

Universidad de Oriente
Instituto Superior Minero Metalúrgico

Caracterización de las reacciones de precipitación del óxido de cobalto(III)
hidratado en presencia del dióxígeno del aire.

Tesis presentada en opción al Título Académico de Master en Química
Inorgánica.

Mención : Química Inorgánica Preparativa.

Autor: Lic. Edelio Danguillecourt Alfaro

Tutores: Dr. Luis Javier Fiffe Muguercia

Dra. Marta Sanfeliz Prieto.

Moa, 1998

“Año del aniversario 40 de las batallas decisivas de las guerras de liberación”

Resumen:

En el presente trabajo se estudian las reacciones de precipitación del óxido de cobalto(III) hidratado, sustancia que se emplea en la industria niquelífera en la purificación de los licores industriales. Para ello, se emplea como agente oxidante el dióxígeno del aire, regulando el pH del medio básico con hidróxido de sodio, carbonato de sodio y la mezcla de estos.

Se proponen tres reacciones de precipitación realizado el análisis termodinámico para determinar su espontaneidad en el intervalo de temperatura de 303 a 353 K. Se calcularon los valores de la variación de energía libre y las constantes de equilibrio a las temperaturas dadas, según el método propuesto por Criss y Cobble.

En cada una de las reacciones propuestas, se estudia el comportamiento del pH en el transcurso del tiempo y se determina el por ciento de rendimiento del producto obtenido. A los mismos, se les determina analíticamente el por ciento de cobalto total en forma de cobalto(III). Dichos sólidos fueron caracterizados por difracción de Rayos X, con ayuda del programa Regintel.exe.

También se aplica un diseño experimental factorial a dos niveles en una de las reacciones de precipitación, tomando como variables el pH y la temperatura, donde se determina la ecuación de regresión que describe el comportamiento de éstas variables en dicha reacción de precipitación.

Abstract:

Cobalt(III) oxide hydrate precipitation reactions are analyzed. This chemical compound is widely used to purify liquors in the nickel industry. To do this, oxygen is applied as oxidant agent, being the basic medium adjustable by sodium hydroxide, sodium carbonate and a mixture of both compounds.

Three precipitation reactions are discussed. Thermodynamic analysis is made to determine their spontaneity in the temperature range 303 - 353 K. Free energy variation values and balance constants to given temperatures according to Criss and Cobble method are estimated.

Behavior of pH in the course of time and percent of efficiency are also discussed in each the proposed reaction. X Rays diffraction and Regintel.exe software was used to characterized solid.

A factorial experimental design to one of the precipitation reactions is applied. Temperature and pH variables are taken into consideration to determined the regression equation that describes the behavior of these variables in the cobalt(III) oxide precipitation.

Indice.

Introducción.	1
Capítulo 1: Análisis bibliográfico sobre la química del cobalto.	3
1.1- Características químicas del cobalto en sus diferentes estados de oxidación.	3
1.2- Métodos industriales de obtención del óxido de cobalto(III) hidratado.	14
Capítulo 2: Aspectos generales de la termodinámica de obtención del óxido de cobalto(III) hidratado.	22
2.1- Termodinámica química. Aspectos generales.	22
2.1.1- Leyes empíricas para el cálculo de las capacidades calóricas de los compuestos sólidos.	22
2.1.2- Influencia de la temperatura sobre el calor de reacción.	23
2.1.3- Constante de equilibrio.	25
2.1.4- Estudio termodinámico de la reacción de síntesis del óxido de cobalto(III) hidratado.	30
Capítulo 3: Estadística química.	34
3.1- Aspectos generales de la estadística química.	34
3.1.1- Modelo matemático.	35
3.1.2- Diseño factorial completo del tipo 2^n .	36
3.1.3- Verificación de la significación de los coeficientes de la ecuación de regresión.	37
Capítulo 4: Materiales, reactivos y métodos.	40
4.1- Reactivos utilizados.	40
4.2- Soluciones utilizadas.	40
4.3- Licor industrial.	40
4.4- Equipos utilizados.	41
4.5- Métodos de análisis químico empleados.	41

4.5.1- Análisis por difracción de rayos X.	41
4.6- Descripción de la instalación experimental para la síntesis del óxido de cobalto(III) hidratado.	42
4.7- Metodología experimental.	42
Capítulo 5: Resultados experimentales.	45
5.1- Estudio de la influencia de pH en la precipitación del óxido de cobalto(III) hidratado.	45
5.2- Caracterización de los sólidos obtenidos.	50
5.3- Análisis estadístico.	51
5.4- Diseño de experimento factorial a dos niveles.	51
5.4.1- Cálculos realizados según el diseño de experimento factorial a dos niveles.	52
Capítulo 6: Discusión de los resultados obtenidos.	53
Conclusiones.	58
Recomendaciones.	59
Bibliografía.	60
Anexos.	64

Introducción:

La aplicación industrial del proceso de lixiviación carbonato - amoniacal a los minerales oxidados de níquel, previamente reducidos, es conocida en nuestro país desde hace más de 50 años, con tecnologías establecidas en la empresa René Ramos Latour, de Nicaro y la Empresa Comandante Ernesto Che Guevara, de Punta Gorda.

Lograr mayores extracciones de cobalto resulta una necesidad en dichas empresas, obtener separaciones efectivas del níquel y del cobalto y por último diversificar los productos de níquel, ello ha llevado a la introducción en dichos procesos de tecnologías alternativas para separar el cobalto de los licores carbonatos amoniacales. Unas de ellas, es la precipitación en forma de sulfuro, empleando el hidrógenosulfuro de amonio como agente precipitante.

El sulfuro obtenido por esta tecnología puede ser disuelto y el licor resultante, previa eliminación de los diferentes elementos interferentes, puede ser empleado para la obtención de diferentes compuestos de níquel y de cobalto con altos grados de pureza.

Con el fin de lograr la eliminación de los elementos interferentes presentes en el licor, a nivel de banco, se han realizado diferentes tratamientos, mediante los cuales se ha podido eliminar efectivamente, hasta el orden de las trazas, el hierro, el zinc y el cobre, quedando aún el manganeso(II) en solución, para estos fines se deben emplear técnicas de oxidación precipitación con fuertes agentes oxidantes capaces de transformarlo a óxido de manganeso(IV).

Recientemente se ha reportado / 29 / que el manganeso(II) puede ser eliminado de las soluciones que lo contienen utilizando el óxido de cobalto(III) hidratado con más de un 50 por ciento del cobalto en forma de cobalto(III). El óxido de cobalto(III) hidratado que posea estas características resulta ser un agente oxidante idóneo, no solo por eliminar el manganeso de las soluciones a través de la oxidación del manganeso(II), sino que a la vez enriquece la solución de cobalto.

Considerando los aspectos señalados, el problema científico que se presenta a los Inorgánicos sintéticos es : ¿ como sintetizar el óxido de cobalto(III) hidratado que tenga más del 75 % de cobalto total en forma de cobalto(III) ?. Dicho problema puede ser resuelto teniendo en cuenta dos aspectos: uno teórico y otro práctico.

Desde el punto de vista práctico: El óxido de cobalto(III) hidratado, con el contenido de cobalto total en forma de cobalto(III) superior al 75 %, se puede obtener mediante

reacciones de precipitación con hidróxido y/o carbonato de sodio, empleando licores industriales de sulfato de cobalto(II) en medio básico, utilizando como agente oxidante el dióxígeno del aire.

Desde el punto de vista teórico: El análisis de las propiedades de dicho compuesto y el estudio termodinámico de las reacciones de obtención , permiten escoger los métodos más adecuados y los parámetros que resuelvan el problema rector.

En función a lo anterior, el presente trabajo tiene los siguientes objetivos:

1. Realizar la revisión bibliográfica sobre las características generales y las formas de síntesis del óxido de cobalto(III) hidratado.
2. Realizar los cálculos termodinámicos a todas las reacciones de precipitación del óxido de cobalto(III) hidratado en medio básico utilizando como agente oxidante al dióxígeno.
3. Establecer la caracterización del producto final que nos permita además determinar el por ciento del cobalto total en forma de cobalto(III), de las reacciones de obtención que se llevan a cabo en diferentes condiciones y en presencia del dióxígeno del aire como sustancia oxidante.
4. Realizar las síntesis (precipitaciones) optimizando los parámetros de temperatura y pH en la obtención del producto deseado.

Faint, illegible text in the top right corner, possibly bleed-through from the reverse side of the page.

Capitulo I

Capítulo 1: Análisis bibliográfico sobre la química del cobalto.

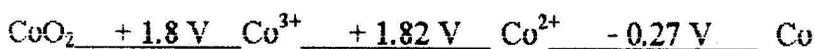
1.1- Características químicas del cobalto en sus diferentes estados de oxidación.

El cobalto se encuentra en la tabla periódica, junto al hierro y al níquel, en el grupo VIII B formando parte de la conocida familia del hierro, debido a la semejanza de sus propiedades físicas y químicas / 48 /.

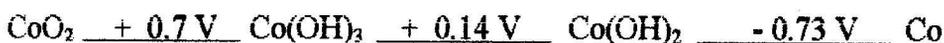
Los elementos de la triada del hierro son elementos vecinos y como tales, presentan cierta similitud en su comportamiento y propiedades generales. Sin embargo se observa una variación relativa de éstas: al aumentar el número atómico disminuye de igual forma el número de los posibles estados de oxidación, si el hierro forma compuestos a los estados de oxidación II, III y VI; el cobalto a los estados II y III; en tanto que el níquel forma la mayor parte de sus compuestos al estado II / 44, 54 /.

Lo anterior, expresado para el cobalto, se pone de manifiesto al observar los potenciales normales de reducción (V) a diferentes estados de oxidación: / 37, 43 /

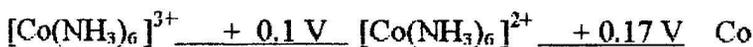
Medio ácido:



Medio básico:



El cobalto forma numerosos compuestos de coordinación a los estados de oxidación II y III. Del cobalto al estado de oxidación II se conocen complejos tetraédricos, tales como el ion tetraclorocobaltato(II) $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, así como octaédricos, por ejemplo el ion hexacuocobalto(II) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Numerosos estudios se han realizado sobre la estabilidad de los complejos de cobalto(II), en particular en lo que a su oxidación a cobalto(III) se refiere, lo que se evidencia a partir de los potenciales normales de reducción correspondientes a las especies complejas del cobalto : / 45 /



Las sales anhidras de cobalto(II) son de color rosadas. Los hidratos cristalinos y las soluciones diluidas de las sales de cobalto son rosadas. Este color es debido al ion hidratado $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. La evaporación de la solución o la acción de agentes deshidratantes como el alcohol, ácido clorhídrico concentrado y otros, producen un cambio en la coloración de rosado a azul debido a la deshidratación del ion complejo y

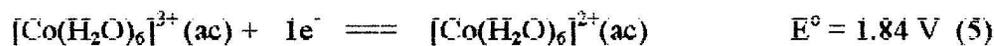
El cobalto(II) forma un gran número de sales simples e hidratos, la base correspondiente, el hidróxido de cobalto(II), se obtiene por adición de álcali a las sales de cobalto(II) en disolución acuosa, donde precipita como un sólido de color azul, que se torna de color rosado, lo cual depende de las condiciones de obtención, siendo ésta la más estable. Es bastante insoluble en agua ($K_{ps}=2.5 \cdot 10^{-16}$), pero un tanto anfótera, porque se disuelve en soluciones alcalinas muy concentradas para dar una solución de color azul oscuro de iones tetrahidroxocobaltato(II), $[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2-}$, de la cual puede precipitarse $\text{Na}_2\text{Co}(\text{OH})_4$ y $\text{Ba}_2\text{Co}(\text{OH})_6$ / 13 /.

El hidróxido de cobalto(II), $\text{Co}(\text{OH})_2$, es precipitado cuando las soluciones de cobalto(II) son alcalinizadas: para soluciones de cobalto(II) de concentración 1 mol/L es precipitado alrededor del pH igual a 6.3 unidades y para soluciones 10^{-6} mol/L el pH es alrededor de 9.3 unidades. A altos valores de pH (mayores de 10.6 unidades), el hidróxido de cobalto(II) se redisuelve formando el ion $[\text{HCoO}_2]^{-}$ / 44 /.

El cobalto(II) es oxidado en soluciones débilmente ácidas a cobalto(III) cuando el potencial de reducción del medio es cercano a 1.81 V. Esta oxidación puede ser acelerado por vía electrofítica y por la acción del flúor o el ozono, pero las sales de cobalto(III) que se obtienen son inestables, y solo los fluoruros o sulfatos han sido aislados. Por otro lado las sales complejas de cobalto(III) con amoníaco son muy estables. Las sales de cobalto(II) pueden ser oxidadas, a valores altos de pH, a hidróxido de cobalto(III), $\text{Co}(\text{OH})_3$ / 44 /.

Del cobalto(III) se conocen numerosos complejos, prácticamente todos de estructura octaédrica. En general, los complejos de cobalto(III) se obtienen a partir de compuestos de cobalto(II), los que se oxidan a cobalto(III) mediante peróxido de hidrógeno o corriente de aire en presencia de catalizadores, como el carbón activado.

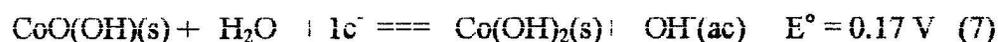
En ausencia de agentes complejantes el estado III no es favorable / 8, 13, 40, 45 /:



Si bien en presencia de complejantes, como el amoníaco, esta situación cambia:



El cobalto(III) es más estable en medio básico que en medio ácido:



Es notable que el potencial de reducción en disolución ácida, sin agente complejante, es tan alto que el cobalto(III), en concentraciones apreciables, oxida rápidamente al agua,

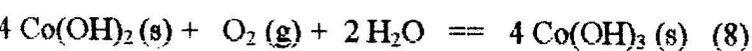
de aquí que las disoluciones acuosas de cobalto(III) no complejadas tengan poca importancia / 13 /.

Se conocen pocas sales simples del cobalto al estado de oxidación III. El fluoruro anhidro se prepara tratando el metal o el cloruro de cobalto(II) con flúor entre 300 - 400 °C, el mismo se trata de un polvo de color pardo, que es reducido por el agua de forma instantánea / 13 /.

El hidrato, $\text{CoF}_3 \cdot 3.5 \text{H}_2\text{O}$, es de naturaleza poco conocida, se obtiene en forma de polvo verde al electrolizar sales de cobalto(II) en solución de ácido fluorhídrico (HF) al 40%. El sulfato azul, $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, que es estable mientras está seco, pero que se descompone al contacto con el agua, precipita al oxidar cobalto(II) en ácido sulfúrico de concentración 8 mol/L, electrolíticamente o por ozono o flúor como sustancias oxidantes. También existe el cobalto(III) en los alambres del tipo $\text{MCo}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ donde $\text{M}=(\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4^+)$, que también son de color azul oscuro y son reducidos por el agua.

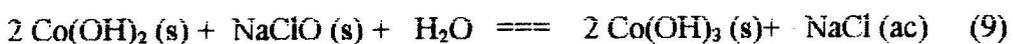
Es probable que el sulfato correspondiente contenga iones $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ como los que existen en el alambre. Es interesante observar que los alambres son diamagnéticos. El acetato de cobalto(III) precipita de una solución de acetato de cobalto(II) en ácido acético glacial sometida a la oxidación electrolítica. No se conoce su constitución, pero es probable que se forme un complejo relativamente estable de cobalto(III), porque se disuelve en agua y se reduce muy lentamente / 13 /.

Los óxidos de cobalto(III) se conocen solo en forma de hidratos que precipitan al tratar soluciones de sales de cobalto(II) con hipocloritos alcalinos / 31 /, el mismo es un polvo negro pardusco que se disuelve en ácido sulfúrico caliente con desprendimiento de dióxígeno y en ácido clorhídrico con desprendimiento de dicloro y se obtiene a partir del hidróxido de cobalto(II), $\text{Co}(\text{OH})_2$, por la acción de los oxidantes (Bromo y lejía sódica) / 53 /.

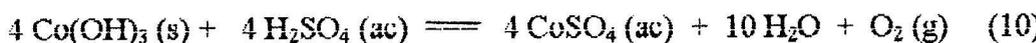


Hasta la década del 50, dicho compuesto se mencionaba como hidróxido de cobalto (III), a partir de trabajos estructurales realizados, se denomina óxido de cobalto(III) hidratado, nombre aceptado actualmente, representándose como: $\text{CoO}(\text{OH})$; si bien, en todas las ecuaciones de reacciones químicas en que se menciona dicho compuesto, siempre se representa como $\text{Co}(\text{OH})_3$, criterio éste aceptado en el presente trabajo.

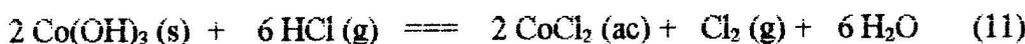
Se conoce que el hidróxido de cobalto(II), Co(OH)_2 , es oxidado por el aire lentamente a hidróxido de cobalto(III), Co(OH)_3 (pardo oscuro), reacción similar a la oxidación del hidróxido de hierro(II), Fe(OH)_2 . En presencia de fuertes agentes oxidantes, por ejemplo hipoclorito de sodio, el hidróxido de cobalto(II) se oxida rápidamente a hidróxido de cobalto(III), según la reacción química siguiente:



Cuando el hidróxido de cobalto(III) reacciona con los ácidos oxigenados no se forman sales de cobalto(III), pero el dióxígeno es liberado y se forman sales de cobalto(II), por ejemplo:

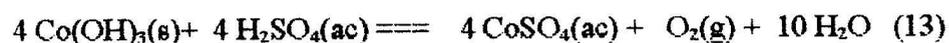


el Co(OH)_3 libera dicloro frente al $\text{HCl} (\text{g})$:

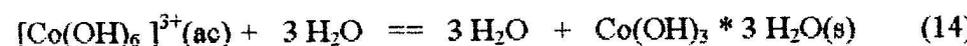


Los compuestos de cobalto(III) son menos estables que los del hierro(III) y tienen un mayor poder oxidante / 27 /.

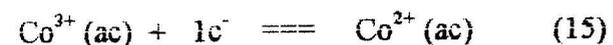
Al tratar el hidróxido de cobalto(II), Co(OH)_2 , con ácidos se forman sales acuosas de cobalto bivalente, el hidróxido de cobalto(III), Co(OH)_3 , no forma sales, ya que por ser un vigoroso oxidante, se reduce al disolverlo hasta sales de cobalto(II) en medio acuoso / 49 / según las reacciones químicas que se representan a continuación:



A diferencia del hierro(II), el cobalto(II) es muy estable frente a la oxidación, tal como se refleja en los valores de los potenciales de reducción / 45 / y las soluciones acuosas de las sales de cobalto(II) se conservan indefinidamente expuestas al aire. El cobalto(II) en medio acuoso origina numerosos compuestos complejos, los cuales se oxidan con facilidad / 50 /. El cobalto(III) hidratado, lo mismo que el hierro(III) hidratado, se ioniza intensamente en el agua / 6 / según la siguiente reacción química:

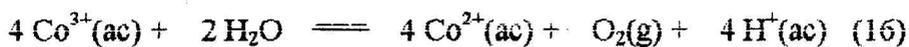


en solución acuosa el cobalto(III) es un oxidante muy poderoso, lo cual se representa por la siguiente semiecuación de reducción:



a la que le corresponde un potencial de reducción de +1.84 V, lo cual indica que el cobalto(III) es lo suficiente energético como para oxidar el agua y desprender dióxígeno

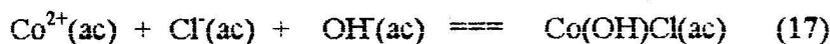
molecular, O₂. Lo anterior explica el por qué solo se han podido aislar algunas sales sencillas de cobalto(III) como el CoF₃ y el Co₂(SO₄)₃ * 18H₂O, las cuales se descomponen en solución acuosa / 10, 48, 50 / según la reacción química siguiente:



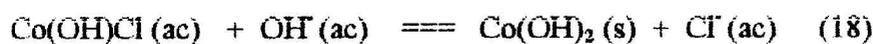
Se conoce / 53 / que las sales que en solución acuosas contienen cobalto(II) son mucho más estables que las correspondientes al cobalto(III), por otro lado los complejos en solución acuosas de cobalto(III), cuando el agente complejante no es el agua, son mucho más estables que los compuestos complejos de cobalto(II) / 53 /.

El cobalto(III) en medio acuoso es tan ácido que no tiene existencia propia en solución, sin embargo, forma complejos sumamente estables en los que el cobalto(II) queda lo suficientemente oculto como para asegurar su permanencia en medio acuoso, tales como: el ion hexacianocobaltato(III), [Co(CN)₆]³⁻ entre otros.

Así tenemos que el hidróxido de sodio, NaOH, y el hidróxido de potasio, KOH, producen con el cobalto(II) en medio acuoso, un precipitado azul (sal básica) según la siguiente ecuación / 45 /:



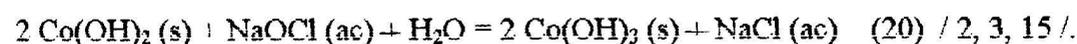
pero calentando el producto de dicha reacción en exceso de álcali, la sal básica se transforma en hidróxido de cobalto(II), de color rosado según la ecuación:



Por último, el precipitado de Co(OH)₂ es transformado gradualmente en hidróxido de cobalto(III), de color pardo, por exposición al aire. Pero si las soluciones de las sales de cobalto(II) se ponen en contacto con álcalis y H₂O₂, se forma inmediatamente un precipitado pardo negruzco (Co(OH)₃), proceso representado por la ecuación de reacción:



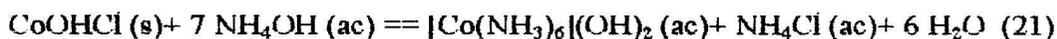
Con sustancias oxidantes como hipoclorito de sodio, el hidróxido de cobalto(II) también se oxida rápidamente a hidróxido de cobalto(III), como se representa a continuación:



El precipitado obtenido según las ecuaciones de reacción 19 y 20 es insoluble en H₂SO₄, pero se disuelve en la mezcla de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno o nitrito de sodio, provocando la reducción del cobalto(III) a cobalto(II).

En presencia de azúcares, ácidos orgánicos o glicerina, no precipita el hidróxido de cobalto(III). Así mismo, un exceso de sales de amonio redissuelve o impide la precipitación de dicho hidróxido.

En ausencia de sales de amonio precipita la sal básica, de color azul. Este precipitado es soluble en exceso de amoníaco o sales de amonio, dando una solución pardo amarillenta que contiene el ión complejo hexamminocobalto(II), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, según la reacción:



Si hay abundante cobalto, la precipitación no es total y quedan copos insolubles de color verde. El complejo amarillento es poco estable y lentamente por la acción del aire, o más rápidamente si se trata con peróxido de hidrógeno, se oxida y origina el ión complejo hexamminocobalto(III), rojizo, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, muy estable, que ya no precipita al hidróxido de cobalto(III), ni se destruye por la acción del NaOH / 6 /.

