = 66.9 \text{ g/L}$; $\rho (\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ libre}) = 27.9 \text{ g/L}$

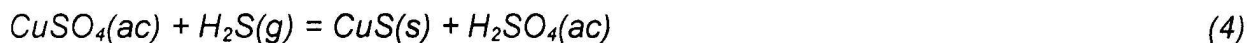
→ 2.- Tratamiento del licor con sulfuro de hidrógeno. Ocurriendo la reducción de las especies Cr(VI) hasta Cr(III) y Fe(III) hasta Fe(II). Además ocurre la precipitación de los sulfuros de cobre y zinc, al mismo tiempo permite la floculación de las partículas finas que pueden continuar con la disolución.

Al adicionar H_2S ocurren las siguientes reacciones:

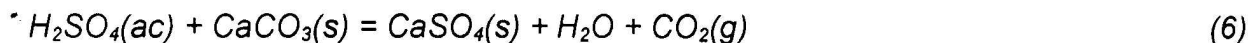


En esta etapa, a nivel de laboratorio, el sulfuro de hidrógeno se puede sustituir por sulfuro de sodio en disolución (Zelikman 1975).

→ Además de las reacciones mencionadas, ocurre la precipitación de los sulfuros de los cationes cobre y cinc divalentes presentes en el licor, los que se comportan de forma similar frente a los reactivos precipitantes, como muestran las siguientes reacciones:



3.- Neutralización del ácido sulfúrico libre presente en la disolución, hasta un pH entre 2.4 - 2.5, con pulpa coralina (carbonato de calcio) de un 50 % de sólido. De donde, la pulpa es enviada al espesador, para separar el producto sólido (yeso), según la reacción:



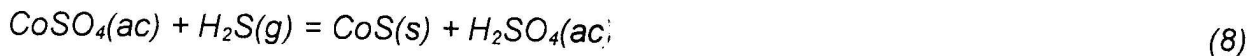
El licor producto de la etapa de neutralización posee una composición química promedio, tal como se muestra en la Tabla N° 1.3. Además como puede observarse, la concentración del ácido sulfúrico libre presente en el licor lixiviado disminuye considerablemente, mientras las concentraciones del resto de los elementos se mantienen dentro de los intervalos permisibles para el proceso.

**TABLA 1.3. COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL LICOR PRODUCTO DE LA
NEUTRALIZACIÓN DEL LICOR LIXIVIADO.**

ELEMENTOS / CONCENTRACIÓN, g/L.									
Ni	Co	Fe	Al	Mn	Cr	Cu	Zn	Mg	SO ₄ ²⁻
4.15	0.45	0.55	1.60	1.40	0.20	0.08	0.13	1.95	27.20

$$\rho (H_2SO_4 \text{ libre}) = 2.5 \text{ g/L}$$

4.- Precipitación de los sulfuros de níquel más cobalto, usando como agente precipitante el sulfuro de hidrógeno. Antes de esta operación la disolución se somete al calentamiento hasta 115 - 120 °C, después de dicha operación la misma es alimentada a las autoclaves de precipitación. En esta etapa tienen lugar las reacciones siguientes:



La operación de precipitación de los sulfuros de los metales es un proceso continuo que se realiza a una temperatura de 120 °C y una presión de sulfuro de hidrógeno de por encima de la atmosférica, el tiempo de duración de la precipitación es de 10 -15 minutos.

Durante este proceso precipitan aproximadamente el 98 % de cobalto y el 99 % de níquel. Para acelerar las reacciones de precipitación, a las autoclaves se alimenta polvo de sulfuro de níquel y cobalto en calidad de semilla, el cual es parte del producto final.

La pulpa obtenida es enviada a un despresurizador donde se separa el sulfuro de hidrógeno en exceso; el cual es enviado a un enfriador, luego es lavado con agua, llevado a los compresores y recirculado nuevamente a los reactores de precipitación. El líquido de lavado que contiene sulfuro de hidrógeno es enviado a los espesadores, para ser utilizado en el lavado del concentrado de sulfuro una vez espesado.

El concentrado de sulfuro de níquel y cobalto, después de lavado se espesa y envía al puerto para su embarque, constituyendo el producto final.

En la tecnología de lixiviación ácida se generan una serie de desechos gaseosos, sólidos y líquidos entre los que se encuentra el licor denominado WL. El cual presenta a la salida de la fábrica, pH entre 1.2 y 1.3, una temperatura de salida cerca de 90 °C y un volumen de vertimiento alrededor de 20 000 m³ / día, el cual crece con la producción de la empresa, constituyendo además como característica importante, el contenido elevado de metales pesados que presenta.

Todos los aspectos señalados hacen que el licor WL, sea considerado una fuente de contaminación para el ecosistema con el que tiene contacto; así como, para el litoral donde se incorpora posteriormente, ya que al ponerse en contacto con el agua de mar, tiene lugar la reacción de transformación del coral existente allí, en sulfatos de calcio, al mismo tiempo ocurren fenómenos de coagulación y floculación de los elementos metálicos contenidos en el mismo, los que arrastran consigo las impurezas presentes en las aguas, depositándolas sobre la superficie de los arrecifes coralinos y causando mucho daño a las especies marinas que habitan sobre estos, además de las pérdidas antes señaladas para la economía del país (Hernández 1972).

Como puede observarse en la Tabla N° 1.4; el licor de desecho WL presenta una concentración apreciable de níquel, aluminio, cromo y otros metales, lo que demuestra el valor económico que presenta el mismo, si se tiene en cuenta además, el gran volumen de vertimiento diario de estos elementos, lo que por otro lado provoca daños ecológicos de gran magnitud.

TABLA 1.4. COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL LICOR DE DESECHO WL.

COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL LICOR WL EN g/L									
Ni	Cu	Zn	Fe	Cr	Al	Mn	Mg	H ₂ SO ₄	pH
0.035	0.005	.001	0.70	0.60	5.00	1.40	1.80	8.00	1.20

Otro aspecto a tener en cuenta es el valor del pH del licor entre 1.2 - 1.3 unidades, motivado por la concentración de ácido sulfúrico que contiene, constituyendo esto, otra de

las causas de la agresividad del WL y de ahí la necesidad de lograr la neutralización del mismo, lo que ha sido experimentado por diversas vías, entre ellas las referidas al tratamiento con agentes como, sulfuro de sodio, hidrogenosulfuro de amonio, e hidróxido de amonio, los cuales posibilitan la separación de algunos compuestos, al tiempo que disminuye la agresividad del licor provocada por la acidez.

Las causas enumeradas han determinado a través de los años, la necesidad de eliminar la contaminación provocada y a la vez recuperar el contenido de metales presentes, motivado por el hecho de que licor WL puede ser utilizado como fuente para la obtención de diferentes compuestos químicos, ó para recuperar los metales presentes en diversas formas, como son sales de cromo, aluminio, magnesio y otros.

Por todo lo antes expuesto se han desarrollado una serie de investigaciones encaminadas a solucionar la problemática planteada, tanto desde el punto de vista medio ambiental como tecnológico. Más adelante haremos un análisis acerca de los diferentes trabajos que han abordado dicha temática.

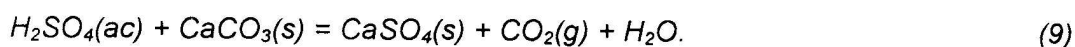
1.2. DIFERENTES TRABAJOS REALIZADOS SOBRE LA UTILIZACIÓN DEL LICOR DE DESECHO (WL) Y EL LICOR ÁCIDO (RL), PROCEDENTES DE LA EMPRESA PEDRO SOTO ALBA.

A lo largo de los años en el país se han desarrollado una serie de investigaciones con el licor de desecho (WL) las que han estado encaminadas en dos direcciones principales: Utilizar el licor en el propio proceso y lograr descontaminar el mismo.

A continuación se brinda un esbozo sobre los principales trabajos encaminados hacia una solución de la problemática planteada:

Los primeros trabajos reportados (Lasser y col. 1973) se refieren a solucionar el efecto nocivo de la acidez final del licor residual, precipitando con cal las especies hierro(III), aluminio y cromo(III) a un valor de pH entre 3.5 y 4. Los metales pesados se eliminan con adición de agentes sulfurosos, pero no se soluciona el problema de la contaminación ocasionada por los compuestos no saturados de azufre. En general el uso de agentes químicos en este caso lleva a gastos que no se cubren con los valores de níquel y cobalto recuperados.

Otro de los trabajos (Sifontes 1974) se refiere a un estudio realizado con el objetivo de determinar las condiciones óptimas para la neutralización y el saneamiento del licor WL añadiendo pulpa de coral 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 del licor WL y el volumen de coral a añadir, se define además el punto óptimo de neutralización del ácido libre presente en el licor, según la ecuación 9:



El autor (Sifontes 1974), llega a la conclusión de que la reacción antes mencionada provoca la neutralización prácticamente completa del ácido sulfúrico libre, mientras que la concentración de sulfuro de hidrógeno presente permanece invariable, siendo liberado este por arrastre conjuntamente con el dióxido de carbono presente. El pH del licor se eleva desde 1.5 hasta un valor igual a 4 unidades, lo que permite alcanzar el fin propuesto inicialmente.

Más tarde (Sifontes y Chaviano 1975) realizan el balance del consumo de sulfuro de hidrógeno y coral en la planta de neutralización de la Empresa Comandante Pedro Soto Alba, con vistas a sustituir el agua procedente de la planta de lavadero por licor WL, donde se obtuvo ^{licor} buenos resultados a escala de laboratorio, por lo que se trabajó por realizar una prueba a escala industrial. En este caso se recomienda utilizar 8000 m³ de licor WL para el lavado de las colas en sustitución del agua de proceso, la cantidad restante de licor WL se utiliza para la dilución del flujo espesado (en sustitución del agua de proceso) antes del bombeo de las colas a la presa. El lavado del licor producto con una disolución caliente y acidulada, acelera el proceso de neutralización del ácido libre y la desactivación del sulfuro de hidrógeno contenido en el licor WL, 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 (II) contenidos en el licor, se logra la disolución parcial del níquel (II) y el cobalto (II), con la consiguiente

*El licor puede justificar
este hecho respecto al
incremento de recuperación
Ni (II)*

disminución de las pérdidas en el proceso y un aumento del porcentaje de recuperación de los metales antes mencionados.

En otro de los estudios realizados (Casado y García 1986) se analiza una variante de tratamiento de los residuales con coral, hasta un valor de pH igual a 4,5, con la cual se logra eliminar prácticamente todo el sulfuro de hidrógeno presente. En este caso se plantea la alternativa de que dicho tratamiento remueve el sulfuro de hidrógeno del residual pero aumenta considerablemente los ácidos en suspensión y provoca la precipitación de los compuestos mayoritarios de aluminio (III), cromo (VI) y zinc (II). En una segunda etapa se realiza el tratamiento de dichos residuales con cal, ocurriendo la precipitación de compuestos de níquel (II), cobalto(II), hierro (III) y manganeso (II), lo que posibilita la reincorporación del sólido al proceso industrial. La alternativa referida resulta ventajosa ya que posibilita una disminución de la carga contaminante en los residuales líquidos y una buena recuperación de algunos elementos químicos altamente valorados en el proceso industrial, además se logra la recuperación del cincuenta por ciento del sólido en la primera etapa del tratamiento, lo que permite disminuir los consumos de coral en el proceso.

Mas adelante se somete a estudio la cinética de la reacción de neutralización del licor WL hasta un pH igual a 4.5 (Pérez 1988), el cuál se refiere al estudio de la reacción de neutralización del licor WL hasta el valor de pH antes mencionado, utilizando la cal como reactivo sólido a diferentes niveles estequiométricos, fijando la velocidad de agitación y la temperatura de trabajo, según los resultados obtenidos, la etapa controlante del proceso es la reacción química, aunque no se descarta la posibilidad de que en algún momento exista control del mismo por parte de la etapa difusiva, a través de la capa de cenizas.

En (García y Chaveco 1985) se realiza una propuesta tecnológica y el balance económico de la descontaminación del licor residual WL de la Empresa Comandante Pedro Sotomayor Alba, así como la posible recuperación de sulfato de calcio y aluminio(III), donde se estudian las variantes con las que se logran ambos fines. En este caso se llega a dos conclusiones fundamentales: La primera se refiere al hecho de que para lograr la descontaminación total del licor WL, sería necesario montar una planta para procesar 1200 m³ de WL por día según la producción actual y en un segundo termino, los sólidos

producidos en la tercera etapa de descontaminación son ricos en contenidos de yeso, los que se diferencian entre sí por los contenidos variables del resto de los elementos presentes. *cy que se hueren con ellos*

Otra de las variantes experimentadas según la literatura (Granda 1987), se basa en la utilización del mineral de serpentina níquelífera. El mismo se refiere a un proceso tecnológico, desarrollado a escala de laboratorio, según el cual se aprovecha el contenido de óxido de magnesio residual de la serpentina previamente tratada para neutralizar a altas temperaturas el ácido libre de la pulpa limonítica. *del licor producto.* En otro trabajo (Quemau y Chow 1976) de la firma AMAX, corroboran la factibilidad de la neutralización a altas temperaturas con la serpentinas tratada.

Mas tarde (Kay y Michel 1978) de la propia firma, propusieron una segunda alternativa para la disolución del óxido de magnesio activo de la serpentina calcinada, consistente en la utilización consecutiva del licor producto de níquel y cobalto y el licor de desecho, neutralizando a la vez el ácido libre en ambos. Dichos autores (Kay y Michel 1978), comparando ambas proposiciones realizan un estudio encaminado a utilizar el óxido activo formado al calcinar la serpentina para neutralizar el licor WL 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 sulfídrico contenido en el licor WL.

Además de las vías antes expuestas, está la referida (Sovol 1981) al uso del licor WL 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 algunos metales en el caudal vertido

Respecto al propio mineral de serpentina, se ha estudiado la posibilidad de utilización como agente neutralizante del licor WL (Martín y Leal 1988), aprovechando el alto contenido de óxido de magnesio activo, formado producto de la calcinación del mineral. Empleando dicho proceso se obtiene un pH de 6.5 en el licor de desecho 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, lo

Después usted explica la recuperación

que permite en gran parte la descontaminación del licor WL, 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 los trabajos anteriormente expuestos, se puede plantear que con la utilización de la serpentina niquelífera es posible lograr la descontaminación de gran parte del licor WL, se alcanza la eliminación satisfactoria del ácido sulfúrico y de parte del ácido sulfídrico. En el caso de los metales pesados, los resultados son parciales, con un aumento en el caso de la concentración de magnesio, desde el punto de vista económico el proceso no se hace rentable, si no se logra aumentar las recuperaciones de níquel y cobalto.

Otra variante fue estudiada (Chapman 1988) es la que se refiere a la aplicación de la tecnología de limpieza del licor de desperdicio de las partículas sólidas que contienen 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 consistió en la limpieza del licor de dichas partículas, además del cálculo del modelo físico de la centrífuga industrial, dicho autor (Chapman 1988) 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.

Dentro de las variantes estudiadas están las que se refieren a la recuperación de los metales presentes en el licor utilizando diversos agentes, como los que se tratan en la continuación:

Uno de los aspectos abordados en (García y otros 1982) se refiere a 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. Este 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 cincuenta por ciento del hierro (III) adicionando el gas en dos porciones, con lo que se logra primeramente un sesenta y cuatro por ciento de reducción del cromo (VI) y el veinte por ciento 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 diez por ciento. Con el nivel de reducción alcanzado, teóricamente, debe disminuir el consumo de sulfuro de hidrógeno en un treinta por ciento, 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.

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, estudiando 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) = 5,5; T = 70 °C; t = 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) = 4.9, T= 70 ° C, t = 1 h.

Recientemente, se ha desarrollado una metodología para la descontaminación del licor WL y la determinación de cromo y aluminio en los licores resultantes (Morrell 1989), la técnica utilizada consiste en aumentar el pH de la disolución hasta valores de 3.5, 4 y 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 = 12 unidades, luego el filtrado obtenido se trata con ácido sulfúrico hasta llevarlo a pH = 5.5 unidades, de dicha disolución por evaporación se separa el sulfato de aluminio. Por un método similar utilizando hidróxido de potasio y luego sulfato de amonio ó potasio, se logran separar sulfatos dobles de aluminio y potasio ó sulfatos dobles de aluminio y amonio.

En la literatura se reporta (García y Chaveco 1985), una propuesta tecnológica y el balance económico de la descontaminación del licor residual WL de la Empresa Comandante Pedro Soto Alba, así como la posible recuperación de sulfato de calcio y aluminio (III), donde se estudiaron variantes con las que se logran ambos fines. En este

caso se llega a dos conclusiones fundamentales; la primera se refiere al hecho de que para lograr la descontaminación total del licor WL, sería necesario montar una planta para procesar 1200 m³ de WL por día según la producción ~~de ese~~ momento y en un segundo termino, los sólidos producidos en la tercera etapa de descontaminación son ricos en contenidos de yeso, diferenciándose entre sí por los contenidos variables del resto de los elementos presentes.

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 zeolitas naturales para lograr el intercambio de algunos iones presentes en los licores, con este fin se tratan las zeolitas naturales con disoluciones ácidas de níquel y cobalto, así como con 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, donde se comprueba que en el tiempo analizado, se produce en un mayor grado el proceso de absorción y en una menor medida el intercambio iónico, entre las zeolitas y los licores, además los iones que mejor se absorben en las zeolitas estudiadas son el níquel y el cobalto.

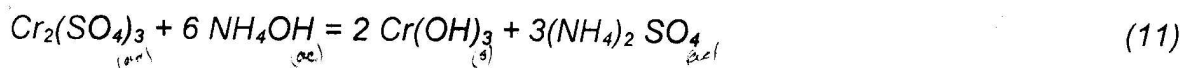
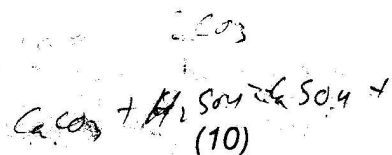
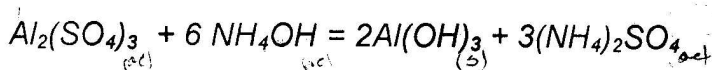
El tratamiento del licor residual utilizando el intercambio iónico, requiere de la eliminación de los cationes mayoritarios y de la elevación del pH del mismo, para disminuir la fuerza iónica de la disolución.

• Años mas tarde (Gutiérrez 1991), se desarrolla un procedimiento para la obtención de compuestos de cromo a partir del licor WL, tratando el mismo con caliza fosfatada y amoniaco, ó fosforita y amoniaco hasta pH = 8 y 6 respectivamente, ²⁰⁰⁶ en la primera variante se obtienen los sulfatos dobles de aluminio y amonio, y el de cromo (III) y amonio ¹⁹⁹⁴ en la segunda variante se separa la sal doble sulfato de cromo (III) y amonio, dodecahidratado del cual se separa el pigmento verde.

• 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), el sólido obtenido se somete a un proceso de calentamiento a altas temperaturas donde 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% del metal.) ⁶

Otros autores (Fortuna, Cleger 1993) trabajan en la recuperación de hierro y manganeso en dichos licores de desecho, el cual tiene como objetivo fundamental la eliminación de los cationes metálicos que se encuentran mas concentrados y son los causantes de la contaminación. Este proceso se realiza en varias etapas, primeramente ocurre la neutralización del WL 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 otros metales según las ecuaciones 10 y 11 correspondientes a dichas reacciones:



Más adelante ocurre la separación del hierro y manganeso en forma de sulfuros.

En el trabajo (Izaguirre 1994) se realiza la evaluación de un coagulante obtenido a partir del WL para utilizarlo en la potabilización del agua con resultados favorables.

Otro de los estudios se trata de la recuperación de alúmina del licor residual de la Empresa Pedro Soto Alba (Grupo de tratamiento del licor WL 1994) con el objetivo de establecer la posibilidad de recuperar el aluminio disuelto en el licor (WL) cuyas concentraciones oscilan entre 2,5 g/L y 5,0 g/L por lo que se hizo 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 WL con un agente neutralizante, hasta lograr la precipitación total del aluminio.

El trabajo incluye como fases esenciales: neutralización del ácido sulfúrico libre en el licor WL y precipitación del aluminio como hidróxido de aluminio.

La lixiviación del hidróxido de aluminio formado anteriormente, con una disolución de hidróxido de sodio y la reprecipitación del hidróxido de aluminio.

Debido al alto contenido de azufre en los licores WL, estos autores 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 $\text{pH} = 3$, se separa por sedimentación y filtración, el licor resultante se neutraliza con disoluciones de carbonato de sodio ó hidróxido de sodio hasta valores de pH entre 5.0 y 5.2, donde se observa que cuando la neutralización se realiza con carbonato de sodio, la extracción de alúmina en el sedimento obtenido es alta, alcanzando valores de extracción hasta 99%.

En este mismo año (Calzadilla 1994), se plantea la recuperación del cromo (III) contenidos en el licor WL, el método se basa en las diferencias 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.

En el Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica, se han desarrollado algunos trabajos encaminados a un estudio medio ambiental, entre ellos tenemos el que corresponde a la caracterización de los efluentes líquidos de la Empresa Pedro Soto Alba (Moner 1987). En el referido trabajo se realiza un estudio de las características de los efluentes de dicha Empresa para determinar la carga contaminante que se aporta al cuerpo humano, para ello se seleccionaron varias estaciones de muestreo en los cuales fueron analizados los diferentes indicadores de la contaminación, así como el flujo de cada uno de ellos, las estaciones de mayor consideración resultaron: el licor residual WL (2 % del total), el coral, la planta de secado y envase de sulfuros de níquel más cobalto. En el referido trabajo se considera que además de los vertimientos estudiados, al río Cabañas se vierte un flujo grande del licor residual WL que contiene ácido libre, ácido

sulfúrico y metales preciosos, estos residuales contienen fundamentalmente sólidos, iones de metales no ferrosos, grasos.

El objetivo de este trabajo consistió en la caracterización de los efluentes líquidos y determinar su impacto contaminante al medio, para entrar en la búsqueda de soluciones en aquellos casos que más afectan el ecosistema.

Otro procedimiento experimentados (Lobaina 1996) estudia de forma preliminar un procedimiento mediante el cual se efectúa la neutralización del ácido sulfúrico libre presente en el licor WL con ~~coral~~ ^{CaCO_3} ^{Ca(OH)_2} seguido de un proceso de evaporación, del cual se separa el calcio presente en el licor y se cristaliza el sulfato doble de aluminio y amonio. Una vez separados estos productos se recuperan el hierro y el manganeso en forma de sulfuros y en una etapa posterior se cristaliza el sulfato de amonio y magnesio el que puede tener un posible uso industrial. Dicha tecnología propicia la recuperación de los elementos mencionados pero genera la formación de sulfato de calcio ^{CaSO_4} como residual.

Otro procedimiento experimentado elimina la utilización de coral como agente neutralizante, además se recuperan valores metálicos y parte del agua que se pudiera incorporar al proceso industrial, mostrando mas eficiencia que los anteriores así como beneficios económicos y ecológicos.

En el último procedimiento referido se observa de forma ~~muy~~ preliminar, la posibilidad de adaptación del esquema utilizado anteriormente para el licor de desecho, pero sustituyendo este por el licor producto de la lixiviación (RL), con el objetivo de lograr un aprovechamiento más racional de los metales contenidos en este y al propio tiempo evitar la formación de residuales sólidos, como el sulfato de calcio y líquidos como el WL, aspectos que se toman muy en cuenta en el presente trabajo, como se podrá observar en capítulos posteriores.

1.3. PERSPECTIVAS PARA EL TRATAMIENTO A ESCALA DE LABORATORIO DE LOS LICORES INDUSTRIALES.

Entre las vías investigadas para el tratamiento del licor residual está la referida a la neutralización del mismo con vista a reducir sus propiedades agresivas, mediante el empleo de diferentes agentes neutralizantes. como:

- Utilización de pulpas de arenas coralinas, donde se obtienen sólidos ricos en yeso y aluminio (Lasser 1973, Sifontes 1974, Casado y García 1986).
- Otro agente utilizado es el mineral de serpentina níquelífera (Granda 1976³⁺, Quemanc y Show 1976, Martín y Leal 1988, Alfonso 1995), que presente un alto contenido de magnesio activo, formado durante el proceso de calcinación del mineral, en este caso se obtiene un pH elevado de alrededor de 6.5 unidades, con lo que se logra eliminar todo el ácido sulfúrico presente, así como la mayoría de los contaminantes, además es posible recuperar parte del níquel contenido en el mineral de serpentina, sin embargo para lograr la descontaminación total del licor se necesita una planta de grandes dimensiones de acuerdo al volumen de vertimiento diario que presenta el mismo y con el único objetivo de procesarlo, teniendo lugar la pérdida de los metales contenidos en el residual, lo que trae como consecuencia que dichos procedimientos no resulten económicamente factible.
- El tratamiento con caliza fosfatada (Gutiérrez 1991, Fortuna y Cleger 1993), posibilita la obtención de yeso de alta calidad, sin embargo es necesario utilizar reactivos deficitarios lo que no es factible desde el punto de vista económico.
- La utilización del amoníaco como agente precipitante, constituye una de las últimas variantes empleadas con este fin, donde se logra, además de elevar el pH del licor, obtener algunos productos útiles, con el inconveniente de que se produce sulfato de calcio como desecho sólido (Landazury y col 1995, ~~Lobaina~~⁷⁰ 1996, Morrell 1989, Gafarov 1978).

La variante de recirculación del licor al propio proceso productivo (Sovol 1981, Gafarov 1978), ha sido investigada por diferentes autores ^a hasta el nivel de laboratorio con resultados positivos en muchos casos, no siendo 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, según se plantea en los trabajos realizados.

Un número considerable de trabajos han estado encaminados a lograr la recuperación de los valores metálicos presentes en el licor, utilizando:

- Zeolitas naturales (Pérez 1991), con las que se logra el intercambio ó ⁹⁰ absorción de iones como el níquel y el cobalto, presentando como limitante la necesidad de eliminar previamente, los cationes mayoritarios y elevar el pH del licor, antes del tratamiento.

