

CONCLUSIONES

1. Se obtuvieron las ecuaciones matemáticas que describen las leyes de solubilidad del Co^{2+} en las mezclas carbonato-amoniacaes, por las cuales se pueden comparar diferentes complejos amoniacaes y determinar la influencia de la temperatura analíticamente.
2. Se estableció que la solubilidad del Co^{2+} en los licores aumenta desde 1 hasta 5 kmol.m^{-3} de NH_3 total, cuyos máximos se observan entre el 60-70 % de NH_4OH y 40-30 % de NH_4^+ .
3. Se estableció que la composición óptima del licor para la lixiviación del cobalto en el proceso CARON corresponde a 75-80 g.dm^{-3} de NH_3 total y 45-50 g.dm^{-3} de CO_2 . En estas condiciones de composición y temperatura ambiente la solubilidad del Co^{2+} es de 11-12 g.dm^{-3} .
4. Se comprobó que el aumento de la temperatura en la lixiviación disminuye la solubilidad del cobalto en el licor hasta 9-10 g.dm^{-3} a 50 °C.
5. Se recomienda el empleo de la relación óptima obtenida experimentalmente de $[\text{NH}_3 \text{ total}] : [\text{CO}_2] = 1,67$ en lugar de 1,94 (utilizada en la empresa "Comandante René Ramos Latour"), la cual permite duplicar la solubilidad del Co^{2+} y aumentar la extracción de cobalto al concentrado sulfuroso en la planta de cobalto.

REFERENCIAS

1. BERRUM, Y.: Formación de aminos de metales en soluciones acuosas. Teoría de las reacciones reversibles escalonadas. Ed. I. N. Literatura, Moscú, 1961. (en ruso).
2. LAPAN, A. A. y A. L. SERST: "Trabajos del Instituto Minero-Metalurgico de Irkutia", no. 13, pp. 158, 168; no. 16, p. 137, 1958 (en ruso).
3. RATNER, Z. L.: "Estabilidad de los complejos carbonato-amoniacaes en autoclaves, para la lixiviación de las menas de Co-As". Trabajos del Instituto Guiproniquel, no. 29, p. 57, 1966 (en ruso).

GDU 543.42:546.740 + 746.73 (729.16)

ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS DE NIQUEL (II) Y COBALTO (II) EXTRAIDOS CON ACIDO CAPRILICO Y 2-PICOLINA

RESUMEN

Se estudió la distribución de Ni(II) y Co(II) usando como extrayente el sistema ácido caprílico-2-picolina-cloroformo, a diferentes valores de pH de la fase acuosa. A partir de estos datos se determinó el número de iones hidrógeno que se intercambian en el proceso de extracción, que resultó aproximadamente 1 para el complejo extraído de Ni(II) y 2 para el Co(II).

Se determinó el número de moléculas de amina coordinadas a los complejos extraídos, variando la concentración de amina y fijando los índices restantes, con lo que se obtuvieron valores aproximadamente iguales a la unidad en ambos casos.

Se investigó la estructura y la composición de los complejos por espectroscopia en la región visible e IR.

De los datos obtenidos se infiere que ambos complejos son hexacoordinados y de estructura octaédrica.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ /II/ И КОБАЛЬТА /II/ ЭКСТРАГИРОВАННЫХ КАПРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ И 2-ПИКОЛИНОМ

Резюме

Было изучено распределения никеля /II/ и кобальта /II/ с использованием экстракционной системы каприловой кислоты - 2-пиколина- хлороформа с изменением pH водной системы.

Определено количество водородных ионов взаимозаменяемых в процессе экстракции.

Получено приблизительно значения I водородный ион для экстрагированного комплекса никеля и 2 водородных иона для кобальта. Определено количество молекул аминокислот координированных, с изменением концентрации аминов и были зафиксированы другие параметры, по значению близких к единице.

Исследованы строения и составы комплексов методами видимой и инфракрасной спектроскопии. Из этих результатов следует, что оба комплексных соединения гексакоординированные и имеют октаэдрическое строение.

ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS DE NIQUEL (II) Y COBALTO (II) EXTRAIDOS CON ACIDO CAPRILICO Y 2-PICOLINA

Lic. Blanca Hernández Martínez*, Asistente

Lic. Eumelia Garnica Hernández*, Profesor Auxiliar

Lic. Gisela Peralta Meseguer*, Instructor Graduado

Técnico Francisco Abreu Liste*

En la literatura se reporta la utilización de ácidos monocarboxílicos alifáticos y aminas en la extracción de metales [1-11]. Estos ácidos generalmente se encuentran asociados en fase orgánica por lo que resulta conveniente estudiar su estado de asociación en dicha fase. Además, la presencia de amina muchas veces mejora el proceso de extracción, de ahí que el objetivo de este trabajo sea el estudio de la distribución del ácido caprílico en presencia y ausencia de 2-picolina, usando como diluyente cloroformo y la evaluación de la separación de níquel(II) y cobalto(II) empleando este sistema.

DESARROLLO

Los reactivos fundamentales que se utilizaron fueron los siguientes: ácido caprílico, 2-picolina, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y cloroformo, todos químicamente puros.

Para el estudio de la distribución del ácido en ausencia de amina se prepararon soluciones cloroformicas en un rango aproximado de concentraciones de 0,05 a 1,2 mol/l. De igual forma se realizó el estudio de la distribución de la amina en ausencia del ácido.

*Departamento de Química Inorgánica y Analítica de la Universidad Central de Las Villas

Para la distribución del ácido en presencia de 2-picolina se utilizaron disoluciones donde la concentración de uno de los componentes se mantuvo constante e igual a 0,5 o 1 M y el otro variable en el rango de concentraciones de 0,05 a 1,2 mol/l. En dichas soluciones se determinaron exactamente las concentraciones de ácidos y amina [2]. Como fase acuosa en la extracción se utilizó disolución de NaNO_3 0,1 M a fin de mantener la fuerza iónica constante. Como extrayentes de los metales se utilizaron disoluciones clorofórmicas de ácido caprílico 1 M y 2-picolina 0,5 M.

Las disoluciones acuosas para la extracción de metales se prepararon mediante dilución de disoluciones valoradas de sales de níquel y cobalto hasta concentraciones 10^{-3}M , añadiendo la cantidad correspondiente de disolución de álcali o ácido hasta obtener el pH necesario.

En todos los casos se pusieron en contacto ambas fases y se agitaron durante 15 minutos. Se separaron las fases y se determinaron las concentraciones de los componentes mediante técnicas convencionales [2, 13]. Además, se midió el pH de las disoluciones acuosas en un pH-metro Metrohm E 510.

Se registraron espectros IR del ácido caprílico en cloroformo en el rango de concentraciones estudiado, en un espectrofotómetro (SP-2000) PÝE-UNICAM, usando el método capilar.

TABLA 1. Estudio de la distribución del ácido caprílico en el sistema $\text{Cl}_3\text{CH}-\text{H}_2\text{O}$.

$[\text{HA}]_{\text{inic.}}$ (mol/l)	$[\text{HA}]_{\text{ac}}$ (mol/l)	$[\text{HA}]_{\text{o}}$ (mol/l)	$D \cdot 10^2$
0,08330	0,00093	0,08237	0,88
0,15190	0,00125	0,15065	1,20
0,49986	0,00370	0,49610	1,34
0,74480	0,00472	0,74008	1,56
0,99764	0,00626	0,99138	1,58
1,22404	0,00709	1,21595	1,71

Los resultados obtenidos en el estudio de la distribución del ácido caprílico se muestran en la Tabla 1. Como se observa, el coeficiente de distribución varía con el aumento de la concentración del ácido. Con los datos anteriores representamos la dependencia del $\log [\text{HA}]_{\text{o}}$ contra $\log [\text{HA}]_{\text{ac}}$ (Figura 1). La recta obtenida no pasa por el origen de coordenadas y su pendiente es igual a 1,2. Ambos resultados indican que el ácido caprílico presenta en alguna medida asociaciones en fase orgánica en el rango de concentraciones estudiado [3]. Esto fue corroborado registrando la región carbonílica del espectro IR, donde aparece $\nu_{\text{C=O}}$ en 1720 cm^{-1} como corresponde al ácido asociado [12].

Tomando en consideración la posibilidad de la formación de dímeros en el diluyente, la distribución de dichos ácidos entre las fases se describe por la ecuación

$$D = \frac{C_{\text{o}}}{C_{\text{ac}}} = R_{\text{HA}} + 2 K_d R_{\text{HA}}^2 [\text{HA}]_{\text{ac}} \quad [3]$$

donde C_{o} y C_{ac} son las concentraciones totales del ácido en las respectivas fases, $R_{\text{HA}} = \frac{[\text{HA}]_{\text{o}}}{[\text{HA}]_{\text{ac}}}$ es la constante de distribución, $[\text{HA}]_{\text{o}}$ y $[\text{HA}]_{\text{ac}}$ son las concentraciones de equilibrio del ácido en las fases orgánica y acuosa respectivamente y K_d es la constante de dimerización.

TABLA 2. Estudio de la distribución de 2-picolina en el sistema $\text{Cl}_3\text{CH}-\text{H}_2\text{O}$.

$C_{\text{Am inic.}}$ (mol/l)	$[\text{Am}]_{\text{ac}}$ (mol/l)	$[\text{Am}]_{\text{o}}$ (mol/l)	$D \cdot 10^2$
0,0492	0,0020	0,0472	0,2360
0,1594	0,0050	0,1544	0,3080
0,3442	0,0125	0,3317	0,2653
0,4921	0,0175	0,4746	0,2712
0,6757	0,0250	0,6507	0,2602
0,8364	0,0325	0,8039	0,2473
0,9996	0,0400	0,9596	0,2399
1,1373	0,0425	1,0948	0,2576

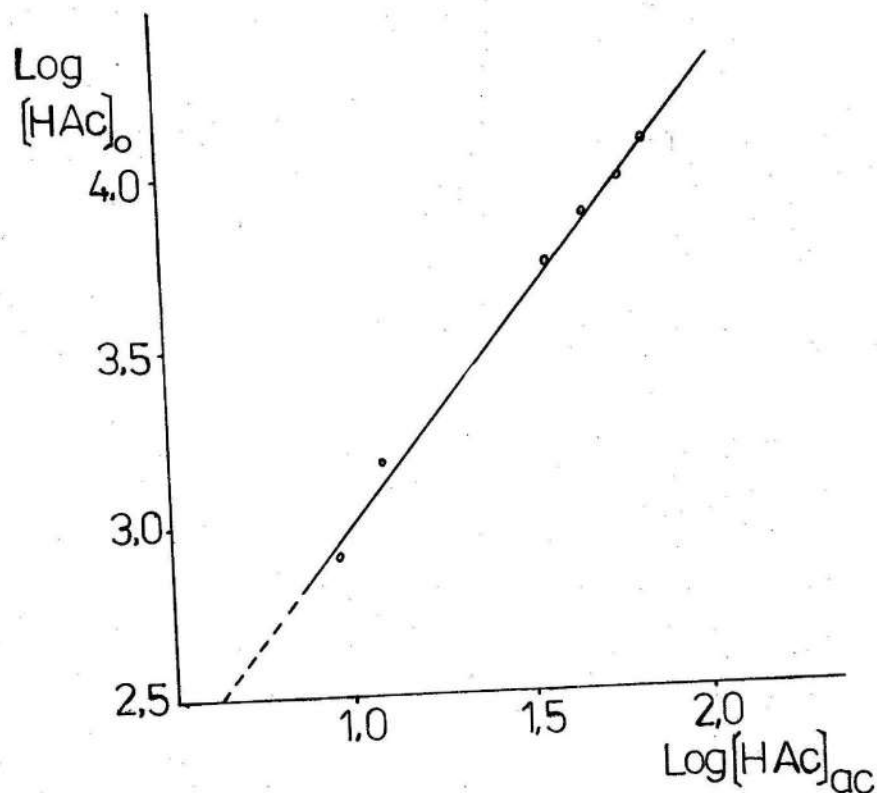
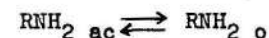
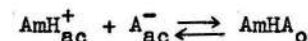


