

Los cálculos por los modelos (8, 9 y 10) para $\xi(1,1)=1$ (separación ideal) pronostican la posibilidad de obtener productos preconcentrables de Co y Fe con concentraciones de 0,130 - 0,139 % y > 60 % respectivamente.

TABLA 9. Resultados experimentales de la función $\beta(l,1)$ para el hierro (vía húmeda)

Tamaño de las partículas, l , mm	Contenido del elemento, %				
	Intensidad de corriente, A				
	0,5	2	4	6	7
0,223	53,5	56,9	40,18	59,25	39,0
0,700	58,7	54,0	49,32	51,41	40,0
1,69	57,4	56,7	57,4	55,6	45,5
3,565	57,7	58,0	58,3	57,3	51,6
6,375	61,0	59,1	58,1	58,6	52,5
8,000	60,3	58,3	55,4	55,0	48,5

CONCLUSIONES

Los métodos clásicos para el estudio de la beneficiabilidad del escombro laterítico no permiten obtener la información real de su posible tratamiento mecánico dada la complejidad mineralógica del material. La separación de este material en varios componentes considerando una sola propiedad de separación, es imposible.

La utilización del enfoque fraccional por más de una propiedad de separación, pronostica la posibilidad de su procesamiento mecánico para la obtención del preconcentrado de Co y Fe; las funciones de distribución $\gamma(1,1)$ y $\beta(1,1)$ por el tamaño y la susceptibilidad magnética así lo demuestran. El empleo de más de una propiedad de separación permite acotar los límites de separación de las fases mineralógicas presentes en el escombro laterítico.

Simbología

β_c : Contenido del concentrado para el Co, Ni y Fe, %.

γ_i : Salida del concentrado, %.

$\xi(1,1)$: Característica de separación del equipo, unidades.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMMON CHOKROUM, M.: *Contribución a la valoración de los ferralitas de Nueva Caledonia*, vol. 1, p. 170, Universidad de Kancy, 1972.
- ALEJOIN, V. et. al.: *Informe sobre los trabajos de exploración geológica y orientativa en el yacimiento Punta Gorda*, Moa, 1977.
- ALMAGUER, F. A. y V. ZAMARZY: «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», *Rev. Minería y Geología*, vol. 2, no. 2, 1993.
- WILLS, B.: *Mineral processing technology*, 5ta Edition, Pergamon Press. Oxford. N.Y. Seonl., Tokyo, 1992.
- CARNEL, R. y R. GIOVANNOLI: *Effect of cobalt on the formation of crystalline ion oxides from ferrihydrite in alkaline media*. *Clay and Clay minerals*, vol. 37, no. 1, pp. 65-70, 1989.
- FALCÓN, H.J.; F.A. HERNÁNDEZ y C.G. CARTHU: *Beneficio de minerales Lateríticos. Utilización de perspectivas*, monografía, ISMM, Moa, 1992.
- FERNÁNDEZ, M.E.: *Sovershenstvovanie pererabotki oksidnykh nikelivnykh rud suchetom kompleksno izpolzovanie rud. Disc. ha isk uch sten. Cand. tejn nauk*, L. G. I., Leningrado, 1991.
- GINSBURG, I. et. al.: *Minerales de la corteza de intemperismo Antigua de los Urales*, Academia de Ciencias de la URSS, 1951.
- KULIEKOV, B., et. al.: *Mineralogichesky spravochnik. Tejnologa obogatitelja*, Nedra, Moskva, 1984.
- LAGO, L. y Y. VOLUIKOV: *Disminución de los principales consumidores de ácido en lixiviación*, Seminario Internacional sobre Tecnología de Lixiviación ácida de los minerales lateríticos, Moa, noviembre, 1991.
- NIKITIN, K.K.: *Corteza de intemperismo de las rocas ultrabásicas del macizo Burkal*, De. Naura, 1962.
- ROJAS, P.A. y M.P. BEYRIS: «Influencia de la composición mineralógica en la sedimentación del material limonítico de frentes de explotación de la Industria Pedro Soto Alba», *Rev. Minería y Geología*, vol. 11, no. 1, 1994.
- ROJAS, P.A. y M.G. OROZCO: «Iniciación al estudio de las fases minerales fortalecedoras de níquel en el horizonte limonítico del yacimiento Moa», *Rev. Minería y Geología*, vol. 11, no. 2, 1994.
- SOBOL, S.I.: «Composición de las lateritas de Moa y su influencia sobre los procesos de lixiviación de minerales por ácido sulfúrico en autoclaves», *Rev. Tecnológica*, no. 5 y 6.
- TRONOV, O.N.: *Zakonomiosti effektivnovo Razdelenia mineralov v protsessaj obogashenia polieznyj oscopaemij*, Nedra, Moskva, 1984.
- ANAND RAO, V.K.; T. SKEENIVAS; R. NATARAJAN and N.K. RAO: *Preconcentration of the nickel values from lateritic chomite ore overburden, Sukinda, Orissa, India. International Symposium. The Problems of complex ore utilization (Cu, Ni, Co, Sn, Al, Mg, Ti and Noble Metals)*, p. 112, Saint Petersburg, 1994.
- RAO, V.; S.R.S. SATRY; F.E. SCHEIDER and H. HOBERG: *Amphoteric collectors to enrich nickel from lean lateritic chomite overburden. International Symposium. The Problems of complex ore utilization (Cu, Ni, Co, Sn, Al, Mg, Ti and Noble Metals)*, p. 111, Saint Petersburg, 1994.