En el caso de los métodos químicos (García 1982, Fonseca 1988, Morrell 1989, ⁹⁰ García y Labadié 1990, Calzadilla 1994, ~~Lobaina 1996~~, Barrabia 1997, Legan 1990), se han estudiado algunas variantes encaminadas en un primer término a elevar el valor del pH del residual y lograr la separación por precipitación de algunos de los componentes químicos presentes, en forma de diversos productos con mayor o menor grado de pureza, eliminando en gran medida la acción contaminante del licor, sin embargo, por determinados métodos, se producen desechos sólidos como el sulfato de calcio, sin utilización hasta el momento actual.

De lo anterior se infiere que la tecnología actualmente empleada para el tratamiento de los licores ácidos, presenta una serie de inconvenientes, mencionados con anterioridad, como es el hecho de generar una serie de desechos gaseosos, como el sulfuro de hidrógeno, dióxido de carbono, trióxido de azufre, los cuáles provocan una fuerte contaminación aérea. Se forman residuales sólidos como el sulfato de calcio, causante del incremento del contenido de azufre en las colas y de residuales líquidos como el licor WL, los que son expulsados al medio causando serias afectaciones al ecosistema. Por otro lado el sulfuro de níquel mas cobalto, representa un semiproducto, requiriendo de un tratamiento posterior para convertirse en metal u otra forma comercializable. Otro aspecto importante, está dado por, el no-aprovechamiento integral de los valores metálicos presentes en el mineral laterítico y que van a parar a los desechos del proceso industrial. Debido a los aspectos antes mencionados, en el presente trabajo se plantea la propuesta, a escala de laboratorio, de tres variantes tecnológicas referidas al tratamiento químico del licor ácido producto del proceso de lixiviación con ácido sulfúrico, el cual se somete a una precipitación selectiva a diferentes valores de pH, con una serie de agentes, como el

sulfuro de sodio, hidrogenosulfuro de amonio e hidróxido de sodio, a través de diferentes etapas, se logra separar los componentes químicos del licor, los que posteriormente se transforman en semiproductos, con posibilidades de utilización desde el punto de vista industrial. Los resultados preliminares alcanzados indican una recuperación cuantitativa de la mayoría de los elementos presentes en el mineral laterítico inicial.

En los procedimientos propuestos se plantea la posibilidad de adaptar los esquemas utilizados anteriormente para el licor de desecho WL, al tratamiento del licor de lixiviación. En una de las variantes propuesta se logra evitar la formación de residuales sólidos como el sulfato de calcio y líquidos como el WL, mediante la recirculación en el proceso del licor de desecho final, lo que al mismo tiempo, permitiría la recuperación de valores metálicos en forma de subproductos aprovechables industrialmente (Sosa 1997).

Los procedimientos analizados reportarían ventajas económicas y ecológicas considerables por lo que se justifica sobre manera la realización a escala de laboratorio del presente trabajo.

ASPECTOS TEORICOS GENERALES.

Las bases teóricas que fundamentan el presente trabajo se refieren a los aspectos termodinámicos relacionados con los procesos de precipitación de sulfuros metálicos y de separación de metales de una disolución, por el llamado proceso de cementación. A continuación nos referiremos a dichos aspectos.

2.1. TEORÍA SOBRE LA PRECIPITACIÓN DE SULFUROS METÁLICOS.

Desde el punto de vista químico, el proceso de precipitación es el resultado de una reacción química, la cual se caracteriza por la aparición de un sólido en el seno de un líquido, bien por la adición de un reactivo que forme un producto insoluble con algunos iones de la solución o por concentración del mismo líquido hasta sobrepasar la saturación.

Para lograr la precipitación de un compuesto químico, es necesario que el producto de las concentraciones de los iones formados en su disociación iónica, (PI) elevados a una potencia igual a sus respectivos coeficientes estequiométricos, sea mayor que su constante del producto de solubilidad (K_{ps}) (Burriel 1972, Alexeiev 1971, Babor 1990⁷⁰). Según la literatura (Zelikman 1975), los procesos de precipitación de los sulfuros metálicos están relacionados con la concentración de iones hidronios presentes en la disolución y en dependencia de la misma ocurre la precipitación de los sulfuros de los diferentes metales, es decir mediante la regulación del pH del medio, es posible lograr la precipitación selectiva de los mismos. Por tanto es necesario conocer las regularidades para el cálculo de los valores teóricos, con vistas a establecer los valores experimentales de pH de precipitación, para cada sulfuro, con posibilidades prácticas de precipitar a partir del licor industrial WL.

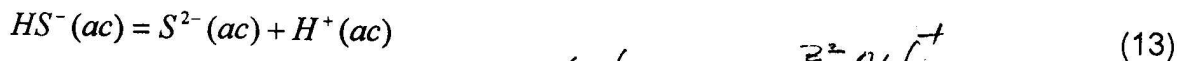
2.1.1 CALCULOS DEL pH DE PRECIPITACION DE LOS SULFUROS METALICOS.

En el proceso de precipitación de los sulfuros metálicos, se consideran los aspectos relacionados con la interacción entre las sales de los metales no ferrosos y el sulfuro de hidrógeno, la existencia de una relación directa entre la acidez de las disoluciones y el producto de solubilidad de los distintos sulfuros, así como el proceso de hidrólisis del sulfuro de sodio. A continuación se establecen las relaciones correspondientes, a partir de las ecuaciones de equilibrio entre los parámetros mencionados, para llegar a una expresión general (Zelikman 1975).

Primeramente consideramos el equilibrio de disociación del ácido sulfídrico, caracterizado por las constantes de disociación K_1 y K_2 :



$$K_1 = \frac{c(HS^-) \cdot c(H^+)}{c(H_2S)} = 9 \cdot 10^{-8} \quad (I)$$



$$K_2 = \frac{c(S^{2-}) \cdot c(H^+)}{c(HS^-)} = 1.2 \cdot 10^{-13} \quad (II)$$

De donde :

$$K_{H_2S} = K_1 \cdot K_2 \quad (III)$$

Reordenando la ecuación (II), se obtiene:

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

O sea, la concentración de sulfuros es inversamente proporcional al cuadrado de la concentración de iones hidronios, de ahí la estrecha relación entre ellos, lo que da la posibilidad de variar selectivamente la concentración de los aniones sulfuros en la disolución al variar el pH, que a la vez posibilita realizar precipitaciones selectivas de diferentes sulfuros metálicos, calculando previamente, el pH de separación de cada uno de los mismos, considerando la dependencia de este último con la concentración del metal en la solución y del valores de las constantes que caracterizan el equilibrio de las reacciones que transcurren como se explica a continuación:

En el sistema sólido (sulfuro) - disolución acuosa, es necesario considerar los siguientes equilibrios:

En caso de un metal divalente:

1.- Equilibrio de disociación de los sulfuros.



2. - Equilibrio de disociación del H_2S .



La concentración total de azufre en la solución es:

$$c(S) = 2c(S^{2-}) + c(HS^-) + c(H_2S) \quad (15)$$

Para las disoluciones con $pH < 5$, existen fundamentalmente moléculas de ácido sulfhídrico acuoso, por eso en las disoluciones ácidas se puede considerar que:

$$c(S) \approx c(H_2S)$$

Donde K_1 y K_2 - Constantes de disociación del H_2S

$$K_{H_2S} = K_1 \cdot K_2 = 10^{-20}$$

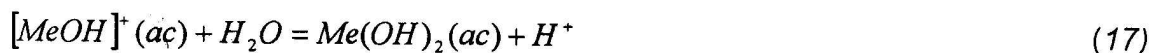
La concentración de sulfuro se calcula por la expresión:

$$c(S^{2-}) = \frac{c(S) \cdot K_{H_2S}}{c(H^+)^2} \quad (V)$$

3.- Equilibrio de hidrólisis del catión.



$$K_1 = \frac{c(H^+) \cdot c([MeOH]^+)}{c(Me^{2+})} \quad (VI)$$



$$K_2 = \frac{c(Me(OH)_2) \cdot c(H^+)}{c([MeOH]^+)} \quad (VII)$$

La concentración total del metal es igual a:

$$c_{Me} = c(Me^{2+}) + c([MeOH]^+) + c(Me(OH)_2) \quad (VIII)$$

Relacionando las ecuaciones anteriores y considerando que en medio ácido ($pH < 5$), los valores de las constantes de hidrólisis de los iones de los metales no ferrosos oscilan entre 10^{-7} y 10^{-10} , puede explicarse que el equilibrio de hidrólisis del catión para un medio ácido pueda ser despreciado y pueda tomarse la concentración total del metal por:

$$c(Me) \approx c(Me^{2+})$$

Sustituyendo en la fórmula del producto de solubilidad la $c(Me^{2+})$ y $c(S^{2-})$, además aplicando logaritmo, puede obtenerse el pH de precipitación de los sulfuros a la temperatura de 298 K, según la expresión (VIII).

$$pH_{MeS} = 1/n (\log Kps_{MeS} - \log K_{H_2S} - \log c(Me^{2+}) - \log c(S)) \quad (IX)$$

donde: Kps_{MeS} - constante del producto de solubilidad para los sulfuros de los metales (Cu, Zn, Ni y Co).

K_{H_2S} - constante de equilibrio del H_2S acuoso.

$c(s)$ - concentración de azufre en el licor calculado.

$c(Me^{2+})$ - concentración del metal en el licor.

Esta expresión se utiliza para calcular el pH de precipitación de los diferentes sulfuros en las disoluciones ácidas.

El cálculo de los valores de los pH de inicio de precipitación de los hidróxidos de aluminio y de hierro a la temperatura de 298 K, se realiza por la expresión:

$$pH = \log c(H_3O^+) = -\log Kps(Me(OH)_n) - \log c(Me^{2+}) \quad (X)$$

donde: $Kps(Me(OH)_n)$ - constante del producto de solubilidad para los hidróxidos de los metales (Cu, Zn, Ni y Co).

$c(H_3O^+)$ - concentración de los iones hidrónios en el licor.

$c(Me^{2+})$ - concentración del metal en el licor.

Para realizar los cálculos de los valores de pH de inicio de precipitación, en el presente trabajo se emplea la siguiente metodología.

- 1.- Se toman como datos iniciales las concentraciones de los metales en el licor RL industrial que aparece en la Tabla N° 3.1.
- 2.- Se toman de la literatura (Zelikman 1982), los valores para las constantes del producto de solubilidad (K_{ps}) de los sulfuros de níquel, cobalto, cobre y cinc y de los hidróxidos de hierro y aluminio. Además se toma de la literatura el valor para la constante del producto iónico del agua.
- 3.- Se calculan los valores de $\log K_{ps}(Me(OH)_n)$ y $\log K_{ps_{MeS}}, \log K_{H_2S}, \log c(Me^{2+}), \log c(S)$.
- 4.- Se aplica la expresión (IX) para el cálculo del pH de precipitación de los sulfuros metálicos a la temperatura de 298 K.
- 5.- Se aplica la expresión (X) para el cálculo del pH de precipitación de los hidróxidos metálicos a la temperatura de 298 K.

En la Tabla N° 2.1. aparecen los valores de pH de precipitación para los sulfuros e hidróxidos metálicos calculados por las expresiones (IX) y (X).

TABLA N° 2.1. VALORES DE pH DE PRECIPITACION DE LOS SULFUROS E HIDROXIDOS METALICOS.

Compuestos	Valores de pH de inicio de precipitación.
NiS	1.81
CoS	1.89
CuS	0.61
ZnS	0.14
FeS	2.91
MnS	7.02
Al(OH) ₃	4.32
Fe(OH) ₃	3.5

Como puede observarse en la Tabla N° 2.1, existen diferencias entre los valores calculados de pH de precipitación para los diferentes sulfuros, lo que permite realizar la precipitación de los sulfuros de cobre y cinc a un valor de pH menor que los sulfuros de níquel y cobalto, de igual modo permite la separación de los hidróxidos selectivamente. Según la metodología planteada en la literatura, se deben utilizar valores de pH por encima de los calculados, debido a esto, para la realización de este trabajo se decidió tomar valores cercanos a los utilizados en la práctica industrial.

2.1.2. ANÁLISIS TERMODINÁMICO DEL PROCESO DE PRECIPITACIÓN DE SULFUROS METÁLICOS FORMADOS DURANTE EL TRATAMIENTO DEL LICOR ÁCIDO (RL).

En la industria el proceso de precipitación de los sulfuros metálicos ocurre a la temperatura de 408 K, en la instalación experimental descrita posteriormente, según los Esquemas # 1 y # 2 de los anexos, las condiciones de trabajo son:

$T = 298 \text{ K}$ y $p = 101.3 \text{ kPa}$; por lo que es necesario realizar un estudio termodinámico a las reacciones de precipitación de los sulfuros de níquel, cobalto, cobre y cinc, con el objetivo de determinar la posibilidad de ocurrencia de las mismas bajo las condiciones mencionadas.

El cálculo de la energía libre para las reacciones químicas a la temperatura de 298 K se realiza por la ecuación siguiente:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ \quad (\text{XI})$$

conociendo además los valores de variación de entalpía y entropía de formación a 298 K, de los productos y reaccionantes que intervienen en la reacción química, se calculan los valores correspondientes para la misma, según las siguientes expresiones:

$$\Delta H_R = \sum n \cdot \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{reaccionantes}) \quad (\text{XII})$$

donde:

n - cantidad de sustancias en moles de las especies químicas que intervienen en la reacción.

ΔH_f° - entalpía de formación de las especies químicas que intervienen en la reacción.

El cálculo de la variación de entropía de la reacción, se realiza por la expresión:

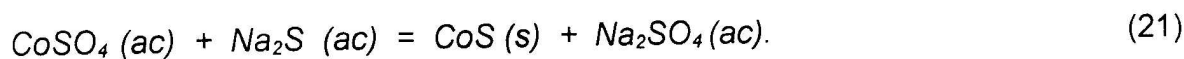
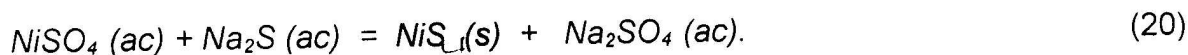
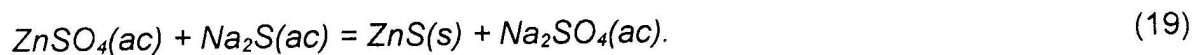
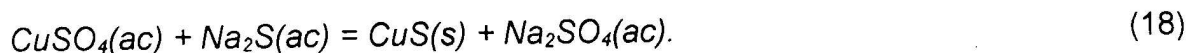
$$\Delta S_R^\circ = \sum n S_f^\circ(\text{productos}) - \sum n S_f^\circ(\text{reaccionantes}). \quad (\text{XIII})$$

donde:

n - cantidad de sustancias en moles de las especies químicas que intervienen en la reacción.

ΔS_f° - entropía de formación de las especies químicas que intervienen en la reacción.

Las reacciones sometidas a estudio son las siguientes:



Para analizar la posibilidad termodinámica de ocurrencia de las reacciones analizadas en el presente trabajo, se empleó la siguiente metodología de cálculo:

1.- Se toman los datos reportados en la literatura (Perry y Chilton 1985; Zelikman 1982; Ellor 1975; Glastone 1987, 1969; Sundahl 1992) de los valores de la variación de la entalpía de formación ΔH_{298}^0 y entropía S_{298}^0 para todas las sustancias presentes en las reacciones a la temperatura de 298 K.

2.- Se calculan los valores de la variación de entalpía (ΔH_{298}^0), la variación de entropía (ΔS_{298}^0) y la variación de energía libre (ΔG_{298}^0), para cada reacción química analizada. Los valores de (ΔG_{298}^0) calculados para las reacciones representadas por las ecuaciones 18, 19, 20 y 21, se reflejan en la Tabla N° 2.2.

TABLA N° 2.2. VALORES DE ΔG^0 CALCULADOS PARA LAS REACCIONES DE PRECIPITACIÓN DE SULFUROS A 298 K.

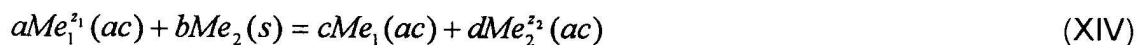
Ecuaciones	Valores de ΔG^0 a 298 K en kJ/mol.
$\text{CuSO}_4(\text{ac}) + \text{Na}_2\text{S}(\text{ac}) = \text{CuS}(\text{s}) + \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{ac})$	- 219.179
$\text{ZnSO}_4(\text{ac}) + \text{Na}_2\text{S}(\text{ac}) = \text{ZnS}(\text{s}) + \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{ac})$	- 155.909
$\text{NiSO}_4(\text{ac}) + \text{Na}_2\text{S}(\text{ac}) = \text{NiS}(\text{s}) + \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{ac})$	- 133.326
$\text{CoSO}_4(\text{ac}) + \text{Na}_2\text{S}(\text{ac}) = \text{CoS}(\text{s}) + \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{ac})$	- 140.826

Según los resultados que figuran en la Tabla N° 2.2. se demuestra la posibilidad de ocurrencia de las reacciones de precipitación de los sulfuros de cobre, cinc, níquel y cobalto a 298 K.

Por lo que es posible realizar la precipitación de los mismos a dicha temperatura empleando sulfuro de sodio en lugar de sulfuro de hidrógeno a temperatura y presión por encima de la atmosférica.

2.2. PROCESO DE CEMENTACION.

La cementación es un proceso electroquímico al cual se le llama frecuentemente electrólisis interior, donde ocurre un proceso de oxidación - reducción entre los iones metálicos presentes en la disolución y el metal cementador (Zelikman 1975; Carizosa 1965; Hernández 1972), según la ecuación:



Donde: $Me_1^{z_1}$ - Metal a cementar en disolución.

Me_2 - Metal cementador.

a, b, c, d son los coeficientes estequiométricos y , z^1 , z^2 representan las cargas de los iones.

La cementación se usa ampliamente para; purificar de impurezas las disoluciones que contienen el metal básico y para separar el metal básico de la disolución.

2.2.1. ASPECTOS TERMODINÁMICOS DEL PROCESO DE CEMENTACIÓN.

La posibilidad termodinámica de la marcha de la cementación se determina por la relación de las magnitudes de los potenciales electródicos.

El metal cementador debe tener un potencial electródico E_{Me_2} menor que el metal a cementar,

por cuanto a medida que se separa el metal varia su concentración y por consiguiente también el valor de potencial, el proceso transcurrirá hasta que se establezca el equilibrio:

$E_{Me_2} = E_{Me_1}$, o bien cuando las relaciones de equilibrio calculadas por la expresión (XIV) alcancen el valor correspondiente.

$$\log \frac{a_{Me_1}^{1/z_1}}{a_{Me_2}^{1/z_2}} = \frac{(E_{Me_2}^{\circ} - E_{Me_1}^{\circ})F}{2.3RT}$$

Donde:

$E_{Me_1}^{\circ}$ - potencial de electrodo del metal a cementar.

$E_{Me_2}^{\circ}$ - potencial de electrodo del metal cementador.

F - constante de Faraday.

R - constante Universal de los gases.

T - temperatura.

Los valores de las actividades de los metales son calculados por la expresión (XIV) y de acuerdo a estos se determinan los metales que pueden servir como metales cementadores (en este caso para el cobre, ya que se desea separar un cemento industrial, a partir del sulfuro de cobre precipitado del licor RL). En la Tabla N° 2.3. aparecen los valores de Potenciales Estándar y relaciones de equilibrio calculados según la mencionada expresión y extraídos de la literatura (Zelikman 1975)

TABLA N° 2.3. VALORES DE POTENCIALES ESTÁNDAR Y RELACIONES DE EQUILIBRIO CALCULADOS SEGÚN LA EXPRESIÓN (XIV).

$Me_1^{z_1}$	$Me_2^{z_2}$	$E_{Me_1}^{\circ}$	$E_{Me_2}^{\circ}$	$a_{Me_1}^{1/z_1} / a_{Me_2}^{1/z_2}$
Cu	Zn	0.34	- 0.763	$1 * 10^{-33}$
Cu	Fe	0.34	- 0.44	$1.3 * 10^{-27}$
Cu	Ni	0.34	- 0.23	$2 * 10^{-20}$
Ni	Zn	-0.23	- 0.763	$5 * 10^{-19}$

El proceso de cementación se realiza a partir de los metales en disolución (en forma de sulfatos), por lo que se hace necesaria la transformación de los sulfuros a sulfatos

mediante un proceso de tostación oxidante, en dicho proceso existe la posibilidad de que se formen óxidos metálicos, como se explica a continuación.

A temperaturas relativamente bajas (673 – 873 K) y aumento de la relación $\text{SO}_3 / \text{SO}_2$, (con la cual, aumenta en la presión de O_2), crece la estabilidad de las fases que contienen oxígeno. Los sulfatos de los metales considerados cobre y cinc son más estables que sus óxidos bajos estas condiciones por lo que es favorable su formación, lo que se demuestra por los valores de ΔG calculados para distintas temperaturas.

Para calcular la variación de energía libre a cualquier temperatura diferente ^{de} 298 K, es necesario conocer los valores de la variación de entalpía y variación de entropía a 298 K y la dependencia de la capacidad calorífica de la reacción con la temperatura a partir de la siguientes expresiones:

Para la entalpía se emplea la ecuación:

$$\Delta H_2 = \Delta H_{298}^0 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT ; \quad (XV)$$

donde:

ΔH_2 - incremento del contenido calórico a la temperatura T_2 .

ΔH_{298}^0 - entalpia de reacción a la temperatura 298 K.

La variación de la capacidad calorífica, se calcula por:

$$\Delta C_p = \sum C_p(\text{final}) - \sum C_p(\text{inicial}). \quad (XVI)$$

Después de realizar una serie de transformaciones se llega a la expresión general siguiente:

$$\Delta H = \Delta H_{298}^0 + \alpha T + \frac{\beta}{2} T^2 + \frac{\gamma}{3} T^3 + \dots \quad (XVII)$$

Para el caso de la variación de entropía en función de las capacidades caloríficas, se calcula por la expresión:

$$\Delta S_T = \Delta S_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (\text{XVIII})$$

Sustituyendo las expresiones (XV y XVI) en la (XVIII) se obtiene la expresión (XIX):

$$\Delta G_T = \Delta H_{298}^{\circ} - T\Delta S_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (\text{XIX})$$

Por estas expresiones se calculan los valores para ΔG de transformación de los sulfuros a sulfatos y óxidos como muestra la Tabla N° 2.4, extraídos de la literatura.

TABLA N° 2.4. VALORES CALCULADOS PARA ΔG DE TRANSFORMACIÓN DE LOS SULFUROS A SULFATOS Y ÓXIDOS EN kJ / mol A DIFERENTES TEMPERATURA (ZELIKMAN 1989)

Sulfuros	Valores de temperatura en K.			
	673	773	873	973
ΔG° de transformación de sulfuros a sulfatos en kJ/mol.				
CuS	- 508.247	- 477.241	- 450.844	-
ZnS	-	- 517.046	- 485.202	- 454.196
ΔG° de transformación de sulfuros a óxidos en kJ/mol.				
CuS	- 324.306	- 312.155	- 300.842	- 288.272
ZnS	-	- 385.899	- 378.357	- 370.815

Como puede observarse en la Tabla N° 2.4 a las temperaturas planteadas es mayor la probabilidad de transformación de los sulfuros a sulfatos que a óxidos, por esto en el proceso de tostación oxidante existe la posibilidad de formación de los sulfatos de cobre y cinc a partir de sus sulfuros, a una temperatura de 673 K, verificándose las siguientes reacciones:

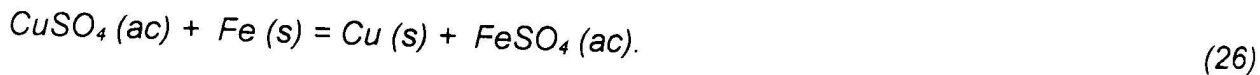


Posteriormente los sulfatos obtenidos se someten a un proceso de lixiviación con agua:





En la práctica el sulfato de cobre obtenido se somete al proceso de cementación con virutas de hierro, ocurriendo la siguiente reacción:



2.3 ASPECTOS GENERALES SOBRE LA PURIFICACION DE LOS COMPUESTOS QUIMICOS.

La purificación de los compuestos químicos constituye una parte importante del trabajo porque los componentes no se encuentran puros en la naturaleza y cuando son sintetizados se obtienen siempre acompañados de impurezas. Con este fin se utilizan frecuentemente tanto en el laboratorio como en la industria, 3 procedimientos fundamentales: cristalización, destilación y extracción.

La sublimación se utiliza ocasionalmente, así como otras técnicas especiales entre las que se encuentra la cromatografía.

2.3.1 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 recristalización, conduce a una reducción esencial del contenido de impurezas no isomórfas y para realizar la depuración profunda se realizan varias recristalizaciones simples consecutivas.

En la hidrometalurgia de metales no ferrosos y raros la cristalización se utiliza para separar de la disolución metales en forma de sales puras, en el caso de elementos afines por sus propiedades.

La cristalización de sales isomórfas se realiza de forma fraccionaria, en dependencia de su solubilidad, se utiliza para la depuración de las disoluciones y para obtener productos secundarios. El procedimiento consiste en las siguientes etapas:

- Disolver las sustancias en el solvente por medio del calentamiento en un baño.
- Filtrar la disolución caliente para separar las impurezas insolubles.
- Dejar enfriar la disolución y esperar que se depositen los cristales al producirse el enfriamiento.
- Filtrar el licor madre para separar los cristales.
- Lavar los cristales para eliminar los restos del licor madre.
- Secar los cristales para eliminar las últimas trazas del solvente.

La pureza del sólido obtenido se determina usualmente determinando su punto de fusión y repitiendo el proceso las veces necesarias hasta lograr punto de fusión constante.

2.3.2. Purificación de los precipitados amorfos.

Aunque se proceda a la obtención de los compuestos según las técnicas más cuidadosas los precipitados analíticos 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 hidratos 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).

CAPITULO III:

RESULTADOS EXPERIMENTALES.

3.1. REACTIVOS, EQUIPOS, MATERIALES.

3.1.1 Reactivos.

- * Licor ácido industrial (RL).
- * Sulfuro de sodio. P.A.EINECS 2152115.
- * Acido sulfúrico ($d = 1.83 \text{ kg /cm}^3$, MERCK).
- * Carbonato de calcio. P.A. EINECS 2319841.
- * Hidróxido de amonio. (20% en NH_3) P.A.
- * Sulfato de amonio (1mol/L).P.A. EINECS 2319841.
- * Hidrogenosulfuro de amonio industrial.
- * Hierro metálico (virutas).

