

## ARTICULOS PUBLICADOS EN 1993

## Vol. 10. No.1

- **Zonación gravimagnética y modelo físico geológico conceptual del cinturón orogénico cubano; Interpretación geólogo-tectónica.**  
Manuel Pardo Echarte
- **Expresión y geólogo-geoquímica de hidrocarburos someros, bitúmenes naturales asfaltitas. Implicaciones para un enfoque más integral de la exploración.**  
José R. Alfonso Roche y M. Pardo
- **Principales particularidades de la composición mineralógica de las rocas del fondo oceánico.**  
Mijail Ostroumov
- **Determinación de la distribución del níquel en las macrofases del mineral laterítico.**  
Neicis Capote, Luis A. Rojas y Pedro Basas
- **Instalaciones experimentales para el estudio de los cuerpos de contacto y la purificación de gases residuales.**  
Angel Perez
- **Disolución y purificación del carbonato básico de níquel en medio sulfato amoniacal.**  
Gonzalo Martín M.
- **Estudio de la descomposición térmica del sulfuro de níquel más cobalto industrial.**  
María M. Romero y Julio C. Liópi
- **Consideraciones sobre la molienda de los minerales lateríticos.**  
Alfredo Coello

## Vol. 10. No.2

- **Separación de cobalto utilizando el extrayente japonés PC 88 A.**  
Aurora Moreno, Elizabeth García y María E. San Roman
- **Detección de averías de cables con la utilización de resistencias variables y galvanómetro de corriente directa.**  
Juana Ibis Cala e Ileana González
- **Estudio de algunos aspectos termodinámicos y cinéticos de la descomposición térmica del carbonato básico de níquel.**  
Eduardo Pérez C., Magdalena Romero y Julio C. Liópi
- **Estudio de la distribución del hierro, níquel y cobalto en los tamaños de los granos que componen el perfil de las cortezas de intemperismo de las rocas ultramáficas hasta su desarrollo laterítico y su relación con la mineralogía.**  
Aida C. Almaguer F. y Vitezlav Zamarsky
- **Aprovechamiento de la serpentina niquelífera en la neutralización de los licores de desecho de la empresa "Pedro Sotto Alba". Segunda Parte. Recuperación del níquel contenido.**  
Osvaldo Granda, Josefina Astorga y Jaime Cheni -
- **Separación de cobalto de licores ácidos utilizando el extrayente CYANEX 302.**  
Elizabeth García, Roberto Viera y Aurora Moreno
- **Paleobase: un proyecto de sistema de Bases de Datos paleomagnéticos de Centroamérica y el Caribe.**  
Carlos M. Cruz, Carlos Ferro, Alberto García y Jesús Pajón

- **Consideraciones teóricas para la unión de planchas por explosión.**  
Benito Casals G.
- **Purificación de soluciones de sulfato de níquel más cobalto empleando el carbonato básico de níquel activo.**  
Evangelia García, Deysi Cisneros y Germán Santiago
- **Valoración mineralógica del material procesado en la empresa "Ernesto Guevara".**  
Arturo Rojas P., Moraima Fernández y Alexander Lapin
- **Preparación y beneficio de minerales lateríticos en el proceso de lixiviación ácida a presión.**  
José Falcón y Alberto Hernández
- **Materia prima cuarzosa: terminología, clasificación e importancia económica.**  
Carlos Leyva, Leonid Kulachkov y Roberto Vargas
- **Valoración mineralógica y económica del material de rechazo de la planta de pulpa de la mina Moa.**  
Arturo Rojas y Alain Carballo
- **Estudio experimental sobre la hidrólisis de los iones de hierro durante la lixiviación carbonato-amoniacal de los minerales oxidados de níquel previamente reducidos.**  
Antonic Chang y Anatoli Bobkovski

