



**República de Cuba
Ministerio de Educación Superior
Instituto Superior Minero - Metalúrgico
Facultad Metalurgia – Electromecánica
Especialidad Metalurgia**

Trabajo de Diploma

Título: Estudio cinético del proceso de precipitación de sulfuros de níquel y cobalto presentes en el licor de desecho WL, con hidrógeno sulfuro de sodio.

Autor: Alaín Milián Marín

**Tutor(s): MsC: Mercedes Sosa Martínez
Dr: Amaury Palacios Rodríguez**

**“Año de los Héroes Prisioneros del Imperio”
MOA – 2002**

Dedicatoria

Con placer y profundo sentimiento dedico este trabajo a mi madre que con amor y cariño me ha encaminado por senderos de inquietud intelectual, a mis hermanos por crearme el valor necesario para mis actos.

Es evidente que la calidad de este trabajo ha de corresponder única y exclusivamente al autor, a quien haya omitido, presento mis mayores disculpas.

Agradecimientos

Agradecer es, en su más amplio significado símbolo de gratitud y reconocimiento a las buenas actitudes de la vida.

Mis más sinceros agradecimientos a mi familia, mis tutores, al claustro de profesores del departamento de Metalurgia, al departamento del C.I.L, a la revolución la cual me brindo la posibilidad de educarme incondicionalmente y a todos aquellos que hicieron posible la realización de este trabajo de una forma u otra.

A todos “*Muchas gracias*”

Pensamiento

El futuro de nuestro país, tiene que ser necesariamente,
un futuro de hombres de ciencia.

Fidel Castro Ruz.

RESUMEN

En el trabajo se realiza un estudio cinético del proceso de precipitación de sulfuros a partir del licor residual WL que se genera en la empresa Moa Níquel S. A, con el objetivo de recuperar los metales valiosos presentes en el mismo.

La investigación se realiza a escala de laboratorio empleando una variante de tratamiento del licor en dos etapas de precipitación a diferentes valores de pH, donde se analiza la influencia de los factores que intervienen en el proceso como la temperatura, concentración de hidrógeno sulfuro de sodio y régimen de agitación, basada en el método factorial completo donde se conjugan los niveles experimentales de estas variables respecto al grado de precipitación de los principales elementos (níquel cobalto, cinc, hierro y cobre).

Los análisis químicos por espectrofotometría de absorción atómica y difracción de rayos X, así como los métodos estadístico-matemáticos corroboran la hipótesis formulada lográndose en la primera etapa obtener una mezcla de sulfuros mixtos ricos en hierro, cobre y cinc con extracciones superiores al 64, 55 y 50 % respectivamente, en la segunda etapa se obtiene un precipitado de color negro correspondiente a los sulfuros de níquel y cobalto cuyas recuperaciones alcanzan valores de 79 y 81 %.

SUMMARY

In the work he/she is carried out a kinetic study of the process of sulfates precipitation starting from the residual liquor WL that is generated in the company Moa Nickel S. A, with the objective of recovering the present valuable metals in the same one.

The investigation is carried out to laboratory scale using a variant of treatment of the liquor in two precipitation stages to different pH values, where the influence of the factors is analyzed that intervene in the process like the temperature, concentration of hydrogen sulfates of sodium and régime of agitation, based on the complete factorial method where the experimental levels of these variables are conjugated regarding the degree of precipitation of the main elements (nickel cobalt, zinc, iron and copper).

The chemical analyses for espectrofotometría of atomic absorption and diffraction of rays X, as well as the statistical-mathematical methods corroborate the formulated hypothesis being achieved respectively in the first stage to obtain a mixture of rich mixed sulfates in iron, copper and zinc with superior extractions to the 64, 55 and 50%, in the second stage a precipitate of black color corresponding to the nickel sulfates and cobalt is obtained whose recoveries reach values of 79 and 81%.

INDICE

Introducción.....	1
CAPITULO I. Revisión bibliográfica.....	8
1.1. Diferentes trabajos realizados sobre la utilización del licor de desecho WL.....	8
1.2. Diferentes trabajo realizados sobre la precipitación en licores amoniacaes.....	10
CAPITULO II. Aspectos teóricos generales.....	12
2.1. Teoría sobre la precipitación de sulfuros metálicos.....	12
2.2. Análisis termodinámico del proceso de precipitación de sulfuros.....	14
2.3. Determinación de la concentración de los metales en equilibrio.....	18
CAPITULO III: Resultados experimentales.....	20
3.1. Equipos, reactivos y soluciones utilizadas.....	20
3.1.1. Equipos.....	20
3.1.2. Reactivos.....	20
3.1.3. Soluciones utilizadas.....	20
3.2. Descripción de la instalación experimental.....	21
3.3. Planificación del experimento.....	21
3.4. Tratamiento propuesto al licor de desecho.....	22
3.4.1. Cálculo de la velocidad de agitación.....	22
3.4.2. Cálculo del volumen de agente precipitante.....	23
3.4.3. Etapa # 1. Precipitación de los sulfuros de cobre, hierro y cinc.....	24
3.4.4. Etapa # 2. Precipitación de los sulfuros de níquel y cobalto.....	25
CAPITULO IV. Análisis de los resultados.....	28
4.1. Análisis estadístico- matemático de los resultados.....	28
4.2. Modelación cinética.....	33
4.2.1. Influencia de la temperatura.....	34
4.2.2. Influencia de la concentración del agente precipitante.....	39
4.2.3. Influencia de la velocidad de agitación.....	43
4.3. Valoración económica.....	49
Conclusiones.....	52
Recomendaciones.....	53
Bibliografía.....	54
Anexos.....	58

INTRODUCCIÓN

Una forma de lograr una explotación racional de los recursos y un desarrollo sustentable, es la referida a la utilización de los desechos de las industrias de diversas formas, entre las que se encuentra: la obtención de nuevos productos, como una vía de diversificación de la producción, con la que se logra un impacto tanto ambiental como social y económico.

Otra forma de reducir los daños ecológicos y obtener un efecto económico favorable es a través de la recirculación de parte de los desechos, a los procesos industriales que le dieron origen.

De modo similar se puede atenuar los efectos causados por los desechos industriales, sometiendo los mismos a diferentes tratamientos antes de ser vertidos.

Los aspectos señalados se ponen de manifiesto en las industrias del níquel, situadas al nordeste de la provincia de Holguín, en las que tiene lugar el tratamiento de los minerales lateríticos, para la obtención de productos de níquel y cobalto, constituyendo uno de los renglones fundamentales de la economía de nuestro país.

Entre las tecnologías aplicadas, se encuentra el tratamiento hidrometalúrgico de los minerales por vía ácida, con la obtención de sulfuros de níquel más cobalto como producto final; dicho proceso incluye entre sus etapas principales: lixiviación ácida del mineral con ácido sulfúrico concentrado y la precipitación de los metales níquel y cobalto en forma de sulfuros, con sulfuro de hidrógeno.

En la tecnología mencionada se generan una serie de desechos gaseosos, sólidos y líquidos, entre los que se encuentra el licor denominado WL, el cual presenta como características principales: elevado contenido de metales pesados y una temperatura relativamente alta. Además de esto, el nivel de vertido del mismo crece con el aumento de la producción de la empresa, por lo que constituye un agente contaminante para el ecosistema, fundamentalmente para el río Cabañas, donde primeramente se incorpora y posteriormente pasa a la zona costera, donde se deposita y reacciona con el coral existente, formando sulfato de calcio, al mismo tiempo, ocurren fenómenos de coagulación y floculación de los elementos metálicos contenidos en el licor, los que arrastran consigo las impurezas presentes en las aguas, depositándolas sobre la superficie de los arrecifes coralinos y

causando daños a las especies marinas que habitan sobre estos, además de las pérdidas de elementos metálicos.

Lo expresado conlleva al Problema científico de la presente investigación, el cual queda definido como:

El desconocimiento de las regularidades cinéticas del proceso de precipitación de sulfuros del licor residual WL con hidrógeno sulfuro de sodio.

Sobre la base de ello se plantea la Hipótesis:

La determinación de las principales regularidades del proceso de precipitación de sulfuros permite extraer selectivamente los valores metálicos presentes en el licor residual WL.

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

1. Determinar las principales regularidades físico – químicas del proceso de precipitación de sulfuros del WL con hidrógeno sulfuro de sodio.
2. Estudiar la influencia de la velocidad de agitación, la temperatura y la concentración de hidrógeno sulfuro de sodio en el proceso en dos etapas a diferentes valores de pH.
3. Elaborar un modelo matemático – estadístico y cinético que caracterice el proceso.

CAPITULO I. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.

1.1. Diferentes trabajos realizados sobre la utilización del licor de desecho WL.

A lo largo de los años en el país se han desarrollado una serie de investigaciones con el licor de desecho WL. Entre las vías investigadas para su tratamiento, está la referida a la neutralización del mismo con vista a reducir sus propiedades agresivas, mediante el empleo de diferentes agentes neutralizantes, como:

- Utilización de pulpas de arenas coralinas, donde se obtienen sólidos ricos en yeso y aluminio (Lasser, 1973; Sifonte, 1975; Casado y García, 1986).
- Otro agente utilizado es el mineral de serpentina níquelífera (Granda, 1987; Quemauc y Chow, 1976; Martín y Leal, 1988; Alfonso, 1995), que presenta un alto contenido de óxido de magnesio activo, formado durante el proceso de calcinación del mineral, en este caso se obtiene un pH elevado de alrededor de 6.5 unidades, con lo que se logra eliminar todo el ácido sulfúrico presente, así como la mayoría de los contaminantes, además es posible recuperar parte del níquel contenido en el mineral de serpentina, sin embargo para lograr la descontaminación total del licor se necesita una planta de grandes dimensiones de acuerdo al volumen de vertimiento diario que presenta el mismo y con el único objetivo de procesarlo, teniendo lugar la pérdida de los metales contenidos en el residual, lo que trae como consecuencia que dichos procedimientos no resulten económicamente factibles.
- El tratamiento con caliza fosfatada (Gutiérrez, 1991; Fortuna y Cleger, 1993), posibilita la obtención de yeso de alta calidad, sin embargo es necesario utilizar reactivos deficitarios lo que no es factible desde el punto de vista económico.
- La utilización del amoníaco como agente precipitante, constituye una de las últimas variantes empleadas con este fin, donde se logra, además de elevar el pH del licor, obtener algunos productos útiles, tiene el inconveniente de que se produce sulfato de calcio como desecho sólido (Landazury y col, 1995; Morrell, 1990; Gafarov, 1978).

La variante de recirculación del licor al propio proceso productivo (Sovol, 1981; Gafarov, 1978), ha sido investigada por diferentes autores a nivel de laboratorio con resultados positivos en muchos casos, no ha sido posible su introducción por diversas causas, como por ejemplo, la recirculación a la planta de lavaderos, por no contar los tanques allí instalados con el revestimiento adecuado, según se plantea en los trabajos realizados.



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

- Utilización de zeolitas naturales (Pérez; 1991), con las que se logra el intercambio ó adsorción de iones como el níquel y el cobalto, la que presenta como limitante la necesidad de eliminar previamente los cationes mayoritarios y elevar el pH del licor, antes del tratamiento.
- A través de métodos químicos (García, 1982; Fonseca, 1988; Morrell, 1990; Calzadilla, 1994; Barrabia, 1997; Legan, 1990), se han estudiado algunas variantes encaminadas en un primer término a elevar el valor del pH del residual y lograr la separación por precipitación de algunos de los componentes químicos presentes, en forma de diversos productos con mayor o menor grado de pureza, con los que se elimina en gran medida la acción contaminante del licor, sin embargo, en algunos casos, se producen desechos sólidos como el sulfato de calcio, sin utilización hasta el momento actual.

1.2. Diferentes trabajos realizados sobre la precipitación en licores amoniacaes.

La separación del níquel y el cobalto en forma de sulfuros en soluciones amoniacaes ha sido objeto un gran número de investigaciones científicas dirigidas fundamentalmente ha determinar los parámetros óptimos que permitan elevar sus extracciones.

Uno de los métodos utilizados es la precipitación en forma de sulfuros (Caron, 1967), lo que permite obtener un carbonato de níquel con una relación Ni:Co de 700:1; y carbonato de cobalto con una relación Ni:Co de 170:1, a partir de soluciones con concentraciones de 12 - 13 g/L de níquel y 0.5 - 0.6 g/L de cobalto. En las investigaciones de soluciones con diferentes concentraciones de cobalto usando sulfuro de hidrógeno (Kasavin. J y col, 1970) se obtiene que para licores de baja concentración de cobalto de 0.1 g/L era imposible obtener sulfuros con relación Ni:Co inferiores a 8, por el contrario al aumentar la concentración inicial de cobalto los sulfuros alcanzan relaciones de Ni:Co de 2 con extracciones superiores a los 90 %. Este comportamiento es resultado de la alta concentración de níquel, el cual precipita inicialmente para bajas concentraciones de cobalto, mientras al incrementarse el mismo se produce una acción retardadora en la coprecipitación del níquel. Trabajos realizados en el Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica (Herrera, 1964; Kasavin. J y col, 1971) concluyeron que el incremento del gasto de sulfuro de hidrógeno no ejerce influencia en las extracciones de níquel y cobalto de los licores amoniacaes estudiados, pero en el segundo caso existen aumentos en la relación Ni:Co en el sulfuro precipitado. El efecto de la temperatura en el proceso de precipitación (Kasavin. J y col, 1971) mostró que el intervalo analizado entre 300 y 343 K el incremento de la temperatura favorece la cinética del proceso, manteniéndose la eficiencia de precipitación en un 99 %, la relación másica Ni:Co varió desde 1.5 a 4.8 donde se observa una disminución de la relación $H_2S:Co$ desde 4 a 2.5 en todos los casos. Este comportamiento se debe a que, al elevarse la temperatura provoca un incremento de la energía de las partículas en la solución favoreciéndose las reacciones de intercambio entre el níquel en forma de sulfuro y el cobalto en solución. El método de separación usando como agente precipitante el sulfuro de hidrógeno a escala de laboratorio (Herrera y col, 1971) permitió obtener precipitaciones entre el 90 y 97 % de cobalto y relaciones de Ni:Co = 3.1 en el sulfuro precipitado.

Investigaciones realizadas en la extinta URSS (Quiproníquel, 1977), logran obtener sulfuros de níquel y cobalto con una relación de 3.04 y recuperaciones del 93 % para el caso del cobalto y 1.12 % para el níquel a partir de soluciones con relaciones de Ni:Co = 400/1. En el Centro de Investigaciones de la Laterita (Lobaina. O, 1994; Suárez, 1998) utilizando el hidrogeno sulfuro de amonio como agente precipitante demostraron que es posible obtener extracciones superiores al 85 % de cobalto y interiores al 5 % de níquel con una relación Ni:Co = 2 - 4 en el sulfuro.

En otras investigaciones (Lobaina. O, 1998) se analiza el uso del sulfuro de sodio como agente precipitante logrando precipitaciones superiores al 75 % de cobalto e inferiores al 9 % de níquel a partir de soluciones amoniacaes con concentraciones de 0.15 – 0.35 g/L para el cobalto y entre 10 – 11 g/L en el caso del níquel.

La evaluación experimental del proceso de separación de níquel y cobalto (Muñoz y col, 1995) permite analizar la influencia de los factores gasto de reactivo y semilla en la cinética del proceso de precipitación de sulfuros de níquel y cobalto, concluyendo que el incremento de reactivo precipitante provoca una disminución de la concentración de cobalto en el licor residual, siendo mínima con el incremento del gasto de semilla, lo cual se explica mediante la reacción de intercambio iónico entre el níquel y el cobalto que permite determinar el gasto óptimo de semilla en función de la velocidad en dicho proceso de intercambio. En investigaciones posteriores (Muñoz y col, 1996) realizaron la modelación matemática del proceso de precipitación usando el modelo difusivo basado en el desplazamiento total, mezclado axial y la ocurrencia de reacciones químicas de precipitación, donde los coeficientes de mezclado axial y la velocidad de reacción constituyen los aspectos fundamentales que caracterizan el proceso.

En el análisis termodinámico de la precipitación – oxidación de los sulfuros de níquel y cobalto (Neicis y col, 1998), se realiza un análisis comparativo desde el punto de vista termodinámico del proceso de precipitación de sulfuros utilizando licor carbonato amoniacal y como agente precipitante el sulfuro de hidrógeno y el hidrogeno sulfuro de amonio, en ambos casos el estudio termodinámico del proceso en el intervalo de temperaturas de 303 – 318 K comprobó la posibilidad de precipitación del níquel y el cobalto en forma de sulfuros, siendo el sulfuro de hidrógeno el mejor agente precipitante dicho análisis se realizó teniendo en cuenta la constante de equilibrio.