3.1.2. Equipos.

- * pH-metro. MV 870 Digital-pH Messgerat. Alemania.
- * Agitador magnético tipo M-M-5.
- * Plancha eléctrica. WLN . 1 Kw.
- * Bomba de vacío. Marca BH- 461 - M 220v 0.55 Kw . 1390 rpm.
- * Estufa eléctrica. Labor Type: LP - 403. 60 Hz 220v. 114 Kw..
- * Difractómetro de Rayos X, PHILLIPS PW 1840.
- * Espectrofotómetro de Absorción Atómica UNICAM SOLAA R 927.
- * Horno eléctrico. Marca TIPCHOL 16251/ 11 220v . 60Hz.

mantiene la muestra en constante agitación, utilizando un agitador magnético. Se añaden 10 mL de disolución de sulfuro de sodio (0.1 mol/L), donde se observa la formación de un precipitado negro de sulfuro de cobre y zinc, se filtra al vacío hasta separar completamente el sólido.

Los resultados de los análisis químicos realizados (Cano 1996; Vogel 1978), se muestran en las Tablas N° 3.2, para el licor resultante de la etapa N° 1.

TABLA N° 3.2: COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL LICOR RESULTANTE DE ETAPA 1, SEGÚN EL TRATAMIENTO # 1.

EXP.	CONTENIDOS DE LOS ELEMENTOS EN g / L					
	Ni	Co	Cu	Zn	Al	Mn
1	3.89	0.308	0.0098	0.031	0.41	1.376
2	3.91	0.324	0.0107	0.0272	0.456	1.343
3	3.83	0.298	0.0091	0.0257	0.438	1.38
4	3.96	0.302	0.0115	0.0282	0.483	1.392
Media	3.8975	0.308	0.010275	0.028025	0.44675	1.37275
Error típico	0.0268871	0.0057154	0.0005234	0.0011168	0.0153480	0.0104831
Des.estándar	0.0537742	0.0114309	0.0010468	0.0022336	0.0306960	0.0209662
Varianza	0.0028916	0.0001306	1.10E-06	4.99E-06	0.0009422	0.000439
Mínimo	3.83	0.298	0.0091	0.0257	0.41	1.343
Máximo	3.96	0.324	0.0115	0.031	0.483	1.392
Nivel de conf (95%)	0.0855668	0.0181892	0.0016657	0.0035542	0.0488443	0.033362

* Obtención del cemento de cobre.

El precipitado obtenido en la primera etapa que contiene los sulfuros de cobre y zinc se seca en una estufa a una temperatura de 80 °C. La muestra seca se coloca en el horno y se lleva hasta una temperatura de 400 °C para lograr su transformación en los respectivos sulfatos. Posteriormente la muestra se lixivia con agua en un vaso de precipitado de 250 mL, agitando constantemente con un agitador de vidrio, hasta la completa disolución de los sulfatos, luego la disolución se filtra al vacío para separar el sólido que contienen los sulfuros que no se transformaron. A continuación se añaden virutas de hierro a la disolución de sulfatos de cobre y zinc hasta cementar todo el cobre presente. Este cemento se separa de la disolución por filtración, el mismo puede ser

utilizado como materia prima para la obtención del cobre metálico (Carizona 1965). Los resultados de los análisis químicos realizados a este sólido aparecen la Tabla N° 3.3.

TABLA N° 3.3: VALORES OBTENIDOS PARA EL SOLIDO II (CEMENTO DE COBRE), EN LA ETAPA 1, SEGÚN EL TRATAMIENTO # 1.

EXP.	CONTENIDOS DE LOS ELEMENTOS EN %.			
	Ni	Co	Cu	Zn
1	0.008	0.0076	40.15	0.081
2	0.012	0.0069	39.93	0.075
3	0.006	0.0072	40.32	0.087
4	0.001	0.0065	39.91	0.079
Media	0.009	0.00705	40.075	0.0805
Error típico	0.00129099	0.000232	0.09886	0.0025
Desviación estándar	0.00258199	0.00046547	0.1977372	0.005
Varianza	6.6667E-06	2.1667E-07	0.0391	2.5E-05
Mínimo	0.006	0.0065	39.9	0.075
Máximo	0.012	0.0076	40.32	0.087
Nivel de confianza(95.0%)	0.00410852	0.00074067	0.3146443	0.00795612

- **Precipitación de sulfuros de níquel y cobalto.**

La disolución ó licor resultante se coloca de nuevo en el pH - metro y se añade carbonato de calcio hasta $\text{pH} \approx 2.4$ unidades, se obtiene un precipitado blanco, el cual se separa por filtración al vacío, se seca en la estufa a una temperatura de 80 °C, se pesa y se somete a análisis químico por Espectrofotometría de Absorción Atómica, cuyos resultados aparecen en la Tabla N° 3.4.

2. Al líquido filtrante se añaden 100 mL de disolución de sulfuro de sodio (0.1 mol/L) y se mantiene una constante agitación, aparece un precipitado de color negro de sulfuro de níquel y cobalto, este se filtra al vacío hasta separar completamente el sólido, se seca en

la estufa a una temperatura de 80 °C, se pesa y se somete a análisis por Espectrofotometría de Absorción Atómica. Los resultados de los análisis químicos realizados a dicho sólido aparecen la Tabla N° 3.5.

**TABLA N° 3.4: RESULTADOS ALCANZADOS PARA EL SOLIDO III
(Ca SO₄), SEGÚN EL TRATAMIENTO # 1.**

EXP.	CONTENIDOS DE LOS ELEMENTOS EN %.							
	Ni	Co	Cu	Zn	Al	Mn	Fe	Mg
1	0.43	0.036	0.02	0.017	0.738	0.185	0.8	0.367
2	0.42	0.035	0.023	0.016	0.742	0.187	0.79	0.368
3	0.41	0.037	0.021	0.018	0.74	0.182	0.83	0.356
4	0.43	0.038	0.023	0.016	0.739	0.19	0.85	0.371
Media	0.4225	0.0365	0.02175	0.01675	0.73975	0.186	0.817	0.3655
Error típico	0.00478	0.00064	0.00075	0.00047	0.00085	0.00168	0.013	0.0032
Desv.estándar	0.00957	0.00129	0.0015	0.00095	0.00170	0.00336	0.0275	0.0065
Varianza	9.1667 E-05	1.6667 E-06	2.25 E-06	9.1667 E-07	2.9167 E-06	1.1333 E-05	0.0007 E-05	4.3 E-05
Mínimo	0.41	0.035	0.02	0.016	0.738	0.182	0.79	0.356
Máximo	0.43	0.038	0.023	0.018	0.742	0.19	0.85	0.371
Nivel de conf (95.0%)	0.01523	0.00205	0.00238	0.00152	0.00271	0.00535	0.043	0.0104 3436

**TABLA N° 3.5: VALORES OBTENIDOS PARA EL SOLIDO IV (Ni S, CoS),
EN LA ETAPA 2, SEGÚN EL TRATAMIENTO # 1.**

EXP.	CONTENIDOS DE LOS ELEMENTOS EN %.			
	Ni	Co	Cu	Zn
1	37.84	3.38	0.03	0.0026
2	38.32	3.2	0.026	0.0021
3	37.58	3.22	0.028	0.0028
4	38.07	3.36	0.032	0.0032
Media	37.9525	3.29	0.029	0.002675
Error típico	0.15818634	0.04654747	0.00129099	0.00022867
Mediana	37.955	3.29	0.029	0.0027
Desviación estándar	0.31637267	0.09309493	0.00258199	0.00045735
Varianza de la muestra	0.10009167	0.00866667	6.6667E-06	2.0917E-07
Rango	0.74	0.18	0.006	0.0011
Mínimo	37.58	3.2	0.026	0.0021
Máximo	38.32	3.38	0.032	0.0032
Nivel de confianza(95.0%)	0.50341999	0.14813495	0.00410852	0.00072774

- **Precipitación y purificación del hidróxido de aluminio. Obtención de la sal sulfato doble de aluminio y amonio dodecahidratado.**

3. Se toma una muestra de la disolución resultante de la etapa # 2, se toma el resto de la disolución (etapa # 2) y se vierte en un vaso de precipitado de 250 mL, se coloca en el pH - metro, se añade hidróxido de amonio hasta pH = 6 unidades, en esta operación se obtiene un precipitado amarillento que contiene hidróxidos de aluminio, hierro y cromo además de níquel, cobalto, cobre y cinc coprecipitados, el precipitado se lleva a la plancha, se añaden 7.5 mL de ácido sulfúrico y 6.25 g de sulfato de amonio y se coloca en la plancha hasta la total disolución. La muestra caliente se somete a un proceso de agitación constante en un baño de agua, hasta que se enfríe, se logra la

cristalización de la sal sulfato doble de aluminio dodecahidratado impurificado. A continuación se somete a un proceso de recrystalización para lo cual se añade agua destilada hasta cubrir el sólido, se calienta hasta disolución total y se repite la operación descrita anteriormente hasta lograr separar por filtración la mayor cantidad de impurezas, se seca en la estufa a una temperatura de 40 °C, se pesa y se somete al análisis químico por Espectrofotometría de Absorción Atómica y se obtienen los resultados que aparecen en la Tabla N° 3.6.

Esta sal forma cristales octahédricos de color blanco, estables en estado sólido y que se disocian completamente en disolución (Cotton 1971; Gmelins. A. ; Kirk 1963; Semishin 1976).

TABLA N° 3.6: VALORES ALCANZADOS PARA EL SOLIDO V
(NH₄Al (SO₄)₂. 12 H₂O, SEGÚN EL TRATAMIENTO # 1.

EXP.	CONTENIDOS DE LOS ELEMENTOS EN %.								
	Ni	Co	Cu	Zn	Al	Mn	Fe	Mg	Cr
1	0.06	0.02	0	0	5.3	0.01	0.03	0	0.01
2	0.06	0.02	0	0	5.3	0.01	0.02	0	0.02
3	0.07	0.02	0	0	5.3	0.01	0.03	0	0.03
4	0.05	0.01	0	0	5.4	0.01	0.02	0	0.02
Media	0.06	0.02	0	0	5.3	0.01	0.02	0	0.02
Error típico	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Desviación estándar	0.01	0	0	0	0.1	0	0	0	0.01
Mínimo	0.05	0.01	0	0	5.3	0.01	0.02	0	0.01
Máximo	0.07	0.02	0	0	5.4	0.01	0.03	0	0.03
Nivel de confianza(95.0%)	0.01	0.01	0	0	0.1	0	0.01	0	0.01

- **Precipitación y separación del sulfuro de manganeso y la sal sulfato doble de magnesio y amonio.**

4. El licor resultante del proceso de la etapa # 3, de la separación de la sal doble sulfato de aluminio y amonio, se vierte en un vaso de precipitados de 250 mL, se coloca en el pH - metro, se añade hidrógenosulfuro de amonio hasta ajustar el pH de la disolución a 9.2 - 9.5 unidades, hasta la obtención de un precipitado de color gris de sulfuro de manganeso, el cual se separa por filtración y la disolución se concentra por evaporación hasta un quinto del volumen inicial donde se obtiene la sal doble de sulfato de magnesio y amonio hexahidratado por cristalización, luego se purifica por recrystalización, se seca en la estufa a una temperatura de 40 °C, se pesa y se somete a análisis químico por Espectrofotometría de Absorción Atómica, corroborando los resultados que aparecen en la Tabla N° 3.7 , la composición química que presenta el sólido VI obtenido en esta etapa.

TABLA N° 3.7: VALORES ALCANZADOS PARA EL SOLIDO VI

(NH₄)₂ Mg (SO₄)₂ .6 H₂O, SEGÚN EL TRATAMIENTO # 1.

EXP.	CONTENIDOS DE LOS ELEMENTOS EN %								
	Ni	Co	Cu	Zn	Al	Mn	Fe	Mg	Cr
1	0.047	0.008	0.002	0.006	0.087	0.5	0	6.12	0
2	0.051	0.01	0.001	0.007	0.092	0.46	0	6.06	0
3	0.048	0.007	0.001	0.005	0.095	0.54	0	6.1	0
4	0.054	0.011	0.003	0.006	0.089	0.52	0	6.08	0
Media	0.05	0.009	0.002	0.006	0.0908	0.505	0	6.09	0
Error típico	0.0015	0.0009	5E-04	0.0004	0.0017	0.017	0	0.01	0
Varianza de la muestra	1E-05	3E-06	9E-07	7E-07	1E-05	0.001	0	0	0
Mínimo	0.047	0.007	0.001	0.005	0.087	0.46	0	6.06	0
Máximo	0.054	0.011	0.003	0.007	0.095	0.54	0	6.12	0
Nivel de confianza(95.0%)	0.0050	0.0029	0.002	0.0013	0.0056	0.054	0	0.04	0

3.3.2. Tratamiento # 2 a los licores ácidos.

3.2.2.1. Determinación de las condiciones óptimas de trabajo.

Diseño de experimentos. Aplicación de diseño factorial completo a dos niveles. (Alpizar 1990 ; Cochran 1965).

De acuerdo a los resultados alcanzados en la primera variante de trabajo, según el tratamiento # 1 (anexo I), respecto a los porcentajes de recuperación de níquel y cobalto, se decide aplicar un diseño de experimentos factorial a dos niveles, con el objetivo de estudiar la influencia del pH del medio y de la concentración de sulfuro de sodio, así como, determinar las mejores condiciones de trabajo, en la etapa de precipitación de los sulfuros de níquel y cobalto.

Los valores máximos y mínimos para el pH, se tomaron teniendo en cuenta los estudios realizados anteriormente y los empleados actualmente en la industria. En el caso de las concentraciones de sulfuro de sodio, se toman como referencia, los valores reportados por la literatura, y utilizados en el tratamiento # 1.

Primeramente se determina el número de experimentos a realizar, según la expresión: $2^n = N$; $N = 4$ experimentos.

Donde: N - Número de experimentos ; **(X₁)** pH - 2.8 (+)
n - Número de variables; pH - 2.4 (-)
2 - Número de niveles; **(X₂)** c(Na₂S) - 1 mol/L (+)
 c(Na₂S) - 0.1 mol/L (-)
 (Y) c(Ni %)

La matriz experimental y los resultados del diseño aparecen en la Tabla 3.8.

Tabla 3.8. Matriz experimental del diseño factorial.

Nº de experimentos	X ₁	X ₂	X ₁ .X ₂	Y
1	+	+	+	86.78
2	+	-	-	85.26
3	-	+	-	89.66
4	-	-	+	82.17

Según los cálculos realizados para el análisis de varianza, el modelo propuesto que sigue el proceso de precipitación, tiene la siguiente expresión matemática:

$$Y = 85.47 + 0.21 \cdot X_1 + 2.25 \cdot X_2 + 0.77 X_1 \cdot X_2.$$

En la Tabla 3.9 se muestran los resultados del análisis de regresión del modelo propuesto donde se caracteriza la influencia de cada una de las variables estudiadas.

Tabla 3.9 Resultados del análisis de regresión del modelo propuesto.

Suma de cuadrados (ST)	23.68
Modelo ajustado(SF)	20.43
Error (SE)	3.25
Cuadrados medios	10.22
F calculada	3.14
F tabulada(0.05;2;1)	18.5

Como se observa $F_{tab} > F_{cal}$ por lo se puede asegurar que el modelo de regresión lineal planteado es correcto (Dixón 1965; Alpizar 1990).

El esquema de trabajo que representa el Tratamiento # 2 a los licores ácidos, utilizando sulfuro de sodio, se presenta en el anexo I y el mismo consta de cinco etapas:

- 1.- Precipitación de los sulfuros de cobre y cinc, utilizando **sulfuro de sodio** como agente precipitante y obtención de cemento de cobre.
- 2.- Precipitación y separación de los sulfuros de níquel y cobalto, utilizando sulfuro de sodio como agente precipitante.

3.- Precipitación de los sulfuros de níquel y cobalto remanentes, **con hidrogenosulfuro de amonio**.

4.- Precipitación y purificación del hidróxido de aluminio. Obtención de la sal sulfato doble de aluminio y amonio dodecahidratado.

5.- Precipitación del sulfuro de manganeso y obtención de la sal sulfato doble de magnesio y amonio hexahidratado.

3.3.2. Metodología experimental.

*** Precipitación de los sulfuros de cobre y cinc a temperatura de 25 °C.**

1. Se mide un volumen de 250 mL de licor (RL) y se transfiere a un vaso de precipitado de 500 mL de capacidad, este se coloca con los electrodos dentro, al pH - metro, y se ajusta el pH hasta 1.09 unidades, añadiendo ácido sulfúrico en caso necesario, se mantiene la muestra en constante agitación, utilizando un agitador magnético. Se añade 10 mL de disolución de sulfuro de sodio (1 mol/L). Observándose la formación de un precipitado negro. Se filtra al vacío hasta separar completamente el sólido I, el cual se seca en la estufa a una temperatura de 80 °C, se pesa y se somete a análisis químico por Espectrofotometría de Absorción atómica, cuya composición química se refleja en la Tabla N° 3.10.

*** Obtención del cemento de cobre.**

El precipitado obtenido en la primera etapa que contiene los sulfuros de cobre y cinc se seca en una estufa a una temperatura de 80 °C. La muestra seca se coloca en el horno y se lleva hasta una temperatura de 400 °C para lograr su transformación en los respectivos sulfatos. Posteriormente la muestra se lixivia con agua en un vaso de

precipitado de 250 mL, agitando constantemente con un agitador de vidrio, hasta la completa disolución de los sulfatos, luego la disolución se filtra al vacío para separar el sólido que contienen los sulfuros que no se transformaron, a continuación se añaden virutas de hierro a la disolución de sulfatos de cobre y cinc hasta cementar todo el cobre presente. Este cemento se separa de la disolución por filtración, y se somete a análisis químico por Espectrofotometría de Absorción atómica, cuya composición química se refleja en la Tabla N° 3.11.

**TABLA N° 3.10: VALORES ALCANZADOS PARA EL SOLIDO I (CuS + ZnS),
SEGÚN EI TRATAMIENTO # 2.**

EXP.	CONTENIDOS DE LOS ELEMENTOS EN %.								
	Ni	Co	Cu	Zn	Al	Mn	Fe	Mg	Cr
1	1.21	0.32	1.56	0.925	0.923	0.257	0.141	0.325	0.011
2	1.20	0.33	1.548	0.896	0.921	0.258	0.096	0.324	0.011
3	1.19	0.32	1.529	0.904	0.896	0.256	0.134	0.325	0.012
4	1.25	0.31	1.507	0.924	0.926	0.255	0.142	0.326	0.011
Media	1.2125	0.32	1.536	0.9123	0.9165	0.2565	0.1283	0.325	0.0113
Error típico	0.0131	0.0040	0.0116	0.0073	0.0069	0.00065	0.0109	0.0004	0.0002
Des.estándar	0.0263	0.0081	0.0232	0.0145	0.0138	0.00129	0.0218	0.0008	0.0005
Varianza	0.0007	6.7E-05	0.0005	0.0002	0.0001	1.7E-06	0.0005	7E-07	2E-07
Mínimo	1.19	0.31	1.507	0.896	0.896	0.255	0.096	0.324	0.011
Máximo	1.25	0.33	1.56	0.925	0.926	0.258	0.142	0.326	0.012
Niv conf.(95.%)	0.0418	0.0129	0.0369	0.0231	0.0219	0.00205	0.0347	0.0013	0.0008

**TABLA N° 3.11: VALORES OBTENIDOS PARA EL SOLIDO II
(CEMENTO DE COBRE), EN LA ETAPA 1, SEGÚN EL
TRATAMIENTO # 2.**

EXP.	CONTENIDOS DE LOS ELEMENTOS EN %.			
	Ni	Co	Cu	Zn
1	0.01	0.0065	42.35	0.091
2	0.014	0.0069	43.43	0.085
3	0.011	0.0070	42.38	0.089
4	0.010	0.0064	43.34	0.087
Media	0.01125	0.0067	42.875	0.088
Error típico	0.00094648	0.0001472	0.29508473	0.00129099
Varianza	3.5833E-06	8.6667E-08	0.3483	6.6667E-06
Mínimo	0.01	0.0064	42.35	0.085
Máximo	0.014	0.007	43.43	0.091
Nivel de confianza(95.0%)	0.00301214	0.00046844	0.9390922	0.00410852

La disolución resultante de la etapa anterior, se coloca de nuevo en el pH - metro y se añade carbonato de calcio hasta $\text{pH} = 2.4$ unidades, se obtiene un precipitado blanco de sulfato de calcio, el cual se separa por filtración al vacío, se seca en la estufa a una temperatura de $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, se pesa y se somete a análisis químico por Espectrofotometría de Absorción Atómica, los resultados aparecen en la Tabla N° 3.12.

**TABLA N° 3.12 : VALORES ALCANZADOS PARA EL SOLIDO III
(Ca SO₄), SEGÚN EL TRATAMIENTO # 2.**

EXP.	CONTENIDOS DE LOS ELEMENTOS EN %.								
	Ni	Co	Cu	Zn	Al	Mn	Fe	Mg	Cr
1	0.39	0.033	0.017	0.013	0.603	0.161	0.6	0.218	0
2	0.37	0.03	0.016	0.014	0.598	0.163	0.61	0.228	0
3	0.38	0.029	0.018	0.012	0.61	0.158	0.62	0.216	0
4	0.4	0.032	0.017	0.013	0.601	0.159	0.59	0.221	0
Media	0.385	0.031	0.017	0.013	0.603	0.1603	0.605	0.22075	0
Error típico	0.0064	0.0009	0.00041	0.0004	0.00255	0.0011	0.0064	0.00263	0
Desv. estándar	0.0129	0.0018	0.00082	0.0008	0.0051	0.0022	0.0129	0.00525	0
Varianza.	0.0001	3.3E-06	6.7E-07	7E-07	2.6E-05	5E-06	0.0001	2.8E-05	0
Mínimo	0.37	0.029	0.016	0.012	0.598	0.158	0.59	0.216	0
Máximo	0.4	0.033	0.018	0.014	0.61	0.163	0.62	0.228	0
Nivel de conf (95.0%)	0.0205	0.0029	0.0013	0.0013	0.00811	0.0035	0.0205	0.00836	0

Precipitación de sulfuros de níquel y cobalto.

2. Al líquido filtrante después de separado el sulfato de calcio, se añade 100 mL de disolución de sulfuro de sodio(1 mol/L) y se mantiene una constante agitación, aparece un precipitado de color negro de sulfuro de níquel y cobalto, este se filtra al vacío hasta separar completamente el sólido, se seca en la estufa a una temperatura de 80 °C, se pesa y se somete a análisis por Espectrofotometría de Absorción Atómica.

*** Precipitación de los sulfuros de níquel y cobalto remanentes.**

Se toma la disolución resultante de la etapa # 2 y se vierte en un vaso de precipitados, se coloca en la celda del pH - metro, se añade hidrogenosulfuro de amonio hasta pH = 4

unidades. En esta operación se obtiene un precipitado de color negro, se filtra al vacío, el sólido se somete a tratamiento con ácido sulfúrico hasta obtener de nuevo un valor de pH = 2.4 unidades, en estas condiciones precipitan los restos de los sulfuros de níquel y cobalto, se secan en la estufa a una temperatura de 80 °C y se envían a análisis químico conjuntamente con los obtenidos en la etapa anterior, los resultados se reflejan en la Tabla N ° 3.13.

**TABLA N° 3.13. VALORES ALCANZADOS PARA EL SOLIDO IV (NiS+CoS).
SEGÚN EL TRATAMIENTO # 2.**

EXP.	CONTENIDOS DE LOS ELEMENTOS EN %.							Mg	Cr
	Ni	Co	Cu	Zn	Al	Mn	Fe		
1	40.1	3.91	0.04	0.037	1.15	0.42	0.21	0.475	0.191
2	40.5	3.89	0.039	0.038	1.19	0.419	0.22	0.476	0.189
3	40.3	3.78	0.041	0.037	1.2	0.421	0.2	0.475	0.191
4	40.1	3.88	0.039	0.037	1.19	0.419	0.23	0.474	0.189
Media	40.25	3.865	0.0398	0.0373	1.1825	0.4198	0.215	0.475	0.19
Error típico	0.09574	0.029	0.0005	0.0002	0.0111	0.0005	0.006	0.0004	0.0005
Varianza	0.03667	0.0034	9E-07	2E-07	0.0005	9E-07	0.000	6.7E-07	1.3E-06
Mínimo	40.1	3.78	0.039	0.037	1.15	0.419	0.2	0.474	0.189
Máximo	40.5	3.91	0.041	0.038	1.2	0.421	0.23	0.476	0.191
Nivel de conf. (95.0%)	0.3047	0.0923	0.0015	0.0008	0.0353	0.0015	0.020	0.0013	0.0018

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

4. Se toma la disolución resultante de la etapa # 3 y se vierte en un vaso de precipitado de 250 mL, se coloca en el pH - metro, se añade hidrogenosulfuro de amonio hasta pH = 6.8 unidades. En esta operación se obtiene un precipitado amarillento que contiene hidróxidos de Aluminio, hierro y cromo además de níquel, cobalto, cobre y cinc coprecipitados (Wilson 1970), se filtra al vacío. A partir del sólido se toma una muestra,

se pesa y se somete a análisis por Espectrofotometría de Absorción Atómica, los resultados aparecen en la Tabla N° 3.14.

**TABLA N° 3.14: VALORES ALCANZADOS PARA EL SOLIDO V
(Al (OH)₃). SEGÚN EL TRATAMIENTO # 2.**

EXP.	CONTENIDOS DE LOS ELEMENTOS EN %.								
	Ni	Co	Cu	Zn	Al	Mn	Fe	Mg	Cr
1	1.01	0.064	0.017	0.042	10.34	0.44	0.238	0.399	0.31
2	1.02	0.066	0.018	0.041	10.29	0.45	0.229	0.388	0.32
3	1.01	0.065	0.019	0.041	10.39	0.445	0.237	0.39	0.319
4	1.02	0.064	0.017	0.042	10.35	0.449	0.24	0.389	0.323
Media	1.015	0.06475	0.01775	0.0415	10.3425	0.446	0.236	0.3915	0.318
Error típico	0.00289	0.00048	0.00048	0.00029	0.02056	0.00227	0.00242	0.00253	0.0028
Desviación.	0.0577	0.00096	0.00096	0.00058	0.04113	0.00454	0.00483	0.00507	0.0056
Varianza	3.3E-05	9.2E-07	9.2E-07	3.3E-07	0.00169	2.07E-05	2.3E-05	2.6E-05	3.1E-05
Mínimo	1.01	0.064	0.017	0.041	10.29	0.44	0.229	0.388	0.31
Máximo	1.02	0.066	0.019	0.042	10.39	0.45	0.24	0.399	0.323
Niv.conf. (95.0%)	0.0091	0.00152	0.00152	0.00092	0.06545	0.00723	0.00769	0.00806	0.00891

El sólido V se coloca en la plancha, se añade ácido sulfúrico, hasta la disolución total y se filtra en caliente, para separar los restos de sulfuros que pueden llegar hasta esta etapa.

