



MINISTERIO DE EDUCACIÓN SUPERIOR
INSTITUTO SUPERIOR MINERO METALÚRGICO
"Dr. Antonio Núñez Jiménez"
FACULTAD DE METALURGIA Y ELECTROMECAÁNICA
DEPARTAMENTO DE METALURGIA

Lixiviación ácida del concentrado magnético de una muestra de cola de la empresa René Ramos Latour".

Tesis presentada en opción al título de Ingeniero en Metalurgia

Alexander de la Rosa Barrios

MOA

2013



MINISTERIO DE EDUCACIÓN SUPERIOR
INSTITUTO SUPERIOR MINERO METALÚRGICO
"Dr. Antonio Núñez Jiménez"
FACULTAD DE METALURGIA Y ELECTROMECAÁNICA
DEPARTAMENTO DE METALURGIA

Lixiviación ácida del concentrado magnético de una muestra de cola de la empresa René Ramos Latour".

Tesis presentada en opción al título de Ingeniero en Metalurgia

Autor: Alexander de la Rosa Barrios

Tutores: Prof. Asist. Ing. Armando Rojas Vargas, MSc.

Ing. Aurelio Acosta Chacón, MsC.

Prof. Aux. Ing. Evangelia García Peña, MsC.

MOA

2013

Yo: Alexander de la Rosa, autor de este trabajo de diploma, que tiene como título: **Lixiviación ácida del concentrado magnético de una muestra de cola de la empresa René Ramos Latour**” y los tutores, Prof. Asist. Ing. Armando Rojas Vargas, Ms.C.; Ing. Aurelio Acosta Chacón, Ms.C. y Prof. Aux. Ing. Evangelia Peña, MsC.; declaramos la propiedad intelectual de este al servicio del Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa para que disponga de su uso cuando estime conveniente.

Alexander de la Rosa Barrios
Diplomante

Prof. Asist. Ing. Armando Rojas Vargas, Ms.C.

Ing. Aurelio Acosta Chacón, Ms.C.

Prof. Aux. Ing. Evangelia García Peña, MsC.

PENSAMIENTO

“No concibo propósito más alto que el de enseñar cómo tomar de la naturaleza aquella serenidad y justicia y consuelo y fe de que está rebosante, -y cómo sacar de nosotros mismos, [...] la capacidad que tenemos, para la consecución de la felicidad, de reconocer y de confiar en la armonía de nuestra naturaleza y en esa constante relación de la naturaleza y el hombre, cuyo conocimiento da a la vida un nuevo sabor, y priva a la tristeza de buena parte de su veneno y de su amargura”

José Julián Martí Pérez

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la revolución cubana que me ha dado esta enseñanza gratuita, y de la forma más sincera la colaboración de todos y todas las personas que de una forma u otra han contribuido a la realización de este trabajo.

A mis amigos(as) que me han soportado mis malacrianzas y me han apoyado.

A Armando Rojas Vargas por las largas horas de descanso dedicado a este trabajo de diploma y para que estuviera la lucidez y con la calidad que hoy estamos observando.

A Aurelio Acosta que además de ser mi tutor, ha sido un hermano y consultor.

A Evangelia García, tutora del ISMM de Moa, por su atención y las recomendaciones dadas para la correcta culminación de la tesis.

A Marcia Maria Mastrapa por su insistencia de desarrollarnos el intelecto para tener un final siempre esperado con nosotros.

A la profesora Ana Roque por su apoyo que de no ser por ella en todos estos años de estudios, no hubiese alcanzado toda la literatura.

A la sede universitaria que se encuentra en Nicaro y con ella a los profesores de aquí y de Moa.

A los compañeros del laboratorio central de la empresa Cmdte “René Ramos Latour” por su ayuda incondicional.

A los compañeros del CEDINIQ de nicaro por su colaboración en especial Lic. Deysi, Ing. Yarilys, Ing. Crispin, Tec. Mercedes, Tec. Andres y Ing. Liset Chadman.

A mis compañeros de estudios que nos hemos sobrellevado y ayudado que perdurará para siempre.

A todos Gracias.

DEDICATORIA

Dedico mi trabajo de Tesis a mis padres, que inspiraron en todo momento mi desarrollo académico. Ellos me mostraron el mundo de las ciencias exactas y son los responsables últimos de que pudiera realizar mis estudios y en especial: Mi mamá que por su insistencia consecutiva me impulsa a esto que hoy he llegado.

A mi esposa que ya no está.

A mi tía Clarita que me hizo obligación de la lectura y a la superación profesional.

A mis hermanos que sin su apoyo tampoco hubiese llegado hasta aquí.

Resumen

El objeto de esta investigación fue determinar el efecto de las variables de operación temperatura de la pulpa, concentración de ácido sulfúrico y relación ácido sulfato, sobre la recuperación de los metales de níquel, cobalto, silicio, magnesio y manganeso para la cual se empleo un diseño factorial 2^{K-1} con un nivel central y una réplica para un total de 18 experimentos. La materia prima que se empleo fue una muestra del concentrado magnético de la lixiviación carbonato amoniacal de la empresa "René Ramos Latour". Se obtuvo que la concentración de ácido, la temperatura y la interacción entre r-Ácido/sulfato de hierro II y temperatura ejercen un efecto directamente proporcional sobre las extracciones de níquel, magnesio, silicio y manganeso, poseyendo el ácido el efecto preponderante. La extracción de cobalto se favorece con el incremento de la concentración de ácido sulfúrico, siendo la única variable con efecto estadísticamente significativo para un 95 % de nivel de confianza. Las extracciones de níquel fueron de un 45,4 %; cobalto, 47 %; óxido de silicio (IV), 21,5 %; óxido de magnesio, 68,8 % y manganeso de 26,7 %. A la temperatura de 75 °C; concentración de ácido sulfúrico, 40 g/l; r-Ácido/Sulfato de hierro, 5,76; es posible inhibir la extracción de silicio, con reducción de la recuperación de níquel en un 24,1 %; cobalto, 14,9 %; óxido de magnesio, 31,8 % y manganeso, 17,2%.

Summary

This investigation centered its study on the acid leaching of the magnetic concentrate obtained from a sample of residual solid coming from carbonate-ammonia process, "René Ramos Latour". The purpose was to determine the effect of the variables: temperature of the pulp between 75 °C and 95 °C; concentration of sulphuric acid, 40 g/l and 100 g/l; quotient between the concentration of acid and sulfate of iron (II) (relation $r\text{-Ácid/sulfate Fe (II)}$) between 1,33 and 5,76, on the metal recovery. An experimental design 2^{k-1} was planned by a central level and one reply for a total of 18 runs. The fixed variables were: concentration of solid, 42 %; diameter average of particle lower than 0,113 mm; volume of pulp, 500 ml and speed of agitation, 500 rpm. Chemical composition of the magnetic concentrated was: nickel 0,37%, cobalt 0,074%, iron 51,3%, silicon dioxide 8,85%, magnesium oxide 3,47% and manganese 0,76%. The concentration of acid, temperature, and the interaction between $r\text{-Ácid/Salt}$ and temperature exercise a directly proportional effect on the extractions of nickel, magnesium, silicon and manganese, possessing the acid the preponderant effect. The extraction of cobalt is favoured by the increase of the concentration of sulphuric acid, being the only variable with statistically significant effect for 95 % of confidence level. The optimum extractions to the maximum of nickel were 45,4 %; cobalt, 47 %; silicon dioxide, 21,5 %; magnesium oxide, 68,8 % and manganese of 26,7 %. To the temperature of 75 °C; concentration of sulphuric acid, 40 g/l, $r\text{-Ácid/sulphate de Fe (II)}$ 5,76; it is possible to inhibit the silicon extraction, with reduction of the nickel recover in 24,1 %; cobalt, 14,9 %; magnesium oxide, 31,8 % and manganese, 17,2 %.

ÍNDICE

PAG

| | |
|---|-------------|
| INTRODUCCIÓN | 1 - |
| 1 MARCO TEÓRICO | 7 - |
| 1.1 <i>Fundamentos teóricos</i> | 7 - |
| 1.1.1 Lixiviación de las colas en el sistema Ácido sulfúrico-Sulfato de hierro-Agua | 8 - |
| 1.1.2 Reacciones químicas fundamentales..... | 8 - |
| 1.1.3 Análisis del efecto de las variables de operación | 9 - |
| 1.2 <i>Antecedentes</i> | 10 - |
| 1.3 <i>Conclusiones parciales</i> | 15 - |
| 2 MATERIALES Y MÉTODOS | 16 - |
| 2.1 <i>Métodos y materiales</i> | 16 - |
| 2.1.1 Muestreo y preparación de la cola | 16 - |
| 2.1.2 Preparación de la pulpa de lixiviación | 19 - |
| 2.1.3 Preparación del licor de lixiviación | 20 - |
| 2.1.4 Descripción de la instalación experimental | 22 - |
| 2.1.5 Métodos de análisis químicos..... | 24 - |
| 2.2 <i>Diseño de experimentos</i> | 25 - |
| 2.3 <i>Metodología experimental</i> | 26 - |
| 2.3.1 Fundamentos y herramientas para el procesamiento de los resultados | 26 - |
| 2.3.2 Programas computacionales y procedimiento de ejecución | 27 - |
| 2.3.3 Cálculo de las extracciones | 28 - |
| 2.3.4 Cálculos estequiométrico del consumo de ácido sulfúrico..... | 29 - |
| 2.4 <i>Conclusiones parciales</i> | 34 - |
| 3 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS | 35 - |
| 3.1 <i>Caracterización de las colas</i> | 35 - |
| 3.2 <i>Análisis de las extracciones de Níquel</i> | 37 - |
| 3.3 <i>Análisis de las extracciones de cobalto</i> | 42 - |
| 3.4 <i>Análisis de las extracciones de silicio</i> | 44 - |
| 3.5 <i>Análisis de las extracciones de magnesio</i> | 47 - |
| 3.6 <i>Análisis de las extracciones de manganeso</i> | 49 - |
| 3.7 <i>Análisis comparativo de las extracciones</i> | 51 - |
| 3.8 <i>Conclusiones parciales</i> | 53 - |
| CONCLUSIONES | 54 - |
| RECOMENDACIONES | 55 - |
| NOTACIÓN | |
| BIBLIOGRAFÍA | |
| ANEXOS | |

INTRODUCCIÓN

Cuba, con un estimado de 1 500 millones de toneladas de níquel, es uno de los países con mayor reserva mundial de yacimientos lateríticos del mundo, los cuales son procesados por vías hidrometalurgia y pirometalúrgica en la zona de Nicaro y Moa de la provincia Holguín, con el objetivo de recuperar el níquel y el cobalto como elemento principal. Esta actividad productiva es uno de los renglones económicos más importantes del país, con una producción de alrededor 75 000 toneladas anuales; pero a la vez ocasiona problemas ambientales debido a la elevada emisión de residuos contaminantes.

