



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

FACTORES QUE INFLUYEN EN LA PRECIPITACIÓN DEL HIDRÓXIDO DE NIQUEL(II) A PARTIR DEL SULFATO DE NIQUEL(II) EN LA EMPRESA ERNESTO CHE GUEVARA

**TESIS EN OPCIÓN AL TÍTULO DE INGENIERAS EN
METALURGIA Y MATERIALES**

MILAGRO REVÉ RILL

YANIUSKI COBAS MARIÑO

Moa 2018



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

FACTORES QUE INFLUYEN EN LA PRECIPITACIÓN DEL HIDRÓXIDO DE NIQUEL(II) A PARTIR DEL SULFATO DE NIQUEL(II) EN LA EMPRESA ERNESTO CHE GUEVARA

**TESIS EN OPCIÓN AL TÍTULO DE INGENIERAS EN
METALURGIA Y MATERIALES**

Autores: Milagro Revé Rill

Yaniuski Cobas Mariño

Tutores: Prof. Aux. Ing. Mercedes Sosa Martínez. Dr.C.

Inv. Aux. Ing. Deisy Cisneros Sánchez. Ms.C.

Moa 2018

Yo: Milagro Revé Rill, Yaniuski Cobas Mariño

Autores de este trabajo de diploma que tiene como título factores que influyen en la precipitación del hidróxido de níquel(II) a partir del sulfato de níquel (II) de la empresa Ernesto Che Guevara, certifico su propiedad intelectual a favor del Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa “Dr. Antonio Núñez Jiménez”, el cual podrá hacer uso del mismo con la finalidad que estime conveniente.

Milagro Revé Rill

Yaniuski Cobas Mariño

Dr.C Mercedes Sosa Martínez

Ms.C Deisy Cisneros

Pensamiento

“La matemática es el arma con que cuenta el hombre para desentrañar los secretos de la naturaleza”.

Albert Einstein.

DEDICATORIA

Dedico sinceramente este trabajo a:

A todos los profesores del departamento de Metalurgia-Química y a nuestros compañeros de aula.

A mi querida madre Aracelis Rill Revé, y mis adorables hermanos Juan Revé Rill y Wilmer Revé Rill, que tanto me han ayudado en estos 5 años de la carrera. A todos los profesores del departamento de Metalurgia, en especial a la profesora Mercedes por su dedicación y atención. A mis abuelos, a mi padre, mi tío Alexander Rill Revé que se siente muy orgulloso de mi, y mi tía Delvis Revé Robles, a Wacalama Benedito Chitata Katuma por ser tan especial, así como a mis amigos y compañeros de estudio. De forma general a todos los que permitieron que mis sueños se hicieran realidad, a cada persona de todo corazón gracias.

A mi querida hija Samantha Regalado Cobas por ser mi inspiración para seguir adelante, a mi esposo Alexander Regalado Tito por su apoyo incondicional a lo largo de la carrera, a mis padres Rosa Mariño García y Germán Cobas Romaguera sus buenos consejos y preocupación por mi carrera, a todos mis profesores y compañeros de aula.

AGRADECIMIENTO

A todos los profesores del departamento de Metalurgia-Química y a nuestros compañeros de aula, en especial a la profesora Mercedes Sosa por su ayuda incondicional.

RESUMEN

En el presente trabajo se realizó un estudio sobre los factores que influyen en el proceso de precipitación del hidróxido de níquel(II) a partir del sulfuro de níquel producto obtenido en la empresa Ernesto Che Guevara de modo que se pueda evaluar su obtención. La investigación se realizó a escala de laboratorio utilizando el diseño factorial multinivel 2^2 y con la ayuda del software Statgraphics Centurion XV, donde se estudiaron dos factores: la temperatura para valores entre 30-70 °C y la concentración del reactivo entre 160 y 240 g/L, además se evaluó el comportamiento del pH en el tiempo de residencia lográndose el valor deseado, lo cual favorece la precipitación del hidróxido de níquel (II). Se analizó las variables termodinámicas y estadísticas, donde se determinó la influencia de los factores comprobando que a mayores valores de temperatura y de concentración del reactivo precipitante, se alcanza una mayor espontaneidad. Se establece el procedimiento experimental, donde se comprobó mediante un difractograma la existencia del hidróxido de níquel (II). Se realizó el estudio ecológico y económico arrojando positivos de modo general.

Palabras claves: hidróxido de níquel, sulfuro de níquel, precipitación, variables termodinámicas.

ABSTRACT

In the present work, a study was carried out on the factors that influence the nickel (II) hydroxide precipitation process from the nickel sulphide product obtained in the company Ernesto Che Guevara so that it can be evaluated. The research was carried out on a laboratory scale using the multilevel factorial design 2^2 and with the help of the Statgraphics Centurion XV software, where two factors were studied: the temperature for values between 30-70°C and the reagent concentration between 160 and 240 g/L, in addition, the behavior of the pH in the residence time was evaluated, achieving the desired value, which favors the precipitation of the nickel (II) hydroxide. The thermodynamic and statistical variables were analyzed, where the influence of the factors was determined by verifying that at higher values of temperature and concentration of the precipitating reagent, greater spontaneity is reached. The experimental procedure is established, where the existence of nickel(II) hydroxide was checked and proved by a diffractogram. The ecological and economic study was conducted, yielding positives in a general way.

Key words: nickel hydroxide, nickel sulphide, precipitation, thermodynamic variables.

Índice

INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO DE LA INVESTIGACIÓN	4
1.1 Antecedentes bibliográficos	4
1.1.2 Trabajos realizados en el Centro de Investigaciones del Níquel (CEDINIQ).	5
1.1.3 Trabajos relacionados con la precipitación del hidróxido de níquel (II)....	7
1.2 Aspectos teóricos	8
1.2.1 Concepto de precipitación	9
1.2.1.1 Precipitación alcalina.....	9
1.2.1.2 Ventajas y desventajas de la precipitación alcalina.....	9
1.2.1.3 Valores de pH de precipitación de los hidróxidos.....	10
1.2.1.4 Teoría de las reacciones de precipitación de hidróxidos metálicos	11
1.2.2 Aspectos teóricos acerca de la termodinámica del proceso de precipitación	13
1.2.2.1 Definición de entalpía (Calor de formación).....	14
1.2.2.2 Cambios térmicos asociados a las reacciones en disolución	14
1.2.2.3 Influencia de la temperatura sobre el calor de reacción	15
1.2.2.4 Procesos espontáneos e irreversibles	15
1.2.2.5 Definición de entropía.....	15
1.3 Metodología del programa utilizado para la planificación del diseño experimental de la investigación y fundamentación de los métodos científicos utilizados.	16
1.4 Conclusiones parciales	16
CAPÍTULO 2 MATERIALES Y MÉTODOS	17
2.1 Materiales y equipos empleados en el proceso de precipitación	17

2.1.1 Materiales utilizados en el proceso de precipitación del hidróxido de níquel(II).....	17
2.1.2 Equipos e instrumentos utilizados.....	17
2.2 Diseño de experimentos	17
2.3 Metodología para el estudio termodinámico del proceso de precipitación ...	18
2.3.1 Ecuación de cálculo de la entalpía a 298 K	18
2.3.2 Ecuación de cálculo de la entropía a 298 K.....	18
2.3.3 Ecuación de Kirchhoff	19
2.3.4 Ecuación de cálculo de la entropía para la precipitación del hidróxido de níquel(II).....	19
2.3.5 Ecuación de cálculo de las constantes de la capacidad calorífica	20
2.3.6 Ecuación de cálculo de la energía libre	21
2.3.7 Cálculo de la constante de equilibrio utilizando la ecuación de Van't Hoff	21
2.4 Descripción de la instalación experimental	22
2.4.1. Preparación de la solución de sulfato de níquel(II) que contiene, cobalto, cinc y manganeso.....	23
2.4.2 Procedimiento experimental para la precipitación de hidróxido de níquel(II)	23
2.4.3 Diagrama de bloques para el procedimiento experimental	23
2.5. Técnicas de análisis aplicado a la precipitación del hidróxido de níquel(II)	24
2.6 Conclusiones parciales	24
CAPÍTULO 3 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	26
3.1 Resultado del análisis termodinámico.....	26
3.1.1 Cálculo de la entalpía, entropía y de las constantes de capacidad calorífica a 298 K	27

3.1.2 Cálculo de la entalpía aplicando Kirchhoff	28
3.1.3 Cálculo de la entropía de la precipitación de hidróxido de níquel (II).....	29
3.1.4 Cálculo de energía libre estándar para la reacción de precipitación.....	29
3.1.5 Cálculo del logaritmo natural de la constante (Ln Ke) para las reacciones de precipitación.....	31
3.2 Resultados del procedimiento experimental para la precipitación de hidróxido de níquel(II).....	33
3.3 Influencia del pH en la precipitación de los hidróxidos de níquel(II), cobalto(II), cinc(II) y manganeso(II)	37
3.4 Conclusiones parciales	39
3.5 Análisis Estadístico de la precipitación del hidróxido de níquel (II)	39
3.6 Estudio económico.....	43
3.7 Valoración ecológica.....	44
3.7.1 Impacto del hidróxido de sodio sobre el hombre y el medio ambiente... 45	
3.7.2 Impacto del sulfato de cobalto sobre el hombre y el medio ambiente.... 45	
3.7.3 Impacto del sulfato de cinc sobre el hombre y el medio ambiente..... 45	
CONCLUSIONES	47
RECOMENDACIONES	48
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	49
ANEXOS	52

INTRODUCCIÓN

En los últimos años la industria del níquel ha tenido como objetivo la diversificación de su producción para lograr productos con mayor valor agregado. Es por ello que por las dificultades presentadas para la venta del sulfuro de níquel y cobalto en la empresa Ernesto Che Guevara se han realizado varios estudios donde se buscan diferentes vías mediante tratamiento químico para obtener productos de mayor demanda. Uno de estos productos es el hidróxido de níquel(II), cuya demanda se incrementa a nivel mundial, sobre todo por su utilización en la producción de baterías, siendo este uno de los sectores en el cual se prevé que exista un aumento en los próximos años, debido al auge que está tomando la producción de vehículos eléctricos é híbridos (combinan el uso de motores de combustión interna y eléctricos), reduciendo casi a la mitad las emanaciones de gases tóxicos al medio ambiente y el consumo de combustible. (Cisneros, 2015)

Existen otros sectores donde se emplea el hidróxido de níquel(II), como en las baterías de los teléfonos inalámbricos y computadoras portátiles, con una creciente demanda. En su forma hidratada se utiliza comúnmente como material precursor en la producción de sales (principalmente el óxido de níquel(II)).

Por lo general, el hidróxido de níquel(II) industrial se obtiene mediante la reacción de una solución de sulfato de níquel(II) de alta pureza con una base (Ej: hidróxido de sodio, hidróxido de amonio), adicionando pequeñas concentraciones de iones de cobalto, cadmio, bario, litio, cinc etc, a la mezcla de la reacción para incrementar la capacidad y la vida útil del material activo de las baterías recargables alcalinas.

Tomando lo anteriormente planteado como base, la presente investigación persigue como fin, crear una metodología para obtener el hidróxido de níquel(II) con diversas aplicaciones, a partir de las referidas soluciones.

Para lo cual es indispensable realizar un estudio que permita analizar la influencia sobre el proceso de los siguientes factores: temperatura, concentración del reactivo precipitante, pH y tiempo de residencia.

Por lo antes expuesto se plantea como:

Situación problemática

La necesidad de definir las etapas del proceso de precipitación del hidróxido de níquel(II), los principales parámetros y rangos de operación que influyen sobre el mismo, a partir del sulfato de níquel(II), producto de la precipitación del sulfuro de níquel(II) de la empresa Ernesto Che Guevara, para su posible utilización en la producción de baterías y otras fuentes de almacenamiento de energía.

Problema de la investigación

Es el insuficiente conocimiento sobre la influencia de los factores: temperatura, concentración del reactivo precipitante, pH y tiempo de residencia, en régimen de agitación constante, para determinar los principales parámetros termodinámicos que influyen en la precipitación del hidróxido de níquel(II), a partir de soluciones de sulfato de níquel(II), producto de la precipitación del sulfuro de níquel(II) de la empresa Ernesto Che Guevara.

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

Hipótesis del trabajo

Si se determina la influencia de los factores: temperatura, concentración del reactivo precipitante, pH y tiempo de residencia, en un régimen de agitación constante, permitirá elaborar un diseño experimental que asegure la determinación de los principales parámetros termodinámicos para establecer el procedimiento para la precipitación del hidróxido de níquel(II) obtenido, a partir de soluciones acuosas del sulfato de níquel(II), producto de la precipitación del sulfuro de níquel(II) de la empresa Ernesto Che Guevara.

El **Objeto de la investigación es** la precipitación del hidróxido de níquel(II).

El **Campo de Acción** es la influencia de los factores que aseguran la determinación de los parámetros termodinámicos para establecer el procedimiento experimental en la precipitación del hidróxido de níquel(II).

Objetivo General

1. Analizar la influencia de los factores: temperatura, concentración del reactivo precipitante, pH y tiempo de residencia, con un régimen de agitación constante que permite elaborar un diseño experimental para la determinación de los parámetros termodinámicos para la precipitación del hidróxido de níquel(II), a partir de soluciones de sulfato de níquel(II), de la empresa Ernesto Che Guevara con vistas a su posible utilización en baterías.

Objetivos Específicos

1. Establecer el procedimiento experimental para la precipitación del hidróxido de níquel(II).
2. Realizar un análisis estadístico para analizar la influencia de los factores concentración y temperatura en el proceso de precipitación del hidróxido de níquel(II).
3. Realizar de forma preliminar una valoración económica y ambiental del proceso de precipitación del hidróxido de níquel(II).

Tareas del Trabajo.

1. Establecimiento del estado del arte y de los conocimientos teóricos relacionadas con el objeto de estudio.
2. Planificación del diseño experimental de la investigación y fundamentación de los métodos científicos utilizados.
3. Realización de los análisis químicos por las vías de réplicas para obtener resultados confiables.
4. Preparación y realización de los experimentos de la investigación.
5. Establecimiento de un procedimiento para la precipitación del hidróxido de níquel(II).
6. Determinación de la influencia de los factores estudiados sobre los parámetros termodinámicos y el modelo estadístico que rige el procedimiento para la precipitación del hidróxido de níquel(II).
7. Análisis de los resultados de la precipitación de hidróxido de níquel(II).

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO DE LA INVESTIGACIÓN

OBJETIVO:

Realizar un análisis de la bibliografía existente que permitan definir el estado del arte y la fundamentación teórica de la precipitación del hidróxido de níquel(II).

1.1 Antecedentes bibliográficos

1.1.1 Trabajos relacionados con estudios termodinámicos en licores.

(Rodríguez Garrido, 2003). En el trabajo investigativo se caracterizan termodinámicamente las transformaciones físico químicas y se analiza el mecanismo durante la precipitación de los sulfuros de cobalto(II) y níquel(II), a partir de las soluciones carbonato amoniacales, además se analiza la influencia de varios factores en la recuperación del cobalto(II), pero no se estudia la obtención de otros compuestos con un valor agregado.

(Sosa Martinez, Mercedes; Garrido Rodríguez, Miguel;, 2009). El trabajo se refiere al análisis y establecimiento de los modelos termodinámicos para la precipitación de sulfuros metálicos de cobre, cinc, níquel y cobalto en un licor residual ácido, además se realiza un estudio cinético el cual nos permite conocer el tiempo en que ocurre la reacción del proceso, es decir que se realiza un estudio similar al que se pretende en el presente trabajo, en un licor ácido.

(Guerra Fernandez, 2015). Estudia la neutralización de licor con residuos sólidos de la industria del mármol, realizando un estudio cinético, dónde a través de resultados experimentales se construyen gráficos, las cuales permiten observar el comportamiento de la velocidad de la reacción, aspecto importante, sin embargo, no se llega a obtener un producto de interés industrial.

(Cabo de Villa Figueiral, 2017). En este trabajo se analiza la lixiviación del hierro, a partir de la arcilla del yacimiento Cayo Guam, se utiliza el análisis termodinámico para determinar la posibilidad de ocurrencia del proceso y el gasto mínimo de reactivos necesarios para pasar las especies metálicas a solución. Se analizan diferentes vías para determinar la constante de equilibrio con la utilización del método clásico, y se determina la espontaneidad del proceso antes mencionado. El

estudio no cuenta con modelos matemáticos que ayuden a corroborar los análisis físico-químicos en la lixiviación, ni el comportamiento de la cinética del proceso, así como un esquema tecnológico que ayude y de una idea del curso de la lixiviación.

(Labori Leyva, 2016, pág. 13) Refiere la determinación del régimen óptimo de operaciones en los alambiques de licor producto, para la cristalización del carbonato básico de níquel, donde se hace un estudio del mecanismo cinético en formación de los núcleos cristalinos, dónde se concluye que para que el sistema comience a cristalizar, deben existir en disolución un número de diminutos cuerpos sólidos, embriones, núcleos o semillas, que actúen como centros de cristalización. Esta nucleación puede ocurrir espontáneamente o ser inducida artificialmente y no siempre es posible decidir la causa de la misma. La velocidad de nucleación juega un papel importante en el control de la distribución final de tamaños de partículas. El trabajo cuenta con una ecuación cinética que describe la velocidad de cristalización másica en función del tiempo, pero no posee un estudio previo y un análisis teórico más abarcador que incluya la cinética del proceso de nucleación.

1.1.2 Trabajos realizados en el Centro de Investigaciones del Níquel (CEDINIQ).

En este centro se han realizado una serie de estudios preliminares, los que se encuentran enumerados como parte de diferentes etapas de proyectos (etapa 01, 02, 03, 04 y 05). Los mismos fueron analizados a escala de laboratorio y de banco. (Estos trabajos son parte de informes de investigaciones y no son publicados).

(Leyva Navarro, Cisneros Sánchez, & Capote Flores, 2002). Este trabajo que tiene como tema “Evaluación de la obtención de hidróxidos de níquel(II) y cobalto(II) a escala de banco”, el cual forma parte del proyecto “Obtención de carbonatos e hidróxidos de níquel(II) y cobalto(II) de alta pureza”. El objetivo de ésta etapa 04 es determinar la posibilidad de obtener hidróxido de níquel(II) con la calidad requerida mediante el recubrimiento de sus partículas con hidróxido de cobalto(II), a pH alcalino. En este informe se obtuvo el hidróxido de níquel(II) y cobalto(II), se aplicaron los modelos matemáticos correspondientes, pero no se realizó un estudio termodinámico de la precipitación del hidróxido de níquel(II) o sea no se contó con

un estudio previo teórico que ayude a demostrar que en la práctica se cumple la eficiente transformación del hidróxido de níquel(II), cinc, cobalto y manganeso que vienen acompañándolo y son de vital importancia por las propiedades que le aporta al mismo para posteriores usos.

(Leyva Navarro, Catañeda Trobajo, & Cisneros Sánchez, 2002). El trabajo recoge el estudio realizado a escala de banco sobre el tiempo de agitación, lavado y secado de las muestras, obtenido mediante el tratamiento de una solución de sulfato de níquel(II) con hidróxido de sodio para la precipitación del hidróxido de níquel(II). En el mismo se utiliza el ion amonio, lo que trae consigo la formación de agentes complejantes, aunque se desconoce el mecanismo de ocurrencia de estas reacciones, en el trabajo se propone un esquema de bloques donde se plasman, las etapas del proceso de precipitación del hidróxido de níquel(II) con hidróxido de sodio como reactivo precipitante, además se establecen las etapas de lavado del producto final, el cual conlleva al resultado final deseado un hidróxido de níquel, cobalto, cinc y manganeso, aunque no se realizó un estudio termodinámico de la precipitación.

(Cisnero Sánchez, Leyva Navarro, & Montoya Silva, 2014). El presente trabajo que tiene como tema “Estudios experimentales a escala de banco”, forma parte del proyecto “Obtención de hidróxidos de níquel(II) y cobalto(II) de características especiales”. Se realizaron pruebas para la obtención de hidróxido de níquel(II) mediante la precipitación del sulfato de níquel(II) con hidróxido de sodio y un donador de ión amonio, utilizando los parámetros de operación definidos en las pruebas realizadas a escala de laboratorio. En este caso se utilizan como agentes precipitantes el hidróxido de amonio en una primera etapa e hidróxido de sodio posteriormente, se concluye que es innecesaria la presencia del ion amonio ya que, por estudios realizados, demuestran que el hidróxido de níquel(II) precipita fácilmente con hidróxido de sodio directamente.

(Cisneros, 2015) En el trabajo se precisa la estrategia de la investigación para la obtención del hidróxido de níquel(II), definiendo que se debe mejorar el método de precipitación química, aprovechando las características de las soluciones acuosas

obtenidas a partir del sulfuro de níquel(II) de la empresa Productora y Comercializadora de Níquel “Ernesto Che Guevara”, ajustando los parámetros del proceso para obtener hidróxido de níquel(II) con propiedades físicas, químicas y electroquímicas apropiadas para utilizarlo en la producción de baterías u otros sectores. . En dicho trabajo se analizó la influencia del tiempo de cristalización en las características físicas del hidróxido de níquel(II) con co-precipitación de cobalto, zinc y manganeso, pero no se obtuvo ningún tipo de modelo matemático.

(Cisneros, 2018) Se determinó la influencia de variables tales como: temperatura, pH, concentración de reactivos e intensidad de agitación, en la eficiencia de precipitación y en las características químico- físicas del hidróxido de níquel, obtenido mediante la precipitación química con hidróxidos de amonio y sodio, a partir de la solución de sulfatos del sulfuro de níquel de la empresa Ernesto Che Guevara. En este informe se deja claro que la temperatura, el pH, la concentración del agente precipitante y la velocidad de agitación son parámetros manipulables que aumentan la eficiencia de precipitación y calidad del producto final. No se ha hecho un análisis de espontaneidad antes de llegar a la parte experimental que rectifique lo que la práctica demuestra.

1.1.3 Trabajos relacionados con la precipitación del hidróxido de níquel (II)

(Archarya, 2003) El siguiente artículo de revista expone que se prepararon muestras de hidróxido de níquel(II), a partir de una solución de sulfato de níquel(II) usando tres agentes precipitantes diferentes, a saber, urea, hidróxido de sodio y amoniaco en condiciones de preparación idénticas, se observó que la urea produce hidróxido de níquel poco cristalino, con solo unos pocos picos anchos correspondientes a una forma. La presencia de esta fase se confirmó a partir del espectro FTIR. El hidróxido de níquel(II) se obtuvo usando hidróxido de sodio o amoniaco como agente precipitante. En este artículo se plantea la metodología experimental del hidróxido de níquel(II), lo que demuestra que la precipitación con hidróxido de sodio es muy eficaz, a diferencia de otros agentes precipitantes, se realiza un análisis de difracción rayos x y con este se afirma que en esas fases se forma el hidróxido de níquel(II). No cuenta con un modelo matemático, pero si tiene toda la metodología experimental a emplear.

(de Lara Piñeiro, Calero Martín, & Labadié Suárez, 2004) En este libro se hace un estudio de la termodinámica, dónde se habla de lo que es termodinámica química, sistema termodinámico, de los principios de la termodinámica, aportando esta información para posteriores estudios que se ha de realizar a continuación, posee los modelos matemáticos de la termodinámica, pero no brinda información alguna de otro proceso químico, como la precipitación química o precipitación alcalina, dónde se vean las influencias de las variables que influyen sobre este proceso antes mencionado.

(Matos Tamayo & Hing Cortón, 2009). Este libro aporta a la investigación los modelos matemáticos de las ecuaciones clásicas de la termodinámica para los sistemas heterogéneos y homogéneos de forma general, se habla de la influencia de parámetro sobre una reacción, parámetros tales como la temperatura, el tiempo, las concentraciones de los reactivos, sobre todo explica la espontaneidad de una reacción. Todas estas informaciones serán posteriormente utilizadas. No tiene ejemplos de análisis termodinámicos para reacciones en específico, como por ejemplo para reacciones de sulfuros, hidróxidos y otros.

En la presente investigación se realizará el estudio termodinámico del proceso de precipitación del hidróxido de níquel(II), con cobalto(II), cinc(II) y manganeso(II), lo que permite establecer los rangos de temperatura y concentración del agente precipitante y además el tiempo de residencia a un valor fijo de régimen de agitación escogidos a partir de pruebas exploratorias.

1.2 Aspectos teóricos

En este punto se realizará un análisis teórico de lo que es la cinética y la termodinámica en un proceso de precipitación, así como también conocer que es la precipitación y precipitación química, ya que existe la necesidad de conocer en que beneficia estos el proceso de precipitación del hidróxido de níquel(II), cobalto, cinc y manganeso.

1.2.1 Concepto de precipitación

De acuerdo a estudios realizados en diferentes bibliografías (Degrémont, 2017), se entiende por precipitación química a la formación, por la acción de los reactivos apropiados, de compuestos insolubles de los elementos deseables, como es la precipitación de hidróxidos metálicos.

1.2.1.1 Precipitación alcalina

(Brown, 1998) La precipitación es un proceso físico - químico en el cual las especies metálicas solubles e inorgánicas son convertidos en sales inorgánicas relativamente insolubles al adicionar un agente precipitante. Comúnmente se utiliza un reactivo alcalino para poder aumentar el pH de la solución y así disminuir la solubilidad del compuesto insoluble obtenido para inducir la precipitación.

La precipitación alcalina es un proceso automático y controlado por una solución de pH básico. Al aumentar el valor del pH con una solución común alcalina como el hidróxido de sodio. El hidróxido metálico correspondiente se vuelve insoluble y se precipita en la solución.

Al poner en contacto este agente precipitante con la solución que contiene la especie metálica disuelta, se llevan a cabo las reacciones como la siguiente:



1.2.1.2 Ventajas y desventajas de la precipitación alcalina

La precipitación alcalina tiene sus ventajas por lo que es muy utilizada en la industria lo que se puede ver a continuación. (Brown, 1998)

Dentro de las ventajas están:

1. Fácil control del pH de la solución
2. Método aprobado y aceptado en la mayoría de las industrias
3. Operación relativamente simple
4. Costo de precipitante relativamente bajo

Las desventajas son las siguientes:

1. Los hidróxidos precipitantes tienden a resolubilizarse si el pH de la solución varía. La remoción de mezclas de especies metálicas por este método no siempre es efectiva porque la mínima solubilidad de los diferentes metales ocurre a diferentes condiciones de pH
2. La presencia de compuestos complejos tiene efectos adversos en la remoción de especies metálicas.
3. Las cantidades del lodo alcalino (resultante) pueden ser sustanciales y generalmente son difíciles de desaguar por su estructura de partícula amorfa
4. No hay gran precipitación alcalina cuando el pH es menor a 6 unidades.

1.2.1.3 Valores de pH de precipitación de los hidróxidos

A continuación, se presenta el pH de precipitación de algunas especies metálicas donde se encuentran los elementos de interés que se analizarán posteriormente.

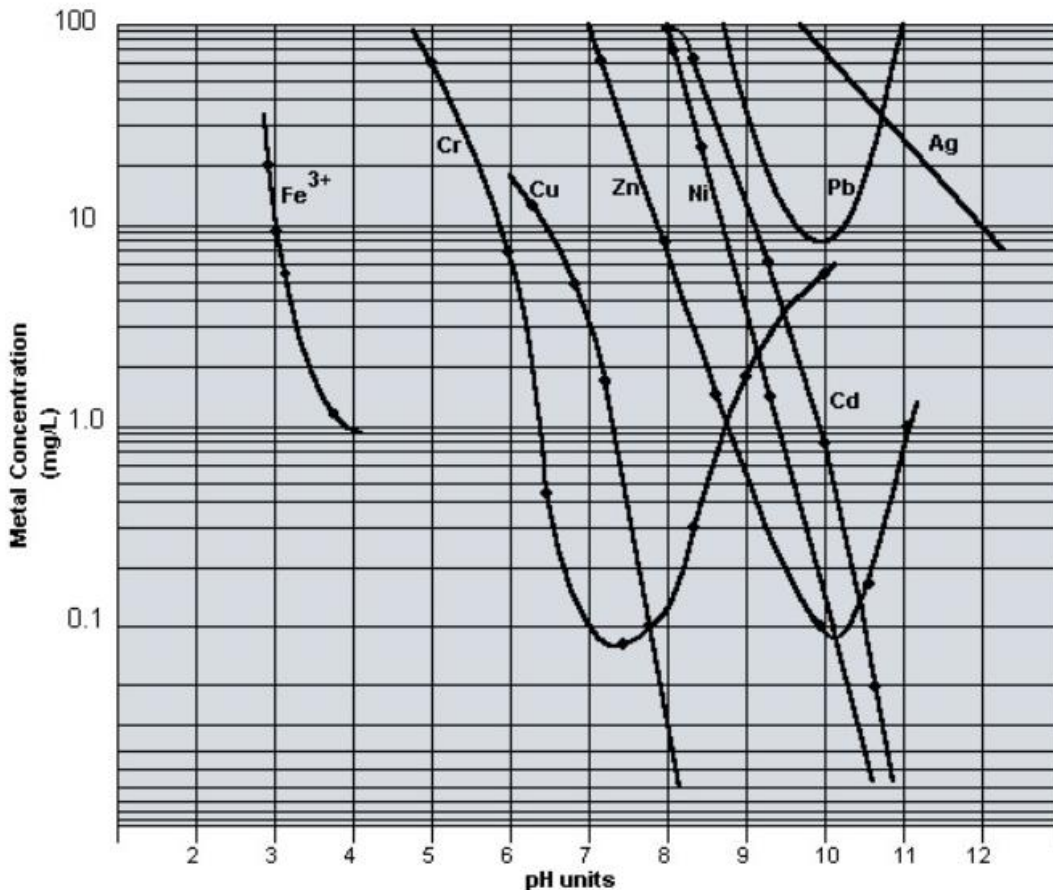


Figura 1.1 Solubilidades de hidróxidos metálicos en función del pH, (Brown, 1998).

(Brown, 1998). Si se le pone atención al cobre, se puede observar que a pH de valor 6 unidades tiene una solubilidad de 20 mg/L y a pH de 8, la solubilidad es de 0,05 mg/L. La especie del níquel tiene una curva similar al cobre, pero su solubilidad mínima ocurre a pH de 3 unidades mayor que el cobre. A pH de 8 unidades la especie del níquel tiene una solubilidad de 10 mg/L mientras que, a pH de 10,2, la solubilidad es 0,1 mg/L. Varias especies metálicas como el cromo y el zinc son anfotéricos, lo cual quiere decir que son solubles tanto en condiciones ácidas como básicas. El cromo alcanza la solubilidad teórica se debe de escoger un valor de pH que precipite las dos especies metálicas, el pH de 9 ó 9,5 es utilizado frecuentemente para precipitar a ambas especies.

1.2.1.4 Teoría de las reacciones de precipitación de hidróxidos metálicos

De acuerdo a (Luis .J Curtman, 1959) se tiene la fundamentación de la formación de las reacciones en el proceso de precipitación.

Formación del hidróxido de níquel

1. El hidróxido de sodio o potasio da un precipitado gelatinoso, verde claro, de hidróxido de níquel(II), insoluble en exceso de reactivo.



Formación del hidróxido de cobalto

El hidróxido de sodio precipita sal básica azul en soluciones, en frío. Por el calor, con exceso de base, el precipitado se transforma en hidróxido de cobalto rosa.

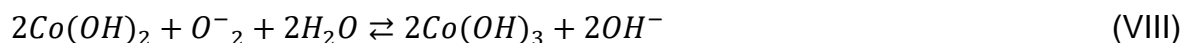


El precipitado hidróxido de cobalto(II) es insoluble en exceso de reactivo. Expuesto al aire, el hidróxido se vuelve pardo debido a la oxidación (analogía con hierro(II) y manganeso(II), a diferencia del níquel(II)



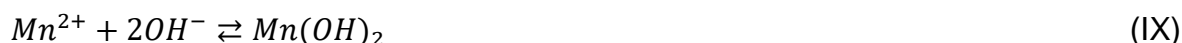


El hidróxido de cobalto(III) se forma rápidamente, si a la suspensión de hidróxido de cobalto(II) en solución alcalina, se añade algún oxidante activo, tal como dicloro, dibromo o peróxido de sodio.



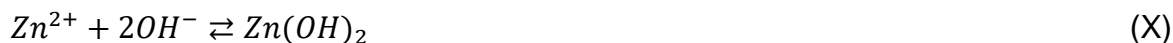
Formación del hidróxido de manganeso

El hidróxido de sodio o potasio producen precipitado blanco de hidróxido de manganeso, el cual rápidamente se oxida en el aire, se vuelve primero pardo y finalmente pardo oscuro (casi negro), debido a la formación de mangano manganoso. Los cambios sucesivos se representan por las reacciones siguientes



Formación del hidróxido de cinc

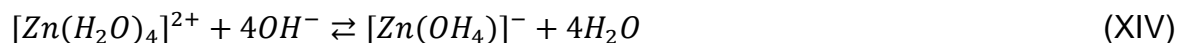
1. El hidróxido de sodio o potasio produce precipitado gelatinoso, blanco, de hidróxido de cinc, fácilmente soluble en exceso de reactivo, con formación de un cincato (como el aluminio y a distinción del hierro(III) y manganeso).



El hidróxido de cinc es anfótero y por tanto actúa como base débil y ácido débil. Su solución en ácidos y bases concentrados se pueden representar de la manera siguiente:



Como el agua contiene iones hidroxilo, todas las soluciones acuosas de cinc deben contener además de (complejo tetraédrico con ligandos hidroxilo) $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ un poco de hidróxido de níquel(IV) formando su igualdad .

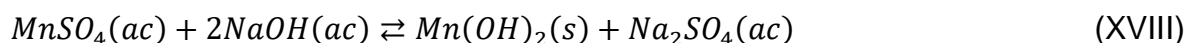
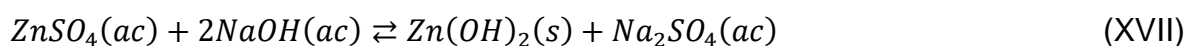
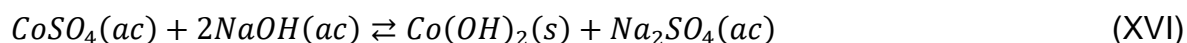
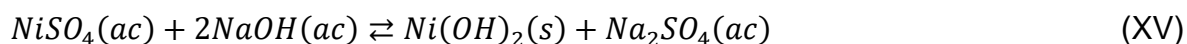


No se conoce el número exacto de moléculas de agua asociada al ion cinc, pero hemos escrito el ion hidratado con cuatro moléculas de agua porque, como el níquel(II), tiene los números de coordinación cuatro y seis.

Según (Cisneros, 2015), la precipitación química de hidróxido de níquel(II) es un método, en el que una solución básica de (hidróxido de sodio y amoníaco) es, normalmente agregada, a una solución de sal de níquel, nitrato de níquel(II) y dicloro de níquel(II) o viceversa. A pH suficientemente alto, la concentración de anión hidróxido excede el límite de solubilidad y el hidróxido de níquel(II) se forma como un precipitado, equivalente a la ecuación I.



De acuerdo a estos estudios se puede afirmar y plantear las reacciones que tienen lugar en el proceso de precipitación del hidróxido de níquel(II), que posteriormente permite realizar un estudio termodinámico, así como también las variables que se tienen en cuenta para dicho proceso.



1.2.2 Aspectos teóricos acerca de la termodinámica del proceso de precipitación

La termodinámica es la rama de la física que describe los estados de equilibrio termodinámico a nivel macroscópico. (H, 1986).

El Diccionario de la lengua de la Real Academia Española, por su parte, define a la termodinámica como la rama de la física encargada del estudio de la interacción entre el calor y otras manifestaciones de la energía. (Felipe IV;, 2014) .

Constituye una teoría fenomenológica, a partir de razonamientos deductivos, que estudian sistemas reales, sin modelizar y sigue un método experimental. (Collado Rivas, 1986).

(Reif, 1985) En la termodinámica se estudian y clasifican las interacciones entre diversos sistemas, lo que lleva a definir conceptos como sistema termodinámico y su contorno. Un sistema termodinámico se caracteriza por sus propiedades, relacionadas entre sí mediante las ecuaciones de estado. Estas se pueden combinar para expresar la energía interna y los potenciales termodinámicos, útiles para determinar las condiciones de equilibrio entre sistemas y los procesos espontáneos. Con estas herramientas, la termodinámica describe cómo los sistemas reaccionan a los cambios en su entorno. Esto se puede aplicar a una amplia variedad de ramas de la ciencia y de la ingeniería, tales como motores, cambios de fase, reacciones químicas, fenómenos de transporte, e incluso agujeros negros.

1.2.2.1 Definición de entalpía (Calor de formación)

(Matos Tamayo & Hing Cortón, 2009). El calor de formación de un compuesto se define como incremento de entalpías ΔH que se origina cuando se forma 1 mol del compuesto a partir de sus elementos a una presión y temperaturas dadas. El valor de ΔH depende del estado y condición física de las sustancias implicadas y así se supone generalmente que los se encuentran en sus denominados estados estándar o tipo. Para líquidos y sólidos se toma generalmente como estados estándar las formas estables a la temperatura de 298 K y presión 101,3 kPa.

1.2.2.2 Cambios térmicos asociados a las reacciones en disolución

(Matos Tamayo & Hing Cortón, 2009). Cuando una sustancia se disuelve en otra para formar una disolución, este proceso suele ir acompañado por un desprendimiento o una absorción de calor. Este calor absorbido o desprendido a una temperaturas y presión dadas no es constante, sino que varía con las concentraciones de la disolución y se suele referir a 1 mol de sustancia disuelta.

1.2.2.3 Influencia de la temperatura sobre el calor de reacción

(Matos Tamayo & Hing Cortón, 2009) . La temperatura tiene un efecto muy marcado sobre el calor de una reacción; la presión también influye, pero no tanto como la temperatura, excepto a presiones muy elevadas. Para lo que a continuación se ignorará el efecto de la presión sobre el calor de una reacción y se supondrá que tanto el producto de la reacción como las sustancias reaccionantes se encuentran a la misma presión. Para esta deducción se utiliza la ecuación de Kirchhoff.

1.2.2.4 Procesos espontáneos e irreversibles

(Matos Tamayo & Hing Cortón, 2009) . Una característica fundamental de todos los procesos espontáneos, es que nunca se observa que se inviertan por sí mismo sin la interacción de un agente externo. Un sistema que se encuentra en equilibrio bajo una serie de condiciones dadas, no sufrirá ningún cambio perceptible si no se alteran las condiciones. En otras palabras: los procesos espontáneos son termodinámicamente irreversibles.

1.2.2.5 Definición de entropía

La entropía, es una función de estado unívoca, continua y finita; no es una función fácil de definir directamente y por ello es mejor definirla en el incremento o variación de entropía que acompaña a un proceso particular. (Matos Tamayo & Hing Cortón, 2009, pág. 118)

(Matos Tamayo & Hing Cortón, 2009) . El concepto de entropía como una medida del desorden o viceversa es de gran valor en muchos casos. Aparte de su aspecto cuantitativo, desde el punto de vista cualitativo, ya que frecuentemente es posible estimar si un proceso dado va acompañado de un aumento o una disminución de entropía a partir de la consideración del grado de desorden de los estados iniciales y finales.

El análisis teórico acerca de la termodinámica química, será aplicado en el desarrollo del trabajo investigativo, ya que es un punto fundamental para demostrar si en la práctica ocurre el proceso de precipitación.

1.3 Metodología del programa utilizado para la planificación del diseño experimental de la investigación y fundamentación de los métodos científicos utilizados.

En el trabajo que se presenta a continuación sobre el proceso de precipitación del hidróxido de níquel(II), se utiliza el software Statgraphics Centurion XV, para realizar el análisis estadístico de los resultados alcanzados de muestras que se toman durante el tiempo de la experimentación, las que son analizadas en el laboratorio. Con el programa se obtiene información sobre los efectos principales estimados y las interacciones, el análisis de varianza, para probar la significancia estadística de cada efecto, el gráfico de Pareto Estandarizado que muestra los efectos en orden de significancia decreciente, con una línea para determinar qué efectos son estadísticamente significativos, el Gráfico de Efectos Principales que muestra el cambio estimado en la respuesta cuando cada uno de los factores es movido desde su nivel inferior hasta su nivel superior. Statgraphics Centurion XV.

1.4 Conclusiones parciales

Los objetivos propuestos fueron cumplidos por lo que se puede concluir diciendo que:

1. Se definieron los antecedentes y trabajos preliminares correspondientes a la utilización de diversos materiales relacionados con el tema.
2. Se fundamentó teóricamente el proceso de precipitación química, y la termodinámica química.

CAPÍTULO 2 MATERIALES Y MÉTODOS

El objetivo de este capítulo es conocer los materiales y método con que se llevará a cabo el proceso de precipitación del hidróxido de níquel(II), así como los equipos, la metodología de cálculo, técnicas de análisis empleadas, como también la descripción del procedimiento experimental aplicado.

2.1 Materiales y equipos empleados en el proceso de precipitación

A continuación, se conocerán los materiales utilizadas en la investigación, así como también los equipos empleados en dicha investigación.

2.1.1 Materiales utilizados en el proceso de precipitación del hidróxido de níquel(II)

En la realización de esta investigación se utilizan los siguientes materiales:

1. El sulfato de níquel(II) que se obtiene como producto de la reacción del sulfuro de níquel que se obtiene en la empresa Ernesto Che Guevara con agua y oxígeno. Este sulfato tiene contenido de, cobalto, cinc y manganeso.
2. Solución hidróxido de sodio.
3. Agua destilada.

2.1.2 Equipos e instrumentos utilizados

Equipamiento común de laboratorio.

Medios de protección:

1. Batas
2. Guantes
3. Espejuelos

2.2 Diseño de experimentos

(Cisnero Sánchez, Leyva Navarro, & Montoya Silva, 2014), (2017) . Para establecer los rangos de concentración y temperatura experimental, fueron realizadas pruebas exploratorias, a partir de los trabajos mencionados anteriormente, en estos se determinó una concentración de hidróxido de sodio entre 160 - 240 g/L y las condiciones de temperatura entre 303 - 343 K.

Se aplica el diseño factorial multinivel 2² y con la ayuda del software Statgraphics Centurion XV, se construye la tabla 2.1:

Tabla 2. 1 Factores y niveles del diseño experimental

Factores	Bajo	Alto	Niveles	Unidades
Temperatura	303	343	2	K
Concentración de NaOH	160,0	240,0	2	g/L

Se tiene el diseño de experimento y se tiene como variable respuesta las concentraciones de las especies estudiadas c(X).

Una vez establecidos los niveles y factores se realiza el estudio termodinámico, cuya metodología se establecen a continuación.

2.3 Metodología para el estudio termodinámico del proceso de precipitación

En el presente epígrafe se establece el algoritmo para los cálculos termodinámicos a realizar. Según (Matos Tamayo & Hing Cortón, 2009).

2.3.1 Ecuación de cálculo de la entalpía a 298 K

Se determinan los valores de entalpía aplicando la ecuación 2.1.

$$\Delta H_{T_0} = \sum_{i=0}^n n_i \cdot \Delta H_f(\text{productos}) - \sum_{i=0}^n n_i \cdot \Delta H_f(\text{reactivos}) \quad (2.1)$$

La expresión 2.1 se transforma y se obtiene la 2.2.

$$\Delta H_{T_0} = ((n \cdot \Delta H) + (n \cdot \Delta H))_{\text{productos}} - ((n \cdot \Delta H) + (n \cdot \Delta H))_{\text{reactivos}} \quad (2.2)$$

2.3.2 Ecuación de cálculo de la entropía a 298 K

Se determinan los valores de entropía aplicando la expresión 2.3.

$$\Delta S_{T_0} = \sum_{i=0}^n n_i \cdot \Delta S_f(\text{productos}) - \sum_{i=0}^n n_i \cdot \Delta S_f(\text{reactivos}) \quad (2.3)$$

Donde:

n: cantidad de sustancia, mol

$\Delta H(\text{productos})$: entalpía de formación de productos, kJ/mol

$\Delta H(\text{reactivos})$: entalpía de formación de los reactivos, kJ/mol

La expresión 2.3 se transforma y se obtiene la 2.4.

$$\Delta S_{T_0} = ((n \cdot \Delta S) + (n \cdot \Delta S))_{\text{productos}} - ((n \cdot \Delta S) + (n \cdot \Delta S))_{\text{reactivos}} \quad (2.4)$$

Una vez calculados los valores de entalpía y entropía a 298 K, se aplica la ecuación de Kirchhoff que aparece en el epígrafe 2.4.3.

2.3.3 Ecuación de Kirchhoff

Para calcular los valores de entalpía a temperaturas diferentes de 298 K, se aplica la ecuación de Kirchhoff (2.5)

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_0} + \int_{T_0}^T \Delta C_P dT \quad (2.5)$$

Donde:

n: cantidad de sustancia, mol

$\Delta S(\text{productos})$: entropía de formación de productos, kJ/mol

$\Delta S(\text{reactivos})$: entropía de formación de los reactivos, kJ/mol

Esta ecuación para las condiciones $T_0 = 298$ K, y $p = 101,3$ kPa, entonces la expresión 2.5 queda como aparece en (2.6)

$$\Delta H^0_T = \Delta H^0_{T_{298}} + \int_{T_{298}}^T \Delta C_P dT \quad (2.6)$$

2.3.4 Ecuación de cálculo de la entropía para la precipitación del hidróxido de níquel(II)

El cálculo de la entropía, propiedad termodinámica que mide la ineficiencia o degradación de la energía de un sistema se realiza por la ecuación (2.7).

$$S_T = S_{T_0} + \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P}{T} dT \quad (2.7)$$

Donde:

ΔH_{T_0} : entalpía de la reacción a 298 K y 101,3 kPa, kJ

ΔC_p : Capacidad calorífica, J/mol·K

T: temperatura final, K

T₀: temperatura inicial, K

Para las mismas condiciones de temperatura y presión que se establecieron en la expresión 2.5, se transforma la 2.7, y queda como se indica en (2.8).

$$S^0_T = S^0_{T_{298}} + \int_{T_{298}}^T \frac{\Delta C_P}{T} dT \quad (2.8)$$

Como se puede observar, existe la necesidad de conocer los valores de las constantes de la capacidad calorífica, para determinar los valores de entalpía y entropía en las reacciones de la precipitación, lo que se explica en el epígrafe 2.4.5

2.3.5 Ecuación de cálculo de las constantes de la capacidad calorífica

Las constantes de la capacidad calorífica se calculan por la expresión (2.9)

$$\Delta a = \sum_{i=0}^n n_i \cdot \Delta a(\text{productos}) - \sum_{i=0}^n n_i \cdot \Delta a(\text{reactivos}) \quad (2.9)$$

n: cantidad de sustancia, mol

Δa– variación de la constante capacidad calorífica de la reacción a 298K, 101,3 kPa

Δa(productos): variación de la constante de capacidad calorífica

Δa(reactivos): variación de la constante de capacidad calorífica

A partir de 2.9, se obtiene la expresión 2.10.

$$\Delta a = ((n \cdot \Delta a) + (n \cdot \Delta a))_{\text{productos}} - ((n \cdot \Delta a) + (n \cdot \Delta a))_{\text{reactivos}} \quad (2.10)$$

Por la expresión (2.11), se calcula la constante b.

$$\Delta b = \sum_{i=0}^n n_i \cdot \Delta b(\text{productos}) - \sum_{i=0}^n n_i \cdot \Delta b(\text{reactivos}) \quad (2.11)$$

Donde:

n– cantidad de sustancia, mol

Δb– variación de la constante capacidad calorífica de la reacción a 298K, 101,3 kPa

Δb(productos) – variación de la constante de capacidad calorífica

$\Delta b(\text{reactivos})$ – variación de la constante de capacidad calorífica

La expresión 2.11, se transforma en la 2.12 y luego por la ecuación (2.13), se calculan las capacidades caloríficas.

$$\Delta b = ((n \cdot \Delta b) + (n \cdot \Delta b))_{\text{productos}} - ((n \cdot \Delta b) + (n \cdot \Delta b))_{\text{reactivos}} \quad (2.12)$$

$$C_p = \Delta a + \Delta bT \quad (2.13)$$

Donde:

c_p – capacidad calorífica, J/mol·K

Δa : constante de la capacidad calorífica de la reacción

Δb : constante de la capacidad calorífica de la reacción

T: temperatura, K

2.3.6 Ecuación de cálculo de la energía libre

La ecuación de Gibbs-Helmholtz se utiliza para calcular la espontaneidad del proceso de precipitación de acuerdo a la bibliografía. (Olaf A.Hougen, Kenneth M.Watson, Roland A .Ragatz, 1959)

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T \quad (2.14)$$

Donde:

ΔG_T – energía libre, kJ/mol

ΔH_T –entalpía de la reacción, kJ/mol

T –temperatura, K

ΔS_T – entropía de la reacción, J/mol·K

2.3.7 Cálculo de la constante de equilibrio utilizando la ecuación de Van't Hoff

Esta expresión de cálculo se utiliza para determinar el Ln K_e

$$\Delta G^0_T = -RT \ln k_e \quad (2.15)$$

Donde

ΔG – energía libre, kJ/mol

R – constante universal de los gases, J/mol·K

T – temperatura, K

$\ln K_e$ – logaritmo natural de la constante de equilibrio

$$\ln K_e = -\frac{\Delta G_T}{RT} \quad (2.16)$$

2.4 Descripción de la instalación experimental

La instalación empleada para la ejecución de las pruebas experimentales del proceso de precipitación del hidróxido de níquel(II), cobalto, cinc y manganeso se muestra en la figura 2.1.



Figura 2.1 Instalación experimental utilizada para la obtención de hidróxido de níquel(II)

Donde:

1. Agitador
2. Impelente
3. Reactor encamisado
4. Bomba peristáltica 1
5. Bomba peristáltica 2
6. Termostato

7. Medidor de pH

2.4.1. Preparación de la solución de sulfato de níquel(II) que contiene, cobalto, cinc y manganeso

La muestra de sulfuro de níquel(II) es tomada en la empresa Ernesto Che Guevara, se oxida con una inyección de aire, luego se le añade agua y se obtiene una pulpa que posteriormente es filtrada, quedando como resultado una solución de sulfato de níquel(II).

2.4.2 Procedimiento experimental para la precipitación de hidróxido de níquel(II)

1. Se vierte en el reactor 1 litro de solución de sulfato de níquel(II) con una concentración de 57 g/L.
2. Se vierte el hidróxido de sodio con concentraciones de 240 y 160 g/L, de acuerdo al diseño de experimento, regulando el flujo de forma tal que para cada minuto se añaden 10 mL de reactivo por un período de 35 y 53 minutos respectivamente para asegurar que ocurra el proceso de precipitación total del precipitado de hidróxido de níquel(II) y cobalto, cinc y manganeso. La solución de hidróxido de sodio se añade al reactor continuamente y agitando, utilizando bombas peristálticas, se mantiene constante el flujo en dependencia del valor de pH.
3. La pulpa de hidróxido de níquel(II) de la muestra final, se filtró, separando el sólido (hidróxido de níquel (II)) del licor remanente, compuesto fundamentalmente por sulfato de sodio. Se lavó el hidróxido de níquel(II), utilizando agua destilada a 70 °C. Se emplearon 4 etapas de lavado con repulpeo previo durante 10 minutos, con el objetivo de eliminar fundamentalmente los iones sodio, que quedan como impureza. El secado, se realizó en una estufa a 85 °C. Después de secas las muestras, se envían al laboratorio para realizar los análisis químicos.

2.4.3 Diagrama de bloques para el procedimiento experimental

En la figura 2.2 se muestran las etapas de procedimiento del proceso de precipitación del hidróxido de níquel(II). (Cisneros, 2017, pág. 7)

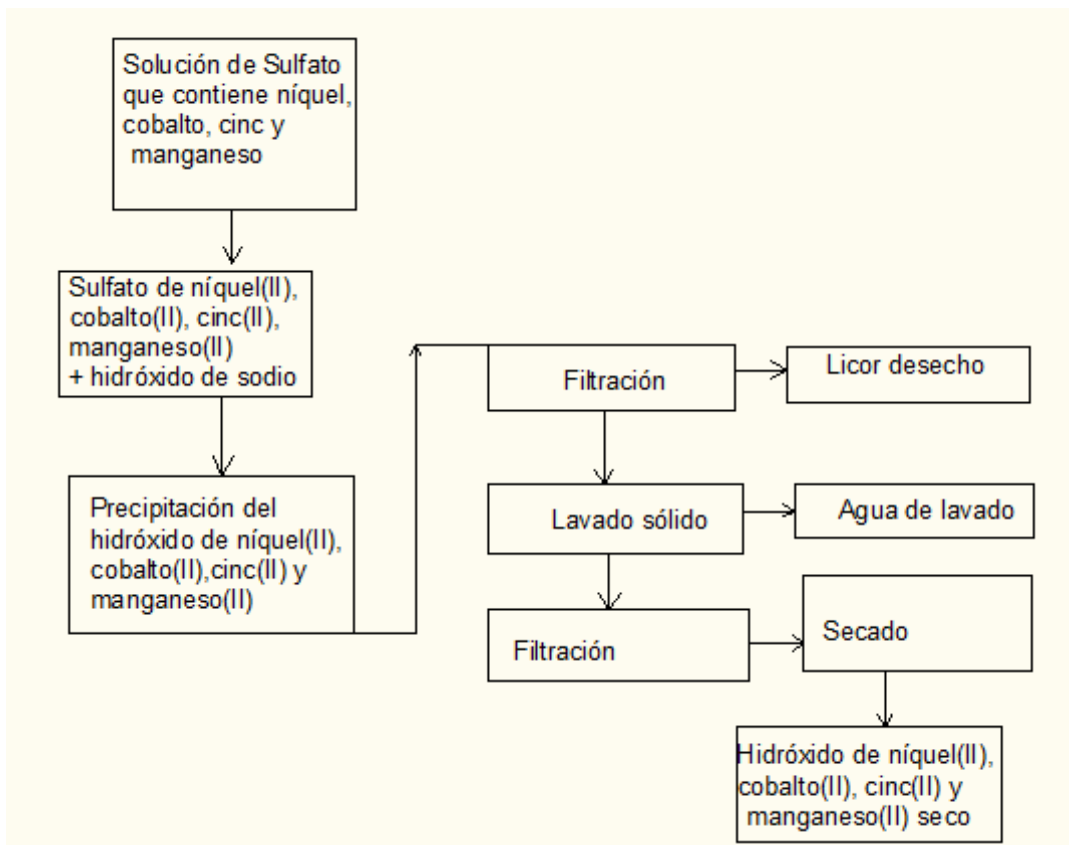


Figura 2.2 Etapas de procedimiento del proceso de precipitación del hidróxido de níquel(II).

2.5. Técnicas de análisis aplicado a la precipitación del hidróxido de níquel(II)

Los análisis químicos se realizaron en el CEDINIQ (Centro de investigaciones del níquel) según las técnicas de análisis que se explican a continuación.

1. Se utilizó el Método de Espectrometría de Absorción Atómica, según la norma "Determinación de níquel, cobalto, cinc, manganeso y otras impurezas en muestras sólidas, en licores no amoniacales, para determinar la composición química de las muestras.

2.6 Conclusiones parciales

En este capítulo II se cumplieron los objetivos propuestos ya que:

1. Se conocen los materiales con que se realiza el proceso, así como los equipos utilizados para el desarrollo del proceso de precipitación.

2. Se describe la metodología de los cálculos termodinámicos, la instalación y el procedimiento experimental, así como los métodos de análisis empleados para analizar los resultados en el proceso de precipitación del hidróxido de níquel(II), con pequeñas concentraciones de cobalto, cinc y manganeso.

CAPÍTULO 3 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

En este capítulo se realizarán los cálculos termodinámicos que definen la espontaneidad del proceso. Se plantearán los resultados de las técnicas de análisis químico (absorción atómica).

3.1 Resultado del análisis termodinámico

El análisis termodinámico se llevó a cabo mediante el sistema de ecuaciones que se muestran en el capítulo II, epígrafe 2.3.

Los datos para realizar los cálculos termodinámicos aparecen en la tabla 3.1

Tabla 3.1 Datos de entropía, entalpía y energía libre de formación a 298 K, para los cálculos termodinámicos. (Maloney, Green, & Robet H, 1997).

Compuestos	$\Delta H^{\circ}(\text{kJ/mol})$	$\Delta G^{\circ}(\text{kJ/mol})$	$\Delta S^{\circ}(\text{J/molK})$
Mn(OH) ₂	- 684,646	- 599,589	76,003
MnSO ₄	-1065,014	- 957,038	122,560
Ni(OH) ₂	- 538,060	- 453,100	79,500
NiSO ₄	- 872,900	-759,700	92,000
Co(OH) ₂	- 550,985	- 456,291	86,000
CoSO ₄	- 907,554	-784,829	126,119
Zn(OH) ₂	- 643,835	- 551,153	76,258
ZnSO ₄	- 978,600	- 871,600	124,700
NaOH	- 469,600	- 419,200	49,800
Na ₂ SO ₄	-1387,100	-1270,200	149,600

En la tabla 3.2 se muestran los valores de las constantes de capacidades caloríficas utilizadas en los cálculos.

Tabla 3.2 Valores de las constantes de capacidades caloríficas.

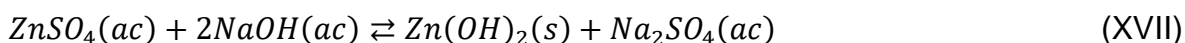
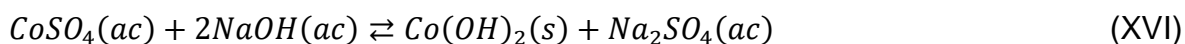
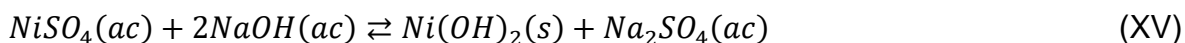
(Naumov, Ryzhenko, & Khodakorsky, 1971)

Compuestos	Constantes de capacidades caloríficas (unidades)	
	a	b
Mn(OH) ₂	85,895	93,437
MnSO ₄	115,225	0
Ni(OH) ₂	52,375	46,09
NiSO ₄	126,119	41,5648
Co(OH) ₂	71,36827	96,5376
CoSO ₄	83,98855	0
Zn(OH) ₂	73,325	76,677
ZnSO ₄	71,5233	87,152
NaOH	61,174	68,716
Na ₂ SO ₄	140,365	0

De acuerdo al diseño factorial que aparece en la tabla 2.1, del epígrafe 2.2, se escogen los valores máximos y mínimos de temperatura y a partir de estos se asumen otros intermedios, de forma aleatoria, para realizar los cálculos termodinámicos siendo estos (303, 313, 323 y 343 K)

3.1.1 Cálculo de la entalpía, entropía y de las constantes de capacidad calorífica a 298 K

Para realizar los cálculos de entalpía, entropía y determinar los valores de capacidad calorífica a 298 K, para cada una de las reacciones XV, XVI, XVII y XVIII del proceso de precipitación del hidróxido de níquel(II), cinc(II), cobalto(II) y manganeso(II), que se encuentran en el capítulo 1, se utilizan las ecuaciones (2.2, 2.4, 2.10 y 2.12) del algoritmo de cálculo del capítulo 2.



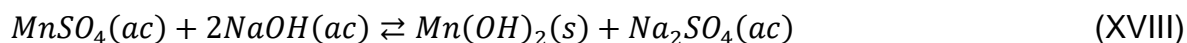


Tabla 3.3 Resultados de los cálculos de entalpía, entropía, y constantes de capacidad calorífica.

#	Reacción	$\Delta H(\text{kJ})$	$\Delta S(\text{kJ/K})$	Δa	Δb
1	XV	-447,900	99800,000	-55,727	-131,907
2	XVI	-91,331	9881,000	5,397	-40,894
3	XVII	-113,135	1558,000	19,819	-147,907
4	XVIII	-67,5318	3443,000	-11,313	-43,995

Los resultados obtenidos a partir de los cálculos de entalpía, entropía, constante de capacidad calorífica que se muestran en la tabla 3.3 se utilizan posteriormente para los cálculos estándar que se pueden ver en las tablas (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9) ver tablas en el anexo, con la finalidad de conocer la espontaneidad y el desorden que ocurre, de las reacciones XV, XVI, XVII y XVIII a partir del cálculo de la energía libre.

3.1.2 Cálculo de la entalpía aplicando Kirchhoff

Para este cálculo se aplica la ecuación 2.6 que aparece en el capítulo II, este cálculo se utiliza para las reacciones XV, XVI, XVII, XVIII del proceso de precipitación.

Tabla 3.4 Resultados de los cálculos de entalpía para las reacciones de la precipitación del hidróxido de níquel (II), cobalto (II), cinc (II) y manganeso (II).

#	Temperatura	Reacción (XV)	Reacción (XVI)	Reacción (XVII)	Reacción (XVIII)
	(K)	$\Delta H(\text{kJ})$	$\Delta H(\text{kJ})$	$\Delta H(\text{kJ})$	$\Delta H(\text{kJ})$
1	303,15	-60611850,021	-18791025,301	-67963223,228	-20215809,549
2	313,15	-194028778,389	-60153376,048	-217562706,028	-64714411,358
3	323,15	-344364072,926	-106760842,540	-386132740,648	-114855811,866
4	343,15	-698955523,702	-216692588,355	-783734233,348	-233122888,984

En la tabla 3.4 se tienen los resultados de los cálculos de valores de entalpía estándares, teóricamente se comprueba que la reacción ocurre exotérmicamente,

a partir de los resultados en tabla, se desprende energía en forma de calor, favoreciendo la precipitación.

3.1.3 Cálculo de la entropía de la precipitación de hidróxido de níquel (II)

Para este cálculo se utiliza la ecuación de cálculo 2.7 que aparece en el capítulo 2

En la tabla 3.5 se puede decir con respecto a los valores de entropía obtenido que la precipitación del hidróxido de manganeso a estos valores de temperatura que hay un grado de organización del sistema, a razón de un incremento entre energía interna se debe también a un incremento de temperatura del sistema.

Tabla 3.5 Resultados de cálculo de la entropía.

#	Temperatura	Reacción (XV)	Reacción (XVI)	Reacción (XVII)	Reacción (XVIII)
	(K)	$\Delta S(kJ)$	$\Delta S(kJ)$	$\Delta S(kJ)$	$\Delta S(kJ)$
1	303,15	99139,539	9676,618	818,795	3222,837
2	313,15	97818,663	9267,849	-659,632	2782,520
3	323,15	96497,843	8859,075	-2138,079	2342,214
4	343,15	93856,360	8041,511	-5095,029	1461,635

T- temperatura, K

ΔS - entropía, kJ

3.1.4 Cálculo de energía libre estándar para la reacción de precipitación

Para el cálculo de energía libre se utilizó la expresión de cálculo 3.14, el resto de los datos necesarios para los cálculos aparecen en las tablas desde la (1 hasta la 8) de los anexos.

La Tabla 3.6 muestra los resultados de los cálculos de la energía libre a partir de la ecuación de Gibbs-Helmholtz, para las reacciones de la precipitación del hidróxido de níquel (II), cobalto, cinc y manganeso.

Tabla 3.6 Resultados de los cálculos de la energía libre para las reacciones de la precipitación del hidróxido de níquel (II), cobalto, cinc y manganeso.

#	Temperatura	Reacción (XV)	Reacción (XVI)	Reacción (XVII)	Reacción (XVIII)
	(K)	$\Delta G(kJ)$	$\Delta G(kJ)$	$\Delta G(kJ)$	$\Delta G(kJ)$
1	303,15	-90666001	-19768028,29	-68211440,81	-20217575,1
2	313,15	-224660693	-61024722,09	-217356142,2	-64576124,39
3	323,15	-375547351	-107517729	-385441820,4	-114568669,8
4	343,15	-731162334	-217194148,3	-781985874,1	-232511629,2

Los resultados que muestra la tabla 3.6 demuestran la espontaneidad de la precipitación de las reacciones XV, XVI, XVII y XVIII, donde se tiene que la reacción con el cinc es la más espontánea a las mismas condiciones de temperatura. Es decir, la precipitación del hidróxido de cinc es más estable y que la reacción con el níquel tiene casi el mismo comportamiento, esto se debe a los pequeños valores de la constante de producto de solubilidad para el hidróxido de cinc lo cual permite que este compuesto precipite a menores valores de concentración del reactivo precipitante como se muestra en la tabla 25 del anexo.

De acuerdo a los resultados obtenidos de energía libre evaluados a diferentes temperaturas en la tabla 3.6 se puede afirmar que el proceso de precipitación del hidróxido de manganeso ocurre espontáneamente, lo que indica que la reacción se desarrolla favorablemente en el sentido directo a medida que va aumentando la temperatura. Los resultados de estas tablas se verán a continuación en la figura 3.1.1.

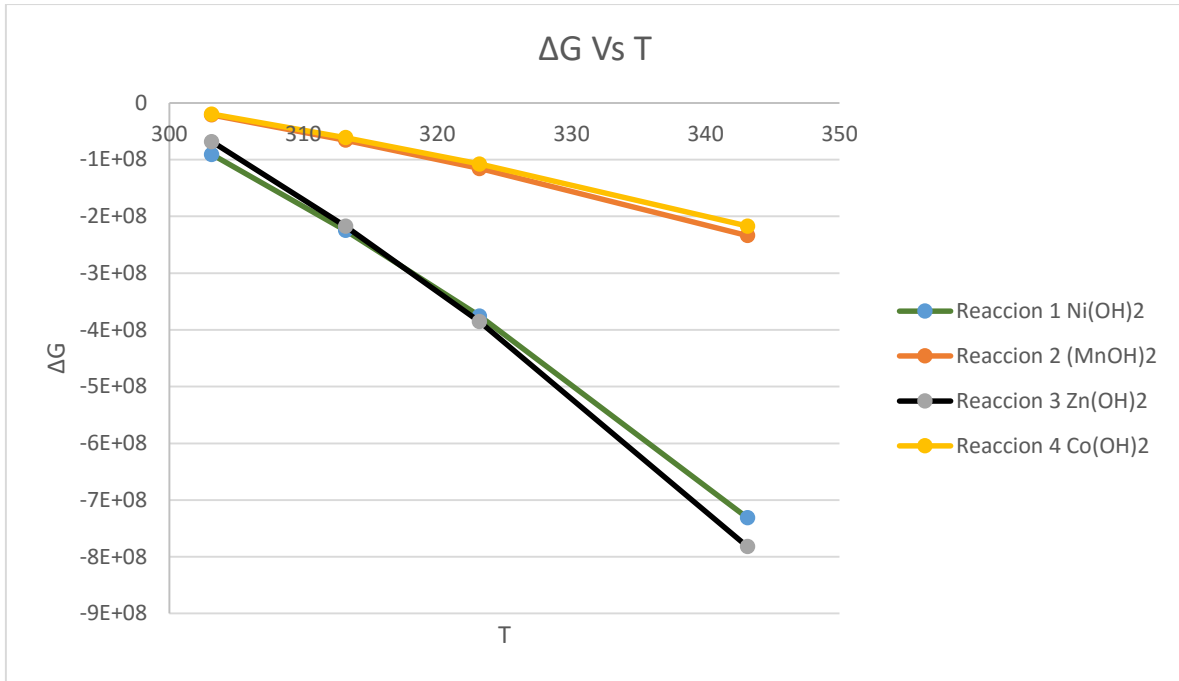


Figura 3.1.1 Dependencia de la energía libre con respecto a la temperatura.

En la figura 3.1.1 se observa la dependencia de la energía libre con respecto a temperatura de cada una de las reacciones XV, XVI, XVII y XVIII que se encuentran en el capítulo II donde se aprecia que a medida que aumenta la temperatura los valores de energía libre son más negativos favoreciéndose la espontaneidad del proceso. Las reacciones de precipitación del hidróxido de níquel(II) y de zinc, son mucho más espontáneas con respecto al manganeso y el cobalto. Las reacciones del hidróxido de cobalto(II) y manganeso respectivamente tienen un comportamiento similar a ese intervalo de temperatura logrando una mayor espontaneidad la reacción de precipitación del hidróxido de manganeso(II) con respecto al hidróxido de cobalto(II)

3.1.5 Cálculo del logaritmo natural de la constante (Ln Ke) para las reacciones de precipitación

Para este cálculo se escoge la ecuación de cálculo 3.16 que se encuentra en el capítulo II, los resultados del cálculo de Ln Ke se encuentran en la tabla 3.7

En la tabla 3.7 se muestra los resultados del cálculo del Ln Ke para las reacciones de la precipitación del hidróxido de níquel (II), cobalto (II), cinc (II) y manganeso (II) para la que se utilizó la ecuación de Van't Hoff.

Tabla 3.7 Resultados del cálculo del Ln Ke para las reacciones de la precipitación del hidróxido de níquel (II), cobalto (II), cinc (II) y manganeso (II)

#	Temperatura (K)	Reacción (XIV)	Reacción (XV)	Reacción (XVI)	Reacción (XVII)
	1/T	Ln Ke	Ln Ke	Ln Ke	Ln Ke
1	0,0033	35990,3	7847,020	27076,9	8412,6
2	0,0032	86332,4	23450,514	83525,4	25203,2
3	0,0031	139849,0	40038,233	143533,6	43052,7
4	0,0029	256406,4	76166,341	274229,3	81928,2

En esta tabla 3.7 se observa que a medida que aumenta la temperatura el valor de 1/T va disminuyendo y el Ln Ke aumenta con la temperatura, lo que favorece la reacción de precipitación. A continuación, se observará el comportamiento del Ln Ke Vs 1/T.

Para el siguiente cálculo se aplica la ecuación 2.16 que se encuentra en el capítulo II, esta ecuación se aplica para las reacciones del proceso de precipitación del hidróxido de níquel(II), cobalto(II), cinc(II) y manganeso(II) que se está analizando para el que se necesita conocer la actividad de los productos y de los reactivos.

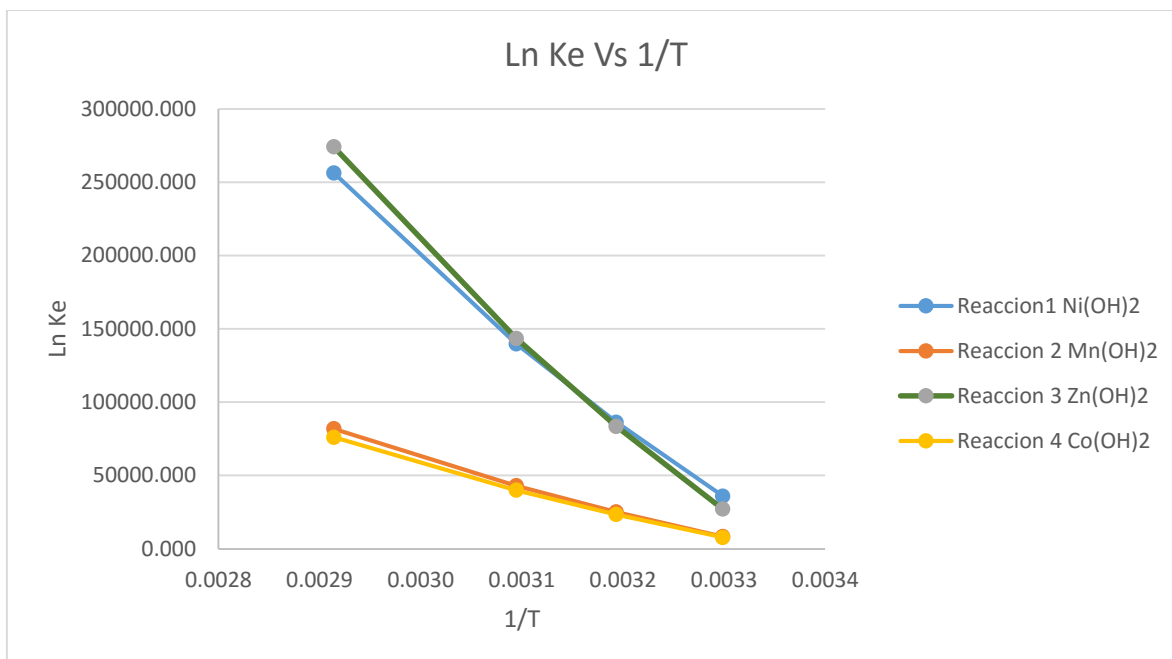


Figura 3.1.2 Dependencia del logaritmo natural con respecto a la inversa del tiempo (Ln Ke Vs $1/T$)

En la figura 3.1.2, se muestra la representación gráfica del Ln Ke Vs $1/T$ lo que permite analizar el avance de las reacciones, a medida que aumenta la temperatura va disminuyendo el valor de $1/T$ y el Ln Ke incrementándose, por lo que se puede afirmar que la reacción ocurre en una mayor extensión en el sentido directo o sea que se favorece el proceso de precipitación para las reacciones XV, XVI, XVII y XVIII.

3.2 Resultados del procedimiento experimental para la precipitación de hidróxido de níquel(II).

A partir del procedimiento experimental explicado en el epígrafe 2.4.2, se tomaron los datos que se muestran en las tablas 10, 11, 12, 13 y 14 en las mismas, se observa el comportamiento del pH en el transcurso del tiempo, así como también la densidad del licor y de la pulpa de las muestras, el volumen del agua de lavado para cada muestra y el valor de masa seca del sólido producto de la precipitación y secado y se enviaron al laboratorio las muestras y sus réplicas, estas tablas se pueden consultar en el anexo.

De acuerdo a los resultados experimentales alcanzados que se muestran en las siguientes tablas 3.11 y 3.12 se demuestra que el producto obtenido se corresponde con el hidróxido de níquel(II), cobalto, cinc y manganeso.

De acuerdo a los resultados obtenidos que muestran que para las concentraciones de níquel entre 50,32 y 56,24 con lo que se comprueba la existencia del hidróxido de níquel(II). (Archarya, 2003).

La tabla 3.11 muestra los resultados de las técnicas de análisis químico realizados en el laboratorio para las muestras sólidas.

Tabla 3.12 Resultados de las técnicas de análisis en el laboratorio para las muestras sólidas.

Código	Concentración de los elementos (%)				
	Ni	Co	Zn	Mn	Na
NiOH-2 ^a	53,28	2,56	0,023	0,110	0,005
NiOH-2B	51,8	2,68	0,022	0,119	0,005
NiOH-2C	53,08	2,68	0,023	0,111	0,007
NiOH-2D	51,8	2,78	0,021	0,124	0,004
NiOH-2F	51,06	2,92	0,022	0,121	0,010
NiOH-1.2-A	51,8	2,51	0,017	0,109	0,017
NiOH1.2-B	52,54	2,46	0,018	0,103	0,003
NiOH-1.2-C	50,32	2,66	0,019	0,116	0,006
NiOH-1.2-D	51,06	2,72	0,02	0,121	0,003
NiOH-1.2-F	53,28	2,88	0,019	0,125	0,003
NiOH-3.1 A	51,8	2,70	0,019	0,492	0,131
NiOH-3.1 B	53,28	2,72	0,025	0,503	0,056
NiOH-3.1 C	52,54	2,77	0,026	0,498	0,068
NiOH-3.1 D	48,10	2,84	0,025	0,502	0,039
NiOH-3.1 F	51,80	2,34	0,026	0,557	0,039
NiOH-4-A	51,06	2,84	0,021	0,127	0,059
NiOH-4-B	51,8	2,78	0,021	0,136	0,05
NiOH-4-C	49,58	2,73	0,019	0,13	0,039
NiOH-4-D	53,28	2,81	0,02	0,139	0,038
NiOH-4-F	56,24	2,94	0,02	0,143	0,042

Tabla 3.12 Resultados de los análisis realizados en el laboratorio para las concentraciones obtenidas en los licores productos

Contenidos de los elementos %					
Código	Ni	Co	Zn	Mn	Na
LF-2 ^a	0,102	0,005	0,001	0	-
LF-2B	0,032	0,004	0,001	0	-
LF-2C	0,01	0,003	0,001	0	-
LF-2D	0,035	0,004	0,001	0	-
LF-2E	0,009	0,004	0,001	0	-
LF-1.2-A	0,181	0,003	0	0	-
LF-1.2-B	0,056	0,002	0	0	-
LF-1.2-C	0,011	0,002	0	0	-
LF-1.2-D	0,014	0,002	0	0	-
LF-1.2-F	0,003	0,002	0	0	-
LF-3.1-A	0,108	0,003	0	0	-
LF-3.1-B	0,03	0,002	0	0	-
LF-3.1-C	0,012	0,001	0	0	-
LF-3.1-D	0,02	0,002	0	0	-
LF-3.1-F	0,021	0,003	0	0	-
LF-4 A	0,013	0,007	0,0003	0	-
LF-4 B	0,006	0,007	0,0004	0	-
LF-4 C	0,001	0,006	0,0002	0	-
LF-4 D	0,004	0,009	0,0004	0	-
LF-4 F	0,001	0,008	0,0003	0	0,177

Como se puede observar existen bajos contenidos de níquel, cobalto, cinc, manganeso, sodio en los licores con lo que se puede corroborar que el mayor contenido de estos se encuentra en el sólido.

En la tabla 3.13 se observa el pequeño contenido de sodio que queda en la última etapa de lavado la cual se determinó en cuatros etapas a la que es sometido el sólido producto. Esto se debe a debido a que al realizar los experimentos se calcula la masa de agua necesaria para realizar el lavado para lograr una alta pureza del hidróxido de níquel(II).

Tabla 3.13 contenidos de metal sodio en el agua de lavado

Código	Ni	Co	Zn	Mn	Na
AL-2A	-	-	-	-	0,015
AL-2B	-	-	-	-	0,009
AL-2C	-	-	-	-	0,02
AL-2D	-	-	-	-	0,019
AL-2E	-	-	-	-	0,036
AL-1.2-A	-	-	-	-	0,055
AL-1.2-B	-	-	-	-	0,043
AL-1.2-C	-	-	-	-	0,063
AL-1.2-C	-	-	-	-	0,026
AL-1.2-F	-	-	-	-	0,031
AL-3.1-A	-	-	-	-	0,042
AL-3.1-B	-	-	-	-	0,039
AL-3.1-C	-	-	-	-	0,014
AL-3.1-D	-	-	-	-	0,018
AL-3.1-F	-	-	-	-	0,014
AL- 4 A	-	-	-	-	0,131
AL- 4 B	-	-	-	-	0,034
AL- 4 C	-	-	-	-	0,05
AL- 4 D	-	-	-	-	0,033
AL- 4 F		-	-	-	0,066

Leyenda:

LF: Licor Final

AL: agua de lavado

En la figura 3.1.3 se muestra un difractograma típico del hidróxido de níquel(II) tomado del (Archarya, 2003) el cual comprueba que las concentraciones de hidróxido de níquel obtenidas en el análisis químico son similares a las concentraciones de hidróxido de níquel(II) expuesto en la bibliografía lo cual demuestra la obtención del hidróxido de níquel(II) a las condiciones estudiadas.

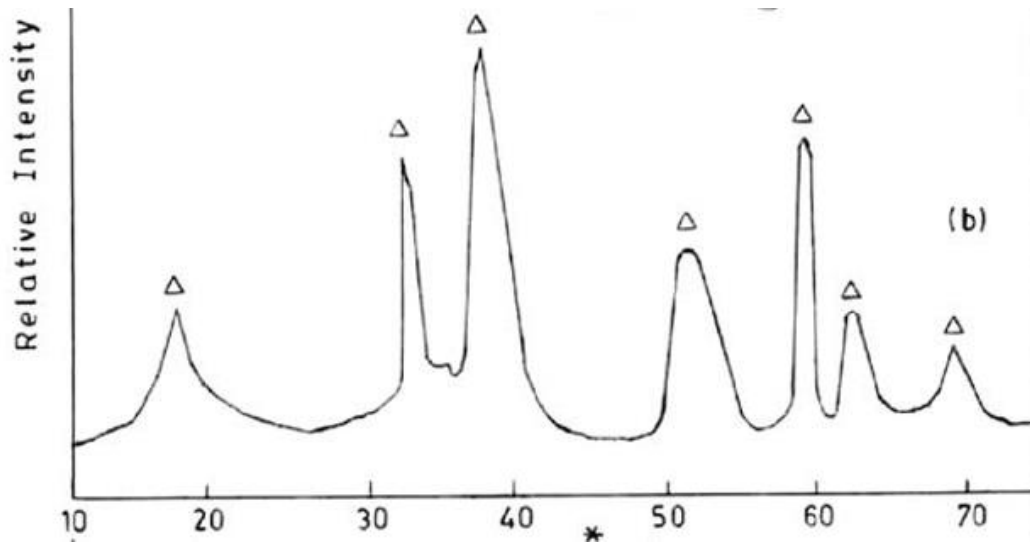


Figura 3.1.3 Difractograma típico del hidróxido de níquel(II) mostrado en la bibliografía (Archarya, 2003).

3.3 Influencia del pH en la precipitación de los hidróxidos de níquel(II), cobalto(II), cinc(II) y manganeso(II)

Para definir la influencia de precipitación de los hidróxidos de níquel(II), cobalto(II), cinc(II) y manganeso(II), se toma de la figura 1.1.1 los valores del rango de precipitación teórico del pH para hacerlo coincidir en la gráfica que se presentará a continuación con los rangos de pH tomados en los resultados experimentales, en el transcurso del tiempo.

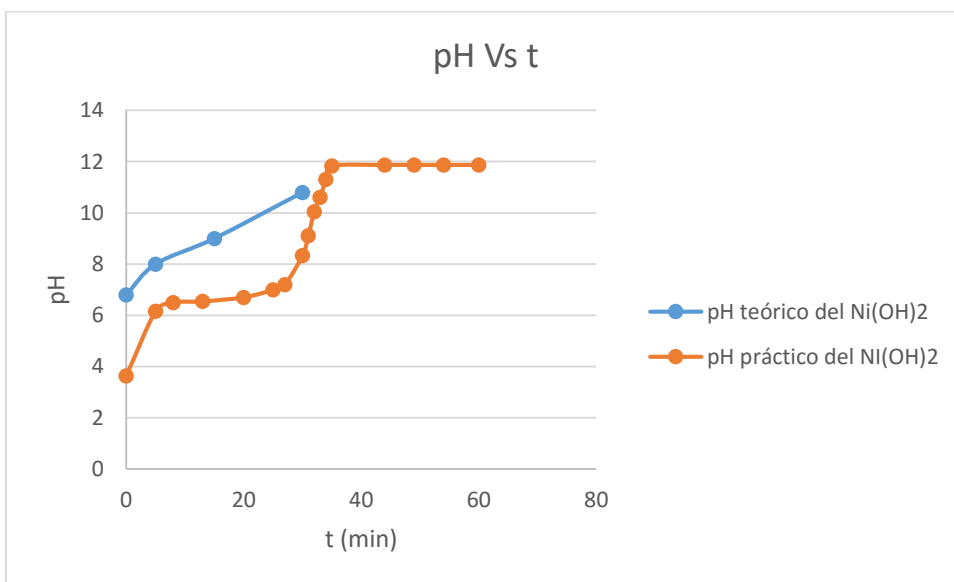


Figura 3.1.3 Representación gráfica del valor del pH de precipitación teórico y práctico en el tiempo.

En este gráfico se realiza con el objetivo de establecer una comparación entre los valores de pH experimentales con respecto al pH teórico donde no existe una diferencia significativa entre ellos como se puede observar, lo que me permite justificar que en los experimentos realizados se alcanza el pH deseado, que permite la precipitación del hidróxido de níquel(II), cobalto(II), cinc(II) y manganeso(II).

De la tabla 10 de valores de pH y tiempo de residencia, se obtiene la figura siguiente 3.1.4.

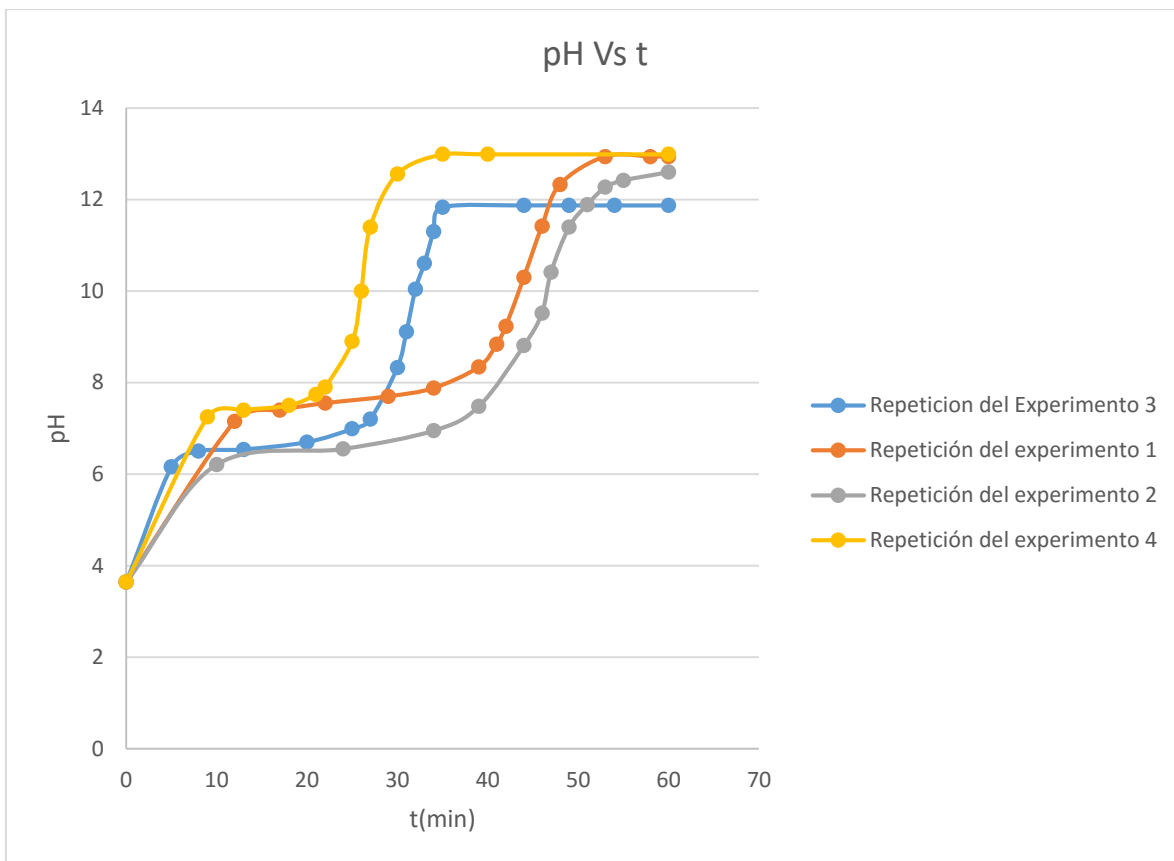


Figura 3.1.4 Dependencia del pH contra tiempo de residencia

La figura 3.1.4 se muestra el comportamiento del pH en el tiempo de residencia, se observa en la figura un incremento del pH en el tiempo, en los cuatro experimentos hay un comportamiento similar, lo que ayuda a corroborar que en las pruebas se debe obtener resultado similares o sea que el hidróxido de níquel(II) precipite

totalmente, esto también se debe al reactivo utilizado en la precipitación, el que es añadido con un flujo regulado, para que la reacción ocurra en el menor tiempo y así garantizar la precipitación hidróxido de níquel(II).

3.4 Conclusiones parciales

1. Se demostró mediante el análisis termodinámico el comportamiento de la espontaneidad del proceso.
2. Se determinaron los resultados mediante técnicas de análisis químico (absorción atómica) los elementos contenidos en el precipitado producto.

3.5 Análisis Estadístico de la precipitación del hidróxido de níquel (II)

El análisis estadístico se realiza utilizando el programa Statgraphics Centurion XV, se tuvieron diagramas y tabla que ayuda a comprender la influencia de cada parámetro a medir sobre una reacción y cada una de estas variables por separado.

Tabla 3.32 resultados de análisis estadísticos para el caso del hidróxido de níquel (II), efectos estimados para ENi (%)

<i>Efecto</i>	<i>Estimado</i>	<i>Error Estd.</i>	<i>V.I.F.</i>
promedio	99,9799	0,0022837	
A:Temp	0,00883333	0,0045674	1,0
B:NaOH	0,00816667	0,0045674	1,0
AB	-0,0268333	0,0045674	1,0
bloque	-0,00483333	0,00645927	1,33333
bloque	0,000166667	0,00645927	1,33333

Esta tabla muestra las estimaciones para cada uno de los efectos estimados y las interacciones. También se muestra el error estándar de cada uno de estos efectos, el cual mide su error de muestreo. Note también que el factor de inflación de varianza (V.I.F.) más grande, es igual a 1,33333. Para un diseño perfectamente ortogonal, todos los factores serían igual a 1. Factores de 10 o más normalmente se interpretan como indicativos de confusión seria entre los efectos.

Tabla 3.33 muestra análisis de varianza para la Eficiencia del hidróxido de níquel (II)

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A:Temp	0,000234083	1	0,000234083	3,74	0,1013
B:NaOH	0,000200083	1	0,000200083	3,20	0,1240
AB	0,00216008	1	0,00216008	34,52	0,0011
bloques	0,0000451667	2	0,0000225833	0,36	0,7112
Error total	0,0003755	6	0,0000625833		
Total (corr.)	0,00301492	11			

R-cuadrada = 87,5453 %

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 82,8747 %

Error estándar del est. = 0,00791096

Error absoluto medio = 0,00395833

Estadístico Durbin-Watson = 2,84682 (P=0,8223)

Autocorrelación residual de Lag 1 = -0,448495

La tabla ANOVA particiona la variabilidad de ENi en piezas separadas para cada uno de los efectos. entonces prueba la significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental.

El estadístico R-Cuadrada indica que el modelo, así ajustado, explica 87,5453 % de la variabilidad en ENi. El estadístico R-cuadrada ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 82,8747 %. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 0,00791096. El error medio absoluto (MAE) de 0,00395833 es el valor promedio de los residuos. El estadístico de Durbin-Watson (DW) prueba los residuos para determinar si haya alguna correlación significativa basada en el orden en que se presentan los datos en el archivo. Puesto que el valor-P es mayor que 5,0 %, no hay indicación de autocorrelación serial en los residuos con un nivel de significancia del 5,0 %.

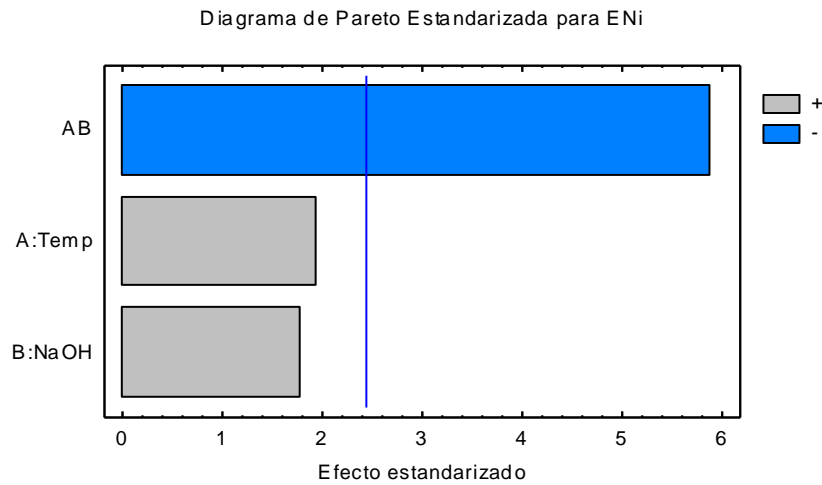


Figura 3.1.5 Diagrama de Pareto para la reacción del hidróxido de níquel (II)

En la figura se ve que las variables concentración y temperatura, no influyen sobre la reacción por separado, pero sin embargo ellas en conjunto pasan la línea azul, que es lo que me demuestra cómo actúan en conjunto, sobre la reacción.

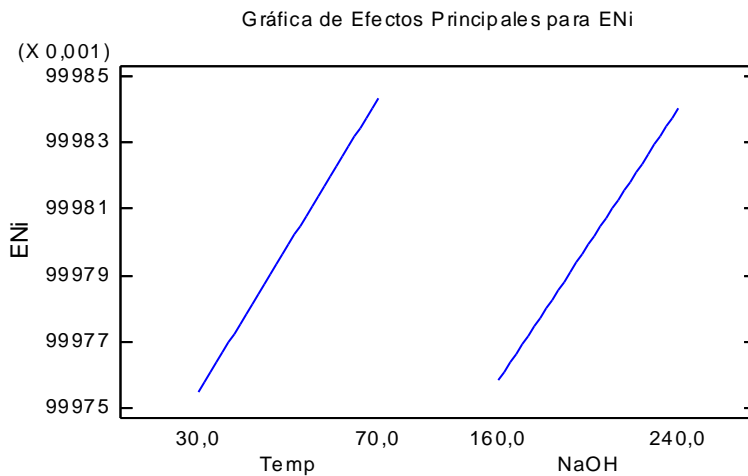


Figura 3.1.6 Efectos principales para la reacción con el níquel

En la figura se observa que ocurre el mismo comportamiento para ambos casos, lo que quiere decir que un aumento de temperatura con respecto a la concentración

favorece la eficiencia de precipitación, lo mismo pasa con las concentraciones del agente precipitante, al pasar del nivel de concentración del hidróxido de sodio a uno superior también aumenta la eficiencia de precipitación del hidróxido de níquel (II).

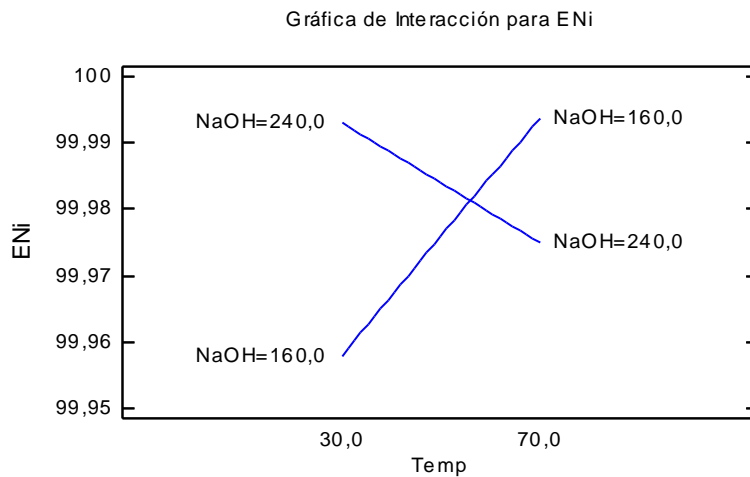


Figura 3.1.7 Interacciones de las variables concentración y temperatura

Este gráfico permite llegar a la conclusión que a niveles bajos de la concentración de hidróxido de sodio y temperatura alta se va a tener la misma eficiencia de precipitación que para niveles altos de concentración y bajos de temperatura, en el punto donde interaccionan las rectas tiene el mismo valor la eficiencia de precipitación. Esto se debe al pequeño rango de temperatura y concentración empleadas. Si se amplían estos valores se supone que la mayor eficiencia de precipitación sea para el mayor rango de temperatura y concentración.

Modelo estadístico matemático

$$ENi = 99,7807 - 0,003575 \cdot \text{Temp} - 0,000940625 \cdot \text{NaOH} + 0,0000167708 \cdot \text{Temp} \cdot \text{NaOH}$$

Las tablas 15, 16 y 17 del análisis estadístico para la eficiencia de precipitación del hidróxido de cobalto y cinc se encuentran en el anexo, tienen un comportamiento similar que para el caso anterior con el hidróxido de níquel(II).

Las figuras 3.1.8, 3.1.9, 3.1.10, 3.1.11 y 3.1.12 correspondientes al análisis estadístico para el hidróxido de cobalto y cinc, se encuentran en el anexo.

3.6 Estudio económico.

El sulfuro de níquel(II), es uno de los productos de la Fábrica Productora y Comercializadora de Níquel Ernesto Che Guevara de Moa. El mismo, actualmente posee las siguientes limitaciones:

Presenta dificultades para su venta, ya que, por lo general, los posibles compradores exigen precios cada vez más bajos, con respecto al precio del níquel metálico, clase I, que en los últimos dos años ha oscilado entre 8 000 y 10 000 USD por tonelada. Esto significa que anualmente el país pierde la posibilidad de ingresar entre 2 400 y 4 000 USD por cada tonelada de níquel producida en forma de sulfuro, que representa entre 1,7 y 2,8 millones de USD/año, tomando como referencia una producción de 700 toneladas anuales. (Cisneros, 2015)

La siguiente valoración económica se realizará teniendo en cuenta, los precios del reactivo y del producto final. En la siguiente tabla 3.33 se muestran los precios del hidróxido de níquel (II) y el hidróxido de sodio.

Tabla 3.33 Precios del reactivo y el producto.

Compuestos	Precio CUC/t
NaOH	300
Ni(OH) ₂	21 000,88

(Cisnero Sánchez, Leyva Navarro, & Montoya Silva, 2014)

Tabla 3.34 Datos de concentración y volumen del agente precipitante utilizado.

Parámetros	NaOH	
Concentración(g/L)	160	240
Volumen(L)	0,530	0,350

Masa consumida de NaOH

La masa que se utilizó para preparar 160 g/L hidróxido de sodio fue 1038,37 g y en toneladas es $1,03837 \cdot 10^{-3}t$.

La masa que se utilizó para preparar 240 g/L de hidróxido de sodio fue 1028, 57 g y en toneladas es $1,02857 \cdot 10^{-3}t$.

Cálculo para determinar el costo del hidróxido de sodio.

Para el siguiente cálculo se va a tomar 1 t y no el consumo real del reactivo y de producto obtenido, debido a que fue un estudio realizado a nivel de laboratorio y da como resultado la masa de hidróxido de sodio consumida un número pequeño, que a nivel industrial no representa ningún significado.

Datos

En el mercado mundial, el hidróxido de sodio está 300 CUC/t

Para 1t de hidróxido de sodio

costo de NaOH = $m(\text{NaOH}) \cdot \text{precio}$

costo de NaOH = $1 \cdot 300 = 300 \text{ CUC}$

Cálculo para determinar el precio del hidróxido de níquel (II)

De las tablas 3.25, 3.26, 3.27 y 3.28 se toma el total de masa seca de hidróxido de níquel (II), que contiene manganeso, cinc y cobalto, se obtiene como producto, para el que se tiene 342,1 g

Para 1t de hidróxido de níquel(II)

costo de $\text{Ni}(\text{OH})_2 = m \text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{precio}$

costo de $\text{Ni}(\text{OH})_2 = 1 \cdot 21\,000,88 = 21\,000,88 \text{ CUC}$

Para comprar 1t de hidróxido de sodio se necesita 300 CUC y la producción de 1t de hidróxido de níquel(II) genera un ingreso de 21 000,88 CUC, lo que sería muy económico debido al bajo costo que tiene el agente precipitante.

3.7 Valoración ecológica

En la empresa Ernesto Che Guevara se generan desechos los cuales son transportados a la presa de colas los cuales tienen alto contenido de especies metálicas, que son muy perjudiciales para la salud y el medio ambiente. Con la obtención del hidróxido de níquel(II) se disminuye la contaminación ambiental ya

que las aguas de lavado tienen bajo contenido de estas especies metálicas por tanto se lograría una menor contaminación para el medio ambiente.

3.7.1 Impacto del hidróxido de sodio sobre el hombre y el medio ambiente

Ingestión: Puede causar daños graves, permanentes al sistema gastrointestinal o fatales para la persona (intoxicación y/o daños o quemaduras internas)

Inhalación: Irritación con pequeñas exposiciones, puede ser dañino o mortal en altas dosis.

Piel Peligroso. Los síntomas van desde irritaciones leves, corrosión a nivel cutáneo hasta úlceras graves.

Ojos Peligroso. Puede causar quemaduras, daños a la córnea o conjuntiva e incluso ceguera.

3.7.2 Impacto del sulfato de cobalto sobre el hombre y el medio ambiente

El sulfato de cobalto(II) ha demostrado ser tóxico y ligeramente cancerígeno para la inhalación en ratones. También se ha demostrado que es un mutágeno en la salmonela. Una vez se añadió a una cerveza por la empresa cervecera Quebec Dow con el fin de mejorar la espuma, el resultando fue de 16 muertes y numerosos casos de intoxicación por sulfato de cobalto.

3.7.3 Impacto del sulfato de cinc sobre el hombre y el medio ambiente

Ingestión Nocivo leve, ocasiona dolor abdominal, náuseas, vómitos y diarrea. Irritaciones en la boca y tracto digestivo. Daño a los riñones. Pancreatitis. En casos extremos, convulsiones, variaciones de presión y coma.

Dosis letal humano: 180 mg/kg (cinc Sulfato Anhidro).

Inhalación Irritaciones en el tracto respiratorio. Tos y dificultad respiratoria.

Piel Irritaciones. Enrojecimiento, picazón y dolor.

Ojos Irritaciones. Enrojecimiento y dolor.

De acuerdo a los gases que se desprenden en la reacción de precipitación se utiliza un extractor de gases para que el área de trabajo no este contaminado, para realizar

las tomas de muestras y pasar a la preparación de la muestra se debe de tomar las medidas pertinentes para su manipulación por lo agresivo que es este agente precipitante capaz de provocar úlcera en la piel. Se tiene que utilizar bata para protegernos de un derrame de un reactivo.

CONCLUSIONES

1. Se analizó la influencia de los factores: temperatura, concentración del reactivo precipitante y tiempo de residencia, en la determinación de los parámetros termodinámicos donde se demostró la espontaneidad y se permite elaborar un diseño experimental multinivel 2^2 que asegura la determinación de los parámetros termodinámicos para la precipitación del hidróxido de níquel(II) de la Empresa Ernesto Che Guevara con vistas a su posible utilización industrial.
2. Se estableció el procedimiento experimental, donde se obtiene una etapa de tratamiento del proceso de precipitación del hidróxido de níquel(II) y cuatro etapas de lavado del mismo.
3. Se obtuvo el modelo estadístico que caracteriza el proceso de precipitación del hidróxido de níquel(II), donde demostrando que a esas condiciones de temperatura y concentración de agente precipitante se alcanza la precipitación eficiente del hidróxido de níquel(II).
4. Se realizó de forma preliminar una valoración económica y ambiental para el proceso de precipitación del hidróxido de níquel(II) demostrando que para cada tonelada de hidróxido de sodio que se consume se necesita invertir 300 CUC y para el hidróxido de níquel(II) por cada 1t que se vende ingresa 21 000,88 CUC, por lo que se supone que el proceso sea rentable.

RECOMENDACIONES

- Investigar sobre la posible sustitución del reactivo precipitante por otro que sea más barato.
- Realizar estudios cinéticos del proceso de precipitación del hidróxido de níquel(II).
- Estudiar el proceso de precipitación de hidróxido de níquel(II) en otros rangos de temperatura y concentración del reactivo precipitante.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Degrémont. (2017). INFORME DE PRECIPITACIÓN QUÍMICA. Alemania.
- Felipe IV;. (14 de agosto de 2014). Termodinámica. Obtenido de Diccionario de la lengua española (23.^a edición).
- Labori Leyva, N. (2016). REGIMEN ÓPTIMO DE OPERACIÓN DE LOS ALAMBIQUES DE LICOR PRODUCTO PARA LA CRISTALIZACIÓN DEL CARBONATO BÁSICO DE NIQUEL. Moa,Holguín,Cuba: La Habana,Cuba.
- Reif, F. (1985). Termodinámica.
- Archarya, R. (2003). Effect of precipitating agents on the physicochemical and electrolytic characteristic and nickel hydroxide. Materials Letter, 7.
- Brown. (1998). Precipitacion de hidróxidos metalicos. New York.
- Cabo de Villa Figueiral, S. R. (2017). LIXIVIACIÓN DEL HIERRO DE LA ARCILLA DEL YACIMIENTO CAYO GUAM. Moa,Holguín,Cuba: La Habana,Cuba.
- Cisnero Sánchez, D., Leyva Navarro, E., & Montoya Silva, D. (2014). Obtención de hidróxidos de níquel y cobalto de características especiales. Etapa 03-02 Estudios. Moa,Holguín,Cuba: La Habana,Cuba.
- Cisneros, D. (2015). Informe etapa 01 versión 03 Proyecto- 600302 OBTENCIÓN DE HIDRÓXIDO DE NÍQUEL PARA LA DIVERSIFICACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE NÍQUEL EN CUBA. Moa,Holguín,Cuba: La Habana, Cuba.
- Cisneros, D. (2017). Obtención de hidróxidos de níquel y cobalto de características especiales. Etapa 03 Estudios. Moa,Holguín,Cuba: La Habana,Cuba.
- Cisneros, D. (2018). etapa del 02-01 Proyecto- 600302 OBTENCIÓN DE HIDRÓXIDO DE NÍQUEL PARA LA DIVERSIFICACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE NÍQUEL EN CUBA. Moa,Holguín, Cuba.
- Collado Rivas, R. (1986). Termodinámica.

- de Lara Piñeiro, A. R., Calero Martín, E., & Labadié Suárez, J. (2004). Química General. La Habana: Félix Varela.
- Guerra Fernandez, R. (2015). NEUTRALIZACIÓN DE LICOR ÁCIDO CON RESIDUOS SÓLIDOS DE LA INDUSTRIA DEL MÁRMOL. Moa, Holguín, Cuba: La Habana, Cuba.
- H, C. (1986). Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics, 2nd Ed. Obtenido de Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics, 2nd Ed.
- Leyva Navarro, E., Catañeda Trobajo, D., & Cisneros Sánchez, D. (2002). Informe Etapa 05 Proyecto 1207: "Obtención de carbonatos e hidróxidos de níquel y cobalto de alta pureza". Moa, Holguín, Cuba: La Habana, Cuba.
- Leyva Navarro, E., Cisneros Sánchez, D., & Capote Flores, N. (2002). Proyecto 1207: "Obtención de carbonatos e hidróxidos de níquel INFORME FINAL DE ETAPA Etapa 04. Evaluación de la obtención de hidróxidos de níquel y cobalto. Moa, Holguín, Cuba: La Habana, Cuba.
- Luis .J Curtman. (1959). Análisis químico cualitativo. La Habana: La Habana, Cuba.
- Maloney, J., Green, D., & Robert H, P. (1997). Perry's Chemical Engineers' Handbook (seventh Edition). Kansas.
- Matos Tamayo, R., & Hing Cortón, R. (2009). Aspectos Fundamentales de la Química Física. La Habana: FÉLIX VARELA.
- Naumov, G. B., Ryzhenko, B. N., & Khodakorsky, I. L. (1971). Handbook of thermodynamic. Moscú: Moscú Atómica .
- Olaf A. Hougen, Kenneth M. Watson, Roland A. Ragatz. (1959). Principios de los procesos químicos parte II Termodinámica. En Termodinámica. Wisconsin: Pueblo y Educación.

Rodríguez Garrido, M. (2003). PRECIPITACION DE SULFUROS DE COBALTO Y A PARTIR DE SOLUCIONES CARBONATOS AMONIACALES. Moa, Holguín, Cuba: La Habana, Cuba.

Sosa Martínez, Mercedes; Garrido Rodríguez, Miguel;. (2009). Modelos termodinámicos de la precipitación de sulfuros metálicos en licor residual ácido. 60.

THEODORE L, B. (2004). Química: La ciencia central. (Novena Edición). México: Pearson Educación.

ANEXOS

Tabla 1 Resultados de la entalpía para la reacción del hidróxido de níquel(II) evaluados a diferentes temperaturas

#	T(°C)	T(K)	$\Delta H_o(J)$	$\Delta H(J)$
1	30	303,15	-447900,000	-61059302,121
2	40	313,15	-447900,000	-194476230,489
3	50	323,15	-447900,000	-344811525,03
4	70	343,15	-447900,000	-699402975,80

Tabla 2 Resultados de la entalpía para la reacción del hidróxido de cobalto(II) evaluados a diferentes temperaturas

#	T(°C)	T(K)	$\Delta H_o(J)$	$\Delta H(J)$
1	30,000	303,15	-91331,000	-18882265
2	40,000	313,15	-91331,000	-60244615,7
3	50,000	323,15	-91331,000	-106852082
4	70,000	343,15	-91331,000	-216783828

Tabla 3 Resultados de la entalpía para la reacción del hidróxido de cinc(II) evaluados a diferentes temperaturas

#	T(°C)	T(K)	$\Delta H_o(J)$	$\Delta H(J)$
1	30	303,15	-113135,400	-68076245,49
2	40	313,15	-113135,400	-217675728,3
3	50	323,15	-113135,400	-386245762,9
4	70	343,15	-113135,400	-783847255,6

Tabla 4 Resultados de la entalpía para la reacción del hidróxido de manganeso(II) evaluados a diferentes temperaturas

#	T(°C)	T(K)	$\Delta H_o(J)$	$\Delta H(J)$
1	30	303.15	-67531.8	-20283273.8
2	40	313.15	-67531.8	-64781875.6
3	50	323.15	-67531.8	-114923276
4	70	343.15	-67531.8	-233190353

Tabla 5 Resultados de la entropía de la precipitación del hidróxido de níquel(II) evaluados a diferentes temperaturas

#	T(°C)	T(K)	$\Delta S_o(J/K)$	$\Delta S(J)$
1	30	303,15	99,800	-560,661
2	40	313,15	99,800	-1881,537
3	50	323,15	99,800	-3202,357
4	70	343,15	99,800	-5843,840

Tabla 6 Resultados de la entropía de la precipitación del hidróxido de cobalto(II) evaluados a diferentes temperaturas

#	T(°C)	T(K)	$\Delta S_o(J/K)$	$\Delta S(J)$
1	30	303.15	9.881	-194.501
2	40	313.15	9.881	-603.270
3	50	323.15	9.881	-1012.044
4	70	343.15	9.881	-1829.608

Tabla 7 Resultados de la entropía de la precipitación del hidróxido de cinc(II) evaluados a diferentes temperaturas

#	T(°C)	T(K)	$\Delta S_o(J/K)$	$\Delta S(J)$
1	30	303,15	1,558	-737,647
2	40	313,15	1,558	-2216,074
3	50	323,15	1,558	-3694,521
4	70	343,15	1,558	-6651,471

Tabla 8 Resultados de la entropía de la precipitación del hidróxido de manganeso(II) evaluados a diferentes temperaturas

#	T(°C)	T(K)	$\Delta S_o(J/K)$	$\Delta S(J)$
1	30	303.15	3.443	-216.720
2	40	313.15	3.443	-657.037
3	50	323.15	3.443	-1097.343
4	70	343.15	3.443	-1977.922

Tabla 9 Resultados de la energía libre de la precipitación del hidróxido níquel(II) evaluados a diferentes temperaturas

#	T(°C)	T(K)	$\Delta G_o(J)$	$\Delta G(J)$
1	30	303,15	-431800,000	-60889337,8
2	40	313,15	-431800,000	-193887027,1
3	50	323,15	-431800,000	-343776683,3
4	70	343,15	-431800,000	-697397662,2

Tabla 10 Resultados de la energía libre de la precipitación del hidróxido de cobalto(II) evaluados a diferentes temperaturas

#	T(°C)	T(K)	$\Delta G_o(J)$	$\Delta G(J)$
1	30	303,15	-103262,1	-18816566,3
2	40	313,15	-103262,1	-60038864,5
3	50	323,15	-103262,1	-106497476
4	70	343,15	-103262,1	-216105104

Tabla 11 Resultados de la energía libre de la precipitación del hidróxido cinc(II) de evaluados a diferentes temperaturas

#	T(°C)	T(K)	$\Delta G_o(J)$	$\Delta G(J)$
1	30	303,15	-111352,6	-67852627,68
2	40	313,15	-111352,6	-216981764,7
3	50	323,15	-111352,6	-385051878,4
4	70	343,15	-111352,6	-781564803,3

Tabla 12 Resultados de la energía libre de la precipitación del hidróxido manganeso(II) evaluados a diferentes temperaturas

#	T(°C)	T(K)	$\Delta G_o(J)$	$\Delta G(J)$
1	30	303,15	-74351,100	-20217575,1
2	40	313,15	-74351,100	-64576124,4
3	50	323,15	-74351,100	-114568670
4	70	343,15	-74351,100	-232511629

Tabla 13 Resultados del cálculo de Ln Ke para la reacción de precipitación del hidróxido de níquel(II)

#	T(°C)	T(K)	$\Delta G(J)$	R(J/mol•K)	Ln Ke
1	30	303,15	-60889337,8	8,310	24170,3
2	40	313,15	-193887027	8,310	74506,7
3	50	323,15	-343776683	8,310	128018,1
4	70	343,15	-697397662	8,310	244565,7

Tabla 14 Resultados del cálculo de Ln Ke para la reacción de precipitación del hidróxido de manganeso(II)

#	T(°C)	T(K)	$\Delta G(J)$	R(J/mol•K)	Ln Ke
1	30	303,15	-20217575,1	8,310	8025,5
2	40	313,15	-64576124,4	8,310	24815,2
3	50	323,15	-114568670	8,310	42663,9
4	70	343,15	-232511629	8,310	81537,9

Tabla 15 Resultados del cálculo de Ln Ke para la reacción de precipitación del hidróxido de cinc(II)

#	T(°C)	T(K)	$\Delta G(J)$	R(J/mol•K)	Ln Ke
1	30	303,15	-67852627,7	8,310	26934,4
2	40	313,15	-216981765	8,310	83381,5
3	50	323,15	-385051878	8,310	143388,4
4	70	343,15	-781564803	8,310	274081,7

Tabla 16 Resultados del cálculo de Ln Ke para la reacción de precipitación del hidróxido de cobalto(II).

#	T(°C)	T(K)	$\Delta G(J)$	R(J/mol•K)	Ln Ke
1	25	298,15	-92357,5304	8,310	37,277
2	30	303,15	-18816566,3	8,310	7469,332
3	40	313,15	-60038864,5	8,310	23071,670
4	50	323,15	-106497476	8,310	39658,303
5	70	343,15	-216105104	8,310	75784,432

Tabla 17 Resultados de los experimentos del pH en el tiempo

Experimento1		Experimento2		Experimento3		Experimento4	
pH	T(min)	pH	T(min)	pH	T(min)	pH	T(min)
3,64	0	3,64	0	3,64	0	3,64	0
7,15	12	6,21	10	6,16	5	7,25	9
7,40	17	6,55	24	6,50	8	7,40	13
7,55	22	6,95	34	6,54	13	7,50	18
7,70	29	7,48	39	6,70	20	7,74	21
7,88	34	8,81	44	6,99	25	7,90	22
8,34	39	9,52	46	7,20	27	8,90	25
8,84	41	10,41	47	8,33	30	10	26
9,23	42	11,40	49	9,11	31	11,40	27
10,30	44	11,89	51	10,04	32	12,56	30
11,42	46	12,27	53	10,61	33	12,99	35
12,33	48	12,42	55	11,30	34	12,99	40
12,94	53	12,60	60	11,83	35	12,99	60
12,94	58			11,87	44		
12,94	60			11,87	49		
				11,87	54		
				11,87	60		

Tabla 18 Resultados del experimento1 para la precipitación de los hidróxidos de níquel(II), cinc(II), cobalto(II) y manganeso(II).

#	Muestra código	pH	t(min)	$\int_{licor}(g/L)$	$\int_{pulpa}(g/L)$	pH _{licor}	V(H ₂ O) Lavado (mL)	Masa sólido seco (g)
1	LF-3.1A	9,23	42	1,061	1,104	9,06	146	5,4
2	LF-3.1B	10,30	44	1,071	1,100	9,63	167,5	6,1
3	LF-3.1C	11,42	46	1,055	1,089	10,85	177	6,4
4	LF-3.1D	12,33	48	1,058	1,099	12,05	146	6,3
5	LF-3.1F	12,94	60	1,058	1,102	12,92	2018,5	65

Tabla 19 Resultados experimentales para la precipitación de los hidróxidos de níquel(II), cinc(II), cobalto(II) y manganeso(II).

#	Muestra código	pH	t(min)	$\int_{licor}(g/L)$	$\int_{pulpa}(g/L)$	Ph_{licor}	V(H ₂ O) Lavado (mL)	Masa sólido seco (g)
1	LF-4.1A	9,52	46	1,043	1,130	9,25	192,5	8,5
2	LF-4.1B	10,41	47	1,056	1,122	10,02	191,5	8,2
3	LF-4.1C	11,40	49	1,062	1,087	11,42	187,5	8
4	LF-4.1D	11,89	51	1,050	1,104	12,20	174,5	7,7
5	LF-4.1F	12,60	60	1,087	1,108	12,85	1752	63

Tabla 20 Resultados del experimento3 para la precipitación de los hidróxidos de níquel(II), cinc(II), cobalto(II) y manganeso(II).

#	Muestra código	pH	t(min)	$\int_{licor}(g/L)$	$\int_{pulpa}(g/L)$	Ph_{licor}	V(H ₂ O) Lavado (mL)	Masa sólido seco (g)
1	LF-2A	8,33	30	1,076	1,138	8.98	182,9	7,2
2	LF-2B	9,11	31	1,074	1,132	9,39	192,5	8,2
3	LF-2C	10,04	32	1,094	1,133	10,25	198,5	8,1
4	LF-2D	11,30	34	1,082	1,136	12,30	178,5	7,8
5	LF-2F	11,87	60	1,105	1,132	12,87	1177	48,6

Tabla 21 Resultados del experimento 3 para la precipitación de los hidróxidos de níquel(II), cinc(II), cobalto(II) y manganeso(II).

#	Muestra código	pH	t(min)	$\int_{\text{licor}}(\text{g/L})$	$\int_{\text{pulpa}}(\text{g/L})$	Ph_{licor}	V(H ₂ O) Lavado (mL)	Masa sólido seco (g)
1	LF-1.2A	8,90	25	1,073	1,544	8,74	150,5	6
2	LF-1.2B	10	26	1,070	1,527	9,44	157	6,5
3	LF-1.2C	11,40	27	2,442	1,534	10,81	184,9	7,2
4	LF-1.2D	12,56	30	1,070	1,117	12,46	148	5,9
5	LF-1.2F	12,99	60	1,503	1,103	13,10	1498,5	52

Tabla 22 Efectos estimados para la eficiencia de precipitación del hidróxido de cobalto.

Efecto	Estimado	Error Estd.	V.I.F.
promedio	99,708	0,0576865	
A:Temp	-0,1885	0,115373	1,0
B:NaOH	0,061	0,115373	1,0
AB	-0,0425	0,115373	1,0
bloque	0,202	0,163162	1,33333
bloque	0,0	0,163162	1,33333

Tabla 23 Análisis de Varianza para la eficiencia de precipitación del cobalto.

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Temp	0,106597	1	0,106597	2,67	0,1534
B:NaOH	0,011163	1	0,011163	0,28	0,6160
AB	0,00541875	1	0,00541875	0,14	0,7252
bloques	0,081608	2	0,040804	1,02	0,4150
Error total	0,239597	6	0,0399328		
Total (corr.)	0,444383	11			

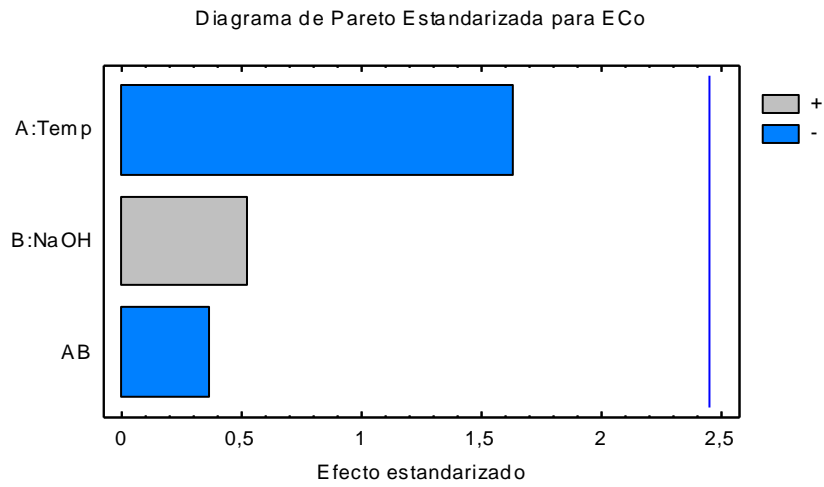


Figura 3.1.8 Diagrama de Pareto Estandarizada para la eficiencia de precipitación del Cobalto.

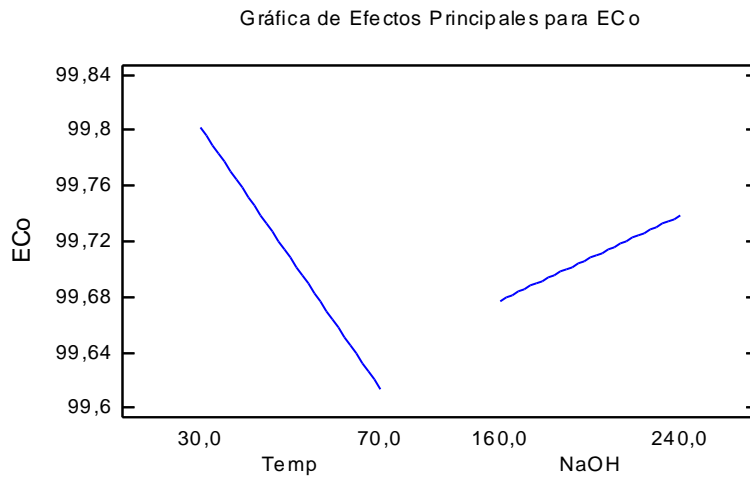


Figura 3.1.9 Efectos principales de temperatura y concentración de reactivo para la eficiencia de precipitación del cobalto.

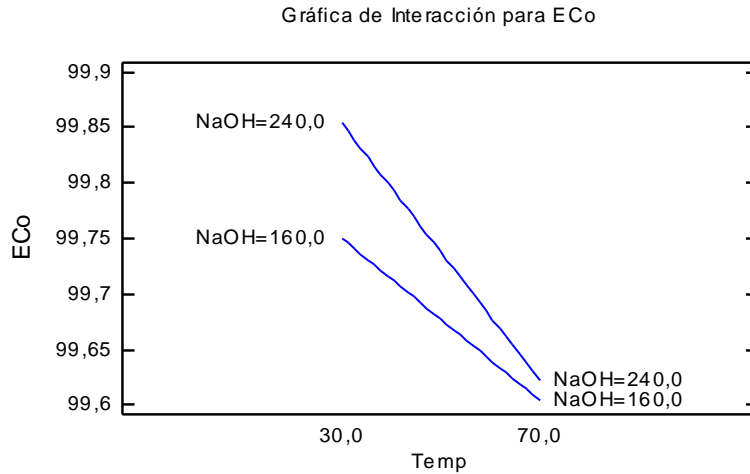


Figura 3.1.10 Interacción entre los factores temperatura y concentración del reactivo para la eficiencia de precipitación del cobalto.

Tabla 24 Análisis de la Varianza para la eficiencia de precipitación del zinc

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Temp	23,8657	1	23,8657	27,79	0,0019
B:NaOH	9,78491	1	9,78491	11,39	0,0149
AB	9,78491	1	9,78491	11,39	0,0149
bloques	0,0276125	2	0,0138063	0,02	0,9841
Error total	5,15331	6	0,858885		
Total (corr.)	48,6164	11			

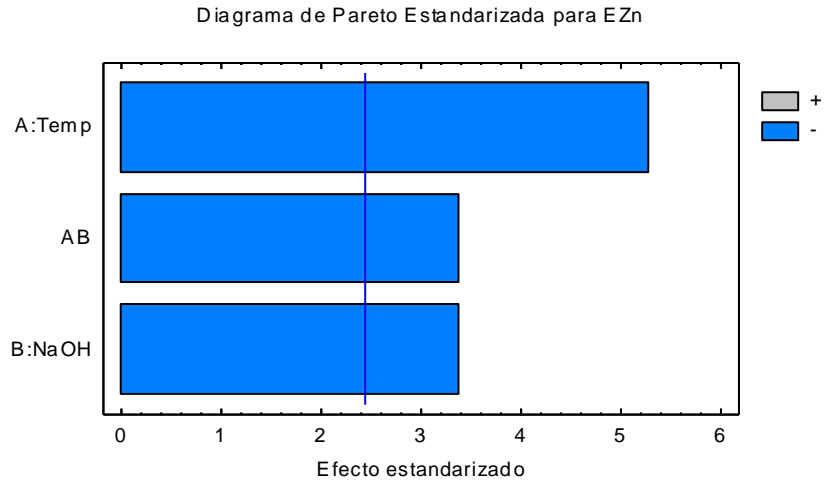


Figura 3.1.11 Diagrama de Pareto Estandarizada para la eficiencia de precipitación del Cinc.

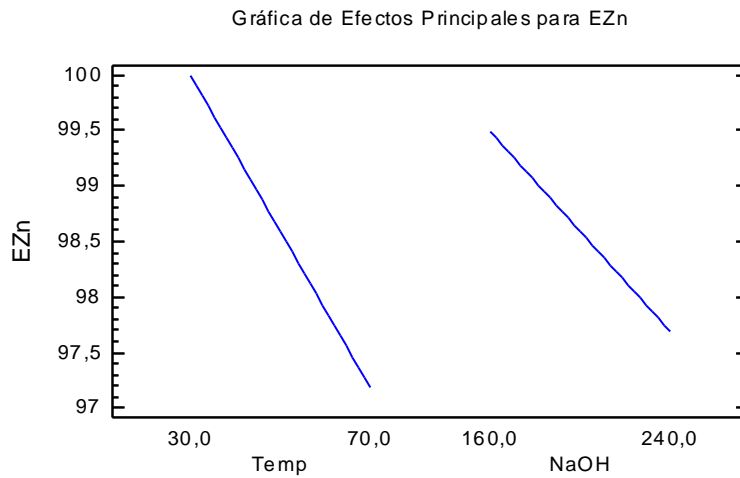


Figura 3.1.12 Interacción entre los factores temperatura y concentración del reactivo para la eficiencia de precipitación del Cinc.

Tabla 25 Valores de la Constante del producto de solubilidad para los hidróxidos de Níquel(II), Cobalto(II), Manganeso, Cinc. (de Lara Piñeiro, Calero Martín, & Labadié Suárez, 2004)

Elementos	Kps
Ni(OH) ₂	$5,48 \cdot 10^{-16}$
Co(OH) ₂	$5,92 \cdot 10^{-15}$
Mn(OH) ₂	$2 \cdot 10^{-13}$
Zn(OH) ₂	$3 \cdot 10^{-17}$