CAPITULO II. ASPECTOS TEÓRICOS GENERALES.

2.1. Teoría sobre la precipitación de sulfuros metálicos.

La teoría de los procesos metalúrgicos permite caracterizar las transformaciones físico – químicas que tienen lugar en los mismos y analizar la influencia de los factores en el desarrollo de estos.

El proceso de precipitación es el resultado de una reacción química, la cual se caracteriza por la aparición de un sólido en el seno de un líquido, al adicionar un reactivo o agente precipitante, formando un producto insoluble con algunos de los iones de la solución.

En la precipitación de sulfuros metálicos como sustancias poco solubles, se establece un equilibrio de disociación – precipitación entre el sólido precipitado y sus iones en disolución, el cual se presenta a continuación:



La característica termodinámica principal de estos equilibrios (Zelickman y col, 1982) es la constante del producto de solubilidad (Kps) que representa el producto de la actividad de sus iones para la disolución exactamente saturada; para la ecuación (I) la Kps queda expresada en función de las actividades y la concentración como:

$$Kps = a^m (M) \cdot a^n (A) = C^m_{(M)} \cdot \gamma^m_{(M)} \cdot C^n_{(A)} \cdot \gamma^n_{(A)} \quad (2.1)$$

Donde:

Kps: Constante del producto de solubilidad.

$a_{(M)}$ y $a_{(A)}$: Actividad de los iones A^{m-} y M^{n+} respectivamente.

$c_{(M)}$ y $c_{(A)}$: Concentración molar de los iones A^{m-} y M^{n+} respectivamente.

$\gamma_{(M)}$ y $\gamma_{(A)}$: Coeficiente de actividad de los iones A^{m-} y M^{n+} respectivamente.

Para el caso de las disoluciones diluidas, se cumple que $\gamma_{(M)}$ y $\gamma_{(A)} = 1$, por lo que la relación (2.1) se transforma en:

$$Kps = C^m_{(M)} \cdot C^n_{(A)} \quad (2.2)$$

Para que ocurra la precipitación de una sustancia, la solución debe saturarse de esta y cuantitativamente debe cumplirse que: (Zelickman y col, 1982; Burriel y col, 1972; Alexeyev V. N. 1971).

$$Kps \leq C^m_{(M)} \cdot C^n_{(A)} \quad (2.3)$$

O sea, que el producto iónico sea mayor que la Kps.

La K_{ps} es una constante para cada sustancia y depende directamente de la temperatura. Al analizar la solubilidad de estas sustancias hay que tener presentes la influencia de varios factores como el pH, la fuerza iónica y la hidrólisis de aniones de ácidos débiles etc. (Rodríguez, 1995).

Los sulfuros de metales pesados como: cobalto, cinc, cobre hierro y níquel son poco solubles.

En este tipo de precipitación hay que tener presente los siguientes equilibrios:

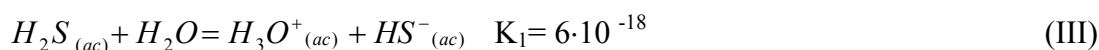
1. Equilibrio de disociación del sulfuro, que viene representado por la siguiente ecuación de reacción:



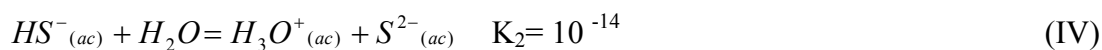
Dicho equilibrio quedará caracterizado por:

$$K_{ps} = C^2_{(M)} \cdot C^n_{(S)} \quad (2.4)$$

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



A su vez el ión hidrogeno sulfuro se disocia en:



Ambos equilibrios quedan caracterizados por las expresiones siguientes:

$$K_1 = \frac{C(H_3O^+) \cdot C(HS^-)}{C(H_2S)} \quad (2.5)$$

$$K_2 = \frac{C(S^{2-}) \cdot C(H_3O^+)}{C(HS^-)} \quad (2.6)$$

Luego relacionando ambas expresiones de equilibrio (2.5) y (2.6), se obtiene la expresión general siguiente:

$$K_1 \cdot K_2 = \frac{C(S^{2-}) \cdot C(H_3O^+)}{C(H_2S)} \quad (2.7)$$

Combinado las reacciones (2.4) y (2.7) se puede determinar entre otros aspectos, el pH de precipitación del sulfuro, la $c(S^{2-})$ y la $c(M^{m+})$ mínima necesaria para que ocurra la precipitación, para las condiciones dadas.

2.2. Análisis termodinámico del proceso de precipitación de sulfuros.

La teoría de los procesos metalúrgicos permite comprender la esencia de los fenómenos tanto piro como hidrometalúrgicos, que se aplican en los procesos que tratan sobre la extracción de valores metálicos.

En los momentos actuales (Habashi, 1980) los aspectos teóricos que tratan de explicar los procesos de precipitación de sulfuros, se basan en el estudio relacionado con las reacciones químicas que se llevan a cabo en las mismas y que pueden ser analizadas desde tres criterios diferentes.

1. Análisis de la transferencia de energía y la posibilidad de que las reacciones químicas tengan lugar a una determinada temperatura, lo cual se denomina enfoque termodinámico.
2. Análisis de la velocidad con que transcurren las reacciones químicas, así como el mecanismo que explica las transformaciones, lo cual se denomina enfoque cinético.
3. Análisis de los procesos de transferencia electrónica que se manifiesta en el momento en que se efectúan las reacciones químicas, lo cual se denomina enfoque electroquímico.

En el presente trabajo se analizan los criterios termodinámicos, con el objetivo de comprender el proceso de precipitación en forma de sulfuros.

La termodinámica como ciencia se apoya en una serie de funciones: la energía libre (ΔG), la entalpía (ΔH), la entropía (ΔS) y la constante de equilibrio (K_e) que permiten obtener criterios acerca del comportamiento de las reacciones químicas a diferentes temperaturas antes de efectuarlas experimentalmente. De esa forma, teniendo en cuenta los criterios obtenidos se pueden seleccionar las condiciones idóneas para llevar a cabo dichas reacciones.

El concepto de equilibrio químico es fundamental para entender la química y el comportamiento de las sustancias químicas. En cualquier conjunto de condiciones dadas, la tendencia de estas a reaccionar, la dirección y magnitud del cambio químico se reflejan en el valor de la constante de equilibrio.

La constante de equilibrio de cualquier reacción química expresa la relación existente (en un conjunto de condiciones específicas) entre las concentraciones o presiones en equilibrio de todos los componentes del sistema. Dicha constante es útil para predecir la dirección que seguirá el sistema químico a fin de llegar a un estado de equilibrio y también para conocer hasta que grado se produce la misma.

La temperatura, las concentraciones o presiones de los componentes del sistema así como los catalizadores influyen de una manera u otra en la constante de equilibrio.

Entre los métodos de determinación de la constante de equilibrio se utilizó el de los cálculos termodinámicos. Este permite emplear los datos experimentales obtenidos en sistemas más simples para la determinación de la constante de equilibrio de reacciones aún no estudiadas experimentalmente.

En general, para el cálculo de la constante de equilibrio se hace uso de la llamada isoterma de reacción (Glastone, 1987), a través de la ecuación (2.8):

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln Ke \quad (2.8)$$

Por otro lado, la variación de energía libre de la reacción se relaciona con la entalpía de formación y la entropía de la misma mediante la ecuación de Gibbs – Helmholtz.

$$\Delta G = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (2.9)$$

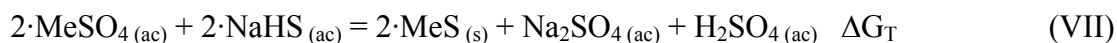
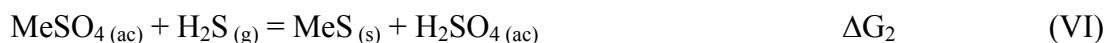
El valor de ΔG° puede ser calculado si se conocen las magnitudes de ΔH° y ΔS° a la temperatura de 298 K y la dependencia de la capacidad calorífica de la reacción con respecto a la temperatura.

El cálculo termodinámico de los procesos que ocurren a temperatura diferentes de 298 K, es posible, en aquellas reacciones en las que se conoce la variación de la capacidad calorífica parcial molar de todos los compuestos que intervienen o se forma en la reacción con respecto a la temperatura de la siguiente manera:

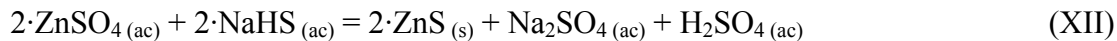
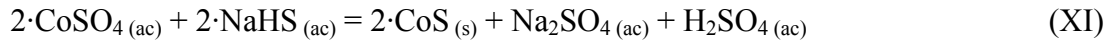
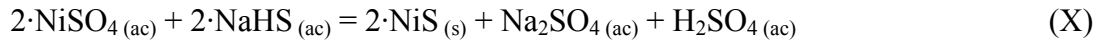
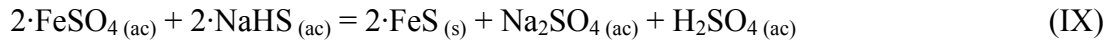
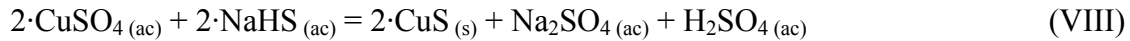
$$\Delta Cp = \sum n \cdot \Delta Cp(\text{productos}) - \sum n \cdot \Delta Cp(\text{reaccionantes}) \quad (2.10)$$

Para el desarrollo de la presente investigación y con el objetivo de conocer el orden de ocurrencia de las principales transformaciones físico-químicas, fue necesario tener en cuenta las condiciones termodinámicas del proceso por lo que se realizó la valoración termodinámica del mismo.

Las principales transformaciones físico-químicas que pueden ocurrir durante la precipitación del WL son:



Para los metales analizados tenemos que.



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

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

2. Se calculan los valores de la variación de entalpía ($\Delta H_{R 298}^0$, $\Delta H_{R 333}$ y $\Delta H_{R 353}$), la variación de entropía ($\Delta S_{R 298}^0$, $\Delta S_{R 333}$ y $\Delta S_{R 353}$) y la variación de energía libre ($\Delta G_{R 298}^0$, $\Delta G_{R 333}$ y $\Delta G_{R 353}$), para cada reacción química analizada, de la siguiente manera:

Cálculo de la variación de entalpía de formación.

T = 298 K

$$\Delta H_{R 298}^0 = \sum n \cdot \Delta H_f^0(\text{productos}) - \sum n \cdot \Delta H_f^0(\text{reaccionantes}) \quad (2.11)$$

T = 333 K

$$\Delta H_{R 333} = \Delta H_{R 298}^0 + \int_{298}^{333} \Delta C_p dT \quad (2.12)$$

T = 353 K

$$\Delta H_{R 353} = \Delta H_{R 298}^0 + \int_{298}^{353} \Delta C_p dT \quad (2.13)$$

Cálculo de la variación de entropía de formación.

T = 298 K

$$\Delta S_{R 298}^0 = \sum n \cdot \Delta S_f^0(\text{productos}) - \sum n \cdot \Delta S_f^0(\text{reaccionantes}) \quad (2.14)$$

$$T = 333 \text{ K}$$

$$\Delta S_{R\ 333} = \Delta S_{R\ 298}^{\circ} + \int_{298}^{333} \Delta C_p \frac{dT}{T} \quad (2.15)$$

$$T = 353 \text{ K}$$

$$\Delta S_{R\ 353} = \Delta S_{R\ 298}^{\circ} + \int_{298}^{353} \Delta C_p \frac{dT}{T} \quad (2.16)$$

Donde:

ΔH_f° : Entalpía de formación de las especies químicas que intervienen en la reacción, (kJ/mol).

ΔC_p : Capacidad calorífica media, (kJ/mol·K).

ΔS_f° : Entropía de formación de las especies químicas que intervienen en la reacción, (kJ/mol·K).

n: Cantidad de sustancias en molar de las especies químicas que intervienen en la reacción, (mol).

Los valores de ($\Delta G_{R\ 298}^{\circ}$, $\Delta G_{R\ 333}$ y $\Delta G_{R\ 353}$) calculados para las reacciones representadas por las ecuaciones VIII, IX, X, XI y XII se reflejan en la tabla 2.2.1.

Tabla 2.2.1. Valores de energía libre calculados para las reacciones de precipitación de los sulfuros a las temperaturas 298, 333 y 353 K.

Ecuaciones	ΔG°_{298} (kJ)	ΔG°_{333} (kJ)	ΔG°_{353} (kJ)
VIII	-390.07	-93 129.21	-93 384.81
IX	-159.36	-37 795.79	-37 823.42
X	-264.06	-62 862.76	-62 975.08
XI	-286.95	-68 314.49	-68 340.55
XII	-268.76	-63 992.95	-64 034.78

Según estos resultados obtenidos se demuestra la posibilidad de ocurrencia de las reacciones de precipitación de los sulfuros de cobre, cinc, níquel, hierro y cobalto a las temperaturas de 298, 333 y 353 K.

2.3. Determinación de la concentración de los metales en equilibrio.

Durante el proceso de precipitación es posible calcular la concentración del metal en equilibrio partiendo de la ecuación (2.8).

Aplicando logaritmo tenemos que.

$$\log(Ke) = -\frac{\Delta G}{2.3 \cdot R \cdot T} \quad (2.17)$$

Despejando la constante de equilibrio en (2.17), nos queda:

$$Ke = 10^{-\frac{\Delta G}{2.3 \cdot R \cdot T}} \quad (2.18)$$

Expresando la constante de equilibrio en función de sus actividades tenemos:

$$Ke = \frac{a(H_2SO_4) \cdot a(Na_2SO_4) \cdot a^n(MeS)}{a^n(MeSO_4) \cdot a^n(NaHS)} \quad (2.19)$$

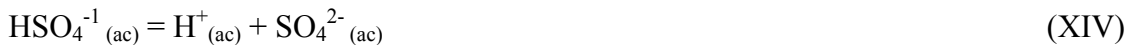
Para el caso de las disoluciones diluidas, se cumple que $\gamma(H_2SO_4)$, $\gamma(Na_2SO_4)$, $\gamma(MeS)$, $\gamma(MeSO_4)$ y $\gamma(NaHS) = 1$ por lo que la ecuación (2.19) se transforma en:

$$Ke = \frac{c(H_2SO_4) \cdot c(Na_2SO_4)}{c^2(MeSO_4) \cdot c^2(NaHS)} \quad (2.20)$$

Cálculos realizados en el centro de investigaciones C.I.L aseguran que la concentración de sulfato de sodio en la solución es prácticamente nula y que la $c(MeS)$ se puede considerar igual a la unidad, por tanto la ecuación (2.20) nos queda de la siguiente manera:

$$Ke = \frac{c(H_2SO_4)}{c^2(MeSO_4) \cdot c^2(NaHS)} \quad (2.21)$$

Como el ácido sulfúrico es un electrolito fuerte y soluble con un comportamiento diprótico, se disocia según la reacción:



Y la combinación metálica se disocia en:



Es posible llegar la siguiente expresión:

$$pH = -\log(c(H^+)) \quad (2.22)$$

Despejando la concentración de iones H^+ , nos queda que:

$$c(H^+) = 10^{-pH} \quad (2.23)$$

Sustituyendo las ecuaciones (2.18) y (2.23) en (2.21), tenemos que:

$$10^{\frac{\Delta G}{2.3 \cdot R \cdot T}} = \frac{10^{-pH}}{c^2(\text{MeSO}_4) \cdot c^2(\text{NaHS})} \quad (2.24)$$

Despejando la concentración del sulfato del metal en equilibrio nos queda:

$$c^2(\text{MeSO}_4) \cdot c^2(\text{NaHS}) = \frac{10^{-pH}}{10^{\frac{\Delta G}{2.3 \cdot R \cdot T}}} \quad (2.25)$$

$$c^2(\text{MeSO}_4) = \frac{10^{\frac{\Delta G}{2.3 \cdot R \cdot T} - pH}}{c^2(\text{NaHS})} \quad (2.26)$$

Aplicando la raíz cuadrada a la expresión (2.26), obtenemos:

$$c(\text{MeSO}_4) = \sqrt{\frac{10^{\frac{\Delta G}{2.3 \cdot R \cdot T} - pH}}{c^2(\text{NaHS})}} \quad (2.27)$$

Por lo que es posible determinar en función del reactivo precipitante, el pH y la temperatura la cantidad del elemento metálico en la solución en equilibrio a través de:

$$c(\text{MeSO}_4)_e = \frac{\sqrt{10^{\frac{\Delta G}{2.3 \cdot R \cdot T} - pH}}}{c(\text{NaHS})} \quad (2.28)$$

Teniendo en cuenta las anteriores expresiones matemáticas puede estimarse la influencia de los principales factores termodinámicos, y concluirse que con el aumento de la temperatura y el pH existe una disminución de la concentración de los elementos valiosos en la solución.