Fig. 1. Estudio de la distribución del ácido caprílico en el sistema cloroformo-agua.

En la Tabla 2 se dan los valores del coeficiente de distribución de la 2-picolina en el rango de concentraciones estudiado (0,05-1,2 mol/l). Como puede observarse dichos valores varían muy poco al cambiar las concentraciones de la amina, por lo que podemos suponer que tiene lugar una distribución física entre ambas fases mediante el siguiente equilibrio:



En el estudio de la distribución del ácido en presencia de concentraciones variables de la amina, puede suponerse la formación de la sal orgánica AmHA, de acuerdo al siguiente equilibrio [2-5,10] :



considerando que dicha sal está totalmente disociada en fase acuosa y no disociada en fase orgánica.

La constante aparente correspondiente a este equilibrio puede expresarse de la forma siguiente:

$$K = \frac{[\text{AmHA}]_{\text{o}}}{[\text{AmH}]_{\text{ac}} [\text{A}^-]_{\text{ac}}}$$

donde: $[\text{AmHA}]_{\text{o}}$ es la concentración de la sal en fase orgánica, $[\text{AmH}]_{\text{ac}}$ y $[\text{A}^-]_{\text{ac}}$ son las concentraciones de los iones de la sal en fase acuosa.

La concentración de la sal AmHA en fase orgánica se consideró igual al componente en defecto y las concentraciones de los iones de la sal en fase acuosa las calculamos de acuerdo a expresiones que se reportan en la literatura [6].

TABLA 3. Distribución de ácido caprílico en presencia de concentraciones variables de 2-picolina (0,05-1,2 mol/l).

Acido caprílico 0,5 M			Acido caprílico 1 M		
1	2	3	4	5	6
0,0533	12,50	11,26	0,0719	6,30	23,52
0,1632	3,98	7,42	0,0999	5,01	5,69
0,3774	7,98	8,83	0,4037	2,51	6,00
0,5253	0,79	6,74	0,5996	1,58	4,75
0,7089	0,71	4,58	0,7996	1,00	4,78
0,8619	0,63	3,51	1,0233	0,79	4,67
1,0089	0,39	2,77	1,2313	0,63	3,62
1,1730	0,32	2,17	1,4391	0,50	3,03

1- $C_{Am\ inic.}$ (mol/l)
 2- $[H^+]_{ac} \cdot 10^{-6}$ (mol/l)
 3- $K \cdot 10^3$

4- $C_{Am\ inic.}$ (mol/l)
 5- $[H^+]_{ac} \cdot 10^{-6}$ (mol/l)
 6- $K \cdot 10^3$

TABLA 4. Distribución de 2-picolina en presencia de concentraciones variables de ácido caprílico (0,05-1,2 mol/l).