## Vol. 10. No.3

- **Paleogeografía de la cuenca "San Luis" y su importancia para la interpretación de la evolución geológica de Cuba oriental.**  
Félix Quintas C. y Jesús Blanco M.
- **El análisis modal en la microscopía de las rocas.**  
A. Jarai, M. Kosak, P. Rozza, Yamina Rios y Mirelis Rasua
- **Particularidades geólogo-geoquímicas del arco volcánico cretácico desarrollado en la provincia de Guantánamo, Cuba.**  
G. Correa, D. García, M. Pérez Y otros
- **Utilización de las zeolitas naturales cubanas como floculantes y como medio filtrante en el tratamiento de las aguas superficiales.**  
Tomás Herrera, Caridad Naomi Laria, Ileana Oropesa y otros
- **Obtención de una variante tecnológica en el proceso de los licores ácidos.**  
Evangelia García, Deysi Cisneros y Germán Santiago
- **Evaluación del extrayente chino P 507 para la separación de cobalto. Comparación con el PC 88 A.**  
Elizabeth García y Aurora Moreno
- **Producción de nodulizantes base níquel en la empresa mecánica del níquel, Moa.**  
José A. Pons, Roberto Cuza, Guido Guerrero Y María C. Ramírez
- **Aplicación de las técnicas de computación al estudio cinético de reacciones homogéneas irreversibles.**  
Jorge Arce, Miguel Garrido y Carlos Izaguirre
- **Coefficiente constructivo en transportadores de banda.**  
Walter Quesada F.

## INVESTIGACION CINETICA Y TERMODINAMICA DEL CARBONATO BASICO DE NIQUEL INDUSTRIAL POR CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO

Dra. María Magdalena Romero R.\*  
Dr. Julio César Liópi Y.

\* Instituto Superior Minero Metalúrgico  
\*\* Instituto de Materiales y Reactivos para la Electrónica

**RESUMEN:** Se emplea la calorimetría diferencial de barrido en la investigación del carbonato básico de níquel industrial. El uso de esta técnica permitió calcular los calores de reacción correspondientes a cada efecto de la descomposición térmica de la sustancia y evaluar la capacidad calorífica a diferentes temperaturas. También se calculan parámetros cinéticos y se establecen los modelos más probables de las transformaciones que tienen lugar a diferentes velocidades de calentamiento.

**ABSTRACT:** Differential scanning calorimetry is employed in the investigation of industrial basic nickel carbonate. The use of this technique allowed to calculate the reaction heats corresponding to each effect of the thermal decomposition of the substance and to evaluate the heated capacity at different temperatures. Also, kinetic parameters are calculated and kinetic models of the transformations that have place are established at different heating rates.

### INTRODUCCION

En este trabajo se utiliza la posibilidad que brinda la Calorimetría Diferencial de Barrido como técnica de análisis térmico, al permitir la detección de calor cedido o absorbido por la sustancia durante el calentamiento lineal de ésta. La detección se realiza registrando la variación del flujo calorífico  $dH/dt$ , aportado por el equipo para

que la diferencia de temperatura  $\Delta T$  entre la muestra y la referencia sea igual a cero. De tal forma, el área bajo la curva de los efectos calóricos detectados lleva la información acerca del  $\Delta H$  de la transformación, mientras que la forma de los efectos describe la cinética de la misma.

### METODOS DE INVESTIGACION

Se utiliza el método de Jerez [2] para el procesamiento de los datos cinéticos en la determinación de los modelos más probables, basado en la siguiente expresión:

$$\frac{\Delta(\ln \frac{d\alpha}{dt}) - \Delta[(\ln f(\alpha))]}{\Delta[\ln(1-\alpha)]} = \frac{E}{R} \frac{\Delta(1/T)}{\Delta[\ln(1-\alpha)]}$$

donde:

- $\alpha$ : grado de transformación de la sustancia
- $E$ : energía de activación
- $T$ : temperatura
- $R$ : constante de los gases
- $f(\alpha)$ : función que describe el modelo cinético

En este método rige el criterio de que la función que mejor describa el modelo cinético de la transformación, será

aquella para la cual el intercepto sea el menor y en un ajuste ideal, igual a cero.