En presencia de sales de amonio no precipita el cobalto(III) con el amoníaco, debido a la acción conjunta de efecto del ion común y de formación de complejos estables. Frente a los carbonatos, se producen precipitados rojos-azulados de sales básicas de composición variable. El precipitado originado por el carbonato de amonio es soluble en exceso de reactivo / 3 /.

En general, tomando como punto de partida lo explicado con anterioridad, se puede inferir que entre la forma oxidada y la forma reducida del ion, el producto de solubilidad del hidróxido de la forma oxidada ($K_{ps} \text{Co}(\text{OH})_3 = 2.5 \cdot 10^{-43}$) es menor que el producto de solubilidad del hidróxido de la forma reducida ($K_{ps} \text{Co}(\text{OH})_2 = 2.5 \cdot 10^{-16}$) / 51 /, y como consecuencia de ello este sistema es más reductor en medio alcalino y más oxidante en medio ácido. El comportamiento redox del sistema $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ a diferentes valores de pH / 10 / se reportan en la tabla 1.1.

Tabla 1.1: Potenciales de reducción del sistema $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$

pH	0	4.5	7	14
$E(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) \text{ V}$	+1.84	+1.25	+0.6	0

En la tabla 1.1 se observa que a medida que aumenta el pH del medio disminuye el potencial de reducción del par redox $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ por lo que disminuye el carácter oxidante del cobalto(III) y se concluye que no solo es necesario el medio básico para estabilizar el estado de oxidación III del cobalto en forma de hidróxido, sino que

mientras más desplazado está el equilibrio hacia la zona básica más estable es el hidróxido.

El $\text{Co}(\text{OH})_3$, puede considerarse como el trihidrato del óxido de cobalto(III) de fórmula $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ / 50 /, es poco soluble en agua, reacciona formando compuestos poco solubles con ácido fluorhídrico, yodhídrico, clorhídrico caliente, sulfuroso, sulfúrico y otros / 33 /. Su descomposición se produce con rapidez formando sales de cobalto(II) y dióxígeno. Algunas propiedades características del hidróxido de cobalto(III) y del óxido de cobalto(III) / 10 /, se presentan de forma comparativa en la tabla 1.2.

Tabla 1.2: Propiedades físicas del óxido anhidro y del hidrato de cobalto(III).

Sustancias	Color	Kps	Solubilidad en diferentes solventes
$\text{Co}(\text{OH})_3$	Negro	$2.5 \cdot 10^{-45}$	En ácido concentrado, soluble en KCN
Co_2O_3	Negro	-	En ácido concentrado, soluble en KCN

La oxidación de hidróxido de cobalto(II), por varios agentes oxidantes, en medio alcalino puede llevar a la formación de varios óxidos, los cuales también pueden ser obtenidos por oxidación anódica. Se conoce que el aire puede oxidar al hidróxido de cobalto(II) hasta óxido de cobalto(III), Co_2O_3 , y como característica se tiene que la reacción se produce rápidamente hasta llegar al óxido de cobalto(II, III), Co_3O_4 / 9 /.

Los persulfatos, los permanganatos y los hipocloritos oxidan al cobalto(II) hasta Co_2O_3 , pero cuando se emplean en exceso se puede producir algo de CoO_2 . El peróxido de hidrógeno puede actuar como agente oxidante, transformando el CoO a Co_2O_3 / 9 /.

Los resultados de numerosos estudios sobre varios óxidos e hidróxidos de cobalto han sido publicados, pero en muchos de ellos, la conclusión concerniente a la composición de varios compuestos no están muy claras debido a la posibilidad del óxido de cobalto(II), CoO , y el óxido de cobalto(II, III), Co_3O_4 , de absorber el dióxígeno / 28 /.

Como Gmelin / 28 / describe, se puede considerar como "ultimátum" que los óxidos que tienen existencia real son el óxido de cobalto(II), el óxido de cobalto(II, III) y el hidrato $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. El óxido de cobalto(II) es difícil obtenerlo en estado puro, en estado frío absorbe dióxígeno fácilmente transformándose en el óxido de cobalto(II, III), Co_3O_4 , y éste puede ser preparado solamente por la descomposición de los carbonatos / 28 /.

El óxido de cobalto(III), Co_2O_3 , no puede ser obtenido en estado puro a partir del hidróxido de cobalto(III), porque la deshidratación tiene lugar con la evolución de

dioxígeno, por lo que en medio acuoso es lógico referirse a la forma estable $\text{Co}(\text{OH})_2$ /44/.

El peróxido de cobalto(II), $\text{Co}(\text{O}_2)_2$, o su hidrato $\text{Co}(\text{O}_2)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, cuando es obtenido por la acción de exceso de agente oxidante en el $\text{Co}(\text{OH})_2$, es altamente inestable, descomponiéndose en $\text{Co}(\text{OH})_2$ y la formación de agua con el desprendimiento de dioxígeno.

Se ha establecido sólidamente la existencia de tres óxidos de cobalto, el Co_2O_3 , el Co_3O_4 y el CoO . El óxido de cobalto(II, III) se cristaliza según el tipo de espínela. Puede obtenerse por el calentamiento del óxido o del hidróxido en atmósfera de dioxígeno o por calcinación prolongada del $\text{Co}(\text{OH})_2$ en el aire a la temperatura de 800°C . En atmósfera de dioxígeno, el óxido de cobalto(II, III), Co_3O_4 , es estable hasta temperaturas entre de $900 - 950^\circ\text{C}$, a temperaturas superiores se disocia para la formación del óxido de cobalto(II, III) y dioxígeno y a temperaturas ente $250 - 300^\circ\text{C}$ y con diferentes reductores, el Co_3O_4 se reduce a CoO y cobalto metálico / 40 /.

Las relaciones unívocas entre la estabilidad de los diferentes estados de oxidación del cobalto y el pH se describen en los diagramas de equilibrio pH contra Potencial de reducción (V) para el sistema cobalto - agua a 25°C . Este diagrama indica las condiciones de estabilidad termodinámica del cobalto y todo lo que se deriva cuando existe en presencia de agua o en soluciones acuosas libres de sustancias con las cuales el cobalto puede formar compuestos complejos solubles o insolubles / 41 / . El cobalto forma compuestos complejos solubles con el amoníaco, el ion cianuro, el ion tiocianuro y forma sales insolubles con los sulfuros, carbonatos, oxalatos y cianuros / 44 /.

Del diagrama de equilibrio pH contra Potencial de reducción (V) para el sistema cobalto - agua, se conoce que existe una amplia zona de estabilidad para el hidróxido de cobalto(III). Esta zona está dividida por la línea que corresponde a la oxidación del agua de donde se puede inferir que este compuesto, en determinadas condiciones, puede oxidar el agua. Esta zona está delimitada para los valores de potenciales de reducción de las disoluciones entre 1.5 V y 1.8 V y predomina para los valores de pH por encima de 3 unidades, lo que indica que en este intervalo de pH y potencial de reducción, el hidróxido de cobalto(III) es estable / 44 /.

La oxidación del hidróxido de cobalto(III) conlleva a la formación del óxido de cobalto(IV), CoO_2 , el cual presenta una zona de estabilidad para valores de potencial

superior a 1.8 V. La zona de estabilidad del hidróxido de cobalto(II) está determinada para valores de pH mayores de 6 unidades y para valores de potencial de reducción entre 1.1 V y 1.2 V.

Entre la zona de estabilidad del hidróxido de cobalto(II) y el hidróxido de cobalto(III) existe una pequeña zona de estabilidad que corresponde al óxido de cobalto(II, III), la cual está establecida para un pequeño intervalo de potencial de reducción y un valor de pH entre 6 y 14 unidades, lo que indica que en la oxidación del hidróxido de cobalto(II) a hidróxido de cobalto(III) puede formarse un producto intermedio que corresponde al Co_3O_4 , el cual dependerá de la fortaleza del agente oxidante y del medio básico.

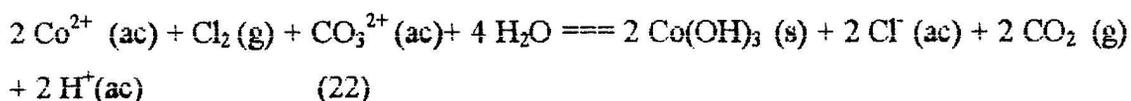
La zona de estabilidad del cobalto(II) es muy amplia, predominando para valores de potencial de reducción mayor que cero y pH hasta 9 unidades. Lo anterior está en correspondencia con el gran número de sales estables de cobalto(II). Por debajo de esta zona, está la zona de estabilidad del cobalto metálico / 44 /.

La metalurgia del cobalto es sumamente compleja / 38 / debido a que sus minerales se encuentran asociados con los del hierro, níquel y otros elementos de transición / 30 /, siendo la abundancia relativa del cobalto, en estos minerales polimetálicos, bastante baja / 31 /.

En la mayor parte de los casos, el cobalto forma parte de la escoria que se obtiene en la metalurgia del hierro, del níquel o del cobre. Esta escoria es disuelta, por métodos electroquímicos, en medio ácido o salmueras concentradas.

Las disoluciones resultantes se tratan con dicloro y carbonato de sodio, lo que permite la oxidación del hierro(II) presente y su precipitación como hidróxido o sales básicas. El cobre es sementado mediante níquel o cobalto finamente pulverizado. El manganeso se elimina por tratamiento con dicloro o hipoclorito de sodio, proceso en el que el manganeso precipita como $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / 31 /.

Cuando la disolución contiene mayormente el cobalto y el níquel, se precipita el primero por adición de más dicloro y carbonato de sodio, según la reacción química siguiente:



Cuando la concentración de níquel en la disolución es elevada, se precisa la reducción del hidróxido de cobalto(III) obtenido y su posterior reoxidación a fin de eliminar el

níquel. Después del hidróxido de cobalto(III) se calcina y se obtiene el óxido de cobalto(III) Co_2O_3 , el que se reduce mediante dihidrógeno o grafito / 31 /.

Los primeros usos del cobalto se concentraban todos en sus óxidos y sus sales. Solo a partir del año 1900 se creó una demanda apreciable del metal, apareciendo nuevos usos importantes a finales del siglo XIX. Entonces comenzaron a utilizarse las compuestos de cobalto en la preparación de secantes y catalizadores, destinados a acelerar la solidificación de películas de pinturas y barnices.

El cobalto tiene así mismo un horizonte amplio de uso en la industria en forma de óxidos, sales y catalizadores, ejemplo de ello tenemos al acetato de cobalto(II), el cual se utiliza como secante de catalizadores, disulfurantes en la industria del petróleo. Las sales de cobalto se emplean en la industria de la cerámica como pigmentos y en la fabricación de artículos esmaltados de porcelana, se emplea el óxido de cobalto(II) para facilitar la adherencia del vidrio al metal o para obtener un esmalte de color azul / 52 /.

Los óxidos de cobalto se emplean como materia prima en la obtención de cobalto metálico, lo cual va adquiriendo gran importancia, ya que las aleaciones de cobalto son indispensables en la fabricación de las turbinas de los aviones a chorro.

Las sales de cobalto(II), específicamente el cloruro, sirven como indicadores visuales de la humedad. También se usan como electrolitos en la galvanoplastia, siendo el sulfato de cobalto(II) la sal más empleada con este fin / 52 /.

Del análisis realizado a la bibliografía relacionado con el cobalto y sus compuestos y tomando en cuenta los intereses del presente trabajo, se puede inferir que:

- Para obtener el óxido de cobalto(III) hidratado es necesario partir de una disolución acuosa de una sal soluble de cobalto(II) debido a la poca estabilidad de las sales acuosas de cobalto(III)
- Para la oxidación del cobalto(II) a cobalto(III) es necesario la presencia de sustancias que presenten un fuerte carácter oxidante, tales como hipoclorito de sodio, dicloro, dibromo, persulfato de amonio, de sodio o de potasio, peróxido de hidrógeno, ozono, hidróxido de níquel (III), oxidación anódica, etc.
- Para obtener el óxido de cobalto(III) hidratado es necesaria la presencia de un medio básico, debido a la poca estabilidad del hidróxido en medio ácido.

- En la oxidación del cobalto(II) a cobalto(III) se puede emplear como agente oxidante al dióxígeno del aire, esto es posible ya que el potencial redox del par $\text{Co}(\text{OH})_3 / \text{Co}(\text{OH})_2$ es igual a 0.14V en medio básico.

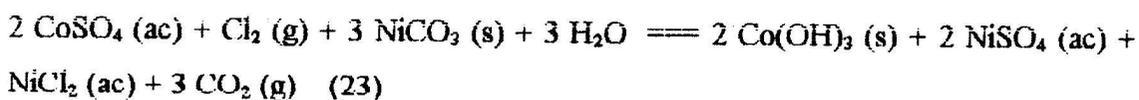
1.2- Métodos de obtención del óxido de cobalto(III) hidratado.

Se han reportado diferentes métodos para la precipitación del cobalto en forma de óxido de cobalto(III) hidratado o como hidróxido de cobalto(III). Varios de estos métodos se aplican a escala industrial pero debido a las características reductoras del sistema $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$, todas ellas requieren la presencia de fuertes agentes oxidantes en determinadas condiciones básicas.

A continuación se describen algunos de los métodos reportados en la literatura de precipitación del óxido de cobalto(III) hidratado:

- Precipitación del hidróxido de cobalto(III) con dicloro o hipoclorito de sodio / 37, 55 /.

En la SMMS Ni Refinery el cobalto es separado en forma de hidróxido de cobalto(III), $\text{Co}(\text{OH})_3$, por medio de una oxidación selectiva con dicloro gaseoso en presencia de carbonato de níquel(II) de acuerdo con la siguiente reacción química:



La precipitación se realiza a temperaturas entre 40 y 80 °C en un reactor en el período de 1-2 horas y se obtiene un buen producto, filtrando a 60 °C con un menor consumo de reactivo. Las ventajas del método consiste en poder controlar fácilmente las condiciones de pH y el potencial redox del medio. La desventaja de este proceso es la presencia en el medio de reacción de iones cloruro, dentro de la solución industrial de sulfatos, que pueden causar problemas de corrosión.

La separación del cobalto en la Inco's se realiza con el empleo del hipoclorito de sodio y el hidróxido de níquel(III) que coprecipita junto con el cobalto es redisoluto y tratado nuevamente con hipoclorito de sodio / 37 /.

El precipitado obtenido por el tratamiento de licores industriales con hipoclorito de sodio contiene alrededor de un 12 % de cobalto, un 3-4 % de hierro y un 22 % de níquel. Este precipitado es tratado con bióxido de azufre para la reducción del cobalto(III) y el níquel(III) y se disuelve en ácido sulfúrico. La solución resultante de sulfato de cobalto(II) y sulfato de níquel(II) es tratada primeramente con níquel metálico

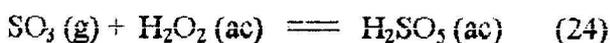
para lograr la cementación del cobre y posteriormente con aire para la precipitación del hierro, luego el cobalto(III) es precipitado selectivamente a un pH entre 2 y 3 unidades con un nuevo tratamiento con la mezcla de hipoclorito de sodio y dicloro / 37 /.

Este segundo precipitado contiene aproximadamente de un 50 % de cobalto y un 3-5 % de níquel. El hidrato de cobalto precipitado es utilizado en la producción de sales de cobalto y en la obtención de cátodos de cobalto que contienen aproximadamente de un 99.55 % de cobalto y un 0.4 % de níquel / 57 /.

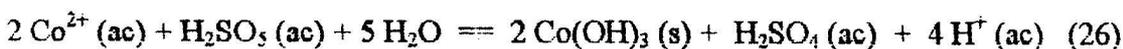
A las ventajas mencionadas con anterioridad, se contraponen, no solo la doble precipitación que es necesario efectuar, sino la coprecipitación selectiva del cobalto.

- Precipitación de hidróxido de cobalto con ácido caro's / 34 /

El ácido caro's o ácido peroximonosulfúrico (H_2SO_5) es uno de los agentes oxidantes más fuertes. Se obtiene mediante la reacción del peróxido de hidrógeno concentrado y el ácido sulfúrico o trióxido de azufre de acuerdo a las siguientes ecuaciones / 55 /:



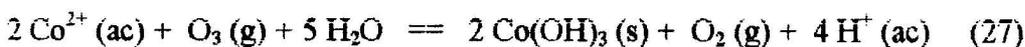
La precipitación de cobalto por ácido caro's viene dada por la siguiente ecuación de reacción:



Las ventajas de este método es que se puede emplear a temperatura ambiente y se obtiene el precipitado de hidróxido de cobalto(III) con una alta pureza. Una de las desventajas del mismo es que su costo es de 2 a 3 veces mayor que cuando se emplea dicloro o hipoclorito de sodio como sustancia oxidante.

- Precipitación del hidróxido de cobalto(III) con ozono / 34 /.

El cobalto(II) es oxidado a cobalto(III) con el ozono de acuerdo a la siguiente ecuación química / 37 /:



La literatura consultada en esta temática no reporta las condiciones experimentales bajo las cuales se realiza dicho proceso a escala de laboratorio, sin referirse al uso del mismo a escala industrial para obtener el hidróxido de cobalto(III).

- Precipitación del hidróxido de cobalto(III) con el hidróxido de níquel(III) / 34 /.

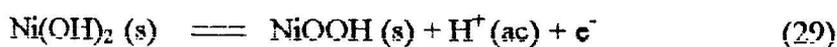
La ecuación de reacción que representa el proceso de precipitación del cobalto en forma de hidróxido de cobalto(III) por acción del hidróxido de níquel(III) como sustancia oxidante es la siguiente:



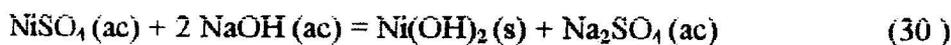
El hidróxido de níquel(III) es previamente precipitado de una solución de níquel(II) por adición de dicloro o hipoclorito de sodio en exceso de álcalis. La precipitación es casi completa a pH igual a 7 unidades y temperatura entre 40 y 80 °C.

Una vez obtenido el hidróxido de níquel(III), es mezclado con la solución que contiene cobalto(II) en una concentración másica de 5 g/L, a un pH igual a 3 unidades, en una cantidad 3 ó 4 veces superior a la estequiométrica / 34 /.

En la Outokumpu Nickel Production / 56 / la separación del cobalto se lleva a cabo en dos etapas usando el hidróxido de níquel(III). Este oxidante extremadamente fuerte es obtenido en la planta por la oxidación electrofítica del hidróxido de níquel(II) según la siguiente ecuación química:



A su vez, el hidróxido de níquel(II) necesario, es obtenido por el tratamiento de soluciones acuosas de sales de níquel(II) con solución de hidróxido de sodio según la siguiente reacción química:



La precipitación del cobalto se lleva a cabo en dos etapas: en la primera es precipitado acerca del 80 % del cobalto y el precipitado es filtrado y posteriormente refinado en la planta de cobalto de la compañía Kokkola.

A partir de la década del 70 en Japón, dos plantas metalúrgicas, la Sumitomo Metal Mining Co. y la Nippon Mining Co comenzaron a utilizar la lixiviación ácida a presión, la extracción con solventes orgánicos y la electrólisis en la producción de cátodos de níquel y cobalto electrofítico de alta pureza a partir de la mezcla de los sulfuros derivados de la lixiviación amoniaca de las lateritas / 56 /.

La mezcla de sulfuros obtenidos en la Nonoc contienen alrededor de un 26,5 % de níquel y alrededor de un 12,5 % de cobalto. Estos sulfuros son sometidos a una lixiviación ácida a presión en autoclave con ácido sulfúrico, posterior a esta lixiviación, se le añade hidróxido de cobalto(III) que contiene un 30 % de níquel y un 7,5 % de cobalto, en dos etapas para eliminar el manganeso lixiviado.

En la etapa de la lixiviación de los sulfuros mixtos de níquel y de cobalto y la etapa de purificación es necesario el empleo de aire comprimido como oxidante. El sulfuro es lixiviado a las temperaturas entre 150 - 160 °C a una presión de 1,5 MPa usando aire comprimido como oxidante, por un período de 4 horas. La purificación de la solución resultante incluye la oxidación y precipitación del manganeso a pH igual a 2 unidades por adición del hidróxido de cobalto(III), la hidrólisis del hierro a pH igual a 4 unidades y la precipitación del cobre y una porción del cinc, como sulfuros, por tratamiento con sulfuro de hidrógeno a pH igual a 2 unidades, luego la disolución resultante es tratada por extracción con solventes en dos etapas donde se separan el níquel y el cobalto. El concentrado de níquel y de cobalto que se obtiene es tratado por vía electrolítica donde se obtienen los cátodos de níquel y de cobalto. / 58 /

- Precipitación del hidróxido de cobalto(III) por dioxígeno / 29 /.

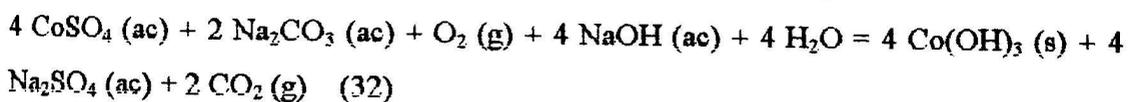
La ecuación de la reacción química de precipitación del hidróxido de cobalto(III) por el dioxígeno está dada por:



La temperatura empleada en este método se encuentra en el intervalo de 60 - 70 °C y el pH óptimo para lograr la precipitación del hidróxido de cobalto(III) es aproximadamente igual a 12 unidades. La ventaja de dicho método es la utilización de un agente oxidante de bajo costo como el dioxígeno, además del bajo efecto corrosivo que presenta el mismo en las instalaciones de trabajo.

- Precipitación del hidróxido de cobalto(III) con dioxígeno empleando carbonato de sodio / 17 /.

La ecuación de la reacción de precipitación del hidróxido de cobalto(III) con dioxígeno en medio básico y en presencia de carbonato de sodio, está dada por:



Estos autores / 17 / realizaron varios experimentos empleando las siguientes condiciones :

Volumen del licor de trabajo	200 mL
Volumen de hidróxido de sodio al 24 % en masa	15 mL
Masa de carbonato de sodio	17 g
Tiempo de reacción	120 min

y en todos los casos se obtuvieron sólidos a los cuales se les determinó el por ciento de cobalto en forma de cobalto(III) reportándose valores superiores al 75 %. A uno de estos sólidos se le realizó un análisis espectral por fluorescencia de rayos X donde se observó que las radiaciones $K\alpha$ y $K\beta$ del cobalto se presentan con mayor intensidad, a la vez que la de los demás elementos presentes se ponen de manifiesto en el orden de las trazas / 17 / ●

Posteriormente se realizó un análisis por difracción de rayos X a dichos productos, donde se determinaron las distancias interplanares y las intensidades relativas de las difracciones características comparándose estos resultados con el patrón reportado en la literatura / 39, 53 /, los cuales se reflejan en la tabla 1.3.

Tabla 1.3: Valores teóricos y prácticos de las distancias interplanares del $\text{CoO}(\text{OH})$

#	Valores teóricos (A)		Valores prácticos (B)	
	I/I_0	d (Å°)	I/I_0	d (Å°)
1	100,0	4,384	100,0	4,406
2	87,0	2,429	28,5	2,424
3	12,0	2,314	94,9	2,313
4	74,0	1,803	42,8	1,800
5	20,0	1,485	12,8	1,485
6	28,0	1,422	29,6	1,422

De los datos reportados en la tabla 1.3 se construyó el gráfico 1.1, en el cual se comparan las distancias interplanares obtenidas en la muestra con la reportada para el hidróxido de cobalto(III).

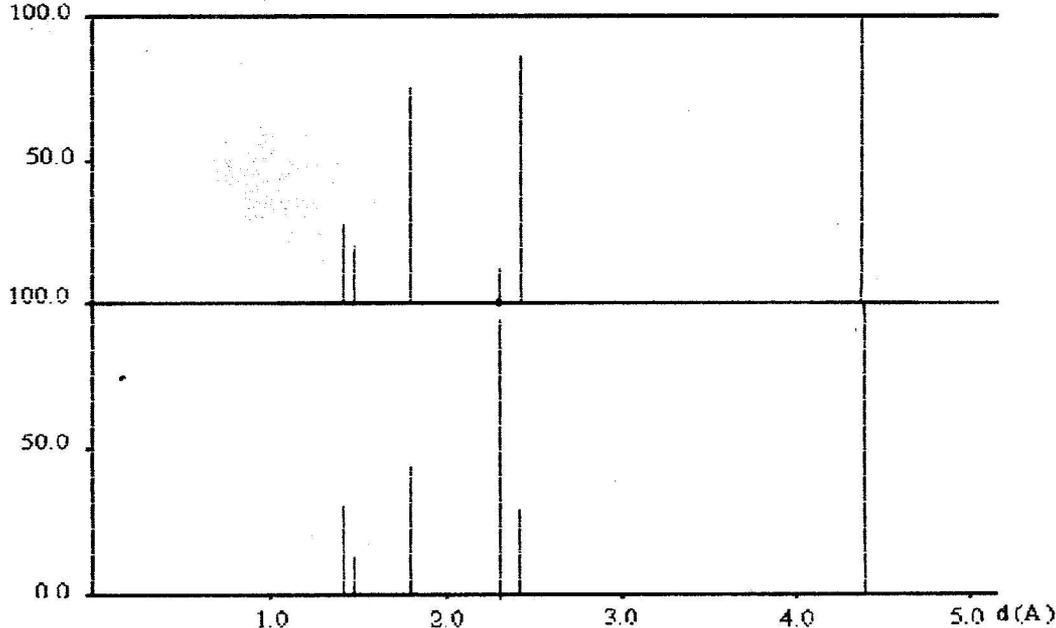


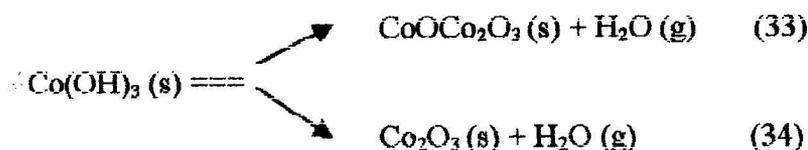
Gráfico 1.1: Diagrama de línea del CoO(OH)

A: Patrón de CoO(OH).

B: Muestra experimental.

De la comparación se observa que las difracciones de la muestra concuerdan con las del patrón para el CoOOH.

El termograma registrado para el producto sintetizado por éste método se reporta en el gráfico 1.2. El mismo presenta un efecto endotérmico con valor máximo de temperatura a 100 °C que corresponde a la eliminación de agua hidroscópica, un pequeño efecto endotérmico con valor máximo de temperatura a 300 °C que puede ser debido a la posible existencia de hidróxido de cobalto(II), otro efecto endotérmico con valor máximo de temperatura a 340 °C que corresponde a la eliminación de iones oxidrilo y la transformación del hidróxido de cobalto(III) a los posibles óxidos, cuyos esquemas de transformación que proponen dichos autores / 17 / se presenta a continuación:



La existencia de un pequeño efecto exotérmico con valor máximo de temperatura a 440 °C puede corresponder a la oxidación electrolytica del cobalto(II) a cobalto(III). El último efecto endotérmico con valor máximo de temperatura a 870 °C se asume a la

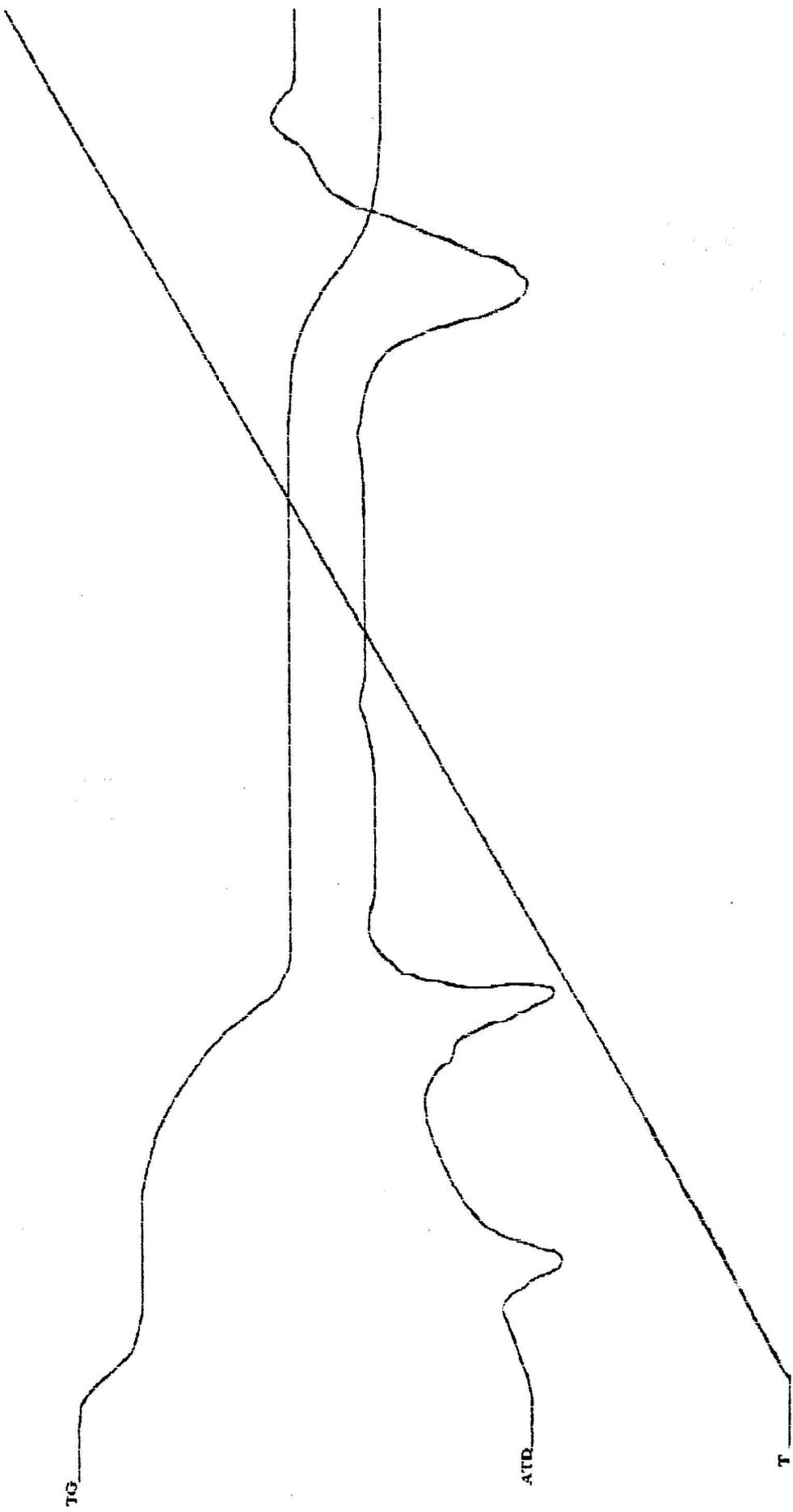
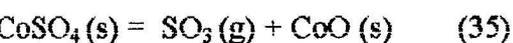


Gráfico 1.2: Termograma de la muestra experimental del hidróxido de cobalto(III).

liberación de trióxido de azufre, producto a los iones sulfatos presentes en la muestra en forma de sulfato de cobalto(II), proceso que se representa a continuación:



De este trabajo sistemático de caracterización realizado se concluye que el sólido sintetizado a partir de la reacción de los iones cobalto(II) con dióxígeno, en presencia de carbonato de sodio e hidróxido de sodio corresponde al hidróxido de cobalto(III) en presencia de sulfato de cobalto(II) / 17 / con más del 75 % del cobalto total en forma de cobalto(III).

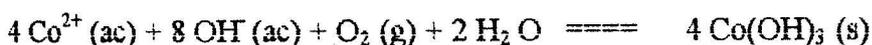
De los métodos de síntesis descritos anteriormente, se observa que en todos los casos se utiliza un agente oxidante fuerte. En general, de ellos un número limitado es utilizado a escala industrial, siendo los más empleados aquellos que utilizan como agentes oxidantes el dicloro, hipoclorito de sodio, hidróxido de níquel(III) y dióxígeno.

El ácido Caro's, independientemente de todas las ventajas que presenta como agente oxidante y de la alta pureza con que se obtiene el óxido de cobalto(III) hidratado, no es muy utilizado a escala industrial por razones económicas.

Con respecto al dióxígeno como agente oxidante se presentan los métodos ejemplificados por las ecuaciones químicas 3.1 y 3.2 donde el medio básico de reacción es mantenido por la presencia de hidróxido de sodio o la mezcla de hidróxido de sodio y carbonato de sodio, sin que se profundicen en la influencia que ejercen ambas sustancias que determina la producción del hidróxido de cobalto(III).

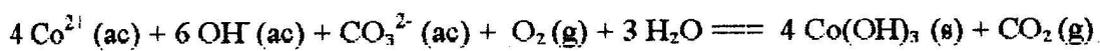
Como dichos métodos resultan económicos en cuanto al agente oxidante utilizado (dióxígeno) y los mismos se pueden abaratar empleando aire, consideramos que se debe profundizar en la forma de asegurar el medio básico de dichas reacciones sin que se afecte el rendimiento de las mismas. Para ello proponemos en el curso de este trabajo estudiar la reacción de obtención del óxido de cobalto(III) hidratado empleando como agente oxidante el dióxígeno presente en el aire mediante tres reacciones principales que se describen a continuación:

Reacción I:



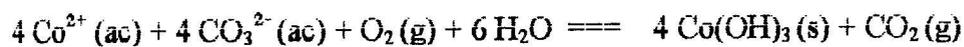
en la cual se asegura el medio básico con la presencia del hidróxido de sodio en cantidades estequiométricas.

Reacción II:



en la cual se asegura el medio básico mediante la mezcla de hidróxido de sodio y carbonato de sodio, ambas en cantidades estequiométricas.

Reacción III:



en la cual se asegura el medio básico con la presencia de carbonato de sodio en cantidades estequiométricas.

3-10
100 200 300

Capitulo 2.

Capítulo 2: Aspectos generales de la termodinámica de obtención del óxido de cobalto(III) hidratado.

2.1- Termodinámica química. Aspectos generales.

La termodinámica constituye una de las ramas más útiles de la Físico Química que proporciona relaciones exactas entre la energía y las propiedades de los sistemas en equilibrio sin preocuparse sobre la información referente a las moléculas o a los mecanismos de los procesos en cuestión. La misma se aplica a los sistemas en equilibrio y se interesa solamente en los estados inicial y final y no tiene nada que ver con el tiempo / 18 /.

2.1.1- Leyes empíricas para el cálculo de las capacidades calóricas de los compuestos sólidos:

La capacidad calórica a presión constante de las sustancias simples sólidas se encuentran en los límites de 25.92 y 26.75 J/átomo grado a la temperatura ambiente (regla de Dulong y Petti). Esta magnitud crece con el aumento de la temperatura y a la temperatura de la primera transformación de fase (fusión) es aproximadamente igual para todos los elementos alcanzando valores de 29.26 a 30.30 J/átomo grado. Para obtener las capacidades calóricas de los compuestos, los valores indicados deben ser multiplicados por el número de átomos en la molécula según la regla de Neumann y Kopp / 35 /.

Se conocen los valores de las capacidades calóricas de casi todos los elementos, por lo menos, para la temperatura ambiente, también es conocida para muchos compuestos. Por eso, en aquellos casos, cuando las capacidades calóricas a altas temperaturas son desconocidas, se pueden calcular admitiendo el aumento lineal de la capacidad calórica con la temperatura. Con ayuda de tal procedimiento se pueden obtener los valores que se diferencian poco de los reales.

Existe también otro método simple de determinación de la dependencia de la capacidad calórica del compuesto en función de la temperatura, si se conoce su valor a cualquier temperatura, en este caso, se parte de la suposición de que la parte de la capacidad calórica que depende de la temperatura se suma aditivamente de la parte de las capacidades calóricas de los elementos, componentes del compuesto dado que depende

de la temperatura. Solo es importante que las ecuaciones de la capacidad calórica se refieran a estados iguales / 35 /.

De las numerosas correlaciones empíricas que se proponen para el cálculo de la capacidad calórica de los cuerpos sólidos, para los cálculos, aproximados la regla de Dulong y Petit se emplea con mayor frecuencia, así como también la regla de Neimann-Kopp. Ambas reglas son válidas solo aproximadamente, además tienen muchas excepciones.

Dulong y Petit formularon la regla, según la cual la capacidad calórica atómica de los elementos en estado sólido, es decir, el producto de la masa atómica del elemento A por su calor específico c es una magnitud aproximadamente igual para todos los elementos y por termino medio: $A \cdot c = 25.92 - 26.75 \text{ J/átomo-g } ^\circ\text{C}$.

En la formulación de esta regla no se toman en cuenta la considerable acción de la temperatura sobre la capacidad calórica, sin embargo, se acostumbra a relacionarla con un pequeño intervalo de la temperatura ambiente.

La regla de aditividad formulada por Neimann y Koop, permite calcular aproximadamente la capacidad calórica de los compuestos químicos. Según esta regla, la capacidad calórica molar de los compuestos químicos en estado sólido, es decir, el producto de la masa molar por el calor específico, es igual a la suma de las capacidades calóricas atómicas de los elementos que constituyen el compuesto dado. Tomando en consideración la regla de Dulong y Petit para el compuesto que consta de N átomos, se puede escribir: $M \cdot c = N \cdot (25.92 - 26.75) \text{ J/mol } ^\circ\text{C}$ / 35 /.

2.1.2.- Influencia de la temperatura sobre el calor de reacción.

El cambio térmico que acompaña a cualquier proceso físico o químico varía generalmente con la temperatura, y del primer principio de la termodinámica se puede deducir fácilmente la relación que liga esta variación con otras propiedades concernientes al sistema. Esta relación se obtiene a partir de la ecuación de Kirchhoff, la cual se expresa de la siguiente forma / 25, 26 /:

$$\left(\frac{\alpha(\Delta H)}{\alpha T} \right) = \Delta C_p \quad (2.1)$$

donde :

ΔC_p = la diferencia entre las capacidades calóricas de los estados final e inicial.

Esta expresión relaciona la variación del calor de reacción con la temperatura y el cambio de la capacidad calórica que acompaña el proceso.

Si se integra la ecuación 2.1 entre T_1 y T_2 resultará:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad (2.2)$$

donde:

ΔH_2 = incremento en contenido calórico a la temperatura T_2 .

ΔH_1 = el calor a la temperatura de 298 K.

$$y: \quad \Delta C_p = \sum C_p(\text{final}) - \sum C_p(\text{Inicial}) \quad (2.3)$$

Con el objetivo de evaluar la integral en la ecuación 2.2 será necesario conocer como varía con la temperatura las capacidades calóricas de las sustancias reaccionantes y resultantes / 24, 25 /. Para ello, en general es aplicable una ecuación del tipo:

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 + \dots \quad (2.4)$$

donde a, b, c, d, ... son constantes para una sustancia dada. Se deduce, por tanto, que:

$$\Delta C_p = \sum n a + (\sum nb)T + (\sum nc)T^2 + (\sum nd)T^3 + \dots \quad (2.5)$$

Si el valor de ΔC_p dado por la ecuación 2.5 se inserta en la ecuación 2.2 se obtiene una relación del tipo:

$$\Delta H = \Delta H^0 + \alpha T + \frac{\beta}{2} T^2 + \frac{\gamma}{3} T^3 + \dots \quad (2.6)$$

que es la ecuación general para calcular la variación de la entalpía con la temperatura / 24, 25 /.

La energía libre de una reacción química a la temperatura de 298 K se calcula utilizando la siguiente expresión:

$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_T - T \Delta S^0_T \quad (2.7)$$

Si se conocen los valores de la variación de entalpía de formación y los valores de la entropía a la temperatura de 298 K, tanto de los productos como de los reaccionantes que intervienen en la reacción química, entonces tenemos:

para el cálculo de la variación de entalpía de la reacción:

$$\Delta H^0 = \sum n^* \Delta H^0 f(\text{productos}) - \sum \Delta H^0 f(\text{reaccionantes}) \quad (2.8)$$

donde:

n = cantidad de sustancia en moles de las especies químicas que intervienen en la reacción

ΔH_f^0 = el valor de la entalpía de formación de las especies químicas que intervienen en la reacción.

para el cálculo de la variación de entropía de la reacción:

$$\Delta S^0 = \sum n * S^0_{(productos)} - \sum n * S^0_{(reaccionantes)} \quad (2.9)$$

donde:

n = cantidad de sustancia en moles de las especies químicas que intervienen en la reacción

S^0 = el valor de la entropía de las especies químicas que intervienen en la reacción.

Si se desea calcular la variación de la energía libre a cualquier temperatura diferente de 298K es necesario conocer los valores de la variación de entropía y de la variación de entalpía de formación a 298 K y la dependencia de la capacidad calórica de la reacción con la temperatura. Para el caso de la variación de entalpía en función de la capacidad calórica se emplea la ecuación 2.2 y para el caso de la variación de entropía en función de la capacidad calórica, la expresión viene dada por:

$$\Delta S_T = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (2.10)$$

Sustituyendo las ecuaciones 2.2 y 2.8, en la 2.7 se llega a la expresión 2.11:

$$\Delta G_T = \Delta H_{298}^T - T \Delta S_{298}^T + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (2.11)$$

La ecuación 2.11 relaciona la dependencia de la variación de energía libre con la temperatura de cualquier reacción química.

2.1.3.- Constante de equilibrio:

La constante de equilibrio puede ser expresada por la concentración molar de las sustancias participantes en la reacción química. En este caso se designa por K_c y la relación entre las concentraciones en equilibrio de las sustancias, puede presentarse por la correlación siguiente:



$$K_c = \frac{C_D^d * C_F^f}{C_A^a * C_B^b} \quad (2.12)$$

Además, la constante de equilibrio se puede expresar por el número de moles de las sustancias que participan, por las presiones parciales de los gases o a través de las fracciones molares correspondientes y en general estas constantes expresadas como las x

constantes de equilibrio K_c , K_p , K_n y K_x poseen diferentes valores numéricos, existiendo estrecha relación entre ellas / 18 /.

En la deducción de la ley de acción de masas para las reacciones químicas homogéneas, se considera que todos los componentes de la reacción se encuentran en estado gaseoso. Mas, si en la reacción participan sustancias líquidas o sólidas, que no forman soluciones unas con otras, entonces la presión parcial de estos participantes de la reacción condensados, a la temperatura dada, es una magnitud constante al igual que es constante la presión del vapor saturado de la sustancia en cuestión a temperatura constante. Estas magnitudes constante se pueden interrelacionar en la constante de equilibrio, la que en este caso, se determina por la presión parcial de solos los participantes gaseosos de la reacción / 18 /.

Desde el punto de vista termodinámico, la expresión que relaciona la variación de la energía libre con la constante de equilibrio para cualquier reacción química es:

$$\Delta G = -R * T * \ln K_p \quad (2.13)$$

por consiguiente, a cualquier temperatura T:

$$\ln K_p = - \frac{\Delta G}{R * T} \quad (2.14)$$

donde:

ΔG - la variación de la energía libre a la temperatura dada (J/mol).

R = la constante de los gases (J/mol K).

T = la temperatura de trabajo (K).

De la ecuación 2.7 se observa que cuanto más negativo es el valor de la variación de entalpía y más positivo el valor de la variación de entropía, menor será el valor de la variación de energía libre y por consiguiente mayor el valor de la constante de equilibrio, comprobándose que esta depende de la temperatura y la naturaleza de las sustancias ya que ΔH^0 , ΔS^0 y ΔG^0 son propiedades que dependen de estos factores.

Para fines prácticos, es cómodo emplear la ecuación 2.15, en la cual el logaritmo natural se transforma en logaritmo decimal / 25, 26 /:

$$\text{Log } K_p = - \frac{\Delta G_T}{2.3 * R * T} \quad (2.15)$$

De este modo, al obtener el valor de la variación de energía libre, se calcula fácilmente el valor de la constante de equilibrio a la temperatura dada por la ecuación 2.15 / 35 /.

La expresión 2.15 es extremadamente útil ya que suministra un método conveniente para tabular las constantes de equilibrio de las reacciones químicas / 18 /.

De la ecuación 2.13 se deriva que para valores de $\Delta G^0 < 0$ la $k_e > 1$ y mientras mayor sea este último valor, la tendencia de la reacción a llevarse a cabo hasta casi la transformación total de los reactivos será mayor. Cuando $\Delta G = 0$; la $k_e = 1$ lo que significa que el sistema está en equilibrio y las concentraciones de reaccionantes y productos son equivalentes. λ

El valor numérico de la constante de equilibrio caracteriza el estado de equilibrio para las condiciones dadas y no cambia al variar las concentraciones iniciales de las sustancias reaccionantes, la magnitud de la constante de equilibrio no depende de cual de las sustancias participantes de la reacción dada, se emplean en calidad de productos iniciales y en que cantidad ésta se introducen en la reacción. La constante de equilibrio relaciona las concentraciones de todas la sustancias participantes de la reacción y no puede variar la concentración de ninguna de ellas, sin que esto no traiga consigo la variación correspondiente de las concentraciones de todas las sustancias restantes, que participan en la reacción. Dicha variación conlleva al valor numérico anterior de la constante de equilibrio para las condiciones dadas, según el sentido expresado en la Ley de acción de masas / 18 /, por lo que el desplazamiento del equilibrio de las reacciones químicas, su dirección y magnitud se pueden determinar partiendo del valor de la constante de equilibrio del sistema en cuestión.