2-picolina 0,5 M			2-picolina 1 M		
1	2	3	4	5	6
0,0522	0,31	6,00	0,0500	2,51	1,59
0,0799	0,50	2,73	0,0875	3,16	1,68
0,0999	0,63	2,47	0,1062	3,98	1,47
0,2675	1,00	4,48	0,3812	6,30	2,99
0,5904	1,58	8,18	0,5625	7,94	3,09
0,7565	1,99	7,42	0,7562	10,00	3,21
0,9401	2,51	6,41	0,9437	12,5	3,85
1,1437	3,16	5,58	1,1312	15,8	4,48

1- $C_{HA\ inic.}$ (mol/l)
 2- $[H^+]_{ac} \cdot 10^{-6}$ (mol/l)
 3- $K \cdot 10^3$

4- $C_{HA\ inic.}$ (mol/l)
 5- $[H^+]_{ac} \cdot 10^{-6}$ (mol/l)
 6- $K \cdot 10^3$

Los resultados obtenidos en la distribución de dicha sal se muestran en las Tablas 3 y 4. En todos los casos se observa una variación irregular de los valores de la constante de distribución aparente, al cambiar la concentración del ácido o de la amina, lo que puede estar relacionado con el efecto de la concentración sobre la disociación de las moléculas de la sal en ambas fases (u otras interacciones químicas que puedan ocurrir en el proceso de extracción).

Los valores de las concentraciones aparentes de la sal son en todos los casos muy superiores a las constantes de distribución del ácido puro y de la amina pura lo que demuestra que la mezcla presenta mejor capacidad como extrayente que los componentes puros.

Teniendo en cuenta la mayor capacidad de extracción de la mezcla en relación con los componentes puros, utilizamos esta para evaluar la separación de Ni(II) y Co(II).

Los datos obtenidos en la distribución de cobalto y níquel con ácido caprílico en presencia de 2-picolina en función del pH se exponen en la Tabla 5, Figura 2. En la curva correspondiente al cobalto (II) se observa que la presencia de 2-picolina amplía el rango de pH donde ocurre una extracción efectiva con referencia al reportado en la extracción de este metal con ácido caprílico [15]; sin embargo, para el níquel se observa una disminución del rango de pH de extracción, lo que puede estar relacionado con la naturaleza de los complejos formados en el proceso de extracción. Además, para el cobalto se alcanza un 88,3 % de extracción, mientras que para el níquel el valor máximo es de 59,9 %. Al comparar ambas curvas (Figura 2) se observa que a pH mayores que 5 el por ciento de extracción del níquel disminuye mientras que el de cobalto aumenta hasta aproximadamente 7, por lo que en este rango puede valorarse la separación parcial de ambos materiales.

194

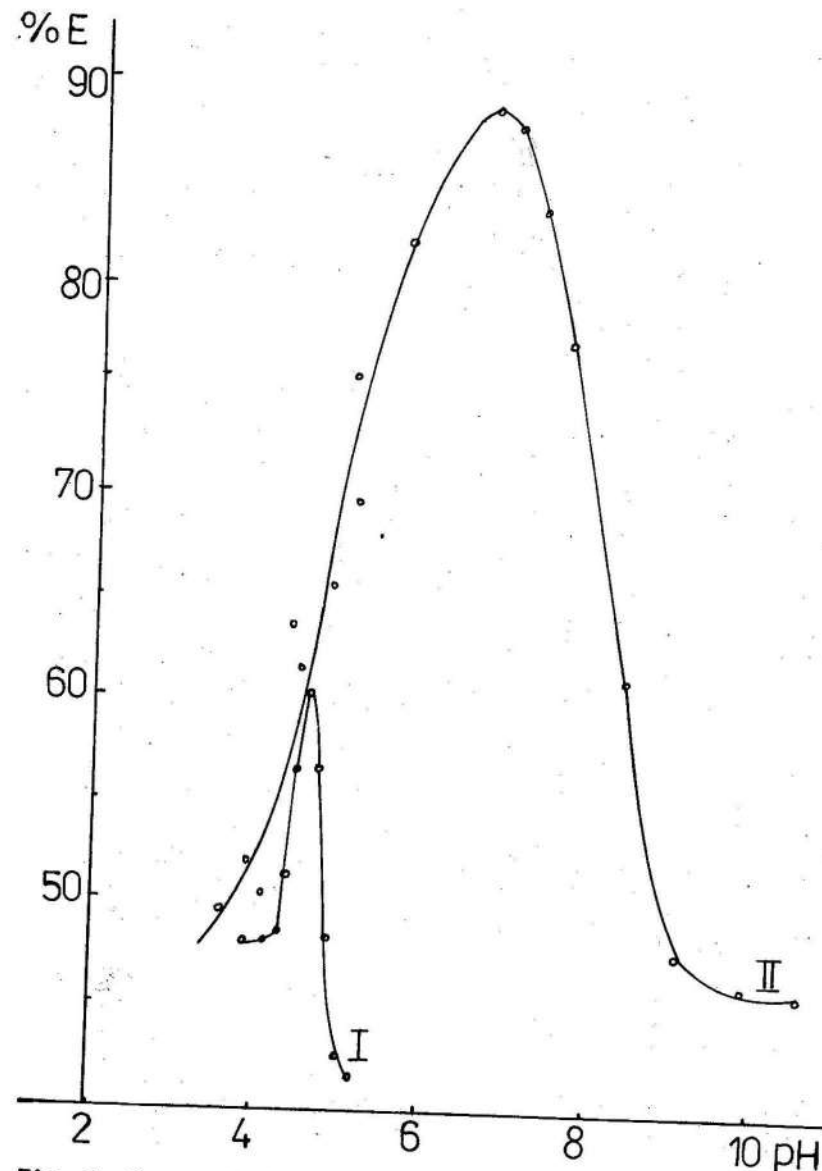


Fig. 2. Curvas de distribución de Ni(II) y Co(II) con 2-picolina y ácido caprílico.

TABLA 5. Extracción de Co(II) y Ni(II) por ácido caprílico-2-picolina en dependencia del pH.

$[Co^{2+}]_{inicial} = 0,0606 \text{ g/l}$

$[Ni^{2+}]_{inicial} = 0,0870 \text{ g/l}$

pH	$[Co^{2+}]_{org.}$ (g/l)	% E	pH	$[Ni^{2+}]_{org.}$ (g/l)	% E
1,2	0,0107	16,8	4,0	0,08615	47,85
3,7	0,0301	49,2	4,2	0,08615	47,85
4,0	0,0296	51,6	4,4	0,08612	48,42
4,2	0,0306	50,0	4,5	0,08610	50,72
4,6	0,0381	62,5	4,7	0,08602	55,89
4,7	0,0375	61,0	4,8	0,08595	59,91
5,1	0,0395	64,8	4,9	0,08602	55,89
5,3	0,0419	68,8	5,0	0,08615	47,65
5,4	0,0458	75,3	5,1	0,08626	41,52
6,1	0,0495	81,5	5,2	0,08645	30,60
7,1	0,0536	88,3	5,3	0,08654	25,43
7,7	0,0505	83,0	5,5	0,08656	24,28
8,0	0,0466	76,6			
8,6	0,0361	59,2			
10,0	0,0276	45,0			

CONCLUSIONES

1. Se comprobó que el ácido caprílico se encuentra parcialmente dimerizado en el rango de concentraciones estudiado.
2. Los resultados obtenidos en la distribución de la 2-picolina muestran que en la misma tiene lugar un proceso de distribución física.
3. Se determinó que la mezcla de ácido caprílico y 2-picolina presenta mejores posibilidades como extrayente que los componentes puros.
4. Se comprobó que la mezcla ácido caprílico-2-picolina presenta posibilidades para evaluar la separación parcial de níquel(II) y cobalto(II) a pH superiores a 5.

REFERENCIAS

1. PYATNITSKY, I. V. y otros: "Extracción de aminocomplejos de metales con ácidos monocarboxílicos alifáticos". Revista Anal. Quím., 26, 683, 1971 (en ruso).
2. PYATNITSKY, I. V. y otros: "Extracción de aminocomplejos de metales con ácidos monocarboxílicos alifáticos". Revista Anal. Quím., 26, 1696, 1973 (en ruso).
3. PYATNITSKY, I. V. y otros: "Extracción de aminocomplejos de metales con ácidos monocarboxílicos alifáticos". Revista Anal. Quím., 28, 50, 1973 (en ruso).
4. PYATNITSKY, I. V. y otros: "Extracción de aminocomplejos de metales con ácidos monocarboxílicos alifáticos". Revista Anal. Quím., 28, 42, 1973 (en ruso).
5. PYATNITSKY, I. V. y otros: "Extracción de aminocomplejos de metales con ácidos monocarboxílicos alifáticos". Revista Anal. Quím., 28, 1991, 1973 (en ruso).
6. PYATNITSKY, I. V. y otros: "Extracción de aminocomplejos de metales con ácidos monocarboxílicos alifáticos". Revista Anal. Quím., 29, 1697, 1974 (en ruso).

7. PYATNITSKY, I. V. y otros: "Extracción de aminocomplejos de metales con ácidos monocarboxílicos alifáticos". Revista Anal. Quím., 26, 1247, 1971 (en ruso).
8. SUKHAN, V. V. y otros: "Extracción de aminocomplejos de metales con ácidos monocarboxílicos alifáticos". Revista Anal. Quím., 29, 1690, 1974 (en ruso).
9. SUKHAN, V. V. y otros: "Extracción de aminocomplejos de metales con ácidos monocarboxílicos alifáticos". Revista Anal. Quím., 28, 541, 1973 (en ruso).
10. SUKHAN, V. V. y otros: "Extracción de aminocomplejos de metales con ácidos monocarboxílicos alifáticos". Revista Anal. Quím., 29, 1278, 1974 (en ruso).
11. PYATNITSKY, I. V.: "Extracción de aminocomplejos de metales con ácidos monocarboxílicos alifáticos". Revista Anal. Quím., 29, 2186, 1974 (en ruso).
12. NAKANISHI, KOJI: Infra-red Absorption Spectroscopy Practical. Halden-Day, Inc., San Francisco and Naukodo Comp. Ltd., Tokyo, 1964.
13. SANDELL, E. B.: Colorimetric Determination of Traces of Metals, third edition, Interscience Publishers Ltd., 415-420, 665-674, New York, 1959.
14. HERNANDEZ, B. y otros: "Estudio de la distribución de níquel(II) y cobalto(II) con mezclas de ácidos y aminas". Dpto. Química Inorgánica y Analítica, Universidad Central (Archivo).

CDU 532.7:532.2/.4 (729.1)

SOLUCIONES APROXIMADAS DEL PROBLEMA DEL MOVIMIENTO TURBULENTO DE FLUIDOS HETEROGENEOS, VISCOSOS E INCOMPRESIBLES

RESUMEN

En el trabajo se obtienen soluciones aproximadas del problema del flujo de líquidos con partículas sólidas en suspensión a partir de las ecuaciones generales del movimiento turbulento de Reynolds, para lo cual se ha considerado el flujo como un movimiento simultáneo de capas de líquidos homogéneos de diferentes densidades en el que se conserva la continuidad de la función promediada de la velocidad en toda la vertical.

Con la ayuda de la teoría matemática dimensional se obtiene un perfil logarítmico desplazado para la distribución de las velocidades promediadas en la sección transversal del flujo, y en particular para el movimiento de líquidos heterogéneos con una superficie libre, y sobre esta base se determina el gasto.

Puede obtenerse un perfil similar mediante las teorías semiempíricas de turbulencia.

En el trabajo se analizan también las ecuaciones exactas del movimiento de líquidos heterogéneos.