La disolución resultante se trata de nuevo con hidrogenosulfuro de amonio hasta pH = 6.8 unidades, el precipitado se lleva a la plancha, se añaden 7.5 mL de ácido sulfúrico y 6.25 g de sulfato de amonio, se coloca en la plancha hasta la total disolución y en caliente se somete a un proceso de agitación constante en un baño de agua, hasta que se enfríe, se logra la cristalización de la sal sulfato doble de aluminio y amonio dodecahidratado impurificada.

A continuación se somete a un proceso de recristalización, para lo cual se añade agua destilada hasta cubrir el sólido, se calienta hasta disolución total y se repite la operación descrita anteriormente hasta lograr separar por filtración la mayor cantidad de impurezas, se seca en la estufa a una temperatura de 40 °C se pesa y se somete al análisis químico por Espectrofotometría de Absorción Atómica, los resultados aparecen en la Tabla N° 3.15.

Esta sal forma cristales octahédricos de color blanco, estables en estado sólido y que se disocian completamente en disolución, tiene una amplia aplicación en la industria textilera, 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; Fretz ; Alfa Aesar 1995 – 1996).

TABLA N° 3.15 : VALORES ALCANZADOS PARA EL SOLIDO VI
 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, SEGÚN EL TRATAMIENTO # 2.

EXP.	CONTENIDOS DE LOS ELEMENTOS EN %.								
	Ni	Co	Cu	Zn	Al	Mn	Fe	Mg	Cr
1	0.013	0.001	0.002	0.001	6.16	0.003	0.006	0.0003	0
2	0.015	0.002	0.003	0.002	6.25	0.0029	0.007	0.0002	0
3	0.016	0.003	0.004	0.001	6.23	0.0004	0.005	0.0005	0
4	0.014	0.001	0.003	0.004	6.19	0.005	0.008	0.0004	0
Media	0.0145	0.00175	0.003	0.002	6.2075	0.00283	0.0065	0.00035	0
Error típico	0.00064	0.00048	0.00041	0.00071	0.0201	0.00094	0.00065	6.5E-05	0
Desv. estándar	0.00129	0.00096	0.00082	0.00141	0.0403	0.00188	0.00129	0.00013	0
Varianza	1.67E-06	9.2E-07	6.7E-07	2E-06	0.001	3.5E-06	1.7E-06	1.7E-08	0
Mínimo	0.013	0.001	0.002	0.001	6.16	0.0004	0.005	0.0002	0
Máximo	0.016	0.003	0.004	0.004	6.25	0.005	0.008	0.0005	0
Nivel de confianza(95.0%)	0.00205	0.00152	0.0013	0.00225	0.0641	0.003	0.00205	0.00021	0

*** Precipitación y separación del sulfuro de manganeso y la sal sulfato doble de magnesio y amonio.**

5. El licor resultante del proceso de la etapa # 4, de la separación de la sal doble sulfato de aluminio y amonio dodecahidratado, se vierte en un vaso de precipitados de 250 mL, se coloca en el pH - metro, se añade hidrogenosulfuro de amonio hasta ajustar el pH de la disolución a 9.2 - 9.5 unidades, hasta la obtención de un precipitado de color gris de sulfuro de manganeso, según muestran los resultados que aparecen en la Tabla N° 3.16, el sólido se separa por filtración y la disolución se concentra por evaporación hasta un quinto del volumen inicial donde se obtiene la sal sulfato doble de magnesio y amonio hexahidratado por cristalización (Alfa Aesar 1995 – 1996; Fretz), luego se purifica por recristalización, se seca en la estufa a una temperatura de 40 °C, se pesa y se somete a análisis químico por Espectrofotometría de Absorción Atómica, los resultados aparecen en la Tabla N° 3.17.

**TABLA N° 3.16: VALORES ALCANZADOS PARA EL SOLIDO VII
(MnS), SEGÚN EL TRATAMIENTO # 2.**

EXP.	CONTENIDOS DE LOS ELEMENTOS EN %								
	Ni	Co	Cu	Zn	Al	Mn	Fe	Mg	Cr
1	2.01	0.907	0.003	0.42	0.063	7.89	0.097	0.435	0.103
2	2.03	0.903	0.004	0.43	0.064	7.87	0.098	0.437	0.104
3	2.04	0.905	0.002	0.45	0.062	7.86	0.096	0.438	0.105
4	2.02	0.906	0.003	0.44	0.065	7.92	0.097	0.436	0.106
Media	2.025	0.9053	0.003	0.435	0.0635	7.885	0.097	0.4365	0.1045
Error típico	0.006	0.0009	0.0004	0.0065	0.0006	0.0132	0.0004	0.0006	0.0006
Desv. estándar	0.012	0.0017	0.0008	0.0129	0.0013	0.0265	0.0008	0.0013	0.0013
Varianza	0.0002	3E-06	6.7E-07	0.0002	2E-06	0.0007	7E-07	2E-06	2E-06
Mínimo	2.01	0.903	0.002	0.42	0.062	7.86	0.096	0.435	0.103
Máximo	2.04	0.907	0.004	0.45	0.065	7.92	0.098	0.438	0.106
Niv.confianza (95.0%)	0.0205	0.0027	0.0013	0.0205	0.0021	0.0421	0.0013	0.0021	0.0021

TABLA N° 3.17 : VALORES ALCANZADOS PARA EL SOLIDO VIII

$(\text{NH}_4)_2 \text{Mg} (\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, SEGÚN EL TRATAMIENTO # 2.

EXP.	CONTENIDOS DE LOS ELEMENTOS EN %.								
	Ni	Co	Cu	Zn	Al	Mn	Fe	Mg	Cr
1	0.021	0.001	0	0.001	0.09	0.3	0	6.43	0
2	0.025	0.003	0	0.098	0.088	0.29	0	6.37	0
3	0.023	0.005	0	0.002	0.093	0.32	0	6.48	0
4	0.024	0.004	0	0.097	0.092	0.31	0	6.58	0
Media	0.023	0.003	0	0.0495	0.0908	0.305	0	6.465	0
Error típico	9E-04	8E-04	0	0.0277	0.0011	0.0065	0	0.0444	0
Desv. estándar	0.002	0.002	0	0.0554	0.0022	0.0129	0	0.0889	0
Varianza.	3E-06	2E-06	0	0.0031	5E-06	0.0002	0	0.0079	0
Mínimo	0.021	0.001	0	0.001	0.088	0.29	0	6.37	0
Máximo	0.025	0.005	0	0.098	0.093	0.32	0	6.58	0
Nivel de confianza(95.0%)	0.003	0.002	0	0.0882	0.0035	0.0205	0	0.1414	0

3.3.3. Tratamiento # 3 a los licores ácidos

El Esquema de trabajo para el Tratamiento # 3 a los licores ácidos con hidróxido de amonio, se presenta en el anexo I, y consta de cinco etapas:

- 1.- Precipitación del hidróxido de hierro (III), utilizando **hidróxido de amonio como agente precipitante.**
- 2.- Obtención de la sal sulfato doble de aluminio y amonio dodecahidratado.
- 3.- Obtención de la sal sulfato doble de níquel y amonio hexahidratado.

4.- Precipitación de los sulfuros de cobalto, cobre y cinc.

5.- Precipitación del sulfuro de manganeso y obtención de la sal sulfato doble de magnesio y amonio hexahidratado.

3.3.2. Metodología experimental.

*** Precipitación de hidróxido de hierro (III).**

1. Se mide un volumen de 250 mL de licor (RL) y se transfiere a un vaso de precipitado de 500 mL de capacidad, luego se neutraliza hasta un pH igual a 3,5 unidades, utilizando hidróxido de amonio, se mantiene la muestra en constante agitación con un agitador magnético. Se obtiene el sólido I, de color pardo rojizo, se filtra al vacío, se seca en la estufa a una temperatura de 80 °C, se pesa y se somete al análisis por difracción de Rayos X y Espectrofotometría por Absorción Atómica, como muestran las Tablas N° 3.18, Figura 3.1 y Gráfico 3.1.

*** Obtención de la sal doble de sulfato de aluminio y amonio dodecahidratado.**

2. La disolución resultante de la etapa # 1 se somete a un proceso de concentración por evaporación hasta un tercio del volumen inicial, se enfría y se deja en reposo durante dos horas. El precipitado obtenido se filtra y se seca.

El sólido obtenido en la etapa 2, se somete a un proceso de recristalización, se añade agua destilada hasta cubrir el sólido, se calienta hasta disolución total, se adiciona una mezcla de ácido sulfúrico e hidrogenosulfuro de amonio y se repite la operación descrita anteriormente hasta lograr separar por filtración la mayor cantidad de impurezas. El filtrado obtenido se deja enfriar a temperatura ambiente y el precipitado obtenido después de filtrar al vacío se seca a 40 °C en una estufa (sólido II), se pesa y se somete a análisis por Difracción de Rayos X y Espectrofotometría por Absorción Atómica, como muestran la Tabla N° 3.19, Figura 3.2. y Gráfico 3.1.

TABLA N° 3.18: VALORES ALCANZADOS PARA EL SOLIDO I

(Fe(OH)₃. SEGÚN EL TRATAMIENTO # 3.

EXP.	CONTENIDOS DE LOS ELEMENTOS EN %.								
	Ni	Co	Cu	Zn	Al	Mn	Fe	Mg	Cr
1	2.803	0.228	0.801	0.091	3.09	0.475	4.976	0.212	0.18
2	2.798	0.23	0.799	0.09	3.02	0.469	4.955	0.221	0.19
3	2.821	0.209	0.801	0.089	3.08	0.481	4.926	0.199	0.19
4	2.769	0.216	0.799	0.093	3.1	0.478	4.948	0.209	0.17
Media	2.7977	0.2418	0.8	0.0907	3.0725	0.4757	4.9512	0.2102	0.1825
Error típico	0.0107	0.0193	0.0005	0.0008	0.0179	0.0025	0.0103	0.0045	0.0047
Mediana	2.8005	0.229	0.8	0.0905	3.085	0.4765	4.9515	0.2105	0.185
Desv. estándar	0.02156	104.387	0.00115	0.00170	0.03594	0.00512	0.02061	0.00906	0.0095
Varianza	0.00046	10896.7	1.33E-06	2.92E-06	0.00129	2.63E-05	0.00042	8.23E-05	9.2E-05
Mínimo	2.769	0.216	0.799	0.089	3.02	0.469	4.926	0.199	0.17
Máximo	2.821	209	0.801	0.093	3.1	0.481	4.976	0.221	0.19
Niv. conf (95.0%)	0.03431	166.104	0.00183	0.00271	0.05719	0.00815	0.0328	0.01443	0.0152

TABLA N° 3.19: VALORES ALCANZADOS PARA EL SOLIDO II

(NH₄Al (SO₄)₂ .12 H₂O, SEGÚN EL TRATAMIENTO # 3.

EXP.	CONTENIDOS DE LOS ELEMENTOS EN %.								
	Ni	Co	Cu	Zn	Al	Mn	Fe	Mg	Cr
1	0	0	0.0009	0.0007	7.24	0.059	0	0.0001	0.001
2	0	0	0.001	0.0006	7.2	0.055	0	0.0003	0.002
3	0	0	0.0008	0.0003	7.2	0.061	0	0.0003	0.002
4	0	0	0.0007	0.0008	7.28	0.058	0	0.0002	0.001
Media	0	0	0.00085	0.0006	7.23	0.05825	0	0.000225	0.0015
Error típico	0	0	6.5E-05	0.00011	0.01915	0.00125	0	4.79E-05	0.0002
Mediana	0	0	0.00085	0.00065	7.22	0.0585	0	0.00025	0.0015
Desviación estándar	0	0	0.00013	0.00022	0.0383	0.0025	0	9.57E-05	0.0005
Varianza	0	0	1.7E-08	4.7E-08	0.00147	6.25E-06	0	9.17E-09	3.3E-07
Mínimo	0	0	0.0007	0.0003	7.2	0.055	0	0.0001	0.001
Máximo	0	0	0.001	0.0008	7.28	0.061	0	0.0003	0.002
Nivel de confianza(95.0%)	0	0	0.00021	0.00034	0.06094	0.00397	0	0.00015	0.0005

TABLA N° 3.17 : VALORES ALCANZADOS PARA EL SOLIDO VIII

$(\text{NH}_4)_2 \text{Mg} (\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, SEGÚN EL TRATAMIENTO # 2.

EXP.	CONTENIDOS DE LOS ELEMENTOS EN %.								
	Ni	Co	Cu	Zn	Al	Mn	Fe	Mg	Cr
1	0.021	0.001	0	0.001	0.09	0.3	0	6.43	0
2	0.025	0.003	0	0.098	0.088	0.29	0	6.37	0
3	0.023	0.005	0	0.002	0.093	0.32	0	6.48	0
4	0.024	0.004	0	0.097	0.092	0.31	0	6.58	0
Media	0.023	0.003	0	0.0495	0.0908	0.305	0	6.465	0
Error típico	9E-04	8E-04	0	0.0277	0.0011	0.0065	0	0.0444	0
Desv. estándar	0.002	0.002	0	0.0554	0.0022	0.0129	0	0.0889	0
Varianza.	3E-06	2E-06	0	0.0031	5E-06	0.0002	0	0.0079	0
Mínimo	0.021	0.001	0	0.001	0.088	0.29	0	6.37	0
Máximo	0.025	0.005	0	0.098	0.093	0.32	0	6.58	0
Nivel de confianza(95.0%)	0.003	0.002	0	0.0882	0.0035	0.0205	0	0.1414	0

3.3.3. Tratamiento # 3 a los licores ácidos

El Esquema de trabajo para el Tratamiento # 3 a los licores ácidos con hidróxido de amonio, se presenta en el anexo I, y consta de cinco etapas:

- 1.- Precipitación del hidróxido de hierro (III), utilizando **hidróxido de amonio como agente precipitante.**
- 2.- Obtención de la sal sulfato doble de aluminio y amonio dodecahidratado.
- 3.- Obtención de la sal sulfato doble de níquel y amonio hexahidratado.

4.- Precipitación de los sulfuros de cobalto, cobre y cinc.

5.- Precipitación del sulfuro de manganeso y obtención de la sal sulfato doble de magnesio y amonio hexahidratado.

3.3.2. Metodología experimental.

*** Precipitación de hidróxido de hierro (III).**

1. Se mide un volumen de 250 mL de licor (RL) y se transfiere a un vaso de precipitado de 500 mL de capacidad, luego se neutraliza hasta un pH igual a 3,5 unidades, utilizando hidróxido de amonio, se mantiene la muestra en constante agitación con un agitador magnético. Se obtiene el sólido I, de color pardo rojizo, se filtra al vacío, se seca en la estufa a una temperatura de 80 °C, se pesa y se somete al análisis por difracción de Rayos X y Espectrofotometría por Absorción Atómica, como muestran las Tablas N° 3.18, Figura 3.1 y Gráfico 3.1.

*** Obtención de la sal doble de sulfato de aluminio y amonio dodecahidratado.**

2. La disolución resultante de la etapa # 1 se somete a un proceso de concentración por evaporación hasta un tercio del volumen inicial, se enfría y se deja en reposo durante dos horas. El precipitado obtenido se filtra y se seca.

El sólido obtenido en la etapa 2, se somete a un proceso de recristalización, se añade agua destilada hasta cubrir el sólido, se calienta hasta disolución total, se adiciona una mezcla de ácido sulfúrico e hidrogenosulfuro de amonio y se repite la operación descrita anteriormente hasta lograr separar por filtración la mayor cantidad de impurezas. El filtrado obtenido se deja enfriar a temperatura ambiente y el precipitado obtenido después de filtrar al vacío se seca a 40 °C en una estufa (sólido II), se pesa y se somete a análisis por Difracción de Rayos X y Espectrofotometría por Absorción Atómica, como muestran la Tabla N° 3.19, Figura 3.2. y Gráfico 3.1.

TABLA N° 3.18: VALORES ALCANZADOS PARA EL SOLIDO I

(Fe(OH)₃. SEGÚN EL TRATAMIENTO # 3.

EXP.	CONTENIDOS DE LOS ELEMENTOS EN %.								
	Ni	Co	Cu	Zn	Al	Mn	Fe	Mg	Cr
1	2.803	0.228	0.801	0.091	3.09	0.475	4.976	0.212	0.18
2	2.798	0.23	0.799	0.09	3.02	0.469	4.955	0.221	0.19
3	2.821	0.209	0.801	0.089	3.08	0.481	4.926	0.199	0.19
4	2.769	0.216	0.799	0.093	3.1	0.478	4.948	0.209	0.17
Media	2.7977	0.2418	0.8	0.0907	3.0725	0.4757	4.9512	0.2102	0.1825
Error típico	0.0107	0.0193	0.0005	0.0008	0.0179	0.0025	0.0103	0.0045	0.0047
Mediana	2.8005	0.229	0.8	0.0905	3.085	0.4765	4.9515	0.2105	0.185
Desv. estándar	0.02156	104.387	0.00115	0.00170	0.03594	0.00512	0.02061	0.00906	0.0095
Varianza	0.00046	10896.7	1.33E-06	2.92E-06	0.00129	2.63E-05	0.00042	8.23E-05	9.2E-05
Mínimo	2.769	0.216	0.799	0.089	3.02	0.469	4.926	0.199	0.17
Máximo	2.821	209	0.801	0.093	3.1	0.481	4.976	0.221	0.19
Niv. conf (95.0%)	0.03431	166.104	0.00183	0.00271	0.05719	0.00815	0.0328	0.01443	0.0152

TABLA N° 3.19: VALORES ALCANZADOS PARA EL SOLIDO II

(NH₄Al (SO₄)₂ .12 H₂O, SEGÚN EL TRATAMIENTO # 3.

EXP.	CONTENIDOS DE LOS ELEMENTOS EN %.								
	Ni	Co	Cu	Zn	Al	Mn	Fe	Mg	Cr
1	0	0	0.0009	0.0007	7.24	0.059	0	0.0001	0.001
2	0	0	0.001	0.0006	7.2	0.055	0	0.0003	0.002
3	0	0	0.0008	0.0003	7.2	0.061	0	0.0003	0.002
4	0	0	0.0007	0.0008	7.28	0.058	0	0.0002	0.001
Media	0	0	0.00085	0.0006	7.23	0.05825	0	0.000225	0.0015
Error típico	0	0	6.5E-05	0.00011	0.01915	0.00125	0	4.79E-05	0.0002
Mediana	0	0	0.00085	0.00065	7.22	0.0585	0	0.00025	0.0015
Desviación estándar	0	0	0.00013	0.00022	0.0383	0.0025	0	9.57E-05	0.0005
Varianza	0	0	1.7E-08	4.7E-08	0.00147	6.25E-06	0	9.17E-09	3.3E-07
Mínimo	0	0	0.0007	0.0003	7.2	0.055	0	0.0001	0.001
Máximo	0	0	0.001	0.0008	7.28	0.061	0	0.0003	0.002
Nivel de confianza(95.0%)	0	0	0.00021	0.00034	0.06094	0.00397	0	0.00015	0.0005

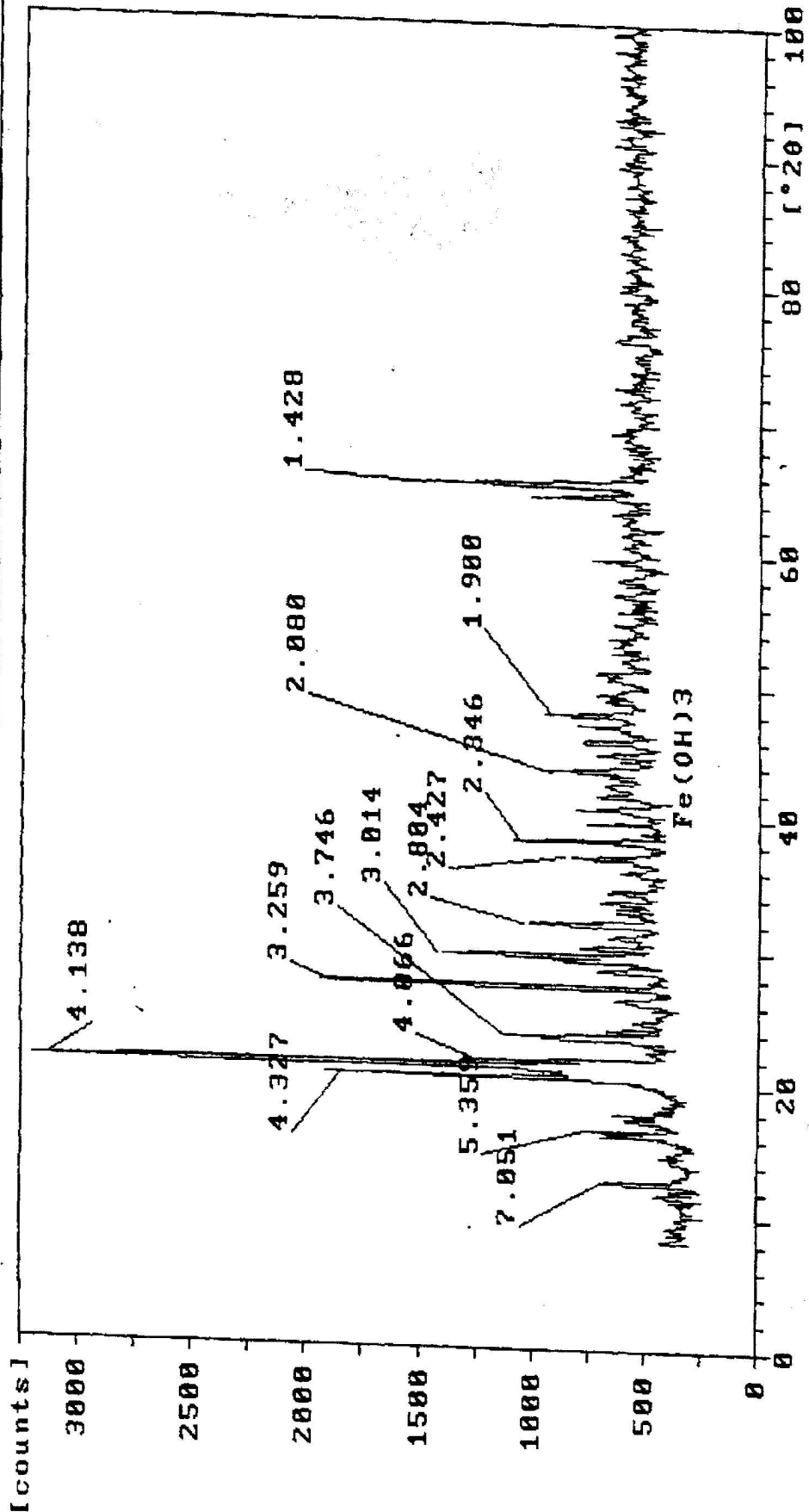


Figura # 3.1: Difractograma del sólido I.

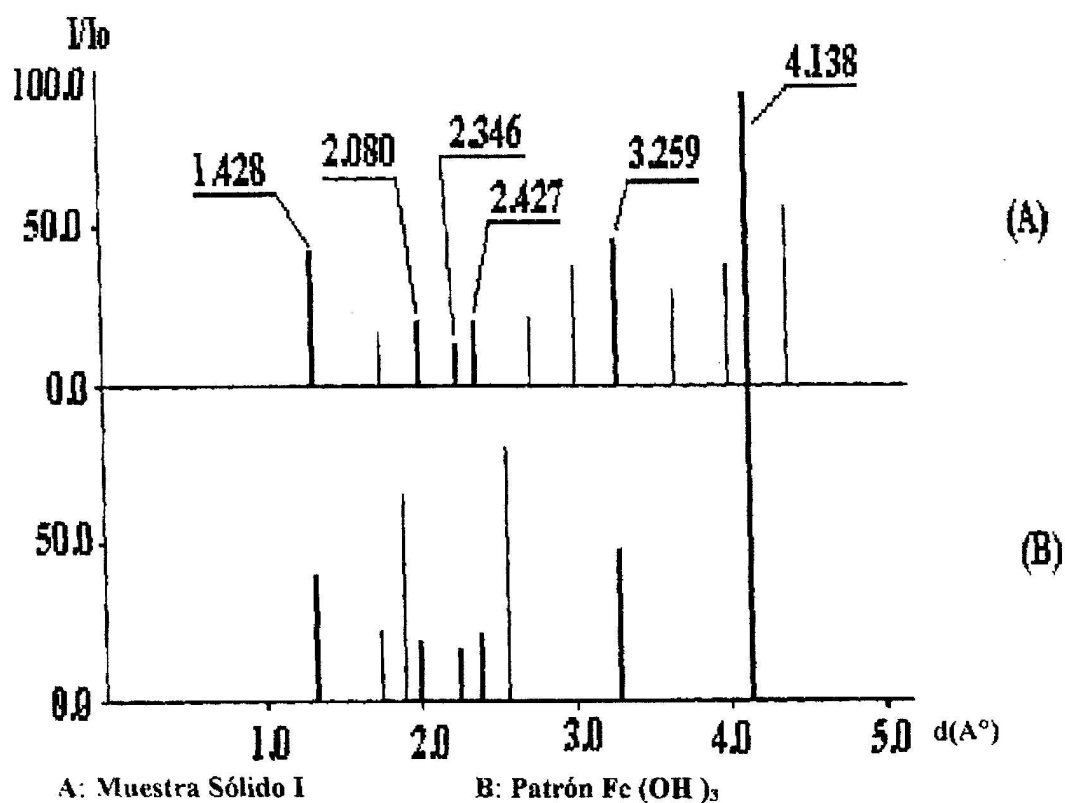


Gráfico # 3.1: Diagrama de línea del sólido obtenido en la etapa I.