El procesamiento de níquel y el cobalto en Cuba data desde el año 1943 con la fundación en Nicaro de la primera industria en el mundo con Tecnología Carbonato Amoniacal (proceso Caron), hoy empresa “René Ramos Latour” cuyo cese de las operaciones productivas de níquel comenzó en octubre del 2012. En Moa operan otras dos empresas productoras: “Pedro Soto Alba” con tecnología de lixiviación ácida a presión, puesta en operación en 1959 y “Ernesto Che Guevara”, proceso CARON, desde 1986.

Las colas constituyen el desecho sólido de la producción de níquel y a la vez es una importante materia prima para la obtención de otros elementos valiosos como: níquel, hierro, silicio, aluminio, magnesio y cromo, en la actualidad, más de siete millones de toneladas al año se vierten a las presas lo cual ocasiona serios trastornos al ecosistema de la región y fuera de ella, provocando la contaminación de ríos y mares por arrastres de los mismos.

Esta investigación centra su atención en las colas de la empresa René Ramos Latour, Nicaro. Las colas de la planta se encuentran situadas en la parte suroeste de la ensenada Arroyo Blanco de la bahía de Nipe, y en las cercanía de la planta siderúrgica radicada en la Pasa, pueblo de Nicaro, cuyo depósito

data de 1^{ro} de enero de 1958 y se estima que asciende a más de 80 millones de toneladas depositadas. El proceso de extracción de níquel se puede dividir en 6 etapas principales, como se reflejamos a continuación en la Figura 1.

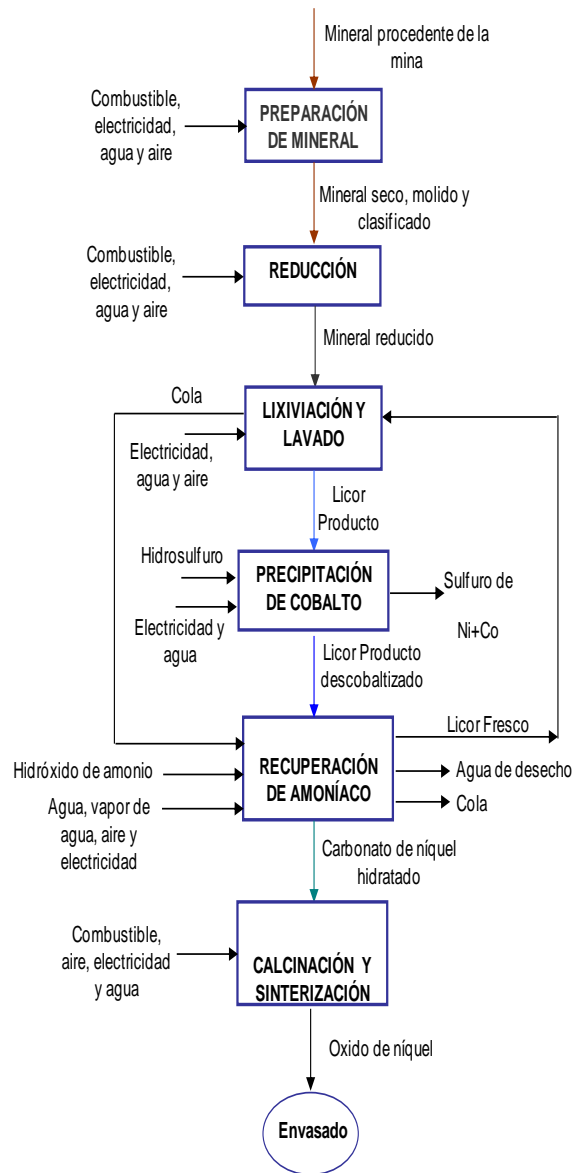


Figura 1 Diagrama de obtención del óxido de níquel

El método propuesto para la lixiviación de las colas se muestra en la Figura 2, para obtener el níquel y cobalto como elementos fundamentales.

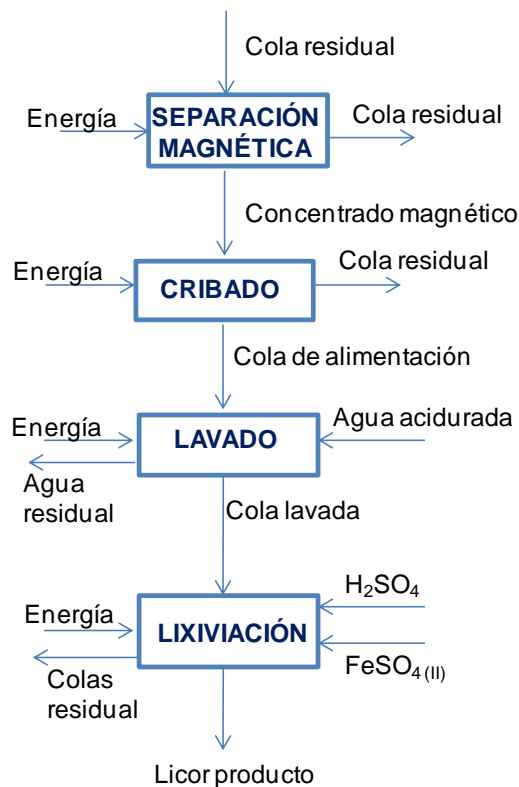


Figura 2 Esquema para el tratamiento de las colas

La cola residual procedente del depósito de colas, se somete a una separación magnética, obteniéndose un concentrado magnético el cual, mediante el cribado, se obtienen la fracción +200 mesh, para la alimentación al proceso de lavado.

El lavado con agua acidulada permite eliminar los restos de amoníaco presente en la materia prima, ya que este es una base y el proceso posterior es lixiviación con ácido sulfúrico.

El licor producto de la lixiviación, se debe someter a posteriores operación para separar los metales de interés.

Situación problemática: Teniendo en cuenta que los procesos de recuperación del níquel y cobalto por la tecnología carbonato amoniacal crean grandes volúmenes de colas, los cuales contaminan el medio ambiente y ocasionan desequilibrios al ecosistema; pero que a su vez tienen elementos valiosos tales como el níquel y el cobalto, es necesario recuperar dichos elementos

considerando su valor en el mercado mundial, fundamentalmente el cobalto que tiene un valor de \$ 22,00 en dólar la libra, de ahí surge la necesidad de proponer una tecnología para la extracción de dichos elementos constituyendo esto la situación problemática.

Problema Científico: Insuficiente conocimiento sobre las variables que influyen en la lixiviación ácida del concentrado magnético de la cola de la empresa René Ramos Latour.

Objeto de investigación: el objeto de esta investigación es el método para la lixiviación ácida del concentrado magnético de las colas procedentes de la empresa “René Ramos Latour”, para el beneficio del níquel y el cobalto.

Hipótesis: si se determina la influencia de los principales parámetros tecnológicos del proceso de lixiviación ácida de los concentrados de los residuales sólidos de la tecnología Carbonato Amoniacal de la empresa “René Ramos Latour”, entonces se podrán obtener de forma selectiva los principales elementos contenidos en las colas.

El **Objetivo General** de la investigación es determinar el efecto de los parámetros de lixiviación a presión atmosférica, del concentrado magnético de las colas de la empresa “René Ramos Latour”.

Objetivos Específicos:

1. Caracterizar la muestra del concentrado magnético de la cola de la tecnología carbonato amoniacal de la empresa “René Ramos Latour”.
2. Identificar los factores que inciden sobre la lixiviación del concentrado magnético y la naturaleza de su influencia.
3. Obtener el modelo estadístico de pronóstico de las extracciones de los metales níquel, cobalto, hierro, magnesio, sílice y manganeso.

Campo de acción: Transformaciones físicos-químicas que ocurren durante la lixiviación ácida del concentrado magnético de la cola de la empresa René Ramos Latour.

Metodología de la Investigación.

- Método lógico-histórico para analizar el efecto de las variables de operación sobre la lixiviación ácida de las colas.
- Método empírico, basado en la medición de los parámetros de operación y la observación de las tendencias.
- El análisis estadístico de la base de datos, aplicando los programas MS Excel y StatGraphics, para la obtención de los modelos y su calidad de ajuste.

