

CARACTERIZACION DE LAS REACCIONES DE PRECIPITACION DEL OXIDO DE COBALTO(III) HIDRATADO EN PRESENCIA DEL DIOXIGENO DEL AIRE

CHARACTERIZATION OF COBALTO (III) OXIDE PRECIPITATION REACTIONS IN PRESENCE OF THE AIR

EDELIO DANGUILLECOURT ALVAREZ

YONEIDIS HERNANDEZ PEREZ

LUIS JAVIER FIFFE MUGUERCIA

MARTHA SAN FELIX PRIETO

E-mail: edalvarez@ismm.edu.cu

Instituto Superior Minero Metalúrgico Dr. Antonio Núñez Jiménez

Instituto Superior Minero Metalúrgico Dr. Antonio Núñez Jiménez

Universidad de Oriente

Universidad de Oriente

RESUMEN: Se estudian las reacciones de precipitación del óxido de cobalto (III) hidratado, sustancia que se emplea en la industria del níquel para la purificación de los licores industriales. Como agente oxidante se utiliza el dioxígeno del aire, regulando el pH del medio con hidróxido de sodio, carbonato de sodio y la mezcla de ambos. Se proponen tres reacciones de precipitación realizando el análisis termodinámico para determinar su espontaneidad en el intervalo de temperaturas de 303 a 353 K. Se calculan los valores de la variación de energía libre y las constantes de equilibrio a las temperaturas dadas, según el método propuesto por Criss y Cobble. En cada una de las reacciones propuestas se estudia el comportamiento del pH en el transcurso del tiempo y se determina el por ciento de rendimiento del producto obtenido. Analíticamente se determina el por ciento de cobalto total en forma de cobalto (III). Los sólidos se caracterizaron por difracción de rayos X. Se concluye que de las reacciones estudiadas, sólo es posible lograr el óxido de cobalto(III) hidratado en aquella en que se utiliza el hidróxido de sodio como reactivo básico (reacción I), lográndose un por ciento de rendimiento superior 93 %.

Palabras clave: precipitación, cobalto.

ABSTRACT: This paper presents the reactions of precipitation of cobalt (III) oxide, substance which is employed in the nickel industry and the purification of the industrial liquors. For doing this research the air is employed as oxidant agent, regulating environmental pH with hydroxide of sodium, carbonate of sodium and the mixture of both, doing the thermodynamic analysis for determining its spontaneity in the interval of temperatures from 303 to 353 K. The values were calculated in the variation of free energy and the constants of equilibrium to the given, according to the method proposed by Criss and Cobble. In each proposed reactions are studied the behavior of pH is the course of time and it is determined the percentage of the product submission obtained. The percentage of total cobalt in form cobalt (III) are determine. Those solids were characterized by diffraction of X rays. From the studied reactions only is possible to reach the derived product in that one that is used hydroxide of sodium as basic reagent (reaction I), obtaining a percentage of submission higher than 93 %.

Key words: precipitation, cobalt.

INTRODUCCIÓN

La aplicación industrial del proceso de lixiviación carbonato-amoniaco a los minerales oxidados de níquel, previamente reducidos, es conocida en nuestro país desde hace más de 50 años, con tecnologías establecidas en la empresa René Ramos Latour, de Nicaro y la Empresa Comandante Ernesto Che Guevara de Punta Gorda (Hernández y otros, 1972). La necesidad de lograr mayores extracciones de cobalto, de obtener separaciones efectivas del níquel y el cobalto y de diversificar los productos industriales, ha llevado a la introducción de tecnologías alternativas para separar el cobalto del licor

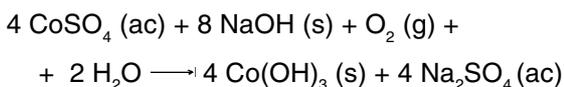
carbonato-amoniaco; una de ellas es la precipitación en forma de sulfuro de cobalto (II) empleando el hidrogeno-sulfuro de amonio (Capote et al., 1998).