Sample identification:

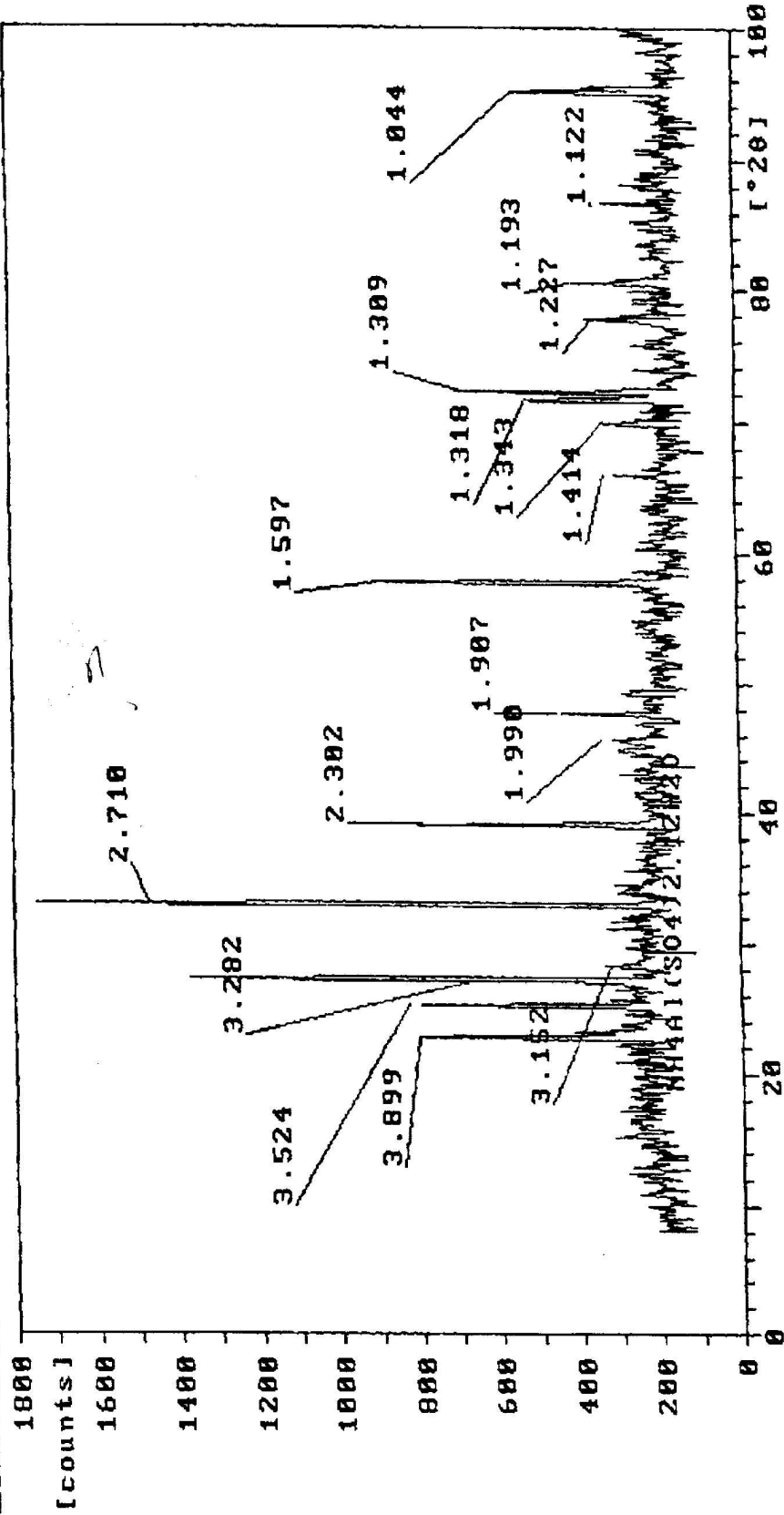
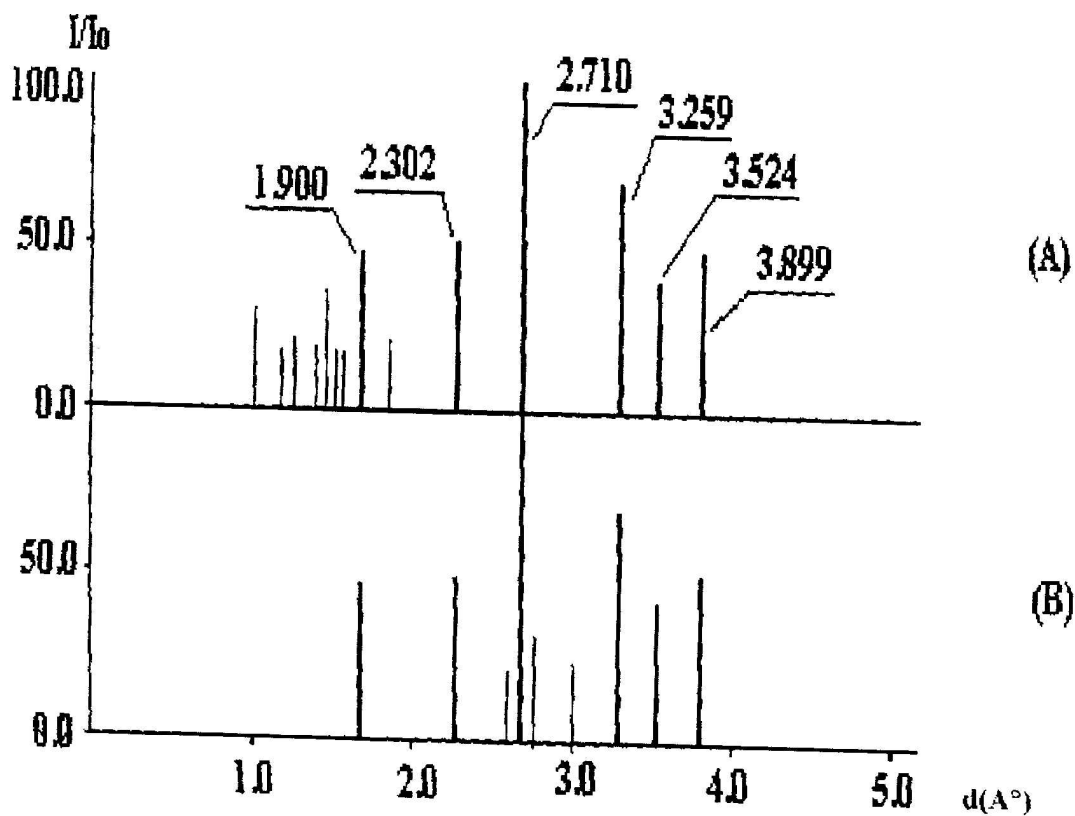


Figura # 3.2: Difractograma del sólido II



A: Muestra Sólido II

B: Patrón $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Gráfico # 3.2: Diagrama de línea del sólido obtenido en la etapa 2.

*** Obtención de la sal sulfato doble de níquel y amonio hexahidratado.**

3. Al licor resultante de la etapa 2, se añade sulfato de amonio, se calienta y luego se deja enfriar a temperatura ambiente, lográndose la cristalización de la sal de color azul verdoso de sulfato doble de níquel y amonio hexahidratado, se separa por filtración al vacío, se seca a 40 °C en la estufa, se pesa y se somete a análisis por Difracción Rayos X y Espectrofotometría por Absorción Atómica, como muestran la Tabla N° 3.20, Figura 3.3 y Gráfico 3.3.

TABLA N° 3.20: VALORES ALCANZADOS PARA EL SOLIDO III
(NH₄Ni(SO₄)₂ · 6 H₂O, SEGÚN EL TRATAMIENTO # 3.

EXP.	CONTENIDOS DE LOS ELEMENTOS EN %.								
	Ni	Co	Cu	Zn	Al	Mn	Fe	Mg	Cr
1	18.6	0.531	0.1166	0.105	0.41	0.1765	0	0.167	0.003
2	18.5	0.528	0.1159	0.11	0.42	0.1762	0	0.1639	0.004
3	18.3	0.533	0.1211	0.112	0.43	0.1763	0	0.1647	0.003
4	18.8	0.529	0.109	0.109	0.42	0.1759	0	0.1668	0.002
Media	18.55	0.53025	0.1157	0.109	0.42	0.1762	0	0.1656	0.003
Error típico	0.1041	0.00111	0.0025	0.00147	0.00408	0.0001	0	0.00077	0.0004
Desviación	0.2082	0.00222	0.005	0.00294	0.00816	0.0002	0	0.00154	0.0008
Varianza	0.0433	4.9E-06	2E-05	8.7E-06	6.7E-05	6E-08	0	2.4E-06	6.7E-07
Mínimo	18.3	0.528	0.109	0.105	0.41	0.1759	0	0.1639	0.002
Máximo	18.8	0.533	0.1211	0.112	0.43	0.1765	0	0.167	0.004
Niv de conf (95.%)	0.3312	0.00353	0.008	0.00468	0.01299	0.0004	0	0.00245	0.0013

*** Precipitación de sulfuros de los metales.**

4. A la disolución resultante de la etapa # 3, se le continua el tratamiento con hidrogenosulfuro de amonio, con agitación constante, hasta un pH igual a 6.8 unidades, el precipitado negro obtenido, se filtra y luego se seca en una estufa a 110 °C durante una hora, se deja enfriar, se pesa y se somete a análisis por Difracción Rayos X y Espectrofotometría por Absorción Atómica.

Los resultados aparecen en las Tablas N° 3.21, Figura 3.4. y Gráfico 3.4.

**TABLA N° 3.21: VALORES ALCANZADOS PARA EL SOLIDO IV
(CoS, CuS, NiS, ZnS) SEGÚN EL TRATAMIENTO # 3.**

EXP.	CONTENIDOS DE LOS ELEMENTOS EN %.								
	Ni	Co	Cu	Zn	Al	Mn	Fe	Mg	Cr
1	2.06	4.138	0.052	0.03	2.25	8.4575	0.064	0.539	1.21
2	2.02	4.132	0.053	0.031	2.28	8.4601	0.065	0.54	1.19
3	2.07	4.14	0.051	0.034	2.26	8.4497	0.067	0.538	1.20
4	2.05	4.139	0.05	0.031	2.24	8.436	0.065	0.541	1.22
Media	2.05	4.1373	0.0515	0.0315	2.2575	8.45083	0.0653	0.5395	1.205
Error típico	0.0108	0.0018	0.0006	0.00087	0.0085	0.00541	0.0006	0.00065	0.0064
Desv. estándar	0.0216	0.0036	0.0013	0.00173	0.0171	0.01083	0.0013	0.00129	0.0129
Varianza .	0.0005	1E-05	2E-06	3E-06	0.0003	0.00012	2E-06	1.7E-06	0.0001
Mínimo	2.02	4.132	0.05	0.03	2.24	8.436	0.064	0.538	1.19
Máximo	2.07	4.14	0.053	0.034	2.28	8.4601	0.067	0.541	1.22
Nivel de confianza(95 %)	0.0344	0.0057	0.0021	0.00276	0.0272	0.01723	0.002	0.00205	0.0205

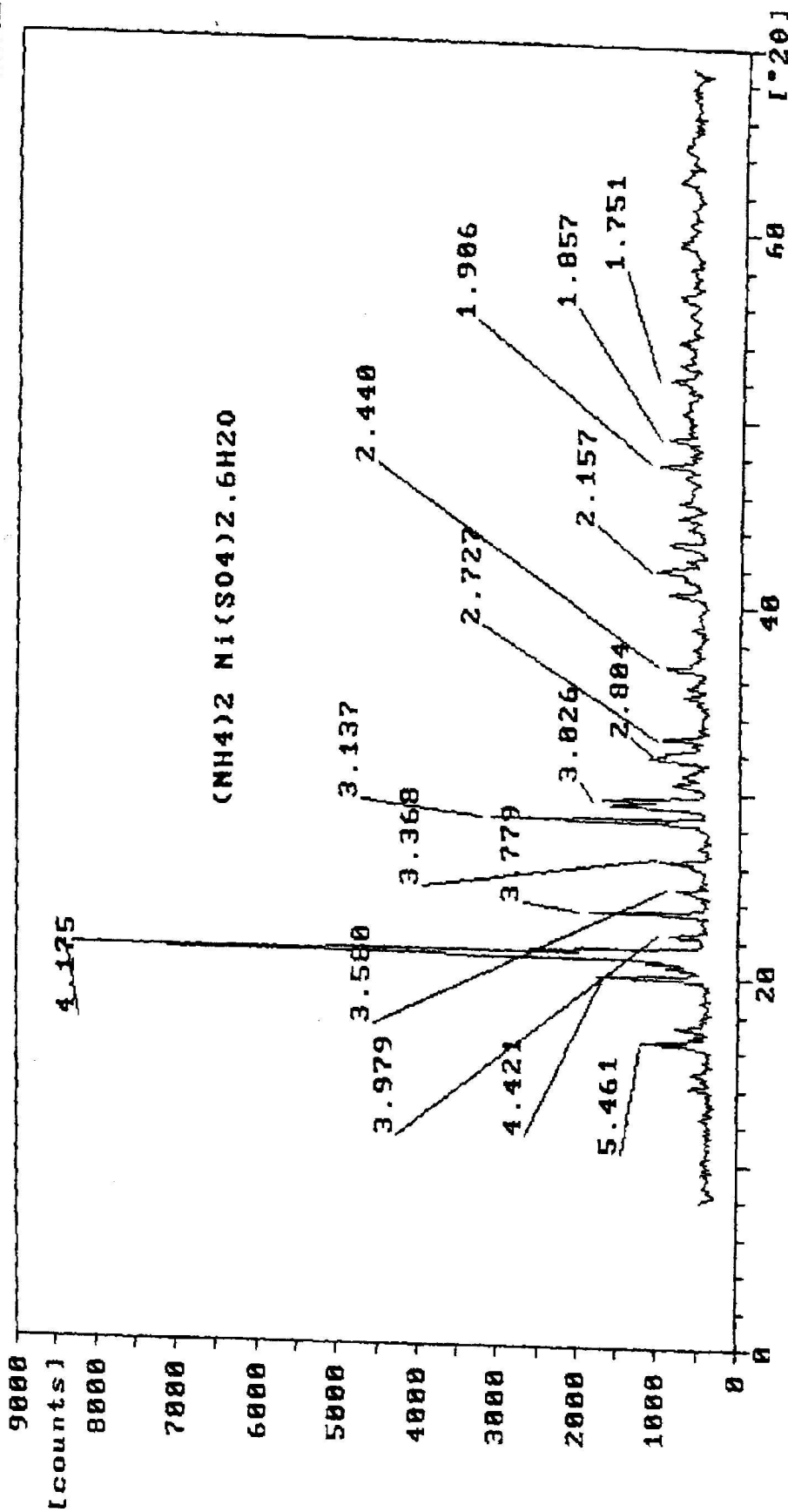
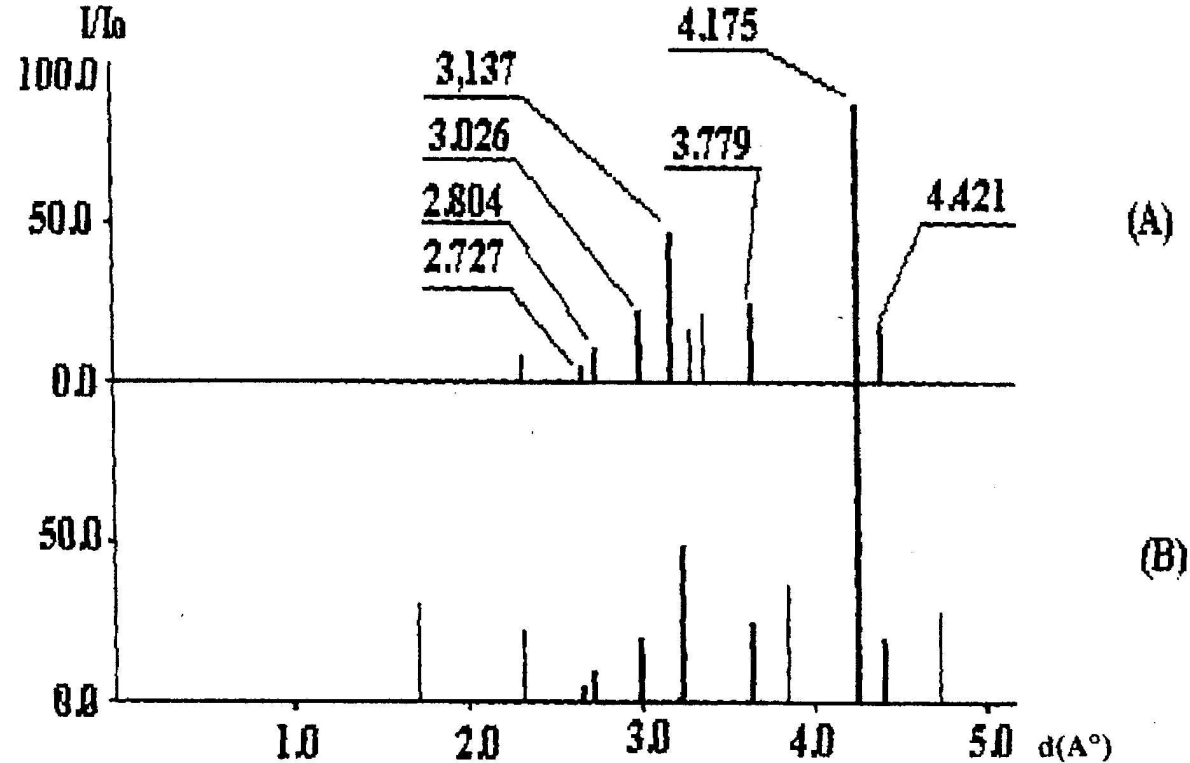


Figura # 3.3: Difractograma del sólido III.



A: Muestra Sólido III

B: Patrón $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Gráfico # 3.3: Diagrama de línea del sólido obtenido en la etapa 3.

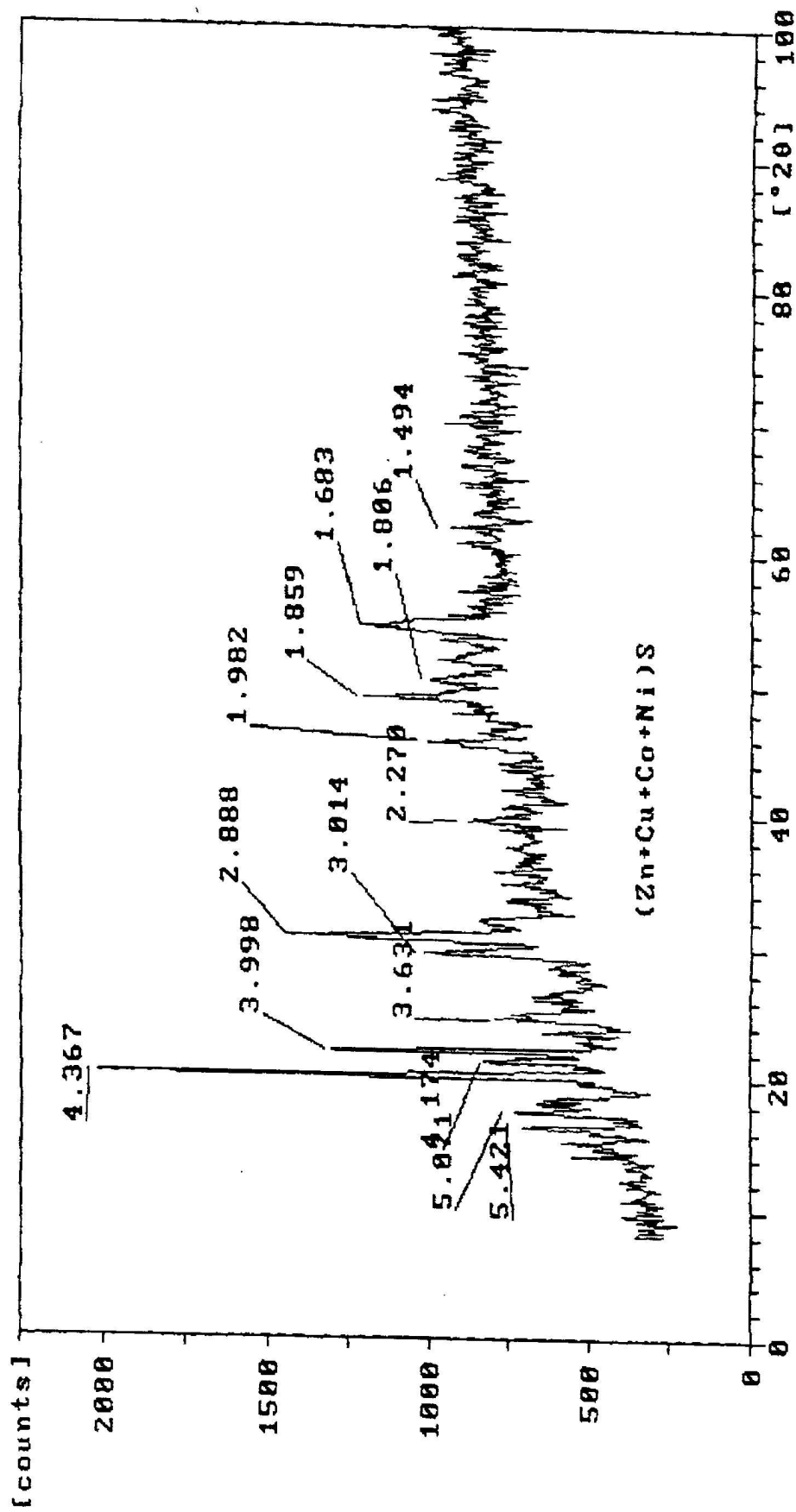


Figura # 3.4: Difractograma del sólido IV.

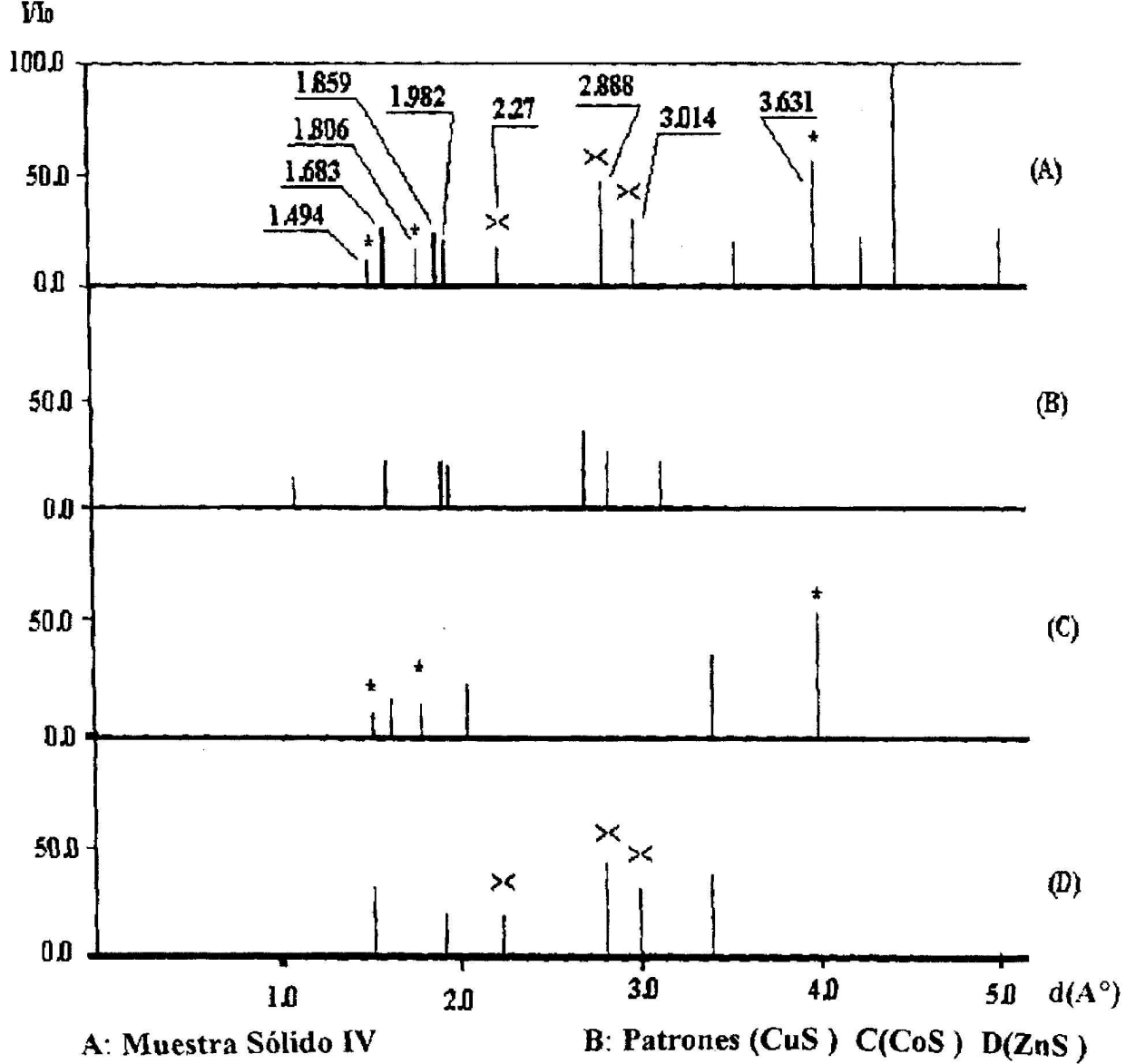


Gráfico # 3.4: Diagrama de línea del sólido IV obtenido en la etapa 4.

*** Separación del sulfuro de manganeso y la sal sulfato doble de magnesio y amonio hexahidratado.**

5. El filtrado obtenido en la etapa # 4 se vierte en un vaso de precipitado y se le continúa el tratamiento con hidrogenosulfuro de amonio a un pH igual a 9.2 unidades, se calienta por unos cinco minutos el sistema para favorecer una buena floculación del precipitado formado, que se torna de color rosado, se deja enfriar y se separa por filtración al vacío, se seca a una temperatura de 110 °C, en una estufa durante una hora, se pesa y se somete a análisis por Difracción de Rayos X y por Espectrofotometría de Absorción Atómica, los resultados se reflejan en la Tabla N° 3.22, Figura 3.5. y Gráfico 3.5.

La disolución resultante se concentra por evaporación hasta un quinto del volumen inicial, luego el sistema se deja enfriar a temperatura ambiente hasta la formación de la sal de color blanco de sulfato doble de magnesio y amonio hexahidratado, se filtra y luego se seca en una estufa a 40 °C, durante una hora, se deja enfriar, se pesa y se somete a análisis por Difracción de Rayos X y por Espectrofotometría de Absorción Atómica. Los resultados aparecen en la Tabla N° 3.23, Figura 3.6 y Gráfico 3.6.

6. La disolución incolora de la etapa 5 se incorpora al licor (RL) original, para completar un segundo ciclo de recuperación de los valores metálicos.

TABLA N° 3.22: VALORES ALCANZADOS PARA EL SOLIDO V

(MnS), SEGÚN EL TRATAMIENTO # 3.

EXP.	CONTENIDOS DE LOS ELEMENTOS EN %.								
	Ni	Co	Cu	Zn	Al	Mn	Fe	Mg	Cr
1	0.81	0.058	0.052	0.030	2.25	6.4570	0.064	0.539	1.21
2	0.83	0.059	0.053	0.031	2.28	6.4601	0.065	0.540	1.19
3	0.82	0.060	0.051	0.034	2.26	6.4497	0.067	0.538	1.20
4	0.80	0.058	0.050	0.031	2.24	6.4360	0.065	0.541	1.22
Media	0.815	0.0587 5	0.0515	0.1777 5	2.2575	6.4507	0.0652 5	0.5395	1.205
Error típico	0.0065	0.0004 8	0.0006 5	0.0852 4	0.0085 4	0.0053 6	0.0006 3	0.0006 4	0.0064 5
Desv. estándar	0.0129	0.0009 6	0.0012 9	0.1704 7	0.0170 8	0.0107 3	0.0012 6	0.0012 9	0.0129 1
Varianza	0.0002	9.2E-07	1.7E-06	0.0290 6	0.0002 9	0.0001 2	1.6E-06	1.67E-06	0.0001 6
Mínimo	0.8	0.058	0.05	0.03	2.24	6.436	0.064	0.538	1.19
Máximo	0.83	0.06	0.053	0.34	2.28	6.4601	0.067	0.541	1.22
Nivel de confianza(95.0%)	0.0205	0.0015 2	0.0020 5	0.2712 6	0.0271 8	0.0170 7	0.002	0.0020 5	0.0205 4

TABLA N° 3.23: VALORES ALCANZADOS PARA EL SOLIDO VI

(NH₄)₂ Mg (SO₄)₂ . 6 H₂O, SEGÚN EL TRATAMIENTO # 3.

EXP.	CONTENIDOS DE LOS ELEMENTOS EN %.								
	Ni	Co	Cu	Zn	Al	Mn	Fe	Mg	Cr
1	0	0	0.0007	0.0002	0.05	0.23	0	6.41	0.01
2	0	0	0.0006	0.0003	0.053	0.22	0	6.39	0.011
3	0	0	0.0008	0.0003	0.051	0.232	0	6.4	0.013
4	0	0	0.0007	0.0004	0.052	0.231	0	6.39	0.012
Media	0	0	0.0007	0.0003	0.0515	0.2282	0	6.3975	0.0115
Error típico	0	0	4.1E-05	4E-05	0.0006	0.0027	0	0.0047	0.0006
Desviación estándar	0	0	8.2E-05	8E-05	0.0013	0.0055	0	0.0095	0.0012
Varianza de la muestra	0	0	6.7E-09	7E-09	2E-06	3.1E-05	0	9.2E-05	1.7E-06
Mínimo	0	0	0.0006	0.0002	0.05	0.22	0	6.39	0.01
Máximo	0	0	0.0008	0.0004	0.053	0.232	0	6.41	0.013
Nivel de confianza(95.0%)	0	0	0.0001	0.0001	0.0021	0.0088	0	0.0152	0.0020

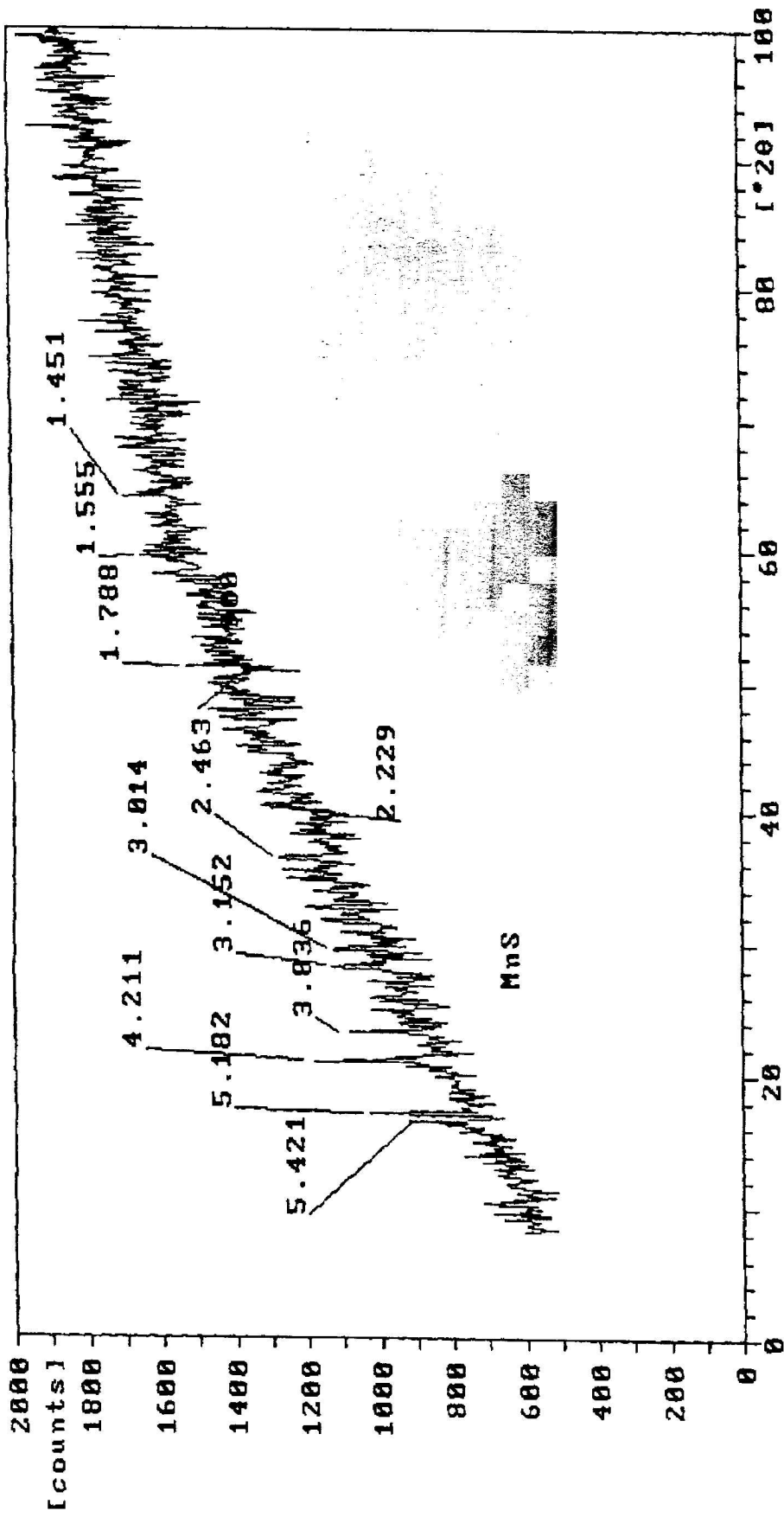


Figura # 3.5: Difractograma del sólido V

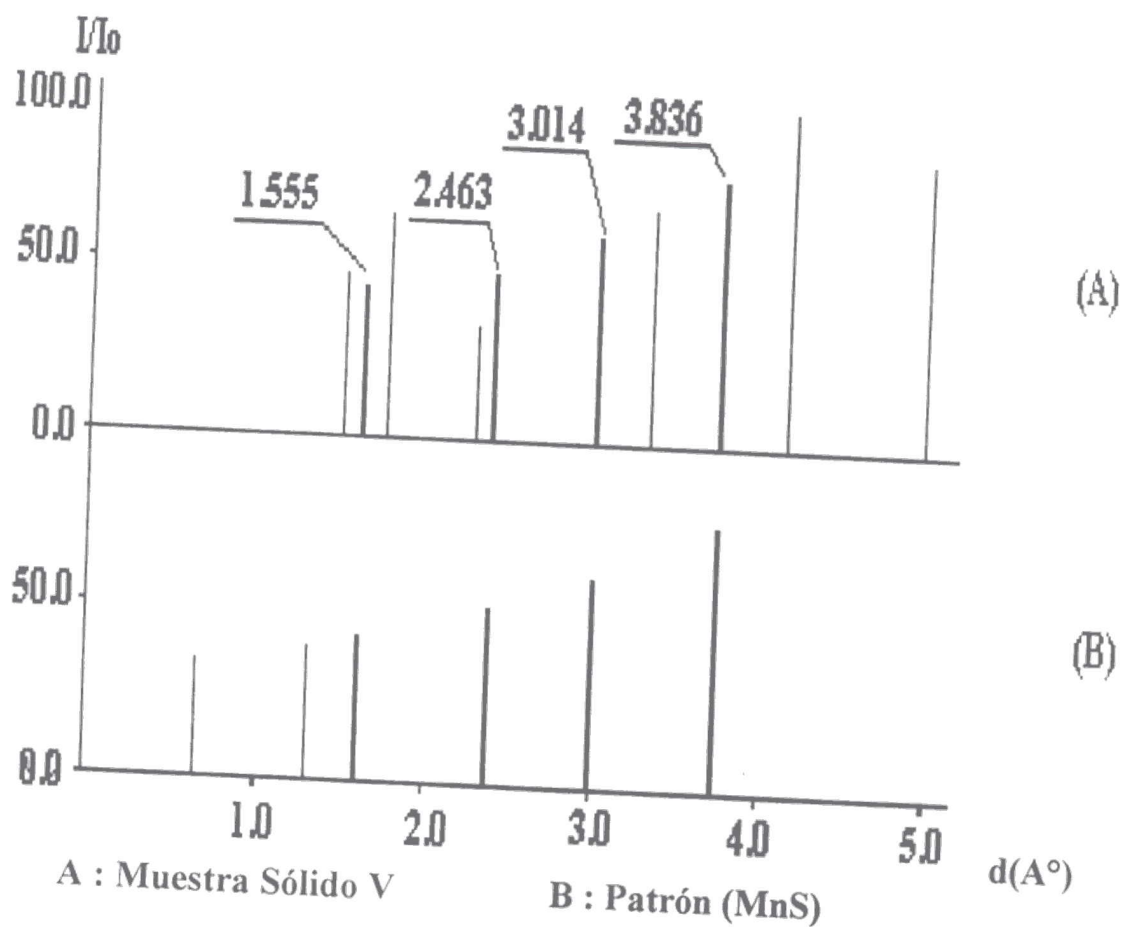


Gráfico # 3.5 : Diagrama de línea del sólido obtenido en la etapa 5.

Sample identification:

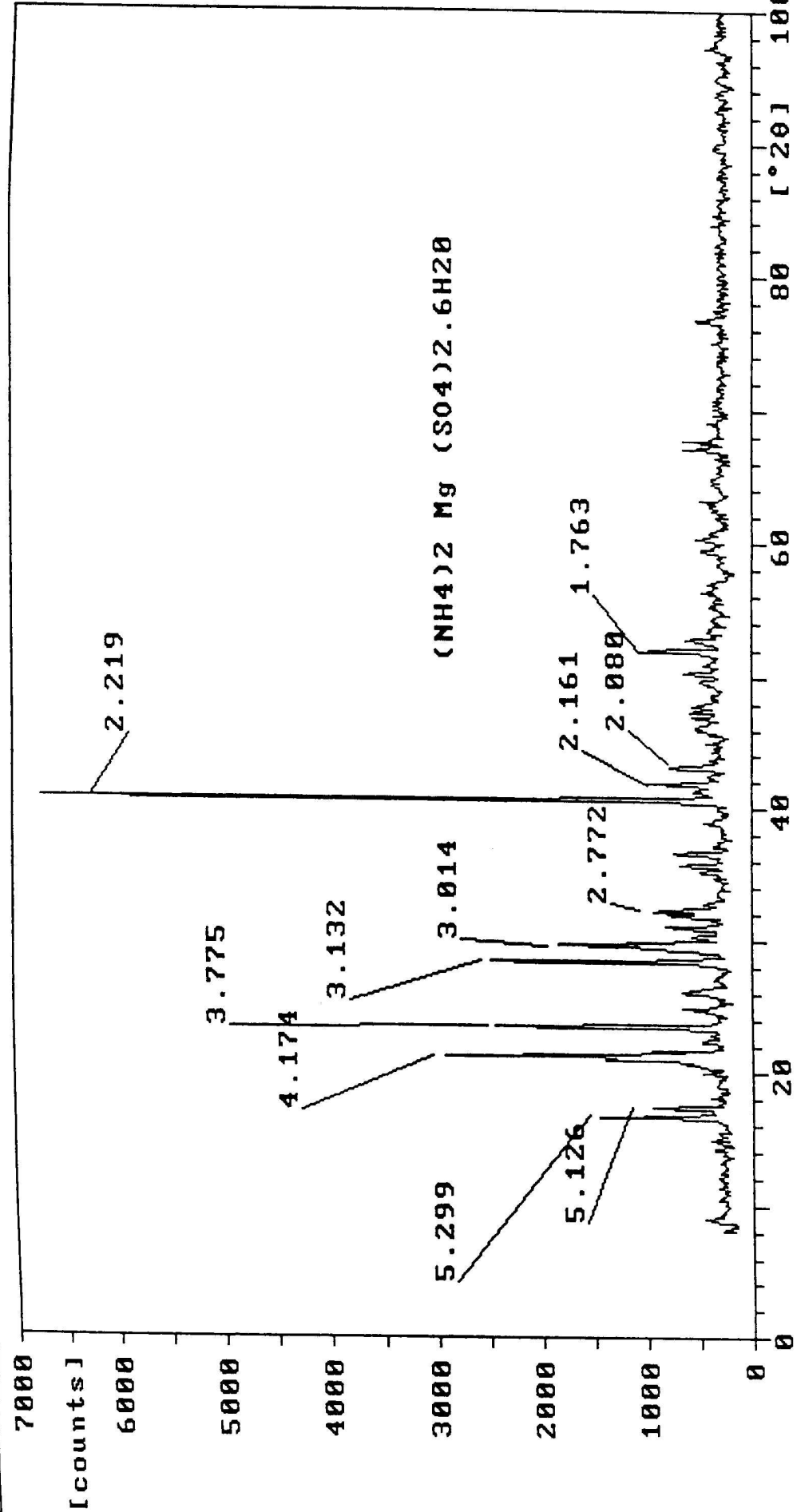


Figura # 3.6 : Diffractograma Sólido VI.

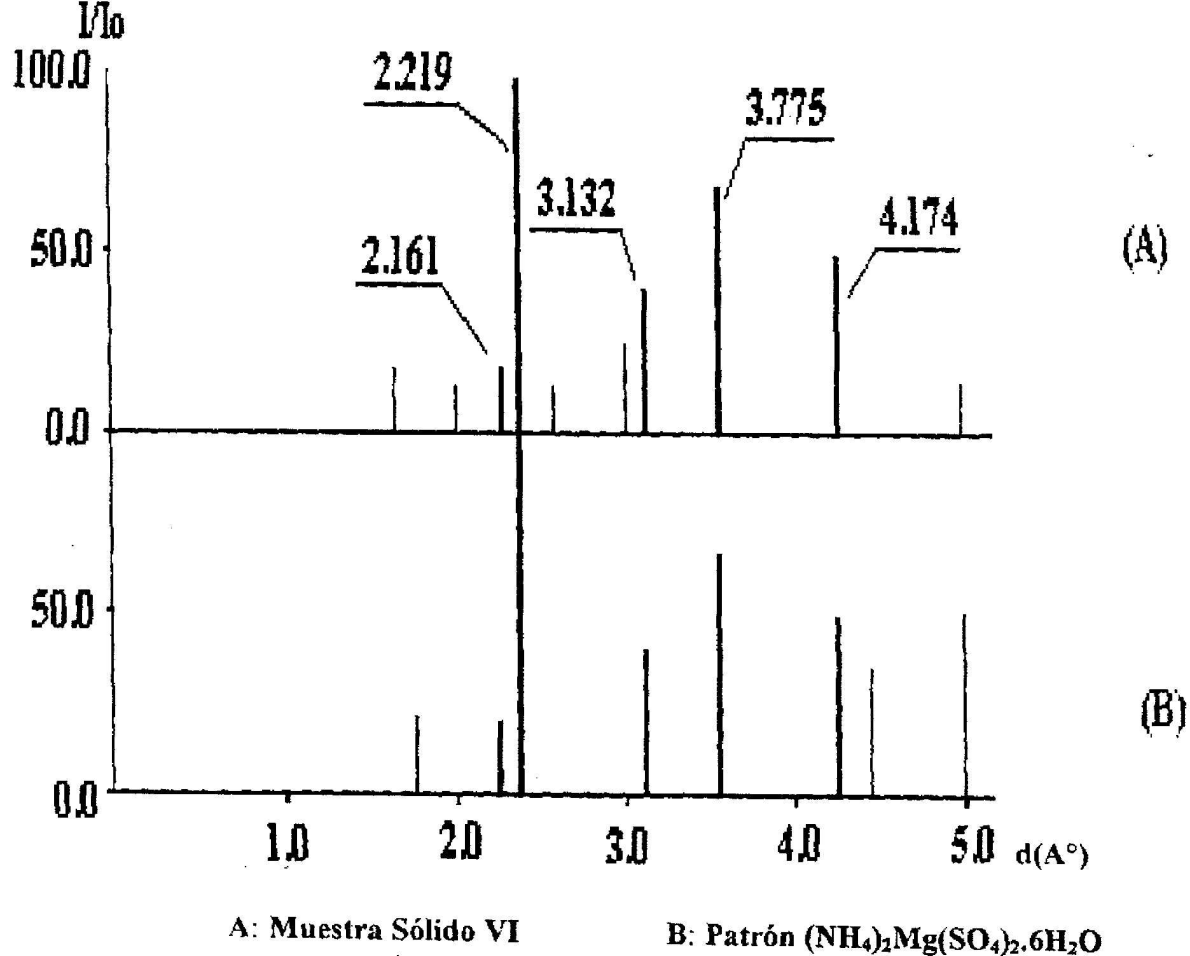


Gráfico # 3.6: Diagrama de línea del sólido obtenido en la etapa 6.

3.4 Métodos de análisis químicos empleados.

3.4.1. Análisis por Difracción de Rayos X.

Para determinar las características de los sólidos obtenidos en las diferentes etapas de los tratamientos propuestos se utilizó un Difractómetro de Rayos X acoplado a una computadora personal marca PHILIPS PW 1840.

3.4.2 Análisis por Espectrofotometría de Absorción Atómica.

Para determinar los contenidos de los elementos químicos presentes en los licores y sólidos obtenidos en las distintas etapas del proceso se utilizó un Espectrofotómetro de Absorción Atómica marca UNICAN SOLAAR 927.

CAPITULO IV

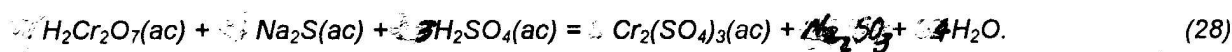
experimentales. Los resultados reportados por los análisis químicos y estadísticos, para los tres tratamientos aplicados se recogen en Tablas.

A continuación se analizan los resultados experimentales alcanzados en cada una de los tratamientos aplicados.

TRATAMIENTO # 1.

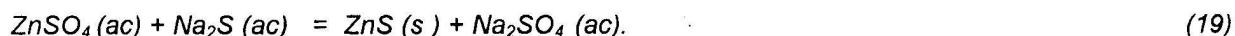
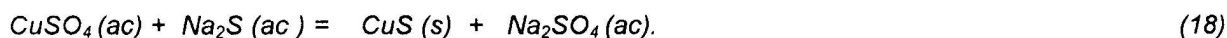
En la primera etapa, se realiza un proceso de precipitación selectiva, utilizando como agente precipitante el sulfuro de sodio, donde primeramente se reducen el hierro (III) y cromo (VI) (Zelikman 1989).

Las reacciones posibles a ocurrir son las siguientes;



A la vez que se logra la separación de los sulfuros de cobre y cinc, según las ecuaciones

Nº 18 y 19.



Lo anterior se comprueba experimentalmente por la disminución considerable de estos componentes (Tabla Nº 3.2), con respecto a los contenidos de los mismos en el licor RL (Tabla Nº 3.1).

Los sulfuros de cobre y cinc separados en esta etapa se someten a una serie de operaciones sucesivas:

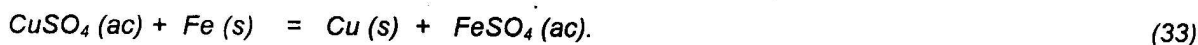
- Tostación oxidante en presencia de dióxígeno (ecuaciones 29 y 30), hasta obtener los correspondientes sulfatos.



- Lixiviación con agua (ecuaciones 31 y 32).

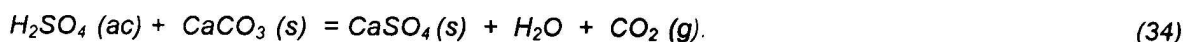


- Reducción en presencia de hierro metálico en forma de virutas, donde se obtiene como producto, un sólido en forma de cemento de cobre, como se muestra en la ecuación 33.



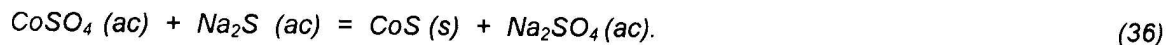
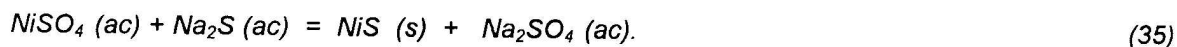
El sólido separado en forma de cemento de cobre presenta buenas características, según los contenidos de cobre mostrados en la Tabla N° 3.3 (Carizona .C. S 1965), los que oscilan alrededor de un 40 % de cobre, además presentan bajos contenidos de otros elementos como níquel, cobalto y cinc como impurezas, los que no restan calidad al producto.

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 presente en el licor, según la ecuación 34.



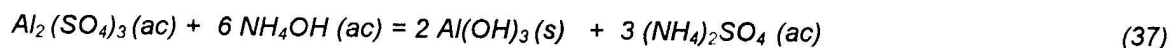
Al mismo tiempo el pH del medio se eleva hasta 2.4 unidades, el sólido resultante presenta contenidos apreciables de níquel, cobalto, cobre, cinc y otros elementos, según se observa en la Tabla N° 3.4, los que constituyen pérdidas, ya que dicho sólido se separa por filtración como desecho del proceso

El licor libre de sulfato de calcio, se somete a una segunda etapa de precipitación con sulfuro de sodio, donde se separa un sólido correspondiente a los sulfuros de níquel y cobalto, según muestran las ecuaciones 35 y 36.

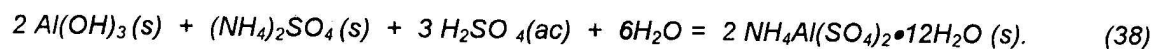


Se corrobora por los resultados obtenidos para dicho sólido, reflejados en la Tabla N° 3.5, que el mismo presenta contenidos de níquel alrededor de un 38 % y de cobalto de 3.30 %, lo que se corresponde con un 87 % de recuperación para el primero y un 86 % para el segundo. Es por ello que se puede asegurar que se trata de los compuestos esperados. Además se observa que parte de los metales níquel y cobalto, se mantienen en la disolución y pasan a la siguiente etapa como impurezas.

En la tercera etapa después de separados los sulfuros de níquel y cobalto, el licor se trata con hidróxido de amonio hasta alcanzar un valor de pH de 6 unidades, para obtener un sólido, el cual se corresponde con el hidróxido de aluminio, según la ecuación 37.



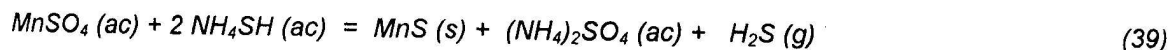
El sólido obtenido en esta etapa se trata con sulfato de amonio y ácido sulfúrico, según la ecuación 38.



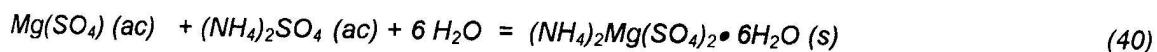
Producto de la reacción 38 se separa un sólido en forma de sal de color blanco. La sal separada por filtración presenta un contenido de aluminio en el orden de 5.3 %, según los resultados mostrados en la Tabla N° 3.6, lo que unido a las características físicas del sólido (Cotton, F.R 1971) permiten corroborar, que se corresponde con el sulfato doble de aluminio y amonio dodecahidratado, el que posee un grado de pureza aceptable, ya que

los contenidos del resto de los elementos presentes están en el orden de las trazas (Fretz,V).

En la última etapa , el licor es tratado con hidrogenosulfuro de amonio hasta ajustar el pH a 9.2 – 9.5 unidades, en esta operación se separa un sólido de color gris, que debe corresponder al sulfuro de manganeso, según la ecuación 39.



Después de separado el sólido, el licor se trata con sulfato de amonio según la ecuación 40.



Es decir, en esta etapa se separa un sólido, característico de la sal sulfato doble de magnesio y amonio hexahidratado (Cotton,F.R 1971), según los resultados reportados en la Tabla N° 3.7 para el sólido separado, las concentraciones de magnesio se encuentran alrededor de un 6 %, mientras que para el resto de los elementos, los contenidos son muy bajos.

Con el objetivo de mejorar los resultados alcanzados en el Tratamiento # 1, respecto a los porcentos de recuperación de níquel, se realizó un diseño de experimentos factorial a dos niveles para estudiar la influencia del pH del medio y la concentración de sulfuro de sodio, de modo que esto permita fijar mejores condiciones en las etapas de precipitación de los sulfuros. En la Tabla N° 3.9 se muestran los resultados del análisis de regresión del modelo donde se caracteriza la influencia de cada uno de las variables estudiadas.

La verificación de los valores para los coeficientes de la ecuación obtenida (Dixon, W. J. 1975 y García 1989) al no dar valores cercanos a cero, muestran la influencia de las variables estudiadas sobre la precipitación del sulfuro de níquel. El análisis de varianza realizado al modelo propuesto da como resultado que el valor de la F de Fischer calculada es menor que el valor reportado, (Hoel, P 1980) lo cual expresa que no hay diferencias significativas entre el modelo propuesto y el comportamiento real

correspondiente a la precipitación del sulfuro de níquel, por lo que se puede inferir que el mismo caracteriza el proceso desde el punto de vista estadístico matemático.

El análisis realizado al Tratamiento # 1, en cuanto a sus parámetros experimentales, lleva a realizar variantes al mismo, las que dan lugar al Tratamiento # 2.

TRATAMIENTO # 2.

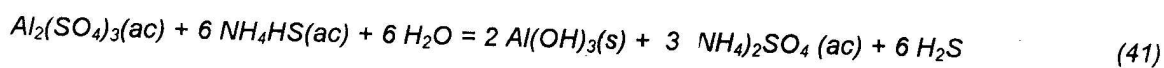
En la primera etapa, el licor RL se somete a un proceso de precipitación con sulfuro de sodio de concentración 1 mol / L. De modo similar a como ocurre en el Tratamiento # 1, primeramente se reducen el hierro (III) y cromo (VI), según las ecuaciones 27 y 28, donde se separan los sulfuros de cobre y cinc con contenidos de cobre alrededor de 1.56 %, cinc 0.925 %, níquel 1.21 %, cobalto 0.35 %, o sea que el sólido separado contiene además de cobre y cinc, otros metales como impurezas, según se muestra en la Tabla N° 3.10.

Posteriormente los sulfuros se someten a un proceso de tostación oxidante en presencia de dióxígeno, según las ecuaciones 29 y 30, hasta obtener los correspondientes sulfatos y de modo similar al Tratamiento # 1, dichos sulfatos se lixivian con agua (ecuaciones 31 y 32). En la etapa siguiente, tiene lugar la reducción de los mismos en presencia de hierro metálico en forma de virutas, obteniéndose el sólido cemento de cobre (ecuación 33). Los resultados correspondientes a los contenidos de los diferentes elementos presentes en el sólido, se reflejan en la Tabla N° 3.11, donde se observa que el cobre como elemento principal se encuentra aproximadamente en un 43 %, mientras que el níquel, cobalto y cinc están en concentraciones muy pequeñas, es decir el producto separado presenta características similares al obtenido por el Tratamiento # 1.

Al igual que en el primer caso, el licor resultante de la primera etapa, se trata con carbonato de calcio según la ecuación 34, donde se obtienen el sulfato de calcio que se separa por filtración, en la Tabla N° 3.12 se reflejan ciertos contenidos de níquel, cobalto y otros elementos que son separados con el sólido y por tanto representan pérdidas para el proceso.

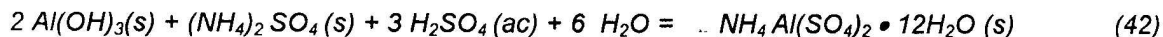
El licor libre de sulfato de calcio y con un valor de 2.4 unidades de pH, se somete de nuevo al tratamiento con sulfuro de sodio de concentración 1 mol / L, hasta separar un sólido compuesto mayoritariamente por los sulfuros de níquel y cobalto, según muestran las ecuaciones 35 y 36, correspondientes a las reacciones que tienen lugar. El sólido obtenido en esta etapa se separa por filtración y el licor se somete a tratamiento con hidrogenosulfuro de amonio hasta un valor de pH igual a 4 unidades, precipitando un sólido negro el cual después de ser separado por filtración, se trata con ácido sulfúrico hasta un valor de pH igual a 2.4 unidades. En esta operación se separan los sulfuros de níquel y cobalto remanentes, estos se unen con el sólido de la etapa anterior, al realizar los análisis químicos correspondientes a las muestras, se obtienen los resultados mostrados en la Tabla N° 3.13. Al observar estos, se aprecian contenidos de níquel de un 40 % y de cobalto alrededor de 3.9 %, valores estos superiores a los obtenidos por el primer Tratamiento (ver Tabla N° 3.5), mientras que los contenidos para el resto de los elementos presentes como impurezas en el sólido presentan valores muy bajos, a excepción del aluminio, con concentraciones superiores al 1 % y que representa la principal impureza para dicho sólido, debido a que el valor de pH de trabajo es muy cercano al pH de precipitación del hidróxido de aluminio.

En la cuarta etapa, el licor resultante, una vez separados los sulfuros de níquel y cobalto remanentes, se continua tratando con hidrogenosulfuro de amonio, hasta un valor de 6.8 unidades de pH, en esta operación precipita un sólido amarillento, según la ecuación 41.



El sólido que debe corresponder al hidróxido de aluminio impurificado, con un 10 % de aluminio, un 1.01 % de níquel, como impureza principal, remanente de la separación de los sulfuros, (Tabla N° 3.14); el resto de los elementos se encuentran en concentraciones muy pequeñas por debajo del 1 %. El hidróxido de aluminio impurificado se redisuelve de nuevo con ácido sulfúrico y se filtra en caliente, para eliminar algunas impurezas presentes, luego se continua tratando con hidrogenosulfuro de amonio hasta restablecer el pH en 6.5 unidades, condiciones óptimas para realizar un tratamiento con ácido

amonio dodecahidratado.



A partir de las características físicas de la sal separada y el contenido de aluminio que presenta la misma, en el orden de 6.16 %, se infiere que se trata del compuesto antes mencionados, el cual presenta un grado de pureza superior al obtenido para el sólido con características similares separado en el Tratamiento # 1, de acuerdo a los resultados observados en las Tablas N° 3.15 y 3.6 respectivamente, tanto en el caso del aluminio como componente principal, como para el resto de los elementos, cuyos contenidos se encuentran en el orden de las trazas.

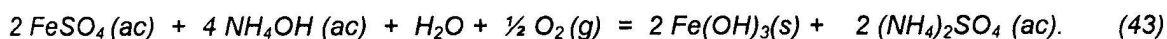
En la quinta etapa, al continuar tratando el licor separado con hidrogenosulfuro de amonio hasta valores de pH de 9.2 - 9.5 unidades, ocurre la precipitación de un sólido de color gris, el cual debe corresponder al sulfuro de manganeso, de acuerdo a la ecuación 39. Los resultados mostrados en la Tabla N° 3.16, indican contenidos de manganeso alrededor de 7.9 % y de níquel alrededor de un 2 %, como impureza principal, según los contenidos que presenta con respecto al manganeso, mientras que el resto de los elementos presentes están por debajo del 1 %.

La disolución final se concentra por evaporación hasta cristalizar una sal blanca cuyas características físicas responden al sulfato doble de magnesio y amonio hexahidratado, lo que se corrobora por la ecuación 40, que representa las reacciones que deben tener lugar.

Al comparar la sal obtenida, con la que se separa en el Tratamiento # 1, bajo condiciones similares (aunque en este caso se realiza la separación previa de algunos elementos), se observan contenidos superiores para el magnesio como componente principal y menores para el resto de los elementos presentes como impurezas, los cuales están en el orden de las trazas, según se observa en las Tablas N° 3.17 y 3.7 respectivamente.

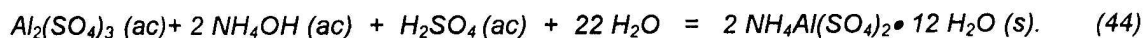
TRATAMIENTO # 3.

En la variante de Esquema # 3, se utiliza como agente precipitante del licor RL, en las primeras etapas del proceso, el hidróxido de amonio, así al realizar el tratamiento del licor con este agente a un valor de pH de 3.5 unidades, precipita un sólido I, el que se separa por filtración, el cual debe corresponder al hidróxido de hierro (III), según muestra la ecuación 43.



El sólido I separado se sometió a análisis por Espectrofotometría de Absorción Atómica y difracción por Rayos X. En el difractograma correspondiente a la Figura 3.1, se observa que la muestra analizada presenta un total de catorce líneas de difracción, siendo las más intensas las de 4.138 Å° , 3.259 Å° , 4.327 Å° y 3.014 Å° , al hacer contrastar estos resultados con los correspondientes al patrón de hidróxido de hierro (III), (Gráfico # 3.1), en el cual se observa un total de cinco líneas de difracción coincidentes entre la muestra (sólido I) y el patrón (3.259 Å° , 2.804 Å° , 2.346 Å° , 2.08 Å° y 1.428 Å°), se puede inferir que el sólido separado, corresponde al hidróxido de hierro(III), con contenidos de alrededor de 4.90 % de hierro, de níquel 2.8 % y de aluminio 3.09 %. Estos valores indican que el hidróxido está contaminado, dado por el alto contenido que presentan los mismos en el licor inicial, como se muestra en las Tablas N° 3.18 y 2.1.

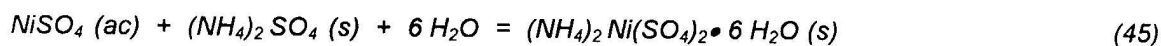
En la próxima etapa la disolución resultante de la separación del hidróxido de hierro (III), se somete a un proceso de concentración por evaporación hasta un tercio del volumen inicial, separándose un sólido II, cristalino, este se recrystaliza y más adelante se trata con ácido sulfúrico e hidróxido de amonio, según la ecuación 44.



El sólido II, separado en la segunda etapa, se sometió a análisis por Espectrofotometría de Absorción Atómica y difracción por Rayos X. En la Figura # 3.2, se presenta el

difractograma para dicho sólido, en el mismo 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 Å°, 3.259 Å°, 1.597 Å°, 2.302 Å° y 3.524 Å°, al comparar estos resultados con el difractograma patrón del compuesto sulfato doble de aluminio y amonio dodecahidratado, (Grafico # 3.2), se puede observar un total de seis líneas de difracción coincidentes, siendo las de mayores intensidades las antes mencionadas, por lo que se infiere, que el sólido II, corresponde a la sal antes mencionada, con contenidos de aluminio de 7.24 %, mientras los demás elementos se encuentran en concentraciones muy bajas, como se aprecia en la Tabla N° 3.19.

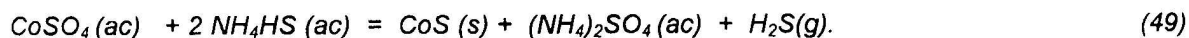
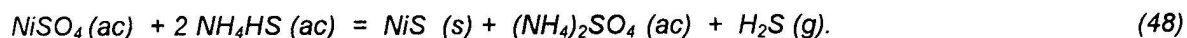
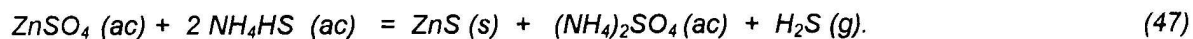
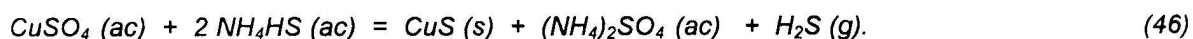
En la tercera etapa, al licor resultante se añade sulfato de amonio, obteniéndose un sólido III, según la ecuación 45.



Al someter el sólido a análisis por Espectrofotometría de Absorción Atómica y difracción por Rayos X, se obtiene el difractograma representado en la Figura # 3.3, en el mismo se aprecia que la muestra analizada posee 16 líneas de difracción características, siendo las de mayores intensidades, las correspondientes a las distancias interplanares 4.175 Å°, 3.137 Å°, 3.779 Å° y 4. 421 Å°, al hacer contrastar el difractograma con el patrón para la sal sulfato doble de níquel y amonio hexahidratado, (Gráfico # 3.3), se aprecian un total de nueve líneas de difracción coincidentes entre la muestra y el patrón (5.461 Å°, 5.421 Å°, 4.175 Å°, 3.779 Å°, 3.137 Å°, 3.026 Å°, 2.804 Å° y 2.727 Å°), corroborándose de este modo, que el sólido III, corresponde a la sal doble mencionada (Alfa Aesar 1992 – 1993), con contenidos de níquel alrededor de un 18.5% y muy bajos para el resto de los elementos, que constituyen impurezas, lo que se refleja en la Tabla N° 3.20.

La cuarta etapa del Tratamiento, se caracteriza por la recuperación del níquel, cobalto, cinc y cobre remanentes en forma de sulfuros, al continuar el tratamiento del licor con hidrogenosulfuro de amonio, hasta un valor de pH de 6.8 unidades. En este caso se separa un sólido IV de color negro, el cual al ser sometido a análisis por

Espectrofotometría de Absorción Atómica y difracción por Rayos X, se comprueba que se trata de una mezcla de sulfuros, según muestran las ecuaciones 46, 47, 48 y 49.



En la Figura # 3.4, se muestra el difractograma correspondiente para el sólido IV, el cual se presenta, como una mezcla de sulfuros, con líneas específicas para cada uno. El Gráfico # 3.4 demuestra que existe correspondencia entre la muestra y las líneas características para los sulfuros de cobre, cinc y cobalto, lo que corrobora de este modo la presencia de los mismos en el sólido y al analizar los valores para los elementos presentes, mostrados en la Tabla N° 3.21, se observa que el cobalto presenta los mayores valores alrededor de un 4 %, por tanto se puede inferir que el sulfuro de cobalto se encuentra en mayor proporción que el resto de los sulfuros.

En la quinta etapa, el tratamiento es similar al aplicado en los Tratamientos # 1 y # 2, o sea el pH del medio se eleva hasta un valor de 9.2 unidades por adición de hidrogenosulfuro de amonio, donde se detecta la formación de un sólido, según la ecuación 39. Al analizar los resultados alcanzados para el mismo, en la Figura # 3.5 se observan diez líneas características para el compuesto sulfuro de manganeso, como se comprueba por el Gráfico # 3.5, donde se aprecia coincidencias entre el patrón y el sólido V separado en esta etapa, con contenidos de manganeso alrededor de un 6 %, además el sólido aparece ^{con impurezas} impurificado, constituyen las principales impurezas, un 2.2 % de aluminio y 1.21 % de cromo, como se observa en la Tabla N° 3.22.

La disolución resultante después de separar el sulfuro de manganeso, se concentra por evaporación hasta un quinto del volumen inicial y al alcanzar de nuevo la temperatura ambiente, se observa la formación del sólido VI, el cual se trata del compuesto sulfato doble de magnesio y amonio hexahidratado según los resultados reflejados en la Figura

3.6 y corroborados en el Gráfico # 3.6, al apreciarse un total de diez líneas de difracción características en el referido difractograma, de las cuales seis coinciden con las correspondientes al patrón. El sólido VI presenta contenidos de magnesio de un 6 % y muy bajos valores para el resto de los elementos, como se refleja en la Tabla N° 3.23.

Una característica del Tratamiento # 3 que lo diferencia de los anteriores, es que el licor resultante como desecho en la etapa final se recircula al proceso para su incorporación al licor inicial con el objetivo de lograr una mayor recuperación de los elementos metálicos que aún contiene el mismo.

CONSIDERACIONES GENERALES.

Los resultados experimentales alcanzados en la aplicación de los Tratamientos # 1 y # 2, (anexo I), corroboran las potencialidades del sulfuro de sodio, como agente precipitante para los sulfuros de los metales presentes en el licor ácido, siendo evidente además, que dadas las condiciones de trabajo empleadas en los mismos, una concentración de sulfuro de sodio de 0.1 mol/L resulta muy baja siendo más favorable la empleada en el segundo tratamiento con un valor de concentración de 1mol/L, para la cual se obtienen mayores porcentos de recuperación de los metales.

El hidrogenosulfuro de amonio resulta un agente adecuado, ya que con su uso es posible elevar convenientemente el pH y lograr la separación de algunas sales dobles y sulfuros de acuerdo a lo esperado. Su utilización en el Tratamiento # 2, (anexo I, en sustitución del hidróxido de amonio, es un hecho positivo como muestran los resultados experimentales, sin dejar aparte el hecho de ser barato y de fácil adquisición.

Por su parte el hidróxido de amonio propicia la obtención de sales dobles de níquel y cobalto, solubles en agua y con alto grado de pureza, dando la posibilidad de productos con mejor terminación y posibilidad de manejo industrial, que los correspondientes sulfuros.

El tratamiento # 3 (anexo I), presenta algunas características positivas con respecto a los otros, dadas por un lado por las posibilidades ya mencionadas respecto a los compuestos de interés, otro aspecto se refiere a la recirculación del licor de desecho final al inicio del propio proceso, con las ventajas económicas y medio ambientales que implica

ese hecho y en tercer término, aunque no por último menos importante, el hecho de lograrse una reducción de las operaciones a realizar.

En cuanto al tratamiento estadístico realizado a todas las muestras experimentales, es importante señalar, de acuerdo a los resultados alcanzados, que existe reproducibilidad y repetibilidad, en las mismas, además los valores para los errores típicos, al igual que las desviaciones estándar y las varianzas están dentro de los intervalos permisibles, si se tiene en cuenta que el nivel de confianza para los mismos es de un 95% en todos los casos (García, J. 1989).

Al comparar los compuestos obtenidos por las tres variantes de tratamientos, se puede afirmar la efectividad de cada una, además se observan diferencias en cuanto a los contenidos de los componentes principales e impurezas, aspectos estos de suma importancia con vistas a determinar la mejor variante experimental.

En las Tablas N° 3.6, 3.15 y 3.19, se señalan los resultados para las cuatro corridas experimentales, en el caso del compuesto sulfato doble de aluminio y amonio dodecahidratado, a partir de los valores promedios reportados, se construyen las Figuras A. 2.1 y A.2.2. del anexo 2.

En las mencionadas figuras, se aprecian diferencias significativas en cuanto a los valores, tanto para el aluminio como para el resto de los elementos, los que constituyen impurezas para el compuesto sulfato doble de aluminio y amonio dodecahidratado. En todos los casos se observan los mayores valores para el aluminio y menores para las impurezas, en el sólido separado por el Esquema # 2, en comparación con el separado en el Tratamiento # 1 y a su vez para el último en comparación con el que se separa en el Tratamiento # 2 (anexo 1), dado lógicamente por la introducción de una etapa de separación previa de los elementos contaminantes y la variación en las condiciones, en sentido positivo, de un esquema a otro, principalmente para el Tratamiento # 3, debido a las variantes introducidas en el mismo.

En la Figura A. 2.2. se observa prácticamente un solapamiento en las líneas que representan los compuestos obtenidos por los Tratamientos # 2 y # 3, además el níquel aparece como la impureza mayoritaria en todas las variantes y el manganeso tiene un contenido alto para el Tratamiento #1. Se observa una disminución en las variantes #

Como se deduce de los resultados obtenidos, aplicando cualquiera de las tres variantes de tratamiento, es posible obtener compuestos químicos con diferentes grados de impurezas. Los compuestos obtenidos pueden ser usados como reactivos químicos en determinadas condiciones, para usos más específicos de estos compuestos, se deben desarrollar metodología de purificación de los mismos.

CONCLUSIONES

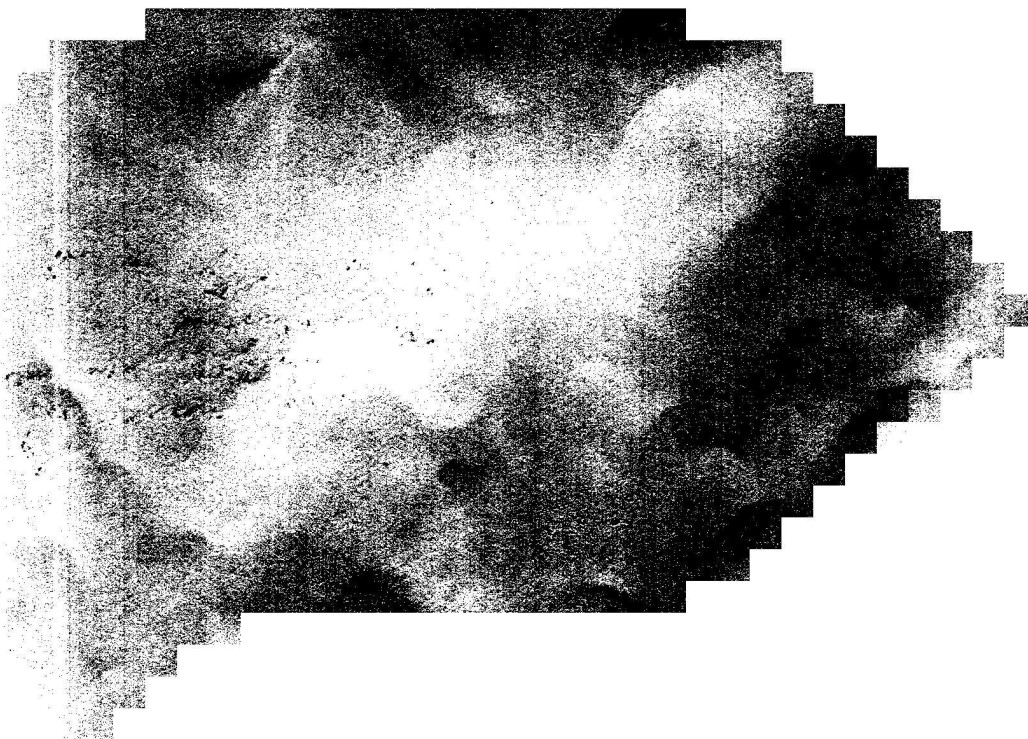
CONCLUSIONES.

- 1.- Se corrobora la hipótesis planteada de que es posible separar los metales presentes en el licor ácido (RL) de la Empresa mixta Moa Níquel. S. A. Pedro Soto Alba, aplicando métodos de precipitación química con diferentes agentes precipitantes con altos coeficientes de reproducibilidad y exactitud.
- 2.- Es posible separar los metales presentes en el licor RL, empleando las tres variantes experimentales investigadas.
- 3.- Los tratamientos # 1 y # 2, que emplean sulfuro de sodio como precipitante inicial, permiten separar los sulfuros de cobre, cinc, níquel y cobalto con altos porcentajes de recuperación a temperatura de 298 K y presión de 101.3 kPa.
- 4.- El tratamiento # 3 que emplea hidróxido de amonio como precipitante inicial, permite obtener los mejores resultados ya que se logra separar la mayor cantidad de metales en forma de sales dobles, en menor número de etapas y con la recirculación al proceso del licor de desecho final.
- 5.- Las tres variantes de tratamientos aplicadas al licor RL permiten separar las sales: sulfato doble de aluminio y amonio dodecahidratado y sulfato doble de magnesio y amonio hexahidratado. Por el tratamiento # 3, se separa además el sulfato doble de níquel y amonio hexahidratado. Todas las sales presentan impurezas similares a la de reactivos químicos. p. A.

RECOMENDACIONES

RECOMENDACIONES:

- 1.- Estudiar la posibilidad de recuperar ó eliminar los desechos producidos en los diferentes tratamientos experimentales.
- 2.- Profundizar en la caracterización física de los compuestos separados por los tratamientos estudiados; así como su purificación.
- 3.- Evaluar económicamente la factibilidad de los tratamientos propuestos.



BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA.

1. Alexeiev, V. N. Qualitative Analysis, Moscow: Publisher Mir, 1971, 563 p.
2. Alfa Aesar. Catalog. The Right Chemicals the right chemistry [s.l], Johnson Matthey, 1995 - 1996.
3. Alfa Aesar. Catalog. High Purity, Chemicals and Materials [s.l], Johnson Matthey, 1992 - 1993.
4. Alfonso, E. y otros. Tecnología de descontaminación del licor residual WL mediante utilización del mineral serpentinitico previamente calcinado. Informe Técnico. Centro de Investigaciones y Proyectos de la Industria Minero Metalúrgica. La Habana, 1995.
5. Alpízar, J.; M. Iglesias y R. López. Introducción a la elaboración matemática de los resultados experimentales, La Habana: ENPES, 1990.
6. Babor, J. A; J. Ibarz. Química General Moderna, 7ma Edición. La Habana: Ciencia y Técnica, 1970, Tomo II, 1144 p.
7. Barrabia, E. Estudio preliminar de una variante de recuperación de metálicos a partir del licor ácido de la E.P.S.A. Trabajo de Diploma (ISMM) Facultad de Metalurgia, Moa, 1997.
8. Burriel, M. F.; L. Conde y S. Arribas. Química Analítica Cualitativa. 5ta Edición, La Habana: Edición Revolucionaria, 612 p, 1972.
9. Brown, G. H.; Eugene. M. S. Química Cuantitativa. Madrid: Editorial Reverte (s.a), 1967.
10. Calzadilla, P.A. Recuperación de cromo contenido en el WL. Trabajo de Diploma. Facultad de Ciencias Naturales (U.O). Santiago de Cuba, 1994.
11. Criss, C. M. y J. W. The thermodynamic properties of High Temperature solution IV. Entropies of the ions up to 200 and the correspondence principles. Journal of the American Chemical Society. Vol 86, # 24. 1964.
12. Cano. Sara. Determinación del contenido de Cr, Al, Fe y Si en el mineral laterítico por Espectrofotometría de A.A con disolución ácida Trabajo de Diploma Facultad de Metalurgia y Electromecánica. (ISMM). Moa, 1996.

13. Carlazona, C.S. y C. E.T Metalurgia del cobre y el níquel. Moscú. Editorial Metalurgia. 1965. Pag 302.
14. Casado, J ; García, R. Tratamiento de residuales con coral. Informe Técnico. CIS. Moa, 1986.
15. Cleger, F.J. Recuperación del hierro y manganeso en licores de desecho. Trabajo de Diploma. Facultad de Ciencias Naturales. (U.O) Santiago de Cuba, 1993.
16. Cochran, W. C.; M. C. Grelinde. Diseño experimental. México: Editorial F.M SA,. 1965.
17. Cotton, F F.; R. Geoffrey. Advanced Inorganic Chemistry, 2da Edición. La Habana: Edición Revolucionaria, 1136 p, 1971.
18. Chapman, F. E. Investigación y aplicación práctica de una tecnología de limpieza del licor de desperdicio de las partículas sólidas, mediante la utilización de una centrífuga especial en la E. C.P.S.A. Trabajo de Diploma Facultad Metalurgia (ISMM). Moa, 1988.
19. Dixon, W. J.; Frank J. M. Introducción al análisis estadístico. 2da edición. La Habana: Edición Revolucionaria, 1965.
20. Eilor, S. Industrial enginerys tables. La Habana: Edición Revolucionaria, 1975.
21. Fernández, M. R.; Rogelio G R. Tratamiento de residuales de la E.P.S.A. Informe Técnico. CIS, Moa, 1988.
22. Fonseca, M. Separación de níquel y cobalto en licores ácidos. Informe Técnico CI.S, Moa,1988.
23. Frltz, U. Enciclopedia de Química Industrial "Sección II, Vol III. Barcelona, Editorial Gustavo Gili. S.A. 1931.
24. Gafarov , R. ; López J. Aplicación Industrial de la tecnología de lavado del mineral lixiviado con el licor de desecho WL. Informe Técnico. Centro de Investigación y Proyecto de la Industria Minero Metalúrgica. La Habana, 1978.
25. García, J.; E. Sevilla. Introducción al análisis estadístico para procesos. La Habana.: Editorial ENPES, 1989.
26. García, R.; Danilo Chaveco. Propuesta tecnológica y balance económico de la descontaminación del licor residual WL de la Empresa P.S.A. y posible

recuperación de yeso y aluminio. Informe Técnico. CIS, Moa, 1985.

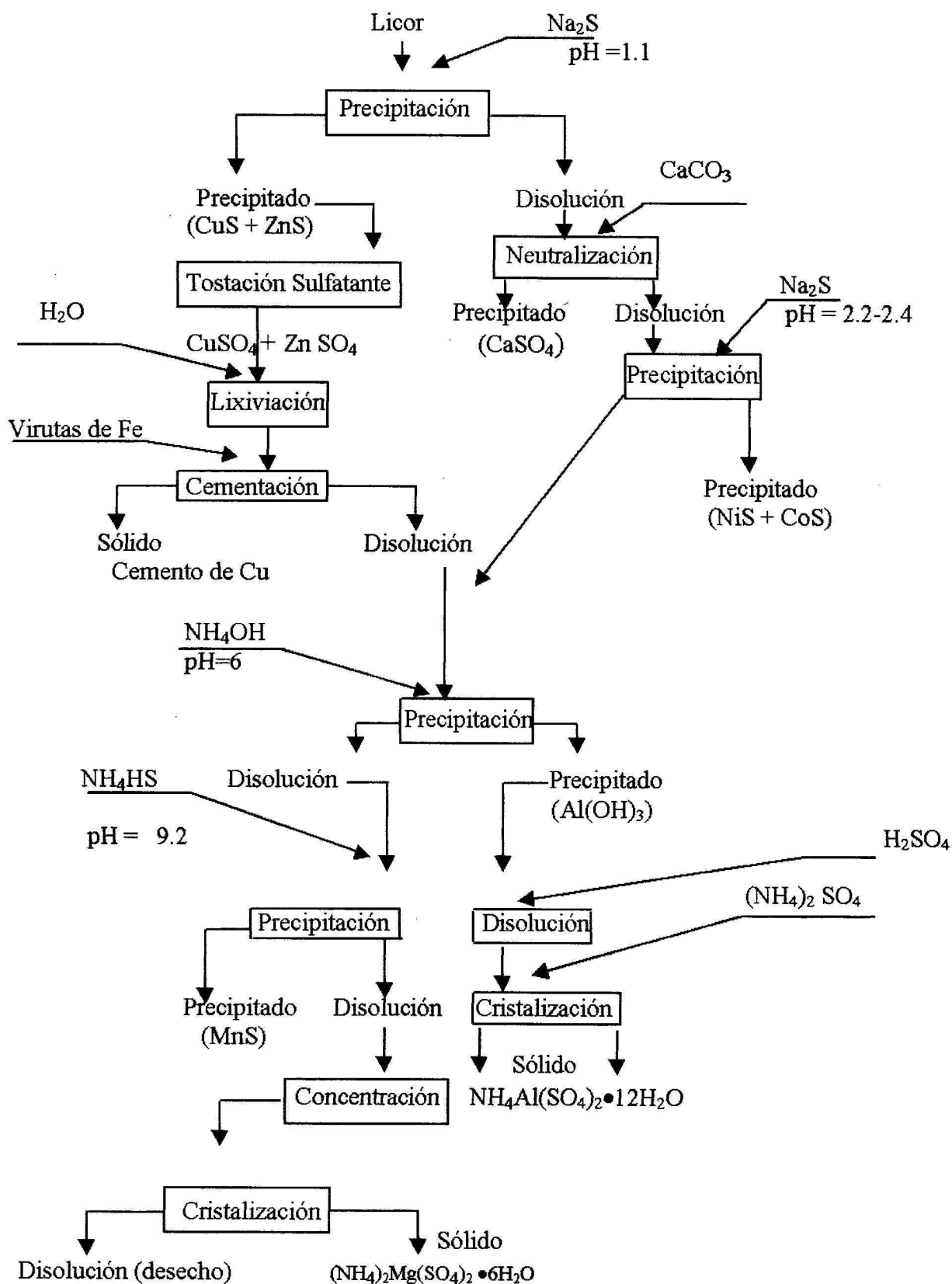
27. García, R. y otros. Reducción de hierro(III) y cromo(VI) en el licor crudo con dióxido de azufre. Informe Técnico. CIS, Moa, 1982.
28. Granda, O. Aprovechamiento de la serpentina níquelífera en la neutralización de los licores de desecho. Informe de Invención N° 40. Centro de Investigación y proyectos de la industria Minero Metalúrgica, 1987.
29. Glastone, S. Termodinámica para Químicos. La Habana: Edición Revolucionaria. Instituto del libro, 1987.
30. Glastone, S. Tratado de Química Física. La Habana: Edición Revolucionaria. Instituto del libro, 1969..
31. Gmelins, A. y col. Handbook deer anorganischen. Chemie, S. N. 58 vol XVIII.
32. González, C.; Quindelán, M. Recuperación cuantitativa de algunos elemento metálicos presentes en el licor WL.. Trabajo de Diploma. Facultad de Ciencias Naturales. (U.O) Santiago de Cuba, 1988.
33. Gutiérrez, M. Procedimiento para la obtención de compuestos de cromo a partir del licor de desecho de la Empresa Pedro Soto Alba. Trabajo de Diploma. Facultad de Ciencias Naturales. (U.O) Santiago de Cuba, 1991.
34. Habart H., Willard. Química Cuantitativa. Madrid: Editorial Marín, S.A, 1965.
35. Hernández, E.S. y col.. Metalurgia Extractiva de los Minerales Oxidados de Níquel. La Habana: Instituto Cubano del Libro, 1972.
36. Hernández, R.G. Proceso Industrial Metalúrgico del Níquel, La Habana: Editorial Pueblo y Educación, 1983.
37. Hernández, R. M. Estudio cinético de la reacción de neutralización del licor WL con cal a pH = 4.5. Trabajo de Diploma. Facultad de Metalurgia y Electromecánica (ISMM), 1991.
38. Hoel, Paul G. Estadística elemental. La Habana: Edición Revolucionaria, La Habana: Instituto del Libro, 1980.
39. Kay A.; Michel. F. Disolución del oxido de magnesio activo de la serpentina calcinada. Centro de Investigación y proyectos de la Industria Minero Metalúrgica, La Habana, 1978.

53. Palencia, T. E. Cálculo de la recuperación actual de Níquel más cobalto, mediante la introducción de WL en el sistema de lavado. Informe Técnico. CIS, Moa. 1982.
54. Pérez, A. J. Estudio cinético de la reacción de neutralización entre el licor y el coral. Trabajo de Diploma. (ISPJAE.) La Habana, 1987.
55. Pérez, F. Estudio cinético de la reacción de neutralización del licor WL con un pH = 4.5, Informe Técnico Centro de Investigaciones y Proyectos de la Industria Minero Metalúrgica. La Habana, 1991.
56. Pérez, H. S. Estudio del comportamiento de las zeolitas naturales en licores ácidos. Trabajo de Diploma. Facultad de Metalurgia y Electromecánica..(ISMM) Moa. 1988.
57. Perry, R. ; C. Chilton: Chemical engineers Handbook. Tomo I: La Habana Edición Revolucionaria.. 1985.
58. Porbaix, M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. Pergamon press. Brussels: 1966.
59. Proyecto de Invención sobre aprovechamiento de licores de desecho. Facultad de Ciencias Naturales (U.O) Santiago de Cuba, 1996..
60. Quemauc, I; Chow. Factibilidad de la neutralización a altas temperaturas con serpentina tratada. Informe Técnico. CIS. Moa, 1976.
61. Santiesteban . C. D. Estudio preliminar para la recuperación de cromo en el WL. Trabajo de Diploma. Facultad de Ciencias Naturales (U.O) Santiago de Cuba, 1994.
62. Semishin, V. Prácticas de Química General Inorgánica, Moscú: Editorial Mir. 1967.
63. Sifonte, S. Determinación de las condiciones óptimas para la neutralización y el saneamiento del licor WL con carbonato de calcio Informe Técnico, CIS. Moa, 1974.
64. Sifonte, S.; Lino, Ch. Balance del consumo de sulfuro de hidrógeno y coral en la planta de lixiviación. Informe Técnico, CIS. Moa, 1975.
65. Sosa, M. M. Recopilación bibliográfica sobre los distintos trabajos realizados para

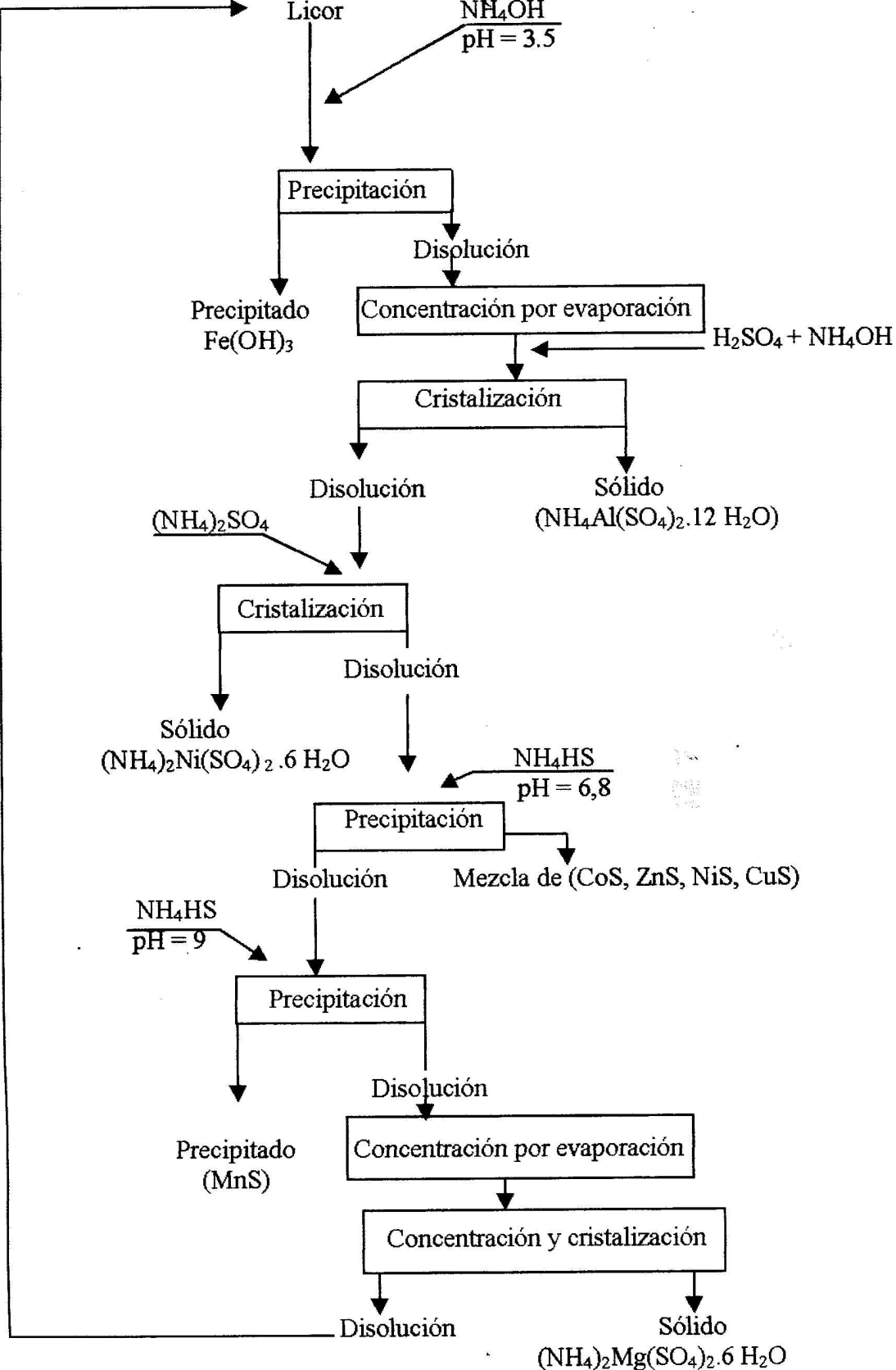
El tratamiento de los licores ácidos. Informe Técnico. Facultad de Metalurgia y Electromecánica (ISMM) Moa, 1997.

66. Sosa, M. M. Prácticas de laboratorio de Química Analítica Cualitativa I. La Habana: Editorial Pueblo y Educación. 1987.
67. Sovol, I. Utilización del licor WL al 20% para el lavado de las colas del mineral laterítico. Informe Técnico, CIS. Moa, 1981.
68. Sundahl, S. Chemical Principles, Lexington: Dec Heath and Company, CIS, Moa. 1992.
69. Vinent, G. Recuperación de iones metálicos y ácido sulfúrico en el licor residual WL. Trabajo de diploma Facultad de Ciencias Naturales (U.O) Santiago de Cuba, 1987.
70. Vogel, A. J. Química Analítica Cuantitativa. La Habana. Edición Revolucionaria. 1978.
71. Wilson, J.G. ; A.B. Newall. General and Inorganic Chemistry. 2da edición, Cambridge: At the University Press, 1970.
72. Zelikman. A.N.; G. M. Voldman.; L. V. Beliaevskaya. Teoría de los procesos Hidrometalúrgicos, Moscú: Editorial Metalurgia, 1975, pag 328 – 352.

ANEXO Nº 1



Esquema # 1: Tratamiento No. 1 al licor ácido RL.



Esquema # 3: Tratamiento # 3 al licor ácido RL.

ANEXO N^o 2

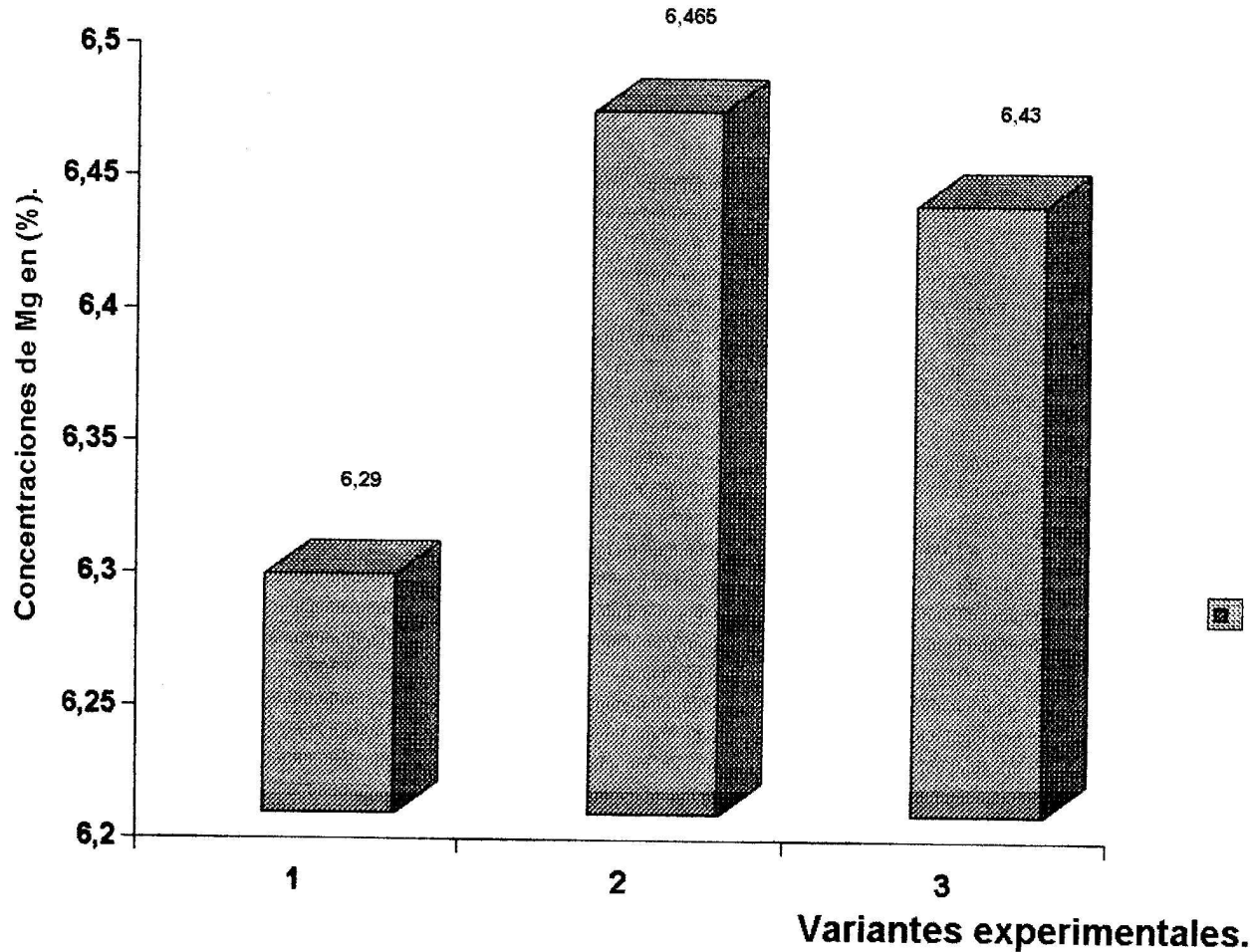


Fig A 2.3 : Contenidos de Mg para el compuesto $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ obtenido por los Tratamientos # 1, 2, 3.

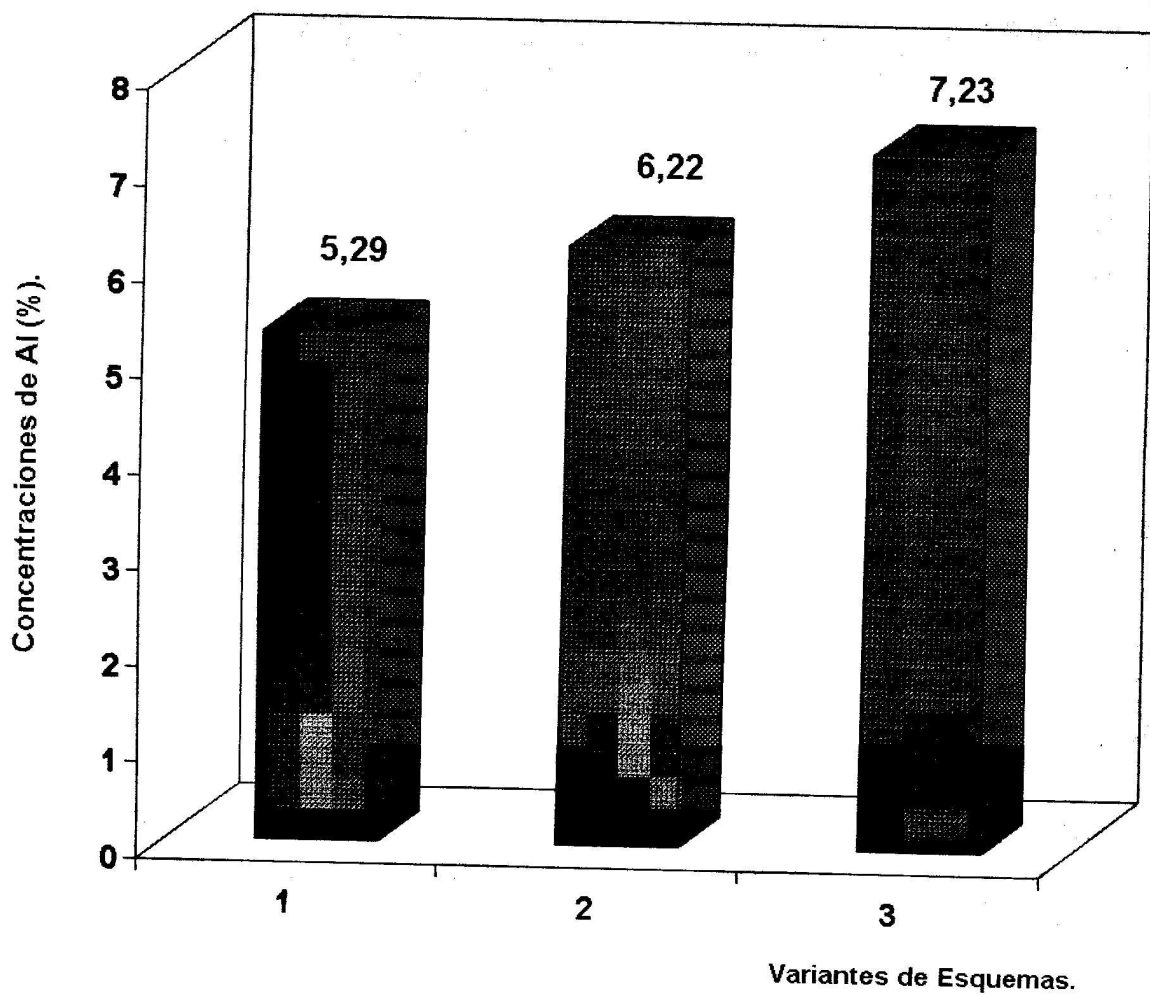


Fig A 2.1: Concentraciones de Al para el compuesto $(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ obtenido por los Tratamientos # 1, 2, 3.

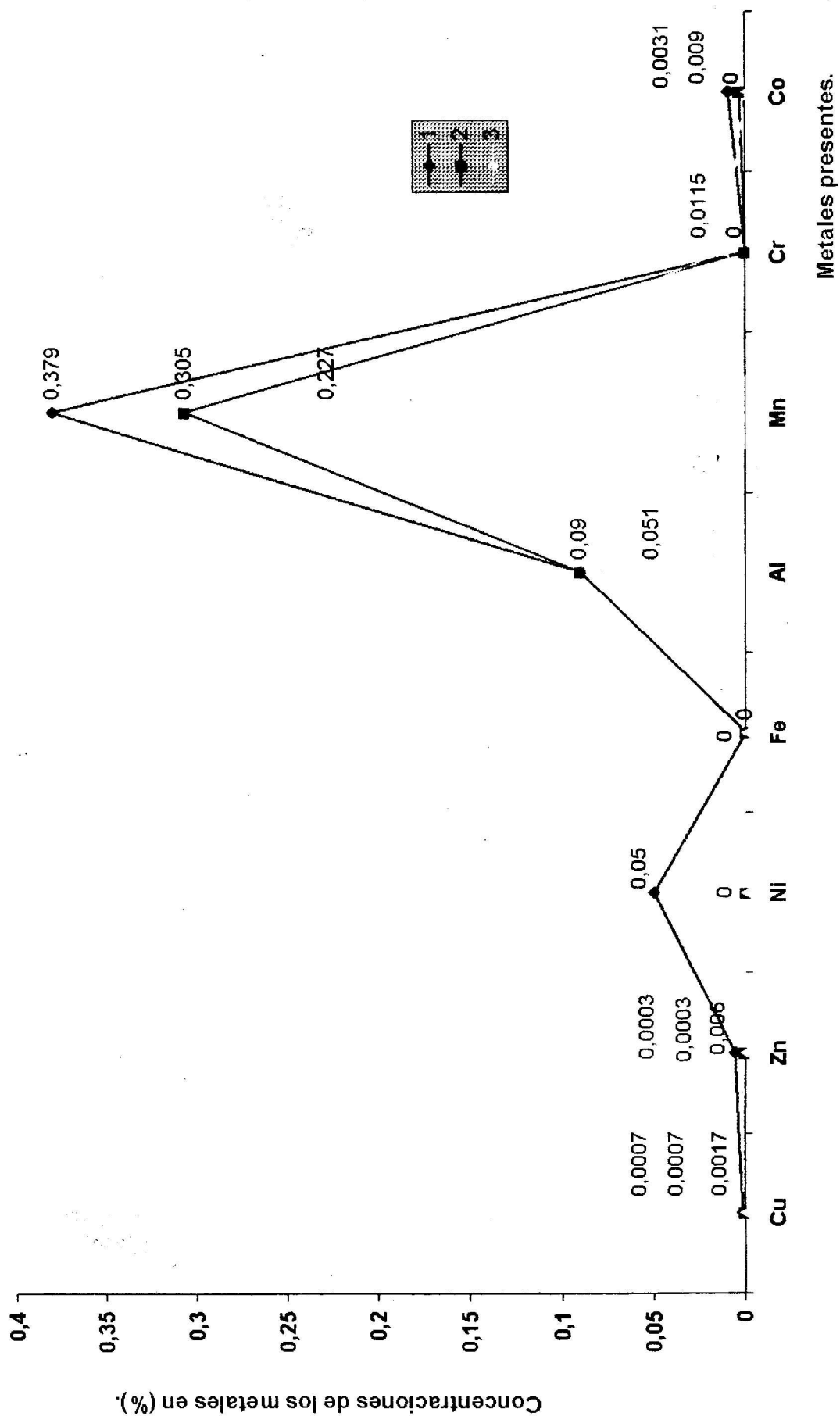


Fig A 2.4 : Contenidos de impurezas para el compuesto $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)2.6 \text{H}_2\text{O}$ obtenido por los Tratamientos # 1, 2, 3.