Existen dos caminos para la determinación de la constante de equilibrio. Uno de ellos, la determinación experimental directa, que parece más sencillo, pero en la práctica resulta ser muy laborioso y a veces, aún en la actualidad, no es posible técnicamente. Por esto, se utiliza con frecuencia el segundo camino, el de los cálculos termodinámicos. Estos permiten emplear los datos termodinámicos experimentales obtenidos en sistemas más simples para la determinación de la constante de equilibrio químico de reacciones aún no estudiadas experimentalmente.

Sin embargo, a veces, para una misma reacción química los resultados de los cálculos termodinámicos difieren entre los distintos investigadores. Ello está condicionado, fundamentalmente por dos causas: la imperfección de los métodos de cálculos escogidos, que exigen la introducción de suposiciones y aproximaciones, y el uso de diferentes valores iniciales de las magnitudes termodinámicas, determinadas

experimentalmente de forma inadecuada. Lo anterior es válido, sobre todo, en el caso de los sistemas acuosos a altas temperaturas, objeto de nuestro estudio, en los cuales se requiere técnicas especiales de medición / 1/.

En general, para el cálculo de la constante de equilibrio se utiliza su relación con la variación de la energía libre, de acuerdo con la ecuación 2.15.

El valor de la variación de energía libre puede ser calculado si se conoce las magnitudes de ΔH^0 y ΔS^0 a la temperatura de 298 K y la dependencia de la capacidad calórica de la reacción con respecto a la temperatura / 24, 26 / según la ecuación 2.11.

Si se asume que la variación de la capacidad calórica es constante, la ecuación 2.11 se transforma en: χ

$$\Delta G = \Delta H^0 - T * \Delta G^0 - \Delta C_p * T * \left[\frac{298}{T} - 1 + \ln \frac{T}{298} \right] \quad (2.16)$$

y la expresión:

$$\Delta G = \Delta H^0 - T * \Delta G^0 - M_0 * \Delta C_p * T \quad (2.17)$$

donde M_0 es el coeficiente de la ecuación de Tiokin y Shartsman.

$$M_0 = \left[\frac{298}{T} - 1 + \ln \frac{T}{298} \right] \quad (2.18)$$

Los valores de M_0 a distintas temperaturas aparecen tabulados / 28/ y su utilización, como complemento de las tablas de las magnitudes estándar de ΔH^0 y S^0 , brindan la posibilidad de un cálculo aproximado, pero rápido, de la constante de equilibrio a diferentes temperaturas. χ

No obstante, en muchas investigaciones realizadas, ha sido demostrado que la suposición de que la capacidad calórica de la reacción no varía con la temperatura ($\Delta C_p = \text{const.}$) lleva a resultados discrepantes con los datos experimentales, sobre todo en el caso de las reacciones en medio acuoso a temperaturas superiores a 373 K. χ

El cálculo termodinámico adecuado de los procesos que ocurren a temperaturas diferentes de 298 K es posible en aquellas reacciones en las que se conoce la variación de la capacidad calórica de todos los compuestos que intervienen o se forman en la reacción con respecto a la temperatura. En el caso de las reacciones de hidrólisis térmica son pocos los datos termodinámicos disponibles, sobre todo en lo referente a las especies iónicas. ●

Por ello, los trabajos dirigidos a determinar las funciones termodinámicas de los iones a altas temperaturas han resultado de gran utilidad. Tal es el caso del "Principio de Correspondencia de la entropía" desarrollado por Criss y Cobble / 14 / que establece la existencia de una correlación lineal entre los valores de entropía de los iones de una misma especie a diferentes temperaturas; a través de:

$$S_{abs}(T_2) = a(T_2) + b(T_2) * S^0_{abs}(T_1) \quad (2.19)$$

siempre que la misma se exprese en una escala adecuada, denominada por los autores como "Entropía Absoluta".

$$S_{abs}(T_1) = S^0_{conv}(T_1) - 5.0 * Z^* \quad (2.20)$$

donde:

$S^0_{conv}(T_1)$ = la entropía de la especie iónica reportada en los datos termodinámicos.

El hecho sorprendente de este principio de correspondencia es la gran similitud alcanzada entre los valores calculados y los determinados experimentalmente para diferentes iones simples ($\pm 2 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$) hasta 423 K / 1, 21 /.

Según los mismos autores, la función más útil para predecir las propiedades termodinámicas de las soluciones de electrolitos a altas temperaturas es la capacidad calórica media $C_{p,m}$, como función de la temperatura. Así es posible conocer la variación de la energía libre de una reacción a una temperatura elevada (T_2) según la ecuación (2.21) cuando se conoce la variación de energía libre a la temperatura de 298 K y la variación de la capacidad calórica en función de la temperatura:

$$\Delta G^0_{T_2} = \Delta G^0_{T_1} - \Delta T * \Delta S^0_{T_1} + \Delta T * \Delta C_p^0 \left|_{T_1}^{T_2} - T_2 * \Delta C_p^0 \left|_{T_1}^{T_2} \ln \frac{T_2}{T_1} \right. \quad (2.21)$$

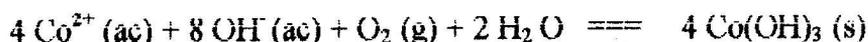
No obstante la determinación experimental del valor promedio de la capacidad calórica de las especies iónicas a altas temperaturas resulta normalmente compleja.

Este principio de correspondencia de la entropía, desarrollado por Criss y Cobble, ha sido empleado con muy buenos resultados en diferentes procesos hidrometalúrgicos, aplicados en: el estudio de formación de costras en el proceso de lixiviación ácida / 1 /, en la hidrólisis del sulfuro de bario / 46 /, en la caracterización del proceso de precipitación oxidación de sulfuros mixtos obtenidos a partir de licores carbonatos amoniacales / 11, 21 /, etc.

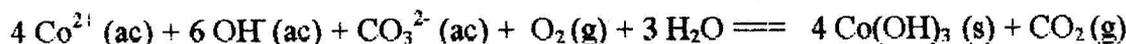
2.1.4.- Estudio termodinámico de reacciones de precipitación del óxido de cobalto(III) hidratado.

Teniendo en cuenta las consideraciones teóricas esbozadas anteriormente se realiza el estudio termodinámico a las reacciones de precipitación del hidróxido de cobalto(III) propuestas en este trabajo, las cuales son:

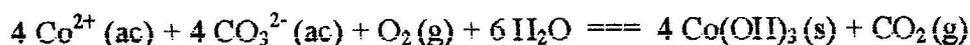
Reacción I:



Reacción II:



Reacción III:



El estudio termodinámico se lleva a cabo considerando las especies químicas que participan en las reacciones químicas en estudio y el procedimiento según la metodología reportada en / 1 /: \times

Además, se realiza el estudio a diferentes temperaturas en el intervalo de 30 a 80 °C. Estos valores fueron escogidos con el objetivo de estudiar la influencia del aumento de la temperatura en la espontaneidad de las reacciones. La temperatura máxima que se estudia es 80 °C, ya que para valores superiores, se alcanza el punto de ebullición del agua, lo que traería consigo la evaporación de la solución y un aumento de las pérdidas por concepto de consumo energético, efecto que aumentaría el costo de las síntesis. Por otro lado, se escoge como temperatura mínima a 30 °C, ya que sería muy difícil realizar el estudio experimental por debajo de esta temperatura, debido a la carencia de equipos que sean capaces de trabajar a menores temperaturas.

Procedimiento:

1.- Se tomaron los datos reportados en la literatura / 42, 24, 4 / de la variación de entalpía de formación (ΔH_{298}^0) y entropía (S_{298}^0) a la temperatura de 298 K de las sustancias involucradas en las reacciones. Estos valores aparecen reportados en la tabla A1 (anexo 1).

• Para el ion complejo $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ no se encontraron los valores de la entalpía de formación (ΔH_{298}^0) y de la entropía (S_{298}^0) a la temperatura de 298 K por lo que se toma el valor reportado para el ion Co^{2+} y se plantea la ecuación química

considerando la presencia del ion sin hidratarse, aclarando que realmente lo que tenemos en disolución acuosa es el ion hexacuocobalto(II), $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ / 24, 4 /.

2.- Se calcularon los valores de las capacidades calóricas para cada especie química como función de la temperatura :

- Para el caso de las sustancias gaseosas es conocida la dependencia de la capacidad calórica (C_p) con la temperatura / 42 /.
- Para los iones se tomaron los valores de entropía absoluta / 114 / y se determinó la correspondencia lineal entre las capacidades calóricas y la temperatura utilizando el método de los mínimos cuadrados / 21 /, los que se reportan en la tabla A2 (anexo 2) en forma de $\Delta C_p = \alpha (T) + \beta (T) * S$ abs (J/mol) y se aplica el método propuesto por Criss y Cobble, empleando la ecuación 2.19.
- Para el hidróxido de cobalto(III), al no encontrarse reportado el valor de la capacidad calórica, se calculó empleando las reglas empíricas de Neimann y Koop / 35 /.
- Para el agua se toman los valores puntuales de la capacidad calórica y se promedia su variación.

Los datos de las capacidades calóricas de las especies químicas que participan en las reacciones de síntesis propuestas, calculados aplicando el método de Criss y Cobble para el caso de los iones, aparecen reflejados en la tabla A3 (anexo 2).

3.- Se calcularon los valores de la variación de entalpía (ΔH_{298}^0), la variación de entropía (ΔS_{298}^0) y la variación de energía libre (ΔG_{298}^0) a la temperatura de 298 K para cada reacción química según las ecuaciones 2.7, 2.8 y 2.9 respectivamente. En la tabla A4 (anexo 2) aparecen reportados los valores de variación de entalpía (ΔH_{298}^0), variación de entropía (ΔS_{298}^0) y variación de energía libre (ΔG_{298}^0) para cada reacción química analizadas.

4.- Se calculó la variación de la capacidad calórica para cada reacción según la expresión 2.3. En la tabla A5 (anexo 2) se reportan las expresiones de la variación de la capacidad calórica en función de la temperatura.

5.- Se calculó la variación de energía libre a diferentes temperaturas para las reacciones químicas, según la expresión 2.21. Estos datos aparecen reportadas en la tabla 2.1.

Tabla 2.1: Variación de la energía libre (ΔG) a diferentes temperaturas calculadas para las reacciones de precipitación del óxido de cobalto(III) hidratado.

Reacción	Temperatura (K)					
	303	313	323	333	343	353
I	- 430,99	- 436,34	- 440,97	- 446,79	- 452,73	- 458,86
II	- 373,32	- 380,48	- 384,41	- 391,93	- 399,54	- 407,29
III	- 200,28	- 212,64	- 214,88	- 227,38	- 239,96	- 252,60

A partir de los datos reportados en la tabla 2.1 se obtiene el gráfico 2.1. En el mismo se representa la dependencia de la variación de la energía libre con la temperatura para cada reacción química estudiadas.

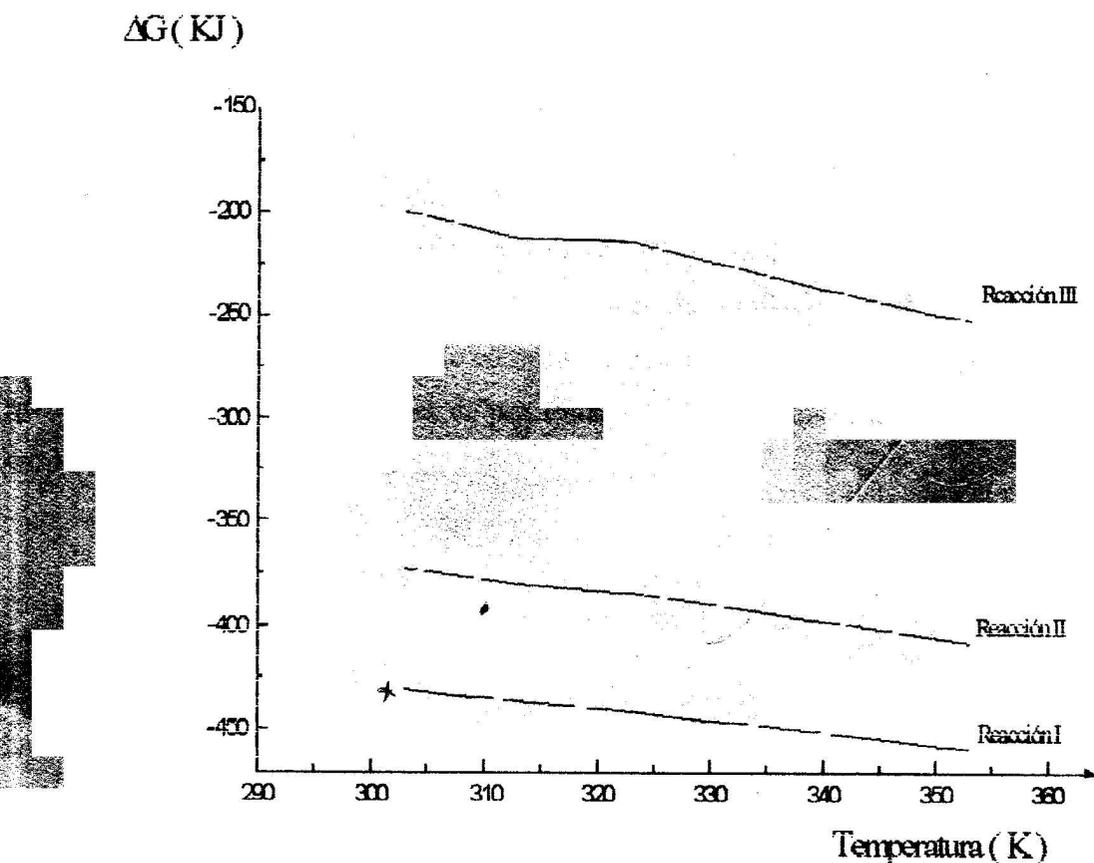


Gráfico 2.1: Variación de la energía libre a diferentes temperaturas de las reacciones de precipitación del óxido de cobalto(III) hidratado.

6.- Se calculó la constante de equilibrio para cada reacción a partir de la variación de energía libre a diferentes temperaturas según la expresión 2.13, las cuales se reportan en la tabla 2.2.

Tabla 2.2: Constante de equilibrio a diferentes temperaturas para cada reacción de obtención del óxido de cobalto(III) hidratado.

Reacción K de equil.	Temperatura (K)					
	303	313	323	333	343	353
I	$2,01 \cdot 10^{74}$	$6,85 \cdot 10^{72}$	$2,06 \cdot 10^{71}$	$1,02 \cdot 10^{70}$	$8,86 \cdot 10^{68}$	$7,97 \cdot 10^{67}$
II	$2,28 \cdot 10^{64}$	$3,15 \cdot 10^{63}$	$1,50 \cdot 10^{62}$	$3,03 \cdot 10^{61}$	$7,04 \cdot 10^{60}$	$1,86 \cdot 10^{60}$
III	$3,38 \cdot 10^{34}$	$3,07 \cdot 10^{33}$	$5,74 \cdot 10^{34}$	$4,67 \cdot 10^{33}$	$3,50 \cdot 10^{36}$	$2,39 \cdot 10^{37}$

El análisis termodinámico para las reacciones estudiadas de precipitación del óxido de cobalto(III) hidratado indica que todas las reacciones son espontáneas en el intervalo de temperatura analizado. Como es de esperar, el sistema que utiliza el hidróxido de sodio como reactivo para garantizar el medio básico (reacción I) debe asegurar un pH mayor que aquellas en que está involucrado el carbonato de sodio (reacción II y III) y es en ese sentido en que debiendo disminuir el pH del medio, disminuya el valor de la variación de la energía libre (ΔG) de la reacción, tabla 2.1 y gráfico 2.1, donde se refleja que es menos factible la formación del óxido de cobalto(III) hidratado, tal como se comprueba por los valores menores de la constante de equilibrio calculadas, tabla 2.2. No obstante al análisis realizado, se comprueba que en las condiciones operacionales en que se lleva a cabo las reacciones de precipitación, en todos los casos se debe formar el óxido de cobalto(III) hidratado.

Capitulo 3.

Capítulo 3: Estadística química.

3.1- Aspectos generales de la estadística química.

Como resultado de las investigaciones en química, se obtienen materiales numéricos que son necesarios clasificar y sistematizar para poder realizar investigaciones subsiguientes. Generalmente, como primer paso, se tiende a representar los resultados en forma gráfica ya que, así se obtiene un cuadro general del comportamiento de los datos, lo que facilita la comparación y generalización tanto dentro del grupo o grupos de datos disponibles como con otros datos que puedan ya existir. Dentro de los estadígrafos utilizados con estos fines en la estadística, se tienen los denominados de tendencia central y los de dispersión.

La media aritmética es una medida de tendencia central / 19 /, es conocida también con el nombre de promedio o simplemente media. Por sus propiedades y amplio uso la media es la más importante de las medidas de tendencia central. Se representa como \bar{X} y se define como:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} \quad (3.1)$$

donde:

X_i = representa los componentes del grupo.

n = el número total de valores en el conjunto.

Dispersión o varianza, como medida de la dispersión de un conjunto de datos / 32 / se define como:

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1} \quad (3.2)$$

con este valor de S^2 de la dispersión muestral están asociados $n-2$ grados de libertad.

Desviación estándar, resulta el estadígrafo de dispersión más utilizado para caracterizar un conjunto de datos experimentales / 32 / y se define como la raíz cuadrada de la dispersión o varianza:

$$S = \sqrt{S^2} \quad (3.3)$$

En los trabajos relacionados con la química es muy frecuente que sea necesario comparar dos dispersiones entre sí, o sea, comparar magnitudes proporcionales a los

errores aleatorios que están presentes en dos condiciones de trabajo dadas. Con este objetivo se comparan las dispersiones / 32 /. Esta comparación implica también la comparación de las dos desviaciones estándar correspondientes y se realiza con ayuda de la distribución F de Fisher de acuerdo con la relación siguiente:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad (3.4)$$

Donde S_1^2 representa la mayor de las dispersiones comparadas.

Es frecuente que los químicos necesiten enfrentarse, en su vida profesional, a numerosos problemas relacionados con la realización de experimentos más o menos costosos y complejos con el objetivo de obtener información sobre el sistema en estudio. En la mayor parte de estos problemas químicos, se investiga cómo influyen diferentes condiciones de realización sobre una o varias propiedades o característica del sistema investigado.

Los métodos de diseño experimental / 5 / permiten sistematizar la forma de realización de los experimentos y, lo que es mucho más importante, obtener la máxima información posible con la mínima cantidad de experimentos, estos métodos de diseño experimental permiten utilizar el aparato matemático no solo para elaborar los resultados de los experimentos sino también durante la planificación, preparación y realización de los mismos.

Antes de poder abordar el trabajo experimental de un diseño es necesario verificar la presencia de reproducibilidad en los experimentos que se realizarán. Es obvio que si nos encontramos en presencia de experimentos no reproducibles, o con un bajo grado de reproducibilidad, no llegaremos a conclusiones muy útiles. Con el objetivo de verificar la reproducibilidad de los experimentos puede procederse de diversas formas. El método más utilizado frecuentemente, consiste en realizar varias series de determinaciones paralelas en la región del espacio factorial que se investiga. Las dispersiones obtenida en cada una de estas series se comparan mediante la prueba de Cochran o la prueba de Bartlett / 5 / .

3.1.1- Modelo matemático:

Se entiende como modelo matemático una ecuación o un sistema de ecuaciones que relaciona la función respuesta con los factores que influyen sobre esta, con ayuda de los métodos matemáticos de diseño óptimo de los experimentos es posible obtener un

modelo matemático de cualquier proceso químico, incluso sin tener ningún dato sobre el mecanismo de dicho proceso.✕

Frecuentemente, al modelo matemático que se obtiene con ayuda de los métodos de diseño experimental se le llama modelo estadístico experimental. En realidad el modelo matemático no es más que una ecuación de regresión que se obtiene, de una forma más o menos simple, a partir de los datos experimentales.

Dentro de los diseños más utilizados en la experimentación química se tienen los llamados diseños de experimentos factoriales.

3.1.2.- Diseño factorial completo tipo 2^n :

El método de diseño factorial completo tipo 2^n / 12 / permite obtener, sin grandes complicaciones matemáticas, un modelo matemático del proceso investigado en una determinada región del espacio factorial, más concretamente, en los alrededores del punto seleccionado como centro del diseño.

Utilizando el diseño factorial es posible obtener una representación de la función respuesta, en los alrededores del nuevo origen de coordenadas, en función de los factores, en forma de serie de Taylor:

$$Y = A_0 + A_1 X_1 + A_2 X_2 + \dots + A_n X_n + A_{12} X_1 X_2 + \dots \quad (3.5)$$

A_0 representa el valor que toma Y en el centro del diseño.

El diseño factorial completo tipo 2^n permite obtener una descripción matemática del sistema experimental en forma de una parte de la serie de Taylor. Frecuentemente se trabaja solo con la parte lineal de la serie, en ocasiones se trabaja también con términos que contienen productos de los factores a la potencia uno, llamados términos de interacción / 5 / .✕

✕De esta forma es posible obtener una ecuación de regresión de la función respuesta en función de los factores estudiados en una zona determinada del espacio factorial siempre que la curvatura de la superficie de nivel en esa zona no sea muy pronunciada.✕

Es necesario señalar que, en el método de diseño factorial completo, al determinar los coeficientes de la ecuación de regresión, se utilizan en los cálculos los valores experimentales de Y, estos contienen errores. Por esta razón los coeficientes de la ecuación de regresión contienen errores y los valores de A_0, A_1, A_2, \dots determinados constituyen solo una estimación de los coeficientes poblacionales / 5 / .

En el diseño factorial completo tipo 2^n cada uno de los n factores toma solo dos valores en todo el conjunto experimental, varían solo en dos niveles. Así, un diseño factorial completo está constituido por un conjunto de $2^n = N$ experimentos no repetidos formado por todas las diferentes combinaciones posibles de los n factores a dos niveles cada uno. Utilizando el método de los mínimos cuadrados / 23 /, es posible, sobre la base de los resultados experimentales de un diseño factorial completo, calcular los coeficientes de regresión utilizando las expresiones siguientes:

$$A_0 = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^n Y_j \quad (3.6) \quad \text{y} \quad A_i = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^n X_i \cdot Y_j \quad (3.7)$$

3.1.3.- Verificación de la significación de los coeficientes de la ecuación de regresión:

Al calcular los coeficientes de la ecuación de regresión buscada, es posible que algunos de ellos presenten valores relativamente pequeños. Con el objetivo de verificar la significación de estos coeficientes se realiza una prueba de hipótesis, así, se calcula la dispersión asociada a los coeficientes de la ecuación de regresión de acuerdo con las relaciones 3.8, 3.9 y 3.10 / 5 /:

$$S_A^2 = \frac{S_{Y'}^2}{N} \quad (3.8) \quad \text{con } n(k-1) \text{ grados de libertad.}$$

$$S_{Y'}^2 = \frac{S_Y^2}{K} \quad (3.9) \quad \text{también esta relacionada con } f = n(k-1) \text{ grados de libertad}$$

$$\text{y } S_Y^2 = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^n S_j^2 \quad (3.10) \quad \text{donde } S_j^2 \text{ representa la dispersión de la serie } j.$$

donde:

S_A^2 = dispersión asociada a los coeficientes de la ecuación de regresión.

$S_{Y'}^2$ = dispersión del valor medio.

S_Y^2 = dispersión del conjunto de valores.

Es necesario señalar que en el caso del diseño factorial completo, el error con el que se determinan los coeficientes de la ecuación de regresión es el mismo para todos los coeficientes de dicha ecuación. Expresado en forma de desviación estándar presenta el valor S_A .

Se considera que cualquier coeficiente A de la ecuación de regresión es significativamente diferente de cero si se cumple que:

donde $f = n(k-1)$.

Esta prueba de hipótesis puede plantearse como se representa a continuación / 20 /:

$$T_{exp} = \frac{|A|}{s_A} \quad (3.11)$$

Si $t_{exp} > t(\alpha; f)$ esto implica que el coeficiente A no es significativo y por lo tanto puede ser excluido de la ecuación de regresión, simplificándose por lo tanto la misma.

Una vez obtenida la ecuación de regresión es necesario verificar su adecuación, o sea, la posibilidad que presenta esta ecuación de reflejar de forma adecuada, los datos reales obtenidos experimentalmente, dicho de otra forma, verificar si el modelo matemático propuesto por el investigador se ajusta adecuadamente a la realidad / 5 /.

Esta verificación puede realizarse utilizando el criterio de Fisher, de acuerdo a una relación similar a la relación 3.4 que se representa por:

$$F_{exp} = \frac{s_{max}^2}{s_{min}^2} \quad (3.12)$$

donde:

las dispersiones comparadas son; por una parte la representada por la relación 3.8 y por la otra S_{ad}^2 (dispersión de adecuación), que se representa por:

$$S_{ad}^2 = \frac{1}{N-NC} \sum_{j=1}^n (\bar{Y}_j - \hat{Y}_j)^2 \quad (3.13)$$

donde:

$N = 2^n$ número de experimentos.

NC = número de coeficientes significativos de la ecuación de regresión.

\bar{Y}_j = valores medios experimentales de la función respuesta.

\hat{Y}_j = valores obtenidos por sustitución en la ecuación de regresión.

La dispersión de adecuación se obtiene con $N - NC$ grados de libertad.

Se considera que la ecuación de regresión es adecuada si F_{exp} es menor o igual a F_{tab}

$(\alpha; f_1; f_2)$, donde f_1 y f_2 son los grados de libertad del numerador y del denominador

respectivamente. Realizado la comparación con la F tabulada, se llega a la conclusión

de que la ecuación de regresión describe o no de forma adecuada los resultados

experimentales para un grado de significación analizado y por lo tanto podrá ser o no

usada con los objetivos que se deseen en las cercanías del espacio factorial en que

fueron realizados los experimentos, sobre todo con el objetivo de optimizar o predecir el comportamiento del sistema en los puntos experimentales o en los puntos en los cuales no se han realizado experimentos. Si por el contrario, la ecuación de regresión obtenida no cumple los requisitos planteados, se dice que la misma no describe adecuadamente el sistema / 5 /.

Capitulo 4.

Capítulo 4: Materiales, reactivos y métodos.

4.1- Reactivos utilizados.

En éste trabajo se utilizaron los siguientes reactivos químicos.

Hidróxido de sodio, puro para análisis, AnalaR.

Acido sulfúrico, puro para análisis. 95 - 98 % en masa, $d=1.83$ g/mL, MERCK.

Acido clorhídrico, puro para análisis. 36 % en masa, $d=1.19$ g/mL, AnalaR.

Tiosulfato de sodio pentahidratado, puro para análisis. AnalaR.

Dicromato de potasio, puro para análisis. AnalaR.

Yoduro de potasio, puro para análisis. AnalaR.

Almidón, puro para análisis. AnalaR.

Aire comprimido.

4.2- Soluciones utilizadas.

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

Solución de tiosulfato de sodio 0.025 mol/L

Solución de dicromato de potasio 0.025 mol/L.

Solución de almidón al 1 %.

Solución de ácido clorhídrico 6 mol/L.

Solución de ácido sulfúrico 9 mol/L.

4.3- Licor industrial.

Para la obtención del óxido de cobalto(III) hidratado se empleó un licor de cobalto(II) que se obtiene a partir del proceso de disolución de los sulfuros amoniacales de la empresa comandante "Ernesto Che Guevara" / 7 /, el cual fue previamente purificado y sometido a un proceso de extracción con solventes orgánicos / 22 /. La composición química de este licor aparece reflejado en la tabla 4.1 .

Tabla 4.1: Composición química del licor de trabajo.

Elementos	Ni	Co	Fe	Cu	Zn	Mn	Ca	Mg
ρ (g/L)	0,024	14,40	0,001	0,017	0,071	0,965	0,008	0,019

Al licor se le realizó un análisis por espectrofotometría ultravioleta y visible donde se obtuvo el espectro de absorción molecular, en un intervalo de longitud de onda entre 200 nm y 800 nm, el cual se representa en el gráfico 4.1.

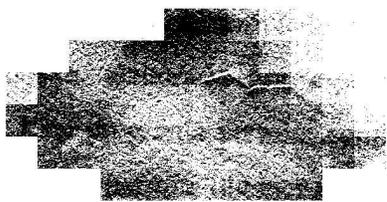
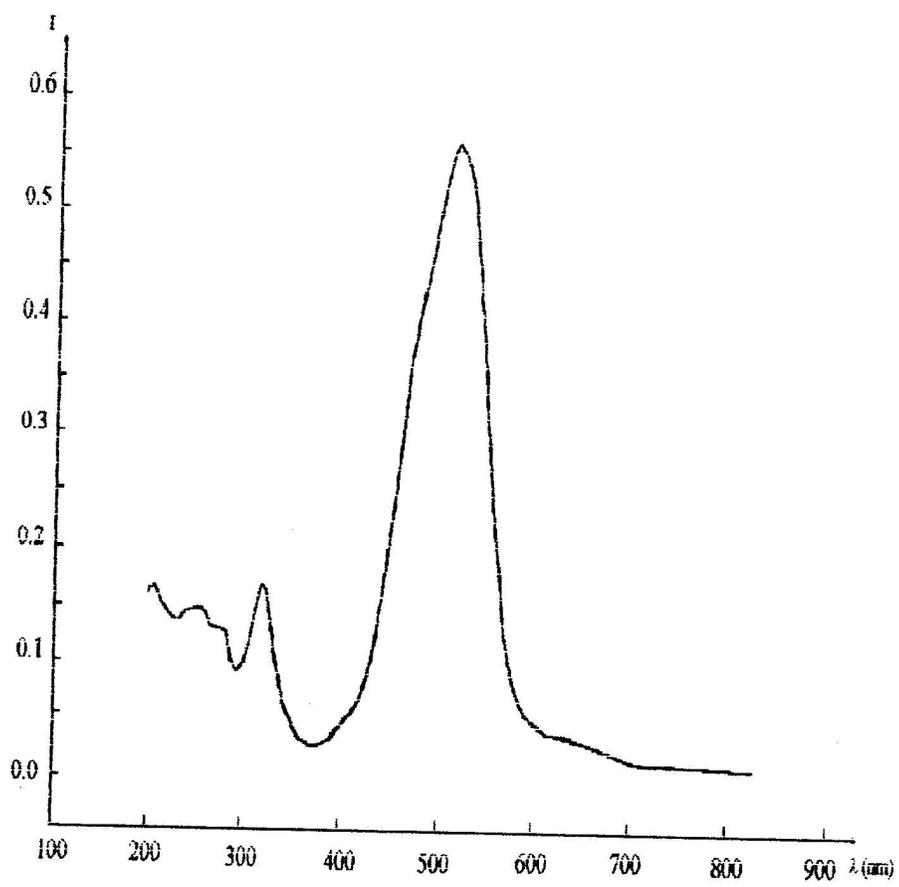


Gráfico 4.1: Espectro de absorción molecular del licor de trabajo.

Del mismo se observa que aparecen dos máximos de absorción, el primero se produce a la longitud de onda de 317 nm, el cual se debe al extrayente empleado en la separación del níquel y el cobalto mediante la extracción con solventes orgánicos (CYANEX-273). El segundo máximo de absorción se produce a la longitud de onda de 512 nm que corresponde al máximo de absorción del ion complejo $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, según se reporta en / 13 /. De lo anterior se puede plantear que el cobalto presente se encuentra en forma del ion complejo hexacuocobalto(II).

4.4- Equipos Utilizados.

Para la construcción de la instalación de trabajo, caracterización de sustancias y procesamiento de datos, utilizado en la parte experimental del trabajo, se emplearon los siguientes equipos:

Equipo de Absorción Atómica. PYE Unicam. Typ SP-9. Phillips. England.

Espectrofotómetro Ultravioleta Visible. ATIUNICAM- UV/visible.

Termostato. OBORPEB. Hungría.

Agitador Eléctrico. MR 25. GDR.

Termómetro.

Compresor.

pH-metro. MV 870 Digital-pH Messgerat. Alemania.

Equipo de Difracción de Rayos X, anticátodo de cobalto.

4.5. Métodos de análisis químico empleados.

En la determinación del contenido de cobalto(III) en forma de óxido de cobalto(III) hidratado se utilizó una norma interna propuesta por el C.I.L. / 47 / cuyo fundamento, procedimiento y forma de cálculo se presenta en el anexo 2.

4.5.1- Análisis por difracción de rayos X:

Para la caracterización de los sólidos obtenidos en las síntesis propuestas se utilizó un equipo de difracción de rayos X acoplado a una computadora personal mediante el programa Regintel.exe, elaborado por especialistas del Instituto Superior Minero Metalúrgico / 36 /. Este programa permite controlar los parámetros instrumentales del equipo y al mismo tiempo permite obtener el registro del difractograma de las muestras analizadas en forma gráfica, señalando los valores del ángulo 2θ en el eje de las ordenadas y los valores de las intensidades de los picos de difracción en el eje de las abscisas. En la parte superior del registro se indica las distancias interplanares

calculadas para los picos obtenidos y en la parte inferior, el valor del ángulo 2θ al cual se produce la difracción, como se muestra en el gráfico 4.2.

El programa permite comparar los registros de los difractogramas de las muestras con los patrones de difracción del compuesto reportado, permitiendo así una rápida caracterización de la muestra problema. En este caso, se superponen los valores de las distancias interplanares de los patrones de difracción de los compuestos reportados en el difractograma de la muestra, representándose con líneas discontinuas (A) e indicando mediante un recuadro (B) las distancias interplanares que coinciden con las distancias interplanares de la muestra, tal como se representa en el gráfico 4.3.

4.6- Descripción de la instalación experimental utilizada para la síntesis del óxido de cobalto(III) hidratado.

En la figura 4.1 se representa la instalación experimental que se utilizó en este trabajo para la síntesis del óxido de cobalto(III) hidratado.

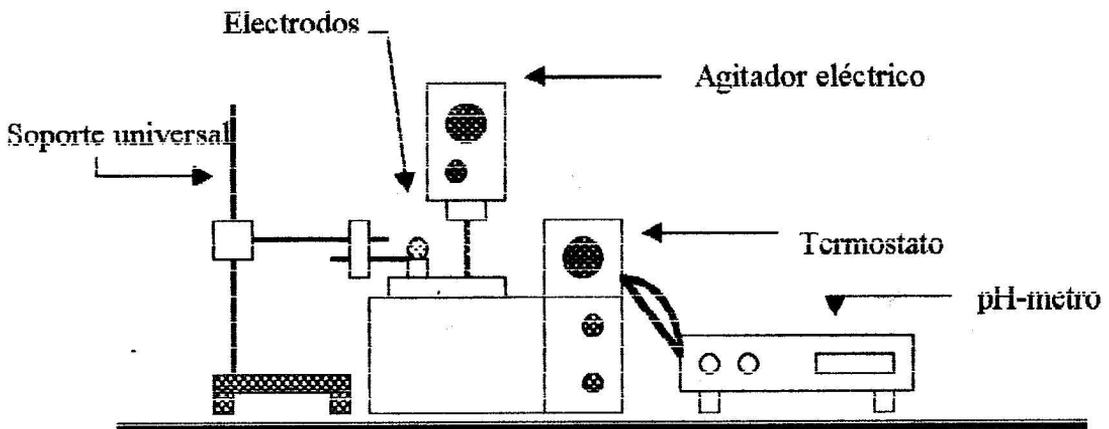
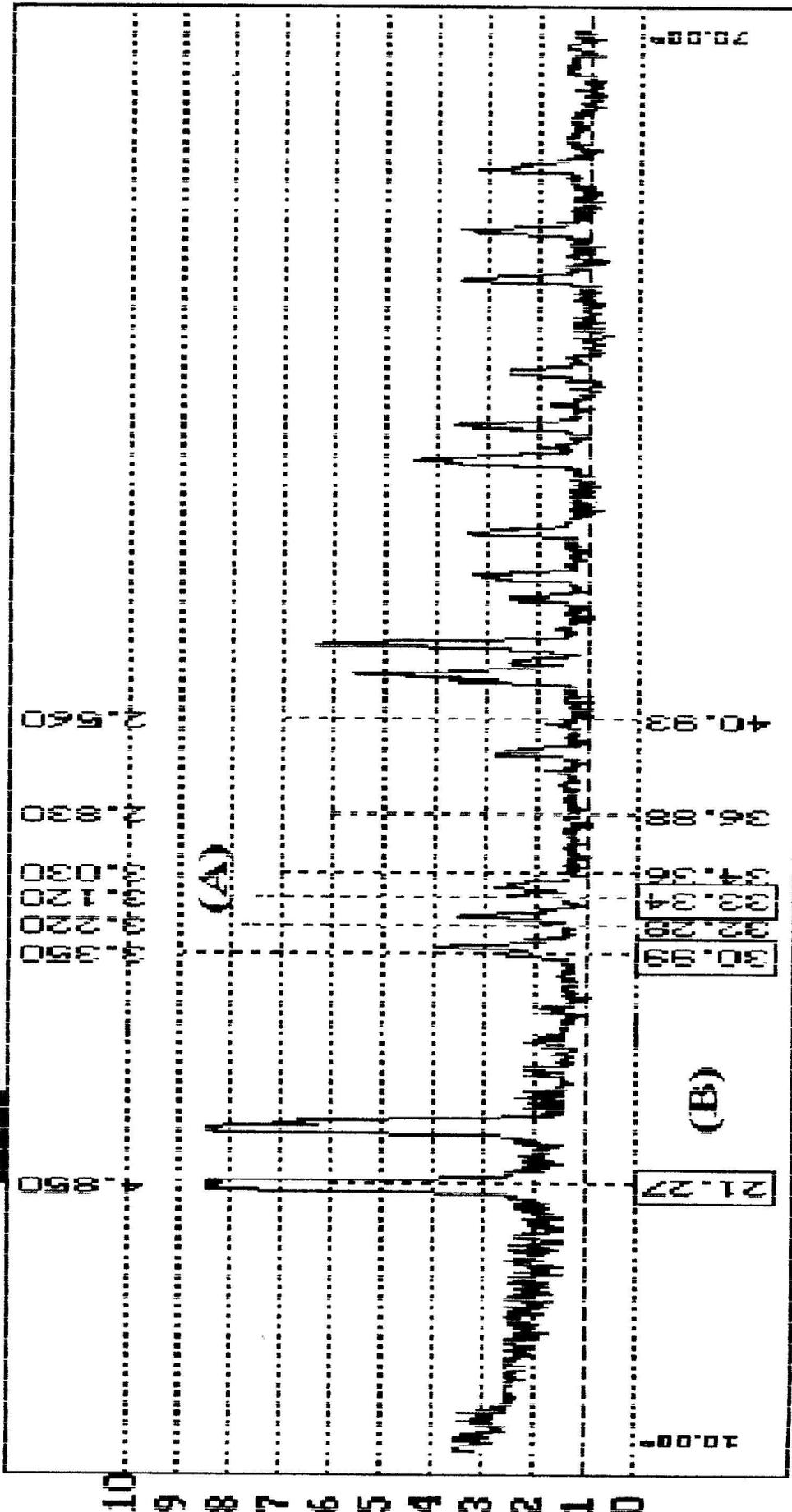


Figura 4.1: Instalación experimental para la obtención del óxido de cobalto(III) hidratado.

Los experimentos fueron realizados en un vaso de precipitado de capacidad de 1000 mL sumergido en un baño termostatado, el cual proporcionaba el calentamiento de la solución a la temperatura de trabajo. El sistema de agitación está formado por un agitador electromecánico. El aire empleado fué suministrado por un compresor industrial.

4.7. Metodología experimental.

Se miden 400 mL de licor industrial de sulfato de cobalto(II) y se vierte en un vaso de precipitado de 1000 mL de capacidad, al cual se le añaden 300 mL de agua destilada. Se coloca el vaso de precipitado en un termostato, se acoplan los electrodos y se comienza



DIFRACTOGRAMA PATRON DE [BAVENTE]

→ 2 Angulo

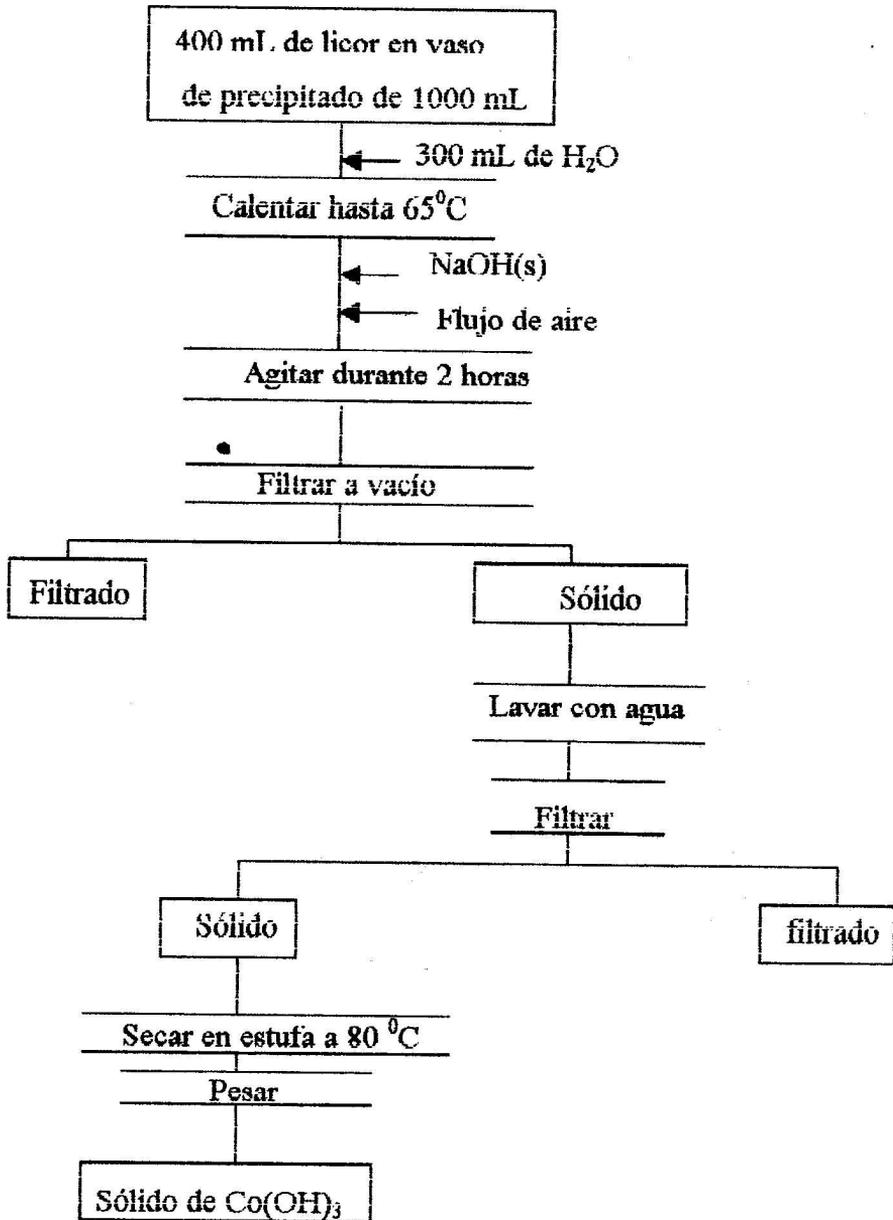
Gráfico 4.3: Patrón de difracción de la muestra objeto de estudio comparado con el patrón de difracción de una muestra de referencia.

a calentar hasta la temperatura de trabajo. Una vez alcanzada la misma, se añade la cantidad de la sustancia que asegura el medio básico, según los cálculos estequiométricos, se comienza a circular el aire, proveniente del compresor, durante 2 h, con agitación mecánica y lectura del pH del medio de reacción. Transcurrido dicho tiempo se filtra al vacío y se lava el precipitado con agua destilada.

Posteriormente el filtrado es secado en una estufa a la temperatura de 80 °C y una vez enfriado se determina la masa del producto de reacción. Con la masa del precipitado se calcula el % de rendimiento y luego se toma una porción de la muestra, la cual es sometida a los análisis descritos anteriormente.

Se escogió como temperatura de trabajo 65 °C, teniendo en cuenta tanto los resultados del estudio termodinámico de las reacciones objeto de estudio, así como lo reportado en la literatura / 17 /.

En el esquema 4.1 se representa el diagrama de flujo de dichas operaciones.



Esquema 4.1: Diagrama de flujo del proceso de obtención del óxido de cobalto(III) hidratado que utiliza el dióxigeno del aire como agente oxidante.

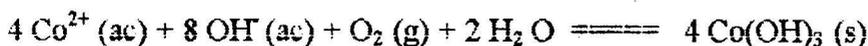
Capitulo 5.

Capítulo 5: Resultados Experimentales.

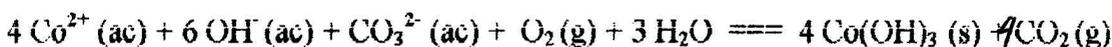
5.1- Estudio de la influencia del pH en la precipitación del óxido de cobalto(III) hidratado.

Para realizar la síntesis del óxido de cobalto(III) hidratado se utilizó la técnica que se reporta en el esquema 4.1 y para mantener el medio básico necesario en la formación del precipitado se empleó el hidróxido de sodio, el carbonato de sodio y la mezcla de ambos según las siguientes reacciones químicas:

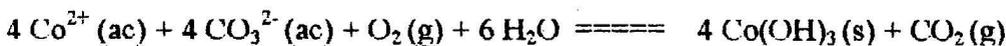
Reacción I:



Reacción II:



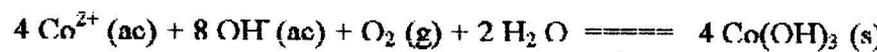
Reacción III:



En cada caso se calculó la masa de reactivo básico estequiométrico y se le suma a este valor un 2 % en exceso para garantizar un medio fuertemente básico.

Con el objetivo de ver como varía el pH del medio, se realizaron dos corridas (A y B) para cada reacción donde se obtienen los datos de pH contra el tiempo. Estos resultados experimentales aparecen reflejados en las tablas 5.1, 5.2 y 5.3 respectivamente.

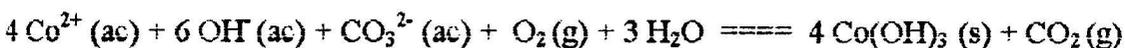
Tabla 5.1: Datos experimentales de la variación del pH contra el tiempo en la reacción I



I A		I B	
m(NaOH)= 9.253 g		m(NaOH)= 9.2012 g	
tiempo(s)	pH	tiempo(s)	pH
0	4.40	0	4.40
5	11.81	5	11.36
10	11.85	10	11.26
15	11.81	15	11.20
20	11.70	20	11.13
25	11.63	25	11.10
30	11.60	30	11.07
35	11.51	35	11.05
40	11.50	40	11.02
45	11.49	45	10.97
50	11.48	50	10.96
55	11.47	55	10.95
60	11.46	60	10.95
65	11.42	65	11.00
70	11.32	70	11.00
75	11.23	75	11.00
80	11.20	80	10.99
85	11.19	85	10.97
90	11.17	90	10.97
95	11.01	95	10.96
100	10.94	100	10.96
105	10.91	105	10.95
110	10.89	110	10.95
115	10.89	115	10.97
120	10.87	120	10.93
125	10.88	125	10.90
130	10.86	130	10.87
135	10.86	135	10.88
140	10.86	140	10.89
145	10.82	145	10.88
150	10.79	150	10.88

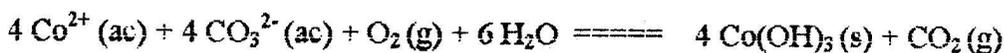
Tabla 5.2: Datos experimentales de la variación del pH contra el tiempo en la reacción

II:



II A		II B	
m(Na ₂ CO ₃)= 3.0278 g		m(Na ₂ CO ₃)= 3.0338 g	
m(NaOH)= 6.3986 g		m (NaOH)= 6.342 g	
tiempo(m/n)	pH	tiempo(m/n)	pH
0	4.40	0	4.40
5	12.20	5	11.78
10	12.11	10	11.72
15	12.05	15	11.73
20	11.98	20	11.77
25	11.87	25	11.75
30	11.74	30	11.69
35	11.60	35	11.64
40	11.59	40	11.58
45	11.57	45	11.55
50	11.53	50	11.53
55	11.50	55	11.50
60	11.50	60	11.50
65	11.49	65	11.43
70	11.48	70	11.40
75	11.46	75	11.38
80	11.43	80	11.37
85	11.40	85	11.38
90	11.37	90	11.37
95	11.34	95	11.33
100	11.29	100	11.32
105	11.23	105	11.30
110	11.22	110	11.27
115	11.21	115	11.25
120	11.21	120	11.23
125	11.18	125	11.22
130	11.16	130	11.20
135	11.15	135	11.19
140	11.14	140	11.18
145	11.12	145	11.16
150	11.11	150	11.15

Tabla 5.3: Datos experimentales de la variación del pH contra el tiempo en la reacción III:



III A		III B	
m(Na ₂ CO ₃)= 12.3585 g		m (Na ₂ CO ₃)=13.0173 g	
tiempo(s)	pH	tiempo(s)	pH
0	4.40	0	4.40
5	8.45	5	8.38
10	8.56	10	8.43
15	8.57	15	8.49
20	8.60	20	8.54
25	8.66	25	8.59
30	8.69	30	8.63
35	8.75	35	8.67
40	8.78	40	8.73
45	8.85	45	8.81
50	8.88	50	8.87
55	8.91	55	8.88
60	8.92	60	8.93
65	8.92	65	8.91
70	8.93	70	8.92
75	8.96	75	8.94
80	8.97	80	8.95
85	8.98	85	8.97
90	8.99	90	8.98
95	9.00	95	9.00
100	9.01	100	9.03
105	9.02	105	9.04
110	9.03	110	9.04
115	9.05	115	9.04
120	9.05	120	9.04
125	9.06	125	9.04
130	9.07	130	9.04
135	9.07	135	9.05
140	9.08	140	9.06
145	9.07	145	9.06
150	9.07	150	9.06

Con los datos que se reportan en las tablas 5.1, 5.2 y 5.3 se obtienen los gráficos del 5.1 al 5.3 que reflejan el comportamiento del pH en el transcurso del tiempo (anexo 3).

Para cada reacción estudiada se determinó el % de rendimiento cuyos resultados aparecen reportados en la tabla 5.4.

Tabla 5.4: Por ciento de rendimiento obtenido en las diferentes reacciones de obtención del óxido de cobalto(III) hidratado.

Reacciones	% de rendimiento	
	Sólido IA	Sólido I B
Reacción I	84.10	98.36
Reacción II	54.76	59.62
Reacción III	85.43	83.03

A cada uno de los sólidos obtenidos en las diferentes reacciones de obtención del óxido de cobalto(III) hidratado llevadas a cabo, así como a sus réplicas se le determinó el por ciento de cobalto total en forma de cobalto(III) presente, por el método a que se hace referencia en el anexo 2. Los resultados de estas determinaciones para las diferentes reacciones de obtención se presentan en las tablas 5.5, 5.6 y 5.7 respectivamente y los mismos corresponden a un promedio de cuatro determinaciones para cada tipo de sólido.

Tabla 5.5: Por ciento de cobalto total en forma de cobalto(III) en los sólidos obtenidos en la reacción I.

Número de Determinaciones	% de cobalto(III)	
	Sólido IA	Sólido IB
1	88,64	96,36
2	89,35	97,70
3	89,02	98,30
4	88,64	96,77
Promedio	88,92	97,28

Tabla 5.6: Por ciento de cobalto total en forma de cobalto(III) en los sólidos obtenidos en la reacción II.

Número de Determinaciones	% de cobalto(III)	
	Sólido IIA	Sólido IIB
1	82,94	86,79
2	83,92	86,89
3	82,49	87,73
4	81,81	88,02
Promedio	82,79	87,36

Tabla 5.7: Por ciento de cobalto total en forma de cobalto(III) en los sólidos obtenidos en la reacción III.

Número de determinaciones	% de cobalto(III)	
	Sólido IIIA	Sólido IIIB
1	36,31	43,79
2	37,14	43,03
3	32,89	39,72
4	37,06	35,17
Promedio	35,55	40,43

5.2- Caracterización de los sólidos obtenidos.

Los sólidos obtenidos por las diferentes reacciones de precipitación estudiadas, se sometieron a un análisis por difracción de rayos X, obteniéndose el esquema de difracción de rayos X, gráficos 5.7, 5.8 y 5.9 (ver anexo 3) y comparando las distancias interplanares de las difracciones con los valores reportados en la literatura / 39, 53 / auxiliándose del programa Regintel.exe, gráficos 5.5 y 5.8 (ver anexo 3) / 36 /.

Los gráficos de los difractogramas de las muestras y los gráficos de las muestras comparadas con los patrones de difracción de los compuestos reportados, aparecen reflejados en el anexo 3. Los compuestos químicos que se emplearon para comparar y caracterizar los sólidos obtenidos por las diferentes reacciones estudiadas, teniendo en cuenta la posibilidad de formación de estos compuestos, fueron los siguientes:

Oxido de cobalto(III) hidratado o hidróxido de cobalto(III):	$\text{CoO}(\text{OH})$
Oxido de cobalto(II, III)	: Co_3O_4
Hidróxido de cobalto(II)	: $\text{Co}(\text{OH})_2$
Oxido de cobalto(III)	: Co_2O_3
α Oxido de cobalto(II)	: CoO
β Oxido de cobalto(II)	: CoO
Carbonato de cobalto(II)	: CoCO_3
Sulfato de cobalto(II)	: CoSO_4
Sulfato de cobalto(II) hidratado	: $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Sulfato de cobalto(II) tetrahidratado	: $\text{CoSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
Sulfato de cobalto(II) hexahidratado	: $\text{CoSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
Sulfato de cobalto(II) heptahidratado	: $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

5.3- Análisis estadísticos.

Con el objetivo de estudiar si existen variaciones significativas entre las replicas de cada experimento se realizó un estudio estadístico, donde se determina la relación entre las variavas. Los resultados del análisis estadístico aparecen reportados en la tabla 5.8.

Tabla 5.8: Resultados obtenidos del análisis de varianza.

	Síntesis I		Síntesis II		Síntesis III	
	I A	I B	II A	II B	III A	III B
Media	88,91	97,28	82,79	87,35	35,82	40,43
Variavas (S^2)	0,12	0,77	0,79	0,38	4,03	15,41
F calculada	6,62		2,10		3,82	

F tabulada (0.05,3,3)= 9.29 / 5 /

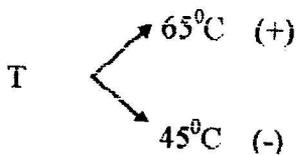
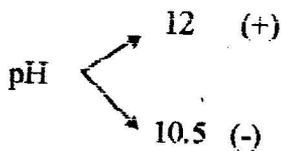
5.4- Diseño de experimento factorial a dos niveles.

De los resultados del análisis del estudio de la variación del pH contra el tiempo, del análisis de difracción de rayos X, del por ciento de rendimiento obtenido, del por ciento de cobalto(III) presente en el sólido obtenido y del análisis estadístico realizado para cada reacción, se decide realizar un diseño de experimento factorial a dos niveles en la reacción I, con el objetivo de estudiar la influencia del pH del medio y la temperatura de trabajo.

Los valores máximos y mínimos del pH se tomaron teniendo en cuenta el estudio realizado de pH contra el tiempo. En el caso de la temperatura se toma como valor máximo la temperatura de trabajo y como valor mínimo, se toma un valor intermedio entre el valor máximo y la temperatura ambiental.

Los datos del diseño de experimento factorial a dos niveles se representan a continuación:

de experimentos = $2 \cdot 2^n = 8$ donde $n=2$



se toma el % de cobalto(III) del sólido obtenido como resultado para la realización de los cálculos correspondientes al diseño experimental. En la tabla 5.9 se presentan los resultados experimentales obtenidos del diseño de experimento.

Tabla 5.9: Resultados experimentales del diseño factorial

# de Exp.	pH	Temp.	% Co(III)	% Co(III)	% Co(III)	% Promedio
1	+	+	96,12	96,40	96,80	96,44
2	+	-	90,33	90,25	90,05	90,21
3	-	+	76,29	76,30	76,80	76,46
4	-	-	51,27	51,45	51,60	51,44
5	+	+	96,72	96,70	96,65	96,62
6	+	-	89,75	89,40	89,85	89,66
7	-	+	78,62	78,20	78,01	78,28
8	-	-	52,57	52,11	51,95	52,21

5.4.1- Cálculos realizados según el diseño de experimento:

Según el diseño de experimento factorial a dos niveles planificado para la precipitación del hidróxido de cobalto(III) mediante la reacción I, se realizaron los cálculos correspondientes con el objetivo de presentar la relación matemática o modelo que sigue el proceso, así como analizar la influencia de las variables en el proceso de precipitación del hidróxido.

Según el análisis de varianza, el modelo propuesto tiene la siguiente expresión matemática:

$$Y = 78.92 + 18.04 \text{ pH} + 14.32 \text{ T} - 4.73 \text{ pH} * \text{ T}.$$

Los resultados de la caracterización de la influencia de cada una de las variables estudiadas se presentan en la tabla 5.10.

Tabla 5.10: Resultados del análisis de varianza para el modelo propuesto.

Suma de Cuadrados (ST)	2338,43
Modelo ajustado (SF)	1839,67
Error (SE)	498,79
Cuadrados medios	613,22
Cuadrados medios	153,30
F calculada	4,01

F tabulada (0.05; 2; 5)= 19.9 / 5/.

Capitulo 6.

Capítulo 6: Discusión de los resultados:

Del análisis de los resultados de los cálculos termodinámicos realizados para determinar la variación de la energía libre a las diferentes reacciones de precipitación estudiadas en este trabajo, (tabla 2.1 y gráfico 2.1), se observa que las tres reacciones estudiadas transcurren espontáneamente hacia la formación del óxido de cobalto(III) hidratado en el intervalo de temperatura de 303 a 353 K, indicando esto que es factible obtener dicha sustancia en estas condiciones experimentales. En un análisis más detallado a los resultados expresados en la tabla 2.2 se detecta que si bien en el intervalo de temperatura es factible la formación de dicha sustancia se pueden precisar dos aspectos: En primer lugar la formación del óxido de cobalto(III) hidratado está más favorecida mediante la reacción I, aquella en la cual se trata la sal de cobalto(II) con dióxígeno en presencia de hidróxido de sodio, corroborado esto por los valores de la constante de equilibrio calculada para dicha reacción, tabla 2.2.

En segundo lugar, del análisis de la tabla 2.2, se observa que según aumenta la temperatura de 303 a 353 K disminuye el valor de la constante de equilibrio para las reacciones I y II, manteniéndose con ligera tendencia a un aumento en el caso de la reacción III. Lo anterior indica que se presenta una influencia entre la temperatura y el grado de precipitación que está determinada, en primer lugar por la magnitud del producto de solubilidad del precipitado ($K_{ps} = 1 \cdot 10^{-43}$) / 10, 16 /.

De los resultados reportados en la tabla A4 (anexo 2) en que se presentan los valores de la variación de entalpía de reacción para las reacciones estudiadas (reacción I y II) se observa que dicha magnitud es exotérmica, lo cual explica por qué en estas reacciones, al aumentar la temperatura, el equilibrio se modifica hacia los reaccionantes, trayendo como consecuencia una disminución de la constante de equilibrio. Por el contrario, la variación de entalpía de la reacción III es mayor que cero por lo que es una reacción endotérmica, lo que explica porque al aumentar la temperatura, aumentan discretamente los valores de la constante de equilibrio.

Como se reporta en la literatura / 16 / es conveniente efectuar las precipitaciones durante el calentamiento, por cuanto esto conlleva al crecimiento de los cristales del precipitado o a la coagulación de partículas sólidas. Teniendo en cuenta el análisis teórico realizado, apoyado de los datos termodinámicos es de esperar que mediante la

reacción I no solo se obtenga el óxido de cobalto(III) hidratado con el mayor rendimiento, sino que deba ser la sustancia que mayor cristalinidad posea.

Como se expresó en el capítulo 1, la precipitación del óxido de cobalto(III) hidratado empleando como agente oxidante al dióxígeno del aire se estudio mediante tres reacciones de precipitación.

En la reacción I se lleva a cabo la precipitación en presencia de hidróxido de sodio, de ahí que el pH inicial de la reacción tenga un valor de aproximadamente 11.5 unidades.

De la tabla 5.1, se observa que el medio de la reacción experimenta una ligera disminución del pH a medida que transcurre el tiempo, pudiéndose decir que se mantiene prácticamente constante el pH en este intervalo de tiempo, gráficos 5.1 (ver anexo 3). Esta ligera disminución del pH que se experimenta en estas condiciones es posiblemente causada por el consumo de los iones oxidrilo para la formación del óxido de cobalto(III) hidratado, que se conoce, tiene un valor de constante del producto de solubilidad igual a $1 \cdot 10^{-43} / 10$ /, lo cual es evidente que a pH elevados se favorece la precipitación del hidróxido.

De la literatura / 2, 3, 15 / se conoce que, independientemente del valor del producto de solubilidad del óxido de cobalto(III) hidratado, la obtención de este óxido en medio básico transcurre mediante la formación del hidróxido de cobalto(II) y la posterior transformación a óxido de cobalto(III) hidratado. Esto se comprobó experimentalmente por los cambios de coloración que experimenta el precipitado formado, de un color azul - rosado a negro, que corresponde al cobalto(III) en forma de óxido hidratado, lo cual se logra experimentalmente a los primeros minutos de comenzada la reacción. En el resto del tiempo de reacción debe transcurrir el mecanismo antes mencionado, lo cual trae como consecuencia que se pueda formar una mezcla de hidróxido de cobalto(II) y óxido de cobalto(III) hidratado con un contenido de cobalto(III) superior al 88 %, como se refleja en los datos de la tabla 5.5, detectándose al final de la reacción un por ciento de rendimiento del producto superior al 85 %, (tabla 5.4).

En el análisis por difracción de rayos X se obtuvo el difractograma del sólido obtenido por la reacción I, el cual se representa en el gráfico 5.4 (anexo 3). En el mismo se observan un total de cinco difracciones, a las distancias interplanares de 4.414 Å, 2.433 Å, 2.313 Å, 1.977 Å⁰ y 1.799 Å⁰, de las cuales solo tres difracciones presentan intensidades relativamente grandes. De la comparación de las distancias interplanares

del sólido obtenido con los patrones de difracción de los diferentes compuestos con que se contrastaron, se determina que solo coinciden las difracciones para el óxido de cobalto(III) hidratado, $\text{CoO}(\text{OH})$, gráfico 5.5 (ver anexo 3), si unido a ello tenemos que el por ciento de cobalto total en forma de cobalto(III) en dicho sólido se encuentra por encima del 90 %, se puede asumir que el sólido obtenido está formado por el óxido de cobalto(III) hidratado.

De los datos que se observan en la tabla 5.2, que corresponde a la precipitación del óxido de cobalto(III) hidratado en presencia de dióxígeno del aire y manteniendo el pH elevado a través de cantidades estequiométricas de hidróxido de sodio y carbonato de sodio, reacción II, el pH del medio de reacción varía de 12.2 a 11.15 unidades. En todo momento se observa que si bien el pH se mantiene por encima de 11 unidades, según se refleja en los gráficos 5.2 (ver anexo 3), a partir del inicio de la reacción hay un ligero descenso del pH, para luego mantenerse constante en valores cercanos a 11 unidades, por lo que se debe esperar que en estas condiciones se forme el óxido de cobalto(III) hidratado, lo cual está favorecido aún por encima de la posibilidad de formación del carbonato de cobalto(II), ya que el valor de la constante del producto de solubilidad del dicho compuesto es 1.10^{-12} , valor muy por encima del valor correspondiente para el óxido de cobalto(III) hidratado, lo cual implica que aún existiendo en disoluciones iones hidróxido e iones carbonatos, al encontrarse las primeras en mayor proporción, se establezcan las condiciones idóneas para sobrepasar el valor de la constante del producto iónico del óxido de cobalto(III) hidratado por encima de la constante del producto iónico del carbonato de cobalto(II) y por ende debe precipitar el primero. Teniendo en cuenta lo analizado anteriormente, estas condiciones son idóneas para formar el producto deseado con un alto por ciento de rendimiento y un alto por ciento de cobalto total en forma de cobalto(III), pero los resultados experimentales detectaron que bien se obtiene un sólido con un contenido de cobalto(III) entre un 82 % y 87 %, según se muestra en la tabla 5.6, el por ciento de rendimiento obtenido se encuentra alrededor del 55 %, tabla 5.4. Lo anterior no descarta que en estas condiciones la oxidación pueda llegar hasta la formación del óxido de cobalto(II,III) como se plantea en la literatura / 9 /, lo cual se ve favorecida para valores de pH por encima de 11 unidades, condiciones mantenidas durante todo el tiempo en que transcurre la reacción.

En el análisis por difracción de rayos X, gráfico 5.6 (ver anexo 3), realizado al sólido obtenido mediante la reacción II, no se detectaron difracciones características por lo que se puede plantear que se ha formado un compuesto con características amorfa que puede ser la mezcla del óxido de cobalto(III) hidratado con los óxidos superiores del mismo, lo cual puede ser atribuido a la formación de un sólido no cristalino en el momento de la precipitación simultánea, de óxido de cobalto(III) hidratado y óxido de cobalto(II,III).

En la reacción III, donde la oxidación se lleva a cabo única y exclusivamente en presencia del carbonato de sodio como reactivo para asegurar el medio básico, el pH del medio varía entre 8.5 y 9 unidades, o sea, que según se observa en los gráficos 5.3 (ver anexo 3), la reacción se inicia a pH aproximadamente igual 8.5 unidades y en los primeros 50 minutos de reacción se produce un discreto aumento del pH, para mantenerse constante el resto del tiempo aproximadamente a pH igual a 9 unidades. Si bien estas condiciones favorecen la presencia de iones carbonatos, el pH del medio asegura la concentración suficiente de los iones oxidrilos necesaria para rebasar el valor de la constante del producto iónico del óxido de cobalto(III) hidratado y por lo tanto, que precipite el cobalto en forma de óxido hidratado.

En esta reacción se observa un resultado no esperado ya que si bien el rendimiento del producto de la reacción se encuentra por encima del 80 %, el contenido de cobalto en forma de cobalto(III) en el mismo se encuentra en valores cercanos al 40 %, lo que parece indicar que si bien se ha formado un compuesto, éste no corresponde totalmente al óxido de cobalto(III) hidratado.

El difractograma del sólido obtenido por la reacción III se representa en el gráfico 5.7, (anexo 3). En el mismo se observan un total de 5 difracciones con intensidades relativamente elevadas a las distancias interplanares de 4.686 Å, 2.873 Å, 2.449 Å, 2.344 Å y 2.033 Å. En el análisis de la comparación con los patrones de difracción de las muestras de referencia se observa que solo coinciden las distancias interplanares de la muestra con la del óxido de cobalto(II, III), gráfico 5.8 (ver anexo 3), por lo que se puede plantear que el sólido está compuesto mayormente por el óxido de cobalto(II, III). Del análisis anterior, todo parece indicar que en las condiciones operacionales en las que se debe tener no solo un alto por ciento de rendimiento y un alto por ciento de cobalto total en forma de cobalto(III) en el producto obtenido son las que están dadas por la reacción I, ya que al parecer las condiciones de pH dadas en la reacción II

favorecen la solubilidad del óxido de cobalto(III) hidratado formado, y como se reporta en la literatura / 28 /, el mismo es apreciablemente soluble a pH cercanos a 12 unidades. De todo lo dicho anteriormente se puede observar que a medida que cambia la fortaleza del reactivo empleado para regular el pH del medio disminuye la posibilidad de la precipitación del cobalto en forma de óxido de cobalto(III) hidratado, siendo más fácil su precipitación en forma de los óxidos superiores.

Del análisis de varianza realizado para determinar si existen diferencias significativa entre las réplicas para cada una de las reacciones propuestas, resultados que aparecen reflejados en la tabla 5.8, se comprobó que al comparar el valor de la F de Fisher calculada para cada reacción, éste resultó ser menor con respecto al valor reportado en la literatura / 5 /, lo que comprueba que no existen diferencias significativas entre las réplicas realizadas, o sea, que los experimentos son homogéneos.

Según los cálculos del diseño experimental factorial a dos niveles para la reacción I, que es aquella en la que no solo se obtiene el mayor rendimiento de reacción, sino el producto con mayor por ciento del cobalto total en forma de cobalto(III), tabla 5.9, se puede inferir la influencia que ejerce en dicha reacción los parámetros estudiados, pH y temperatura, con respecto al contenido de cobalto(III) presente en el sólido.

A partir de dichos cálculos se determina la ecuación de regresión lineal que representa el proceso, la cual tiene la siguiente expresión matemática:

$$Y = 78.92 + 18.04 \text{ pH} + 14.32 \text{ T} - 4.73 \text{ pH} * \text{T}.$$

En la misma se observa la influencia positiva que tiene tanto el pH como la temperatura con respecto al aumento del por ciento de cobalto(III) en el sólido obtenido, influyendo de forma inversa la interrelación que se establece entre el pH y la temperatura en el medio de reacción.

La verificación de la influencia de los coeficientes de la ecuación obtenida, al no dar valores cercanos a cero, expresan la influencia de las variables estudiadas. Por último, el análisis de varianza realizado al modelo propuesto dio como resultado que el valor de F de Fisher calculado es menor que el valor reportado, lo cual expresa que no existen diferencias significativas entre el modelo propuesto y el comportamiento real correspondiente a la precipitación del hidróxido de cobalto(III) mediante la reacción I y que por ende el mismo puede caracterizar el sistema.

Conclusiones.

Conclusiones.

Sobre la base del trabajo realizado se puede llegar a las siguientes conclusiones:

1. El análisis termodinámico realizado permite establecer el intervalo de temperatura y medio básico de reacción adecuado para la precipitación del óxido de cobalto(III) hidratado.
2. De las reacciones de precipitación estudiadas, solo es posible obtener un sólido con un alto por ciento de cobalto total en forma de cobalto(III), superior al 95 % y un rendimiento del 98 % mediante la reacción en que se utiliza el hidróxido de sodio como reactivo para garantizar el medio básico, correspondiendo este sólido con el óxido de cobalto(III) hidratado.
3. Se precisó experimentalmente que para que ocurra la precipitación del óxido de cobalto(III) hidratado con más de un 95 % del cobalto total en forma de cobalto(III) a partir de licores industriales de sulfato de cobalto(II) es necesario mantener el medio básico con el hidróxido de sodio, existiendo además una relación directa entre el por ciento de cobalto total en forma de cobalto(III) en el óxido hidratado y parámetros como: pH y temperatura de reacción y aire como fuente de dióxigeno.
4. El análisis bibliográfico, los cálculos termodinámicos, así como los resultados experimentalmente obtenidos han permitido caracterizar las reacciones de precipitación del óxido de cobalto(III) hidratado con más del 75 % de cobalto total en forma de cobalto(III) que se llevan a cabo en diferentes condiciones básicas y en presencia de dióxigeno como sustancia oxidante.

Recomendaciones.

Sobre la base del trabajo experimental realizado se recomienda:

1. Realizar la determinación y refinamiento de la estructura del óxido de cobalto(III) hidratado, obtenido mediante la reacción de precipitación I.
2. Realizar prueba a escala de banco para la obtención del óxido de cobalto(III) hidratado aplicando la reacción I, empleando las siguientes condiciones experimentales:

pH = 11 y la temperatura igual a 65°C.

Bibliografía:

- 1.- Acosta, R.: Génesis de las incrustaciones de la lixiviación ácida de minerales lateríticos. Tesis de opción del grado de Doctor en Ciencias Químicas. Universidad de Oriente. Santiago de Cuba. 1985.
- 2.- Alexeyev, V. N.: Qualitative Analysis. Moscow: Publisher Mir, 563 p, 1971.
- 3.- Alexeyev, V. N.: Qualitative Chemical Semimicroanalysis. Moscow: Publisher Mir, 583 p, 1975.
- 4.- Agüero, C. A.: Precipitación de sulfuros de níquel mas cobalto a partir de licores carbonato - amoniacaes. Trabajo de Diploma. Universidad de Oriente. Santiago de Cuba. 1996.
- 5.- Alpízar, J. ; M. Iglesias ; R. López: Introducción a la elaboración matemática de los resultados experimentales. La Habana, ENPES, 1990
- 6.- Babor, J. A; J. Ibarz.: Química General Moderna, Tomo II, _ 7^{ma} Edición _ La Habana: Ciencia y Técnica, 1144 p, 1970.
- 7.- Bassas, N. y col: Revista Minería y Geología. Vol XVI, # 2, 25, 1997.
- 8.- Bell, C. F. y K. A. Lott.: Modern Approach to Inorganic Chemistry, La Habana: Edición Revolucionaria, 264 p, 1967.
- 9.- Besson, J.: Etude comparée de l'oxydation por voi humide des hydroxydes nikelles, cobalteux, manganeux et ferreux. Thesis. París, 1947.
- 10.- Burriel, M. F.; L. Conde; S. Arribas.: Química Analítica Cualitativa. _ 5^{ta} Edición _ La Habana: Edición Revolucionaria, 612 p, 1972.
- 11.- Capote, N.: Caracterización del proceso de precipitación oxidación de los sulfuros mixtos obtenidos a partir de licores Carbonato amoniacaes. Revista Cubana de Química. 1998. (enviado a publicación)
- 12.- Cochran, W. C. y M. C. Grrelinde: Diseño experimental. Editorial F. M. SA. México, 1965
- 13.- Cotton, F. y F. R. Geoffrey : Advanced Inorganic Chemistry, _ 2^{da} Edición _ La Habana: Edición Revolucionaria, 1136 p, 1971.
- 14.- Criss, C. M. y J. W. Cobble: The thermodynamic properties of High Temperature aqueous solution IV. Entropies of the ions up to 200 and the correspondence principles. Journal of the American Chemical Society. Vol 86, # 24. 1964.

- 15.- Curtman, J. L. y E. Jimero.: Análisis Químico Cualitativo, La Habana: Edición Revolucionaria, 572 p, 1966.
- 16.- Danguillecourt, E.: Recopilación bibliográfica sobre procesos de precipitación. Informe técnico. ISMM. 1997.
- 17.- Danguillecourt, E. y col: Eliminación del manganeso en licores obtenidos en la disolución de sulfuros utilizando Hidróxido de Cobalto(III). Revista Cubana de Química. 1998. (enviado a publicación)
- 18.- Daniels, F. y R. A. Alberty: Físico química. Edición Revolucionaria. Instituto del Libro. La Habana. 1964.
- 19.- Dixon, W. J y Frank J. M.: Introducción al análisis estadístico. _ 2^{da} edición _ . Edición Revolucionaria. La Habana. Instituto del Libro. 1965.
- 20.- Eilor, S.: Industrial enginerys tables. Edición revolucionaria. Instituto del Libro. La Habana. 1975.
- 21.- García, C. A.: Precipitación de sulfuros de Níquel mas Cobalto a partir de licores carbonato amoniacaes. Trabajo de Diploma. Universidad de Oriente. Santiago de Cuba. 1996.
- 22.- García, E. y col: Revista Minería y Geología. Vol XVI, # 2, 28, 1997.
- 23.- García, J. y E. Sevilla: Introducción al análisis estadístico parra procesos. Editorial ENPES. 1989.
- 24.- Garrels, R. M. y Charles L. R.: Solution, minerals and equilibria. Editorial: Freemand, cooper and company. San Francisco. California. 1965.
- 25.- Glastone, S.: Termodinámica para Químicos. Edición Revolucionaria. La Habana. Instituto del Libro. 1987.
- 26.- Glastone, S.: Tratado de Química Física. Edición Revolucionaria. La Habana. Instituto del Libro. 1969.
- 27.- Glinka, N. L. General Chemistry, Volumen 2, Moscow: Publisher Mir, 296 p, 1981.
- 28.- Gmclins, A. y col: Handbook deer anorganischen . Chemic, S.N. 58 vol XVIII.
- 29.- Gonzalo, M. y col.: Informe de investigación. Centro de Investigación de las Latcritas. Moa. 1992.
- 30.- Hernández, S. y col: Metalurgia extractiva de los minerales oxidados de níquel. Instituto del libro, 1972.

- 31.- Heslop, Robinson B. y P. L. Robinson. Química Inorgánica. Guía para estudios superiores, Madrid: Editorial Alhambra, 1962.
- 32.- Hoel, Paul G: Estadística elemental. Edición Revolucionaria. La Habana. Instituto del Libro. 1980.
- 33.- Kirk, J. S. Enciclopedia de la tecnología Química, Tomo IV. 1^{ra} Edición . México: Editorial Hispano Americana, 1963.
- 34.- Kohnov, M. y col.: Solvent Extraction of Nickel and Cobalt in S.M.M. Process, Minij Ausimm Joint Symposium (Sendai): 13 - 15, 1983.
- 35.- Krestóvnikov, A. N. y V. N. Vigdoróvich: Termodinámica Química. Editorial Mir. Moscú. 1980.
- 36.- Lores, M. y Orlis Breff: Recuperación y modernización del equipo de difracción de rayos X. XI Forum de ciencia y técnica. Instituto Superior Minero Metalúrgico, Moa. 1996.
- 37.- Manning, D. C. South African Patent 79/2503, Interlox Chemical Metal Separation, 1979.
- 38.- Markin, V. N. y T. W. Beng: Application at pressure hydrometallurgy to the production of metallic cobalt. Interscience Publisher, 503 p, 1968.
- 39.- Natta, V. y J. Strada.: Chem. Ital ; 58, 422, 603, 1928.
- 40.- Nekrasov, B. V.: Química General. 3^{ra} Edición . Moscú: Editorial Mir, 542 p, 1975.
- 41.- Paulin, L.: Química General, La Habana: Edición Ciencia y Técnica, 694 p, 1969.
- 42.- Perry, R. y C. Chilton: Chemical engineers Handbook. Tomo I : Edición Revolucionaria. La Habana. 1985.
- 43.- Ponjuan, A.; J. Blanco y J. Novoa.: Química Inorgánica, Tomo II, primera parte, La Habana: Editorial ENPES, 1976.
- 44.- Porbaix, M.: Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. Pergamon press. Brussels, 1966.
- 45.- Quagliano, J. V.: Chemistry. Tomo II, New Jersey: Prentice Hall, 1958.
- 46.- Quesada, O.: Estudio teórico práctico para la optimización de los procesos de obtención de sales de bario. Trabajo de Diploma. Universidad de Oriente. Santiago de Cuba. 1994.

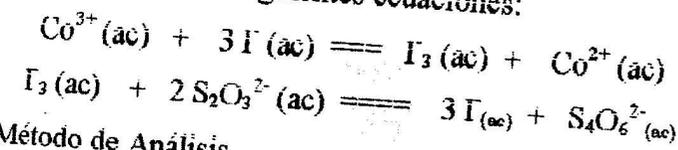
- 47.- Reyes, E: Informe de investigación. Centro de Investigación de las Lateritas. Moa.
1990.
- 48.- Semishin, V.: Practicas de Química General Inorgánica, Moscú: Editorial Mir,
1967.
- 49.- Sienko, M. J. y R. A. Plane.: Química. 2^{da} Edición . Madrid: Editorial Aguilar,
641 p, 1976.
- 50.- Sundahl, S.: Chemical Principles, Lexington: Dec Heath and Company, 1992.
- 51.- Ullman, F.: Enciclopedia de Química Industrial, Tomo III, _ 2^{da} Edición _
Barcelona: Editorial Gustavo Gili, 699 p, 1931.
- 52.- Valdés, X. C. y J. M : Electrólisis de cobalto. Trabajo de Diploma. I.S.M.M. Moa,
1991.
- 53.- Weiser, A. y P. Milligan.: Chem. .36, 739, 1932.
- 54.- Wilson, I.G. y A.B. Newall. General and Inorganic Chemistry. _ 2^{da} edición _
Cambridge: At the University Press, 1970.
- 55.- _____, Chemical LTD. Peroxygen Compounds for Hydrometallurgy Intercox,
1979.
- 56.- _____. Integrate treatment of cobalt bearing material at outokumpu oy.
Finlandia, 1980.
- 57.- _____. AIME symposium on extractive metallurgy of nickel, cobalt and
cooper. New York. 1960.
- 58.- _____. The Hydrometallurgical refining of nickel - cobalt sulphides.
Sherrit Gordon Limited, Fort Saskatchewan, Alberta, Canada.

Anexo 1: En el presente anexo se destaca, por su importancia para este trabajo, el método de determinación del cobalto(III) en forma de hidróxido de cobalto(III).

Método de determinación de cobalto activo en el hidróxido de cobalto(III) / 44 /
Fundamento del método.

En un medio de ácido sulfúrico se hace reaccionar el hidróxido de cobalto(III) contenido en una porción de ensayo con un exceso de yoduro de potasio, donde el yodo liberado es valorado con solución estándar de tiosulfato de sodio.

Las reacciones químicas que se ven involucradas en la determinación que se describe, se presentan en las siguientes ecuaciones:



Método de Análisis.

Se toma con la punta de una varilla de vidrio de 0.10 a 0.20 g de la muestra, sólido de color negro pardusco, y se vierte en un erlenmeyer, el cual contiene aproximadamente 60 g de yoduro de potasio disueltos en 50 mL de agua destilada, se agita con la varilla de vidrio para que las partículas se dispersen en el seno del líquido de forma tal que las mismas tomen un tamaño adecuado.

Se adiciona 1 mL de ácido sulfúrico de concentración 9 mol/L y se agita, se lavan las paredes del recipiente con una porción de agua destilada y se coloca rápidamente un reloj sobre el erlenmeyer y se guarda en un lugar fresco y oscuro por espacio de 8 minutos. Se valora con solución de tiosulfato de sodio hasta que el color rojo azul se torne amarillo pálido, luego se añada 3 gotas de la solución de almidón al 1% y se continúa valorando hasta la desaparición del color azul.

Después de concluida la valoración, se transfiere cuantitativamente la porción acuosa al erlenmeyer a un volumétrico de 250 mL y se enrasa con agua destilada, se agita y se toma del filtrado 10 mL y se transfiere a un volumétrico de 50 mL, luego se adiciona 10 mL de ácido clorhídrico de concentración 6 mol/L, se enrasa con agua destilada y se lee en el equipo de absorción atómica.

Antes de utilizar la solución de tiosulfato de sodio es necesario estandarizarla con solución de dicromato de potasio de concentración 0.025 mol/L.
Interpretación de los resultados.

El contenido de cobalto(III) y cobalto total se determina en gramos, a través de la relación:

$$m [\text{Co(III)}] = V_a * C(x/z) * 0.05893$$

donde:

$m [\text{Co(III)}]$ = masa de Cobalto(III) (g).

V = Volumen consumido de tiosulfato de sodio (mL).

$C(x/z)$ = Concentración molar en equivalente del tiosulfato de sodio.

y la expresión:

$$m [\text{Co total}] = C(x) * (250 * 50) / (10 * 10^6)$$

donde:

$m [\text{Co total}]$ = masa de cobalto total.

$C(x)$ = Concentración del cobalto total (mg / L).

$(250 * 50) / (10 * 10^6)$ = Factor de dilución.

Luego, con estos resultados se calcula el % de cobalto(III) mediante la siguiente relación:

$$\% A = m [\text{Co(III)}] * 100 / m [\text{Co total}]$$

donde:

% A = Por ciento de cobalto(III).

Anexo 2: El presente anexo se reportan en forma de tablas, los datos utilizados para realizar el cálculo termodinámico de las reacciones de síntesis estudiadas.

Tabla A1: Datos termodinámicos reportados para las especies químicas participantes en las reacciones de obtención del hidróxido de cobalto(III).

Especie Química	ΔH^0 (KJ/mol)	S^0 (J/mol*K)
Co^{2+}	- 59,40	- 112,86
OH	- 229,72	- 10,53
CO_3^{2+}	- 675,61	- 53,09
$Co(OH)_3$	- 729,83	83,60
CO_2	-393,14	213,43
O_2	0	204,84
H_2O	- 285,56	69,9

Tabla A2: Correspondencia lineal entre las capacidades calóricas y la temperatura para los diferentes tipos de iones.

Tipo de ión	$\alpha(T)$	$\beta(T)$
Cationes	$6,912 + 93,23 \cdot 10^{-3} T$	$0,039 - 1,458 \cdot 10^{-3} T$
Aniones	$- 7,415 - 125,056 \cdot 10^{-3} T$	$- 0,642 + 1,384 \cdot 10^{-3} T$
Oxianiones	$- 94,615 - 102,71 \cdot 10^{-3} T$	$0,782 + 3,666 \cdot 10^{-3} T$
Oxianiones ácidos	$- 55,188 - 206,77 \cdot 10^{-3} T$	$1,915 + 4,96 \cdot 10^{-3} T$

Tabla A3: Dependencia de la capacidad calórica de los iones que participan en las reacciones de síntesis propuestas, en función de la temperatura.

Especie Química	$C_p = \alpha + \beta T$ (J/mol K)
Co^{2+}	$2,12 + 273,36 \cdot 10^{-3} T$
OH	$- 3,86 - 132,71 \cdot 10^{-3} T$
CO_3^{2+}	$20,25 - 184,68 \cdot 10^{-3} T$
$Co(OH)_3$	184,34
CO_2	$43,22 + 11,28 \cdot 10^{-3} T$
O_2	$34,57 + 1,08 \cdot 10^{-3} T$

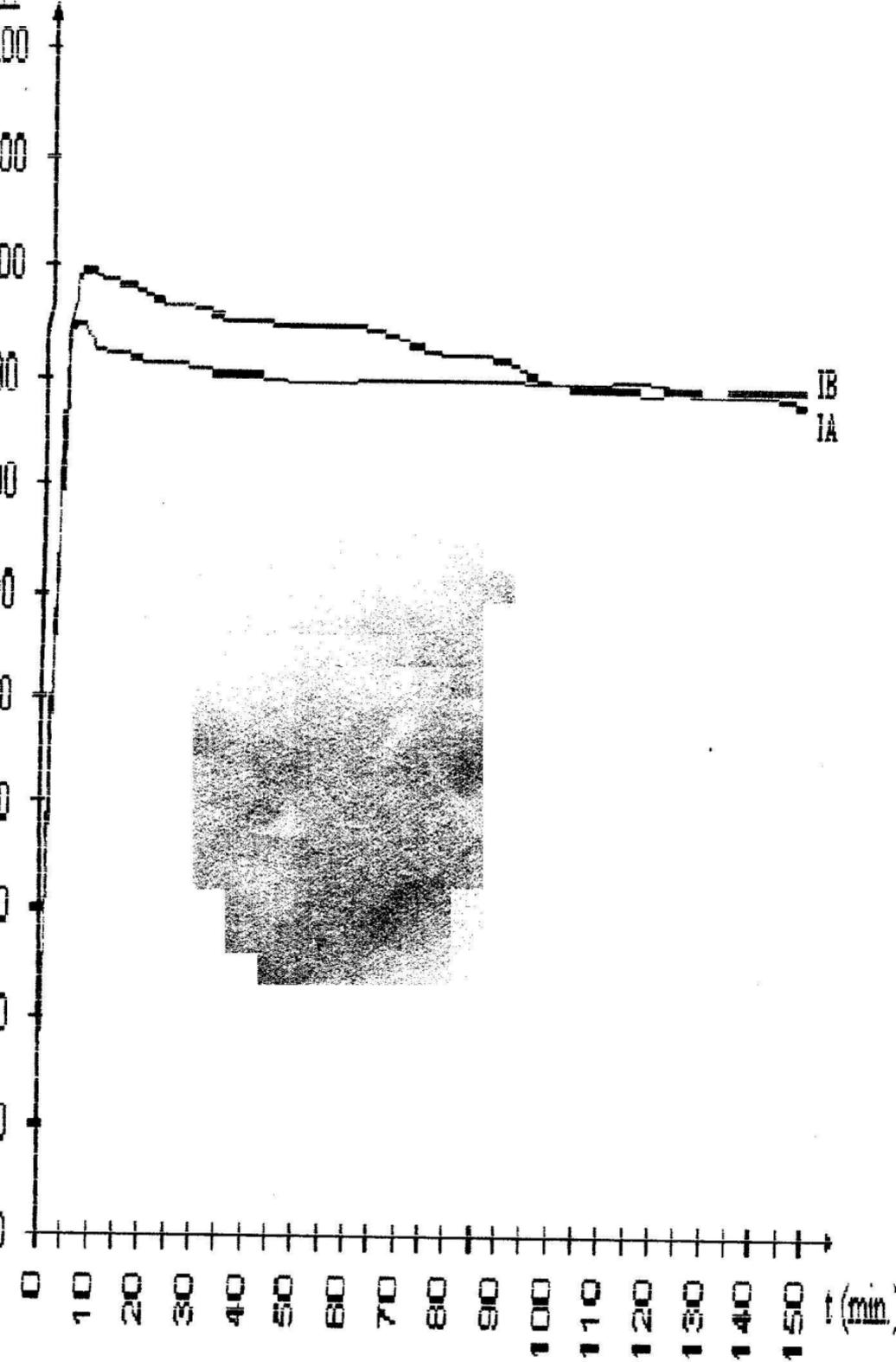
Tabla A4: Resultados del calculo del ΔH^0 , ΔS^0 y ΔG^0 para cada reacción obtención del hidróxido de cobalto(III).

Reacción	ΔH^0_{298} (KJ)	ΔS^0_{298} (J)	ΔG^0_{298} (KJ)
I	- 272,84	+ 525,44	- 429,42
II	- 164,37	+ 700,57	- 373,14
III	+ 161,52	+ 1227,68	- 204,33

Tabla A5: Variación de la capacidad calórica para cada reacción de obtención del hidróxido de cobalto(III).

Reacción	ΔC_p (J / mol)
I	$725,19 - 0,033 * T - 2 C_p(H_2O)$
II	$740,44 - 0,105 * T - 3 C_p(H_2O)$
III	$786,19 - 0,311 * T - 6 C_p(H_2O)$

Anexo 3. El presente anexo se representan los gráficos y los difractogramas de rayos X obtenido para los sólidos sintetizados, así como, los difractogramas de las muestras comparadas con los compuestos utilizados como de referencia



Dependencia del pH contra el tiempo para la reacción I.