El sulfuro de cobalto obtenido por esta tecnología es disuelto y el licor resultante, previa eliminación de los diferentes elementos interferentes, se emplea en la obtención de compuestos de níquel y cobalto con altos grados de pureza. Con el fin de lograr la eliminación de los elementos interferentes presentes en el licor de cobalto, al nivel de banco, se han realizado distintos tratamientos mediante los cuales se han podido eliminar efectivamente, hasta el orden de las trazas, el hierro, el zinc y el cobre, quedando el manganeso (II) en solución, el cual

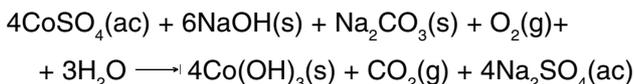
requiere de técnicas de oxidación precipitación con fuertes agentes oxidantes capaces de transformarlos en óxido de manganeso (IV).

Gonzalo (1992) reporta que el manganeso (II) puede ser eliminado de las soluciones que lo contienen utilizando el óxido de cobalto (III) hidratado con más de 50 % de cobalto en forma de cobalto (III) (Danguillecourt et al., 1999). El óxido de cobalto (III) hidratado que posea estas características, resulta ser un agente oxidante idóneo, no sólo por eliminar el manganeso de las soluciones a través de la oxidación del manganeso (II), sino porque a la vez enriquece en cobalto la solución. El objetivo de este trabajo es estudiar las reacciones de precipitación del óxido de cobalto (III) hidratado, empleando para ello el dióxígeno del aire como oxidante y manteniendo el pH de la solución con hidróxido de sodio y carbonato de sodio, según las reacciones de síntesis de óxido de Co (III) siguientes:

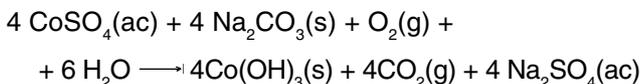
Reacción I:



Reacción II:



Reacción III:



MATERIALES Y MÉTODOS

Equipos utilizados

- Espectrofotómetro de absorción atómica: PYE Unicaa Typ SP-9. Phillips. Inglaterra.
- Termostato: OBORPEB. Hungría.
- Agitador eléctrico: MR 25. Alemania.
- pHmetro: PW 9420. Phillips. Inglaterra.
- Difractómetro HGZ-4 con radiación Co K-alfa. Alemania.

Materiales

La síntesis del óxido de cobalto (III) hidratado se realizó en una instalación experimental (Fig. 1). Los experimentos se hicieron en un vaso de precipitado de 1 000 ml de capacidad, sumergido en un baño termostatado, el cual proporciona el calentamiento de la solución a la temperatura de trabajo. El sistema de agitación fue mediante

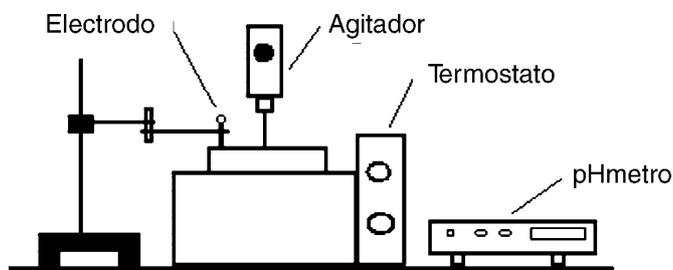


Fig. 1: Instalacion experimental para la síntesis del óxido de cobalto (III) hidratado.

un agitador electromecánico. El aire se suministró con un compresor industrial.

Para la obtención del óxido de cobalto (III) hidratado se empleó licor industrial de sulfato de cobalto (II) obtenido a partir de la disolución de los sulfuros precipitados en el proceso carbonato- amoniacal (Agüero y García, 1996; Capote et al., 1998), cuya composición química se muestra en la tabla 1.

Las reacciones de precipitación del óxido de cobalto (III) hidratado se analizaron desde el punto de vista termodinámico empleando el método propuesto por Criss y Cobble (Criss y Cobble, 1964; Acosta, 1985). Se analizó también la influencia de la variación del pH del medio en la precipitación del óxido de cobalto (III) hidratado; con este fin se realizaron dos corridas (A y B) para cada reacción y se obtuvieron los valores de pH a diferentes tiempos. Las cantidades de NaOH y Na₂CO₃ empleadas en la síntesis se calcularon estequiométricamente. Los sólidos obtenidos de las reacciones de precipitación se sometieron a un análisis por difracción de rayos X para su caracterización.