Los aportes de la investigación son:

En lo Científico:

Contribución al conocimiento del comportamiento de los principales parámetros tecnológicos del proceso de lixiviación ácida a presión atmosférica de las colas de la tecnología Carbonato Amoniacal de la empresa "René Ramos Latour", con la finalidad de establecer una tecnología para el beneficio de los metales contenidos en dichas colas.

Los métodos experimentales, de análisis y los resultados obtenidos pueden ser utilizados en posteriores investigaciones, así también, empleados en la toma de decisiones acerca de lo que resta por ser investigado y el nuevo conocimiento que debe ser producido.

En lo Social:

Esta investigación es una contribución al aprovechamiento racional e integral de los recursos minerales.

Forma parte de la política de implementación de los Lineamientos de la Política Económica y Social del Partido y la Revolución, en cuanto a que responde a las necesidades del desarrollo de la economía y la sociedad a largo plazo, estando orientada a ampliar las exportaciones de alto valor agregado, en la conservación y uso racional de recursos naturales como los suelos.

En lo Económico:

El impacto sobre el desarrollo social se produce a través de la mediación de los efectos de la Ciencia y la Tecnología sobre la economía. La investigación es de utilidad a partir de materializar la recuperación de los materiales valiosos e incremento de los ingresos por este concepto. La difusión de los resultados previstos incide sobre el aporte económico de esta (u otra) investigación, al permitir, tras obtener resultados fidedignos, evitar reiteraciones en las posteriores investigaciones.

1 MARCO TEÓRICO

1.1 Fundamentos teóricos

Se exponen los resultados de un conjunto de estudios precedentes en las investigaciones en el campo de la recuperación de elementos metálicos, por lixiviación de las colas del proceso carbonato amoniacal, empleando varios reactivos de lixiviación y específicamente, con sulfato de hierro (II) y ácido sulfúrico. Todo ello tributa a una mejor comprensión de los aspectos teóricos y resultados experimentales que son objeto de análisis y de referencia para emprender el trabajo experimental.

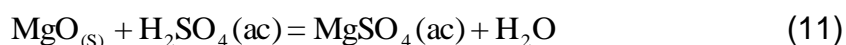
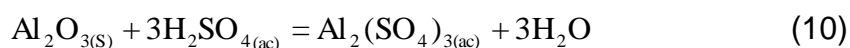
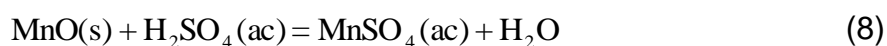
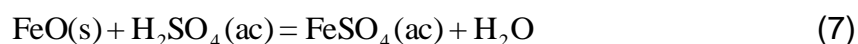
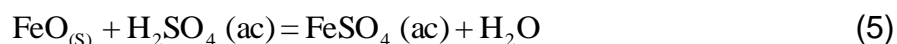
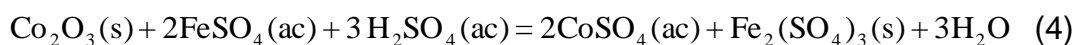
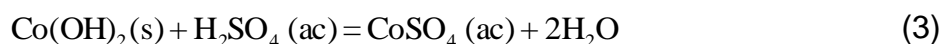
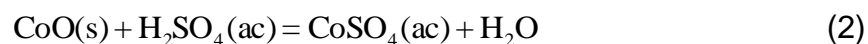
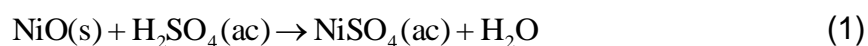
Las colas son desechos de un proceso donde se realiza la reducción del mineral producto de la lixiviación, usando una solución carbonato amoniacal para la extracción del níquel y cobalto. Durante la reducción se transforman los óxidos secundarios de hierro a los óxidos primarios y a hierro metálico, ocurriendo en la lixiviación transformaciones químicas que condicionan la estructura compleja de las colas; debe decirse que la composición mineralógica de las colas es particularmente dependiente del mineral alimentado, y las fases principales corresponden al 80 % de compuestos de hierro en combinaciones derivadas de la tostación reductora, combinaciones ferrosas con el resto de los metales presentes y el resto silicatos de hierro y magnesio

1.1.1 Lixiviación de las colas en el sistema Ácido sulfúrico-Sulfato de hierro-Agua

1.1.2 Reacciones químicas fundamentales

Las reacciones químicas involucradas, análisis de fases de los compuestos formados y de cinéticas de reacción se desarrollan en la literatura (Chang, 2000; Rojas, 2007).

La lixiviación de las colas carbonato amoniacal mediante soluciones de ácido sulfúrico y sulfato de hierro (II) tiene lugar por las siguientes reacciones:



El sulfato de hierro (II) tiene la función de agente reductor y evita la formación de cromo (VI), disminuyendo la presencia de este en la solución; producto de la interacción del sulfato de hierro (II) con los óxidos superiores de manganeso y cobalto.

1.1.3 Análisis del efecto de las variables de operación

Las variables que inciden sobre el proceso de lixiviación aplicando el ácido sulfúrico y el sulfato de hierro (II) se pueden agrupar en tres grupos:

1. Calidad de las colas en cuanto a su composición química y fineza.
2. Calidad de la operación de lixiviación en cuanto a: Temperatura de lixiviación, concentración del reactivo, relación líquido – sólido, tiempo de retención.
3. Calidad de la instalación experimental: volumen de reacción, intensidad de agitación.

En la Tabla 1.1, se muestra un resumen de las condiciones de lixiviación empleada para la lixiviación de colas con el ácido sulfúrico y el sulfato de hierro (II).

Tabla 1.1. Lixiviación de colas de la tecnología Carbonato amoniacal

| Factores | | | | | Extracción máx. | | | Referencia bibliográfica |
|----------------|--------------------------------------|-------------------------|-------------------------------------|--------------------|-----------------|--------|--------|--------------------------|
| T (°C) | H ₂ SO ₄ (g/l) | FeSO ₂ (g/l) | r- H ⁺ /Fe ²⁺ | Dp (mm) | Mn (%) | Ni (%) | Co (%) | |
| 80 y 100 | 92,5 y 138,7 | 67,0 y 100,4 | 1,38 y 2,07 | 0,075 a 0,15 | - | 44,5 | 46 | Cruz, 2012 |
| 95 | 100 | 1,0 | 100 | | - | - | 50 | |
| 85 y 100 | 20 y 40 | 1 y 3 | 6,7 y 40 | | 21,7 | 19,4 | 33,4 | García, 2013 |

Los rangos de estudio de la concentración de ácido y sulfato de hierro poseen un amplio rango en correspondencia con el volumen de la instalación experimental, como se muestra en.

La velocidad de agitación influye en el proceso de lixiviación, pues al ocurrir un aumento de la velocidad de agitación disminuye el espesor de la resistencia de la capa límite de difusión que se forma alrededor de la partícula, aumentando la difusión de los iones y moléculas hacia el seno del disolvente. Sin embargo, si

se aumenta considerablemente la velocidad de agitación, la capa límite de difusión seguirá disminuyendo hasta llegar a un límite en que el grosor de esta no variará aunque continúe aumentando la velocidad de agitación. Bajo estas condiciones, incrementos ulteriores de la agitación no darán mayores éxitos en el proceso. La agitación en el proceso de lixiviación es eficaz siempre y cuando el factor controlante sea la difusión en la capa límite junto a la superficie sólida.

1.2 Antecedentes

Para el beneficio de las colas se han realizado numerosas investigaciones. Se ha estudiado para su lixiviación diferentes soluciones como ácido sulfúrico y sulfato de hierro, la biolixiviación y la lixiviación química con los ácidos orgánicos producidos por microorganismos en sus procesos metabólicos, las colas tienen un alto contenido de hierro así como un bajo contenido de níquel y cobalto, mientras que las fases mineralógicas principales obtenidas fueron la magnetita, maghemita (Fe_2O_3), fayalita $(\text{Fe, Mg})_2(\text{SiO}_4)$ y cuarzo (SiO_2). Con el análisis de MEB se obtuvo información sobre las características morfológicas y superficiales de la cola (Figura 1). Según los resultados de estas pruebas, las colas se caracterizan por ser un material polidisperso con partículas de forma muy irregular, y con tendencia a formar conglomerados; los cuales tienen partículas cuyo núcleo está conformado por óxidos de hierro y cuarzo fundamentalmente. Estos núcleos se cubren de pequeñas partículas dispersas por toda la superficie. Capote, (2004) presentó un reporte general de la composición química de las colas de la empresa René Ramos Latour (RRL) Nicaro, de la Ernesto Che Guevara y Pedro Soto Alba, Moa. Se puede observar la diferencia en la composición química de colas de la Tecnología Carbonato Amoniacal (TCA) y de la Tecnología Ácida a Presión (TAP), resaltando que los contenidos de níquel y cobalto son muy inferiores en las colas de la TAP, producto de que esta tecnología tiene mayores niveles de extracción de estos metales que la TCA; sin embargo los contenidos de hierro, aluminio y cromo son semejantes.

Pero en este estudio se tuvo en cuenta además de las colas de la tecnología carbonato amoniacal las colas de la tecnología ácida.

Ponce (1981) reportó datos sobre colas almacenadas en las presas de Nicaro, procedentes de la empresa RRL, señalando que sus características químicas eran variables debido a la acción del intemperismo, la posible reoxidación en el transcurso del tiempo, así como la profundidad de la muestra; la composición química por él reportada es la siguiente: magnetita (55,71%), el olivino (21,64%), minerales arcillosos (9,66%), cuarzo (5,12%), cromoespínela (3,98%), y minerales de manganeso (0,81%); además de un 3% de materia orgánica y carbonatos, la investigación dio un aporte significativo sobre la composición química de las colas de la empresa "René Ramos Latour", lo que sirve de base para el desarrollo de las investigaciones con esta materia prima.