Para la determinación de los parámetros cinéticos de las transformaciones se utiliza el método diferencial de Achar [1] de acuerdo a la expresión:

$$\ln \left( \frac{d\alpha/dt}{T(\alpha)} \right) = \ln \frac{A}{\beta} - \frac{E}{RT}$$

donde:

- $A$ : factor de Arrhenius
- $\beta$ : velocidad de calentamiento que se impone a la muestra para su descomposición. En el ajuste de rectas, de la pendiente se obtiene la energía aparente de activación, y del intercepto se obtiene el factor de Arrhenius.

## PARTE EXPERIMENTAL

El carbonato básico de níquel industrial purificado de fórmula aproximada  $X(\text{NiCO}_3)Y(\text{Ni}(\text{OH})_2) \cdot n \text{H}_2\text{O}$  se investiga en un equipo comercial DSC-Mettler con una celda tipo DSC-30 acoplada a un microprocesador TA-4000, que permite obtener automáticamente los valores del grado de transformación ( $\alpha$ ) a cada temperatura. Los pares de valores  $\alpha$ ,  $T$  constituyen los datos cinéticos.

El equipo permite también obtener los valores de calores de reacción durante el calentamiento lineal de la muestra y evaluar la capacidad calorífica de ésta, a las temperaturas deseadas.

La descomposición térmica de la sustancia se sigue con las velocidades de calentamiento de 3, 5 y 10 K/min.

## RESULTADOS Y DISCUSION

En la Fig. 1 se muestran los efectos calóricos registrados durante la descomposición térmica de la sustancia con un calentamiento programado de  $\beta = 10 \text{ K/min}$ .

Estos efectos corresponden a procesos relacionados con la salida del agua de hidratación y parte de la

de constitución, el primero y con la salida del resto del agua de constitución y del  $\text{CO}_2$ , el segundo. Esto se confirma por espectrometría de masa [3] en el estudio realizado con el carbonato básico de níquel anhidro  $\text{-NiCO}_3 \cdot 2 \text{Ni}(\text{OH})_2$ .