Metodología experimental

Se miden 400 ml de licor y se vierten en un vaso de precipitado de 1 000 ml de capacidad, al cual se le añade 300 ml de agua destilada. Se coloca el vaso de precipitado en la instalación de trabajo, se acoplan los electrodos y se calienta hasta 333-343 K. Una vez alcanzada ésta, se añade la cantidad de reactivo básico y se empieza a circular aire durante 2 horas. Transcurrido este tiempo, el precipitado se filtra y se lava con agua destilada. Posteriormente el filtrado se seca y se le determina el porcentaje de rendimiento. El porcentaje de cobalto (III) presente en el precipitado se calcula mediante la metodología propuesta por Reyes (1993).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis termodinámico realizado a las reacciones químicas estudiadas, indica que todas las reacciones son espontáneas en el intervalo de temperatura estudiado (Fig. 2). Según los resultados de los cálculos termodinámicos para determinar la variación de energía libre a las diferentes reacciones de precipitación estudiadas en este trabajo, se observa que las tres reacciones ocurren espontáneamente hacia la formación del óxido de cobalto (III) hidratado en el intervalo de temperatura de 303

TABLA 1. COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL LICOR INDUSTRIAL

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

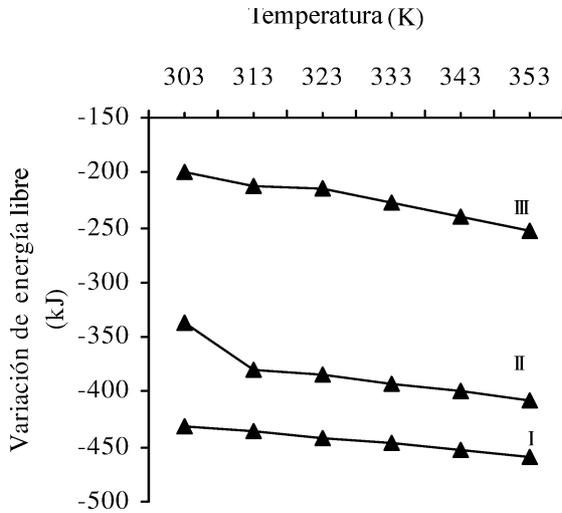


Fig. 2: Variación de la energía libre calculada a diferentes temperaturas.

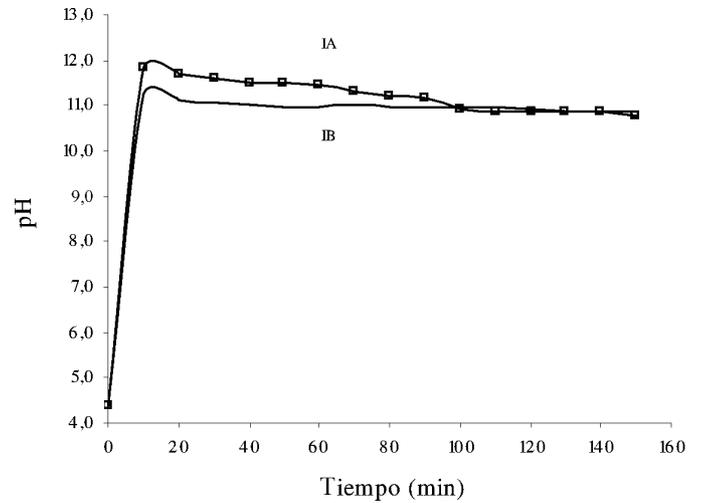


Fig. 3. Dependencia del pH contra el tiempo para la reacción I.

a 353 K, lo que indica la factibilidad de obtener dicha sustancia en estas condiciones experimentales. En un análisis más detallado en los resultados expresados en la figura 2, el sistema que emplea el hidróxido de sodio como reactivo para garantizar el medio básico (reacción I), debe asegurar un pH mayor que aquellas en que está involucrado el carbonato de sodio (reacción II y III), y es en ese sentido que, debiendo disminuir el pH del medio, se reduce el valor de la variación de la energía libre, lo que indica que es menos factible la formación del óxido de cobalto (III) aplicando la reacción III.

Teniendo en cuenta el análisis teórico realizado, apoyado en los datos termodinámicos, es de esperar que mediante la reacción I no sólo se obtenga el óxido de cobalto (III) hidratado con el mayor rendimiento, sino que debe ser el producto con mayor contenido de cobalto (III) (tabla 2).

En la reacción I se efectúa la precipitación en presencia de hidróxido de sodio, de ahí que el pH de la reacción tenga un valor de 11,5 unidades. En la figura 3 se observa que el medio de la reacción experimenta una ligera

reducción del pH a medida que transcurre el tiempo. La ligera disminución que se experimenta en estas condiciones, es causada por el consumo de los iones oxidrilos en la formación del óxido de cobalto (III) hidratado, que como se conoce tiene un valor de constante de equilibrio igual a $1 \cdot 10^{-43}$, por lo que es evidente que un pH elevado favorece la precipitación del mismo.

Se conoce que la obtención de este óxido hidratado en medio básico transcurre mediante la formación del hidróxido de cobalto (II) y la posterior transformación a óxido de cobalto (III) hidratado. Este hecho se comprobó experimentalmente por los cambios de coloración ocurridos al precipitado obtenido, de color rosado a negro.

En el difractograma del sólido obtenido mediante la reacción I, representado en la figura 4, se observan 5 difracciones características a las distancias interplanares de 4,384; 2,429; 2,314; 1,977 y 1,803 Å, de las cuales sólo tres presentan intensidades relativamente grandes. De la comparación de las distancias interplanares con los patrones de difracción de varios compuestos de cobalto, se determinó que las difracciones corresponden al

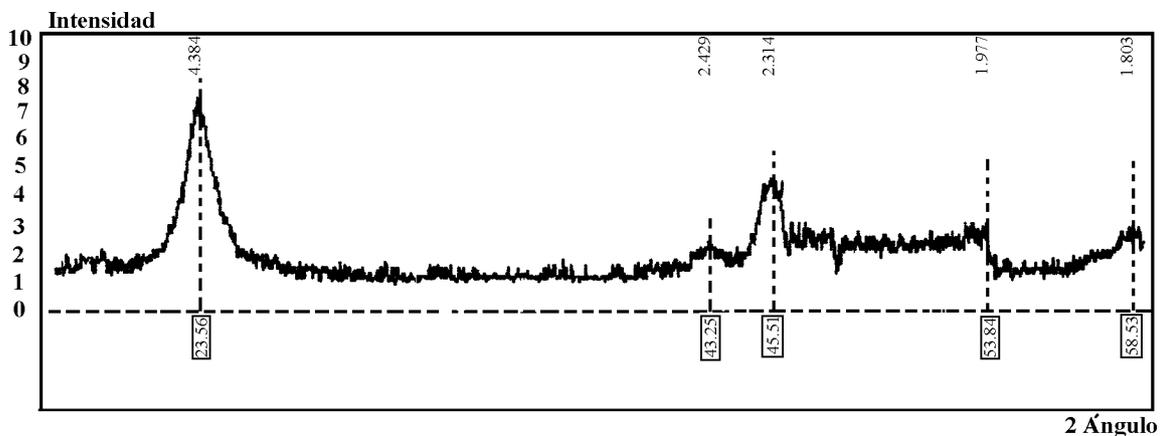


Fig. 4. Difractograma del sólido obtenido por la reacción I comparado con el patrón de difracción del óxido de cobalto (III) hidratado.

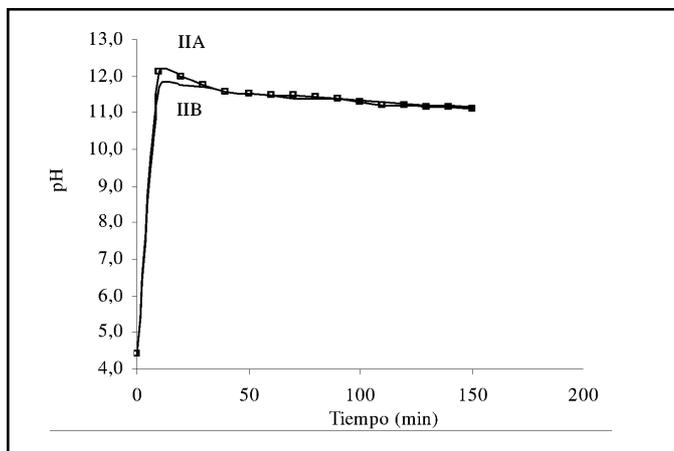


Fig. 5. Dependencia del pH contra el tiempo para la reaccion II.

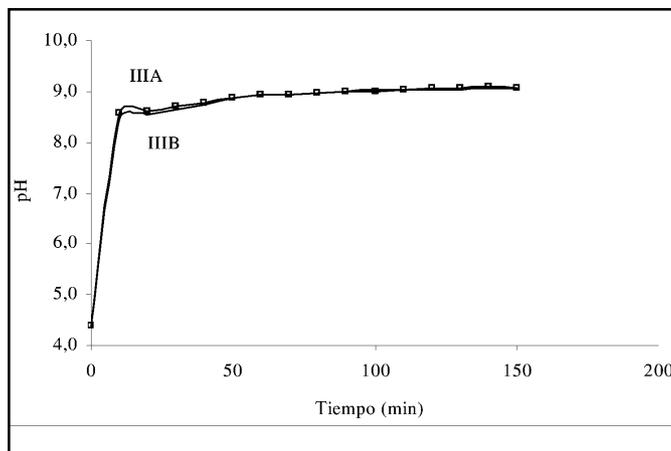


Fig. 7. Dependencia del pH contra el tiempo para la reaccion III.

óxido de cobalto (III) hidratado (CoOOH); esto, unido al hecho de que el por ciento de cobalto total en forma de cobalto (III) en dicho sólido es mayor 90 %, indica que el sólido obtenido corresponde al óxido de cobalto (III) hidratado (tabla 2).

Puede ocurrir que la transformación a óxido de cobalto (III) no sea completa, lo que daría lugar a la formación de una mezcla de los hidróxidos de cobalto (II) y cobalto (III). La figura 5 corresponde a la precipitación del óxido hidratado que mantiene el pH elevado con la mezcla de hidróxido de sodio y carbonato de sodio (reacción II), donde el pH del medio se mantiene en el intervalo de 12,2

a 11,5 unidades. Como refleja la curva, al inicio de la reacción hay un ligero descenso del pH para luego mantenerse constante en valores cercanos a 11 unidades, por lo que se puede esperar que en estas condiciones se forme el óxido de cobalto (III) hidratado, en lugar de carbonato de cobalto (II). El rendimiento obtenido en esta síntesis alcanza 57 % y el contenido de cobalto total en forma de cobalto (III) es de 85 % (tabla 2). Lo anterior no descarta que en estas condiciones la oxidación pueda llegar a la formación del óxido de cobalto (II,III).

El análisis de rayos X al producto obtenido en la reacción II (Fig. 6) no mostró difracciones, por lo que se plantea que se ha formado un compuesto con características amorfas que se atribuye a la mezcla del óxido de cobalto (II) hidratado con el óxido de cobalto (III).

En la reacción III, donde la oxidación se lleva a cabo en presencia de carbonato de sodio, el pH del medio varía entre 8,5 y 9 unidades, según se observa en la figura 7, y se produce un discreto aumento del pH para mantenerse constante en 9 unidades. En esta reacción se obtiene comportamiento no esperado, y aunque el rendimiento alcanza 80 %, el contenido de cobalto (III) se encuentra en el orden de 40 %, lo que hace suponer que

TABLA 2. RESULTADOS DE ANÁLISIS QUÍMICO Y MÁSCO		
Reacciones	% de cobalto(III)	% de rendimiento promedio
Reacción I	93,1	91,23
Reacción II	85,0	57,19
Reacción III	37,9	84,23

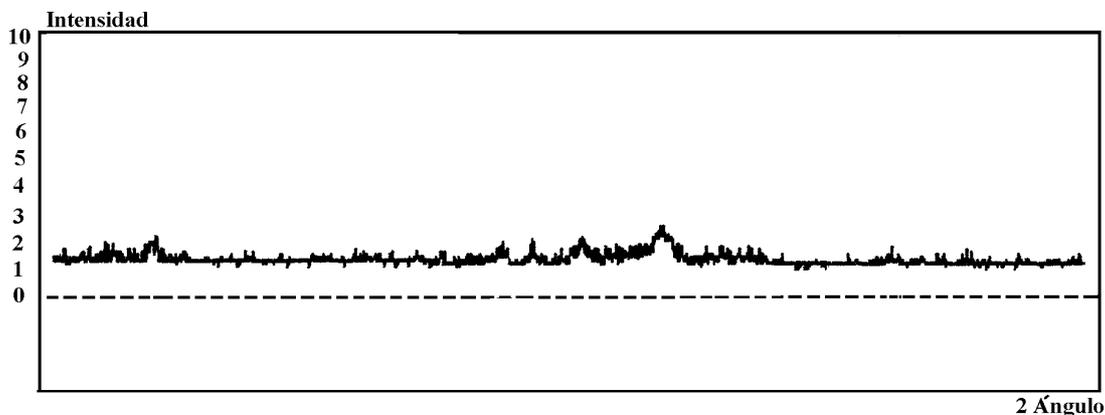


Fig. 6. Difractograma del sólido obtenido por la reaccion II.