Aspectos de la termodinámica de la precipitación-oxidación de sulfuros de níquel y cobalto

Neicis Capote Flores*
Luis Javier Fiffe Muguercia**
Raquel María Acosta Chávez***

* Máster en Química Metalúrgica. Investigador agregado, Centro de Investigaciones de la Laterita
** Doctor en Ciencias Químicas. Profesor titular del departamento de Química de la facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas de la Universidad de Oriente
*** Doctor en Ciencias Químicas. Profesor titular del departamento de Química de la facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas de la Universidad de Oriente

INTRODUCCIÓN

En los momentos actuales los aspectos teóricos que tratan de explicar los procesos metalúrgicos y que conforman su teoría, se basan en el estudio relacionado con las reacciones químicas que se llevan a cabo en las mismas y que pueden ser analizadas desde tres criterios diferentes (Habashi, 1980).

1. Análisis de la transferencia de energía y la posibilidad de que las reacciones químicas tengan lugar a una determinada temperatura, lo cual se denomina enfoque termodinámico.
2. Análisis de la velocidad con que transcurren las reacciones químicas, así como el mecanismo que explica las transformaciones, lo cual se denomina enfoque cinético.
3. Análisis de los procesos de transferencia electrónica que se manifiesta en el momento en que se efectúan las reacciones químicas, lo cual se denomina enfoque electroquímico.

Con el fin de lograr la separación de cobalto y elevar la calidad de los productos finales: óxido y sínter, hace aproximadamente una década, se implantó previa a la separación del carbonato de níquel (II), una modificación al proceso carbonato-amoniacoal. Al tratar la solución con hidrogenosulfuro de amonio en determinadas condiciones se logra una precipitación selectiva del cobalto (II) y no significativa de níquel (II) en forma de sulfuros de níquel más cobalto, que en el argot industrial, se conocen como sulfuros mixtos. Se ha detectado que los sulfuros obtenidos por esta vía, experimentan una reacción de oxidación violenta en el momento en que son separados del medio de reacción. Este fenómeno puede provocar inflamación del producto lo que dificulta su almacenamiento y transportación.

Hasta el presente, se han realizado diferentes trabajos de investigación sobre el proceso de precipitación-oxidación de los sulfuros mixtos obtenidos en el proceso carbonato-amoniacoal, enfocados generalmente hacia cómo tratar dicho material para que no ocurra la oxidación violenta con inflamación; no obstante aún persisten incógnitas sobre el fundamento teórico de los procesos de precipitación y oxidación, y las condiciones energéticas bajo las cuales estas transcurren.