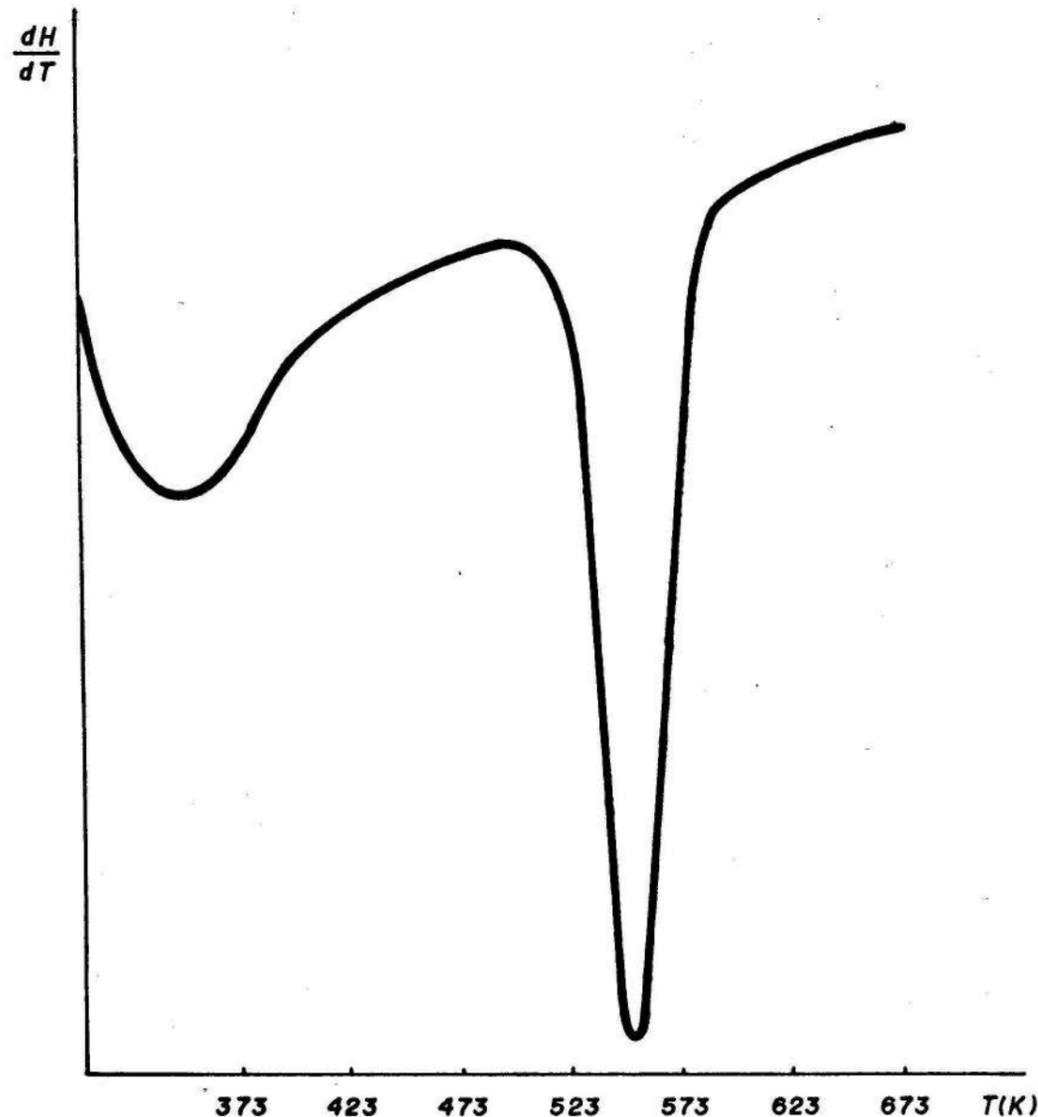


FIGURA 1. Efectos detectados por CDB.  $\beta = 10 \text{ K/min}$ .

Para el primer efecto se obtiene  $\Delta H = (233,70 \pm 11,85) \text{ J/g}$  y para el segundo  $\Delta H = (299,87 \pm 12,25) \text{ J/g}$ .

TABLA 1. Calores de reacción calculados por los efectos registrados

$\beta \text{ (K/min)}$	Efecto	$\Delta H \text{ (J/g)}$
3	1 <sup>ero</sup>	222,32
	2 <sup>do</sup>	303,39
5	1 <sup>ero</sup>	250,06
	2 <sup>do</sup>	309,67
10	1 <sup>ero</sup>	228,73
	2 <sup>do</sup>	286,55

Primer efecto  $\Delta H = (233,70 \pm 11,85) \text{ J/g}$   
Segundo efecto  $\Delta H = (299,87 \pm 12,25) \text{ J/g}$

En la Tabla 2 se dan los valores de capacidad calorífica evaluados para diferentes temperaturas. Así el valor medio de la capacidad calorífica entre 473 y 513 K es de  $(1,61 \pm 0,04) \text{ J/g K}$ , mientras que después de la segunda transformación entre 613 y 753 K es de  $(0,41 \pm 0,05) \text{ J/g K}$ .

TABLA 2. Capacidades caloríficas evaluadas para las diferentes fases

T(K)	Capacidad calorífica (J/g K)
473	1,66
483	1,63
493	1,58
503	1,56
513	1,65
613	0,57
623	0,49
6333	0,44
643	0,43
653	0,40
663	0,39
673	0,39
683	0,38
693	0,37
703	0,38
713	0,38
723	0,36
733	0,38
743	0,40
753	0,41

En la Tabla 3 se presentan los resultados de los parámetros cinéticos calculados y modelos determinados

como más probables a partir de los datos de  $\alpha$  y de  $T$ , con los métodos citados.