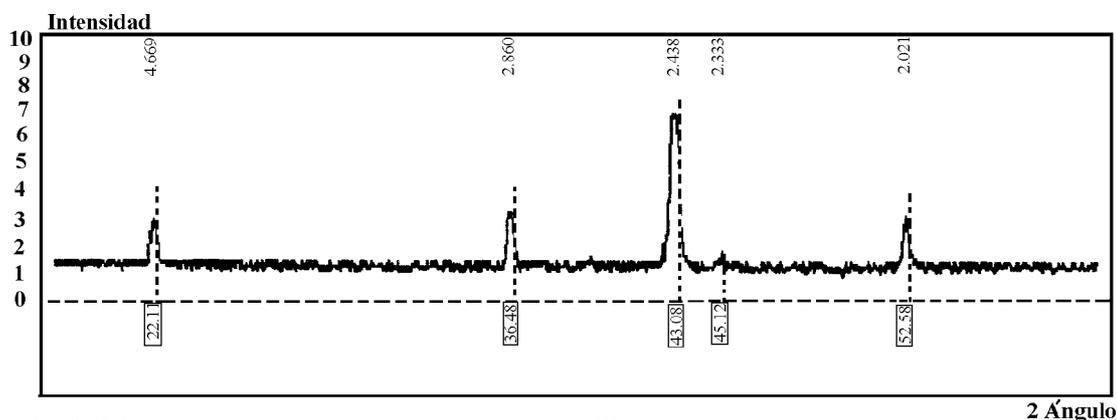


Fig. 8. Difractograma del sólido obtenido por la reacción III.

el compuesto formado no corresponde al óxido de cobalto (III) hidratado (tabla 2).

En el difractograma del sólido obtenido mediante esta reacción (Fig. 8), se observan 5 difracciones con intensidades relativas a las distancias interplanares de 4,669; 2,860; 2,438; 2,333 y 2,021 Å. Comparando estas difracciones con los patrones, se detectó que corresponden con las del óxido de cobalto (II, III).

CONCLUSIÓN

La reacción de precipitación (I) es la óptima, de ella se obtiene un sólido correspondiente al óxido de cobalto (III) hidratado con un contenido de cobalto (III) superior 93 % y un rendimiento por encima de 90 %.

BIBLIOGRAFÍA

ACOSTA, R.: "Génesis de las incrustaciones de la lixiviación ácida de minerales lateríticos". Tesis de Doctorado. Universidad de Oriente, Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas, Santiago de Cuba, 1985.

AGÜERO, C. A Y C. A. GARCÍA: "Precipitación de sulfuros de níquel más cobalto a partir de los licores carbonatos amoniacales". Trabajo de Diploma. Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas, Universidad de Oriente, Santiago de Cuba, 1996.

CAPOTE, N., L. FIFFE Y R. ACOSTA: "Aspectos de la termodinámica de la precipitación-oxidación de sulfuros de Ni y Co", Minería y Geología, XV (1) :43-49, 1998.

CRISS, C. M. Y S. W. COBBLE: "The thermodynamic properties of high temperature aqueous solution IV. Entropies of ions up to 200 and the correspondence principles", Journal of the American Chemical Society, 86 (24) :5385-5393, 1964.

DANGUILLECOURT, E.; Y. HERNÁNDEZ Y L. FIFFE: "Síntesis del hidróxido de Co (III) empleando el oxígeno del aire como agente oxidante", Revista cubana de química, XI (1) :15-22, 1999.

GONZALO, M.: Informe de investigación. Centro de Investigación de la Laterita, Moa, 1992.

HERNÁNDEZ, S., J. CASTELLANOS; O. GRANDA, M. CISNEROS Y R. CORTÉS: Metalurgia extractiva de los minerales oxidados de níquel, Edición Revolucionaria, La Habana, 1972.

REYES, E.: Informe de investigación. Centro de Investigación de la Laterita, Moa, 1993.