Al considerar lo expuesto anteriormente se presentan los resultados de los cálculos realizados para determinar la variación de energía libre y la constante de equilibrio de las posibles reacciones que se llevan a cabo en el proceso de precipitación-oxidación de los sulfuros de níquel y cobalto en medio amoniacoal.

RESUMEN: En los momentos actuales, los aspectos teóricos que tratan de explicar los procesos metalúrgicos, y que conforman su teoría, se basan en el estudio relacionado con las reacciones químicas que se llevan a cabo en los mismos y que pueden ser analizados a través de la transferencia de energía y la posibilidad de que las mismas tengan lugar a determinada temperatura.

En el presente trabajo se calculan a diferentes temperaturas las funciones termodinámicas del proceso de precipitación-oxidación de sulfuros mixtos obtenidos al tratar los licores producto de la lixiviación carbonato-amoniacoal con soluciones de hidrogenosulfuro de amonio.

Como las reacciones químicas propuestas se llevan a cabo en disoluciones acuosas, y por la carencia de datos termodinámicos referente a las especies iónicas, los cálculos de funciones como: energía libre y constante de equilibrio, se realizaron a través del Principio de Correspondencia de la Entropía, desarrollado por Criss y Cobble.

ABSTRACT: In the current moments, the theoretical aspects that try to explain the metallurgical processes, and that conform their theory, are based on the study related with the chemical reactions that are carried out on its and that could be analyzed through the energy transference and the possibility of take place to determined temperature.

In this work are carried out calculations of thermodynamics functions to several temperatures of the precipitation-oxidation process of mixed sulphides gotten upon trying the liquors product of the ammonium-carbonate leaching with solutions of ammonium hydrogensulphide.

As the proposed chemical reactions are carried out in aqueous solutions and because the absence of thermodynamics data with respect to the ionic species the calculations of thermodynamics functions like: free energy and equilibrium constant, were carried out through the Correspondence Principle of Entropy developed by Criss and Cobble.

Aspectos teóricos del análisis termodinámico

La termodinámica como ciencia se apoya en una serie de funciones: la energía libre (ΔG), la entalpía (ΔH), la entropía (ΔS) y la constante de equilibrio (K_p) que permiten obtener criterios acerca del comportamiento de las reacciones químicas a diferentes temperaturas antes de efectuarlas experimentalmente.

Entre los métodos de determinación de la constante de equilibrio se utiliza con frecuencia el de los cálculos termodinámicos. Este permite emplear los datos experimentales obtenidos en sistemas más simples para la determinación de la constante de equilibrio de reacciones aún no estudiadas experimentalmente.

Sin embargo, a veces para una misma reacción química los resultados de los cálculos termodinámicos difieren entre los distintos investigadores, ello está condicionado fundamentalmente por dos causas: la imperfección de los métodos de cálculo escogidos que exigen la introducción de suposiciones y aproximaciones, y el uso de diferentes valores iniciales de las magnitudes termodinámicas, determinadas experimentalmente en forma inadecuada.

En el caso de las reacciones químicas que se llevan a cabo en disolución, se carece de algunos datos termodinámicos referentes a las especies iónicas. Por ello, los trabajos dirigidos a determinar las funciones termodinámicas de los iones a diferentes temperaturas han resultado de gran utilidad. Tal es el caso del Principio de Correspondencia de la Entropía desarrollado por Criss y Cobble en 1964, que establece la existencia de la correlación lineal entre los valores de la entropía de los iones de una misma especie a diferentes temperaturas,

$$S_{298}^0 = a(t) + b(t) S^0 \quad (1)$$

siempre que la misma se exprese en una escala absoluta de temperatura denominada por los autores entropía absoluta:

$$S^0 = S_{298}^0 - 5,0 Z \quad (2)$$

donde:

Z: carga del ion;

S_{298}^0 : valor de la entropía a 298 K.