TABLA 3. Parámetros cinéticos y modelos más probables de la descomposición térmica de la sustancia

Efecto	$E \text{ (kJ/mol)}$	$a \text{ (s}^{-1}\text{)}$	Modelo cinético	
$\beta = 3 \text{ K/min}$	1 <sup>ero</sup>	$57,8 \pm 0,6$	$6,4 \times 10^5$	D5
	2 <sup>do</sup>	$133,0 \pm 1,0$	$7,2 \times 10^9$	D6
$\beta = 5 \text{ K/min}$	1 <sup>ero</sup>	$61,7 \pm 0,7$	$2,9 \times 10^5$	D5
	2 <sup>do</sup>	$129,0 \pm 8,0$	$6,6 \times 10^9$	D6
$\beta = 10 \text{ K/min}$	1 <sup>ero</sup>	$61,8 \pm 1,0$	$4,8 \times 10^5$	D5
	2 <sup>do</sup>	$124,5 \pm 1,7$	$1,4 \times 10^9$	D6

En las transformaciones correspondientes al primer efecto se determinó como más probable el método de difusión D5, que responde [6] a una difusión con actividad decreciente del reaccionante y el paso limitante de la velocidad de las transformaciones es la difusión de los productos gaseosos de la descomposición a través de la capa del nuevo producto en formación y se caracteriza por las siguientes funciones:

$$f(\alpha) = [(1 - \alpha)^{4/3} \cdot (1 - \alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$$

$$g(\alpha) = 2/3 [(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]^2$$

En la salida del resto de agua de constitución y del  $\text{CO}_2$ , en el segundo efecto se estableció, como más probable, el modelo G6, que es un modelo de crecimiento tridimensional [6], en el cual el paso limitante, al igual que en el caso anterior, es la difusión de los productos gaseosos de la descomposición a través, en este caso, de la capa de óxido de níquel que se está formando. Las funciones analíticas que se describen son:

$$f(\alpha) = 1 - \alpha [-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}$$

$$g(\alpha) = 3/2 [-\ln(1 - \alpha)]^{2/3}$$

Estos resultados coinciden con los obtenidos cuando utilizamos otra técnica de análisis térmico y otros métodos de procesamiento de datos cinéticos [5] para las velocidades de calentamiento de 5 y 10 K/min.

## CONCLUSIONES

Los resultados de esta investigación, obtenidos por primera vez para esta sustancia por CDB, son de importancia para realizar evaluaciones económicas de diferentes procesos donde intervenga el tratamiento térmico de ella, pues el consumo energético estará dictado tanto por los  $\Delta H$  de las transformaciones, como por las capacidades caloríficas de las diferentes fases.

Es recomendable que para diseños tecnológicos relacionados con el tratamiento térmico del carbonato básico de níquel industrial se tengan en cuenta los parámetros cinéticos y termodinámicos y modelos determinados en su descomposición térmica en este trabajo.

## REFERENCIAS

1. ACHAR, B., G.W. BRINDLEY and J.H. SHARP: *Kinetics of solids*. Proc. Int. Clay Conf. Jerusalem I, 67, 1966.
2. JEREZ, A., E. RAMOS *et al.*: "A method for the kinetic analysis of non-isothermal decomposition reactions of solids". *Thermochimica Acta*. 115, 175, 1987.
3. ROMERO, M.M. y J.C. LLOPIZ: "Kinetic study by mass spectrometry and the calculation of the enthalpy of decomposition of basic nickel carbonate". *Thermochimica Acta*. 152, 329, 1989.
4. ———: "Expresiones analíticas para los modelos de crecimiento por nucleación y nucleación-cristalización". *Revista Cubana de Física*. 1, 1989.
5. ROMERO, M.M.: *Cinética de reacciones topoquímicas y la caracterización de productos intermedios de la industria niquelífera*. Tesis doctoral defendida en mayo 1992.
6. SESTAK, J.: *Thermophysical Property of Solids: their Measurements and Theoretical Thermal Analysis*. Ed. Acad. Praga, 418 pp., 1984.



**MOA** La  
Región Minera  
de Cuba

Para asegurarle un suministro uniforme al proceso, el mineral procedente de las minas se descarga en un depósito de reserva de mineral húmedo, donde es homogeneizado por medio de cuatro grúas de pórtigo.