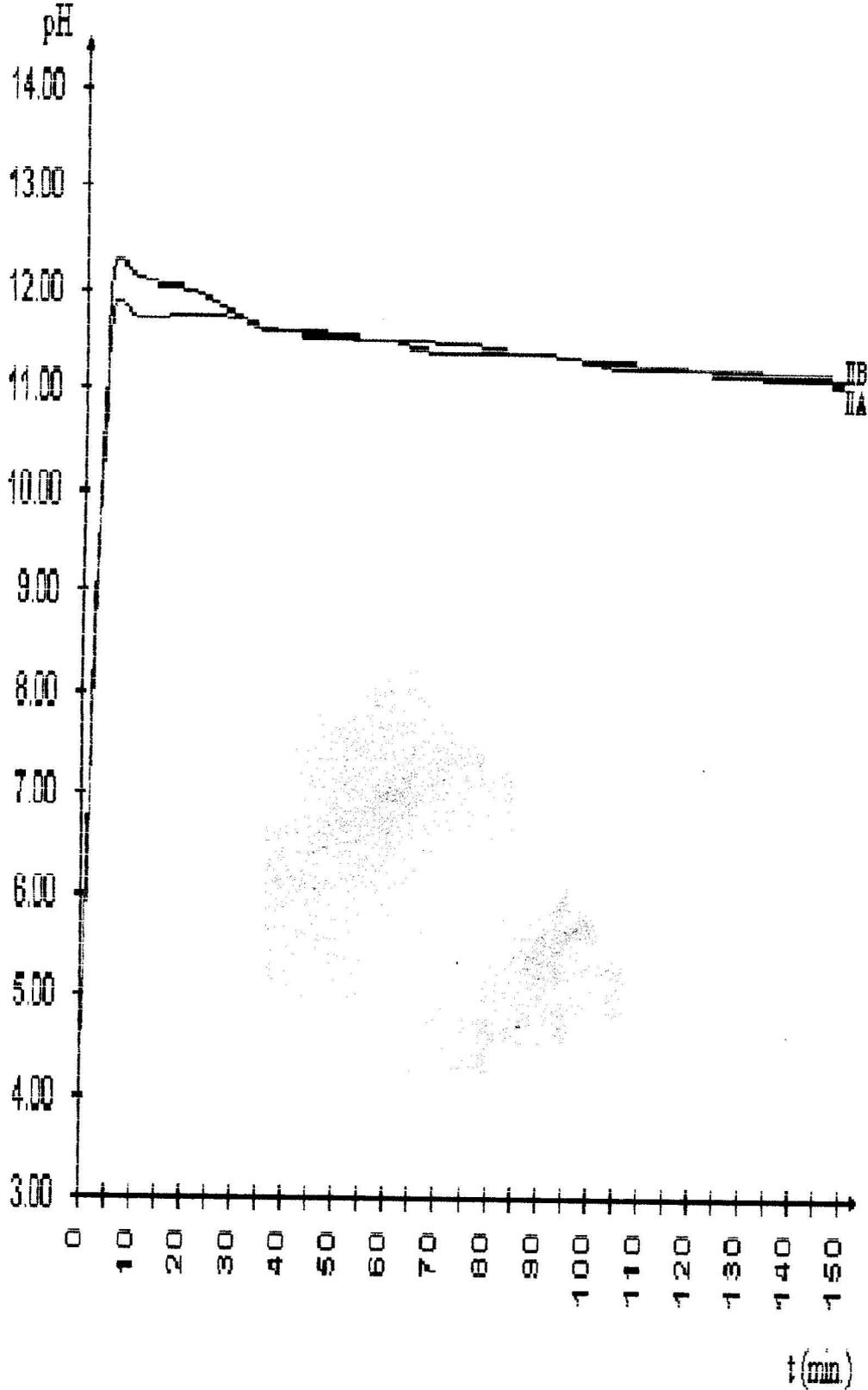


Gráfico 5.2: Dependencia del pH contra el tiempo para la reacción II.

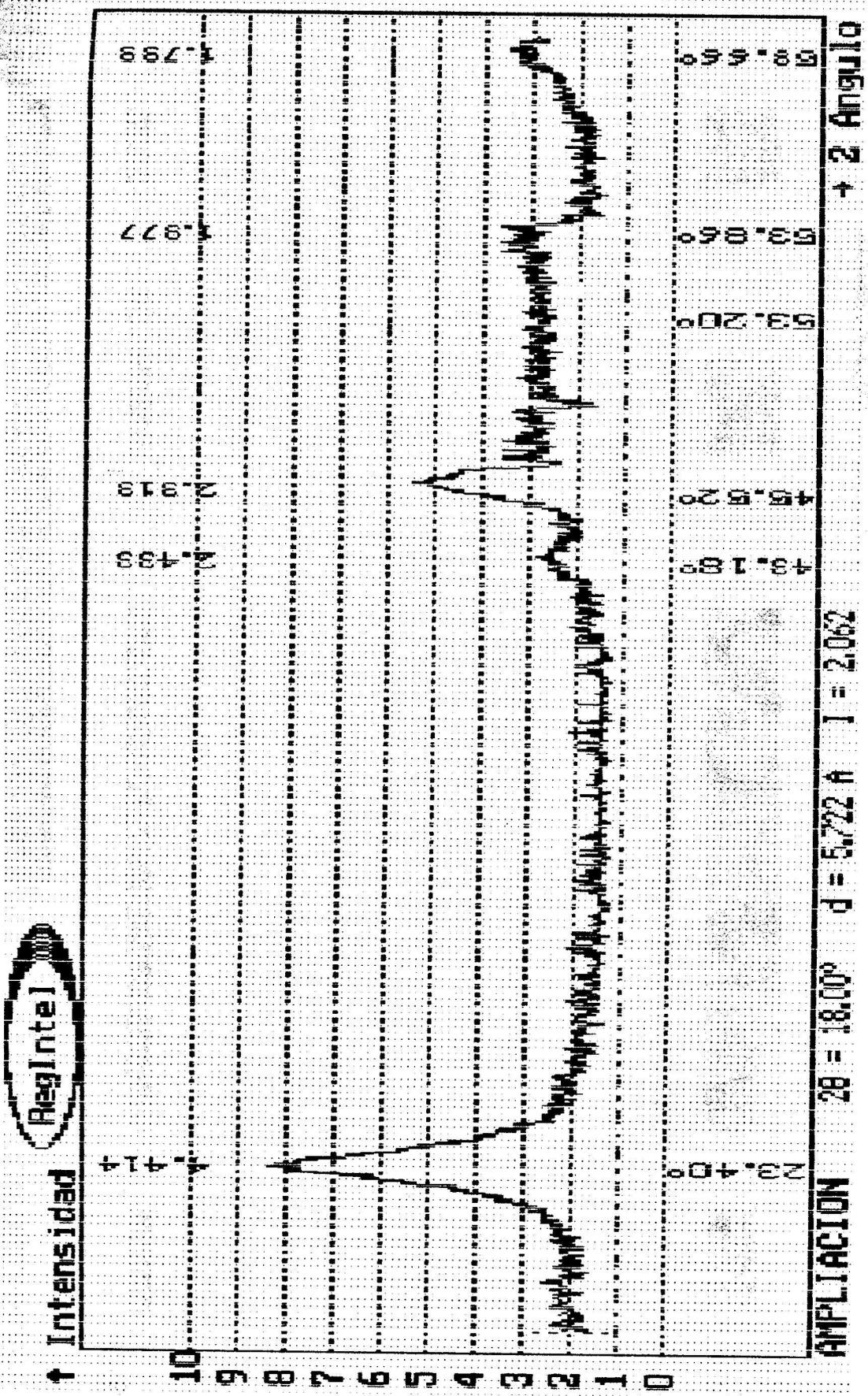
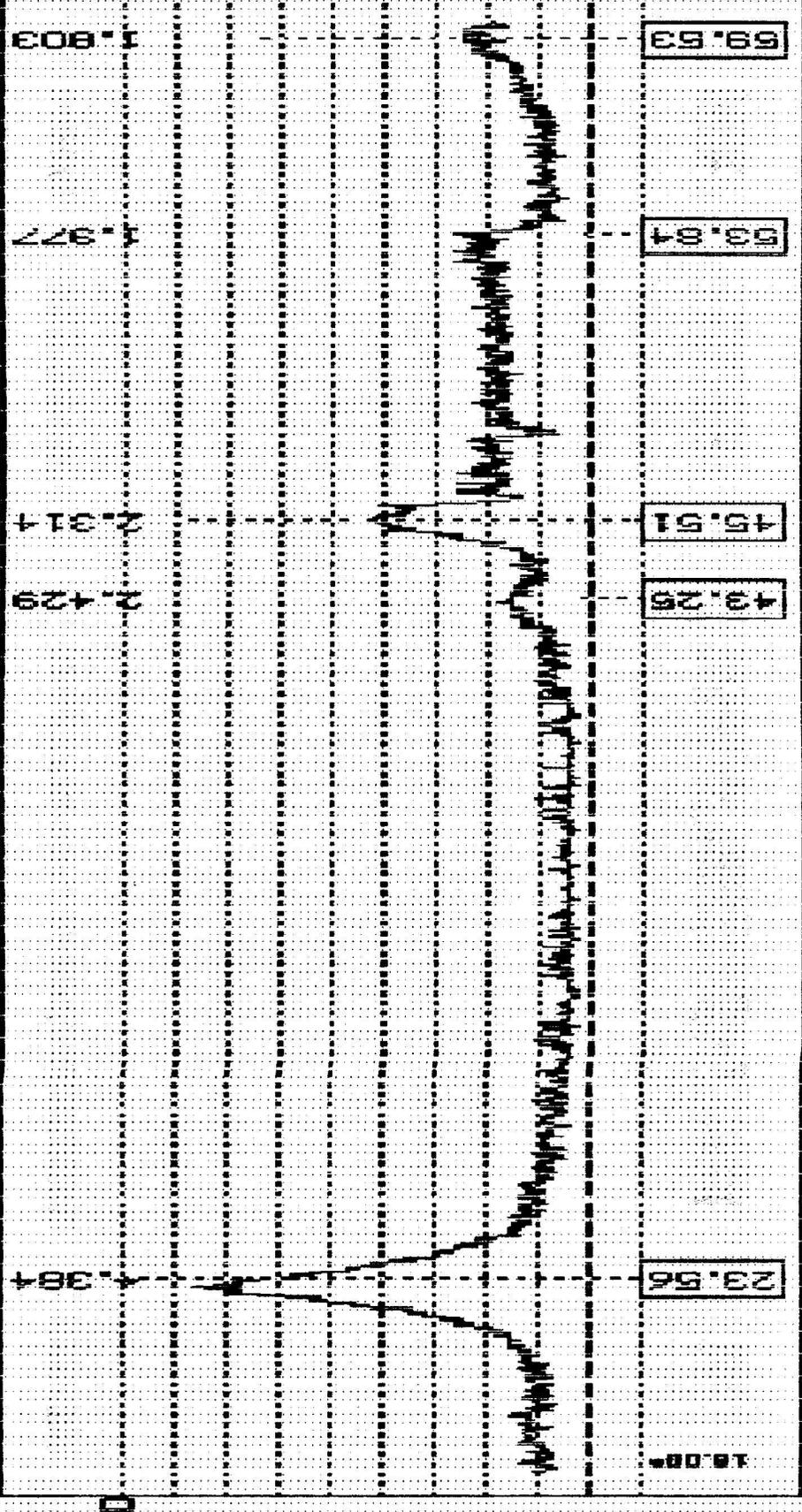


Gráfico 5.4: Difractograma del sólido obtenido por la reacción I.

RegIntel

↑ Intensidad

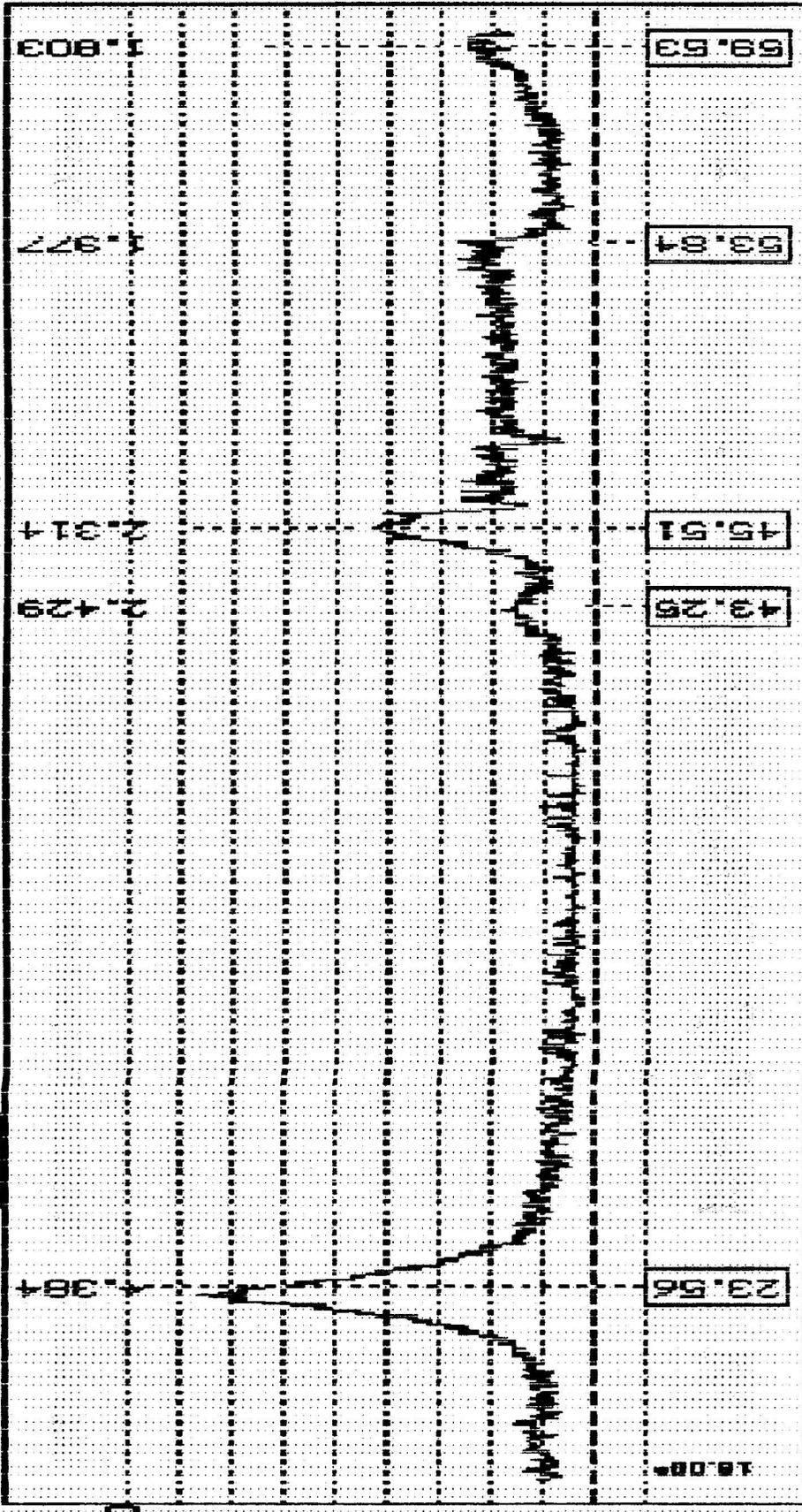


DIFRACTOGRAMA PATRON DE COBALTOXIDELHIDROXIDEJ

→ 2 Ángulo

RegIntel

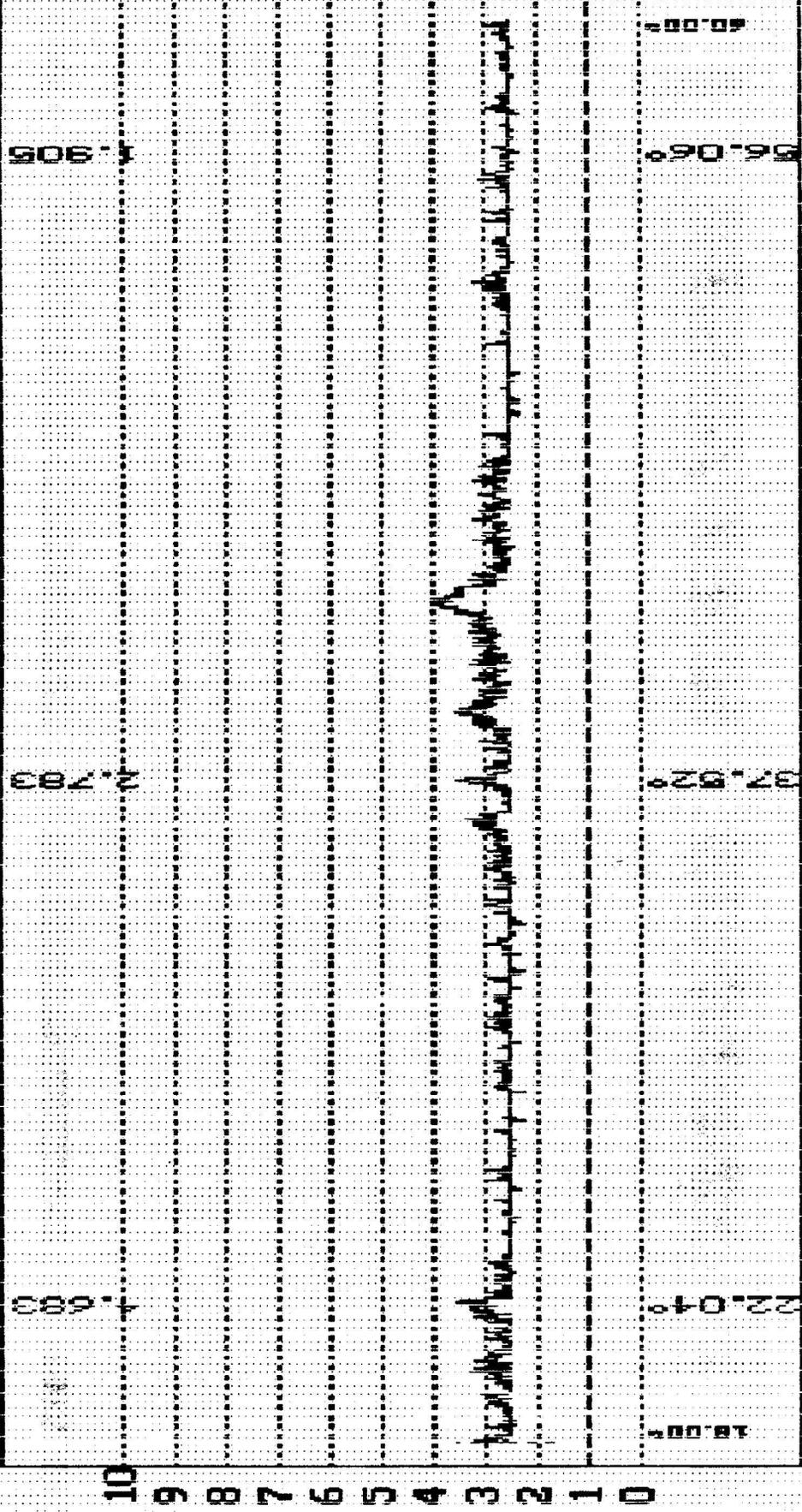
↑ Intensidad



DIFRACTOGRAMA PATRON DE COBALTOXIDELHYDROXIDE + 2 Angulo



↑ Intensidad



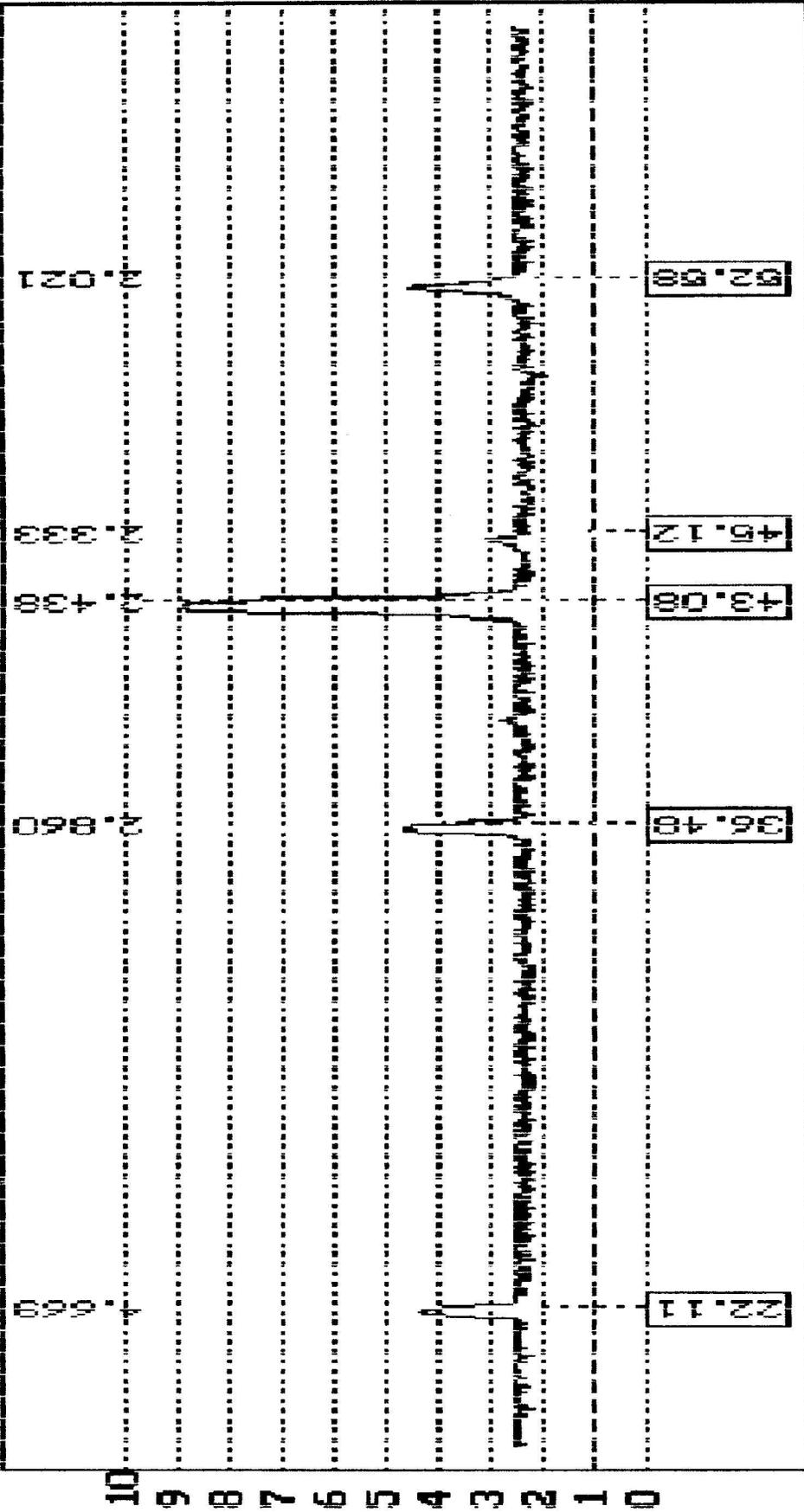
AMPLIACION 2θ = 18.00° d = 5.722 Å I = 2.521

→ 2 Ángulo

Gráfico 5.6: Difractograma del sólido obtenido por la reacción II.



↑ Intensidad



DIFRACTOGRAMA PATRON DE [COBALTOXIDE(II,III)]

+ 2 Angulo

Gráfico 5.8: Difractograma del sólido obtenido por la reacción III comparada con el patrón de difracción del óxido de cobalto(II,III).