Los valores de $a(t)$ y $b(t)$ para la ecuación (1) se reportan en la literatura (Criss y Cobble, 1964). El hecho sorprendente de este principio de correspondencia es la gran similitud encontrada entre los valores calculados y los determinados experimentalmente para diferentes iones (± 2 J/mol K) hasta 423 K.

Este principio de correspondencia de la entropía, desarrollado por Criss y Cobble, ha sido empleado con muy buenos resultados en diferentes procesos hidrometalúrgicos aplicados al estudio de formación de costras en el proceso de lixiviación ácida (Acosta, 1985) así como en la hidrólisis del sulfuro de bario (Quezada, 1994).

$$\Delta G_{T_2} = \Delta G_{298}^0 + \Delta C_p \int_{T_1}^{T_2} \Delta T - \Delta S_{298}^0 \Delta T - T_2 \Delta C_p \int_{T_1}^{T_2} \ln T_1/T_2 \quad (5)$$

En dichos trabajos se explica profundamente todas las relaciones matemáticas que conforman la metodología a seguir para realizar dichos cálculos.

Metodología empleada para los cálculos de las funciones termodinámicas

El estudio termodinámico se lleva a cabo considerando las especies que participan en las reacciones y procediendo según la literatura (Acosta, 1985; Krestovnikov, 1963) de la forma siguiente:

1. Se tomó de la literatura (Latimer, 1964; Weast y Astle, 1981) los valores reportados para la entropía y la entalpía a 298 K para las especies involucradas en las reacciones estudiadas y con estos datos se calculó la energía libre de cada una de ellas a esta temperatura según la ecuación

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (3)$$

2. Para los casos en que no se encontró a nuestro alcance los valores de las funciones termodinámicas utilizadas, se emplearon los criterios siguientes tomados de la literatura (Acosta, 1985).

- Para los iones $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ no aparecen los valores de entalpía, pero sí los valores de entropía y energía libre, utilizándose estos para el cálculo de la entalpía por medio de la ecuación (3).

- En cuanto al $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ no se encontraron valores de entalpía ni de entropía, por lo que se considera la similitud de este con el ion $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ y se toma un valor aproximado de entropía calculándose luego la entalpía por medio de la ecuación anterior.

3. Se determinó el valor de la capacidad calorífica media como una función de la temperatura.

- Para sólidos y gases mediante la ecuación:

$$C_{p_m} = \frac{\int_{298}^T C_p(t) dt}{T - 298} \quad (4)$$

- Para iones se tomaron los valores en la escala absoluta y se halló la correspondencia lineal entre $C_p[T]$ y la temperatura utilizando el método de los mínimos cuadrados.

- Para el agua se tomaron los valores de $C_p(\text{H}_2\text{O})$ y se promedió su variación.

4. Se calculó la variación de entalpía, entropía y energía libre a 298 K, así como la expresión de la capacidad calorífica parcial molar en función de la temperatura para las distintas reacciones.

5. Se calculó la variación de energía libre y la constante de equilibrio a varias temperaturas (303, 308, 313, 318 K) por medio de las expresiones:

donde:

ΔG_T : variación de energía libre de la reacción a la temperatura T.

ΔG_{298}^0 : variación de energía libre a 298 K.

ΔC_p : variación de la capacidad calorífica a presión constante de la reacción.

ΔT : variación de la temperatura.

ΔS_{298}^0 : variación de la entropía de la reacción a 298 K.

$$\ln K_e = -\Delta G^0/RT \quad (6)$$

Para el estudio termodinámico de las reacciones de precipitación de sulfuros, teniendo en cuenta la composición de los licores industriales del proceso ácido (Blanco, 1982) y del proceso básico (Castellanos *et. al.*, 1874) así como el agente precipitante, y considerando los aspectos teóricos esbozados anteriormente, se conforman los diferentes sistemas (Tabla 1).

TABLA 1. Sistemas a considerar en el proceso de precipitación

Sistema	Solución de trabajo	Agente precipitante
I	Licor carbonato-amoniaco	Hidrogenosulfuro de amonio
II	Licor carbonato-amoniaco	Sulfuro de hidrógeno
III	Licor ácido	Hidrogenosulfuro de amonio
IV	Licor ácido	Sulfuro de hidrógeno

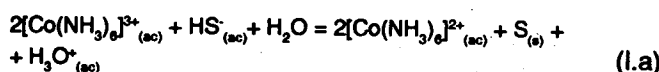
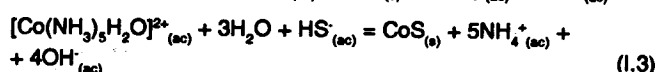
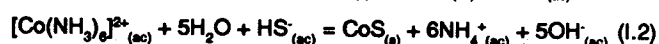
Para conformar las ecuaciones de las reacciones químicas que representan los sistemas anteriores se tuvo en cuenta los siguientes criterios:

1. En el proceso carbonato-amoniaco las especies iónicas contempladas para el níquel, corresponden al ion $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ que según Fiffe (1985) es la especie más probable. Para el caso del cobalto, se tuvieron en cuenta las especies $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ consideradas por Reyes y Álvarez (1989), las especies que pueden estar presentes en los licores industriales.

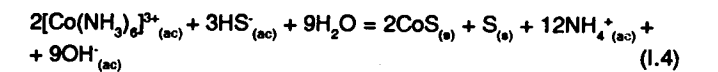
2. En el proceso ácido, las especies corresponden al Ni(II) y el Co(II).

A continuación se expresan las ecuaciones de reacciones químicas que proponemos se llevan a cabo en el proceso de precipitación de sulfuro para cada sistema estudiado.

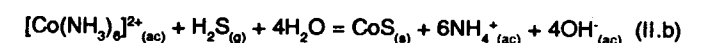
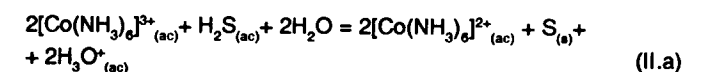
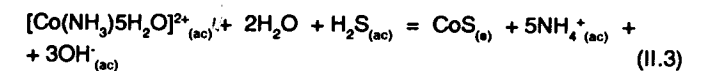
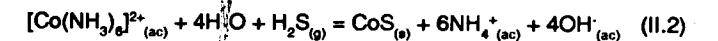
Sistema I: Para este sistema que emplea como agente precipitante el ion hidrogenosulfuro de amonio, se proponen las siguientes reacciones:



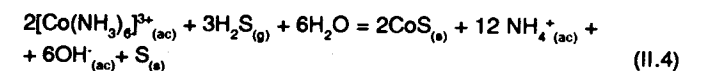
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + \text{HS}^-_{(ac)} + 5\text{H}_2\text{O} = \text{CoS}_{(s)} + 6\text{NH}_4^+_{(ac)} + 5\text{OH}^-_{(ac)}$ (I.b)
la sumatoria de las ecuaciones (I.a) y (I.b) da como resultado la ecuación:



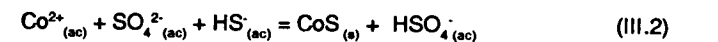
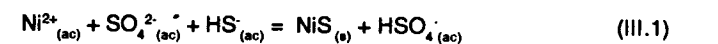
Sistema II. Para este sistema, que emplea como agente precipitante el sulfuro de hidrógeno, proponemos las siguientes reacciones:



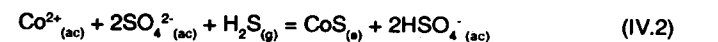
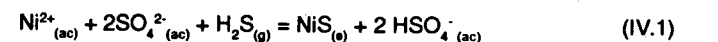
la sumatoria de las ecuaciones (II.a) y (II.b) da por resultado la ecuación II.4:



Sistema III. Para este sistema, que emplea como agente precipitante el hidrogenosulfuro de amonio, se proponen las siguientes reacciones:



Sistema IV. Para este sistema que emplea el sulfuro de hidrógeno como agente precipitante, se proponen las siguientes reacciones:



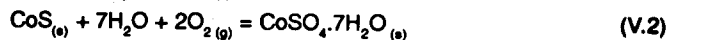
Se conformaron los sistemas para el estudio termodinámico de las reacciones de oxidación de los sulfuros, en presencia de oxígeno gaseoso (Tabla 2).

TABLA 2. Sistemas a considerar en el proceso de oxidación

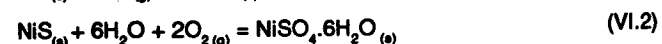
Sistema	Sistema a oxidar
V	Sulfuro de cobalto
VI	Sulfuro de níquel
VII	Hidrogenosulfuro de amonio

A continuación se expresan las ecuaciones de reacciones químicas que proponemos se lleven a cabo en el proceso de oxidación de los sulfuros para cada sistema estudiado.

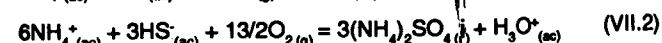
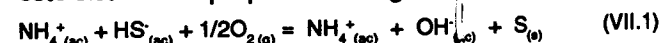
Sistema V. Corresponde a la oxidación del sulfuro de cobalto en presencia de oxígeno. Para este sistema se proponen las siguientes reacciones:



Sistema VI. Corresponde a la oxidación del sulfuro de níquel en presencia de oxígeno. Para este sistema se proponen las siguientes reacciones:



Sistema VII. Corresponde a la oxidación del hidrogenosulfuro de amonio en presencia de oxígeno. Para este sistema se proponen las siguientes reacciones:



RESULTADOS

Los valores de variación de energía libre y de constante de equilibrio para las reacciones que representan los diferentes sistemas de precipitación, se calcularon para el intervalo de temperaturas desde 303 hasta 318 K (Tabla 3).

El análisis termodinámico para el Sistema I, indica que todas las reacciones son espontáneas, para el intervalo de temperatura estudiado. De igual forma sucede para las reacciones propuestas en el Sistema II, encontrándose que el proceso de precipitación de los sulfuros de níquel y cobalto en licor carbonato-amoniaco al emplear como agente precipitante el sulfuro de hidrógeno, se ve favorecido con respecto al que usa hidrogenosulfuro de amonio; tal como lo demuestran los valores de las constantes de equilibrio determinadas; no obstante a los resultados anteriores por un problema operativo, la precipitación de los sulfuros en medio amoniaco se realiza utilizando hidrogenosulfuro de amonio.

De forma general el aumento de la temperatura, no favorece la espontaneidad del proceso.

Para el Sistema III que corresponde a la precipitación de sulfuros en medio ácido, y al emplear como agente precipitante el ion hidrogenosulfuro, los procesos son espontáneos y un aumento de la temperatura disminuye la espontaneidad del mismo.

Las reacciones representadas por el Sistema IV, resultaron ser no espontáneas en todo el intervalo de temperatura estudiado, lo que indica que no es factible precipitar sulfuro de níquel y cobalto en soluciones ácidas al emplear como agente precipitante el sulfuro de hidrógeno en condiciones normales de temperatura y presión.

En el intervalo de temperatura de 298 hasta 313 K es posible que se lleven a cabo las reacciones (V.2), (VI.1) y (VI.2) que corresponden a la oxidación del sulfuro de cobalto a sulfato de cobalto heptahidratado, y la oxidación del sulfuro de níquel al sulfato de níquel anhidro o al sulfato de níquel hexahidratado. Al tener en cuenta el valor de la constante de equilibrio de dichas reacciones, las mismas son más probables que se verifiquen a 303 K (Tabla 4).

TABLA 3. Valores de energía libre (kJ) y de la constante de equilibrio para los diferentes sistemas de precipitación

Reacción	Valor	303 K	308 K	313 K	318 K
I.1	ΔG	-392,358	-391,989	-391,644	-391,323
	K_p	$4,4 \cdot 10^{97}$	$3,0 \cdot 10^{96}$	$2,3 \cdot 10^{95}$	$1,9 \cdot 10^{94}$
I.2	ΔG	-442,23	-442,002	-441,8	-441,619
	K_p	$1,7 \cdot 10^{78}$	$9,2 \cdot 10^{74}$	$5,4 \cdot 10^{73}$	$3,5 \cdot 10^{72}$
I.3	ΔG	-652,197	-653,986	-655,783	-657,589
	K_p	$2,7 \cdot 10^{112}$	$8,2 \cdot 10^{110}$	$2,8 \cdot 10^{109}$	$1,0 \cdot 10^{108}$
I.4	ΔG	-1 016,907	-1 016,097	-1 015,249	-1 014,364
	K_p	$2,0 \cdot 10^{188}$	$2,1 \cdot 10^{189}$	$7,9 \cdot 10^{189}$	$4,2 \cdot 10^{175}$
II.1	ΔG	-444,199	-443,494	-442,803	-442,125
	K_p	$3,8 \cdot 10^{78}$	$1,6 \cdot 10^{75}$	$7,9 \cdot 10^{73}$	$4,2 \cdot 10^{72}$
II.2	ΔG	-458,673	-458,096	-457,532	-456,98
	K_p	$1,2 \cdot 10^{79}$	$4,9 \cdot 10^{77}$	$2,3 \cdot 10^{76}$	$1,2 \cdot 10^{75}$
II.3	ΔG	-686,154	-687,606	-689,058	-690,507
	K_p	$1,9 \cdot 10^{118}$	$4,1 \cdot 10^{118}$	$9,9 \cdot 10^{114}$	$2,6 \cdot 10^{113}$
II.4	ΔG	-42,146	-41,508	-40,878	-40,257
	K_p	$1,8 \cdot 10^7$	$1,1 \cdot 10^7$	$6,6 \cdot 10^6$	$4,1 \cdot 10^6$
III.1	ΔG	-54,712	-56,074	-57,474	-58,911
	K_p	$2,7 \cdot 10^9$	$3,2 \cdot 10^9$	$3,9 \cdot 10^9$	$4,7 \cdot 10^9$
III.2	ΔG	-51,268	-52,471	-53,714	-54,995
	K_p	$6,9 \cdot 10^8$	$7,9 \cdot 10^8$	$9,2 \cdot 10^8$	$1,1 \cdot 10^9$
IV.1	ΔG	34,727	34,695	34,663	34,633
	K_p	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$2,0 \cdot 10^{-8}$
IV.2	ΔG	6,471	6,597	6,723	6,849
	K_p	$7,7 \cdot 10^{-2}$	$7,6 \cdot 10^{-2}$	$7,54 \cdot 10^{-2}$	$7,49 \cdot 10^{-2}$

TABLA 4. Valores de energía libre (kJ) y de constante de equilibrio para las reacciones de los sistemas de oxidación

Reacción	Valor	298 K	303 K	308 K	313 K	318 K
V.1	ΔG	4 223,4	3 716,38	3 789,46	3 810,21	4 012,02
	K_p	$1,467 \cdot 5 \cdot 10^{-742}$	$8,804 \cdot 10^{-648}$	$9,440 \cdot 8 \cdot 10^{-644}$	$4,262 \cdot 9 \cdot 10^{-636}$	$2,908 \cdot 6 \cdot 10^{-627}$
V.2	ΔG	-687,6	-	-	-	-
	K_p	$3,26 \cdot 10^{120}$	-	-	-	-
VI.1	ΔG	-687,0	-762,59	-717,33	-707,70	-699,48
	K_p	$2,66 \cdot 10^{120}$	$2,95 \cdot 10^{131}$	$4,848 \cdot 10^{121}$	$1,28 \cdot 10^{118}$	$7,94 \cdot 10^{114}$
VI.2	ΔG	-718,28	-1 029,60	-869,99	-814,69	-785,57
	K_p	$8,083 \cdot 10^{125}$	$3,158 \cdot 10^{177}$	$3,548 \cdot 10^{147}$	$9,193 \cdot 10^{135}$	$1,101 \cdot 10^{129}$
VII.1	ΔG	-169,73	-168,37	-167,67	-166,97	-166,28
	K_p	$1,69 \cdot 10^{32}$	$2,577 \cdot 10^{27}$	$8,28 \cdot 10^{26}$	$3,22 \cdot 10^{24}$	$1,51 \cdot 10^{22}$
VII.2	ΔG	-755,64	-750,66	-748,34	-746,05	-743,81
	K_p	$2,86 \cdot 10^{132}$	$2,581 \cdot 10^{129}$	$8,27 \cdot 10^{126}$	$3,23 \cdot 10^{124}$	$1,52 \cdot 10^{122}$

Si bien los valores de ΔG de las reacciones (VII.1) y (VII.2) correspondientes a la oxidación del agente precipitante, hidrogenosulfuro de amonio indican espontaneidad de dichos procesos, el que corresponde a la oxidación a sulfato de amonio se ve favorecido por sus valores elevados de la constante de equilibrio.

CONCLUSIONES

1. Las bajas temperaturas favorecen el complejo proceso de precipitación de los sulfuros de níquel y cobalto obtenidos a partir de los licores carbonato-amoniacoales con hidrogenosulfuro de amonio o con sulfuro de hidrógeno.
2. La oxidación de los sulfuros de níquel y cobalto es un proceso complejo favorecido por bajas temperaturas, dando lugar a la formación de sulfatos del tipo $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y NiSO_4 .
3. La oxidación del agente precipitante, NH_4HS a sulfato de amonio es el proceso más probable de las reacciones propuestas.

BIBLIOGRAFÍA

- ACOSTA, R.: *Génesis de las incrustaciones de la lixiviación ácida de minerales lateríticos*, Tesis de doctorado, Univ. de Oriente, Stgo de Cuba, 1985.
- ASENCIO y SABATIER: Bull. Soc. Franc. Min. Cristall, 81, pp. 12-15, 1958.

- BLANCO, J.: *Química inorgánica II*, Ediciones ENPES, La Habana, 1982.
- CASTELLANOS, J. et al.: *Metalurgia extractiva de los minerales oxidados de níquel*, La Habana, 1974.
- CRISS, C and J. COBBLE: *Journal of American Chemical Society*, vol. 83, no. 24, pp. 5385-5393, 1964.
- FIFFE, L.J.: *Cinética de la disolución del níquel y el cobalto metálicos en soluciones carbonato-amoniacoales*, Tesis de doctorado, Univ. de Oriente, Stgo de Cuba, 1985.
- GLASSTONE, S.: *Termodinámica para químicos*, 3ra edición, Edic. Aguilar, Madrid 1987.
- GUERASIMOV, J.: *Cursos de Química Física*, tomo I, Editorial Mir, Moscú, 1971.
- HABASHI, F.: *Principios de extractiva metalúrgica*, vol. 2, Quebec, Canadá, 1980.
- KRESTOVNIKOV, A. et al.: *Manual para el cálculo de los equilibrios de reacciones metalúrgicas*, Metallurgizdat, Moscú, 1963.
- LATIMER, W.M.: *The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solution*, Ed. Prantice Hall, Inc, USA, 1964.
- REYES, E. y M. ÁLVAREZ: *Comportamiento estadístico de la oxidación de cobalto (II) en licores industriales empleando óxido de níquel (II)*, Univ. Oriente, Stgo de Cuba, 1989.
- MARTELL, A. y R. SMITH: *Critical stability constants*, vol. 4, Plenum, New York, 1977.
- PERRY, J.: *Chemical engineer's handbook*, 7ma edición, MacGraw Hill, New York, 1973.
- QUEZADA, O.: *Estudios teóricos prácticos para la optimización de los procesos de obtención de sales de bario*, Trabajo de diploma, Universidad de Oriente, Stgo de Cuba, 1994.
- WEAST, R. and M. ASTLE: *Handbook of chemistry and physics*, 61 edición, CRC, Press, Inc., 1981.