Rojas y Turro (2003) caracterizaron las colas de la empresa RRL, como un material de color negro, brillo semimetálico y predominantemente magnético. Mostraron resultados de composición granulométrica, química y mineralógica de las colas que se obtienen en las plantas de lixiviación y de recuperación de amoníaco, comprobando que las fases minerales presentes son la maghemita (γ Fe_2O_3) y magnetita ($\text{Fe} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_4$), las cuales constituyen entre el 84 y 88 %; la fayalita ($\text{Fe, Mg})_2(\text{SiO}_4)$ con un contenido de alrededor de 12%; las espinelas (Mg-cromita ($(\text{Mg,Fe}) \text{Cr}_2\text{O}_3$), entre un 5,2 y 8%, y la fase de cuarzo (SiO_2) que no supera el 2,6%.

Girald (2010) reportan la caracterización granulométrica a una muestra de cola procedente de la empresa Ernesto Che Guevara (ECG) utilizando un equipo HORIBA LA-910, obteniéndose que el 98,4 % corresponden a partículas con un tamaño de 150 μm , esta investigación su objetivo principal fue caracterizar la granulometría

Los rangos de estudio de la concentración de ácido y sulfato de hierro poseen un amplio rango en correspondencia con el volumen de la instalación experimental, como se muestra en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Instalación experimental

| Volumen reactor (L) | Volumen útil (L) | Relación L/S | Velocidad de agitación (rpm) | Referencia bibliográfica |
|----------------------------|-------------------------|---------------------|-------------------------------------|---------------------------------|
| 2,0 | 0,8 | 1,5 | 500 | Cruz, 2012 |
| - | - | 4,0 | - | Martínez, 2006 |
| 72 | - | 1,5 y 4,0 | - | García, 2013 |

Cruz, 2012, Se analizó la lixiviación de las colas de la tecnología carbonato amoniacal donde hubo una relación directamente proporcional el incremento de la temperatura y la extracción de cobalto, magnesio y manganeso; e inversa para el níquel, aluminio, silicio y manganeso. El cobalto aumentó en un 1,76 %, de 44,24 % a 46,0 %, para un tiempo de retención de 30 min., y el níquel disminuyó ligeramente de un 44,51 % a 44,27 %, aunque no refiere el error estándar del estimado.

García, 2013, obtuvo una relación directamente proporcional entre el incremento de la temperatura y las extracciones de cobalto, níquel y manganeso. Al variar la temperatura de 85 a 100 °C, la diferencia de los promedios de las extracciones entre ambos niveles fue de 1,0 % para el cobalto y de 4,0 % para el manganeso. En el artículo, no se hizo referencia a la variación del níquel.

Cruz, 2012, obtuvo que en la medida que incrementa la concentración de sulfato de hierro, aumenta la extracción promedio de cobalto en un 2,56 %, de 43,44 % a 46,0 %, para un tiempo de retención de 30 min. El efecto también es directamente proporcional para el Ni, MgO, Mn, SiO₂, excepto para el Al₂O₃. Esta tendencia la corroboró García, 2013, la variación de la concentración del agente reductor, de 1 a 3 g/L, produjo diferencias en las extracciones: de 9 % para el manganeso y de 4 % para el níquel y el cobalto.

Cruz, 2012, obtuvo que al aumentar la concentración del ácido, incrementa la extracción promedio de cobalto en un 1,76 %, de 44,24 % a 46,0 %. El efecto también es directamente proporcional para Ni, MgO e inverso para el Mn, SiO₂ y Al₂O₃.

Esta relación la corroboró García, 2013, al variar la concentración inicial de ácido sulfúrico, de 20 a 40 g/L, la diferencia de los promedios de las extracciones fue de 2 % para el níquel y 6 % para el cobalto.

García, 2013, estudió contenidos de sólidos entre 20 % y 40 % en peso, obtuvo las mayores extracciones al emplear menor contenido de sólido. Esta variable ejerce un efecto inversamente proporcional sobre la extracción, siendo las diferencias entre ambos niveles ensayados de 5 % para el níquel, 10 % para el cobalto y 3 % para el manganeso.

Las colas del proceso carbonato amoniacal de la empresa niquelífera “Ernesto Che Guevara” (ECG) ha sido objeto de estudios de lixiviación con el objetivo de recuperar las especies metálicas presentes (Baldaquín, 2004; Del Toro, 2001; Garbey, 2005; Giraldivo, 1995; Lorenzo, 2001; Martínez, 2006; Rodríguez, 2002; Arisa, 2004). En estos trabajos se han aplicado diferentes agentes de lixiviación, tales como ácidos orgánicos, inorgánicos o mezclas de ambos, obteniéndose diferentes porcentajes de recuperación de metales.

Las mayores extracciones de cobalto se obtuvieron mediante la lixiviación ácida aplicando el reactivo ácido sulfúrico + sulfato de hierro, mayor al 90 %; con ácido sulfúrico y dióxido de azufre a inferiores temperatura de lixiviación en más de 50 °C y con mayor tiempo de retención, extracciones de níquel de 44 % y cobalto de 55 %. Con estos reactivos el tiempo de retención es significativamente inferior, en unidades de hora, mientras que para los ácidos orgánicos, se requieren días.

Del Toro, 2001. Lixivió las colas del proceso carbonato amoniacal de la empresa “Ernesto Ché Guevara” donde evalúa el efecto de la temperatura, la presión y el tiempo de retención sobre las extracciones de cobalto, en este estudio obtuvo una extracción de cobalto superior de 90%.

López, 2002. Realizó una investigación con las colas del proceso carbonato amoniacal de la empresa “Ernesto Ché Guevara” donde analiza las mismas variables que Del Toro en valores de niveles diferentes los resultados de las extracciones son inferiores de 55%.

Martínez, 2006. Investigó las colas del proceso carbonato amoniacal de la empresa “Ernesto Ché Guevara” de forma similar ha Del Toro y López pero sólo analiza como variable la temperatura y la presión, los volores de extracción que obtienen son inferiores a 50%.

Cruz, 2012. Estudia sobre la lixiviación de las colas de la empresa comandante “René Ramos Latour” de Nicaro el cual desarrollo un diseño de experimento donde evaluó la temperatura en dos niveles, la presión y el tiempo de retención en la investigación analizó además de la extracción de Cobalto, la Níquel, hierro y manganeso. Los trabajos de Del Toro, Martínez y Cruz ambos utilizaron para la lixiviación el ácido sulfúrico y como reductor el sulfato de hierro II.

Pelegrín, 2005. Lixivió las colas del proceso carbonato amoniacal de la empresa “Ernesto Ché Guevara” donde evaluó la temperatura, presión y el tiempo de retención, obtuvo extracciones de cobalto superiores de 80,6%, además de determinar las extracciones de Níquel, Hierro, Manganeso. Este estudio se utilizó como lixivante el ácido sulfúrico y como agente reductor el dióxido de azufre el mismo utilizó un tiempo de retención de 120min.

Cueto, 2005. Utiliza las colas de la empresa “Ernesto Ché Guevara” para neutralizar el licor residual de la empresa “Pedro Soto Alba” evaluó las mismas variables que los antes mencionados utiliza un tiempo de retención de 30 min para una extracción de cobalto de 45,7% además analiza las extracciones de Níquel, Hierro y Manganeso pero el objetivo fundamental es el efecto de las colas como neutralezante.

Los autores Baldoquín 2004, Ramírez 2002, Garbey 2005, Ferreiro 2006, Ariza 2006 y Penedo 2008 ambos autores utilizaron lixiviación con ácidos orgánicos e inorgánicos con tiempo de retención desde 2 horas hasta 36 días, sus resultados de cobalto varían desde 36 hasta 86% de extractable no tuvieron en cuenta el análisis de la varianza.

1.3 Conclusiones parciales

De acuerdo con el análisis realizado en los acápite del presente capítulo, se pueden identificar los problemas científicos siguientes, relacionados con la lixiviación del concentrado magnético de una muestra cola de la empresa René Ramos Latour, en soluciones Ácido sulfúrico-Sulfato de Hierro-Agua

- 1 Manteniendo las condiciones de lixiviación reportadas en la literatura como factibles para la lixiviación de las colas, será posible obtener extracciones apreciables de metales del concentrado magnético de las muestras de colas, siendo determinantes la composición química y fases contenidas.
- 2 La lixiviación de las colas a presión atmosférica requieren temperaturas de lixiviación entre 95 – 100 °C; reducir este consumo energético requiere modificar los niveles experimentales de dicha variable y plantear nuevas hipótesis experimentales.
- 3 El orden de máxima extracción de metales en la lixiviación de las colas es: $Mn > MgO > Co \cong Ni > SiO_2 > Al_2O_3$; variar este orden requiere modificar los niveles de las variables de operación e investigar la interacción entre ellas.

2 MATERIALES Y MÉTODOS

Este capítulo tiene como objetivo principal exponer la metodología para la realización experimental de la lixiviación ácida para las colas de la tecnología carbonato amoniacal de la empresa “René Ramos Latour” para determinar la influencia de los parámetros que influyen en el proceso.

2.1 Métodos y materiales

2.1.1 Muestreo y preparación de la cola

Las muestras se tomaron en el dique de cola, en tres capas diferentes. Para la preparación de la cola se realizaron las siguientes operaciones: Separación magnética, Tamizado y Secado. Separación Magnética.

Una masa de 10 kg de cola (m_0) se alimenta a 4 separadores magnéticos donde ocurre la separación básica de la parte magnética (m_1) y no magnética (m_2). Estas fracciones se someten a separación magnética de limpieza y de control, con la finalidad de lograr una disgregación rigurosa. La parte no magnética (m_5) y (m_6) se someten a un separador de control medio.

Los separadores magnéticos son de tambor de vía húmeda de baja intensidad, con campo magnético permanentemente 103 kA/m (1300 Gauss) flujo paralelos unidireccional de modelo WD-WADR-190X150 (LXD en mm). En la figura 2.1 se ilustran las etapas de la separación magnética y en la figura 2.2, el separador magnético empleado.

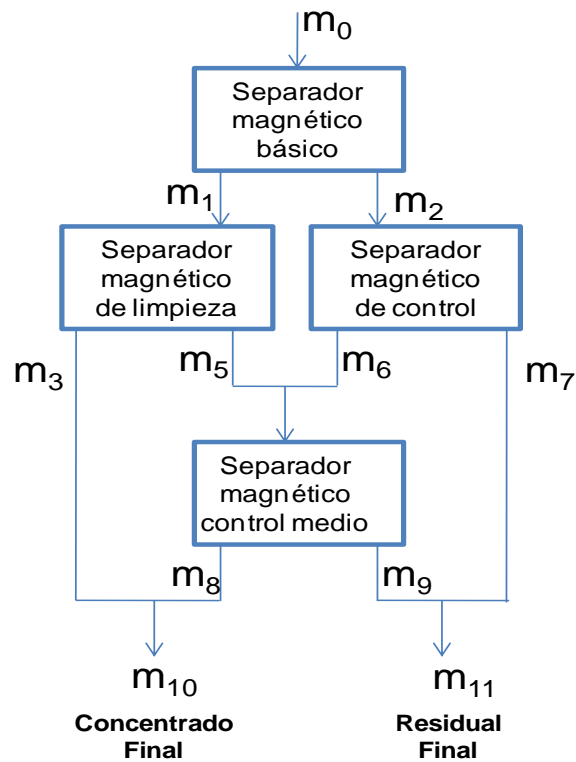


Figura 2 .1 Esquema de separación magnética



Figura 2.2 Separador magnético de tambor por vía humedades baja intensidad WD-WADR-190 X 150 (LXD en mm)

En la figura 2.3 se muestra el separador magnético que se utilizó para obtener el concentrado magnético de las colas a emplear en la investigación.

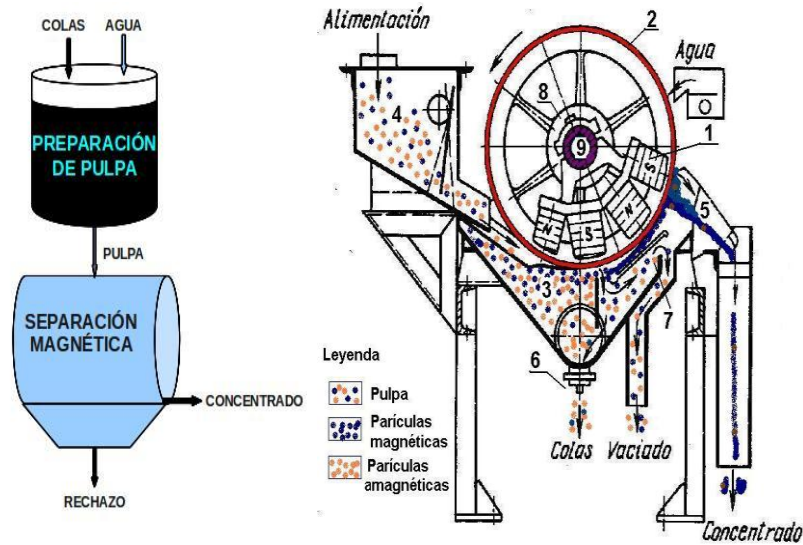


Figura 2.3 El separador magnético

Tamizado. Para el análisis granulométrico se aplica el procedimiento (Manual de procedimientos químicos cuarto de muestra código UEBT-Lc MPQ-6) por la vía húmeda de 100 g de cola empleando los tamices: 0,149, 0,074 y 0,044 mm.



Figura 2.4 Tamices

Secado. Para el secado se aplica el procedimiento (código UEBT-Lc MPQ-6). Consiste en poner a secar la muestra de 100g durante 2/hs en una mufla, sobre cápsulas de porcelana. Finalizado el tiempo de secado, se extrae la muestra de la mufla y se deje enfriar en una desecadora, para que no absorba humedad (figura 2.5), posteriormente se pesa en una balanza DENVER INSTRUMENT (figura 2.6).



Figura 2.5 Estufa de secado



**Figura 2.6 Balanza digital para la pesada de los reactivos y muestras
DENVER INSTRUMENT**

2.1.2 Preparación de la pulpa de lixiviación

Para preparar la pulpa, se calcula la masa de sólido por la siguiente metodología:

Tomando: densidad del sólido: 3640 kg/m^3 , densidad del licor: 996 kg/m^3 , densidad del pulpa: 3640 kg/m^3 y volumen de pulpa de 500 ml.

- Calcular concentración de sólidos

$$C_s = \rho_s \cdot \frac{(\rho_p - \rho_l)}{(\rho_s - \rho_l)} \quad (2.1)$$

$$C_s = 3640 \cdot \frac{(1265 - 996)}{(3640 - 996)} = 414,3$$

- Calcular masa de sólidos

$$m_s = \frac{C_s \cdot V_p}{1000} \quad (2.2)$$

$$m_s = \frac{414,3 \cdot 500}{1000} = 207,1 \text{ g}$$

- Calcular volumen de sólidos y de licor

$$V_s = \frac{m_s}{\rho_s} \quad (2.3)$$

$$V_s = \frac{207,1}{3640} \cdot 1000 = 56,9 \text{ ml}$$

$$V_l = V_p - V_s = 500 - 56,9 = 443,1 \text{ ml}$$

- Calcular concentración al tanto por ciento en masa

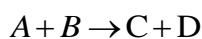
$$X_w = \frac{\rho_l - \rho_p}{\rho_l - \rho_s} \cdot \frac{\rho_s}{\rho_p} \cdot 100 \quad (2.4)$$

$$X_w = \frac{960 - 1260}{960 - 3640} \cdot \frac{3640}{1260} \cdot 100 = 32,75 \%$$

2.1.3 Preparación del licor de lixiviación

Para preparar el licor, se calculó la masa estequiométrica de ácido sulfúrico que se requiere para la lixiviación aplicando la siguiente ecuación (1), como se muestra en el Anexo.

Para una reacción cualquiera de la forma:



Aplicando la relación masa – masa

$$\frac{m(A)}{m(B)} = \frac{n(A)}{n(B)} \cdot \frac{M(A)}{M(B)} \quad (2.5)$$

Donde:

m: Masa de la sustancia (g)

n : Cantidad de sustancia (mol)

M: Masa molar (g.mol⁻¹)

En la Tabla 2.1 se muestra un resumen de dosis estequiométrica de ácido para compuesto químico y en el Anexo A-1, el desarrollo de los algoritmos de cálculos.

Tabla 2.1 Dosis estequiométrica de ácido, por compuesto químico

| Compuesto (me) | Símbolo químico | Dosis (g de H ₂ SO ₄ / g de me) |
|----------------|-----------------|--|
| Aluminio | Al | 5,480 |
| Hierro | Fe | 51,29 |
| Níquel | Ni | 0,367 |
| Cobalto | Co | 0,074 |
| Manganeso | Mn | 0,760 |
| Magnesio | Mg | 2,094 |
| Total | - | |

Aplicando la Tabla 2.1, la metodología de cálculo para una muestra de masa de cola $m_c = 200$ g de contenido de Aluminio de 3,3 %, el consumo estequiométrico de ácido sería:

$$m(H_2SO_4) = 1,5272 \cdot m_c \cdot X_{Al} \quad (2.6)$$

$$g = \frac{g(H_2SO_4)}{g(Al)} \cdot (g) \cdot \frac{(\%w)}{100}$$

$$m(H_2SO_4) = 1,5272 \cdot 200 \cdot \frac{3,3}{100}$$

$$m(H_2SO_4) = 10,08 \text{ g}$$

Este cálculo se realiza para cada compuesto químico. Considerando que la masa de ácido sulfúrico estequiométrico requerido es $m(H_2SO_4) = 10$ g, con pureza 98% y densidad $998 \frac{g}{l}$, el volumen requerido de ácido a pipetear se calcula como sigue:

$$V(H_2SO_4) = \frac{10}{\frac{98}{100} \cdot 0,998} = 10,2$$

$$ml = \frac{g}{\frac{g}{ml}}$$

Luego, se pipetea un volumen de 10,2 ml del frasco de ácido sulfúrico y se enraza al volumen experimental.

Para un reactor de Volumen igual a 500 ml la concentración másica de ácido sulfúrico estequiométrico sería:

$$c(H_2SO_4) = \frac{m}{Vd}$$

$$C(H_2SO_4) = \frac{10}{0,5} = 20$$

$$\frac{g}{l} = \frac{g}{l}$$

Y la concentración molar o molaridad:

$$M(H_2SO_4) = \frac{m}{V \cdot M}$$

$$M(H_2SO_4) = \frac{10}{0,5 \cdot 98,02} = 0,204$$

$$\frac{g}{mol} = \frac{g}{l \cdot g/mol}$$

Este algoritmo de cálculo se montó en un documento Excel, para agilizar los cálculos.

2.1.4 Descripción de la instalación experimental

La instalación experimental de lixiviación se ilustra en la figura 2.7.



a)



b)

Figura 2.7 Instalación de la lixiviación

Está compuesta por los siguientes equipos y accesorios:

- Termostato (baño de María).
- Reactor con motor de 500 rpm.
- Embudo.
- Papel de filtro.
- Erlenmeyer de 500 ml y 2000 ml.
- Baso precipitado Beaker de 1000 ml y 250 ml.
- Agitador mecánico con impelente.
- Tapón de goma sintética.
- Balanza analítica.
- Espátula.
- Termómetro de temperatura.
- Mangueras.

En la figura 2.8 se ilustra el proceso de filtración de las muestras lixiviadas, empleando adicionalmente, una bomba de vacío, erlenmeyer, embudo.



Figura 2.8 Bomba de vacío para el filtrado de la pulpa lixiviada

El pesaje de las muestras y reactivos se realizaron en una balanza digital mostrada en la figura 2.4.

2.1.5 Métodos de análisis químicos

Los análisis químicos se realizaron en el laboratorio de la empresa René ramos Latour, por los métodos que se muestran en la tabla 2.2.

Tabla 2.2 Métodos de análisis químicos

| Análisis | Código | Título del procedimiento |
|--------------------------------|------------------|---|
| FeSO ₄ | UEBT-LC-MPQ-7 | Determinación del sulfato de Hierro por método volumétrica |
| H ₂ SO ₄ | UEBT- LC-MPQ- 4 | Determinación del ácido sulfúrico por método volumétrica |
| pH | UEBT- LC-MPQ - 9 | determinación de pH |
| Ni, Co, Fe | UEBT-LC-MPO-5 | Determinación de níquel, cobalto y hierro en mineral laterítico. Método Espectrofotometría de Absorción Atómica |
| SiO ₂ | UEBT-LC-MPQ-7 | Determinación de silicio en mineral laterítico. Método Gravimétrico. |
| MgO | UEBT-LC-MPQ-7 | Determinación de magnesio en mineral laterítico. Método Volumétrico. |

En la Figura 2.9, se muestra el equipo de absorción atómica empleado para las determinaciones analíticas.



Figura 2.9 Equipo de Absorción Atómica

2.2 Diseño de experimentos

Para el diseño de experimentos, se plantearon las variables reflejadas en la Tabla 2.3. La temperatura entre 75 °C y 95 °C, para evitar su aproximación a la temperatura de ebullición del agua; concentración de ácido entre 40 y 100 g/l y relación ácido sulfúrico – sulfato de hierro (II) $r-(H^+/Fe^{++})$ entre 1,5 y 6,5.

Las variables fijas son las siguientes: Concentración de sólidos de 20 %, considerando que en el proceso industrial, se opera entre 20 y 30 %; tiempo de retención, 30 min.; fineza, malla -200 mesh; velocidad de agitación, 500 rpm.; presión de lixiviación de 101,325 kPa (presión atmosférica).

Tabla 2.3 Variables y niveles seleccionados

| Variables | | Niveles | | |
|---------------------------------------|-----|---------|------|------|
| | | -1 | 0 | 1 |
| Temperatura | °C | 75,0 | 85,0 | 95,0 |
| C(H ₂ SO ₄) | g/l | 40 | 70,0 | 100 |
| r-(H ⁺ /Fe ⁺⁺) | g/l | 1,33 | 3,5 | 5,76 |

La concentración de ácido aplicada representa entre un 6,4% y 16,4 % del estequimétrico. La Matriz experimental, codificada, se muestra en la Tabla 2.4. Se realizan 9 corridas con una réplica, considerando el volumen pequeño de los experimentos.

Tabla 2.4 Matriz Experimental

| No. | Bloque | Temperatura (°C) | C(H ₂ SO ₄) (g/l) | r-(H ⁺ /Fe ⁺⁺) |
|-----|--------|------------------|--|---------------------------------------|
| 1 | 1 | 1 | -1 | 1 |
| 2 | 1 | 1 | 1 | -1 |
| 3 | 1 | -1 | -1 | -1 |
| 4 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| 5 | 1 | -1 | 1 | 1 |
| 6 | 1 | -1 | -1 | 1 |
| 7 | 1 | -1 | 1 | -1 |
| 8 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 9 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 10 | 2 | 1 | -1 | 1 |
| 11 | 2 | 1 | 1 | -1 |
| 12 | 2 | -1 | -1 | -1 |
| 13 | 2 | 1 | -1 | -1 |
| 14 | 2 | -1 | 1 | 1 |
| 15 | 2 | -1 | -1 | 1 |
| 16 | 2 | -1 | 1 | -1 |
| 17 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 18 | 2 | 1 | 1 | 1 |

Las variables dependientes son: Extracción (%) de: Aluminio (Al), níquel (Ni), cobalto (Co), manganeso (Mn), magnesio (Mg); pH de la solución ácida.

2.3 Metodología experimental

1. Pesar la masa de cola establecida en el diseño de experimentos.
2. Preparar el ácido a la concentración especificada.
3. Calentar en un frasco tapado, a la temperatura del diseño de experimentos.
4. Cuando haya alcanzado la temperatura especificada, alimentar la masa de sulfato de hierro requerido para lograr la relación de ácido sulfato de hierro
5. Lixiviar durante el tiempo establecido.
6. Filtrar el sólido, secar y homogeneizar la muestra para el análisis químico.

Observaciones: Mantener en baño de María para garantizar la temperatura de operación. Las soluciones se deben valorar para determinar la concentración real de los reactivos.

2.3.1 Fundamentos y herramientas para el procesamiento de los resultados

2.3.2 Programas computacionales y procedimiento de ejecución

Se aplicó el Microsoft Excel para la representación gráfica, obtención de líneas de tendencia y el StatGraphics, el cual brinda bondades tales como:

R-Cuadrado (R^2): Denominado coeficiente de determinación, es una medida del grado de asociación lineal entre la variable respuesta o dependiente (Y) y las variables predictoras o independientes. El R^2 ajustado por los grados de libertad (g.l.) tiene en cuenta el tamaño del conjunto de datos y su valor es ligeramente inferior al de su correspondiente R^2 . El rango del R-cuadrado es entre 0 % y 100 % y mide que tan bien el modelo estimado explica los datos observados de la respuesta.

Error Estándar de la Estimación: El error estándar de estimación mide la variabilidad o dispersión de los valores observados alrededor de la recta de regresión. Es la desviación estándar del error experimental.

Error absoluto de la Media: Es el intervalo de confianza con el cual probablemente encontraremos la medición ($\pm \delta x$). Es el error promedio de la predicción.

Estadístico Durbin-Watson (DW): Es una herramienta estadística que detecta si los residuales de una regresión están auto correlacionado. La auto correlación es un problema estadístico donde los residuales de una regresión de un período de tiempo no son al azar, sino que tienen algún tipo de patrón. Este problema no afecta los coeficientes del estimado, pero tiene un impacto en errores estándar. Si la regresión tiene problemas de auto correlación, puede ser que haya resultados que parezcan ser estadísticamente significativos, pero que no sea así. Cuando DW es mayor que 1.4, indica que el estadígrafo F garantiza buenos resultados en la hipótesis, y demuestra que el proceso que se estudia es completamente independiente y representativo de la data.

Auto correlación residual Lag 1: Una medición de la correlación serial en los residuales, basada sobre el orden en que aparecen las corridas en la base de datos. Valores cercano a cero corresponden a residuales.

2.3.3 Cálculo de las extracciones

Para determinar las extracciones de los metales se aplicó la ecuación (2.7)

$$\xi = \frac{Me_a - Me_c}{Me_a} \cdot 100 \quad (2.5)$$

Donde:

ξ : Extracción (%)

Me_a : Masa de metal, antes (a) de lixiviación

Me_c : Masa de metal, después (c) de lixiviación

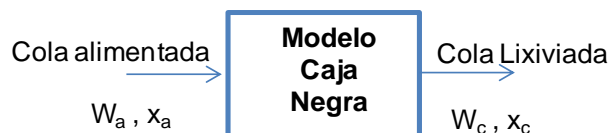
La masa de los metales se calcula como el producto de la masa (W) de cola por la fracción masa (x) del compuesto determinada por análisis químico, resultando la ecuación (2.5) expresada según (2.6).

$$\xi = \frac{W_a \cdot x_a - W_c \cdot x_c}{W_a \cdot x_a} \cdot 100$$

Rearreglando:

$$\xi = \left(1 - \frac{W_c}{W_a} \cdot \frac{x_c}{x_a} \right) \cdot 100 \quad (2.6)$$

Aplicando la Ley de conservación de masa y realizando un balance de masa para el componente hierro en la cola alimentada (a) y en la cola lixiviada (c) se tiene:



$$W_a \cdot Fe_a = W_c \cdot Fe_c$$

Luego,

$$\frac{W_c}{W_a} = \frac{Fe_a}{Fe_c} \quad (2.7)$$

Sustituyendo (2.7) en (2.6), se tiene para calcular la extracción:

$$\xi = \left(1 - \frac{Fe_a}{Fe_c} \cdot \frac{x_c}{x_a} \right) \cdot 100 \quad (2.8)$$

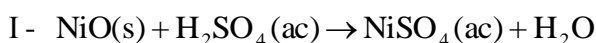
Donde:

Fe: fracción masa del hierro, en la cola alimentada (a) y lixiviada (c)

X: fracción masa de los metales determinada por análisis químico, en la cola alimentada (a) y lixiviada (c)

ξ : Extracción (%)

2.3.4 Cálculos estequiométrico del consumo de ácido sulfúrico



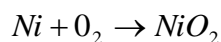
$$\frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{m(\text{NiO}_4)} = \frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{n(\text{NiO})} \cdot \frac{M(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{NiO})}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = m(\text{NiO}) \cdot \frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{n(\text{NiO})} \cdot \frac{M(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{NiO})}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \cdot \frac{1}{1} \cdot \frac{98,02}{74,68}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,31\text{g} \quad \text{Luego se requiere } 1,31\text{g} \frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{\text{NiO}}$$

Pero:



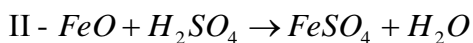
$$\frac{m(\text{Ni})}{m(\text{NiO}_2)} = \frac{n(\text{Ni})}{n(\text{NiO}_2)} \cdot \frac{M(\text{Ni})}{M(\text{NiO}_2)}$$

$$m(\text{Ni}) = 1 \cdot \frac{1}{1} \cdot \frac{58,71}{74,68}$$

$$m(\text{Ni}) = 0,7861\text{g}$$

Sustituyendo:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1,31}{0,7861} \cdot \frac{\text{g}(\text{H}_2\text{SO}_4)}{\text{g}(\text{NiO})} = 1,666 \frac{\text{g}(\text{H}_2\text{SO}_4)}{\text{g}(\text{Ni})}$$

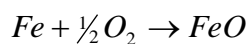


$$\frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{m(\text{FeO})} = \frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{n(\text{FeO})} \cdot \frac{M(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{FeO})}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{1} \cdot x \cdot \frac{98,02}{71,83}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,3646 \frac{\text{g}(\text{H}_2\text{SO}_4)}{\text{g}(\text{FeO})}$$

Pero:



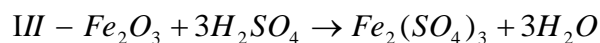
$$\frac{m(FeO)}{m(Fe)} = \frac{n(FeO)}{n(Fe)} \times \frac{M(FeO)}{M(Fe)}$$

$$\frac{m(FeO)}{m(Fe)} = 1,2864$$

Sustituyendo:

$$m(H_2SO_4) = \frac{1,3646}{1,2864} \frac{g(H_2SO_4)}{g(Fe)}$$

$$m(H_2SO_4) = 1,061 \frac{g(H_2SO_4)}{g(Fe)}$$



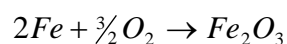
$$\frac{m(H_2SO_4)}{m(Fe_2O_3)} = \frac{n(H_2SO_4)}{n(Fe_2O_3)} \times \frac{M(H_2SO_4)}{M(Fe_2O_3)}$$

$$m(H_2SO_4) = m(Fe_2O_3) \times \frac{n(H_2SO_4)}{n(Fe_2O_3)} \times \frac{M(H_2SO_4)}{M(Fe_2O_3)}$$

$$m(H_2SO_4) = 1x \frac{3}{1} \times \frac{98,02}{159,65}$$

$$m(H_2SO_4) = 1,8428 \frac{g(H_2SO_4)}{g(Fe_2O_3)}$$

Pero:



$$\frac{m(Fe_2O_3)}{m(Fe)} = \frac{n(Fe_2O_3)}{n(Fe)} \times \frac{M(Fe_2O_3)}{M(Fe)}$$

$$\frac{m(Fe_2O_3)}{m(Fe)} = \frac{1}{2} \times \frac{159,65}{55,84}$$

$$\frac{m(Fe_2O_3)}{m(Fe)} = 1,4295g$$

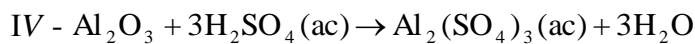
Sustituyendo:

$$m(H_2SO_4) = \frac{1,8419}{1,4295} g(H_2SO_4)$$

$$m(H_2SO_4) = 1,2885 \frac{g}{g}$$

Para el Fe

$$\text{Total: } m(H_2SO_4) = 2,3495 \frac{g(H_2SO_4)}{g(Fe)}$$

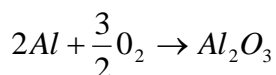


$$m(H_2SO_4) = m(Al_2O_3) \cdot \frac{n(H_2SO_4)}{n(Al_2O_3)} \cdot \frac{M(H_2SO_4)}{M(Al_2O_3)}$$

$$m(H_2SO_4) = 1 \cdot \frac{3 \cdot 98,02}{1 \cdot 101,93}$$

$$mH_2SO_4 = 2,885g \quad \text{Luego se requiere de } 2,885g \frac{H_2SO_4}{Al_2O_3}$$

Pero:



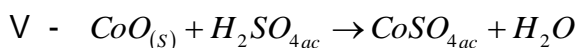
$$\frac{m(Al_2O_3)}{m(Al)} = \frac{n(Al_2O_3)}{n(Al)} \cdot \frac{M(Al_2O_3)}{M(Al)}$$

$$\frac{m(Al_2O_3)}{m(Al)} = \frac{1 \cdot 101,93}{2 \cdot 26,98}$$

$$\frac{m(Al_2O_3)}{m(Al)} = 1,889g$$

Sustituyendo:

$$m(H_2SO_4) = \frac{2,885}{1,889} \cdot \frac{g(H_2SO_4)}{g(Al)} = 1,5272 \frac{g(H_2SO_4)}{g(Al)}$$



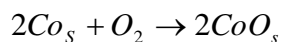
$$\frac{m(H_2SO_4)}{m(CoO)} = \frac{n(H_2SO_4)}{n(CoO)} \cdot \frac{M(H_2SO_4)}{M(CoO)}$$

$$m(H_2SO_4) = m(CoO) \cdot \frac{n(H_2SO_4)}{n(CoO)} \cdot \frac{M(H_2SO_4)}{M(CoO)}$$

$$m(H_2SO_4) = 1 \cdot \frac{1 \cdot 98,02}{1 \cdot 74,92}$$

$$m(H_2SO_4) = 1,3083 \frac{g(H_2SO_4)}{g(CoO)}$$

Pero:



$$\frac{m(\text{Co})}{m(\text{CoO})} = \frac{n(\text{Co})}{n(\text{CoO})} \cdot \frac{M(\text{Co})}{M(\text{CoO})}$$

$$\frac{m(\text{Co})}{m(\text{CoO})} = m(\text{CoO}) \cdot \frac{n(\text{Co})}{n\text{CoO}} \cdot \frac{M(\text{Co})}{M(\text{CoO})}$$

$$\frac{m(\text{Co})}{m(\text{CoO})} = 1 \cdot \frac{2}{2} \cdot \frac{58,93}{74,92}$$

$$\frac{m(\text{Co})}{m(\text{CoO})} = 0,7866\text{g}$$

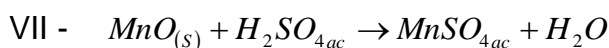
Sustituyendo:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1,3083}{0,7866} \cdot \text{g} \frac{(\text{H}_2\text{SO}_4)}{(\text{Co})}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,6632 \frac{\text{g}}{\text{g}} \cdot \frac{(\text{H}_2\text{SO}_4)}{(\text{Co})}$$

Para el Co

$$\text{Total: } m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,6632 \frac{\text{g}(\text{H}_2\text{SO}_4)}{\text{g}(\text{Co})}$$



$$\frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{m(\text{MnO})} = \frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{n(\text{MnO})} \cdot \frac{M(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{MnO})}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = m(\text{MnO}) \cdot \frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{n(\text{MnO})} \cdot \frac{M(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{MnO})}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \cdot \frac{1}{1} \cdot \frac{98,02}{70,93}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,3819 \frac{\text{g}(\text{H}_2\text{SO}_4)}{\text{g}(\text{MnO})}$$

Pero:

$$2\text{Mn}_s + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CoO}_s$$

$$\frac{m(\text{Mn})}{m(\text{MnO})} = \frac{n(\text{Mn})}{n(\text{MnO})} \cdot \frac{M(\text{Mn})}{M(\text{MnO})}$$

$$\frac{m(\text{Mn})}{m(\text{MnO})} = 1 \cdot \frac{2}{2} \cdot \frac{55,00}{70,93}$$

$$\frac{m(\text{Co})}{m(\text{CoO})} = 0,7754\text{g}$$

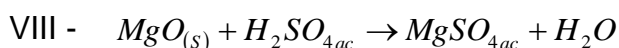
Sustituyendo:

$$m(H_2SO_4) = \frac{1,3819}{0,7754} \cdot g \cdot \frac{(H_2SO_4)}{(Mn)}$$

$$m(H_2SO_4) = 1,7822 \frac{g}{g} \cdot \frac{(H_2SO_4)}{(Mn)}$$

Para el Mn

$$\text{Total: } m(H_2SO_4) = 1,7822 \frac{g}{g} \cdot \frac{(H_2SO_4)}{(Mn)}$$



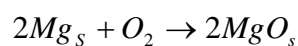
$$\frac{m(H_2SO_4)}{m(MgO)} = \frac{n(H_2SO_4)}{n(MgO)} \cdot \frac{M(H_2SO_4)}{M(MgO)}$$

$$m(H_2SO_4) = m(MgO) \cdot \frac{n(H_2SO_4)}{n(MgO)} \cdot \frac{M(H_2SO_4)}{M(MgO)}$$