CAPITULO III: RESULTADOS EXPERIMENTALES.

3.1. Equipos, reactivos y soluciones utilizadas.

3.1.1. Equipos.

pH- Metro. HI 90 23 C.

Agitador Electromecánico MM 2A

Bomba de vacío. DS E8.

Horno de Mufla. P – SELECTA.

Balanza Analítica. BP 221 S.

Espectrofotómetro de Absorción Molecular. Zuzi 2210.

Espectrofotómetro de Absorción Atómica UNICAM SOLAA R 927.

3.1.2. Reactivos.

Licor de desecho WL.

Hidrógeno sulfuro de sodio (1.0 y 1.5 mol/L).

Carbonato de calcio. P.A. EINECS 2319841.

3.1.3. Soluciones utilizadas.

En la parte experimental de este trabajo se prepararon las siguientes disoluciones.

1. Solución de hidrógeno sulfuro de sodio de $c(\text{NaHS}) = 1.0 \text{ mol/L}$, se prepara disolviendo 92.09 g de $\text{NaHS} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en agua destilada recién hervida y fría, enrazando en un volumétrico hasta un volumen de un litro de disolución.

2. Solución de hidrógeno sulfuro de sodio de $c(\text{NaHS}) = 1.5 \text{ mol/L}$, se prepara disolviendo 138.13 g de $\text{NaHS} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en agua destilada recién hervida y fría, enrazando en un volumétrico hasta un volumen de un litro de disolución.

3.2. Descripción de la instalación experimental.

Para el desarrollo de la parte experimental se utilizó una instalación de laboratorio (figura 1. Anexos), formada por un agitador electromagnético (1) sobre el cual es colocado un reactor (vaso precipitado) de capacidad 1 500 mL (2) totalmente hermético. En su parte superior es ajustada una bureta de 50 mL para la adición del agente precipitante (3) y un termómetro (4) para el control de la temperatura. El reactor es conectado a un toma muestras formado por un frasco trampa (5) y una instalación de vacío (6).

3.3. Planificación del experimento.

Para el desarrollo de la parte experimental se utilizó licor de desecho WL, proveniente de la planta de lavaderos de la empresa mixta Moa Níquel S.A; cuya composición química aparece reflejada en la tabla 3.3.1.

Tabla 3.3.1. Composición química del licor de desecho WL, g/L. (Fecha 20/03/02).

pH	A.Libre	Ni	Co	Fe	Mn	Cu	Zn	Mg	Cr	Al
1.37	5.35	0.028	0.003	0.374	1.25	0.0001	0.012	2.64	0.427	3.15

Con el objetivo de analizar la influencia de la temperatura, régimen de agitación y concentración del agente precipitante (hidrógeno sulfuro de sodio) se aplica el diseño experimental a dos niveles, (Alpízar, 1990; Cochran, 1965).

Para su realización se fijaron dos valores (máximo y mínimo), los cuales se reflejan en la tabla 3.3.2, determinándose el número de pruebas a realizar, por la siguiente expresión (3.1).

$$2^n = N \quad (3.1)$$

Donde:

N: Número de pruebas.

n: Número de variables.

2: Número de niveles.

T: Temperatura, (K).

Re: Reynolds.

c(NaHS): Concentración de hidrógeno sulfuro de sodio, (mol/L).

Tabla 3.3.2. Niveles de estudio.

Niveles	T (K)	Re	c(NaHS) (mol/L)
Máximo (+)	353	10356.16	1.5
Mínimo (-)	333	4518.83	1.0

Lo que nos da 8 experimentos con dos réplicas cada uno para un total de 16 pruebas.

La matriz experimental del diseño se muestra en la tabla 3.3.3.

Tabla 3.3.3. Matriz experimental del diseño factorial.

Nº de Pruebas	T (°C)	Re	c(NaHS) (mol/L)
1	+	+	+
2	-	+	+
3	+	-	+
4	-	-	+
5	+	+	-
6	-	+	-
7	+	-	-
8	-	-	-

3.4. Tratamiento propuesto al licor de desecho.

Para obtener un producto de calidad en el precipitado se realiza la precipitación de los elementos presentes en el licor en dos etapas con el objetivo de eliminar el cobre, hierro y cinc teniendo en cuenta el bajo pH de precipitación que presentan los mismos los cuales no sobrepasan los del licor WL; posteriormente se realiza la precipitación del níquel y el cobalto a valores de pH = 2.7 en todas las pruebas experimentales realizadas.

3.4.1. Cálculo de la velocidad de agitación.

Para analizar la influencia de la velocidad de agitación sobre el proceso de precipitación se emplea un agitador de tipo electromagnético con escala de medición en revoluciones por minuto (r.p.m).

La metodología de cálculo de los valores de velocidad de agitación es la siguiente:

1. Se toman de la literatura (A.G. Kasatkin, 1985) los valores de Reynolds para los diferentes regímenes (10356.16 para el régimen turbulento y 4518.83 en el laminar).
2. Se toman de la literatura (Perry. R y C. Chilton, 1985) los valores de viscosidad cinemática del licor para las temperaturas de (333 y 353 K).
3. Se calcula el número de revoluciones por minuto (r.p.m) para cada valor de temperatura en cada nivel experimental, a partir de la expresión 3.3.

$$Re = \frac{n \cdot d^2}{\nu} \quad (3.2)$$

Donde:

n: Número de revoluciones por minuto, (r.p.m).

d: Diámetro del impelente, 0.018 m.

ν : Viscosidad cinemática del licor, (m^2/s).

Despejando el número de revoluciones, nos queda que:

$$n = \frac{\nu \cdot Re}{d^2} \quad (3.3)$$

Los resultados alcanzados se muestran en la tabla 3.4.1.1.

Tabla 3.4.1.1. Conversión de los valores de Reynolds.

Niveles	$\nu \cdot 10^{-6}$ (m^2/s)	Re	T (K)	n (r.p.m)
Máximo (+)	0.365	4518.83	353	400
			333	305
Minimo (-)	0.478	10356.16	353	917
			333	700

3.4.2. Cálculo del volumen de agente precipitante.

Como agente precipitante se emplean disoluciones de hidrógeno sulfuro de sodio de concentraciones 1.0 y 1.5 mL.

A partir del volumen de licor de desecho (WL) y de los contenidos de los metales presentes en el mismo, se calcula estequiométricamente el volumen de agente precipitante necesario en cada etapa.

Los resultados de los contenidos necesarios de agente precipitante para cada etapa se muestran en la tabla 3.4.2.1.

Tabla 3.4.2.1. Volumen de agente precipitante utilizado en cada etapa de precipitación.

c(NaHS) mol/L	Niveles	V(NaHS) mL	
		Etapa 1	Etapa 2
1.5	Máximo (+)	7.6	28.6
1.0	Mínimo (-)	11.4	42.9

3.4.3. Etapa # 1. Precipitación de los sulfuros de cobre, hierro y cinc.

Se mide un volumen de 1000 mL de licor WL y se transfiere al reactor, se fijan los valores de temperatura y velocidad de agitación para cada prueba experimental, después de haber alcanzado los mismos se añade el volumen de hidrógeno sulfuro de sodio correspondiente.

Se extraen muestras utilizando la instalación de vacío para los tiempos 5 y 10 minutos obteniéndose la formación de un precipitado de color gris en ambos casos, se filtran hasta separar completamente los sólidos, los cuales se secan en la estufa a temperatura de 60 °C. La disolución filtrante de cada caso se le mide el pH y se somete al análisis químico por Espectrofotometría de Absorción Atómica los cuales se muestran en la tabla 3.4.3.1 y 3.4.3.2.

Tabla 3.4.3.1. Etapa1. Valores medios de concentración, en mol/L. Tiempo (5 minutos).

Pruebas	Cu	Zn	Fe	Ni	Co
1	0.0000590	0.00670	0.185	0.0270	0.00288
2	0.0000637	0.00719	0.201	0.0272	0.00291
3	0.0000602	0.00683	0.190	0.0271	0.00290
4	0.0000649	0.00732	0.206	0.0273	0.00292
5	0.0000661	0.00752	0.209	0.0273	0.00291
6	0.0000708	0.00802	0.225	0.0276	0.00293
7	0.0000673	0.00766	0.221	0.0274	0.00292
8	0.0000720	0.00815	0.230	0.0276	0.00295

Tabla 3.4.3.2. Etapa1. Valores medios de concentración, en mol/L. Tiempo (10 minutos).

Pruebas	Cu	Zn	Fe	Ni	Co
1	0.0000535	0.00613	0.150	0.0268	0.00286
2	0.0000582	0.00662	0.166	0.0271	0.00289
3	0.0000547	0.00626	0.154	0.0269	0.00287
4	0.0000594	0.00676	0.170	0.0272	0.00290

5	0.0000606	0.00696	0.174	0.0271	0.00289
6	0.0000653	0.00745	0.190	0.0274	0.00291
7	0.0000618	0.00709	0.178	0.0272	0.00290
8	0.0000665	0.00758	0.194	0.0275	0.00293

Las recuperaciones para las diferentes condiciones de trabajo se encuentran en las (tablas 1 y 2. Anexos).

3.4.4. Etapa # 2. Precipitación de los sulfuros de níquel y cobalto.

Se mide un volumen de 900 mL de la solución resultante de la primera etapa, se le mide el pH y se le añade carbonato de calcio (CaCO_3) hasta ajustar el pH a 2.7, se mantiene la muestra en constante agitación, se filtra obteniéndose un sólido blanco correspondiente al sulfato de calcio (CaSO_4) el cual se seca en la estufa a una temperatura de 60 °C se pesa y se somete al análisis por Espectrofotometría de Absorción Atómica, cuya composición química por las tres primeras pruebas se refleja en la tabla 3.4.4.1.

Tabla 3.4.4.1. Valores alcanzados para el sólido sulfato de calcio (CaSO_4), %.

Prueba	Cu	Zn	Fe	Ni	Co	Ca
1	0.0010	0.0029	0.0380	0.0206	0.0039	24.9700
2	0.0014	0.0033	0.0350	0.0202	0.0042	24.9300
3	0.0015	0.0034	0.0350	0.0204	0.0042	24.9530
Media	0.0013	0.0032	0.0360	0.0204	0.0021	24.9510

La solución filtrante se transfiere al reactor, se fijan los valores de temperatura y velocidad de agitación para cada prueba experimental, después de haber alcanzado los mismos se añade el volumen de hidrógeno sulfuro de sodio correspondiente. Se extraen muestras utilizando la instalación de vacío para los tiempos 5, 10 y 15 minutos obteniéndose la formación de un precipitado de color negro en ambos casos, se filtran hasta separar completamente los sólidos, los cuales se secan en la estufa a temperatura de 60 °C, se mezclan y se someten al análisis químico por Difracción de Rayos X cuyos resultados se reflejan en la siguiente figura:

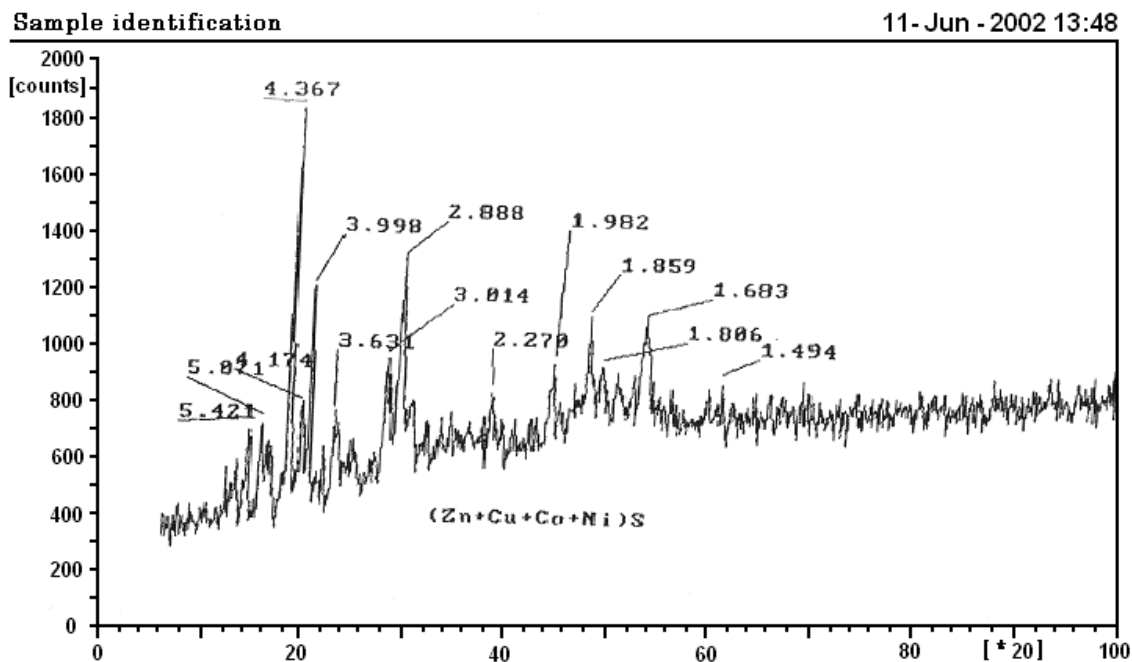


Figura 3.4.4.1. Difractograma de la muestra sólida en la segunda etapa de precipitación. La disolución filtrante de cada caso se le mide el pH y se somete al análisis químico por Espectrofotometría de Absorción Atómica los cuales se muestran en las tablas 3.4.4.2, 3.4.4.3 y 3.4.4.4.

Tabla 3.4.4.2. Etapa 2. Valores medios de concentración, en mol/L. Tiempo (5 minutos).

Pruebas	Cu	Zn	Fe	Ni	Co
1	0.0000498	0.00560	0.134	0.0085	0.00089
2	0.0000545	0.00610	0.150	0.0100	0.00104
3	0.0000510	0.00574	0.138	0.0087	0.00092
4	0.0000557	0.00623	0.154	0.0102	0.00107
5	0.0000569	0.00643	0.157	0.0103	0.00107
6	0.0000616	0.00692	0.174	0.0118	0.00123
7	0.0000581	0.00656	0.162	0.0105	0.00110
8	0.0000628	0.00706	0.178	0.0120	0.00125

Tabla 3.4.4.3. Etapa 2. Valores medios de concentración, en mol/L. Tiempo (10 minutos).

Pruebas	Cu	Zn	Fe	Ni	Co
1	0.0000479	0.00534	0.125	0.0061	0.00058
2	0.0000526	0.00583	0.141	0.0075	0.00073
3	0.0000491	0.00547	0.130	0.0063	0.00061
4	0.0000538	0.00596	0.146	0.0077	0.00076
5	0.0000550	0.00617	0.149	0.0078	0.00076
6	0.0000597	0.00666	0.165	0.0093	0.00092
7	0.0000562	0.00630	0.154	0.0080	0.00079
8	0.0000609	0.00679	0.170	0.0095	0.00094

Tabla 3.4.4.4. Etapa 2. Valores medios de concentración, en mol/L. Tiempo (15 minutos).

Pruebas	Cu	Zn	Fe	Ni	Co
1	0.0000472	0.00521	0.121	0.0059	0.00056
2	0.0000519	0.00570	0.137	0.0073	0.00071
3	0.0000484	0.00534	0.126	0.0060	0.00059
4	0.0000531	0.00583	0.142	0.0075	0.00074
5	0.0000543	0.00604	0.145	0.0076	0.00074
6	0.0000590	0.00653	0.161	0.0091	0.00089
7	0.0000555	0.00617	0.150	0.0078	0.00077
8	0.0000602	0.00666	0.166	0.0093	0.00092

CAPITULO IV. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS.

4.1. Análisis estadístico- matemático de los resultados.

Partiendo de los resultados obtenidos experimentalmente (figuras 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 y tabla 1, 2. Anexos), se realiza un estudio estadístico para demostrar la veracidad de dichos resultados y comprobar el comportamiento de los diferentes factores durante el proceso de precipitación de sulfuros con hidrógeno sulfuro de sodio de licores residuales de la empresa “Pedro Soto Alba”, clasificando de esta manera las principales variables a tener en cuenta durante el estudio cinético. Para la determinación del modelo estadístico – matemático, el cual representa la relación de los factores a analizar en el proceso de precipitación, en primer término se realizó un cálculo del control de homogeneidad de los valores, por medio de la expresión siguiente:

$$Dc = \sqrt{\frac{\left(\bar{y}_1 - y_a\right)^2 + \left(\bar{y}_1 - y_b\right)^2 + \dots + \left(\bar{y}_1 - y_n\right)^2}{n-1}} \quad (4.1)$$

Donde:

Dc: Desviación cuadrática (sin incluir el dudoso).

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

y_1, y_2, y_3 : Valor de los porcentos de extracción, en las replicas experimentales.

n: Número de pruebas.

Considerando que no existieron errores experimentales se procedió a realizar un análisis de dispersión por filas y control de homogeneidad de las mismas, por medio de:

$$S_i^2 = \frac{1}{n-1} \left[\left(\bar{y}_i - y_1\right)^2 + \left(\bar{y}_i - y_2\right)^2 + \left(\bar{y}_i - y_3\right)^2 \right] \quad (4.2)$$

Según se muestra en la tabla siguiente:

Tabla 4.1.1. Valores de dispersión para cada metal analizado.

Pruebas	S ² (Cu)	S ² (Zn)	S ² (Fe)	S ² (Ni)	S ² (Co)
1	0.3362	0.3907	0.5101	0.0026	0.0030
2	0.2635	0.3216	0.4269	0.0015	0.0019
3	0.3168	0.3715	0.4861	0.0022	0.0025
4	0.2464	0.3042	0.4050	0.0012	0.0015
5	0.2298	0.2783	0.3890	0.0012	0.0018

6	0.1705	0.2204	0.3168	0.0005	0.0010
7	0.2139	0.2621	0.3346	0.0010	0.0014
8	0.1568	0.2061	0.2980	0.0003	0.0006
ΣS_i^2	1.9340	2.3549	3.1664	0.0104	0.0136

Cálculo del criterio de Cochran para cada fila [G].

$$G_{Cal} = \frac{S_i^2}{\Sigma S_i^2} \tag{4.3}$$

Tabla 4.1.2. Valores de cochran calculados.

Pruebas	G cal (Cu)	G cal (Zn)	G cal (Fe)	G cal (Ni)	G cal (Co)
1	0.1612	0.1557	0.1497	0.1463	0.1455
2	0.1338	0.1340	0.1313	0.1277	0.1278
3	0.1539	0.1497	0.1444	0.1437	0.1423
4	0.1272	0.1284	0.1263	0.1253	0.1248
5	0.1207	0.1201	0.1227	0.1239	0.1245
6	0.0972	0.1011	0.1061	0.1069	0.1082
7	0.1145	0.1148	0.1179	0.1216	0.1215
8	0.0916	0.0963	0.1016	0.1047	0.1054

Como $G_{Cal} < G_{Tab}$ (0.5157), en todos los casos podemos plantear que la dispersión es homogénea.

Cálculo de la dispersión de reproducibilidad.

$$S_y^2 = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N S_i^2 \tag{4.4}$$

Tabla 4.1.3. Valores de dispersión de reproducibilidad

S_y^2 (Cu)	S_y^2 (Zn)	S_y^2 (Fe)	S_y^2 (Ni)	S_y^2 (Co)
0.4324	0.5143	0.7632	1.0692	1.1387

Error de reproducibilidad.

$$S_y = \sqrt{S_y^2} \tag{4.5}$$

Tabla 4.1.4. Valores de error de reproducibilidad

S_y (Cu)	S_y (Zn)	S_y (Fe)	S_y (Ni)	S_y (Co)
0.6576	0.7172	0.8736	1.0340	1.0671

Cálculo del criterio de Student [t].

$$t_{Cal} = \frac{S_y}{S_y^2} \tag{4.6}$$

Tabla 4.1.5. Valores del criterio de student.

tcal (Cu)	tcal (Zn)	tcal (Fe)	tcal (Ni)	Tcal (Co)
1.5207	1.3944	1.1447	0.9671	0.9371

Para $f_1 = 8$ $\alpha = 0.05$

Como $t_{Cal} > t_{Tab}$ (0.7388) los coeficientes de la ecuación de regresión son significativos.

Cálculo de los coeficientes de la ecuación de regresión.

$$b_i = \frac{\sum_{i=1}^N x_i \cdot y_i}{N} \tag{4.7}$$

Tabla 4.1.6. Valores de los coeficientes de correlación.

Me	b 0	b 1	b 2	b 3	b 12	b 13	b 23	b 123
Cu	46.30	2.35	0.60	3.55	-8.88E-16	-8.88E-16	0.00E+00	-8.88E-16
Zn	50.55	2.05	0.55	3.45	0.00E+00	0.00E+00	-8.88E-16	0.00E+00
Fe	61.65	2.15	0.60	3.20	0.00E+00	0.00E+00	-3.55E-15	-1.78E-15
Ni	73.00	2.60	0.35	3.15	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	-3.55E-15
Co	75.35	2.55	0.45	3.05	0.00E+00	0.00E+00	-1.78E-15	3.55E-15

Control estadístico del significado de los coeficientes de la ecuación de regresión.

Error de reproducibilidad.

$$S_{(bj)} = \frac{S_y}{\sqrt{N \cdot n}} \tag{4.8}$$

Tabla 4.1.7. Valores del error de reproducibilidad

$S_{(bj)}$ (Cu)	$S_{(bj)}$ (Zn)	$S_{(bj)}$ (Fe)	$S_{(bj)}$ (Ni)	$S_{(bj)}$ (Co)
0.1644	0.1793	0.2184	0.2585	0.2668

Cálculo del criterio de Student [t].

Para b_i $t_{Cal(bi)} = \frac{b_i}{S_{(bj)}} \tag{4.9}$

Tabla 4.1.8. Valores del criterio de student.

Me	T cal 0	t cal 1	t cal 2	t cal 3	t cal 12	t cal 13	t cal 23	t cal 123
Cu	281.63	14.29	3.65	21.59	-5.40E-15	-5.40E-15	0.00E+00	-5.40E-15
Zn	281.94	11.43	3.07	19.24	0.00E+00	0.00E+00	-4.95E-15	0.00E+00
Fe	282.28	9.84	3.75	14.65	0.00E+00	0.00E+00	-1.63E-14	-8.13E-15
Ni	282.40	10.06	3.35	12.19	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	-1.37E-14
Co	282.44	9.56	3.69	11.43	0.00E+00	0.00E+00	-6.66E-15	1.33E-14

Como $t_{Cal (bi)} > t_{Tab} (0.7388)$, los coeficientes son significativos, para todos los términos simples, prácticamente el valor de las interacciones se excluyen del modelo.

Control de la adecuación de la ecuación de regresión.

Cálculo para cada punto del plano.

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

$$\hat{y}_2 = b_0 \pm b_1 \pm b_2 \pm b_{12} \quad \text{Se emplean los signos horizontales de la matriz.} \quad (4.10)$$

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

Tabla 4.1.9. Valores de adecuación de regresión.

Adecuación	Cu	Zn	Fe	Ni	Co
Y-1	52.80	56.60	67.60	79.10	81.40
Y-2	48.10	52.50	63.30	73.90	76.30
Y-3	51.60	55.50	66.40	78.40	80.50
Y-4	46.90	51.40	62.10	73.20	75.40
Y-5	45.70	49.70	61.20	72.80	75.30
Y-6	41.00	45.60	56.90	67.60	70.20
Y-7	44.50	48.60	60.00	72.10	74.40
Y-8	39.80	44.50	55.70	66.90	69.30

Dispersión de adecuación

$$S^2_{Adec} = \frac{1}{N - (n - 1)} \left[\left(\bar{y}_1 - \hat{y}_1 \right)^2 + \left(\bar{y}_2 - \hat{y}_2 \right)^2 + \left(\bar{y}_3 - \hat{y}_3 \right)^2 \right] \quad (4.11)$$

El S(Adec) de cada uno de las pruebas realizadas es nulo, debido a que la diferencia entre el valor promedio de las respuestas y los valores promedios de adecuación es igual a cero, deduciéndose que el criterio de fisher calculado por la expresión (4.11), siempre será menor

que el fichero tabulado (1.778), lo que corrobora que el modelo estimado es el adecuado según los parámetros tomados.

$$F_{Cal} = \frac{S_{Adec}^2}{S_y^2} \quad (4.12)$$

Los modelos estadísticos – matemáticos que representan la extracción de cada uno de los metales estudiados en el tiempo con relación a las variables de entrada o independientes se muestran a continuación:

$$\xi_{Cu (5)} = 34.50 + 2.35 \cdot T + 0.60 \cdot Re + 3.55 \cdot c(\text{NaHS}) \quad (4.13)$$

$$\xi_{Cu (10)} = 40.00 + 2.35 \cdot T + 0.60 \cdot Re + 3.55 \cdot c(\text{NaHS}) \quad (4.14)$$

$$\xi_{Zn (5)} = 38.15 + 2.05 \cdot T + 0.55 \cdot Re + 3.45 \cdot c(\text{NaHS}) \quad (4.15)$$

$$\xi_{Zn (10)} = 42.85 + 2.05 \cdot T + 0.55 \cdot Re + 3.45 \cdot c(\text{NaHS}) \quad (4.16)$$

$$\xi_{Fe (5)} = 44.30 + 2.15 \cdot T + 0.60 \cdot Re + 3.20 \cdot c(\text{NaHS}) \quad (4.17)$$

$$\xi_{Fe (10)} = 42.85 + 2.15 \cdot T + 0.60 \cdot Re + 3.20 \cdot c(\text{NaHS}) \quad (4.18)$$

$$\xi_{Ni (5)} = 63.40 + 2.60 \cdot T + 0.35 \cdot Re + 3.15 \cdot c(\text{NaHS}) \quad (4.19)$$

$$\xi_{Ni (10)} = 72.20 + 2.60 \cdot T + 0.35 \cdot Re + 3.15 \cdot c(\text{NaHS}) \quad (4.20)$$

$$\xi_{Ni (15)} = 73.00 + 2.60 \cdot T + 0.35 \cdot Re + 3.15 \cdot c(\text{NaHS}) \quad (4.21)$$

$$\xi_{Co (5)} = 64.25 + 2.55 \cdot T + 0.45 \cdot Re + 3.05 \cdot c(\text{NaHS}) \quad (4.22)$$

$$\xi_{Co (10)} = 72.65 + 2.55 \cdot T + 0.45 \cdot Re + 3.05 \cdot c(\text{NaHS}) \quad (4.23)$$

$$\xi_{Co (15)} = 75.35 + 2.55 \cdot T + 0.45 \cdot Re + 3.05 \cdot c(\text{NaHS}) \quad (4.24)$$

Se observa en el estudio de cada metal que con el aumento del tiempo existe un incremento en la recuperación de los mismos, mientras que permanecen constantes los coeficientes que acompañan las variables.

La influencia de las variables, atendiendo al valor de los coeficientes de las expresiones es en primer lugar la concentración de hidrógeno sulfuro de sodio, posteriormente la temperatura y por último el nivel de agitación, lo cual se observa en todos los tiempos y en todos los metales analizados.

4.2. Modelación cinética.

El objetivo de la investigación de la cinética de la precipitación de sulfuros consiste en determinar la dependencia de la velocidad del proceso, de los principales parámetros tecnológicos como la temperatura, la velocidad de agitación y el volumen del agente precipitante empleado, así como obtener los modelos representativos para los metales estudiados.

Considerando que la precipitación de sulfuros es un proceso heterogéneo ya que consiste en la separación líquido sólido, estamos en presencia de más de una fase.

Y su expresión más general es:

$$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau}\right)_{ai} = kVc_{01}^a c_{02}^b \dots e^{-\frac{E}{RT}} \%sól^m S^p P_{gas}^t Re^q \quad (4.25)$$

Donde:

$$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau}\right)_{ai} \text{ Velocidad de la reacción química}$$

k: Constante de velocidad.

V: Volumen de solución.

C₀: Concentración inicial de reactivos.

R: Constante universal de los gases.

T: Temperatura

% sól: Contenido de sólido.

S: Superficie de interacción.

P: Presión del gas reactivo.

Re: Reynolds.

a, b, e, m, p, t, q: Coeficientes empíricos a calcular.

Para determinar cada uno de los coeficientes empíricos del proceso es necesario:

1. Hallar la dependencia del grado de precipitación en función del tiempo para diferentes condiciones del proceso estudiado.
2. Calcular el orden del parámetro en el proceso.

De manera particular para cada parámetro debe utilizarse las relaciones siguientes, con el objetivo de determinar los coeficientes empíricos:

$$\text{Influencia de la temperatura:} \quad \left(\frac{d(\xi)}{d\tau} \right)_{T_{ai}} = k \cdot V e^{-\frac{E}{R \cdot T}} \quad (4.26)$$

$$\text{Influencia de la concentración inicial de reactivos:} \quad \left(\frac{d(\xi)}{d\tau} \right)_{T_{ai}} = k \cdot V c_0^a \quad (4.27)$$

$$\text{Influencia de la agitación (Reynolds):} \quad \left(\frac{d(\xi)}{d\tau} \right)_{T_{ai}} = k \cdot \text{Re}^p \quad (4.28)$$

A continuación se realiza con detalle los cálculos y análisis para la determinación de la influencia de los parámetros en cuestión (considerando que los niveles de investigación tomados son los prediseñados en el modelo estadístico).

Obtenida las gráficas con las dos curvas representativas en función de la temperatura, Reynolds y concentración de hidrógeno sulfuro de sodio (Según los niveles de experimentación) se procede a los siguientes cálculos.

4.2.1. Influencia de la temperatura.

Para determinar la energía aparente de activación estudiamos la dependencia de la velocidad de precipitación para los valores de temperatura de 333 y 353 °K, manteniendo constante la concentración de hidrógeno sulfuro de sodio y el régimen de agitación.

Para una misma extracción (ξ) se determina el tiempo para las condiciones prefijadas, se realiza el cálculo siguiente:

$$\frac{\left(\frac{d(\xi)}{d\tau} \right)_{T_{1ai}}}{\left(\frac{d(\xi)}{d\tau} \right)_{T_{2ai}}} = \frac{-\frac{Ea}{RT_1}}{-\frac{Ea}{RT_2}} \quad (4.29)$$

Aplicando logaritmo:

$$\ln \frac{\left(\frac{d(\xi)}{d\tau} \right)_{T_{1ai}}}{\left(\frac{d(\xi)}{d\tau} \right)_{T_{2ai}}} = \frac{-\frac{Ea}{RT_1}}{-\frac{Ea}{RT_2}} \quad (4.30)$$

Sintetizando se obtiene:

$$\Delta \ln \left(\frac{d(\xi)}{d\tau} \right)_{T_{ai}} = - \frac{Ea}{R} \Delta \frac{1}{T} \quad (4.31)$$

Despejando la energía de activación (Ea)

$$Ea = \frac{R \Delta \ln \tau}{\Delta \frac{1}{T}} \quad (4.32)$$

Sustituyendo los valores obtenidos para cada caso tenemos que:

Para el cobre:

La tendencia de la extracción del cobre hacia el precipitado se muestra en la figura 4.2.1.1.

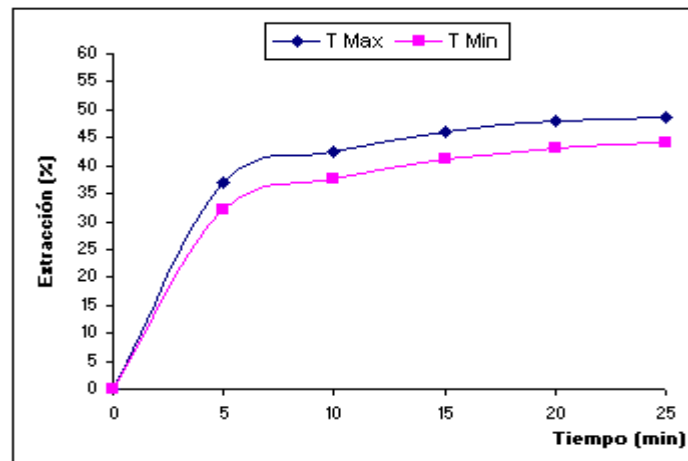


Figura 4.2.1.1. Recuperación del cobre con respecto al tiempo.

$$\ln \frac{30}{3.86} - \ln \frac{30}{4.74} = - \frac{Ea}{8.31} \cdot \left(\frac{1}{353} - \frac{1}{333} \right)$$

$$2.0499 - 1.8457 = - \frac{Ea}{8.31} \cdot (0.0028 - 0.0030)$$

$$Ea = 9972.83 \text{ J / mole}$$

Obteniéndose el siguiente modelo:

$$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau} \right)_{T_{ai}} = k \cdot Ve^{-\frac{9972.83}{R \cdot T}}$$

Para el cinc:

El comportamiento de la extracción del cinc hacia el precipitado se observa en la figura 4.2.1.2.

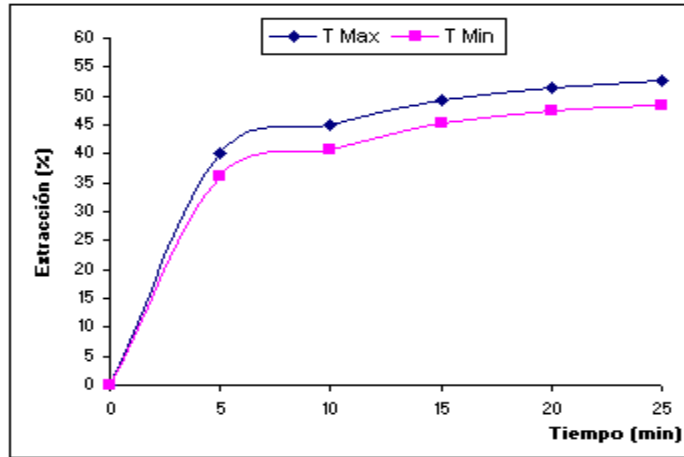


Figura 4.2.1.2. Recuperación del cinc con respecto al tiempo.

$$\ln \frac{30}{3.45} - \ln \frac{30}{3.93} = -\frac{Ea}{8.31} \cdot \left(\frac{1}{353} - \frac{1}{333} \right)$$

$$2.1628 - 2.0338 = -\frac{Ea}{8.31} \cdot (0.0028 - 0.0030)$$

$$Ea = 6300.14 \text{ J / mole}$$

Obteniéndose el siguiente modelo:

$$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau} \right)_{T_{ai}} = k \cdot Ve^{-\frac{6300.14}{R \cdot T}}$$

Para el hierro:

La recuperación del hierro en el tiempo se muestra en la figura 4.2.1.3.

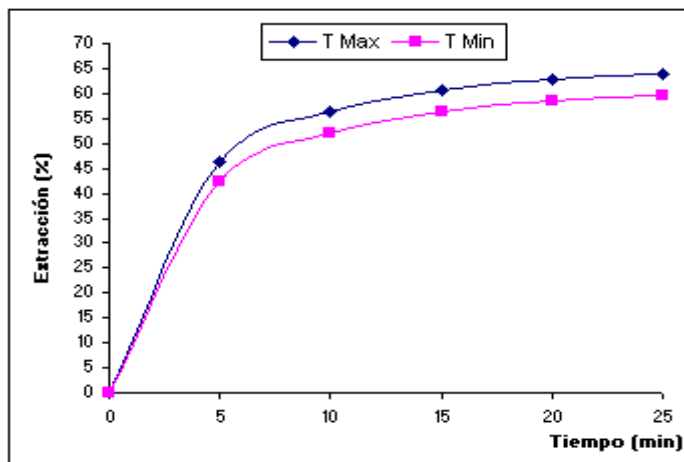


Figura 4.2.1.3. Recuperación del hierro con respecto al tiempo.

$$\ln \frac{30}{4.15} - \ln \frac{30}{4.66} = -\frac{Ea}{8.31} \cdot \left(\frac{1}{353} - \frac{1}{333} \right)$$

$$1.9781 - 1.8616 = -\frac{Ea}{8.31} \cdot (0.0028 - 0.0030)$$

$$Ea = 5687.28 \text{ J / mole}$$

Obteniéndose el siguiente modelo:

$$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau} \right)_{T_{ai}} = k \cdot Ve^{-\frac{5687.28}{R \cdot T}}$$

Para el níquel:

La tendencia de la recuperación del cobre en el tiempo se observa en la figura 4.2.1.4.

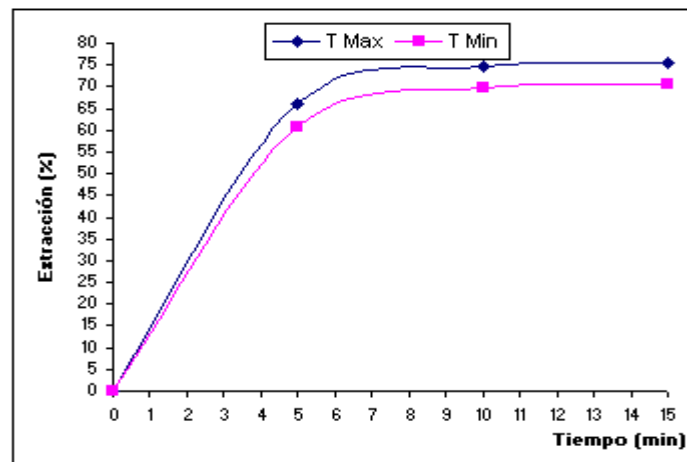


Figura 4.2.1.4. Recuperación del níquel con respecto al tiempo.

$$\ln \frac{30}{4.36} - \ln \frac{30}{4.98} = -\frac{Ea}{8.31} \cdot \left(\frac{1}{353} - \frac{1}{333} \right)$$

$$1.9281 - 1.7967 = -\frac{Ea}{8.31} \cdot (0.0028 - 0.0030)$$

$$Ea = 6416.82 \text{ J / mole}$$

Obteniéndose el siguiente modelo:

$$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau} \right)_{T_{ai}} = k \cdot Ve^{-\frac{6416.82}{R \cdot T}}$$

Para el cobalto:

El comportamiento de la recuperación del cobalto se muestra en la figura 4.2.1.5.

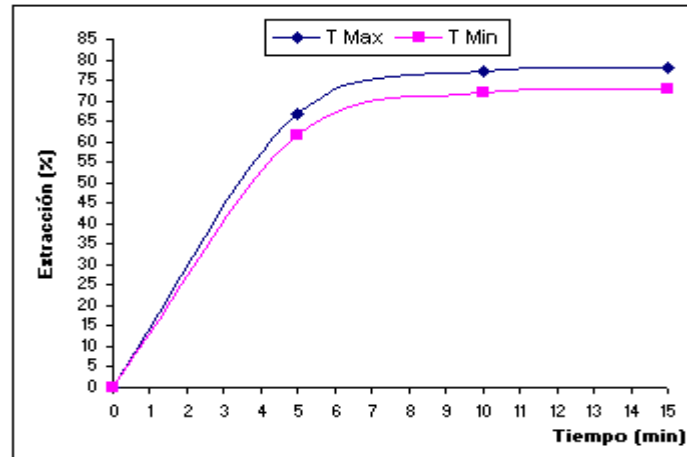


Figura 4.2.1.5. Recuperación del cobalto con respecto al tiempo.

$$\ln \frac{30}{4.30} - \ln \frac{30}{4.84} = -\frac{Ea}{8.31} \cdot \left(\frac{1}{353} - \frac{1}{333} \right)$$

$$1.9426 - 1.8248 = -\frac{Ea}{8.31} \cdot (0.0028 - 0.0030)$$

$$Ea = 5752.68 \text{ J / mole}$$

Obteniéndose el siguiente modelo:

$$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau} \right)_{T_{ai}} = k \cdot Ve^{-\frac{5752.68}{R \cdot T}}$$

Según los valores obtenidos de la energía de activación se puede plantear que los mismos se encuentran en el régimen difusivo, por lo que el proceso debe ser regido por las leyes de la difusión.

Los resultados experimentales indican que la temperatura es uno de los factores que ejerce influencia sobre la velocidad de las reacciones químicas estudiadas, comprobándose que en el intervalo experimentado (333 -353 K), el tiempo total del proceso de precipitación disminuye con el aumento de la temperatura aunque no de forma significativa. Probablemente estos resultados estén argumentados debido al incremento del movimiento que experimenta las partículas en la solución.

Esta investigación también mostró la significativa influencia que posee este efecto sobre la calidad del precipitado obtenido manteniendo la eficiencia de precipitación en el orden de 52.8 %, 67.6 %, 56.6 % y para el Cu, Fe y Zn respectivamente en la primera etapa, lográndose en la segunda etapa extracciones que superan en el caso de níquel el 79 % y en el cobalto alcanzan 81.4 %.

4.2.2. Influencia de la concentración del agente precipitante.

La determinación del orden aparente del proceso respecto a un reactivo químico requiere de la experimentación de la dependencia del grado de precipitación, de su duración para diferentes concentraciones iniciales del reactivo en cuestión mientras las otras variables permanecen constantes. Para una misma extracción (ξ) se determina el tiempo para la condición de extracción prefijada, se realiza el cálculo siguiente:

$$\frac{\left(\frac{d(\xi)}{d\tau}\right)_{c1\alpha i}}{\left(\frac{d(\xi)}{d\tau}\right)_{c2\alpha i}} = \frac{c_{01}^a}{c_{02}^a} \quad (4.33)$$

Aplicando logaritmo:

$$\log \frac{\left(\frac{d(\xi)}{d\tau}\right)_{c1\alpha i}}{\left(\frac{d(\xi)}{d\tau}\right)_{c2\alpha i}} = \log \frac{c_{01}^a}{c_{02}^a} \quad (4.34)$$

Sintetizando se obtiene:

$$\Delta \log \tau = a \cdot \Delta \log c_0 \quad (4.35)$$

Despejando el valor de a:

$$a = \frac{\Delta \log \tau}{\Delta \log c_0} \quad (4.36)$$

Sustituyendo los valores obtenidos para cada caso tenemos que:

Para el cobre.

La tendencia de la extracción del cobre hacia el precipitado se muestra en la figura 4.2.2.1.

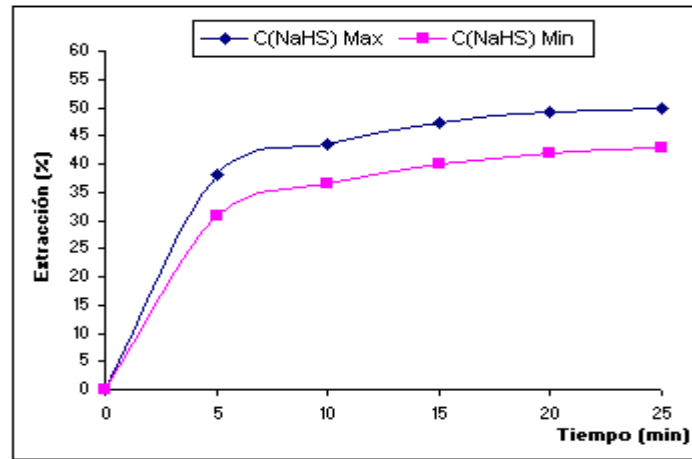


Figura 4.2.2.1. Recuperación del cobre con respecto al tiempo.

$$a = \frac{\log 5.30 - \log 3.85}{\log 1.5 - \log 1.0}$$

$$a = \frac{0.13}{0.18} = 0.72$$

Obteniéndose el siguiente modelo:

$$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau} \right)_{Tai} = k \cdot V c_0^{0.72}$$

Para el cinc.

El comportamiento de la extracción del cinc hacia el precipitado se observa en la figura 4.2.2.2.

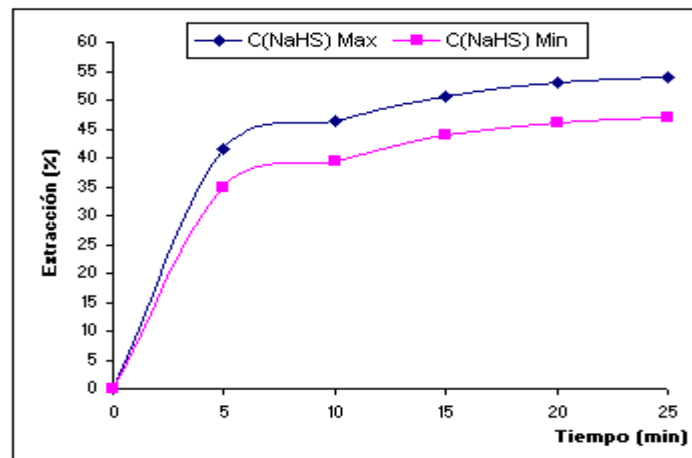


Figura 4.2.2.2. Recuperación del cinc con respecto al tiempo.

$$a = \frac{\log 3.85 - \log 3.15}{\log 1.5 - \log 1.0}$$

$$a = \frac{0.09}{0.18} = 0.53$$

Obteniéndose el siguiente modelo:

$$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau} \right)_{T_{ai}} = k \cdot Vc_0^{0.53}$$

Para el hierro.

La recuperación del hierro en el tiempo se muestra en la figura 4.2.2.3.

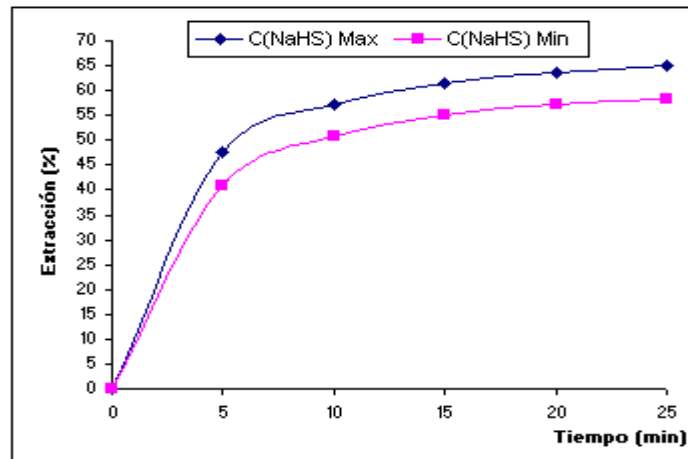


Figura 4.2.2.3. Recuperación del hierro con respecto al tiempo.

$$a = \frac{\log 5.00 - \log 4.10}{\log 1.5 - \log 1.0}$$

$$a = \frac{0.09}{0.18} = 0.51$$

Obteniéndose el siguiente modelo:

$$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau} \right)_{T_{ai}} = k \cdot Vc_0^{0.51}$$

Para el níquel.

La tendencia de la recuperación del cobre en el tiempo se observa en la figura 4.2.2.4.

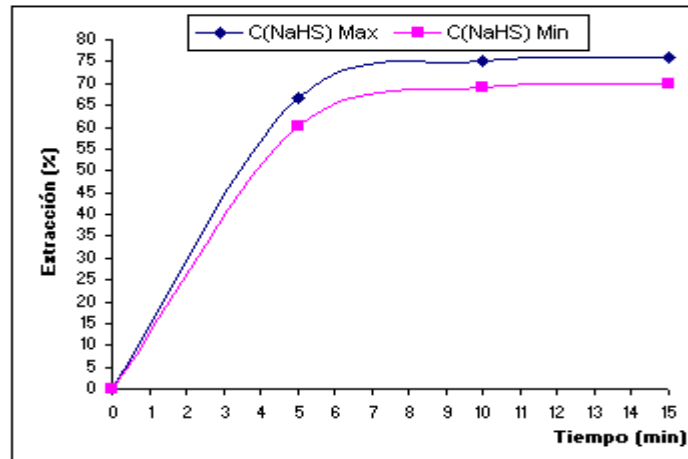


Figura 4.2.2.4. Recuperación del níquel con respecto al tiempo.

$$a = \frac{\log 4.70 - \log 4.10}{\log 1.5 - \log 1.0}$$

$$a = \frac{0.07}{0.18} = 0.39$$

Obteniéndose el siguiente modelo:

$$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau} \right)_{Tai} = k \cdot Vc_0^{0.39}$$

Para el cobalto.

El comportamiento de la recuperación del cobalto se muestra en la figura 4.2.2.5.

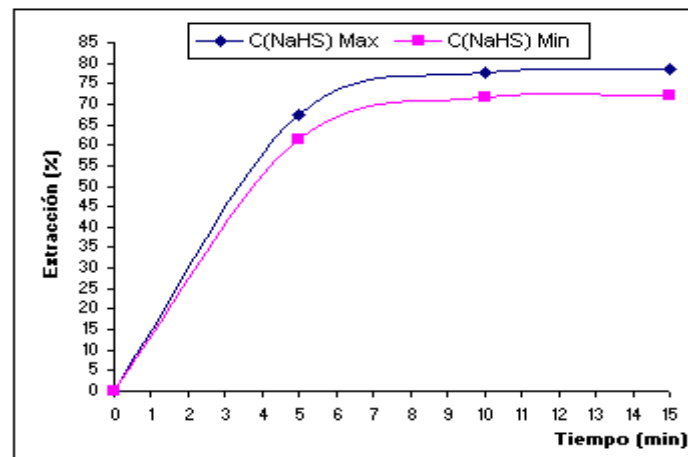


Figura 4.2.2.5. Recuperación del cobalto con respecto al tiempo.

$$a = \frac{\log 4.65 - \log 4.05}{\log 1.5 - \log 1.0}$$

$$a = \frac{0.06}{0.18} = 0.36$$

Obteniéndose el siguiente modelo:

$$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau} \right)_{T_{ai}} = k \cdot Vc_0^{0.36}$$

Lo que corrobora que para procesos heterogéneos el orden de reacción en dependencia del reactivo precipitante es fraccionario y menor que la unidad.

Para el análisis de la influencia del agente precipitante se agruparon los experimentos según la planificación estadístico - matemática para las condiciones estudiadas demostrándose que existe un comportamiento uniforme en todos los casos, es decir que las mayores extracciones se logran con el valor máximo de concentración de hidrógeno sulfuro de sodio (1.5 mol/L), por lo que se considera que una saturación del reactivo precipitado en la solución problema, puede favorecer considerablemente el proceso reprecipitación, ya que incrementaría la interacción de los metales en la solución con el agente precipitante.

Los datos obtenidos en las pruebas experimentales demuestran que a valores de concentración de hidrógeno sulfuro de sodio de 1.5 mol/L se obtienen en los tiempos de 10 y 15 minutos las mayores extracciones (Ver tabla 1 y 2. Anexos), en todos los metales analizados.

4.2.3. Influencia de la velocidad de agitación.

Para establecer la velocidad límite del proceso, la cual se alcanza al eliminar el frenado de la difusión se realizan los siguientes cálculos.

Para una misma extracción (ξ) se determina el tiempo para la condición de extracción prefijada, se realiza el cálculo siguiente:

$$\frac{\left(\frac{d(\xi)}{d\tau} \right)_{Re1\alpha i}}{\left(\frac{d(\xi)}{d\tau} \right)_{Re2\alpha i}} = \frac{Re_{01}^p}{Re_{02}^p} \quad (4.37)$$

Aplicando logaritmo:

$$\log \frac{\left(\frac{d(\xi)}{d\tau}\right)_{Re1ai}}{\left(\frac{d(\xi)}{d\tau}\right)_{Re2ai}} = \log \frac{Re_{01}^p}{Re_{02}^p} \quad (4.38)$$

Sintetizando se obtiene:

$$\Delta \ln \tau = p \cdot \Delta \log Re \quad (4.39)$$

Despejando el valor de p:

$$p = \frac{\Delta \log \tau}{\Delta \log Re} \quad (4.40)$$

Sustituyendo los valores obtenidos para cada caso tenemos que:

Para el cobre.

La tendencia de la extracción del cobre hacia el precipitado se muestra en la figura 4.2.3.1.

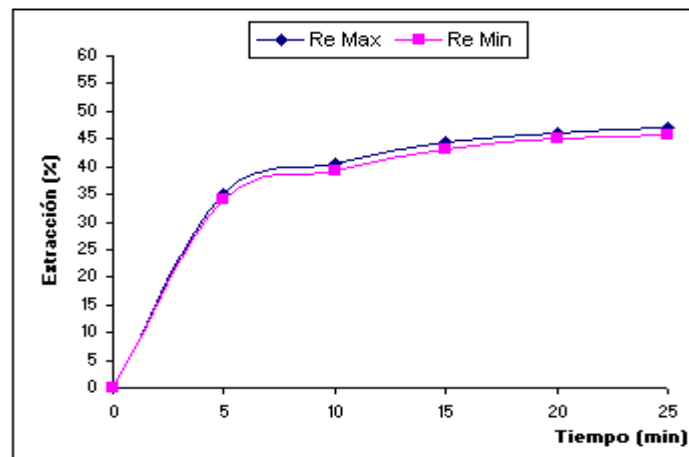


Figura 4.2.3.1. Recuperación del cobre con respecto al tiempo.

$$p = \frac{\log 4.00 - \log 3.85}{\log 10356.16 - \log 4518.83}$$

$$p = \frac{0.02}{0.36} = 0.06$$

Obteniéndose el siguiente modelo:

$$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau}\right)_{T_{ai}} = k \cdot Re^{0.06}$$

Para el cinc.

El comportamiento de la extracción del cinc hacia el precipitado se observa en la figura 4.2.3.2.

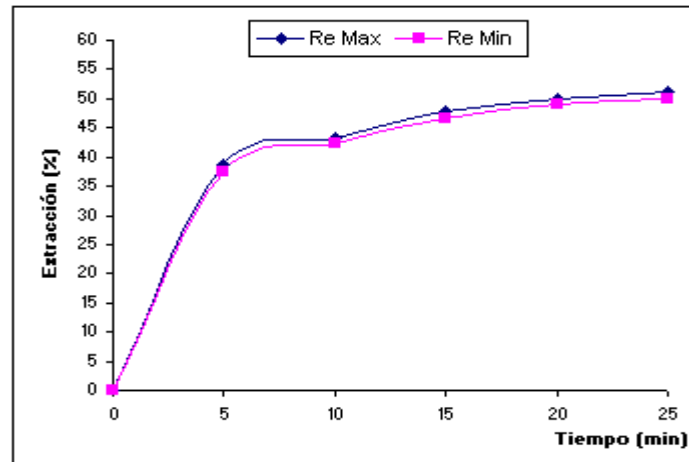


Figura 4.2.3.2. Recuperación del cinc con respecto al tiempo.

$$p = \frac{\log 3.50 - \log 3.40}{\log 10356.16 - \log 4518.83}$$

$$p = \frac{0.01}{0.36} = 0.04$$

Obteniéndose el siguiente modelo:

$$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau} \right)_{T_{oi}} = k \cdot \text{Re}^{0.04}$$

Para el hierro.

La recuperación del hierro en el tiempo se muestra en la figura 4.2.3.3.

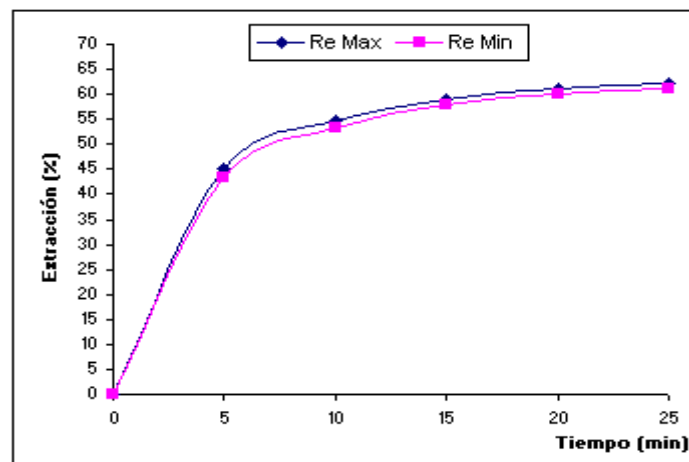


Figura 4.2.3.3. Recuperación del hierro con respecto al tiempo.

$$p = \frac{\log 5.30 - \log 5.00}{\log 10356.16 - \log 4518.83}$$

$$p = \frac{0.03}{0.36} = 0.08$$

Obteniéndose el siguiente modelo:

$$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau} \right)_{T_{ai}} = k \cdot \text{Re}^{0.08}$$

Para el níquel.

La tendencia de la recuperación del cobre en el tiempo se observa en la figura 4.2.3.4.

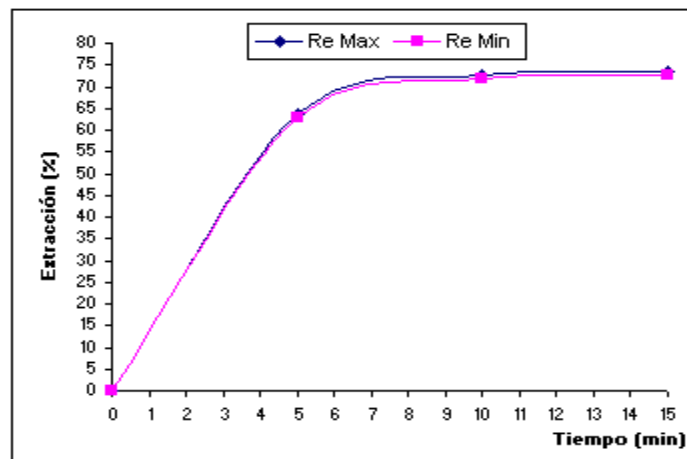


Figura 4.2.3.4. Recuperación del níquel con respecto al tiempo.

$$p = \frac{\log 4.70 - \log 4.60}{\log 10356.16 - \log 4518.83}$$

$$p = \frac{0.01}{0.36} = 0.02$$

Obteniéndose el siguiente modelo:

$$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau} \right)_{T_{ai}} = k \cdot \text{Re}^{0.02}$$

Para el cobalto.

El comportamiento de la recuperación del cobalto se muestra en la figura 4.2.3.5.

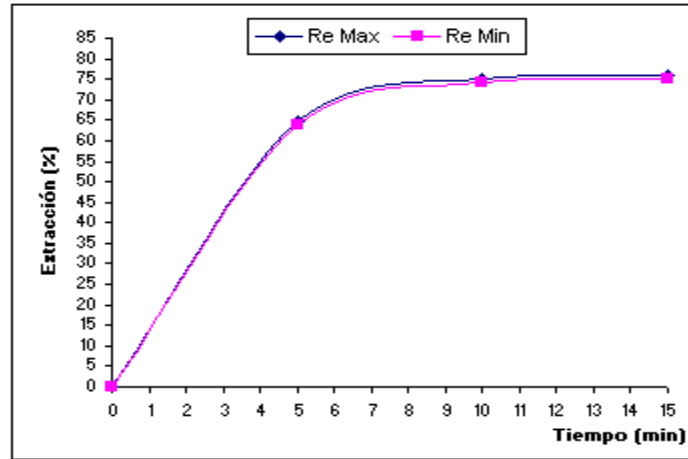


Figura 4.2.3.5. Recuperación del cobalto con respecto al tiempo.

$$p = \frac{\log 5.30 - \log 5.15}{\log 10356.16 - \log 4518.83}$$

$$p = \frac{0.01}{0.36} = 0.03$$

Obteniéndose el siguiente modelo:

$$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau} \right)_{T_{ai}} = k \cdot Re^{0.03}$$

De los cálculos se puede concluir que la velocidad de agitación posee una significativa influencia sobre el proceso de precipitación tanto en la primera como en la segunda etapa obteniéndose las mejores extracciones utilizando el régimen turbulento ($Re = 10356.16$), este fenómeno se asocia debido a la formación durante el proceso de precipitación de zonas de sobresaturación locales, datos experimentales indican que la disminución del régimen de agitación por debajo de ciertos niveles provoca el mismo efecto que en los factores antes estudiados aunque no con la misma veracidad. Se ha demostrado la relación directa entre los resultados estadísticos y cinéticos referidos al orden de influencia.

Determinación de las ecuaciones cinéticas que caracterizan el proceso de precipitación de sulfuros a partir del licor residual WL, con hidrógeno sulfuro de sodio.

Partiendo de la ecuación general que se muestra a continuación:

$$-\frac{dc(Me)}{dt} = (c(Me)_t - c(Me)_e) \cdot k \cdot c(NaHS)^a \cdot Re^q \cdot e^{-\frac{Ea}{R \cdot T}} \tag{4.41}$$

Analizando e integrando, nos queda que:

$$\int_{c(Me)_{t_0}}^{c(Me)_{t_1}} \frac{dc(Me)}{(c(Me)t - c(Me)e)} = k \cdot c(NaHS)^a \cdot Re^q \cdot e^{-\frac{Ea}{R \cdot T}} \cdot \int_{t_0}^{t_1} dt \quad (4.42)$$

Resolviendo la integral, obtenemos:

$$\ln(c(Me)t_1 - c(Me)e) - \ln(c(Me)t_0 - c(Me)e) = k \cdot c(NaHS)^a \cdot Re^q \cdot e^{-\frac{Ea}{R \cdot T}} \cdot (t_1 - t_0) \quad (4.43)$$

Si se considera $t_0 = 0$ y $c(Me)_0 = c(Me)_{m\acute{a}x}$, se obtiene que:

$$\ln \frac{(c(Me)t_1 - c(Me)e)}{(c(Me)_{m\acute{a}x} - c(Me)e)} = k \cdot c(NaHS)^a \cdot Re^q \cdot e^{-\frac{Ea}{R \cdot T}} \cdot t_1 \quad (4.44)$$

Aplicando la exponencial a la ecuación (4.44), nos queda:

$$\frac{(c(Me)t_1 - c(Me)e)}{(c(Me)_{m\acute{a}x} - c(Me)e)} = \text{Exp} \left(k \cdot c(NaHS)^a \cdot Re^q \cdot e^{-\frac{Ea}{R \cdot T}} \cdot t_1 \right) \quad (4.45)$$

Despejando se obtiene el modelo en función de la concentración del metal en la solución a través de la ecuación (4.46):

$$c(Me)t_1 = (c(Me)_{m\acute{a}x} - c(Me)e) \cdot \text{Exp} \left(k \cdot c(NaHS)^a \cdot Re^q \cdot e^{-\frac{Ea}{R \cdot T}} \cdot t_1 \right) + c(Me)e \quad (4.46)$$

Conociendo que:

$$\zeta(Me)t_1 = \frac{c(Me)t_1}{c(Me)_{m\acute{a}x}} \cdot 100 \quad (4.47)$$

Y despejando:

$$c(Me)t_1 = \frac{\zeta(Me)t_1}{100} \cdot c(Me)_{m\acute{a}x} \quad (4.48)$$

Sustituyendo la ecuación (4.48) en (4.46) se obtiene un modelo en función de las extracciones.

$$\zeta(Me)t_1 = \frac{100}{c(Me)_{m\acute{a}x}} \cdot (c(Me)_{m\acute{a}x} - c(Me)e) \cdot \text{Exp} \left(k \cdot c(NaHS)^a \cdot Re^q \cdot e^{-\frac{Ea}{R \cdot T}} \cdot t_1 \right) + c(Me)e$$

Para cada metal analizado tenemos que:

$$\zeta(Cu)t_1 = \frac{100}{c(Cu)_{m\acute{a}x}} \cdot (c(Cu)_{m\acute{a}x} - c(Cu)e) \cdot \text{Exp} \left(0.092 \cdot c(NaHS)^{0.72} \cdot \text{Re}^{0.06} \cdot e^{-\frac{9972.83}{R \cdot T}} \cdot t_1 \right) + c(Cu)e$$

$$\zeta(Zn)t_1 = \frac{100}{c(Zn)_{m\acute{a}x}} \cdot (c(Zn)_{m\acute{a}x} - c(Zn)e) \cdot \text{Exp} \left(0.110 \cdot c(NaHS)^{0.53} \cdot \text{Re}^{0.04} \cdot e^{-\frac{6300.14}{R \cdot T}} \cdot t_1 \right) + c(Zn)e$$

$$\zeta(Fe)t_1 = \frac{100}{c(Fe)_{m\acute{a}x}} \cdot (c(Fe)_{m\acute{a}x} - c(Fe)e) \cdot \text{Exp} \left(0.082 \cdot c(NaHS)^{0.51} \cdot \text{Re}^{0.08} \cdot e^{-\frac{5687.28}{R \cdot T}} \cdot t_1 \right) + c(Fe)e$$

$$\zeta(Ni)t_1 = \frac{100}{c(Ni)_{m\acute{a}x}} \cdot (c(Ni)_{m\acute{a}x} - c(Ni)e) \cdot \text{Exp} \left(0.133 \cdot c(NaHS)^{0.39} \cdot \text{Re}^{0.02} \cdot e^{-\frac{6416.82}{R \cdot T}} \cdot t_1 \right) + c(Ni)e$$

$$\zeta(Co)t_1 = \frac{100}{c(Co)_{m\acute{a}x}} \cdot (c(Co)_{m\acute{a}x} - c(Co)e) \cdot \text{Exp} \left(0.123 \cdot c(NaHS)^{0.36} \cdot \text{Re}^{0.03} \cdot e^{-\frac{5752.68}{R \cdot T}} \cdot t_1 \right) + c(Co)e$$

Las ecuaciones cinéticas calculadas en función de las extracciones nos dan una idea del comportamiento de los parámetros estudiados en función del tiempo de precipitación, en las cuales se encuentra reflejada la influencia de los factores analizados.

4.3. Valoración económica.

En el presente trabajo no se realiza un análisis económico integral, solo se tiene en cuenta los ingresos por productos obtenidos y los costos por reactivos utilizados, lo que da una visión de la posible proyección de dicho trabajo como una de las vías de recuperación de los metales pesados presentes en el WL.

Los cálculos del análisis económico están basados en los resultados obtenidos en la prueba # 1, puesto que en esta es donde se obtienen las mayores extracciones; la mezcla de sulfuro de hierro no se tiene en cuenta en la valoración económica.

La masa de los productos obtenidos a partir de 1 L de licor de desecho WL para la primera y segunda etapa de precipitación se representa en la tabla 4.3.1.

Tabla 4.3.1. Masa de los productos obtenidos a partir de 1 L de licor de desecho WL, g.

Etapas	Elementos	Prueba I
1	Cu	0.0000528
	Zn	0.006792
	Fe	0.252824
2	Ni	0.022148
	Co	0.002442

Los precios de la tonelada de níquel y cobalto fueron extraídos de: Lgomez2@hotmail.com (Comunicación personal), el costo unitario de la tonelada de cinc y cobre promedio se tomo de la página (<http://www.portalminero.com>).

Teniendo en cuenta que diariamente se generan 25 000 m³ del licor analizado, se obtiene un ingreso por producto reflejado en la tabla 4.3.2.

Tabla 4.3.2. Ingresos por productos obtenidos.

Elementos	Costo unitario (USD)	Unidades (T)	Costo total (\$)
Cu	163240.00	0.34	55162.06
Zn	75240.00	43.47	3270592.51
Ni	7040.00	141.75	997900.29
Co	18188.00	15.63	284256.61
Ingreso por producto.			4607911.48

Conociendo que se necesita por cada litro de WL un total 3.97 g de carbonato de calcio y un volumen de hidrógeno sulfuro de sodio de 7.6 mL para la primera etapa y 28.6 mL para la segunda se obtiene un costo de reactivo utilizado, mostrado en la tabla 4.3.3.

Los costos unitarios (USD) de los reactivos empleados se muestran en la tabla 4.3.3.

Tabla 4.3.3. Costos de los reactivos utilizados.

Reactivos	Costo unitario (USD)	Unidades (T)	Costo total (\$)
NaHS _(ac) (1.5 mol/ L)	325.00	10139.88	3295459.84
Sieno (CaCO ₃)	4.00	36226.25	144905.00
Costo de reactivo			3440364.84

La utilidad bien dada por la diferencia entre el ingreso por producto obtenido y el consumo de reactivo de la siguiente manera:

Ingreso por producto obtenido	\$ 4607911,48
(-) Costo por reactivo	\$ <u>3440364,84</u>
Utilidad por reactivo empleado	\$ 1167546,64 USD

Lo que nos da un posible análisis de la proyección de este trabajo a escala industrial.

CONCLUSIONES

En base al trabajo experimental, se llega a las siguientes conclusiones.

1. Se corrobora la hipótesis plateadas de que las principales regularidades del proceso de precipitación en forma de sulfuros permiten extraer selectivamente los valores metálicos presentes en el licor residual WL de la Empresa Mixta Moa Níquel S.A a través del estudio matemático – estadístico y cinético realizado en dos etapas y a diferentes valores de pH.
2. Se comprobó experimentalmente que en las pruebas realizadas la influencia de los parámetros estudiados perciben un comportamiento con tendencia positiva.
3. Se determinó que la coloración gris que experimenta el precipitado en la primera etapa corresponde principalmente a los sulfuros mixtos de cinc, hierro y cobre ya que las extracciones del níquel y el cobalto no superan en esta el 5 %.
4. En la prueba 1 se alcanzan las mayores recuperaciones, cuyas condiciones de trabajo fueron: $T = 353 \text{ K}$, $Re = 10356.16$ y $c(\text{NaHS}) = 1.5 \text{ mol/L}$.
5. Se obtuvieron los modelos cinéticos que caracterizan los parámetros estudiados, para cada metal analizado, los cuales se muestran a continuación:

$$\zeta(\text{Cu})t_1 = \frac{100}{c(\text{Cu})_{\text{máx}}} \cdot (c(\text{Cu})_{\text{máx}} - c(\text{Cu})e) \cdot \text{Exp} \left(0.092 \cdot c(\text{NaHS})^{0.72} \cdot \text{Re}^{0.06} \cdot e^{-\frac{9972.83}{R-T}} \cdot t_1 \right) + c(\text{Cu})e$$

$$\zeta(\text{Zn})t_1 = \frac{100}{c(\text{Zn})_{\text{máx}}} \cdot (c(\text{Zn})_{\text{máx}} - c(\text{Zn})e) \cdot \text{Exp} \left(0.110 \cdot c(\text{NaHS})^{0.53} \cdot \text{Re}^{0.04} \cdot e^{-\frac{6300.14}{R-T}} \cdot t_1 \right) + c(\text{Zn})e$$

$$\zeta(\text{Fe})t_1 = \frac{100}{c(\text{Fe})_{\text{máx}}} \cdot (c(\text{Fe})_{\text{máx}} - c(\text{Fe})e) \cdot \text{Exp} \left(0.082 \cdot c(\text{NaHS})^{0.51} \cdot \text{Re}^{0.08} \cdot e^{-\frac{5687.28}{R-T}} \cdot t_1 \right) + c(\text{Fe})e$$

$$\zeta(\text{Ni})t_1 = \frac{100}{c(\text{Ni})_{\text{máx}}} \cdot (c(\text{Ni})_{\text{máx}} - c(\text{Ni})e) \cdot \text{Exp} \left(0.133 \cdot c(\text{NaHS})^{0.39} \cdot \text{Re}^{0.02} \cdot e^{-\frac{6416.82}{R-T}} \cdot t_1 \right) + c(\text{Ni})e$$

$$\zeta(\text{Co})t_1 = \frac{100}{c(\text{Co})_{\text{máx}}} \cdot (c(\text{Co})_{\text{máx}} - c(\text{Co})e) \cdot \text{Exp} \left(0.123 \cdot c(\text{NaHS})^{0.36} \cdot \text{Re}^{0.03} \cdot e^{-\frac{5752.68}{R-T}} \cdot t_1 \right) + c(\text{Co})e$$



RECOMENDACIONES

En base al trabajo experimental, se llega a las siguientes recomendaciones.

1. Profundizar en la caracterización física de los sulfuros mixtos obtenidos por separado así como su purificación para lograr una mayor calidad en los mismos.
2. Aumentar el escalado a través del criterio de semejanza en investigaciones pilotos e industriales.
3. Comprobar la reproducibilidad de las ecuaciones propuestas.
4. Realizar una evaluación ambiental teniendo en cuenta la aplicación de este proyecto a escala industrial.
5. Realizar un cálculo económico integral.

BIBLIOGRAFÍA

1. Alfonso, E. y col. *Tecnología de descontaminación del licor residual WL mediante utilización del mineral serpentínico previamente calcinado. Informe Técnico*. Centro de Investigaciones y Proyectos de la Industria Minero Metalúrgica. La Habana, 1995.
2. Alexeyev, V. N. *Qualitative Analysis*. Moscow. Publisher: Mir, 1971. 563 p.
3. Alpízar, J; M. Iglesias y R. López. *Introducción a la elaboración matemática de los resultados experimentales*. La Habana: ENPES, 1990.
4. Barrabía, E. *Estudio preliminar de una variante de recuperación de metálicos a partir del licor ácido de la E.P.S.A. Trabajo de Diploma (ISMM)*. Facultad de Metalurgia. Moa, 1997.
5. Burriel, M. F; L. Conde y S. Arribas. *Química Analítica Cualitativa*. 5ta Edición, La Habana: Edición Revolucionaria, 1972. 612 p.
6. *Boletín Informativo Minero. Información y Negocios para la Minería Latinoamericana*. N° 53. [21 de Junio, 2002]. Disponible en: <http://www.portalminero.com/bolsa.htm>.
7. Calzadilla, P.A. *Recuperación de cromo contenido en el WL. Trabajo de Diploma*. Facultad de Ciencias Naturales (U.O) Santiago de Cuba, 1994.
8. Caron, H. M. *The Ingenious*. N° 36, 1967.
9. Casado, J; García, R. *Tratamiento de residuales con coral. Informe Técnico*. C.I.S. Moa, 1986.
10. Cleger, F.J. *Recuperación del hierro y manganeso en licores de desecho. Trabajo de Diploma*. Facultad de Ciencias Naturales. (U.O) Santiago de Cuba, 1993.
11. Cochran, W. C; M. C. Grelinde. *Diseño experimental*. México: Editorial F.M.S.A, 1965.
12. Eilor, S. *Industrial enginerys tables*. La Habana: Edición Revolucionaria, 1975.
13. Fonseca, M. *Separación de níquel y cobalto en licores ácidos. Informe Técnico*. C.I.S. Moa, 1988.



14. Gafarov, R; López, J. *Aplicación Industrial de la tecnología de lavado del mineral lixiviado con el licor de desecho WL. Informe Técnico*. Centro de Investigación y Proyecto de la Industria Minero Metalúrgica. La Habana, 1978.
15. García, R. y col. *Reducción de hierro (III) y cromo (VI) en el licor crudo con dióxido de azufre. Informe Técnico*. C.I.S. Moa, 1982.
16. Granda, O. *Aprovechamiento de la serpentina níquelífera en la neutralización de los licores de desecho. Informe de Invención N° 40*. Centro de Investigación y proyectos de la industria Minero Metalúrgica, 1987.
17. Glastone, S. *Termodinámica para Químicos*. La Habana: Edición Revolucionaria. Instituto del libro, 1987.
18. Gutiérrez, M. *Procedimiento para la obtención de compuestos de cromo a partir del licor de desecho de la Empresa Pedro Soto Alba*. Trabajo de Diploma. Facultad de Ciencias Naturales. (U.O). Santiago de Cuba, 1991.
19. Guerasimov, J. *Curso de química física*. Tomo I. Moscú: Editorial Mir, 1971.
20. Herrera, V. *Reporte técnico del proceso carbonato amoniacal*. Nicaro, 1964.
21. Herrera, V y Kasavin, J. *Separación del níquel y cobalto por el método de formación de sulfuros en las soluciones carbonato amoniacaes. Informe Técnico*. C.I.P.I.M.M, 1971.
22. Kasavin, J y Serrano, L. *Extracción de cobalto por medio de ácido sulfhídrico del licor producto amoniacal en la fábrica de Nicaro. Informe Técnico*. C.I.P.I.M.M, 1971.
23. Kasavin, J. *Reporte de investigación*. N° 518, 1970.
24. Kasatkin, A.G. *Operaciones básicas y aparatos en la tecnología química*, Tomo I. Editorial: Pueblo y Educación, 1985.
25. Lasser, J y col. *Eliminación del efecto nocivo de acidez final del licor WL. Informe Técnico*. C.I.S. Moa. 1973.

26. Landazury, S y col. *Proceso de tratamiento del licor WL con amoníaco*. Folleto. Universidad de Oriente. Santiago de Cuba, 1995.
27. Leal, L. M. *Utilización de la serpentina como neutralizante del licor WL*. Trabajo de Diploma. Facultad de Metalurgia y Electromecánica (ISMM), 1988.
28. Legan, P. J. *Estudio de la separación del hierro y manganeso del licor WL*. Trabajo de Diploma. Facultad de Ciencias Naturales (U.O). Santiago de Cuba, 1990.
29. Lobaina, O y col. *Reporte Técnico*. C.I.L. 1994.
30. Lobaina, O y col. *Pruebas a escala de banco para analizar el uso del sulfuro de sodio en la precipitación de sulfuros. Informe de Investigación*. C.I.L, 1998.
31. Lourdes Gómez Lazo. *Noticias del mercado Internacional. Níquel y Cobalto. Precios y Tasas de Cambio*: Recopilados por ICCI. Boletín N° 27. [14 de Junio, 2002]. Disponible en: Lgomez2@hotmail.com.
32. Morrell, A. *Desarrollo de una metodología para la descontaminación del WL y recuperación de algunos valores metálicos*. Trabajo de Diploma. Facultad de Ciencias Naturales (U.O) Santiago de Cuba, 1990.
33. Pérez, A. J. *Estudio cinético de la reacción de neutralización entre el licor y el coral*. Trabajo de Diploma. (ISPJAE). La Habana, 1987.
34. Pérez, F. *Estudio cinético de la reacción de neutralización del licor WL con un pH = 4.5. Informe Técnico*. Centro de Investigaciones y Proyectos de la Industria Minero Metalúrgica. La Habana, 1991.
35. Pérez, H. S. *Estudio del comportamiento de las zeolitas naturales en licores ácidos*. Trabajo de Diploma. Facultad de Metalurgia y Electromecánica. (ISMM). Moa, 1988.
36. Perry, R; C. Chilton: *Chemical Engineers Handbook*. Tomo I: La Habana. Edición Revolucionaria, 1985.

37. Quemauc, L; Chow. *Factibilidad de la neutralización a altas temperaturas con serpentina tratada. Informe Técnico*. C.I.S. Moa, 1976.
38. Quiproníquel. *Obtención de cobalto de gran pureza. Reporte de investigación*. Moscú, 1977.
39. Rodríguez, Y. *Estudio del proceso de precipitación de metales en forma de sustancias poco solubles durante el tratamiento del licor amoniacal de la empresa Ernesto Che Guevara, con el residual agua de cooler de la empresa Moa Níquel S.A.* Trabajo de Diploma. I.S.M.M. Moa, 1995.
40. Sifonte, S; Lino, Ch. *Balance del consumo de sulfuro de hidrógeno y coral en la planta de lixiviación. Informe Técnico*. C.I.S. Moa, 1975.
41. Sosa, M. M. *Recopilación bibliográfica sobre los distintos trabajos realizados para el tratamiento de los licores ácidos. Informe Técnico*. Facultad de Metalurgia y Electromecánica (ISMM). Moa, 1997.
42. Sosa, M. M. *Prácticas de laboratorio de Química Analítica Cualitativa I*. La Habana: Editorial Pueblo y Educación, 1987.
43. Sovol, I. *Utilización del licor WL al 20 % para el lavado de las colas del mineral laterítico. Informe Técnico*. CIS. Moa, 1981.
44. Suárez, A. *Análisis del proceso de precipitación de sulfuros a partir de licores carbonato amoniacales*. Tesis en opción a Master en ingeniería de procesos. Universidad de Oriente, 1998.
45. Sundahl, S. *Chemical Principles*. Lexington: Dec Heath and Company. C.I.S, Moa. 1992.
46. Zelikman. A. N; G. M. Voldman; L. V. Beliaevskaya. *Teoría de los procesos hidrometalúrgicos*. Moscú: Editorial Metalurgia, 1975. pag 328 – 352.

Zelikman. A. N y col. *Teoría de los procesos hidrometalúrgicos*. V/O Vnesh targizdat. Moscú, 1982.

ANEXOS

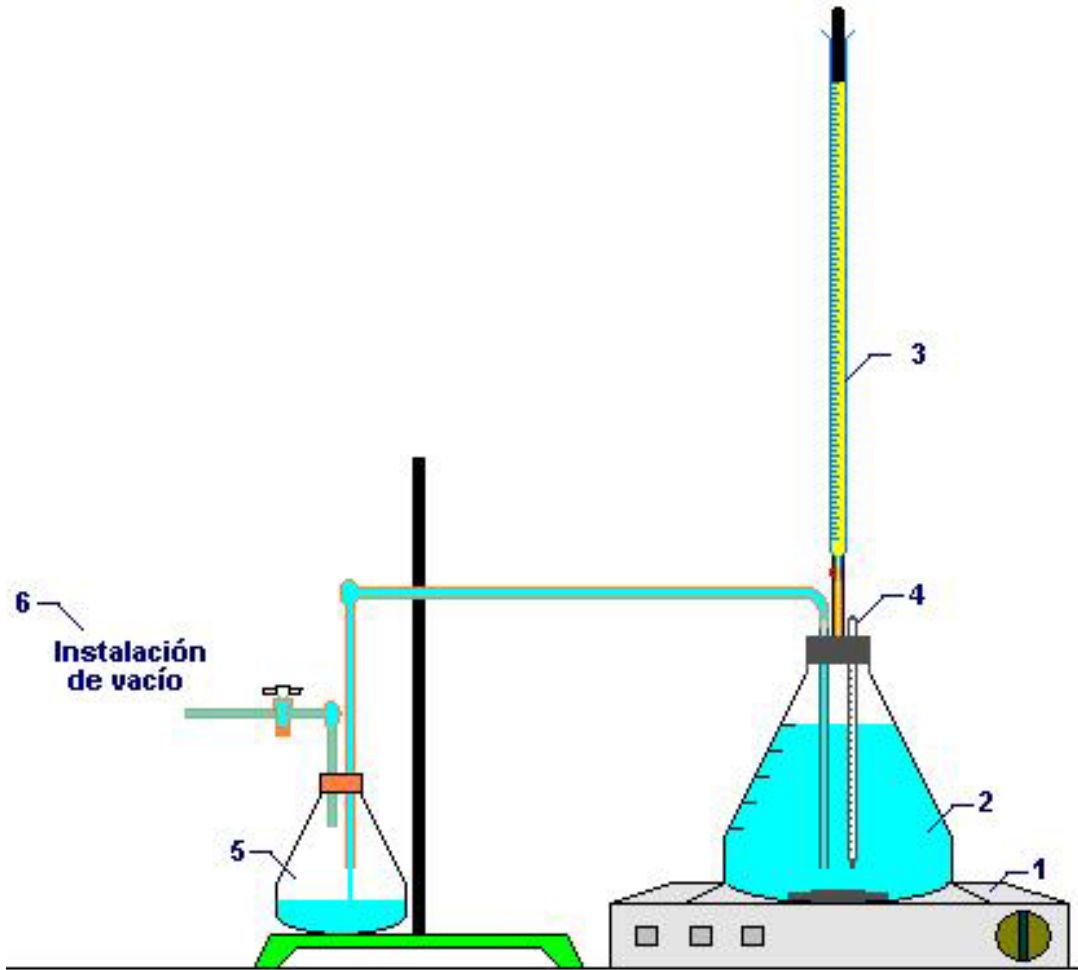


Tabla 1. Tabulación de las recuperaciones de los elementos en las diferentes condiciones de estudio (Pruebas 1 – 4).

Prueba # 1 T: 353 K c(NaHS): 1.5 mol/L Re: 10356.16

τ (min)	ξ Cu	ξ Zn	ξ Fe	ξ Ni	ξ Co
0	0	0	0	0	0
5	41.00	44.20	50.50	3.60	3.90
10	46.50	48.90	60.00	4.20	4.60
15	50.20	53.30	64.30	69.50	70.30
20	52.10	55.50	66.50	78.30	80.70
25	52.80	56.60	67.60	79.10	81.40

Prueba # 2 T: 333 K c(NaHS): 1.5 mol/L Re: 10356.16

τ (min)	ξ Cu	ξ Zn	ξ Fe	ξ Ni	ξ Co
0	0	0	0	0	0
5	36.30	40.10	46.20	2.70	3.10
10	41.80	44.80	55.70	3.30	3.80
15	45.50	49.20	60.00	64.30	65.20
20	47.40	51.40	62.20	73.10	75.60
25	48.10	52.50	63.30	73.90	76.30

Prueba # 3 T: 353 K c(NaHS): 1.5 mol/L Re: 4518.83

τ (min)	ξ Cu	ξ Zn	ξ Fe	ξ Ni	ξ Co
0	0	0	0	0	0
5	39.80	43.10	49.30	3.30	3.50
10	45.30	47.80	58.80	3.90	4.20
15	49.00	52.20	63.10	68.80	69.40
20	50.90	54.40	65.30	77.60	79.80
25	51.60	55.50	66.40	78.40	80.50

Prueba # 4 T: 333 K c(NaHS): 1.5 mol/L Re: 4518.83

τ (min)	ξ Cu	ξ Zn	ξ Fe	ξ Ni	ξ Co
0	0	0	0	0	0
5	35.10	39.00	45.00	2.40	2.70
10	40.60	43.70	54.50	3.00	3.40
15	44.30	48.10	58.80	63.60	64.30
20	46.20	50.30	61.00	72.40	74.70
25	46.90	51.40	62.10	73.20	75.40

Tabla 2. Tabulación de las recuperaciones de los elementos en las diferentes condiciones de estudio (Pruebas 5 – 8). Continuación.

Prueba # 5 T: 353 K c(NaHS): 1.0 mol/L Re: 10356.16

τ (min)	ξ Cu	ξ Zn	ξ Fe	ξ Ni	ξ Co
0	0	0	0	0	0
5	33.90	37.30	44.10	2.50	3.00
10	39.40	42.00	53.60	3.10	3.70
15	43.10	46.40	57.90	63.20	64.20
20	45.00	48.60	60.10	72.00	74.60
25	45.70	49.70	61.20	72.80	75.30

Prueba # 6 T: 333 K c(NaHS): 1.0 mol/L Re: 10356.16

τ (min)	ξ Cu	ξ Zn	ξ Fe	ξ Ni	ξ Co
0	0	0	0	0	0
5	29.20	33.20	39.80	1.60	2.20
10	34.70	37.90	49.30	2.20	2.90
15	38.40	42.30	53.60	58.00	59.10
20	40.30	44.50	55.80	66.80	69.50
25	41.00	45.60	56.90	67.60	70.20

Prueba # 7 T: 353 K c(NaHS): 1.0 mol/L Re: 4518.83

τ (min)	ξ Cu	ξ Zn	ξ Fe	ξ Ni	ξ Co
0	0	0	0	0	0
5	32.70	36.20	40.90	2.20	2.60
10	38.20	40.90	52.40	2.80	3.30
15	41.90	45.30	56.70	62.50	63.30
20	43.80	47.50	58.90	71.30	73.70
25	44.50	48.60	60.00	72.10	74.40

Prueba # 8 T: 333 K c(NaHS): 1.0 mol/L Re: 4518.83

τ (min)	ξ Cu	ξ Zn	ξ Fe	ξ Ni	ξ Co
0	0	0	0	0	0
5	28.00	32.10	38.60	1.30	1.80
10	33.50	36.80	48.10	1.90	2.50
15	37.20	41.20	52.40	57.30	58.20
20	39.10	43.40	54.60	66.10	68.60
25	39.80	44.50	55.70	66.90	69.30

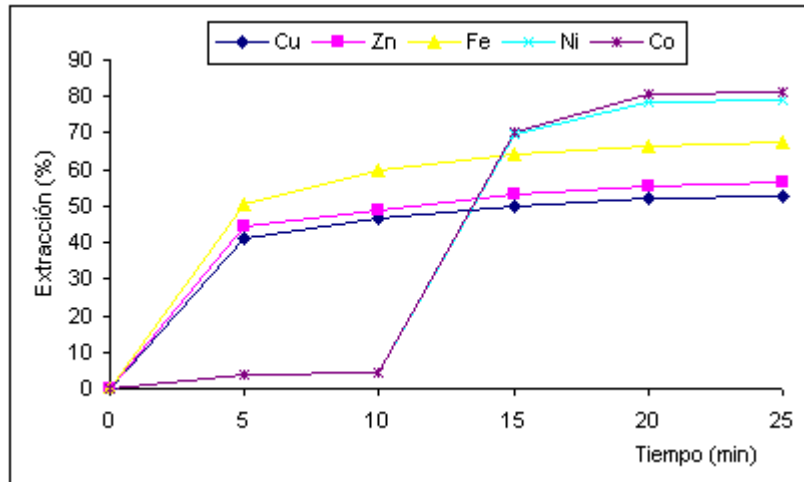


Figura 2. Influencia del tiempo respecto a la extracción durante la precipitación (Prueba # 1).

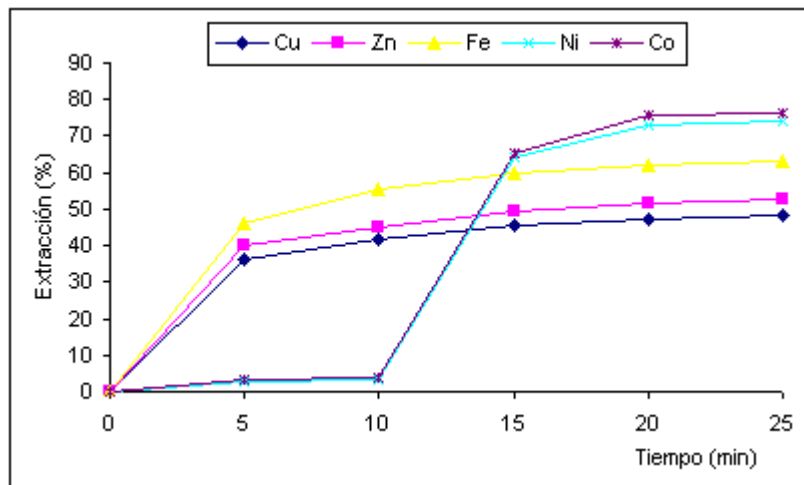


Figura 3. Influencia del tiempo respecto a la extracción durante la precipitación (Prueba # 2).

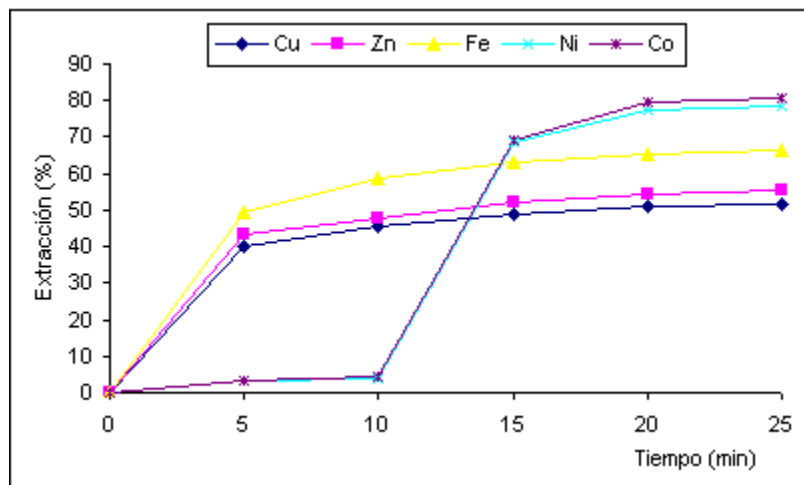


Figura 4. Influencia del tiempo respecto a la extracción durante la precipitación (Prueba # 3).

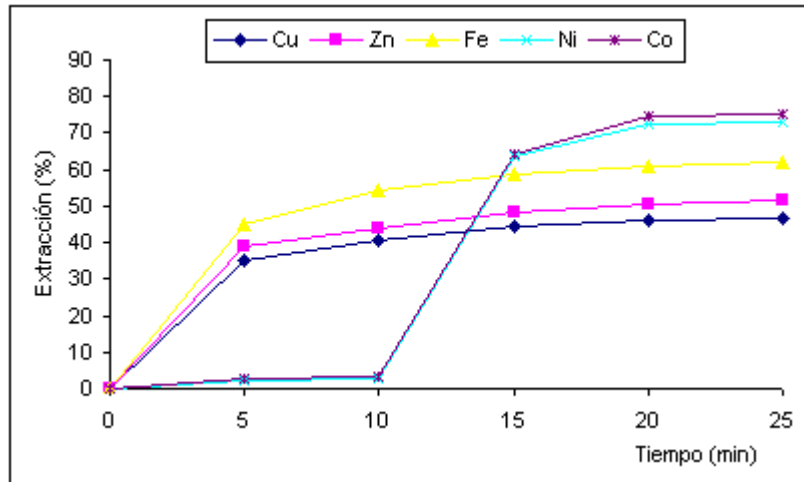


Figura 5. Influencia del tiempo respecto a la extracción durante la precipitación (Prueba # 4).

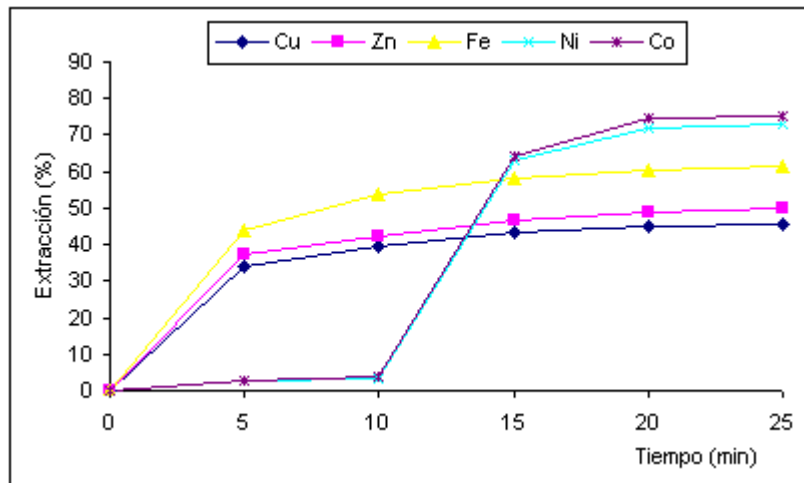


Figura 6. Influencia del tiempo respecto a la extracción durante la precipitación (Prueba # 5).

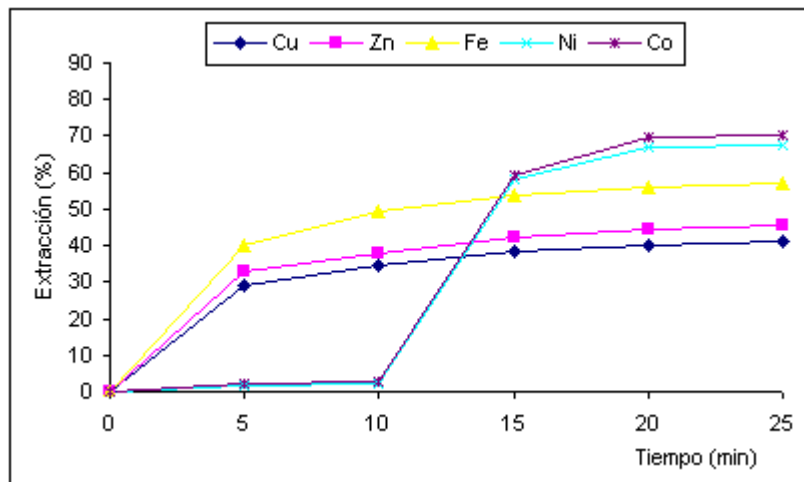


Figura 7. Influencia del tiempo respecto a la extracción durante la precipitación (Prueba # 6).

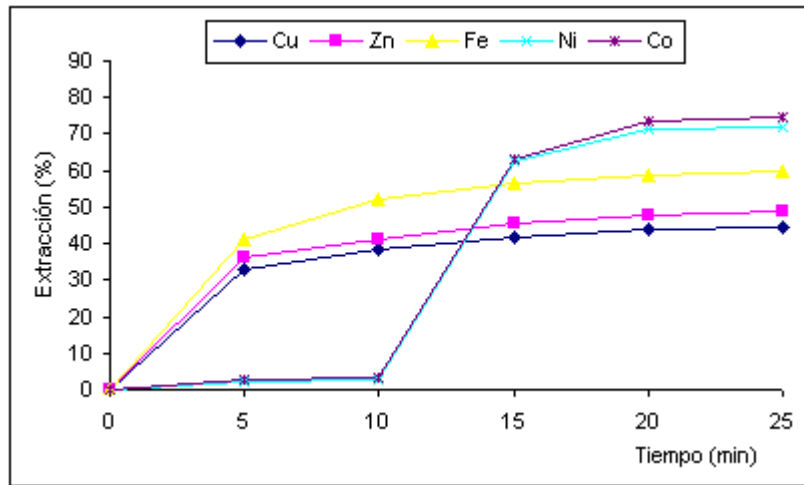


Figura 8. Influencia del tiempo respecto a la extracción durante la precipitación (Prueba # 7).

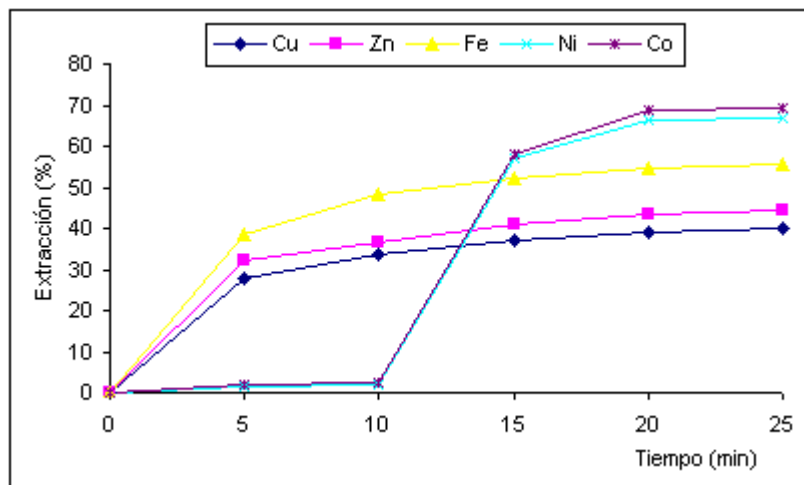


Figura 9. Influencia del tiempo respecto a la extracción durante la precipitación (Prueba # 8).