

Modelos termodinámicos de la precipitación de sulfuros metálicos en licor residual ácido

Mercedes Sosa Martínez¹ msosa@ismm.edu.cu
Miguel Garrido Rodríguez¹ mgarrido@ismm.edu.cu

Resumen

La existencia de concentraciones iónicas considerables de cobre, zinc, cobalto y níquel en el licor residual de la lixiviación ácida de minerales lateríticos hacen factible la recuperación, por vía química, de estas especies metálicas. Se llevó a cabo la precipitación selectiva de los sulfuros que las contienen; para ello se verificó la ocurrencia de las reacciones entre el licor residual y el agente precipitante, hidrogenosulfuro de sodio, mediante un análisis termodinámico a dos valores de temperatura (70 y 90 °C). La precipitación de los sulfuros se desarrolló en dos etapas, primero para recuperar cobre y zinc, empleando un rango de pH entre 1,2 y 1,8 y posteriormente, níquel y cobalto, en un rango entre 2,2 y 2,8 unidades de pH. Las regularidades en el comportamiento termodinámico de las especies metálicas precipitadas fueron reveladas por la familia de curvas experimentales y teóricas resultante del estudio, encontrándose los modelos matemáticos correspondientes a cada una de ellas. Los modelos estadísticos evidenciaron una relación directa entre la extensión de las reacciones químicas y la temperatura. Las mayores extracciones se obtuvieron, en ambas etapas, para los máximos valores de las variables (353 K, 145 rpm y 70 g/L), lográndose el 81, 2% de recuperación para el cobre; 75% para el zinc; 82,34% para el níquel y 79% para el cobalto, siendo las más altas obtenidas hasta el presente.

Palabras clave:

Cobalto, cobre, licor residual, lixiviación ácida, modelos termodinámicos, níquel, precipitación selectiva, sulfuros metálicos, zinc.

Thermodynamic models of the precipitation of sulphides in the waste liquor

Abstract

The waste liquor resulting from acid leaching contains lateritic ores with substantial ionic concentrations of copper, zinc, cobalt and nickel, which allows successful recoveries of these metals by means of chemical reaction. A selective precipitation of the sulphides containing these metal concentrations was completed; for which the occurrence of reactions between waste liquor and a precipitating agent, sodium hydrogen-sulphide, was verified through a thermodynamic analysis at temperature values of 70 and 90 °C. A sulphides precipitation was developed in two phases in order to first recover zinc and cobalt at pH values from 1.2 to 1.8 and subsequently, nickel and cobalt at pH values from 2.2 to 2.8. The regularities in the thermodynamic pattern of the precipitated metals were revealed by obtaining a correlation of similar theoretical and experimental curves in addition to mathematical models corresponding to each curve. A direct relation was established between the magnitude of the chemical reactions and the temperature based on statistical models. In both phases, maximum extraction values were obtained from maximum values of variables (353 K, 145 rpm y 70 g/L); achieving 81.2%, 75%, 82.34 % and 79% recoveries for copper, zinc, nickel and cobalt, respectively, being the higher ones reached until today.

Key words

Cobalt, copper, waste liquor, acid leach, thermodynamic models, nickel, selective precipitation, metallic sulphides, zinc.

INTRODUCCIÓN

La tecnología de lixiviación ácida a presión permite extraer, con alta eficiencia, sulfuros de níquel y cobalto de menas lateríticas, sin embargo, el licor residual ácido que genera como desecho, contiene concentraciones apreciables de especies metálicas, siendo considerado uno de los efluentes líquidos de mayor impacto negativo al ambiente (Piñeira y Blanco, 1992; Piña, 1997; Blanco & otros, 2002). Gran número de investigaciones (Sifontes y Chaviano 1975; García y Labadie 1985, 1989, Cueto, 2005; Barrabeitg y Gutierrez, 1991; Fonseca, 1988) han estado dirigidas a la recuperación de esos valores metálicos mediante métodos químicos, usando diversos agentes precipitantes como carbonato de calcio, sulfuro de hidrógeno, coral, óxido de calcio, cal, sulfato de níquel(II), pulpa de desecho de la Empresa Comandante Ernesto Che Guevara, amoníaco y caliza; en todos los casos el pH del licor se ha mantenido en la zona ácida, con un valor entre 3,5 y 4,5 unidades y las recuperaciones de níquel y cobalto han alcanzado entre el 60 - 65%.

Sosa et al. (1996, 1997, 1999, 2003a, 2003b) tratan el licor residual con métodos químicos de precipitación selectiva, sentando las bases para la presente investigación. En esos estudios se utiliza el sulfuro de sodio como agente precipitante, en concentraciones desde 0,1 hasta 1 mol/L y temperatura ambiente (273 K), obteniendo recuperaciones cercanas a 45% de zinc, 50% de cobre, 67% de níquel y 65% de cobalto. Al agregar, en estas mismas condiciones, otros agentes precipitantes como el hidróxido de amonio y el hidrogenosulfuro de amonio se alcanzan recuperaciones de 65% de zinc, 60% de cobre, 69% de níquel y 70% de cobalto.

Posteriormente, Sosa et al. (2006a, 2006b, 2006c), para comprobar las potencialidades del agente precipitante hidrogenosulfuro de sodio, utilizan concentraciones de 0,1; 0,5 y 1 mol/L, temperaturas entre 298-313 K y frecuencia de

agitación entre 135-255 rpm, resultando las recuperaciones de 65% para el zinc, 60% de cobre, 69% para el níquel y 70% para el cobalto, todas superiores a las obtenidas con el sulfuro de sodio. Esos resultados permitieron establecer los rangos óptimos de pH y las concentraciones adecuadas para la precipitación selectiva de los sulfuros metálicos de cobre, zinc, níquel y cobalto del licor de desecho.

La presente investigación se realizó con el objetivo de obtener, a partir del licor residual ácido y empleando como agente precipitante el hidrogenosulfuro de sodio, recuperaciones mayores, a las reportadas hasta la fecha, de las especies metálicas cobre, zinc, cobalto y níquel, así como establecer los modelos termodinámicos que rigen la precipitación selectiva de los sulfuros que las contienen.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los equipos, reactivos y disoluciones utilizadas se relacionan seguidamente: pH- Metro Digital HI 90 23 C; reactor MLW-TLA 30; bomba de vacío Telstar; horno de Mufla P-SELECTA; balanza analítica BP 221 S; espectrofotómetro de absorción atómica UNICAM SOLAA R 929; espectrofotómetro por plasma inductivamente acoplado (ICP); difractómetro de rayos X, PHILLIPS PW 1840; licor de desecho; hidrogenosulfuro de sodio (NaHS) P.A; carbonato de calcio (CaCO_3) P.A EINECS 2319841; ácido sulfúrico (H_2SO_4), Fluka, Pureza 98 %, $d = 1,83 \text{ Kg /cm}^3$ (puro para análisis) y equipamiento común de laboratorio.

Las condiciones del equipamiento se comprobaron por el Instituto de Metrología y control de la calidad del municipio y la provincia Holguín. Cuba. Se escogió como agente precipitante el hidrogenosulfuro de sodio, atendiendo a sus características químicas y a su precio favorable en el mercado.

El licor residual (Tabla 1) procede de la planta de precipitación de sulfuros, de tecnología ácida a presión. Las muestras de licor se tomaron cada ocho horas durante 30 días.

Tabla 1. Composición química media del licor residual inicial, g/L

	H ₂ SO ₄	H ₂ S	Ni	Co	Fe	Mn	Zn	Mg	Cr	Al	Cu
Valor	6,600	0,078	0,028	0,0056	1,530	1,603	0,019	1,270	0,680	4,910	0,003

Se emplearon técnicas de Espectrofotometría de Absorción Atómica, de Emisión por Plasma Inductivamente acoplado y Análisis Fásico por Rayos X. Los análisis se realizaron en los laboratorios del Centro de Investigaciones del Níquel (CEINNIQ), Moa Nickel. S.A, Empresa Che Guevara (ECG) y el Instituto Superior Minero Metalúrgico (ISMM).

Metodología para cálculo de pH teóricos de precipitación en los sulfuros

1. A partir de la expresión 1, se calculan los valores teóricos de pH de precipitación para las especies metálicas en los sulfuros (Zelikman & otros, 1982)

$$pH_{(MeS)} = \frac{1}{2} (\log K_{ps_{(MeS)}} - \log K_{H_2S} - \log c(Me) - \log c(S)) \quad (1)$$

Donde:

$K_{ps_{(MeS)}}$ - Constante del producto de solubilidad para los sulfuros de las especies metálicas.

$K_{(H_2S)}$ - Constante de equilibrio del H_2S acuoso.

2. Las condiciones experimentales que permiten la precipitación selectiva de los sulfuros durante el tratamiento del licor residual, se establecieron regulando el valor de pH y la cantidad de agente precipitante (NaHS) añadido, la metodología de cálculo es como sigue:

Se toman como datos iniciales las concentraciones de las especies metálicas contenidas en el licor de desecho (Tabla 1).

- a) Se toman de la literatura (Zelikman et al., 1982) los valores para las constantes del producto de solubilidad de los sulfuros metálicos y el valor del producto iónico del agua.

Cálculos termodinámicos del proceso de precipitación de los sulfuros metálicos

Los valores de variación de energía libre para las reacciones de precipitación de sulfuros metálicos se calcularon mediante la expresión de Gibbs – Helmholtz, por la metodología establecida (Perry y Chilton, 1985; Zelikman, 1982; Glasstone, 1987).

Metodología de cálculo de las concentraciones para las especies metálicas en equilibrio

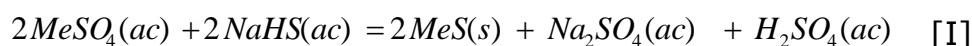
Durante el proceso de precipitación es posible calcular las concentraciones de las especies metálicas en equilibrio partiendo de la expresión (2).

$$\Delta G = -2.3 \cdot R \cdot T \log (Ke) \quad (2)$$

Despejando la constante de equilibrio en (2), se obtiene la expresión (3):

$$Ke = 10^{-\frac{\Delta G}{2.3 \cdot R \cdot T}} \quad (3)$$

Por ejemplo, para la ecuación I que se muestra a continuación, tenemos:



La constante de equilibrio en función de las actividades se expresa:

$$Ke = \frac{a(H_2SO_4) a(Na_2SO_4) a^2(MeS)}{a^2(MeSO_4) a^2(NaHS)} \quad (4)$$

Para el caso de las disoluciones diluidas se cumple que $g(H_2SO_4)$, $g(Na_2SO_4)$, $g(MeS)$, $g(MeSO_4)$ y $g(NaHS)$ presentan valores igual a la unidad, por lo que la expresión (4) se transforma en:

$$Ke = \frac{c(H_2SO_4)c(Na_2SO_4)}{c^2(MeSO_4)c^2(NaHS)} \quad (5)$$

Cálculos realizados en el CEINNIQ (Lobaina, 1998) aseguran que la concentración de sulfato de sodio en la disolución se puede considerar igual a la unidad, por tanto la expresión (5) se transforma de la siguiente manera en (6):

$$Ke = \frac{c(H_2SO_4)}{c^2(MeSO_4)c^2(NaHS)} \quad (6)$$

Como el ácido sulfúrico es un electrolito fuerte y soluble, con un comportamiento diprótico, los sulfatos metálicos son electrolitos fuertes y solubles. Combinando las ecuaciones que caracterizan los equilibrios de disociación con la expresión del cálculo de pH y sustituyendo en (6), es posible llegar la siguiente expresión:

$$10^{-\frac{\Delta G}{2.3RT}} = \frac{10^{-pH}}{c^2(MeSO_4)c^2(NaHS)} \quad (7)$$

Despejando la concentración del sulfato del metal y aplicando la raíz cuadrada se obtiene la expresión (8), que permite calcular la concentración del mismo en equilibrio, a partir de la cual comienza la precipitación de los sulfuros metálicos, en dependencia de la concentración del reactivo precipitante, el pH teórico de precipitación y la temperatura.

$$c(MeSO_4)_e = \frac{\sqrt{10^{-\frac{\Delta G}{2.3RT} - pH}}}{c(NaHS)} \quad (8)$$

Teniendo en cuenta la expresión anterior, puede determinarse la influencia de los principales factores termodinámicos sobre el proceso de precipitación de los sulfuros metálicos y comparar los valores de pH de precipitación teóricos y experimentales de la investigación. A partir de estudios anteriores (Sosa et al., 2002; Sosa et al., 2003; Lobaina, 1998; Suárez, 1998) se decidió utilizar disoluciones del agente precipitante con concentraciones de 70 y 90 g/L.

Diseño de Experimentos

La Tabla 2 muestra la matriz experimental del diseño factorial completo, aplicado a dos niveles (Ullmann's 2002; Alpízar, 1990; Cochran, 1965) por la expresión 2^n , donde 2, representa el número de niveles y n , el número de variables, igual a 3 en este estudio.

Las variables independientes fueron la concentración de agente precipitante, la temperatura y la velocidad de agitación. Como variables de salida se tomaron las extracciones o recuperaciones alcanzadas para cada especie metálica contenida en los sulfuros. Se realizaron 8 experimentos con dos replicas de cada uno.

Tabla 2. Niveles de estudio y matriz experimental del diseño factorial

NIVELES DE ESTUDIO			
Niveles	T (K)	Agitación η (rpm)	c(NaHS) (g/L)
Mínimo (-)	343	145	70
Máximo (+)	363	535	90
MATRIZ EXPERIMENTAL DEL DISEÑO FACTORIAL			
Pruebas	T (K)	Agitación η (rpm)	c(NaHS) (g/L)
1	363	535	90
2	343	535	90
3	363	145	90
4	343	145	90
5	363	535	70
6	343	535	70
7	363	145	70
8	343	145	70

Procedimiento Experimental

Etapa 1. *Precipitación de los sulfuros de cobre y zinc con el agente precipitante hidrogenosulfuro de sodio, pH entre 1,2 y 1,8 unidades.*

Se toma un volumen de 1,5 L de licor con un pH inicial de 1,2-1,8 unidades, se añade hidrogenosulfuro de sodio en un rango entre 7,6 y 11,4 mL/L de licor; en el reactor, se fijan los valores de temperatura 70-90 °C y frecuencia de agitación de 145-535 rpm para cada prueba experimental. Con la instalación de vacío adjunta al reactor se extraen muestras y se filtran. Los sólidos separados se secan en la estufa a una temperatura de 60 °C durante una hora y luego se someten a análisis por difracción de rayos X. A las disoluciones filtrantes se les mide el valor de pH y se determinan analíticamente, por Espectrofotometría de Absorción Atómica y por Plasma, las concentraciones de las especies químicas precipitadas.

Etapa 2. *Precipitación de los sulfuros de níquel y cobalto con el agente precipitante hidrogenosulfuro de sodio a pH entre 2,3 y 2,4 unidades*

Al volumen de disolución contenido en el reactor, procedente de la primera etapa, se le añade de 2 a 4 gramos de carbonato de calcio manteniendo la muestra en constante agitación, se mide el pH hasta ajustarlo a 2,3 - 2,4 unidades, se filtra, y el sólido resultante se seca en la estufa a una temperatura de 60 °C durante una hora, se pesa y se realiza análisis químico y por difracción de rayos X. La disolución filtrante se transfiere al reactor, se fijan los valores de temperatura entre 70 - 90 °C y frecuencia de agitación de 145-535 rpm para cada prueba experimental; una vez alcanzados los mismos, se añade el volumen de hidrogenosulfuro de sodio en el rango entre 26,8 y 42,9 mL. Las muestras extraídas se filtran, los sólidos separados se secan en la estufa a una temperatura de 60 °C, durante 1 hora, y finalmente se someten a análisis por difracción de rayos X. A las disoluciones filtrantes, se les mide

el valor de pH y se determinan, analíticamente por Espectrofotometría de Absorción Atómica y por Plasma, las concentraciones de las especies químicas precipitadas.

Metodología de análisis estadístico - matemático de los resultados

Para demostrar la veracidad de los resultados experimentales y comprobar el comportamiento de los diferentes factores, se realiza un análisis estadístico-matemático, utilizando como herramienta los software STATGRAPHICS plus 3.1 y Microsoft Excel. Se aplica la metodología explicada por Alpizar, 1990.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las principales transformaciones que ocurrieron durante la precipitación del licor residual con el agente precipitante hidrogenosulfuro de sodio fueron:

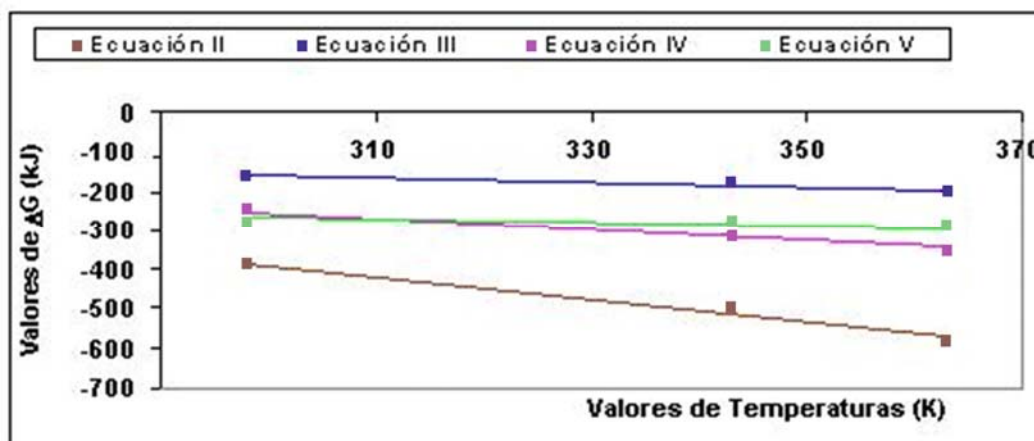
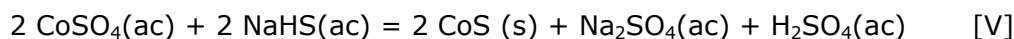
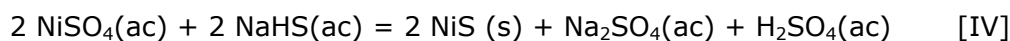
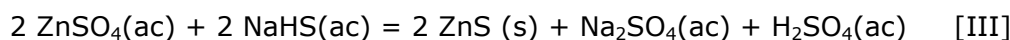
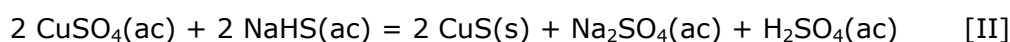


Figura 1. Comportamiento de la variación de energía libre.

Los valores de variación de energía libre, calculados mediante la expresión de Gibbs - Helmholtz, se muestran en la Figura 1, los mismos aseguran la posibilidad termodinámica de ocurrencia de las reacciones de precipitación de los sulfuros metálicos

según las ecuaciones (II - V), a las temperaturas de 298, 343 y 363 K; en todos los casos el incremento de la temperatura fue un factor favorable al proceso.

Compuestos separados

Etapas 1. Precipitación de los sulfuros de cobre y zinc

En la primera etapa ocurrieron las reacciones descritas por las ecuaciones II y III. La Figura 2 muestra uno de los difractogramas obtenidos en la etapa 1, en el que se observan líneas de difracción características, reportadas por otros autores (Aguilar, 2006), siendo las más intensas para el sulfuro de cobre las de 1,683; 1,859 y 1,982 \AA y para el sulfuro de zinc las de 2,27; 2,888 y 3,014 \AA .

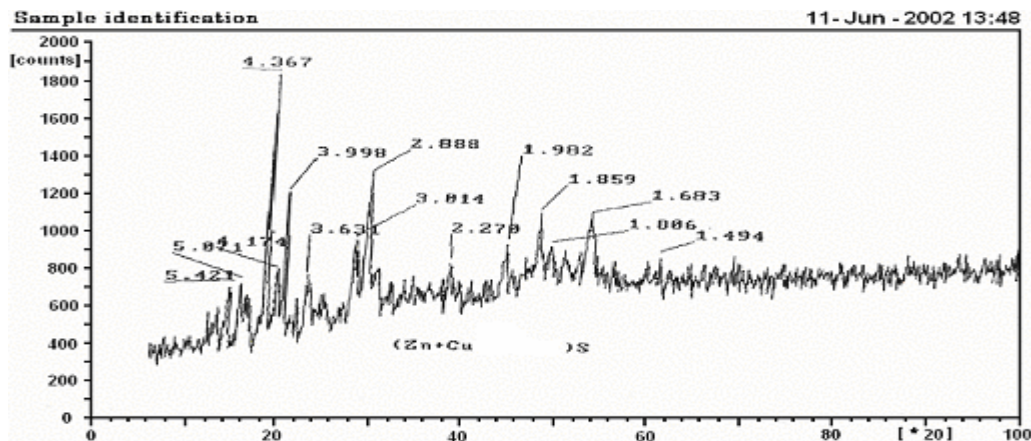


Figura 2. Difractograma de los sulfuros de cobre y zinc.

Las figuras 3 y 4 muestran las relaciones entre los valores de pH de precipitación, teóricos y experimentales, con las concentraciones en los sulfuros precipitados, para el cobre (Figura 3) y para el zinc (Figura 4), además se obtienen las ecuaciones que describen los procesos de precipitación para cada especie en esa etapa.

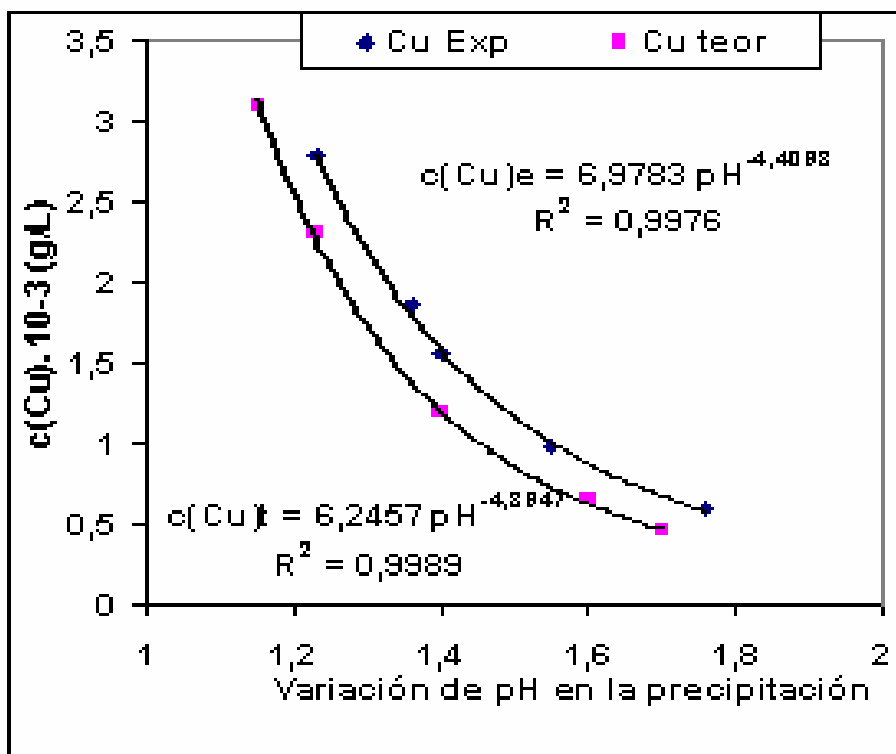


Figura 3. Curvas obtenidas para el cobre, etapa 1.

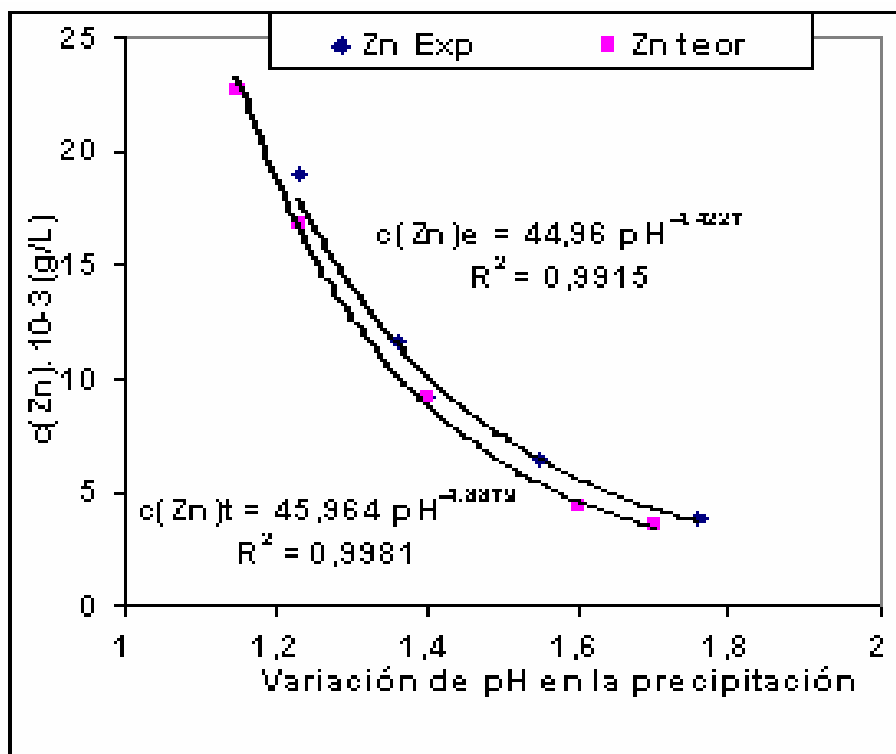


Figura 4. Curvas obtenidas para el zinc, etapa 1.

Etapa 2. Precipitación de los sulfuros de níquel y cobalto

En la segunda etapa ocurrieron las reacciones de precipitación de los sulfuros de níquel y cobalto, según las ecuaciones IV y V.

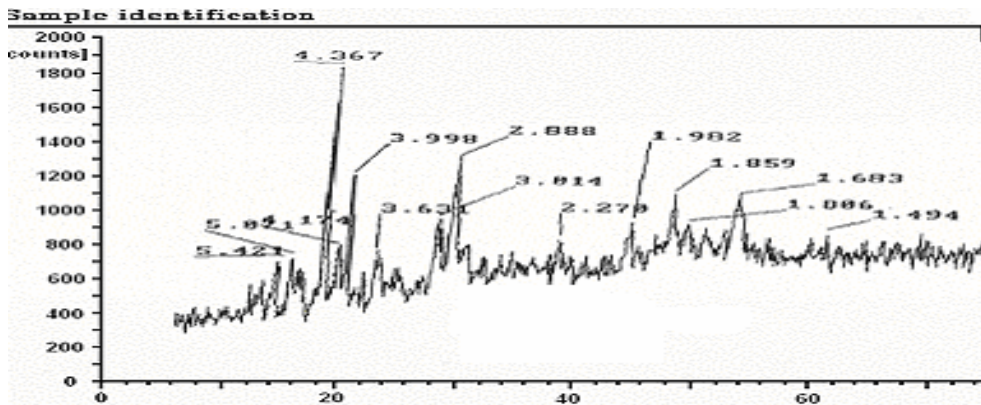


Figura 5. Difractograma de sulfuros de níquel y cobalto. Etapa 2.

El difractograma (Figura 5), corresponde a los sulfuros de níquel y cobalto separados en la etapa 2, en el que se observan las líneas de difracción 1,494, 1,806, y 3,631 A° , características del sulfuro de cobalto y 4,367; 3,998 y 5,071 A° , del sulfuro de níquel, según los patrones correspondientes y los reportes de la literatura (Aguilar, 2003; Akhtar, 2003; Alison, I. & Hille, R. 2006).

Los gráficos obtenidos en esta etapa revelaron la influencia del pH sobre los procesos de precipitación de los sulfuros de níquel y cobalto. Las figuras 6 y 7 muestran las curvas que relacionan los valores de pH de precipitación teóricos y experimentales con las concentraciones en los sulfuros precipitados de níquel (Figura 6) y de cobalto (Figura 7), además se obtienen las ecuaciones que describen los procesos de precipitación para cada especie metálica.

Se observó regularidad en el comportamiento de las especies químicas analizadas la cual se evidencia por la similitud en la forma de las curvas experimentales y teóricas y en el incremento del pH que tiene lugar al disminuir las concentraciones durante la precipitación de los sulfuros metálicos (Figuras 3, 4, 6 y 7).