## COMPORTAMIENTO DEL EXTRAYENTE CYANEX 301 PARA LA EXTRACCION DEL ZINC DE SOLUCIONES DE SULFATOS

Ing. Aurora María Moreno Daudinot

Centro de Investigaciones de la Laterita

**RESUMEN:** Se efectúa un estudio preliminar, teniendo como objetivo evaluar a escala de laboratorio el extrayente ácido CYANEX 301 para su posible utilización en la extracción del zinc de las soluciones de sulfatos obtenidas, al disolver los sulfuros producidos en el proceso de lixiviación ácida, donde se encuentra este metal en concentraciones que no superan un g/L.

Se determinan a temperatura ambiente los tiempos óptimos para la extracción y reextracción, la capacidad de carga práctica. Se alcanzaron extracciones de 99 % de Zn a pH 3.

**ABSTRACT:** There is accomplished a preliminary study to laboratory scale about CYANEX 301 extractant for its possible applications in the zinc extraction of sulphates solutions obtained when dissolving the sulphides produced in the acid leaching process, where this metal appears in the concentration that do not exceed 1 g/L.

The optimum time of extraction and stripping, and the practical load capacity are determined to a 25 °C temperature; 99 % of zinc extractions to pH 3 are achieved.

### INTRODUCCION

Los extrayentes fosfóricos, fosfónicos y fosfínicos extraen el zinc en un amplio rango de pH, desde 2 hasta 6. Algunos son muy conocidos como el DP 8R (di 2-etilhexil) ácido fosfórico, PC 88A (2-etilhexil) ácido fosfónico, CYANEX 272 (bis 2,4,4, -trimetilpentil) ácido fosfónico y el CYANEX 302 (bis 2,4,4, -trimetilpentil) monotiofosfónico, [1,2,3,4,5].

El CYANEX 301 fue sintetizado para la extracción del zinc sin calcio en soluciones efluentes del proceso de fabricación del rayón [1].

Todos los reactivos de base fósforo son capaces de extraer el zinc, pero el CYANEX 301 es el primer reactivo que tienen tanta afinidad por este metal, siendo su selectividad muy superior a la de otros reactivos orgánicos del fósforo a pH muy bajos [1].

El objetivo principal de este trabajo es estudiar este extrayente para valorar su posible utilización en la purificación de soluciones, específicamente la solución que se obtiene como resultado de la disolución de los sulfuros de la tecnología ácida, donde se encuentra aproximadamente un g/L de zinc. Este zinc constituye la impureza más persistente en el proceso de separación del cobalto mediante la extracción por solventes.

Durante la extracción líquido-líquido del cobalto con los extrayentes del tipo fosfórico (D2EHPA), fosfónico (P 507) y fosfínico (CYANEX 272), el zinc es extraído junto al cobalto, lo mismo ocurre con ambos en la etapa de reextracción. Esta investigación constituye un paso hacia la obtención de soluciones más puras.

### CARACTERISTICAS DEL REACTIVO DE EXTRACCION

El reactivo CYANEX 301, extrayente ácido de base fósforo, del tipo dialquil ditiofosfínico, es un compuesto que contiene azufre y es más fuerte que su análogo oxiácido CYANEX 272. Es un intercambiador de cationes, cuyo componente activo es el bis (2,4, trimetilpentil) ácido ditiofosfínico.

Entre sus propiedades típicas podemos citar su apariencia, líquido de color verde; su olor, débilmente característico del sulfuro de hidrógeno; pureza, de un 74 a un 80 % del componente activo; gravedad específica, 0,95; viscosidad, 78 cP y solubilidad en agua, 7 mg/L.

Este ácido, como tal, es capaz de extraer muchos metales en pH bajo, menor de 2. El CYANEX 301 no

distingue entre los metales pesados en este rango de pH; sin embargo, se observa un alto grado de selectividad de extracción de metales pesados sobre las tierras alcalinas [1].

Todos los ácidos de base fósforo pueden ser utilizados para la separación del Zn y el Ca; sin embargo, estos ácidos no exhiben tan alta selectividad por el Zn contra el Ca como el CYANEX 301.

La reacción química que caracteriza la extracción del Zn en este caso es:

