*República de Cuba*
*Ministerio de Educación Superior*
*Instituto Superior Minero Metalúrgico*
*Dr. Antonio Núñez Jiménez*
*Facultad Metalurgia y Electromecánica*
*Departamento Metalurgia-Química*

# NEUTRALIZACIÓN DE LICOR ÁCIDO CON RESIDUOS SÓLIDOS DE CARBONATO DE CALCIO DE LA INDUSTRIA DEL MÁRMOL

TESIS EN OPCIÓN AL TÍTULO DE MASTER EN CIENCIAS EN METALÚRGIA Y MATERIALES

**RAMÓN FERNÁNDEZ GUERRA**

**Moa**

**2015**

*República de Cuba*
*Instituto Superior Minero Metalúrgico*
*Dr. Antonio Núñez Jiménez*
*Facultad: Metalurgia Electromecánica*
*Departamento: Metalurgia Química*

# NEUTRALIZACIÓN DE LICOR ÁCIDO CON RESIDUOS SÓLIDOS DE CARBONATO DE CALCIO DE LA INDUSTRIA DEL MÁRMOL

TESIS EN OPCIÓN AL TÍTULO DE MASTER EN CIENCIAS EN METALÚRGIA Y MATERIALES

Autor: Ing. Ramón Fernández Guerra

Tutores: Dr.C. Amaury Palacios Rodríguez

**Moa**

**2015**

*PENSAMIENTO*

*…Ser culto es el único modo de ser libre.*

*José Martí*

*DEDICATORIA*

*AGRADECIMIENTO*

**RESUMEN**

En el presente trabajo se realiza un estudio sobre la influencia de los residuos sólidos de carbonato de calcio de la industria del mármol en el proceso de neutralización del licor ácido, de modo que se pueda evaluar su posible utilización en la tecnología ácida a presión. La investigación se realizó a escala de laboratorio utilizando el diseño factorial multinivel, donde se estudiaron dos factores: la masa de sólido, con una gran influencia positiva en el proceso y la temperatura, con influencia poco significativa, además se evaluó el comportamiento de las variables mediante método termodinámico y cinético. También se realizó un estudio económico, donde se evaluó el consumo de cieno carbonatado como agente neutralizante de la empresa Pedro Sotto Alba, el cual es 40 veces aproximadamente superior comparado con la posible utilización del polvo residual del mármol.

**ABSTRACT**

In the presently work it carried out a study on the influence of the solid residuals of calcium carbonate of the industry of the marble in the process of neutralization of the acid liquor, it evaluated its possible use in the acid technology to pressure. The investigation was carried out on a laboratory scale using the design of multilevel factorial, where two factors were studied: the solid mass, with a great positive influence in the process and the temperature, not very significant influence, the behavior of the variables was also evaluated by means of thermodynamic and kinetic method. It was also carried out an economic study, where the consumption of carbonated silt was evaluated as agent neutralize of the company Pedro Sotto Alba, which is comparative approximately superior 40 times with the possible use of the residual powder of the marble.

**ÍNDICE** **Página**

INTRODUCCIÓN....1
1. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE....5
1.1.Antecedentes del trabajo....5
1.2. Generalidades de la Planta de Neutralización. Fundamentos teóricos....10
1.2.1. Proceso químico de la Planta de Neutralización....10
1.2.2. Concepto de reacción de Neutralización....11
1.2.2.1. Teoría ácido – base. Conceptos de pH y pOH....11
1.3. Descripción del flujo tecnológico de la Planta de Neutralización....13
1.4. Características principales de las materias primas y productos de la planta....15
1.5. Índices de consumo para el año 2014 de la Planta de Neutralización....17
1.6. Parámetros del régimen tecnológico normal del proceso de neutralización....17
1.7. Conclusiones parciales....17
2. MATERIALES Y MÉTODOS....18
2.1. Reactivos, equipos y materiales empleados en la investigación....18
2.2. Características principales de las materias primas....18
2.3. Metodología de experimentación....19
2.4. Instalaciones empleadas en el proceso de investigación....26
2.5. Método termodinámico del proceso de neutralización....26
2.6. Cinética del proceso de Neutralización....28
2.6.1. Método cinético de investigación....29
2.7. Conclusiones parciales....33
3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS....34
3.1. Análisis termodinámico....34
3.2. Análisis estadístico de los resultados experimentales....35
3.3. Análisis cinético del proceso de neutralización....44
3.3.1. Influencia de la temperatura sobre la variación de pH.....44
3.3.2. Influencia de la masa de sólido sobre la variación del pH.....48
3.3.3. Modelo cinético del proceso de neutralización....49
3.3.1. Validación del modelo cinético....50
3.4. Evaluación económica....51
3.5. Evaluación ecológica....53
3.6. Conclusiones parciales....54
CONCLUSIONES....55
RECOMENDACIONES....56
BIBLIOGRAFÍA....57
ANEXOS....61

## INTRODUCCIÓN

El níquel a partir de la década de los 90 se convierte en unos de los principales rubros de exportación, representado por la Industria Cubana del Níquel con más de 60 años de creada, la cual se encuentra enfrascada en un proceso de ampliación de sus capacidades y modernización de su tecnología, lo que permitirá incrementar su aporte a la economía nacional.

Existen actualmente dos fábricas mineras, situadas en el municipio de Moa al este de la provincia de Holguín, encargadas de toda la producción de Níquel + Cobalto (Ni + Co) en Cuba, ellas son: la Empresa “Comandante Ernesto Che Guevara”, que obtienen como producto final sínter de Ni + Co y la Empresa “Comandante Pedro Sotto Alba“ (ECPSA), la cual produce sulfuros de Ni + Co, creada a partir del convenio entre la Compañía General de Níquel S.A de Cuba y la Sherrit Canadiense, a través de corporaciones mixta cubana canadiense, la cual ha obtenido producciones históricas convirtiéndose en un baluarte de la Economía Cubana.

Dicha compañía, procesa minerales lateríticos mediante la tecnología de lixiviación ácida a presión para obtener sulfuros de níquel y cobalto. Esta empresa tiene una alta eficiencia de extracción y recuperación de níquel y cobalto (90-92 %) con un costo de producción favorable, lo que le ha permitido mantener su nivel competitivo en el mercado. Sin embargo, para afianzar su posición en éste y expandir sus niveles productivos, debe resolver un problema ambiental de gran impacto.

Además del mineral laterítico, la utilización del Carbonato de Calcio ($CaCO_3$) contenidos en los Cienos Carbonatados, constituye una materia prima imprescindible para la producción, el cual es empleado en la Planta de Neutralización para lograr el pH óptimo del licor lixiviado obtenido a partir de la lixiviación del mineral niquelífero con vista a su posterior procesamiento en el área de Precipitación de Sulfuros. La extracción de este mineral del yacimiento situado en la Bahía de Moa, provoca considerables afectaciones al hombre y al medio

ambiente. En la figura 1, que se muestra a continuación se observa la concesión minera de cienos carbonatados con una extensión de 8,05 km $^2$ perteneciente a la ECPSA Moa Nickel S.A.

Figura 1. Ubicación de la concesión minera del cieno carbonatado de la Empresa Pedro Sotto Alba.

Esta es la única planta en el mundo de tecnología ácida que utiliza este material en el proceso de neutralización, ya que el resto de las plantas, como es el caso de las plantas australianas (Murrin – Murrin, Cawse, Bulong) utilizan calizas beneficiadas más un producto llamado calcreta resultado de la molienda de restos fósiles recientes, reactivos que se clasifican entre los más baratos y abundantes en el país.

Los antecedentes más lejanos acerca de este yacimiento se remontan a la década del 50, con el proceso de dragado por parte de los norteamericanos; la información al respecto debió atesorarse en los archivos del entonces Servicio Geológico Norteamericano, donde es obvio que se debió haber realizado una valoración geólogo – económica que permitiera tomar la decisión de crear y emplazar una tecnología de tal magnitud y complejidad, (hasta décadas recientes única en su tipo en el mundo) y que hasta la actualidad se haya sostenido una explotación continuada del yacimiento de cienos carbonatados.

Debido a esta situación se hace necesario el estudio de otros materiales carbonatado con el fin de lograr una mayor eficiencia y a la vez disminuir el impacto medio ambiental, es por eso que en la siguiente investigación se propone la

utilización de un nuevo agente neutralizante, polvo residual de la industria del mármol, el cual cuenta con un elevado contenido de carbonato de calcio.

Los materiales carbonatados de la industria del mármol han sido estudiados para diferentes aplicaciones, como en la fabricación de pinturas, en la industria de los materiales de construcción, en la industria azucarera y de cosméticos, pero no se han reportado estudios para su utilización como agente neutralizante, que según las características de estos materiales se hacen aptos para este fin, por lo que no existe una propuesta específica que argumente la utilización de los mismos con una efectividad probada para las industrias del níquel.

**Situación Problémica**

Necesidad de disminuir el impacto medioambiental generado por la extracción de Cieno Carbonatado de la bahía de Moa y utilizar el polvo residual de la industria del mármol, con el fin de neutralizar el licor ácido de la EPSA.

**Problema de la investigación**

Poco conocimiento del proceso de neutralización de licores ácidos de la EPSA con residuo sólido de la industria del mármol.

**Objeto de estudio**

Proceso de neutralización con carbonato de calcio residual de la industria del mármol.

**Objetivo General**

Determinar la posibilidad termodinámica y cinética del proceso de neutralización de licor ácido de la EPSA con residuos carbonatado de la industria del mármol.

**Hipótesis de la investigación**

Si se cumple la posibilidad termodinámica y cinética del proceso de neutralización de licor ácido de la EPSA con residuos carbonatado de la industria del mármol, se podrá evaluar la posible utilización del residual como agente neutralizante.

**Campo de acción**

Transformaciones físico químicas del proceso de neutralización.

**Objetivos específicos**

1. Caracterizar el material carbonatado de la industria del mármol.
2. Evaluar cinética y termodinámicamente el proceso de neutralización.
3. Analizar el comportamiento del pH en la neutralización del licor ácido de níquel con residuos sólidos carbonatado de la industria del mármol.

**Tareas de la investigación**

1. Evaluación de los antecedentes y trabajos previos correspondientes a la caracterización y utilización del material carbonatado para la neutralización.

2. Caracterización química del material carbonatado para la neutralización.

3. Evaluación de los resultados experimentales en el modelo de un diseño factorial multinivel.

4. Determinación de los aspectos termodinámicos y cinéticos del proceso.

5. Evaluación de los resultados.

# 1. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

En el presente capítulo se definen los antecedentes y trabajos previos correspondientes a la utilización de diversos materiales carbonatados para el proceso de neutralización de licores ácidos y se realiza de forma general una caracterización teórica del mismo.

## 1.1. Antecedentes del trabajo

Los estudios dirigidos a tratar los licores ácidos (LA) comenzaron a inicios de 1960. Los esquemas desarrollados en este período se distinguen principalmente por los reactivos neutralizantes empleados. Pero no existe una investigación que evalué el residual del mármol para la neutralización de licores ácidos.

Uno de los esquemas más sencillos, que permite alcanzar resultados satisfactorios en cuanto al grado de neutralización que se logra, es el tratamiento del licor ácido residual (WL) con coral y cal (Lavadié, *et al.*, 1986; Lavadié, 1995; Barrabeitty, 1995). La dificultad para aplicar este método radica en su elevado consumo de carbonato de calcio y alto costo cuando no se obtienen otros productos (aluminio, cromo, yeso, u otros materiales) comercializables a partir de los precipitados que se forman durante la neutralización.

(Sifontes, 1975) refiere el tratamiento del licor residual con pulpa de coral, con el objetivo de determinar las condiciones óptimas para la neutralización y el saneamiento del licor añadiendo el reactivo con un contenido de carbonato de calcio de un 90 %. En el mismo se determina la variación del pH de la disolución resultante con la adición del carbonato de calcio, su dependencia con la temperatura y la relación entre el volumen de licor y de coral a añadir, se define además el punto óptimo de neutralización del ácido libre presente en el licor. (Sifontes, 1975) llega a la conclusión de que la reacción antes mencionada provoca la neutralización prácticamente completa del ácido sulfúrico libre, el pH del licor se eleva desde 1,5 hasta un valor igual a 4 unidades, pero la concentración de las especies metálicas y

de sulfuro de hidrógeno presentes permanecen invariables, y este último, es liberado por arrastre, conjuntamente con el dióxido de carbono presente, es decir se mantiene el carácter agresivo del licor.

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

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

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

(Kay A., Michel F., 1978) propusieron una segunda alternativa para la disolución del óxido de magnesio activo de la serpentina calcinada, neutralizando el ácido libre en el licor de desecho. Dichos autores realizan un estudio encaminado a utilizar el óxido

activo formado al calcinar la serpentina, para neutralizar el licor y luego de su empobrecimiento en magnesio, emplearlo junto con la pulpa limonítica en la recuperación del níquel y el cobalto presentes, se señala además que el óxido de hierro (III) presente en la serpentina calcinada debe eliminar el ácido sulfhídrico contenido en el licor. En dicha variante se mantiene la pérdida de las especies metálicas del residual.

(Sobol, 1981) estudia la utilización del licor al 20 %, para el lavado de las colas del mineral limonítico, con lo que se logra la eliminación de los ácidos sulfúrico y sulfhídrico disueltos, al reaccionar con los compuestos de hierro (III) y aluminio de las colas, sin embargo esto no resultó ya que producto de la recirculación, aumenta la concentración de las especies metálicas en el caudal vertido. Un número considerable de trabajos han estado encaminados a lograr la neutralización del licor con vista a reducir sus propiedades agresivas y recuperar parte de los valores metálicos presentes en el mismo, mediante el empleo de diferentes agentes.

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

En el caso de la serpentina niquelífera, se ha estudiado la posibilidad de la utilización de la misma como agente neutralizante del licor de desecho (Leal, L y Martín M, 1988) aprovechando el alto contenido de óxido de magnesio activo que contiene formado producto de la calcinación del mineral. Empleando dicho proceso se obtiene un pH de 5,5 en el licor y se logra eliminar la mayoría de los agentes contaminantes presentes, una segunda etapa se refiere a la necesidad de recuperar el contenido de níquel presente en la serpentina, las condiciones de trabajo son: temperatura de calcinación de la serpentina 640 ºC y un tiempo de neutralización de 50 minutos. Tomando en cuenta los resultados de esos trabajos, se puede plantear que el tratamiento con serpentina niquelífera propicia la descontaminación parcial del licor, se elimina parte del ácido sulfúrico y ácido sulfhídrico. En el caso de las especies metálicas los resultados son parciales, ya que se incrementa la

concentración de magnesio. Desde el punto de vista económico el proceso no es rentable por las bajas recuperaciones de níquel y cobalto alrededor del 50 %.

La Universidad de Oriente realizó una investigación para el aprovechamiento integral del (WL) (Barrabeitty *et al.*, 1995) utilizando amoniaco y caliza como reactivos neutralizantes. En este estudio se plantea obtener sulfato de calcio ($CaSO_4.2H_2O$), hidróxido de aluminio ($Al(OH)_3$) y sulfato de amonio ($(NH_4)_2SO_4$), a la vez que se descontamina el (WL). Este esquema también requiere varias etapas, la instalación es voluminosa y tiene un costo capital elevado.

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

Otro de los aspectos estudiados se refiere al comportamiento de las zeolitas naturales frente a licores ácidos, (Pérez, 1991) en el cual se analiza la posibilidad de utilizar un determinado tipo de éstas para lograr el intercambio de algunos iones presentes en los licores, con este fin, son tratadas, con disoluciones ácidas de licor colectado antes de entrar a la etapa de neutralización. Se realizaron experimentos variando la granulometría de las zeolitas y las concentraciones de níquel y cobalto en los licores, se comprueba que en el tiempo analizado, se produce en un mayor grado el proceso de adsorción y en una menor medida el intercambio iónico entre las zeolitas y los licores, los iones que mejor se adsorben son el níquel y el cobalto. El tratamiento del licor residual utilizando el intercambio iónico, requiere de la eliminación de los cationes mayoritarios y de la elevación del pH del mismo, para disminuir la fuerza iónica de la disolución, antes de aplicar el tratamiento. (Pérez, 1991) logra el intercambio o adsorción de iones como el níquel y el cobalto, como limitante de este método se plantea la necesidad de eliminar previamente los cationes mayoritarios y elevar el pH del licor por otros métodos, lo que encarece el procedimiento.

Otro método propuesto (Granda, 1986) consiste en neutralizar el (WL) con serpentina calcinada. La esencia de este procedimiento radica en calcinar previamente la serpentina para formar óxido de magnesio activo, que tiene propiedades básicas. Las colas resultantes de la reacción de neutralización se envían a la planta de lixiviación de la propia fábrica, para extraerle el níquel y el cobalto con el ácido sulfúrico presente en la pulpa de mineral. Esta variante permite neutralizar el (WL) hasta pH entre 5 y 6, y separar una cantidad apreciable de los elementos contaminantes contenidos en el mismo; además, facilita la extracción del níquel y el cobalto de la serpentina (mineral que la tecnología ácida no asimila actualmente). Su dificultad radica en el elevado número de operaciones que requiere: extracción de serpentina; preparación y calcinación; neutralización del (WL), separación líquido/sólido e incorporación de la cola de serpentina al proceso de lixiviación ácida de la fábrica, y la complejidad de algunas de éstas.

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

Uno de los trabajos más recientes (Cueto, 2005) refiere el tratamiento del licor residual (WL) de la ECPSA con la pulpa de desecho de la Empresa Comandante Ernesto Che Guevara, en el mismo se realiza una valoración de las principales transformaciones físico - químicas que pueden ocurrir entre las especies químicas presentes en ambos residuales y se evalúan las principales etapas que rigen dichos procesos, así como los factores que pueden ejercer una mayor influencia en la velocidad de los mismos. En el trabajo se plantea que se alcanza una disminución de la carga contaminante del licor residual del 52,33 %, como resultado de la neutralización del ácido sulfúrico, el sulfuro de hidrógeno y la precipitación de un 90 % de los contenidos de aluminio y cromo, sin embargo, el licor obtenido después de la interacción de los dos residuales, posee contenidos de níquel, cobalto, hierro, manganeso y otras especies muy superiores al licor inicial, el valor de pH alcanzado es de 3,9 unidades, de lo que se infiere, que el mismo, mantiene las propiedades ácidas, que lo hacen tan agresivo y con un incremento sustancial de la carga iónica, por lo que se puede afirmar que se incrementan las pérdidas de especies metálicas valiosas, y a la ves alto costo económico.

Se estudian otros trabajos tales como (Estévez, C. E. 2004; Lepin, O. V.; Ariosa, J. D., 1986; Bustillo, R. M., López, J. C. 1997), que permitieron enriquecer los aspectos sobre la valoración de los recursos de los yacimientos de minerales de caliza.

## 1.2. Generalidades de la Planta de Neutralización. Fundamentos teóricos

### 1.2.1. Proceso químico de la Planta de Neutralización

En este epígrafe no se pretende dar los conceptos químicos que rigen el comportamiento cinético en la Planta de Neutralización; lo que se pretende es plasmar de la forma más clara y concisa posible el porqué es necesario la etapa de Neutralización en el proceso de Lixiviación ácida a presión.

Básicamente el epígrafe estará encaminado a responder dos preguntas fundamentales:

1. ¿Por qué es necesario reducir el hierro, el cromo y precipitar el sulfuro de Cobre en forma de Sulfato?

2. ¿Por qué es necesario neutralizar el licor antes de someterlo al proceso de Precipitación de Sulfuros?

Para responder a la primera pregunta, es necesario decir que la presencia de los iones Hierro y Cromo con valencia $3^+$ durante el proceso de precipitación de sulfuros con $H_2S$ con lleva a la formación de cierta cantidad de azufre elemental al reaccionar estos iones con $H_2S$. El proceso de precipitación de sulfuros ocurre a temperaturas de 120 – 125 °C, temperaturas estas que se encuentran por encima de la temperatura de fusión del azufre, por lo que este último se acumularía en las autoclaves ocasionando anormalidades.

Por este motivo es que se trata la solución en la Planta de Neutralización a menor temperatura con $H_2S$, eliminándose el azufre elemental con el Sulfato de Calcio formado al neutralizar el licor.

Ahora, ¿por qué es necesario neutralizar el licor? Pues bien, obsérvese la siguiente reacción de precipitación del Níquel:

$$NiSO_{4\,(s)} + H_2S_{\,(ac)} \rightleftharpoons NiS_{\,(s)} + H_2SO_{4\,(ac)}$$

La doble flecha indica que la reacción es reversible, es decir; puede ocurrir tanto en un sentido como en otro. En otras palabras: si mezclamos el ácido sulfúrico con el sulfuro de níquel, obtendríamos sulfuro de hidrógeno más sulfato de níquel.

El proceso de precipitación ocurre bajo condiciones de presión, temperatura y concentración. Si el pH al cual ocurren las reacciones de precipitación se altera, entonces según el principio de Le Chatelier – Braun se favorecerá la reacción inversa, es decir que los productos que se forman tienden a dar los reaccionantes de los cuales proceden. Si esto sucede la eficiencia de la Planta se afectará.

### 1.2.2. Concepto de reacción de Neutralización

Se entiende por reacción de neutralización aquella mediante la cual pone en contacto un ácido con una base. Como consecuencia de estas el ácido pierde su carácter básico y pasa a formar compuestos de carácter básico. En la mayoría de las reacciones de Neutralización se obtiene agua como producto de la reacción.

#### 1.2.2.1. Teoría ácido – base. Conceptos de pH y pOH

*Teoría ácido – base de Brönsted – Lowry.*

Los conceptos: ácido y base han atravesado por distintas etapas desde la época de los alquimistas hasta nuestros días.

Las disoluciones ácidas y básicas se definieron inicialmente teniendo en cuenta ciertas propiedades físicas y químicas fácilmente reconocibles. Por ejemplo, el sabor agrio de ciertas sustancias fue lo que al comienzo sugirió su clasificación como ácidas (del latín *acidus*, agrio).

Se consideraron álcalis (del árabe *al kali*, cenizas de una planta) aquella sustancias que podían neutralizar o invertir la acción de los ácidos.

En 1923 el científico danés J. Brönsted conjuntamente con el inglés T. Lowry sugirieron la definición de ácido y base.

Un *ácido* es una sustancia molecular o iónica con tendencia a ceder o perder protones ($H^+$).

Una *base* es una sustancia molecular o iónica con tendencia a ganar o aceptar protones ($H^+$).

Una reacción *ácido-base* implica la transferencia directa de un protón del ácido a la base independientemente del disolvente. Esto significa que una sustancia se comporta como ácido o como base sin tener que estar disuelta en agua.

En la definición de ácido y base se utiliza el nombre de protón para designar al ion $H^+$, haciendo énfasis en que se trata del núcleo del átomo de hidrógeno y que por consiguiente es una partícula mucho más pequeña que cualquier otro ion.

Una forma de comprender la teoría ácido – base está dada por el ejemplo siguiente: cuando el cloruro de hidrógeno gaseoso se combina con el amoníaco, se transfiere un protón de manera directa del ácido HCl a la base $NH_3$.

$$\mathbf{HCl_{(g)} + NH_3 \longrightarrow NH_4^+Cl^-_{(s)}}$$

Aquí no existe disolvente y sin embargo ha ocurrido una reacción ácido - base.

En el caso de las reacciones ácido – base que se verifican en disolución acuosa, el agua interviene como ácido o como base, según el caso, y no es simplemente el disolvente en cuyo seno transcurre la reacción ácido – base.

Después de haber analizado todo lo anterior podemos decir que la reacción de neutralización es una reacción ácido – base, y la misma ocurre con el agua como disolvente en cuyo seno se realiza la reacción.

*Concepto de pH y pOH. Escala de pH.*

El pH de una disolución es la potencia negativa a la cual debe elevarse 10 para obtener la concentración en mol $L^{-1}$ de $H_3O^+$, es decir:

$c(H3O^+) = 10^{-pH}$

Aplicando logaritmos para ambos términos:

$\log c(H_3O^+) = - pH$

de donde:

$pH = - \log c(H_3O^+)$

Como $c(H_3O^+) = 1{,}0 \cdot 10^{-7,}$ en agua pura o en una disolución neutra a 298 K, el pH de una disolución neutra o agua pura es igual a 7.

En una disolución ácida se ha determinado que $c(H_3O^+) > c(OH^-)$, mientras que en una disolución básica ocurre lo contrario.

El pH de una disolución ácida es menor que 7, y el pH de una disolución básica es mayor que 7.

El pOH de una disolución es la potencia negativa a la cual debe elevarse 10 para obtener la concentración en mol $L^{-1}$ de $OH^-$.

$c(OH^-) = 10^{-pOH}$

Aplicando logaritmos a ambos términos:

$\log c(OH^-) = - pOH$

de donde:

$pOH = - \log c(OH^-)$

Finalmente se debe decir que pH + pOH = 14.

En cualquier disolución acuosa diluida de cualquier soluto a 298 K, la suma del pH y del pOH siempre es igual a 14.

Como el pH y el pOH son potencias negativas de 10, a más bajos valores de pH más altos valores de acidez. Lo mismo puede decirse del pOH en relación con la $c(OH^-)$,a bajos valores de pOH, altos valores de la $c(OH^-)$, y viceversa.

### 1.3. Descripción del flujo tecnológico de la Planta de Neutralización

El objetivo de la Planta de Neutralización es neutralizar el Licor Ácido (LA) procedente de la Planta de Lavaderos, (ver anexos figura 1) a continuación se muestra más detallada en la figura 1.1. El pH del licor antes mencionado debe de ubicarse entre 2,4 – 2,6 que es el rango óptimo para precipitar el níquel y el cobalto en forma de sulfuros.

En dependencia de las características del proceso, el licor puede ser procesado en la planta de cuatro formas diferentes:

P1: Puede recibirse directamente desde Lavaderos (Operación directa).

P2: Puede recibirse directamente desde Lavaderos y además agregar licor del tanque de almacenaje de licor ácido (7) (Operación semidirecta).

P3: Puede recibirse en el tanque de almacenaje de licor ácido y consumirse de este; es decir todo el licor que se procesa se extrae de dicho tanque (Operación directa del tanque de licor ácido).

El primer tratamiento que sufre el licor antes de llegar a los reactores es una inyección de $H_2S$, esta se realiza con el objetivo de reducir el hierro y el cromo y además para precipitar el cobre en forma de sulfuro de cobre (CuS). Esta etapa se conoce como primer reactor del proceso y en ella se lleva a cabo las siguientes reacciones:

$$CuSO_{4(s)} + H_2S_{(l)} \longrightarrow CuS_{(s)} + H_2SO_{4\,(ac)}$$

$$Fe_2\,(SO_4)_{3(s)} + H_2S_{(l)} \longrightarrow 2Fe(SO_4)_{(s)} + H_2SO_{4(ac)} + S_{(s)}$$

$$2\,H_2CrO_{4(s)} + 3\,H_2S_{(ac)} + 3\,H_2SO_{4(ac)} \longrightarrow Cr_2\,(SO_4)_{3(s)} + 3S_{(s)} + 3O_{2(g)} + H_2O_{(l)}$$

El Licor Reducido (WL) seguidamente es neutralizado en un sistema de cuatro reactores en serie (2, 3, 4 y 5) mediante la adición de pulpa de coral (90 % de $CaCO_3$) proveniente de la Planta de espesadores de Coral, dicha pulpa es almacenada en el tanque (1) con agitación mecánica y neumática destinados para estos fines. El proceso de neutralización que ocurre en los reactores se lleva a cabo según la siguiente reacción:

$$H_2SO_{4(ac)} + CaCO_{3(s)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow CaSO_{4(s)} + 2\,H_2O_{(l)} + CO_{2(g)}$$

La pulpa neutralizada que sale de los reactores llega a la caja distribuidora número 2 ($C_2$), y desde esta la pulpa es alimentada en partes iguales a los sedimentadores (6) por medio de canales de alimentación.

En los sedimentadores se concentra la pulpa de yeso que luego es succionada por bombas de fondo (11) y enviada a la caja distribuidora número 1 (C1), desde esta última una parte de la pulpa se recircula a los reactores y la otra parte es enviada a Lavaderos con el objetivo de recuperar el licor rico en níquel y cobalto. El reboso de los sedimentadores lo constituye el Licor Producto (LP) o Licor Neutralizado (LN) que es el producto final de la planta, dicho licor se puede enviar directamente hacia la Planta de Lixiviación para su precalentamiento, o puede ser enviado al tanque de almacenaje de licor producto (8) desde el cual se enviará luego a Lixiviación para someterlo al proceso anteriormente descrito.

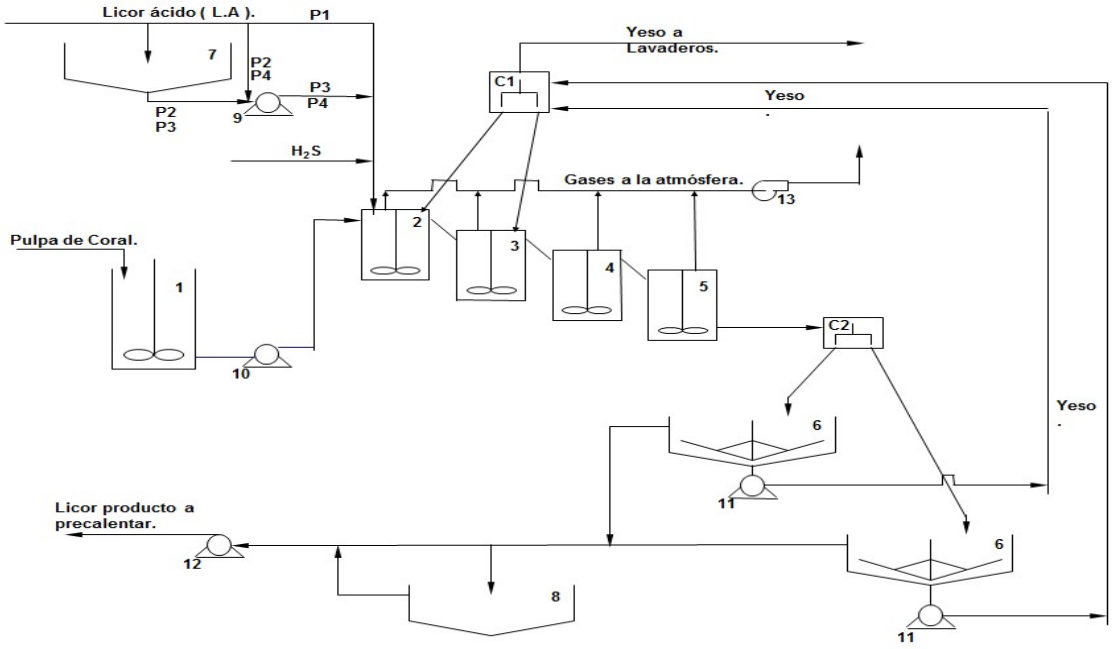


Figura 1.1. Diagrama de flujo de la planta de neutralización.

En la siguiente tabla se muestra la leyenda del diagrama de flujo de la planta de neutralización de la ECPSA.

Tabla 1.1. Leyenda del Diagrama de flujo.

| Nº | Simbología | Equipo |
|---|---|---|
| 1.- | 174 - TK - 1A,B | Tanques de almacenaje de coral |
| 2, 3, 4,5.- | 174 - TK/AG - 2, 3, 4, 5 | Reactores |
| 6.- | 174 - TM - 6A,B | Sedimentadores |
| 7.- | 174 - TK - 7 | Tanque de almacenaje de licor crudo |
| 8.- | 174 - TK - 8 | Tanque de almacenaje de licor producto |
| 9.- | 174 - PU - 1A, B, C | Bombas de licor ácido |
| 10.- | 174 - PU - 2A, B, C | Bombas de coral |
| 11.- | 174 - PU - 3A, B, C, D | Bombas de yeso |
| 12.- | 174 - PU - 4A, B, C, D | Bombas de licor producto |
| 13.- | 174 - FN - 1 | Ventilador |
| C1.- | 174 - DI - 1 | Caja distribuidora número 1. |
| C2.- | 174 - DI - 2 | Caja distribuidora número 2. |

### 1.4. Características principales de las materias primas y productos de la planta

Licor ácido (LA) proveniente de la Planta de Lavaderos:

- Ni: 4,40 – 4,90 g/L
- Co: 0,38 – 0,42 g/L

- Cu: 0,180 g/L (máximo valor permisible).
- Fe: 0,23 – 0,42 g/L
- Ácido Libre: 9 – 15 g/L ( valor máximo )
- pH: 1,9 – 2,1
- Sólidos en suspensión: 0,6 g/L (600ppm) máximo.
- Temperatura: 60 °C.

Pulpa de Carbonato de Calcio (Coral):

- Densidad: 1,32- 1,34 g/$cm^3$.
- % de sólidos: 40 – 42 %. Se han registrado valores inferiores a 30 %.
- % de arena: 10 % (máximo). Se han registrado valores superiores a 17 %
- Cloruro: 700 ppm ( máximo )
- Carbonato ($CaCO_3$): 90 %. Han sido reportados valores menores de 85 %.

Otro producto que se emplea en la Planta es el $H_2S$, el cual debe poseer las siguientes características:

- Concentración: No menor de 95 %.
- Gases inertes: 5 %.

El producto final es el licor neutralizado (LN) con la composición siguiente:

- Ni: 4,40 – 4,90 g/L
- Co: 0,38 – 0,42 g/L
- Cu: 0,01 g/L máximo.
- pH: 2,4 – 2,6

Como subproducto de la Planta se obtiene la Pulpa de Yeso, la cual presenta la siguiente composición:

- Densidad: 1,32- 1,34 g/$cm^3$.
- % de sólidos: 40 – 42 %. Se han registrado valores inferiores a 30 %.
- % de arena: 10 % (máximo). Se han registrado valores superiores a 17 %

El licor que acompaña a la pulpa de yeso, es el licor neutralizado.

Además de los productos antes mencionados, en la Planta se emplean lubricantes, agua de proceso, floculante, aire de instrumentos y antiespumante.

### 1.5. Índices de consumo para el año 2014 de la Planta de Neutralización

A continuación se muestran los índices de consumo de la planta de neutralización durante el año 2014:

1- pH en licor producido: 2,10

2- sólido en pulpa de yeso: 22 %

3- $CaCO_3$ en yeso: 0,522 %

4- $CaCO_3$ en el Coral: 86 %

5- Consumo de Coral/Ni+Co: 7,171 t/t

6- Consumo de $H_2S$/Ni a Sulfuros: 0,2090 t/t

7- Consumo de $H_2S$/Hidrosulfuro: 0,2280 t/t

8- Relación de recirculación de yeso: 3

9- Ácido libre: 23,2 g/l

10- $CuSO_4 \cdot 5H_2O$/Ni+Co: 6,5119

### 1.6. Parámetros del régimen tecnológico normal del proceso de neutralización.

-ácido libre en el licor: 20 a 25 g/L

- pH del licor que sale de los reactores: 2 a 2,1

- ppm de $H_2S$ en el licor reducido: 20 a 25

- Se muestrea la clarificación del licor por encima de 36

- Se muestrean los % de sólidos en el yeso y en el cieno carbonatado

### 1.7. Conclusiones parciales

- Los materiales calizos han sido estudiados para diferentes aplicaciones, como la fabricación de pinturas, en la industria de los materiales de construcción, en la industria azucarera, y la industria metalúrgica, pero no se han realizado estudios con material residual del mármol, para la industria del níquel.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

Las investigaciones precedentes sobre el proceso de neutralización de licores ácidos mediante la utilización del polvo de mármol residual como agente neutralizante han estado dirigidas a estudiar los factores que influyen en el proceso de manera independiente o la combinación de algunos de ellos, sin establecer relaciones que permitan indicar el comportamiento de estos residuales durante la neutralización.

### 2.1. Reactivos, materiales y equipos empleados en la investigación

En la realización de este trabajo se utilizaron los siguientes reactivos:

- Carbonato de calcio.
- Licor ácido.

Los materiales, equipos utilizados fueron los siguientes:

-Tamices -Balanza digital -Beaker (1 L)

-Erlenmeyer -Embudos -Papel de filtro

-Bomba de vacío -pH-metro -Termómetro

-Plancha eléctrica -Agitador mecánico

Materiales de protección:

-Bata -Guantes -Espejuelos

### 2.2. Características principales de las materias primas

Características del licor ácido (LA) proveniente de la Planta de Lavaderos cuyo contenido es el siguiente:

A continuación se muestra la tabla 2.1, con la composición química del licor ácido utilizado en la investigación.

Tabla 2.1. Composición química del licor ácido.

| Composición química del licor ácido (g/L). | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Ni | Co | Fe | Mn | Cu | Zn |
| 4,88 | 0,476 | 1,01 | 1,8 | 0,113 | 0,1 |

- Ácido Libre: 9 g/L – 15 g/L ( valor máximo )
- pH: 1,99
- Sólidos en suspensión: 0,6 g/L (600ppm) ( valor máximo )

Características del polvo residual de mármol:

- Densidad: 2,317 g/L.

Las siguientes tablas 2.2 y 2.3 muestran algunas de las características principales del polvo residual del mármol.

Tabla 2.2. Composición química del polvo residual de mármol.

| Composición química del polvo residual de mármol (%) | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Muestras | $CaCO_3$ | Cd | Mg | Otros |
| Polvo residual | 99 ± 0,1 | 0,00002 | 0,17 ± 0,01 | 0,8 |

Tabla 2.3. Parámetros físicos del polvo residual de mármol.

| Parámetros físicos del polvo residual de mármol | | | |
|---|---|---|---|
| Muestras | Densidad aparente, $g/cm^3$ | Densidad real, $g/cm^3$ | Absorción de agua % |
| Polvo residual | 2,2 ± 0, 05 | 2,3 ± 0,03 | 0,11 ± 0,01 |

### 2.3. Metodología de experimentación

El proceso de neutralización de licores ácidos con el polvo residual de mármol, debe su importancia a que no existen antecedentes investigados con este tipo de agente neutralizante.

Es necesario determinar la influencia de las variables que intervienen directamente en el proceso.

Los factores de estudio son:

- Temperatura del licor en el proceso.

- Masa de sólido alimentado al proceso.

La metodología utilizada durante la realización de los experimentos es la siguiente:

**1.-** Se tomaron varias muestras representativas de diferentes pilas del polvo residual de la industria de mármol de Granma, las cuales fueron sometidas a un proceso de homogenización y selección mediante el método de cuarteo, para así conocer las regularidades de las mismas y su comportamiento durante la neutralización.

El método del cuarteo se efectúa por el lanzamiento en el cono. El lanzamiento en el cono consiste en que el material, mediante una pala, se echa en el vértice de un montón que adquiere la forma de cono, y se distribuye uniformemente por todos sus lados. El menudo restante se barre minuciosamente y también se arroja en el vértice del cono. Después de esto se coloca una tabla delgada de madera en el vértice del cono y se introduce a presión en el material aproximadamente a una profundidad equivalente a la anchura de la tabla. Luego, conservando la posición de la tabla paralela a la posición inicial, y por tanto, a la base, dicha tabla se desplaza a un lado. Con esto el material arrastrado por la tabla se distribuirá por la superficie lateral de la mitad del cono. Después la tabla en la misma posición, se mueve en dirección contraria y se desplaza la segunda mitad del material desde el vértice del cono hacia la superficie lateral de la otra mitad del cono truncado. Más tarde esta posición de la tabla se cambia en 90 º. La operación de nivelación se repite hasta que se obtenga una capa de mineral cómoda para el cuarteo, la cual debe ser no mayor de 100 a 150 mm y tener un diámetro no menor que las mayores partículas del material. Se puede nivelar el cono con una pala, desplazando gradualmente el material desde el eje del mismo, por los radios hacia la periferia.

El cuarteo se realiza después de nivelar el montón: con la arista de esa misma tabla en la capa del material se hacen dos surcos mutuamente perpendiculares, los cuales se cruzan en proyección del vértice, así el montón se divide en cuatro partes. Posteriormente dos cuartos opuestos se une siendo estos la mitad de la muestra. Una mitad de ésta se desecha, y con la otra, se repite las operaciones de lanzamiento en el cono y cuarteo, la operación se repite hasta que se obtenga la muestra con la masa correspondiente al diámetro de las partículas más gruesas del material.

**2.-** La muestra fue dispuesta para un proceso de preparación mecánica, el cual consistió en la separación granulométrica mediante un sistema de cribado para una fracción granulométrica de 0,83 mm.

Para el análisis de granulometría se tuvo en cuenta que la mayor granulometría del polvo residuo de mármol generado en la industria del mármol tanto seco como húmedo se obtiene en los tamices 200 y 100 mesh.

Con el fin de determinar la composición granulométrica del material, se realizó el análisis de cribado del material estudiado, para ello se toma la muestra y se tamiza a través de un juego estándar de tamices.

Las dimensiones de los tamices utilizados en el análisis granulométrico del residuo estuvieron fundamentadas en la utilización normalizada a la misma granulometría del % sólido en el cieno carbonatado empleada en el proceso de neutralización de la ECPSA.

**3.-** El producto obtenido de este cribado se sometió a un análisis de composición química, el contenido de carbonato de calcio en la muestra es de un 99 %.

La porción de ensayo es neutralizada con ácido clorhídrico, se añade un exceso, el cual es determinado por valoración con solución de hidróxido de sodio, utilizando una mezcla de indicadores (rojo de metilo y bromo cresol) como indicador.

Se pesa 1 g ± 0.0002 g de la muestra de ensayo y se transfiere a un beaker con capacidad de 250 mL. Se añade lentamente, mientras se agita 25 mL de solución de ácido clorhídrico. Se deja reaccionar hasta que cese el desprendimiento de $CO_2$.

Se lavan las paredes del beaker con un chorro fino de agua. Se filtra a través de un papel de filtración medio – rápida, y se lavó no menos de 5 veces con agua caliente.

Luego se pasa a filtrar en un erlenmeyer de 300 mL de capacidad.

Para la valoración se añadieron 3 gotas de solución indicadora y valore con la solución de hidróxido de sodio hasta que una gota cambie el color de rojo a verde.

Por vía empírica se calcula por la siguiente fórmula:

$$\%CaCO_3 = \frac{N1(HCl)\cdot V1(HCl) - N2(NaOH)\cdot V2(NaOH)}{m}\cdot 5 \qquad (2.1)$$

donde:

V1: ml añadidos de solución de ácido clorhídrico.

V2: ml consumidos de hidróxido de sodio en la contra valoración.

N1: normalidad de la solución de ácido clorhídrico.

N2: normalidad de la solución de hidróxido de sodio.

m: masa de la porción de ensayo, expresada en g.

**4.-** Se le determinó la densidad del polvo residual de mármol la cual es de 2,317 g/L.

Para la determinación de la densidad del sólido se utiliza el método del picnómetro, dicha prueba se realizó en el laboratorio de química de la facultad de Metalurgia y Electromecánica.

-Se toma un picnómetro vacío y se pesa (Peso A)

-Se le añade agua destilada y se vuelve a pesar (peso B)

-Se vacía y seca el picnómetro minuciosamente y se le introduce el mineral para ser pesado (peso C)

-El mineral con agua se pone en una estufa a calentar para que escapen las burbujas de aire, se enfría y si el agua está encima del material se tapa y se pesa (peso D).

El peso específico se determina por la expresión siguiente:

$$Pe = \frac{C - A}{B + C - A - D} \qquad (2.2)$$

Debe tenerse cuidado en eliminar todas las burbujas de aire surgidas al ser hervida el agua y ser enfriada. Si se utiliza con cuidado este método, se obtienen resultados muy precisos.

Para este análisis se utiliza un juego de picnómetros de 25 mL, una balanza digital con precisión ± 0.01 g y una estufa de temperatura hasta 100 ºC.

Densidad de la pulpa: Para determinar la densidad del residuo sólido carbonatado se utiliza el método volumétrico, a través del procedimiento siguiente.

-Se toma una probeta graduada de capacidad 500 mL (volumen) y se pesa.

-Luego se toma la muestra de residuo sólido carbonatado y se homogeniza.

-Se vierte el sólido en la probeta hasta el volumen de 500 mL, y se pesa obteniéndose los resultados en (g).

La densidad de la pulpa en g/cm$^3$ se obtiene por la siguiente expresión:

$$\rho_p = \frac{m}{V} \tag{2.3}$$

donde:

m: masa del sólido, (g)

V: volumen del líquido, (cm$^3$)

Para este análisis se utiliza una probeta de capacidad 500 ml, un agitador y balanza digital con precisión ± 0.01 g.

**5.-** La investigación fue llevada a cabo en las instalaciones propuestas para tal objetivo (ver a continuación, figura 2.1), para el cual se realizó el cálculo y análisis del reactor a utilizar, teniendo en cuenta que el mismo posee una capacidad 1,0 L, con un coeficiente de utilización de 85 %, entonces se determinó el volumen de trabajo para llevar a cabo dichas pruebas:

$$V_{trabajo} = V_{total} \cdot a_{utilización} \tag{2.4}$$

donde:

$V_{total}$- volumen total del reactor

$a_{utilización}$ – coeficiente de utilización

Por tanto el volumen de trabajo es:

$V_{trabajo}$ = 0,85 L en el reactor

**6.-** A partir de esta información y de la matriz de experimentación codificada que se muestra en la Tabla 2.5, se determinaron las cantidades del agente neutralizante involucradas en las pruebas.

Para el diseño de esta matriz se utilizó el método factorial multinivel, que está basado en las posibles combinaciones entre las variables de estudio y los niveles escogidos.

Se estudiaron 2 factores (temperatura y masa de sólido) el primero con dos niveles y el segundo con cuatro respectivamente, quedando de la siguiente manera la cantidad de pruebas a realizar (Murray, 1966):

$$N = p \cdot g \tag{2.5}$$

donde:

N: número de experimentos

p: niveles del factor temperatura

g: niveles del factor masa sólido

Cálculo del número de pruebas:

La tabla 2.4 muestra los factores y niveles utilizados en la experimentación.

Tabla 2.4. Factores y niveles utilizados en la experimentación.

| Factores | Temperatura (°C) | Masa de sólido (g) |
|---|---|---|
| Niveles | 50 | 1 |
| | | 2 |
| | 70 | 2 |
| | | 4 |

Durante la investigación se estudiaron seis variables y dos niveles, donde se obtuvo la cantidad de pruebas siguientes: 8 pruebas.

Tabla 2.5. Matriz de experimentación codificada.

| Pruebas | X | Y |
|---|---|---|
| 1 | - | a |
| 2 | + | a |
| 3 | - | b |
| 4 | + | b |
| 5 | - | c |
| 6 | + | c |
| 7 | - | d |
| 8 | + | d |

**7.-** Luego de tener en cuenta este diseño se procede al cálculo y determinación de los niveles de experimentación y posteriormente a la realización de la matriz experimental descodificada.

Tabla 2.6. Matriz real de investigación.

| Pruebas | Temperatura (ºC) | Masa de Sólido (g) |
|---|---|---|
| 1 | 50 | 1 |
| 2 | 70 | 1 |
| 3 | 50 | 2 |
| 4 | 70 | 2 |
| 5 | 50 | 3 |
| 6 | 70 | 3 |
| 7 | 50 | 4 |
| 8 | 70 | 4 |

Investigaciones preliminares realizadas durante el estudio de la neutralización de licores ácidos indicaron la posibilidad de obtener buenos resultados de pH a temperaturas significativamente más baja que las utilizadas para el níquel en la tecnología de lixiviación ácida a presión.

Para la realización de esta investigación se tomó como nivel básico de temperatura 60 ºC, nivel máximo 70 ºC y nivel mínimo 50 ºC.

La masa de sólido se determinó teniendo en cuenta datos industriales, los niveles de estudio fueron para 1, 2, 3 y 4 gramos.

**8.-** Se realizaron las pesadas del polvo residual de mármol en una balanza digital con precisión ± 0,01 g y luego se alimentó de forma uniforme al reactor que contiene el licor ácido.

**9.-** Luego de preparado el sistema material donde fueron sometidas las pruebas según el diseño planteado, durante el tiempo de tratamiento, el cual fue de 10 minutos, se tomaron 5 muestras cada 2 minutos, necesarias para analizar el comportamiento del pH en el tiempo de reacción.

**10.-** Los resultados obtenidos son tratados por métodos estadísticos y analizados tecnológicamente, para ello se utilizó el software STATGRAPHICS Centurión XV.II que está diseñado para construir un modelo estadístico describiendo el impacto de dos o más factores categóricos Xj de una variable dependiente Y. Se realizan pruebas para determinar si hay o no diferencias significativas entre las medias a diferentes niveles de los factores y si hay o no interacciones entre los factores. Además, los datos pueden desplegarse gráficamente de varias maneras, incluyendo un gráfico múltiple de dispersión, una gráfica de medias y una gráfica de interacciones.

Cada una de las pruebas diseñadas se repitió tres veces, y en las Tablas y Figuras se expresa el valor medio, con su previa limpieza de datos en los casos necesarios.

### 2.4. Instalaciones empleadas en el proceso de investigación

Con el fin de lograr los objetivos propuestos, la parte experimental estuvo dirigida a simular a escala de laboratorio el proceso de neutralización de licores ácidos, con el agente neutralizante antes mencionado (polvo residual de mármol), la instalación fue montada en el laboratorio de hidrometalurgia del Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa.

Figura 2.1. Instalación para la práctica experimental.

### 2.5. Método termodinámico del proceso de neutralización

El análisis termodinámico del proceso de neutralización de licores ácidos permite evaluar la espontaneidad de las posibles reacciones químicas, la magnitud en que estas puedan desarrollarse y las condiciones de temperaturas más propicias.

La principal transformación físico-químico que se reporta (Carlson 1961; Maslenivski 1969; Kay 1978) durante la neutralización del licor ácido con el polvo residual de mármol se muestra en la siguiente reacción:

$$H_2SO_{4\,(ac)} + CaCO_{3(s)} + H_2O_{(l)} \leftrightarrows CaSO_4 * 2H_2O_{(ac)} + CO_{2\,(g)}$$

La probabilidad y magnitud de ocurrencia de las transformaciones físico químicas se evaluó a través de la ecuación de Gibbs – Helmholtz. (Kakovski 1979; Norstrom 1986)

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \qquad (2.6)$$

También se utilizaron las ecuaciones de determinación de variación de entalpia y la de variación de entropía de reacción:

$$\Delta H = \Delta H^{o}_{298} + \int_{298}^{T} Cp dT \tag{2.7}$$

$$\Delta S = \Delta S^{O} + \int_{298}^{T} \frac{Cp}{T} dT \tag{2.8}$$

Y como resultado de la sustitución de la ecuación (2.7) y (2.8) en (2.6) se obtiene la siguiente expresión:

$$\Delta G = \Delta H^{0}_{298} + \int_{298}^{T} \Delta Cp dT - T\left[\Delta S^{0} + \int_{298}^{T} \frac{\Delta Cp}{T} dT\right] \tag{2.9}$$

donde:

$\Delta G$: variación de energía libre, kJ/mol;

$\Delta H^{o}$: variación de entalpía en condiciones estándar, kJ/mol);

$\Delta S^{o}$: variación de entropía en condiciones estándar, J/mol·K;

$C_p$: variación de la capacidad calorífica, J/mol·K;

T: temperatura, K;

La constante de equilibrio que caracteriza esta reacción es:

$$Ke = \frac{a(CaSO_4 \cdot 2H_2O) \cdot a(CO_2)}{a(H_2SO_4) \cdot a(CaCO_3) \cdot a(H_2O)} \tag{2.10}$$

En función de las concentraciones sería:

$$Kc = \frac{a(CaSO_4 \cdot 2H_2O) \cdot a(CO_2)}{a(H_2SO_4) \cdot a(CaCO_3) \cdot a(H_2O)} \cdot \frac{\gamma(CaSO_4 \cdot 2H_2O) \cdot \gamma(CO_2)}{\gamma(H_2SO_4) \cdot \gamma(CaCO_3) \cdot \gamma(H_2O)} \tag{2.11}$$

Si los coeficientes de actividad ($\gamma$) se consideran constantes se obtiene:

$$Kc = \frac{c(CaSO_4 \cdot 2H_2O) \cdot c(CO_2)}{c(H_2SO_4) \cdot c(CaCO_3) \cdot c(H_2O)} \tag{2.12}$$

Si se consideran constante la $c(CaCO_3)$, $c(CO_2)$ y $c(H_2O)$ y si se realizan las transformaciones pertinentes, la constante de equilibrio en función de las concentraciones quedaría:

$$Kc = \frac{c(CaSO_4 \cdot 2H_2O)}{c(H_2SO_4)} \quad (2.13)$$

La variación de energía libre se determina por la siguiente expresión:

$$\Delta G = -2{,}3 \cdot R \cdot T \cdot \log Kc \quad (2.14)$$

Luego se despeja en (2.14) para obtener:

$$\log Kc = -\frac{\Delta G}{2{,}3 \cdot R \cdot T}$$

(2.14.1)

Logarigmizando (2.14.1) se llegar a la expresión siguiente:

$$Kc = 10^{-\frac{\Delta G}{2{,}3 \cdot R \cdot T}} \quad (2.15)$$

Como el ácido sulfúrico es un electrolito fuerte y soluble, con un comportamiento diprótico, los sulfatos metálicos son electrolitos fuertes y solubles. Combinando las ecuaciones que caracterizan los equilibrios de disociación con la expresión del cálculo de pH y sustituyendo en (2.13), es posible llegar la siguiente expresión:

$$10^{-\frac{\Delta G}{2{,}3 \cdot R \cdot T}} = \frac{c(CaSO_4 \cdot 2H_2O)}{10^{-pH}} \quad (2.16)$$

Despejando la expresión (2.17), se permite calcular el pH en equilibrio, a partir de la dependencia de la concentración del yeso y la temperatura:

$$10^{pH} = \frac{10^{-\frac{\Delta G}{2{,}3 \cdot R \cdot T}}}{c(CaSO_4 \cdot 2H_2O)} \quad (2.17)$$

Teniendo en cuenta las anteriores expresiones matemáticas puede estimarse la influencia de los principales factores termodinámicos, y evaluando se pueden obtener curvas de pH e isotermas de equilibrio.

### 2.6. Cinética del proceso de Neutralización

La cinética de todo proceso metalúrgico nos brinda la posibilidad de conocer cuan veloz es dicho proceso a través de su ocurrencia, así como la incidencia de múltiples factores durante el mismo.

El proceso de neutralización de licores ácidos es un proceso heterogéneo, el cual transcurre en varias etapas fundamentales:

1. Difusión del ácido libre desde el volumen de la solución hasta la superficie del sólido.

2. Reacción química.

Las etapas difusivas 1 y 2 pueden ocurrir, en dependencia de las características del agente neutralizante y la formación o no durante la operación de una nueva fase sólida. (Zelitman, 1975; Perry´s 1999; Levenspiel, 1986)

La cantidad de ácido libre neutralizado en la unidad de tiempo depende de varios factores presentes en el proceso como son:

-Temperatura.

-Masa de sólido

El proceso puede estar limitado por la difusión, por la reacción química o por ambas a la vez, en el primer caso el proceso tendría lugar un régimen difusivo, caracterizado por un pequeño valor de energía de activación; la velocidad del proceso podría incrementarse con el aumento de la temperatura y la adición de agente neutralizante.

En el segundo caso la reacción tendría lugar en la zona cinética donde la energía de activación alcanza mayor valor y se ve afectada fundamentalmente por la variación de la temperatura.

Puede ocurrir un tercer estadio, siendo éste una situación intermedia entre los casos anteriores, también algunos autores le llaman etapa transitoria. (Zelitman, 1975)

### 2.6.1. Método cinético de investigación

El método de estudio cinético del proceso de neutralización a escala de laboratorio, tiene como fin la determinación de la velocidad de las transformaciones físico químicas, así como la influencia de los parámetros de estudio en el mismo, expresado a través de una ecuación que describe el modelo cinético.

Teniendo en cuenta que es un proceso heterogéneo y complejo, se partió de la expresión cinética general siguiente. (Smith, 1966; Maslenivski, 1969; Zelitman, 1975; Rodríguez, 1988)

$$-\frac{dc(Me)}{d\tau} = k \cdot V \cdot C_1^a C_2^b ... C_n^f \cdot \mathrm{Re}^x \cdot S^y \cdot sól^z \cdot e^{\frac{-E}{RT}} \quad (2.17)$$

donde:

c(Me).- contenido del metal en sólido (%).

k.- Constante de velocidad.

$C_{1, 2, n}$. - Concentración de los reactivos 1, 2 - n (g/L).

E. - Energía de activación (kJ/mol).

R. - Constante universal de los gases (kJ/mol·K).

T. - Temperatura (K).

V. -Volumen utilizado (L)

S. - Superficie ($mm^2$).

sól.- Contenido de sólido (%).

Re.- Número de Reynolds.

a, b, f, x ,y, z.- Coeficientes empíricos.

Donde a partir de los resultados experimentales, según el diseño empleado, se realiza el análisis individual de cada factor como se muestra a continuación:

Para la influencia de la masa de sólido

$$\frac{d(pH)}{d\tau} = k \cdot V \cdot m(sól^z) \quad (2.18)$$

Para la influencia de la temperatura

$$\frac{d(pH)}{d\tau} = k \cdot V \cdot e^{\frac{-E}{RT}} \quad (2.19)$$

Los coeficientes (E, z) se determinan analíticamente por la siguiente relación:

Para determinar el coeficiente ´´z´´ se parte de la expresión siguiente:

$$\left(\frac{d(pH)}{d\tau}\right)_1 = k \cdot V \cdot m(sol^z)_1; \left(\frac{d(pH)}{d\tau}\right)_2 = k \cdot V \cdot m(sól^z)_2$$

Por tanto

$$\frac{\left(\frac{d(pH)}{d\tau}\right)_1}{\left(\frac{d(pH)}{d\tau}\right)_2} = \frac{k \cdot V \cdot m(sól^z)_1}{k \cdot V \cdot m(sól^z)_2} \tag{2.20}$$

Se simplifica la expresión para obtener que:

$$\left(\frac{d\tau_2}{d\tau_1}\right) = \frac{m(sól^z)_1}{m(sól^z)_2} \tag{2.21}$$

Se aplica logaritmo neperiano a la expresión y se tiene que

$$\ln\frac{\tau_2}{\tau_1} = \ln\left(\frac{m(sól)_1}{m(sól)_2}\right)^z \tag{2.22}$$

Por tanto

$$\frac{\ln\left(\frac{\tau_2}{\tau_1}\right)}{\ln\left(\frac{m(sól)_1}{m(sól)_2}\right)} = z \tag{2.23}$$

Para determinar el coeficiente ´´E´´ se parte de la expresión siguiente:

$$\left(\frac{d(pH)}{d\tau}\right)_1 = k \cdot V \cdot e^{\frac{-E}{RT}_1}; \left(\frac{d(pH)}{d\tau}\right)_2 = k \cdot V \cdot e^{\frac{-E}{RT}_2}$$

Por tanto

$$\frac{\left(\frac{d(pH)}{d\tau}\right)_1}{\left(\frac{d(pH)}{d\tau}\right)_2} = \frac{k \cdot V \cdot e^{\frac{-E}{RT}_1}}{k \cdot V \cdot e^{\frac{-E}{RT}_2}} \tag{2.24}$$

Se simplifica la expresión y obtenemos que

$$\left(\frac{d\tau_2}{d\tau_1}\right) = e^{\frac{-E}{RT_1}+\frac{E}{RT_2}} \tag{2.25}$$

Aplicamos logaritmo neperiano a la expresión y se tiene que

$$\ln\frac{\tau_2}{\tau_1} = \frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \tag{2.26}$$

Por tanto

$$\frac{\ln\left(\frac{\tau_2}{\tau_1}\right)\cdot R}{\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)} = E \qquad (2.27)$$

Una vez determinados los coeficientes y energía de activación se procede a la determinación de la ecuación cinética del proceso de neutralización con el polvo residual de la industria del mármol con el fin de obtener un mayor grado de reactividad con las características siguientes:

$$-\frac{dpH}{d\tau} = k.V.m(sól^{z}).e^{\frac{-E}{RT}} \qquad (2.28)$$

Sustituyendo los datos se obtiene:

$$-\frac{dpH}{d\tau} = (0{,}0182).m(sól^{0{,}97}).e^{\frac{38{,}78}{RT}} \qquad (2.29)$$

Integrando la ecuación se obtiene:

$$\int_{pH_0}^{pH_\tau} dpH = -0{,}0182.m(sól^{0{,}97}).e^{\frac{38{,}78}{RT}}.\int_{\tau_0}^{\tau} d\tau \qquad (2.30)$$

Resolviendo la anterior ecuación:

$$\log\left(pH_{\tau 2} - pH_{\tau 1}\right) = -0{,}0182.m(sól^{0{,}97}).e^{\frac{38{,}78}{RT}}.\left(\tau_2 - \tau_1\right) \qquad (2.31)$$

Considerando que $\tau_1 = 0$ y $pH_1 = 1{,}9$; se obtiene:

$$\log\left(pH_{\tau 2} - pH_{\tau 1}\right) = -0{,}0182.m(sól^{0{,}97}).e^{\frac{38{,}78}{RT}}.\tau_2 \qquad (2.32)$$

Como resultado la expresión final para la determinación del pH en función del tiempo:

$$pH_{\tau 2} - pH_{\tau 1} = e^{-0{,}0182\,.\,m(sól^{0{,}97}).e^{\frac{38{,}78}{RT}}.\tau_2} \qquad (2.33)$$

Se deduce que:

$$\left(pH_{\tau 1}\right) = pH_{max}\left(1 - e^{-0{,}0182m(sól^{0{,}97}).e^{\frac{38{,}78}{RT}}.\left(\tau_1-\tau_0\right)}\right) - pH_{\tau 0}\cdot e^{-0{,}0182m(sól^{0{,}97}).e^{\frac{38{,}78}{RT}}.\left(\tau_1-\tau_0\right)}$$

El modelo anterior describe el comportamiento cinético del proceso de neutralización de licores ácidos con el polvo residual de la industria del mármol.

## 2.7. Conclusiones parciales

- Se demostró que los métodos y materiales empleados para la realización de los análisis son efectivos, lo que fundamenta la fiabilidad de esta investigación.
- Se determinaron los métodos cinético y termodinámico para la posterior evaluación de los resultados.

## 3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se muestran los principales resultados de la investigación, así como el análisis realizado a cada una de las variables de estudio.

### 3.1. Análisis termodinámico

La principal transformación física - química que puede ocurrir durante la neutralización de licor ácido con polvo residual de mármol, atendiendo a la forma en que se encuentran los minerales en ella es:

$$H_2SO_{4\,(ac)} + CaCO_{3(s)} \leftrightarrows CaSO_{4\,(s)} + H_2O_{\,(l)} + CO_{2\,(g)} \qquad \text{(R-1)}$$

La figura 3.1, muestra la posibilidad termodinámica de ocurrencia en la reacción, como se puede observar existe una disminución notable de la energía libre con el incremento gradual de la temperatura lo que permite una transformación espontánea de la reacción.

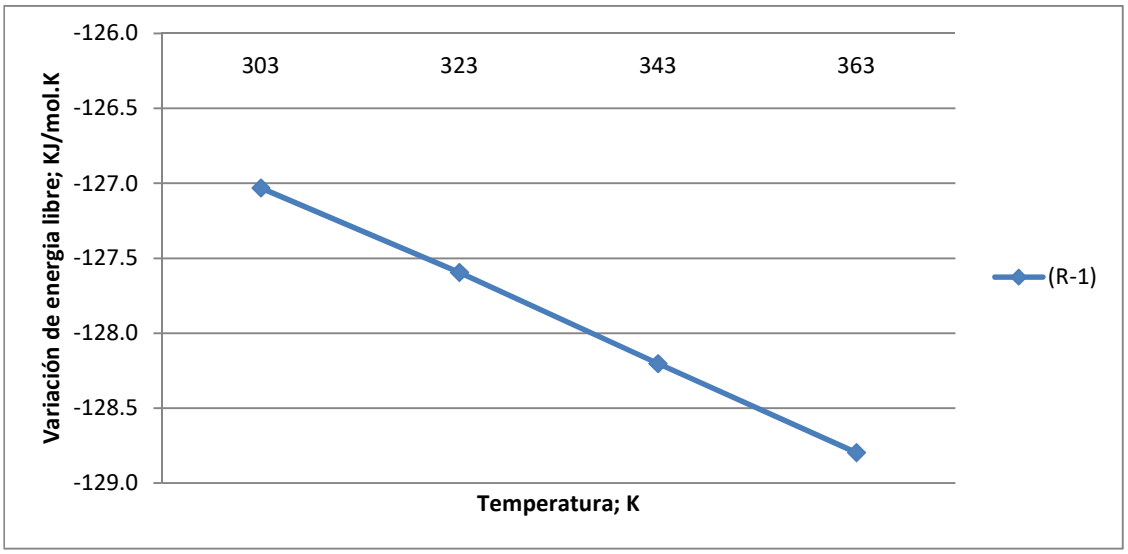


Figura 3.1. Posibilidad termodinámica de la reacción.

El comportamiento del polvo residual de la industria del mármol con el ácido libre del licor es altamente probable ya que con un aumento gradual de la temperatura disminuye bruscamente la constante de equilibrio, como se muestra en la figura 3.2.

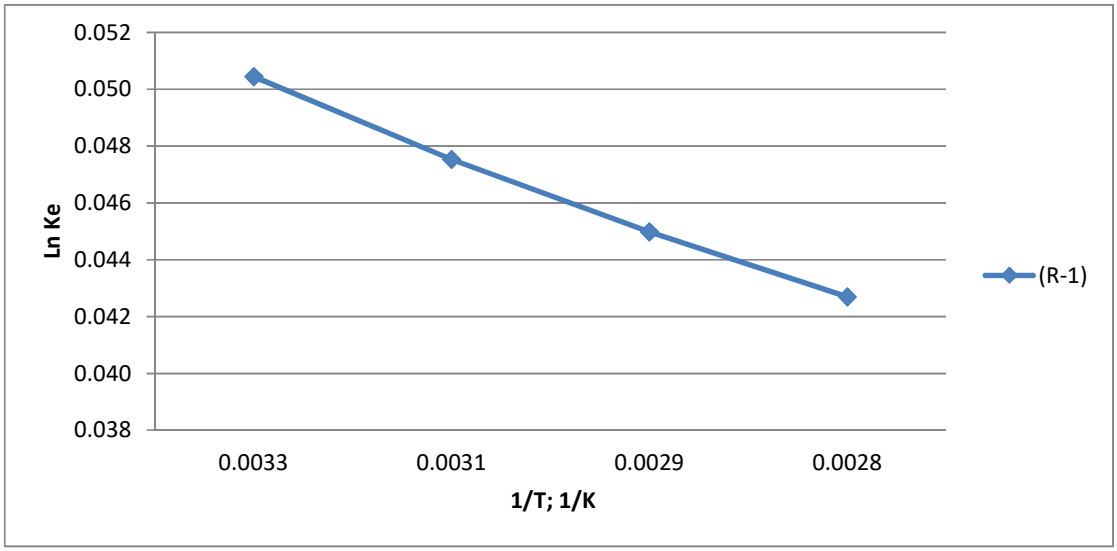


Figura 3.2. Constante de equilibrio de la reacción en función de la temperatura.

### 3.2. Análisis estadístico de los resultados experimentales

Para los experimentos realizados se obtuvieron los resultados estadísticos siguientes:

Partiendo de los resultados obtenidos en la experimentación, (ver anexos tabla 1.)

**Análisis de Varianza:**

Las tablas 3.1; 3.2; 3.3; 3.4; y 3.5 que se muestran a continuación particionan la variabilidad del pH en el tiempo en piezas separadas para cada uno de los efectos. Entonces prueba la significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental. En este caso, presenta un valor-P menor que 0,05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95,0 %.

Tabla 3.1. Análisis de Varianza para los pH de las muestras a los 2 minutos.

| Fuente | Suma de Cuadrados | Gl | Cuadrado Medio | Razón-F | Valor-P |
|---|---|---|---|---|---|
| A:Temperatura | 0,0018 | 1 | 0,0018 | 0,04 | 0,8561 |
| B:Masa de sólido | 1,296 | 1 | 1,296 | 26,92 | 0,0066 |
| AB | 0,004 | 1 | 0,004 | 0,08 | 0,7875 |
| Error total | 0,1926 | 4 | 0,04815 | | |
| Total (corr.) | 1,4944 | 7 | | | |

R-cuadrada = 87,1119 %

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 77,4458 %

Error estándar del est. = 0,219431

Error absoluto medio = 0,1475

Estadístico Durbin-Watson = 1,06386 (P=0,0428)

Autocorrelación residual de Lag 1 = 0,340732

El estadístico R-Cuadrada indica que el modelo, así ajustado, explica 87,1119 % de la variabilidad en pH 2 min. El estadístico R-cuadrada ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 77,4458 %. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 0,219431. El error medio absoluto (MAE) de 0,1475 es el valor promedio de los residuos. El estadístico de Durbin-Watson (DW) prueba los residuos para determinar si haya alguna correlación significativa basada en el orden en que se presentan los datos en el archivo. Debido a que el valor-P es menor que 5,0 %, hay una indicación de posible correlación serial al nivel de significancia del 5,0 %. Grafique los residuos versus el orden de fila para ver si hay algún patrón que pueda detectarse.

Tabla 3.2. Análisis de Varianza para los pH de las muestras a los 4 minutos.

| Fuente | Suma de Cuadrados | Gl | Cuadrado Medio | Razón-F | Valor-P |
|---|---|---|---|---|---|
| A:Temperatura | 0,0078125 | 1 | 0,0078125 | 0,21 | 0,6709 |
| B:Masa de sólido | 1,17992 | 1 | 1,17992 | 31,64 | 0,0049 |
| AB | 0,0000625 | 1 | 0,0000625 | 0 | 0,9693 |
| Error total | 0,14919 | 4 | 0,0372975 | | |
| Total (corr.) | 1,33699 | 7 | | | |

R-cuadrada = 88,8413 %

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 80,4723 %

Error estándar del est. = 0,193126

Error absoluto medio = 0,13125

Estadístico Durbin-Watson = 1,08082 (P=0,0468)

Autocorrelación residual de Lag 1 = 0,330987

El estadístico R-Cuadrada indica que el modelo, así ajustado, explica 88,8413 % de la variabilidad en pH 4 min. El estadístico R-cuadrada ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 80,4723 %. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 0,193126. El error medio absoluto (MAE) de

0,13125 es el valor promedio de los residuos. El estadístico de Durbin-Watson (DW) prueba los residuos para determinar si haya alguna correlación significativa basada en el orden en que se presentan los datos en el archivo. Debido a que el valor-P es menor que 5,0 %, hay una indicación de posible correlación serial al nivel de significancia del 5,0 %. Grafique los residuos versus el orden de fila para ver si hay algún patrón que pueda detectarse.

Tabla 3.3. Análisis de Varianza para los pH de las muestras a los 6 minutos.

| Fuente | Suma de Cuadrados | Gl | Cuadrado Medio | Razón-F | Valor-P |
|---|---|---|---|---|---|
| A:Temperatura | 0,00845 | 1 | 0,00845 | 0,22 | 0,6659 |
| B:Masa de sólido | 1,16964 | 1 | 1,16964 | 29,97 | 0,0054 |
| AB | 0,00036 | 1 | 0,00036 | 0,01 | 0,9281 |
| Error total | 0,1561 | 4 | 0,039025 | | |
| Total (corr.) | 1,33455 | 7 | | | |

R-cuadrada = 88,3032 %

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 79,5306 %

Error estándar del est. = 0,197547

Error absoluto medio = 0,135

Estadístico Durbin-Watson = 1,04302 (P=0.0383)

Autocorrelación residual de Lag 1 = 0,353555

El estadístico R-Cuadrada indica que el modelo, así ajustado, explica 88,3032 % de la variabilidad en pH 6 min. El estadístico R-cuadrada ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 79,5306 %. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 0,197547. El error medio absoluto (MAE) de 0.135 es el valor promedio de los residuos. El estadístico de Durbin-Watson (DW) prueba los residuos para determinar si haya alguna correlación significativa basada en el orden en que se presentan los datos en el archivo. Debido a que el valor-P es menor que 5,0 %, hay una indicación de posible correlación serial al nivel de significancia del 5,0 %. Grafique los residuos versus el orden de fila para ver si hay algún patrón que pueda detectarse.

Tabla 3.4. Análisis de Varianza para los pH de las muestras a los 8 minutos.

| Fuente | Suma de Cuadrados | Gl | Cuadrado Medio | Razón-F | Valor-P |
|---|---|---|---|---|---|
| A:Temperatura | 0,0098 | 1 | 0,0098 | 0,28 | 0,6236 |
| B:Masa de sólido | 1,14921 | 1 | 1,14921 | 33,05 | 0,0045 |
| AB | 0,00009 | 1 | 0,00009 | 0 | 0,9619 |
| Error total | 0,1391 | 4 | 0,034775 | | |
| Total (corr.) | 1,2982 | 7 | | | |

R-cuadrada = 89,2852 %

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 81,249 %

Error estándar del est. = 0,186481

Error absoluto medio = 0,125

Estadístico Durbin-Watson = 1,02527 (P=0,0348)

Autocorrelación residual de Lag 1 = 0,366355

El estadístico R-Cuadrada indica que el modelo, así ajustado, explica 89,2852 % de la variabilidad en pH 8 min. El estadístico R-cuadrada ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 81,249 %. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 0.186481. El error medio absoluto (MAE) de 0,125 es el valor promedio de los residuos. El estadístico de Durbin-Watson (DW) prueba los residuos para determinar si haya alguna correlación significativa basada en el orden en que se presentan los datos en el archivo. Debido a que el valor-P es menor que 5,0 %, hay una indicación de posible correlación serial al nivel de significancia del 5,0 %. Grafique los residuos versus el orden de fila para ver si hay algún patrón que pueda detectarse.

Tabla 3.5. Análisis de Varianza para los pH de las muestras a los 10 minutos.

| Fuente | Suma de Cuadrados | Gl | Cuadrado Medio | Razón-F | Valor-P |
|---|---|---|---|---|---|
| A:Temperatura | 0,0091125 | 1 | 0,0091125 | 0,24 | 0,6521 |
| B:Masa de sólido | 1,14582 | 1 | 1,14582 | 29,75 | 0,0055 |
| AB | 0,0000025 | 1 | 0,0000025 | 0 | 0,994 |
| Error total | 0,15405 | 4 | 0,0385125 | | |
| Total (corr.) | 1,30899 | 7 | | | |

R-cuadrada = 88,2314 %

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 79,4049 %

Error estándar del est. = 0,196246

Error absoluto medio = 0,13375

Estadístico Durbin-Watson = 0,999416 (P=0,0301)

Autocorrelación residual de Lag 1 = 0,380948

El estadístico R-Cuadrada indica que el modelo, así ajustado, explica 88,2314 % de la variabilidad en pH 10 min. El estadístico R-cuadrada ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 79,4049 %. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 0,196246. El error medio absoluto (MAE) de 0,13375 es el valor promedio de los residuos. El estadístico de Durbin-Watson (DW) prueba los residuos para determinar si haya alguna correlación significativa basada en el orden en que se presentan los datos en el archivo. Debido a que el valor-P es menor que 5,0 %, hay una indicación de posible correlación serial al nivel de significancia del 5,0 %. Grafique los residuos versus el orden de fila para ver si hay algún patrón que pueda detectarse.

**Coeficiente de regresión:**

Las tablas 3.6; 3.7; 3.8; 3.9; y 3.10 que se muestran a continuación despliegan la ecuación de regresión que se ha ajustado a los datos. En donde los valores de las variables están especificados en sus unidades originales.

Tabla 3.6. Coeficiente de regresión de los valores de pH para 2 minutos.

| Coeficiente | Estimado |
|---|---|
| constante | 2,01 |
| A:Temperatura | 0,0035 |
| B:Masa de sólido | 0,48 |
| AB | -0,002 |

La ecuación del modelo ajustado es:

pH 2min = 2,01 + 0,0035·T + 0,48·Masa de sól. – 0,002·T·Masa de sól.

Tabla 3.7. Coeficiente de regresión de los valores de pH para 4 minutos.

| Coeficiente | Estimado |
|---|---|
| constante | 2,5125 |
| A:Temperatura | -0,00375 |
| B:Masa de sólido | 0,3285 |
| AB | 0,00025 |

La ecuación del modelo ajustado es:

pH 4min = 2,5125 – 0,00375·T + 0,3285·Masa de sól. + 0,00025·T·Masa de sól.

Tabla 3.8. Coeficiente de regresión de los valores de pH para 6 minutos.

| Coeficiente | Estimado |
|---|---|
| constante | 2,5775 |
| A:Temperatura | -0,00475 |
| B:Masa de sólido | 0,306 |
| AB | 0,0006 |

La ecuación del modelo ajustado es:

pH 6min = 2,5775 – 0,00475·T+ 0,306·Masa de sól. + 0,0006·T·Masa de sól.

Tabla 3.9. Coeficiente de regresión de los valores de pH para 8 minutos.

| Coeficiente | Estimado |
|---|---|
| constante | 2,5575 |
| A:Temperatura | -0,00425 |
| B:Masa de sólido | 0,321 |
| AB | 0,0003 |

La ecuación del modelo ajustado es:

pH 8min = 2,5575 – 0,00425·T+ 0,321·Masa de sól. + 0,0003·T·Masa de sól.

Tabla 3.10. Coeficiente de regresión de los valores de pH para 10 minutos.

| Coeficiente | Estimado |
|---|---|
| constante | 2,53 |
| A:Temperatura | -0,0035 |
| B:Masa de sólido | 0,3355 |
| AB | 0,00005 |

La ecuación del modelo ajustado es:

pH 10min = 2,53 – 0,0035·T + 0,3355·Masa de sól. + 0,00005·T·Masa de sól.

**Optimización de Respuestas:**

Las tablas 3.11; 3.12; 3.13; 3.14 y 3.15 que se muestran a continuación se puede observar la combinación de los niveles de los factores, la cual maximiza los pH en el tiempo sobre la región indicada. Puede establecer el valor de uno o más factores a una constante, estableciendo los límites alto y bajo en ese valor.

Tabla 3.11. Optimización de respuesta de los valores pH para 2 minutos.

| Factor | Bajo | Alto | Óptimo |
|---|---|---|---|
| Temperatura | 50 | 70 | 50 |
| Masa de sólido | 1 | 4 | 4 |

Meta: maximizar pH 2 min

Valor óptimo = 3,705

Tabla 3.12. Optimización de respuesta de los valores pH para 4 minutos.

| Factor | Bajo | Alto | Óptimo |
|---|---|---|---|
| Temperatura | 50 | 70 | 50 |
| Masa de sólido | 1 | 4 | 4 |

Meta: maximizar pH 4 min

Valor óptimo = 3,689

Tabla 3.13. Optimización de respuesta de los valores pH para 6 minutos.

| Factor | Bajo | Alto | Óptimo |
|---|---|---|---|
| Temperatura | 50 | 70 | 50 |
| Masa de sólido | 1 | 4 | 4 |

Meta: maximizar pH 6 min

Valor óptimo = 3,684

Tabla 3.14. Optimización de respuesta de los valores pH para 8 minutos.

| Factor | Bajo | Alto | Óptimo |
|---|---|---|---|
| Temperatura | 50 | 70 | 50 |
| Masa de sólido | 1 | 4 | 4 |

Meta: maximizar pH 8 min

Valor óptimo = 3,689

Tabla 3.15. Optimización de respuesta de los valores pH para 8 minutos.

| Factor | Bajo | Alto | Óptimo |
|---|---|---|---|
| Temperatura | 50 | 70 | 50 |
| Masa de sólido | 1 | 4 | 4 |

Meta: maximizar pH 10 min

Valor óptimo = 3,707

**Efectos principales:**

En las siguientes figuras 3.3; 3.4; 3.5; 3.6 y 3.7 se muestran las gráficas de efectos principales, donde se puede observar el comportamiento de los diferentes parámetros para cada muestra tomada de la experimentación, donde se puede apreciar la influencia de positiva o negativa de cada factor estudiado. En todos los casos se aprecia que el factor más influyente en el aumento del pH en el tiempo es la masa de sólido, mientras que el factor temperatura es insignificante, con una influencia negativa.

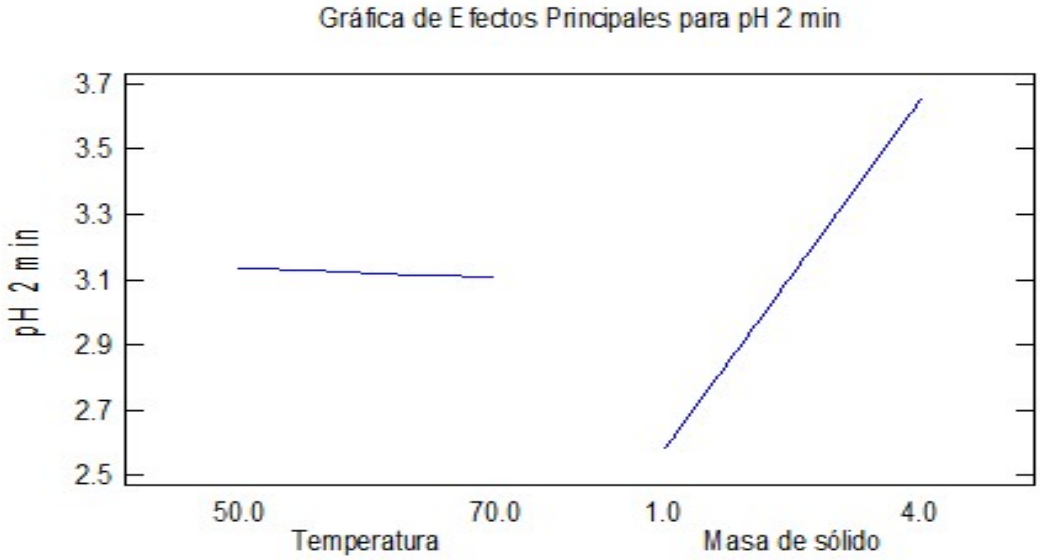


Figura 3.3. Gráfica de efectos principales para pH a los 2 minutos.

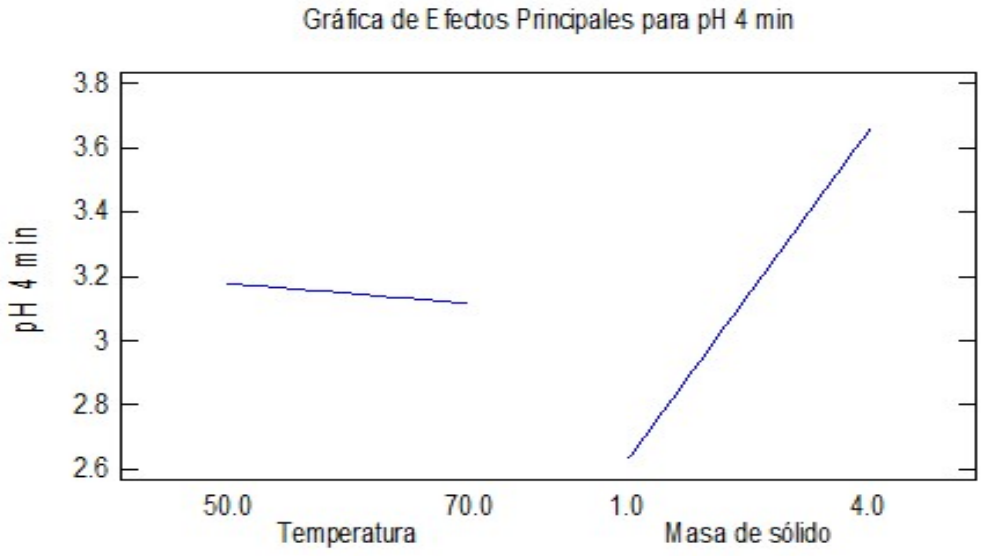


Figura 3.4. Gráfica de efectos principales para pH a los 4 minutos.

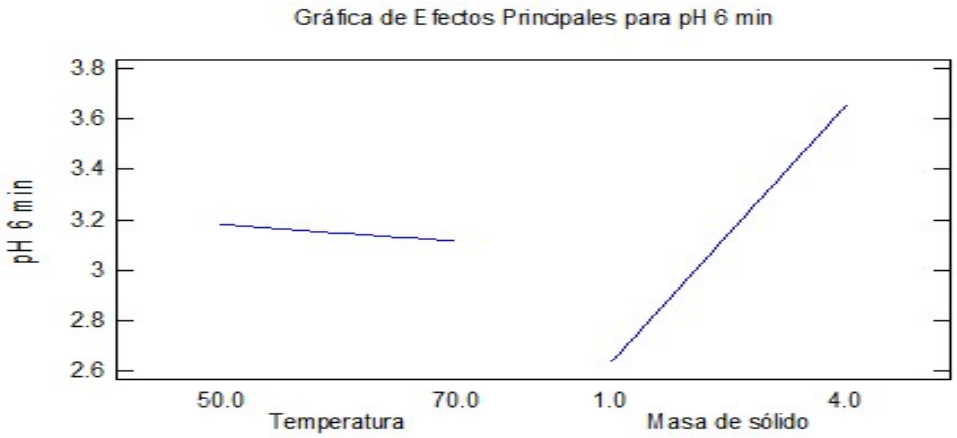


Figura 3.5. Gráfica de efectos principales para pH a los 6 minutos.

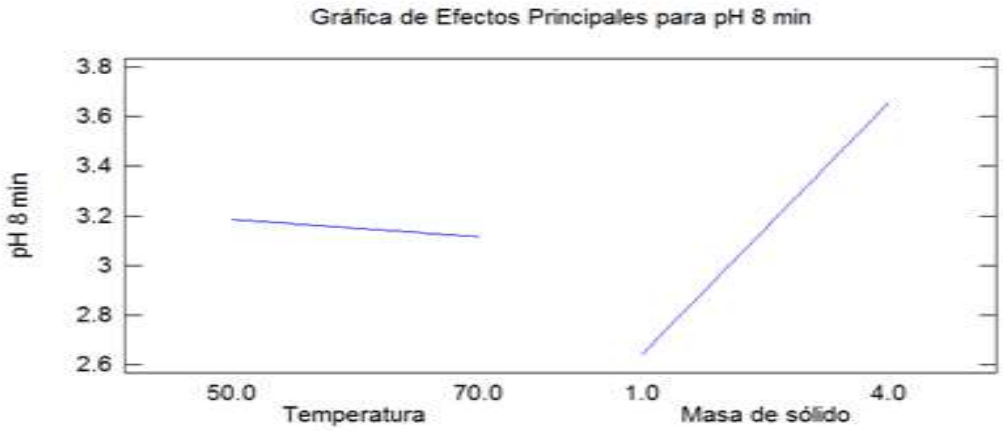


Figura 3.6. Gráfica de efectos principales para pH a los 8 minutos.

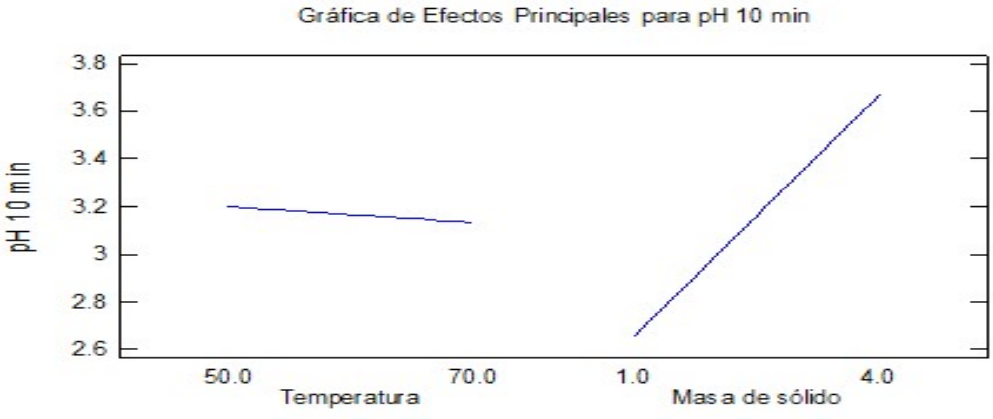


Figura 3.7. Gráfica de efectos principales para pH a los 10 minutos.

A partir de la información experimental obtenida se realizó un análisis estadístico, con el fin de lograr un modelo de regresión que se adecuara a los parámetros de estudio (Murray, 1966; Dobrojotov, 1988), pero que a la vez contribuyera a comprobar los resultados obtenidos posteriormente en el modelo cinético.

Los resultados de laboratorio obtenidos fueron sometidos en primer orden a un control de homogeneidad para el caso de la influencia de los principales parámetros en el proceso de neutralización.

### 3.3. Análisis cinético del proceso de neutralización

#### 3.3.1. Influencia de la temperatura sobre la variación de pH.

Los resultados del estudio termodinámico y estadístico experimental del proceso de neutralización del licor ácido con polvo residual señalan la poca influencia de la temperatura en la variación del pH.

En la figura 3.8 se observa la influencia de la temperatura sobre la variación de pH. En la misma se puede percibir, que las variaciones del pH a temperaturas de 70 ºC son inferiores despreciablemente a las que se alcanzan cuando la temperatura es de 50 ºC.

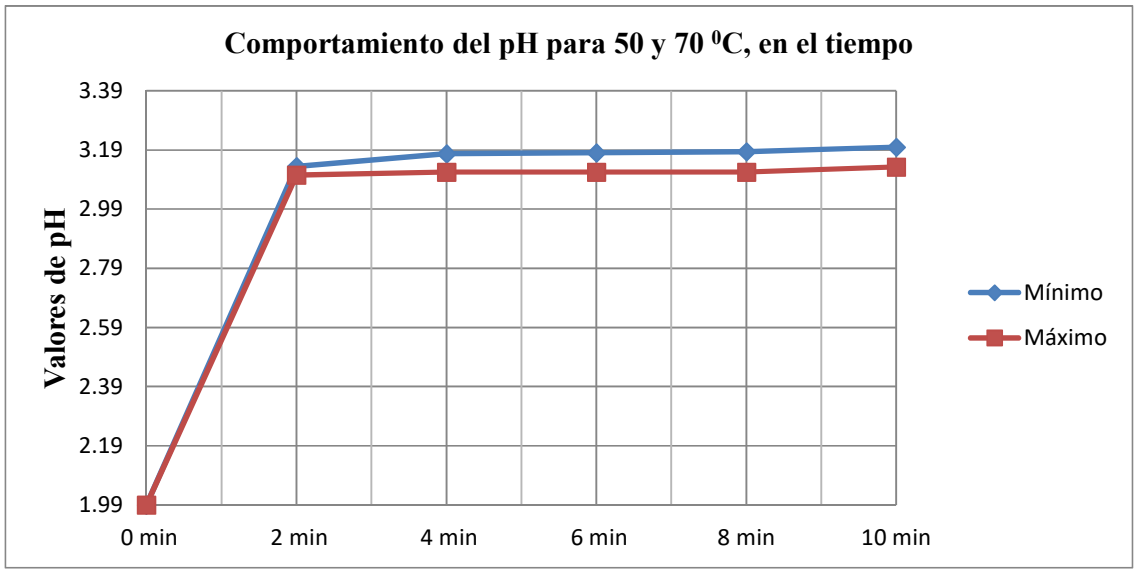


Figura 3.8. Variación de pH contra temperatura en el tiempo.

Como regularidad en las curvas de pH a diferentes temperaturas se aprecia un incremento brusco de la misma durante los primeros 2 minutos, y posteriormente

realiza una estabilización a partir de los 4 minutos. Este fenómeno resulta más pronunciado a medida que disminuye la temperatura.

La matriz experimental para el estudio cinético de la influencia de la temperatura se muestra en la tabla 3.16.

Tabla 3.16. Matriz de diseño experimental para el estudio cinético de la temperatura

| | valores de pH | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Temperatura | 0 min | 2 min | 4 min | 6 min | 8 min | 10 min |
| $^0$C | u | u | u | u | u | u |
| 50 | 1,99 | 3,135 | 3,1775 | 3,18 | 3,185 | 3,2 |
| 70 | 1,99 | 3,105 | 3,115 | 3,115 | 3,115 | 3,1325 |

La matriz experimental para el estudio cinético de la influencia de la masa de sólido se muestra en la siguiente tabla 3.17:

Tabla 3.17. Matriz de diseño experimental para el estudio cinético de la masa de sólido.

| | valores de pH | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Masa se sól. | 0 min | 2 min | 4 min | 6 min | 8 min | 10 min |
| g | u | u | u | u | u | u |
| 1 | 1,99 | 2,415 | 2,485 | 2,485 | 2,5 | 2,51 |
| 4 | 1,99 | 3,53 | 3,545 | 3,54 | 3,55 | 3,555 |

Tabla 3.18. Resultados de pH después de la neutralización a diferentes temperaturas en intervalos de tiempo.

| pH vs. t variando T | | | | |
|---|---|---|---|---|
| tiempo | **30** | **50** | **70** | **90** |
| 0 | 1,99 | 1,99 | 1,99 | 1,99 |
| 2 | 2,35 | 2,37 | 2,46 | 2,48 |
| 4 | 2,48 | 2,50 | 2,47 | 2,48 |
| 6 | 2,46 | 2,51 | 2,47 | 2,52 |
| 8 | 2,5 | 2,52 | 2,48 | 2,54 |
| 10 | 2,5 | 2,53 | 2,53 | 2,58 |

Los pH obtenidos del proceso de neutralización del licor ácido a diferentes temperaturas se muestran en la figura 3.9.

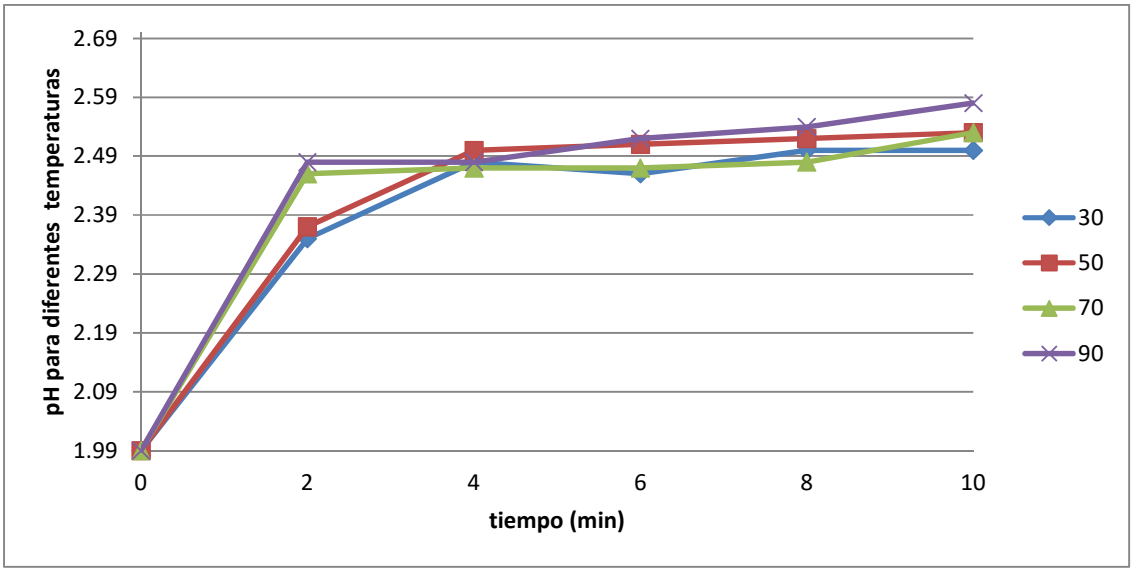


Figura 3.9. Comportamiento de los pH en el tiempo para diferentes temperaturas.

Las curvas reflejadas en la figura 3.9 corroboran lo expresado anteriormente respecto al comportamiento del pH en función de la temperatura y el tiempo. Donde se observan ligeras diferencias, por lo que se puede llegar a la conclusión que el factor temperatura no es tan imprescindible en el proceso de neutralización del licor ácido con polvo residual de mármol.

A partir de la información obtenida, y empleando la ecuación de Arrhenius se determina la energía aparente de activación del proceso, tomando como referencia el comportamiento de la recuperación de cobalto de dos de las temperaturas de estudio, que aparecen en la ecuación siguiente:

$$\frac{dpH}{d\tau} = k * e^{-\frac{E}{RT}}$$

donde:

$\frac{dpH}{d\tau}$ Variación del pH durante la neutralización.

k.- Constante de velocidad de la reacción química.

E.- Energía aparente de activación. ($J.mol^{-1}$)

R.- Constante universal de los gases. (8,31 $J.mol^{-1}.K^{-1}$)

T.- Temperatura de trabajo. (K)

Considerando la relación siguiente:

$$\frac{\left(\frac{dpH}{d\tau}\right)_1}{\left(\frac{dpH}{d\tau}\right)_2} = \frac{e^{-\frac{E}{RT_1}}}{e^{-\frac{E}{RT_2}}}$$

Y logaritmizando la ecuación se obtiene:

$$\Delta \log\left(\frac{dpH}{d\tau}\right) = -\frac{E}{2{,}303 \cdot R} \cdot \left(\frac{1}{T_2 - T_1}\right)$$

Despejando la anterior ecuación se logra determinar la energía aparente de activación

$$E = \frac{-2{,}303 \cdot R \cdot \Delta \log\left(\frac{dpH}{d\tau}\right)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}$$

Se sustituyen los valores en la ecuación anterior con valores de las pruebas realizadas:

$$E = \frac{\ln\left(\frac{\tau_2}{\tau_1}\right) \cdot R}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}$$

La energía aparente de activación resultante es de:

E = -38,78

Por lo que la expresión resultante sería:

$$\frac{dpH}{d\tau} = k \cdot e^{-\frac{38{,}78}{RT}}$$

El valor obtenido para la energía de activación demuestra que el proceso ocurre en un régimen difusivo. Esto indica que las temperaturas experimentadas son suficientes y su incremento no determina la velocidad del proceso.

### 3.3.2. Influencia de la masa de sólido sobre la variación del pH.

La influencia de la masa de sólido sobre el pH durante la neutralización del licor ácido se evaluó en las condiciones que se muestran en la matriz experimental de la siguiente tabla 3.19.

Tabla 3.19. Matriz experimental para determinar la influencia de la masa de sólido sobre el pH en la neutralización.

| Tiempo(min) | **1g** | **2g** | **3g** | **4g** |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 1,99 | 1,99 | 1,99 | 1,99 |
| 2 | 2,37 | 3,18 | 3,44 | 3,55 |
| 4 | 2,5 | 3,21 | 3,44 | 3,56 |
| 6 | 2,47 | 3,21 | 3,45 | 3,53 |
| 8 | 2,52 | 3,21 | 3,45 | 3,54 |
| 10 | 2,53 | 3,22 | 3,48 | 3,54 |

Con los valores de la tabla 3.19 se obtiene el siguiente gráfico:

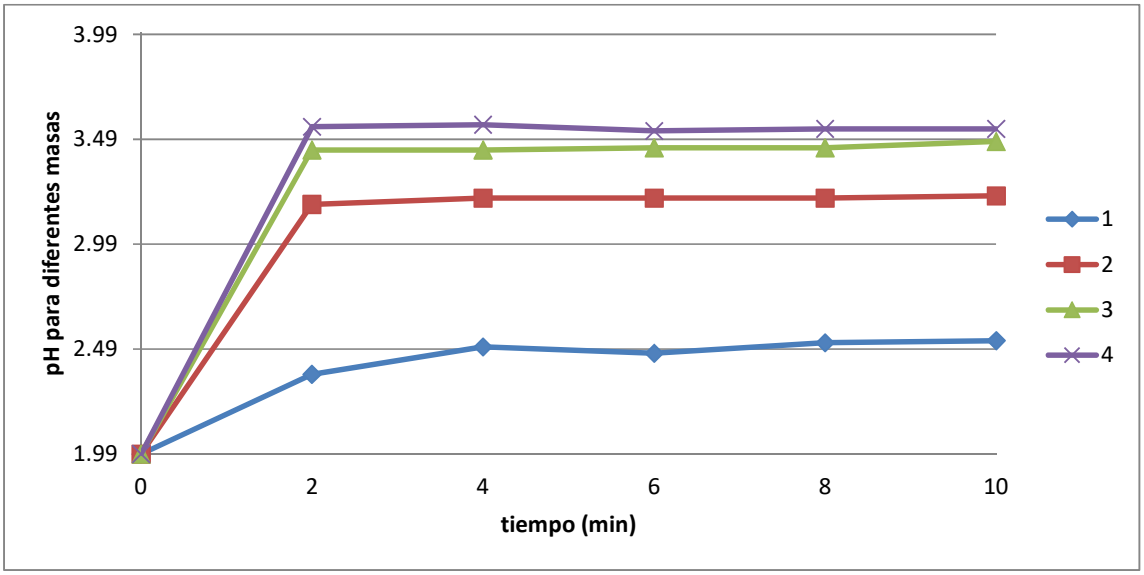


Figura 3.10. Comportamiento del pH en el tiempo para diferentes temperaturas.

En la figura 3.10 se muestra el comportamiento del pH, donde en los dos primeros minutos se aprecia un aumento considerado en todos los caso, de los 2 minutos en adelante se nota poca influencia en la variación, estas curvas se determinaron para 1; 2; 3 y 4 g de masa de sólido a una temperatura de 50 $^{o}$C.

Con los resultados anteriores y empleando la metodología expuesta en el capítulo 2, se determinó el coeficiente empírico en función del contenido de sólido, tomando

como referencia el comportamiento de dos de las curvas de extracción con respecto al tiempo, según la siguiente ecuación:

$$\frac{dc(Co)}{d\tau} = k * \%sól^{z}$$

En la siguiente ecuación despejada:

$$z = \frac{\ln\left(\frac{\tau_2}{\tau_1}\right)}{\ln\left(\frac{m(sól)_1}{m(sól)_2}\right)}$$

Se obtiene como resultado:

z = 0,97

Por lo que la expresión resultante sería:

$$\frac{dc(Co)}{d\tau} = k \cdot \%sól^{0,97}$$

### 3.3.3. Modelo cinético del proceso de neutralización

Procesada la información experimental se obtiene la ecuación cinética del proceso de neutralización, con el fin de obtener valores de pH con las características siguientes:

$$-\frac{dpH}{d\tau} = k \cdot V \cdot m(sól^{z}) \cdot e^{\frac{-E}{RT}} \qquad (3.1)$$

Cálculo de la constante de velocidad (k):

Despejando la ecuación (3.1) se obtiene:

$$k = \frac{\frac{d(pH)}{d\tau}}{V \cdot m(sol^{z}) \cdot e^{\frac{-E}{RT}}}$$

Sustituyendo los datos obtenidos anteriormente de (z y E) se obtiene:

k= 0,021

Sustituyendo los datos en la ecuación principal se obtiene:

$$-\frac{dpH}{d\tau} = (0{,}018) \cdot m(sól^{0,97}) \cdot e^{\frac{38,78}{RT}} \cdot (pH_{\max} - pH_{\tau})$$

Integrando la ecuación (3.1) se obtiene:

$$\int_{pH_0}^{pH_\tau} \frac{dpH}{(pH_{\max} - pH_\tau)} = -0{,}018 \cdot m(sól^{0{,}97}) \cdot e^{\frac{38{,}78}{RT}} \cdot \int_{\tau_0}^{\tau} d\tau \tag{3.2}$$

Integrando (3.2) se obtiene:

$$\ln \frac{(pH_{\max} - pH_{\tau 0})}{(pH_{\max} - pH_{\tau 1})} = -0{,}018 \cdot m(sól^{0{,}97}) \cdot e^{\frac{38{,}78}{RT}} \cdot (\tau_1 - \tau_0) \tag{3.3}$$

Logaritmizando la ecuación (3.3) se obtiene:

$$\frac{(pH_{\max} - pH_{\tau 1})}{(pH_{\max} - pH_{\tau 0})} = e^{-0{,}018 \cdot m(sól^{0{,}97}) \cdot e^{\frac{38{,}78}{RT}} \cdot (\tau_1 - \tau_0)} \tag{3.4}$$

Transponiendo la ecuación (3.4) se obtiene:

$$(pH_{\max} - pH_{\tau 1}) = e^{-0{,}018 \cdot m(sól^{0{,}97}) \cdot e^{\frac{38{,}78}{RT}} \cdot (\tau_1 - \tau_0)} \cdot (pH_{\max} - pH_{\tau 0}) \tag{3.5}$$

Despejando la ecuación (3.5) se obtiene:

$$(pH_{\tau 1}) = pH_{\max} - e^{-0{,}018 \cdot m(sól^{0{,}97}) \cdot e^{\frac{38{,}78}{RT}} \cdot (\tau_1 - \tau_0)} \cdot (pH_{\max} - pH_{\tau 0}) \tag{3.6}$$

Agrupando términos semejantes, se obtiene el siguiente modelo cinético:

$$(pH_{\tau 1}) = pH_{\max}(1 - e^{-0{,}018 \cdot m(sól^{0{,}97}) \cdot e^{\frac{38{,}78}{RT}} \cdot (\tau_1 - \tau_0)}) - pH_{\tau 0} \cdot e^{-0{,}018 \cdot m(sól^{0{,}97}) \cdot e^{\frac{38{,}78}{RT}} \cdot (\tau_1 - \tau_0)} \tag{3.7}$$

### 3.3.1. Validación del modelo cinético

La validación del modelo se realiza mediante la contraposición de los resultados experimentales y los resultados logrados con ayuda del modelo obtenido anteriormente, ver ecuación (3.7). Después de simulado aplicando el modelo se obtuvieron los resultados teóricos y prácticos, los cuales se muestran en la figura siguiente.

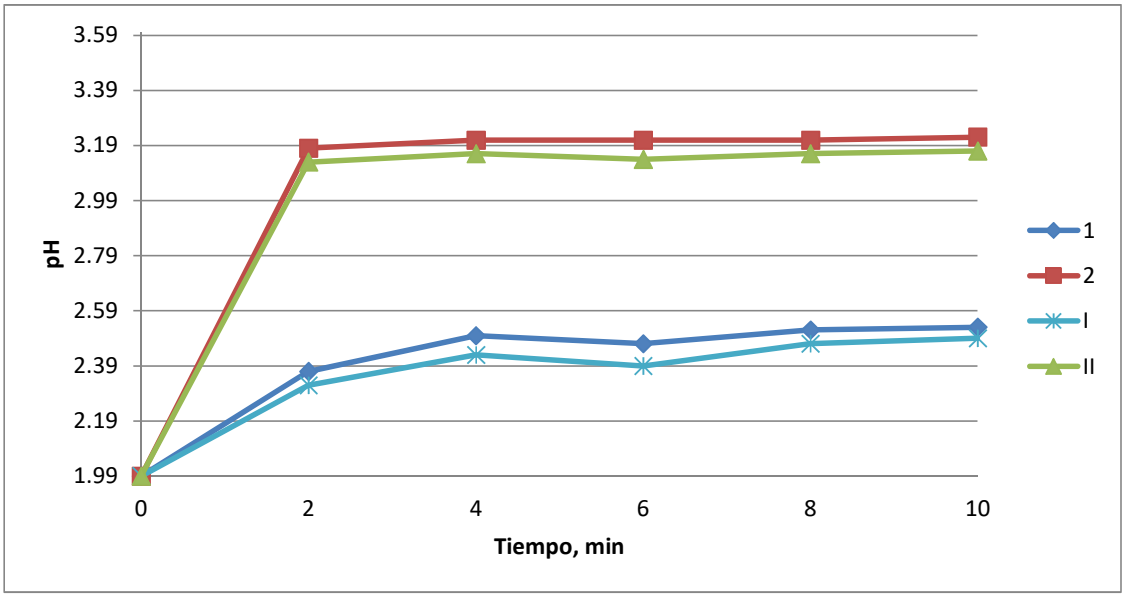


Figura 3.11. Valores obtenidos experimentalmente y por simulación bajo las siguientes condiciones: (1-teórico para 1,5 g y 60 $^0$C; 2-teórico para 2,5 g y 65 $^0$C y I; II son los resultados prácticos para las mismas condiciones de 1 y 2)

En la figura 3.11 se observa que los valores prácticos se asemejan a los valores obtenidos por el modelo cinético, los márgenes de error que se pueden apreciar son poco considerables, de manera que se puede validar dicho modelo.

### 3.4. Evaluación económica

Como patrón para el análisis económico de la presente investigación se toma como referencia el costo de producción de 1 ton de concentrado carbonatado en la Empresa Pedro Soto Alba Moa Níquel S.A. La tecnología actual de esta planta comprende la utilización del Carbonato de Calcio extraído de la bahía de Moa. Este se somete a varios procesos que comprenden desde la extracción en aguas submarinas de la bahía moense, el transporte hasta la Planta de Coral para su procesamiento y el transporte por tubería hasta la Planta de Neutralización de la Empresa Pedro Soto Alba Moa Níquel S.A.

Según (Martínez, 2007), el costo de adquisición de 1 t de Cieno Carbonatado es de 22,17 CUC. Según los ritmos de producción actuales, la planta de Neutralización consume 610 t/día de cieno carbonatado, lo que representa un consumo de 222 040 t/año de cieno carbonatado. Según estos indicadores, la empresa destinó alrededor de 4 936 150,00 CUC para la compra de cieno carbonatado.

Partiendo de los beneficios que pudiera aportar la aplicación del polvo residual de la industria del mármol como agente neutralizante en el proceso de neutralización del licor ácido en la empresa Comandante Pedro Sotto Alba, se toma como base la comparación del polvo residual y el cieno carbonatado atendiendo a sus características principales que influyen en el proceso, también se tiene en cuenta el cálculo de consumo de reactivo para ambos materiales.

Cálculo de consumo de cieno carbonatado para un tiempo de duración del proceso de 12 minutos, se parte de los siguientes datos:

Tabla 3.20. Datos del proceso de neutralización de la EPSA

| | | |
|---|---|---|
| Flujo del licor | 3031 | gal/min |
| Pulpa de cieno coralino alimentado: | 30 | t/h |
| Contenido de CaCO3 en el cieno coralino | 90 | % |
| Contenido de sólidos de la pulpa de cieno coralino | 45 | % |

Consumo de pulpa de cieno carbonatado para un litro de licor ácido:

137668,03 Litros ⟶ 6000000,00 gramos

1 Litro ⟶ x g/L

x = 43,58 g/L.

Cálculo de consumo de polvo residual para un litro de licor ácido en un tiempo de duración del proceso de 10 minutos:

0,85 Litros ⟶ 1,0 gramos

1 Litro ⟶ x gramos

x = 1,18 g/L.

Análisis del consumo anual de cieno carbonatado por la planta de neutralización.

Consumo de cieno carbonatado: 610 t/día,

Consumo anual de cieno: 610·364 = 222 040 t/anuales

Para un costo total de 4 936 150,00 CUC.

Consumo anual de polvo residual = 222 040/36,9 = 6 017 t/año

Precio de venta del producto Polvo de Mármol: 25,82 CUC/t. (Domínguez, 2013)

Para un costo total de 155 358,94 CUC.

Para un ahorro de: 4 936 150,00 - 155 358,94 = 4 780 791.06 CUC.

### 3.5. Evaluación ecológica

La extracción del coral en la bahía moense ha originado cambios en la flora y la fauna, observándose un creciente deterioro de la calidad de los fondos marinos de la bahía. Por lo que con la variante propuesta se elimina este nocivo procedimiento de suministro de la materia prima a la industria. Por otra parte, garantiza un sistema de explotación sostenible al prever la recuperación de los suelos explotados a través de la reforestación y reanimación de las áreas, lo que garantiza la supervivencia de especies animales y vegetales de la región.

Producto de la acumulación de rechazo de Cieno Carbonatado en áreas aledañas a la planta de coral (ver anexos figura 2), se han generado una serie de problemas medio ambientales. Por ejemplo material de rechazo contiene ciertos elementos que afectan el suelo donde es depositado (ver anexos figura 4), lo que provoca la extinción de la vegetación que crece en esta área. Esto trae como consecuencia que los animales que viven en esta zona tengan que emigrar a otro lugar y otros mueren. Debido a la gran cantidad de rechazo de Cieno Carbonatado existente en estos momentos se hace imprescindible la utilización de nuevos depósitos lo que provocaría un daño aun mayor a la flora y la fauna.

Se ha reportado un alto nivel de salinización de los suelos aledaños a las áreas de depósito de dicho material, también el minado de Cieno Carbonatado en la bahía de Moa trae como consecuencia un aumento de los niveles de emisión de gases a la atmósfera a partir de los gases de escape de los motores de la draga y el remolcador.

El dragado del Cieno Carbonatado provoca cambios en la morfología del fondo marino, esto trae aparejado un agotamiento del mineral útil extraíble del yacimiento debido a su explotación.

La utilización de un residual carbonatado solucionaría, la explotación del yacimiento de la bahía y también ayudaría con la acumulación de residual carbonatado del mármol que es un contaminante (ver anexos figura 3), sin dejar de mencionar que sería una solución para disminuir el costo de producción de la Empresa Comandante

Pedro Sotto Alba sin dudas, una importante contribución al desarrollo sostenible de la humanidad.

### 3.6. Conclusiones parciales

- El análisis químico de las muestras del polvo residual del mármol indica que el contenido de carbonato de calcio supera el 99 %.
- El porciento de sólido ejerce una influencia significativa en la neutralización del licor ácido, a diferencia del factor temperatura.
- El análisis estadístico de la eficiencia del proceso reveló medidas de variabilidad elevadas de la desviación estándar.

## CONCLUSIONES

Del análisis de los principales resultados del trabajo se concluye que:

- Mediante la investigación del proceso de neutralización del licor ácido de la ECPSA con polvo residual de la industria del mármol, se determinó la posibilidad termodinámica y cinética, donde se demostró una disminución notable de la energía libre con el incremento gradual de la temperatura, lo que permite una transformación espontánea de la reacción, mientras que el modelo cinético obtenido respondió según los datos experimentales pala la validación de este.
- Se demostró que el polvo residual del mármol cumple con los requisitos necesarios para aumentar el pH del licor ácido hasta el valor óptimo de pH para que ocurra la precipitación del níquel y el cobalto, en un menor tiempo de proceso y con menos consumo, comparado con el cieno carbonatado, actualmente utilizado en el proceso de neutralización de la ECPSA.

## RECOMENDACIONES

- Continuar la investigación a escala de banco.

## BIBLIOGRAFÍA


1. BARRABEITTY, R., 1995. Proceso de tratamiento del licor (WL) con caliza e hidróxido de calcio. I Taller sobre el Tratamiento del Licor Residual (WL), Moa Nickel S.A. (Pedro Sotto Alba), Escuela Superior de Cuadro del Níquel, Moa.
2. BARRABEITTY, R., 1995. Proceso de tratamiento del licor (WL) con caliza e hidróxido de calcio. I Taller sobre el Tratamiento del Licor Residual (WL), Moa Nickel S.A. (Pedro Sotto Alba), Escuela Superior de Cuadro del Níquel, Moa.
3. BUSTILLO, R. M. y LÓPEZ J. C., 1996. Recursos Minerales. Tipología, prospección, evaluación, explotación, mineralurgia e impacto ambiental. Ed. Gráficas Arias Montana. Madrid. 372 p.
4. CARLSON E.T. and SIMONS C. S., 1961. Pressure leaching of nickeliferous laterites with sulphuric acid. Extractive Metallurgy of nickel and cobalt (ed. P. Queneau) Intersciencie. N. York. 363-397 p.
5. CHALKLEY, M, E., 2000. Deposición de colas en aguas profundas, Sherrit Internacional Corpporation, Conferencia Sinergia, Moa Nickel, S.A, com, esc.
6. CUETO, F, FERNÁNDEZ y PALACIOS, 2005. Tratamiento del licor residual de la ECPSA Moa - Nickel, SA, Tesis doctoral, ISMM, Moa.
7. DOBROJOTOV, G. N., 1988. Representación gráfica de los resultados investigativos experimentales. Informe. ISMM. Moa.
8. DOMÍNGUEZ, 2013. Procedimiento de diseño, valoración y comercialización de productos a partir de residuos de la producción. Aplicación en la Empresa Mármoles Cubanos. CUJAE, La Habana.
9. ESTÉVEZ, C. E., 2010. Apuntes sobre estimación de recursos y reservas. Universidad de Pinar del Río. Cuba.

10. GARCÍA, R, LABADIÉ, J., 1990. Precipitación conjunta de compuestos de níquel (II), hierro (III), cobalto (II) y manganeso (II) de licores residuales de la ECPSA, Informe Técnico, Centro de investigaciones del Níquel, Moa.
11. GARCÍA, R, LABADIÉ, J., 1986. Precipitación de los compuestos mayoritarios de aluminio, cromo (VI) y zinc en el licor residual de la ECPSA, Informe Técnico, Centro de investigaciones del Níquel, Moa.
12. GARCÍA, R, LABADIÉ, J., 1985. Remoción del sulfuro de hidrógeno del licor residual por tratamiento con coral en la ECPSA, Informe Técnico, Centro de investigaciones del Níquel, Moa.
13. GARCÍA, R, LABADIÉ, J., 1987. Tratamiento de residuales de la ECPSA con óxido de calcio, Informe Técnico, Centro de investigaciones del Níquel, Moa.
14. GARCÍA, R, LABADIÉ, J., 1989. Tratamiento de residuales de la ECPSA, Informe Técnico, Centro de investigaciones del Níquel, Moa.
15. GRANDA, O., 1986. Aprovechamiento de la serpentina niquelífera en la neutralización del (WL), Informe de investigación, Centro de Investigaciones y Proyectos de la Industria Minero Metalúrgica. 36 pp.
16. KAKOVSKI, 1979. Termodinámica y cinética de los procesos hidrometalúrgicos. Editorial Metalurgia. P217.
17. KAY H. and MICHAL E.J., 1978. The AMAX acid leach process for oxide nickel ore presented at 107th TMS- AIME Ann. Mtg. Denver, CO. P478-36.
18. KAY, A y MICHEL, F., 1978. Disolución del óxido de magnesio activo de la serpentina calcinada, Centro de Investigación y Proyectos de la Industria Minero Metalúrgica, La Habana.
19. LAVADIÉ, J. M., 1995. Tecnología de tratamiento del licor (WL) con pulpa de sedimentos coralinos y cal, Investigación presentada por la Universidad de La Habana al Taller sobre Tratamiento del Licor Residual (WL), Moa Nickel S.A. (Pedro Sotto Alba).
20. LEAL, L y MARTÍN M., 1988. Utilización de la serpentina como neutralizante del licor WL, Informe Técnico, Instituto Superior Minero Metalúrgico.
21. LEPIN, O. V., y ARIOSA, J. D., 1986. Búsqueda, Exploración y Evaluación Geólogo Económica de Yacimientos Minerales Sólidos, Editorial Pueblo y Educación, C. de La Habana, Primera Parte, 348 p, Segunda Parte. 191 p.

22. LEVENSPIEL O., 1986. Ingeniería de las reacciones química. Editorial: Pueblo y Educación. p638.

23. MASLENIVSKI I. N. *et al*., 1969. Procesos en autoclaves de metales no ferrosos. Metalurgia. P349.

24. MURRAY R. SPIEGEL, 1966. Theory and problems of Statistics Edición Revolucionaria. La Habana.

25. NORSTROM D. R., MUÑOZ J. L., 1986. Geochemical Thermodynamics. Editorial Blackwell Scientific, Publications. Palo Alto, Oxford, London, Boston, Victoria, 477 p.

26. PÉREZ, F., 1991. Estudio cinético de la reacción de neutralización del licor WL con un pH igual a 4,5., Informe Técnico, Centro de Investigaciones y Proyectos de la Industria Minero Metalúrgica, La Habana.

27. PERRY`S R.H. and CHILTON C.H., 1999. Chemical Engineers Handbook. Editorial Pueblo y Educación. Tomo I.

28. QUEMAUC y CHOW., 1976. Factibilidad de la neutralización del licor residual a altas temperaturas con serpentina tratada, Informe Técnico, Centro de investigaciones del Níquel, Moa.

29. RODRÍGUEZ G. J, KUSMENKO A. y BATISTA H. R., 1988. Significación práctica del modelaje matemático de procesos tecnológicos y de la planificación de experimentos. Informe. ISMM. Moa.

30. SIFONTES, S, CHAVIANO, L., 1975. Determinación de las condiciones óptimas para la neutralización y el saneamiento del licor (WL) con carbonato de calcio, Informe Centro de Investigaciones y Superación del Níquel, Moa.

31. SIFONTES, S, CHAVIANO, L., 1975. Determinación de las condiciones óptimas para la neutralización y el saneamiento del licor (WL) con carbonato de calcio, Informe Centro de Investigaciones y Superación del Níquel, Moa.

32. SMITH J.M., 1966. Chemical Engineering Kinetics. Edición Revolucionaria. Inst. Cubano del Libro. Cuba. p.402

33. SOBOL *et al*., 1981. Utilización del licor (WL) al 20 % para el lavado de las colas del mineral limonítico, Informe Técnico, Centro de Investigaciones y Superación del Níquel, Moa.

34. SOBOL *et al.*, 1978. Utilización del licor (WL) al 40 % para el lavado de las colas del mineral laterítico, Informe Técnico, Centro de Investigaciones y Superación del Níquel, Moa.

35. ZELIKMAN A. N., BOLMAN G. M., BELIAEUSKAIA L. V. *et al*., 1975. Teoría de los procesos, Hidrometalúrgicos, Editorial Metalurgia, Moscú. p.492.

## ANEXOS

Tabla 1. Datos de la experimentación.

| # de Pruebas | Factores | | valores de pH | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Temperatura | Masa de sól | pH 0 min | pH 2 min | pH 4 min | pH 6 min | pH 8 min | pH 10 min |
| | $^0$C | g | | u | u | u | u | u |
| **1** | 50 | 1 | 1,99 | 2,37 | 2,5 | 2,51 | 2,52 | 2,53 |
| **2** | 70 | 1 | 1,99 | 2,46 | 2,47 | 2,46 | 2,48 | 2,49 |
| **3** | 50 | 2 | 1,99 | 3,18 | 3,21 | 3,21 | 3,21 | 3,22 |
| **4** | 70 | 2 | 1,99 | 3,1 | 3,09 | 3,1 | 3,1 | 3,13 |
| **5** | 50 | 3 | 1,99 | 3,44 | 3,44 | 3,45 | 3,45 | 3,48 |
| **6** | 70 | 3 | 1,99 | 3,35 | 3,37 | 3,37 | 3,34 | 3,37 |
| **7** | 50 | 4 | 1,99 | 3,55 | 3,56 | 3,55 | 3,56 | 3,57 |
| **8** | 70 | 4 | 1,99 | 3,51 | 3,53 | 3,53 | 3,54 | 3,54 |

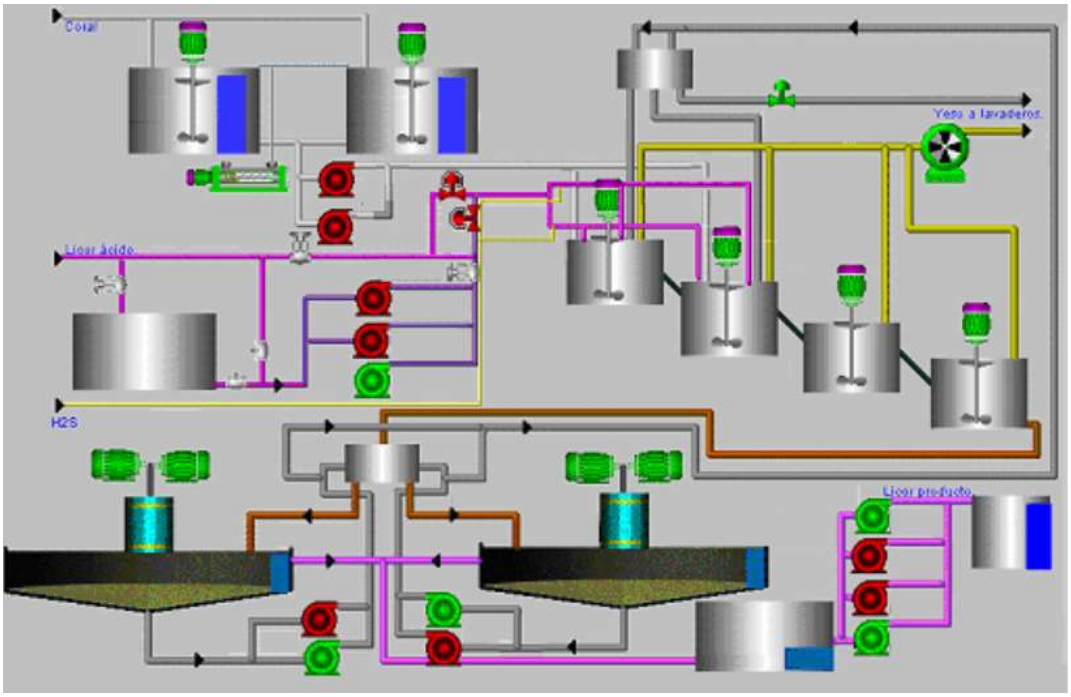

Figura 1. Esquema tecnológico de la planta de Neutralización.

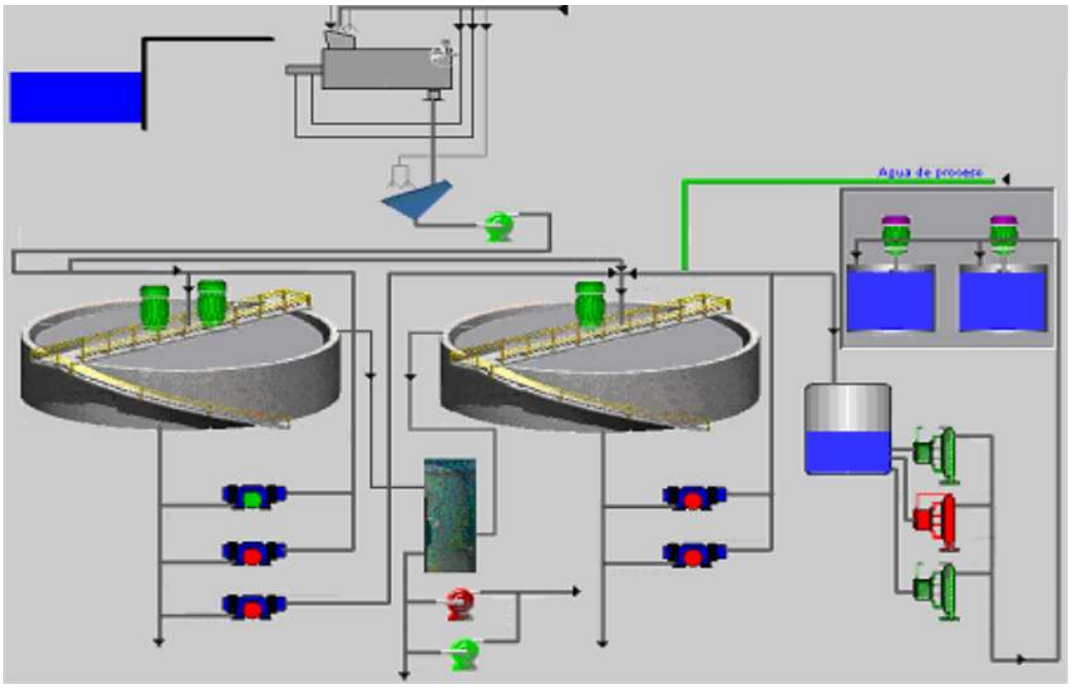

Figura 2. Esquema tecnológico de la planta de coral.

Figura 3. Acumulación de residuos derivados de los procesos de producción de la Empresa Mármoles Cubanos.

Figura 4. Depósitos de cieno carbonatado en la planta de coral de la EPSA.