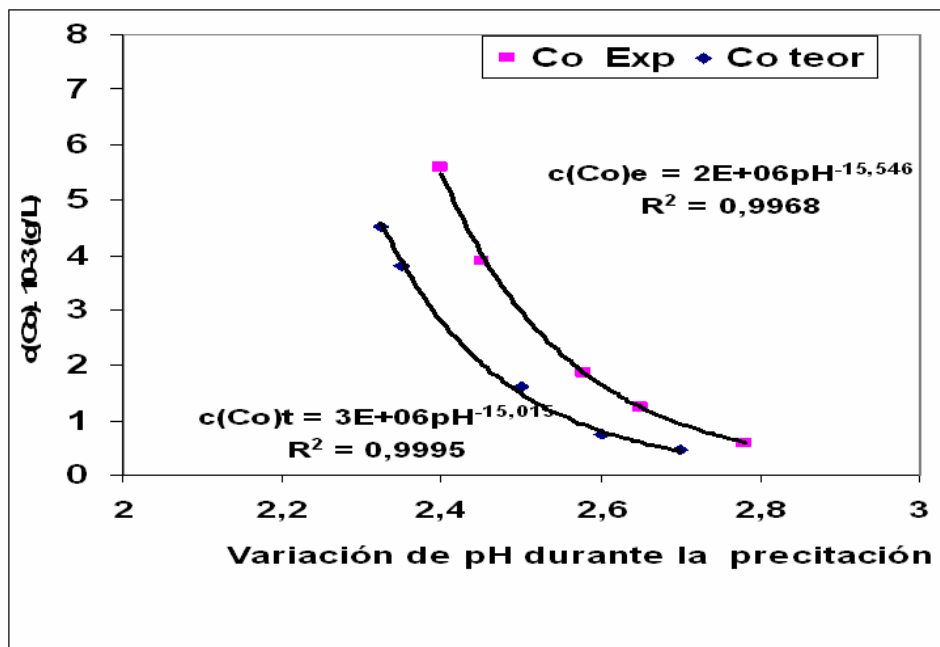


Figura 6. Curvas obtenidas para el níquel, etapa 2.

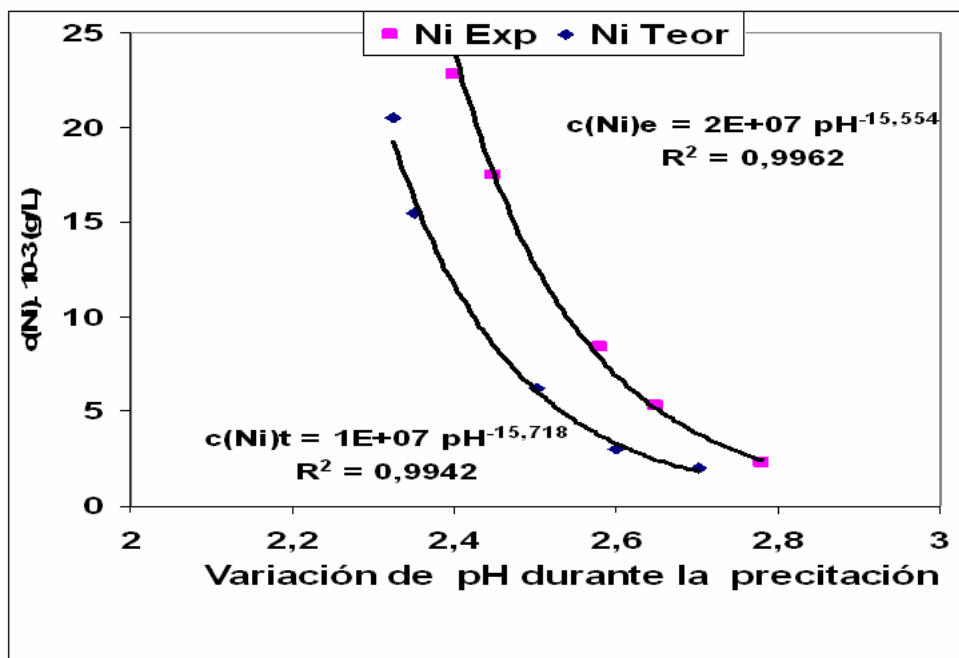


Figura 7. Curvas obtenidas para el cobalto, etapa 2.

Las ecuaciones obtenidas guardan semejanza en los valores de los exponentes, los que oscilan en el rango de 4,4 a 4,8 y de 15 a 15,7 unidades negativas, en las curvas teóricas y experimentales, en las etapas 1 y 2, respectivamente, sin embargo, los coeficientes de cada expresión difieren para una y otra especie metálica ya que los mismos dependen de la naturaleza de las sustancias.

La familia de curvas obtenida, caracterizada por la cercanía en los valores de los exponentes, evidencia la existencia de regularidades en el comportamiento de las especies metálicas durante los procesos de precipitación en ambas etapas.

Por otra parte, los modelos matemáticos teóricos y experimentales, representados en las figuras 3, 4, 6 y 7, que caracterizan las transformaciones físico químicas estudiadas, se encuentran interrelacionados ya que en todos los casos se obtienen ecuaciones matemáticas representativas de una línea recta (8) y que logarítmicamente llevan a la expresión (9), que expresa la dependencia entre la concentración y el pH de modo similar para de las cuatro especies metálicas analizadas, como se observa en la figura 8.

$$c(\text{Me})^{z+} = a \cdot \text{pH}^{-b}; \quad (8)$$

$$\log c(\text{Me})^{z+} = \log(a) - b \log(\text{pH}) \quad (9)$$

Donde: a y b, dependen de la naturaleza de las especies químicas.

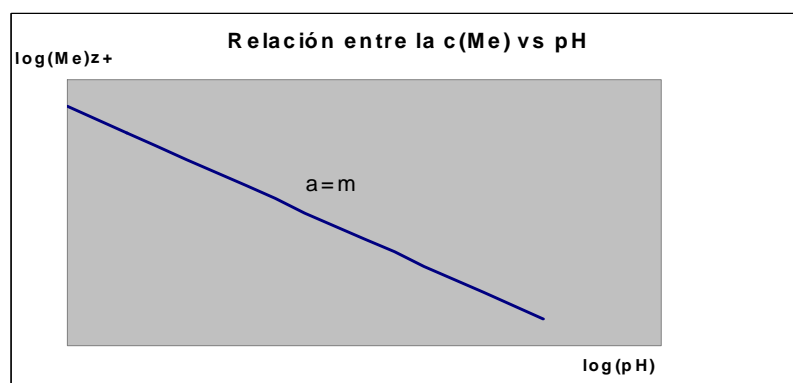


Figura 8. Representación gráfica de la expresión que describe la relación entre la $c(\text{Me})$ y el pH.

Otro aspecto que debe destacarse es el hecho de que los valores de pH de precipitación teóricos, fijados previamente a partir de cálculos, resultaron muy cercanos a los medidos experimentalmente durante el tratamiento.

Del análisis termodinámico se puede concluir que el parámetro temperatura tiene una gran importancia en el proceso de precipitación de sulfuros ya que al máximo valor de temperatura (363 K) se logró la mayor espontaneidad para las transformaciones físico-químicas, constatándose además la existencia de una relación directa entre la extensión de las reacciones químicas y el incremento de la temperatura.

Análisis de los resultados estadísticos - matemáticos

Las expresiones de la 10 a la 13 exponen los modelos que representan la extracción de cada especie con relación a las variables independientes: temperatura, agitación y concentración del agente precipitante, así como la interrelación entre ellos. En todos los casos los índices de correlación obtenidos fueron de 0,999.

$$\begin{aligned} \psi_{Cu} = & 81,25 + 1,984 T + 1,567 Re + 0,827 c(\text{NaHS}) - 0,545 T \cdot Re + \\ & + 0,51361 T \cdot c(\text{NaHS}) + 0,315 Re \cdot c(\text{NaHS}) - 0,507 T \cdot Re \cdot c(\text{NaHS}) \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \psi_{Zn} = & 75,50 + 1,922 T + 1,825 Re + 1,685 c(\text{NaHS}) + 0,575 T \cdot Re - \\ & - 0,5437 T \cdot c(\text{NaHS}) + 0,02042 Re \cdot c(\text{NaHS}) - 0,3054 T \cdot Re \cdot c(\text{NaHS}) \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \psi_{Ni} = & 82,34 + 3,50 T + 1,629 Re + 1,472 c(\text{NaHS}) + 0,988 T \cdot Re - \\ & - 0,358 T \cdot c(\text{NaHS}) - 1,346 Re \cdot c(\text{NaHS}) - 0,705 T \cdot Re \cdot c(\text{NaHS}) \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \psi_{Co} = & 78,62 + 2,906 T + 2,286 Re + 1,448 c(\text{NaHS}) + 0,449 T \cdot Re + \\ & + 0,399 T \cdot c(\text{NaHS}) + 0,467 Re \cdot c(\text{NaHS}) + 0,359 T \cdot Re \cdot c(\text{NaHS}) \end{aligned} \quad (13)$$

Las variables de mayor significación en la precipitación de las especies metálicas, para ambas etapas, fueron la temperatura y la agitación, lo que indica que el incremento de los valores de estos parámetros favorece el proceso de

precipitación. Para los mayores valores de las variables independientes (prueba 1), se obtuvieron valores máximos de extracción, lográndose el 81,2% para el cobre; 75% para el zinc; 82,34% para el níquel y 79% para el cobalto.

CONCLUSIONES

La posibilidad termodinámica de ocurrencia de las reacciones químicas de precipitación de sulfuros de cobre, zinc, cobalto y níquel a partir del licor residual ácido de la lixiviación de minerales lateríticos, quedó establecida para dos etapas, mediante métodos químicos de precipitación selectiva a dos rangos de pH, con hidrogenosulfuro de sodio como agente precipitante. A partir del análisis termodinámico, se establecieron los modelos matemáticos que expresan las regularidades en el comportamiento de las especies químicas precipitadas bajo las condiciones de este estudio. En las dos etapas desarrolladas, la recuperación obtenida para valores de 363 K de temperatura, agitación de 535 rpm y 90 g/L de concentración del agente precipitante hidrogenosulfuro de sodio, son las más altas conseguidas hasta ahora por métodos de precipitación selectiva.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUILAR, R.; MUHR; P.; BURTY & ROCABOIS, P. 2003. Comparative study of influence of homogeneous and heterogeneous (multi-phase). Precipitation processes on the particle size distribution *Chemical Engineering & and Technology*. 26 (3) :292-295. [On line].<http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/abstract/103527504/START>. [consulta: 2006.08.30]
- AKHTAR, K & HAQ, I. 2003. Preparation and characterization of uniformly coated particles by Homogeneous precipitation (cobalt compounds on nickel compounds) *Advanced Powder Technology*, 2 (3) :291 - 456.
- ALISON, I. & HILLE, R. 2006. Separación del níquel y el cobalto en forma de sulfuros en disoluciones ácidas, *Webmineral.com/data/Seigenite*.

- ALPIZAR, J. 1990. *Introducción a la elaboración matemática de los resultados experimentales*. Pueblo y Educación. La Habana. Cuba.
- BLANCO, A, ; REYES, S & SPENCER, B. 2002. Afectaciones causadas a la población por los residuales de la ECPSA - Moa Nickel S.A, Poder Popular, Moa. Centro de Inspección y Control Ambiental, Autoridad Regulatoria Nacional en la esfera Ambiental (CICA) Ministerio de Ciencia Tecnología y Medio ambiente
(<http://www.portalminero.com>). [consulta 2005. 20. 3].
- BARRABEIT Y GUTIERREZ, 1991. Obtención de compuestos de cromo y aluminio en forma de hidróxidos. Informe de Investigación, Universidad de Oriente, Santiago de Cuba. Cuba
- COLECTIVO DE AUTORES, ULLMAN´S. 2002. Enciclopedia of Industrial Chemistry, complete article list, WILEY- VCH, (CD-ROM).
- CUETO, F, 2005. Tratamiento del licor residual de la ECPSA Moa - Nickel, SA, (Tesis doctoral), ISMM. Moa. Cuba.
- FIFFE, L.; SANFELIZ, M. & SOSA, M. 2005. Precipitación de hidróxido de hierro (III) a partir del licor residual en la ECPSA, con los agentes precipitantes hidróxido de amonio y el hidrogenosulfuro de amonio. CD - ROM ISSN 0258 - 5995. 18 Conferencia de Química. Santiago de Cuba, Cuba, 7-11 dic. (Memorias).
- FONSECA, M. 1988. Separación de níquel y cobalto en licores ácidos. Informe de Investigación. Centro de Investigaciones y Superación del Níquel, Moa. Cuba.
- GARCÍA, R, LABADIÉ, J. 1985. Remoción del sulfuro de hidrógeno del licor residual por tratamiento con coral en la ECPSA. Informe de Investigación. Centro de Investigaciones del Níquel, Moa, Cuba.
- GARCÍA, R, LABADIÉ, J, 1987. Tratamiento de residuales de la ECPSA con óxido de calcio. Informe de Investigación, Centro de investigaciones del Níquel, Moa, Cuba.
- GARCÍA, R, LABADIÉ, J, 1989. Tratamiento de residuales de la ECPSA, Informe de Investigación. Centro de investigaciones del Níquel, Moa, Cuba.
- GARCÍA, Y. & SOSA, M. 1998. Influencia del pH y las concentraciones de los agentes precipitantes, sulfuro de sodio, hidróxido de amonio e hidrogenosulfuro de amonio, sobre la precipitación selectiva. Informe de investigación. Facultad de Metalurgia, ISMM, Moa.

- GLASSTONE, S. 1987. *Termodinámica para Químicos*, 3^{ra} edición, Ediciones Aguilar, Madrid.
- LEE, T.; ROBERTSON M. & BINBAUM, K. 2006. Una exploración en el método de precipitación de sulfuro y su efecto en la remoción de sulfuros metálicos. *Hydrometallurgy. Vol 81, Issues 3- 4*, p197-204.
- LOBAINA, O, 1998. Pruebas a escala de banco para analizar el uso del sulfuro de sodio en la precipitación de sulfuros. Informe de investigación. Centro de Investigaciones del Níquel, Moa.
- MIRANDA, A. & SOSA, M. 2002. Influencia de la temperatura, velocidad de agitación y concentración del reactivo hidrogenosulfuro de sodio sobre la precipitación de los sulfuros metálicos. Informe de investigación. Facultad de Metalurgia. Instituto Superior Minero Metalúrgico, Cuba.
- PERRY, R. & CHILTON, C. 1985. *Chemical engineers Handbook*. TI. Edición Revolucionaria, Cuba.
- PIÑA, O. 1997. Vertimiento de aguas residuales. Especificaciones. Norma Dirección técnica. MINBAS.
- PIÑEIRA, V. & BLANCO, L. 1992. Contaminación Marina en Asturias. <http://www.ecoloxistesasturies.org/Temas/Oceanos/Contamina.htm>
- SIFONTES, S, CHAVIANO, L, 1975. Determinación de las condiciones óptimas para la neutralización y el saneamiento del licor WL con carbonato de calcio, Informe Centro de Investigaciones y Superación del Níquel, Moa. Cuba.
- SOSA, M. & GARCIA, Y. 1996. Nuevo método de análisis para determinación de óxido de cromo (III). *Minería y Geología* 18 (3). [online] www.ismm.edu.cu/revistamg
- SOSA, M. & RAMÍREZ, M. 1997. Determinación de cromo, aluminio, hierro, níquel y otros en minerales lateríticos por disolución ácida, Cuba. *Minería y Geología* 14 (2) : 43-51
- SOSA, M. & GARRIDO, M. 1999. Síntesis de compuestos químicos a partir de licores ácidos por métodos químicos. *Revista Cubana de Química* (2).

- SOSA, M. & BASSAS, R. 2001. Recuperación de metales del licor de desecho WL en forma de compuestos químico. *Minería y Geología* 18 (3 - 4) [online] www.ismm.edu.cu/revistamg
- SOSA, M. & BASSAS, R. 2003A. Proceso de precipitación de sulfuros de níquel y cobalto separado del licor de desecho WL. *Tecnología Química* (3).
- SOSA, M. 2003B. Estudio Termodinámico de los procesos de precipitación de sulfuros de níquel y cobalto a partir de licores ácidos residuales. *Revista Cubana de Química* (1).
- SOSA, M.; AZAHAREZ, F. & BASSAS, R. 2006a. Recuperación del cromo y aluminio del licor de desecho WL en forma de sales dobles. *Minería y Geología* 22 (4) [online] www.ismm.edu.cu/revistamg
- SOSA, M, AZAHAREZ, F. & GARRIDO, M. 2006b. Análisis de impactos negativos causados por el vertimiento del licor de desecho WL y una vía para minimizarlos. *Revista Cubana de Química* 18 (2).
- SUÁREZ, A 1998. Análisis del proceso de precipitación de sulfuros a partir de los licores carbonato amoniacaes. [Universidad de Oriente]. Santiago de Cuba (Tesis de maestría). 80 p.
- ZELIKMAN, A.; VOLDMAN, M. 1975. *Teoría de los Procesos Hidrometalúrgicos*. pp 328 352. Editorial Metalurgia. Moscú.