$$m(H_2SO_4) = 1 \cdot \frac{1}{1} \cdot \frac{98,02}{40,29}$$

$$m(H_2SO_4) = 2,4329 \frac{g(H_2SO_4)}{g(MgO)}$$

Pero:



$$\frac{m(Mg)}{m(MgO)} = \frac{n(Mg)}{n(MgO)} \cdot \frac{M(Mg)}{M(MgO)}$$

$$\frac{m(Mg)}{m(MgO)} = 1 \cdot \frac{2}{2} \cdot \frac{24,305}{40,29}$$

$$\frac{m(Mg)}{m(MgO)} = 0,6035g$$

Sustituyendo:

$$m(H_2SO_4) = \frac{2,4329}{0,6035} \cdot g \cdot \frac{(H_2SO_4)}{(Mg)}$$

$$m(H_2SO_4) = 1,4683 \frac{g}{g} \cdot \frac{(H_2SO_4)}{(Mg)}$$

Para el Mg

$$\text{Total: } m(H_2SO_4) = 1,4683 \frac{g}{g} \cdot \frac{(H_2SO_4)}{(Mg)}$$

2.4 Conclusiones parciales

1. La aplicación del Software StatGraphics brinda bondades estadísticas que facilitan el ajuste del modelo del diseño experimental y valorar la calidad del ajuste.
2. Los niveles de las variables seleccionadas, se corresponden a un intervalo contenido entre los valores reflejados en la literatura que facilitan la extracción de los metales.
3. El Sistema de Gestión de la Calidad del laboratorio analítico permite que las determinaciones analíticas sean repetibles y reproducibles, elevando la confiabilidad de los resultados.

3 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

En el capítulo se muestran los resultados de los análisis en la prueba de laboratorio donde se obtuvieron.

3.1 Caracterización de las colas

Para realizar la lixiviación, se empleó la malla -200 mesh (diámetro partícula promedio de 0,06 mm), cuya composición química de interés de la fracción magnética donde se obtuvieron los resultados siguientes que serán reflejados en la tabla 3.1

Tabla 3.1 Caracterización de la muestra experimental.

| Concentración (%) | | | | | | | | |
|-------------------|-------|-------|------------------|-------|-------|------|-------|-------|
| Ni | Co | Fe | SiO ₂ | MgO | Mn | Cr | Zn | Cu |
| 0,367 | 0,074 | 51,29 | 8,85 | 3,473 | 0,757 | 1,17 | 0,017 | 0,009 |

Se caracterizó el concentrado magnético de las colas lixiviadas, el 88,25 % presentó un diámetro promedio de partícula inferior a 0,06 mm, como se refleja en la figura 3.1

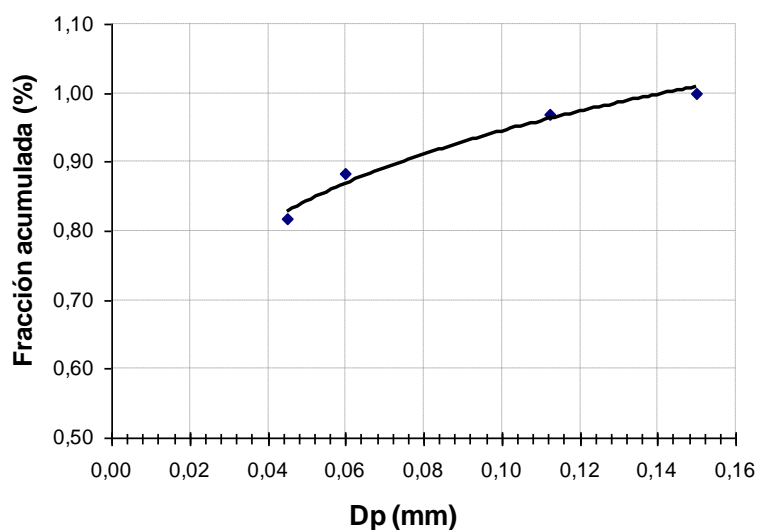


Figura 3.1 Análisis granulométrico de la cola magnética.

Puede apreciarse en la tabla 3.1 que el contenido de níquel, cobalto y hierro es homogéneo para los diámetros de partículas determinados, con una desviación estándar baja.

Tabla 3.2 Caracterización del concentrado magnético de la colas

| ITEMS | Dp (mm) | Ni | Co | Fe | SiO ₂ | MgO | Mn |
|----------|---------|-------|-------|--------|------------------|-------|-------|
| - | 0,113 | 0,308 | 0,064 | 49,9 | 8,48 | 4,31 | 0,720 |
| | 0,06 | 0,339 | 0,072 | 50,5 | 9,26 | 4,03 | 0,733 |
| | 0,045 | 0,375 | 0,075 | 51,5 | 8,83 | 3,34 | 0,763 |
| Promedio | 0,073 | 0,341 | 0,070 | 50,633 | 8,857 | 3,893 | 0,739 |
| Desvest. | 0,036 | 0,034 | 0,006 | 0,808 | 0,391 | 0,499 | 0,022 |

Dsvest: desviación estándar

Se puede apreciar en la tabla 3.3 los resultados de los experimentos donde mostramos los diferentes parámetros controlados realizados en el experimento.

Tabla 3.3 Resultados experimentales

| Análisis de cola (%) | | | | | | Diseño experimental | | | Extracciones (%) | | | | |
|----------------------|-------|------|------------------|------|------|---------------------|---------------|-------------------|------------------|------|------------------|------|------|
| Ni | Co | Fe | SiO ₂ | MgO | Mn | T (°C) | [ácido] (g/l) | r-[ácido] / [sal] | Ni | Co | SiO ₂ | MgO | Mn |
| 0,25 | 0,055 | 52,0 | 8,49 | 1,97 | 0,63 | 95 | 40 | 5,76 | 32,0 | 26,7 | 5,4 | 44,1 | 17,9 |
| 0,22 | 0,045 | 52,3 | 7,70 | 1,21 | 0,59 | 95 | 100 | 1,33 | 40,7 | 40,4 | 14,7 | 65,8 | 23,6 |
| 0,29 | 0,055 | 51,8 | 8,67 | 2,34 | 0,66 | 75 | 40 | 1,33 | 21,8 | 26,4 | 3,0 | 33,3 | 13,7 |
| 0,27 | 0,052 | 51,1 | 8,76 | 1,97 | 0,64 | 95 | 40 | 1,33 | 26,4 | 29,5 | 0,6 | 43,1 | 14,7 |
| 0,26 | 0,049 | 53,2 | 7,96 | 1,89 | 0,61 | 75 | 100 | 5,75 | 33,0 | 36,2 | 13,3 | 47,5 | 22,7 |
| 0,30 | 0,051 | 52,2 | 8,93 | 2,22 | 0,70 | 75 | 40 | 5,76 | 20,2 | 32,3 | 0,9 | 37,2 | 9,5 |
| 0,24 | 0,042 | 52,8 | 7,74 | 1,29 | 0,60 | 75 | 100 | 1,33 | 35,9 | 44,9 | 15,0 | 63,9 | 23,0 |
| 0,26 | 0,048 | 52,9 | 7,80 | 1,73 | 0,64 | 85 | 70 | 3,54 | 32,6 | 37,1 | 14,5 | 51,7 | 18,0 |
| 0,21 | 0,042 | 53,5 | 7,26 | 1,13 | 0,58 | 95 | 100 | 1,33 | 45,4 | 45,6 | 21,4 | 68,8 | 26,5 |
| 0,25 | 0,057 | 52,1 | 8,49 | 1,96 | 0,63 | 95 | 40 | 5,76 | 32,9 | 24,2 | 5,6 | 44,4 | 18,1 |
| 0,22 | 0,043 | 52,2 | 7,70 | 1,22 | 0,59 | 95 | 100 | 1,33 | 40,0 | 42,9 | 14,5 | 65,5 | 23,4 |
| 0,29 | 0,058 | 51,7 | 8,67 | 2,35 | 0,66 | 75 | 40 | 1,33 | 23,0 | 22,2 | 2,8 | 32,9 | 13,5 |
| 0,27 | 0,055 | 51,2 | 8,76 | 1,96 | 0,64 | 95 | 40 | 1,33 | 26,3 | 25,5 | 0,8 | 43,5 | 14,9 |
| 0,26 | 0,046 | 53,3 | 7,96 | 1,88 | 0,61 | 75 | 100 | 5,75 | 31,8 | 40,2 | 13,4 | 47,9 | 22,8 |
| 0,29 | 0,053 | 52,1 | 8,93 | 2,23 | 0,70 | 75 | 40 | 5,76 | 22,2 | 29,5 | 0,7 | 36,8 | 9,4 |
| 0,24 | 0,044 | 52,9 | 7,74 | 1,28 | 0,60 | 75 | 100 | 1,33 | 36,6 | 42,4 | 15,2 | 64,3 | 23,2 |
| 0,26 | 0,046 | 52,8 | 7,80 | 1,72 | 0,64 | 85 | 70 | 3,54 | 31,7 | 39,6 | 14,4 | 51,9 | 17,9 |
| 0,22 | 0,044 | 53,6 | 7,26 | 1,14 | 0,58 | 95 | 100 | 1,33 | 42,6 | 43,1 | 21,5 | 68,6 | 26,7 |

3.2 Análisis de las extracciones de Níquel

Al lixiviar el concentrado magnético de las colas, se obtuvieron extracciones de níquel entre 20,2 % y 45,4 %.

En la tabla 3.3 se muestra el análisis de varianza de las extracciones de níquel. Se observa que las variables poseen un valor probable inferior a 0,05, para un 95 % de nivel de confianza, indicando que poseen significación estadística sobre la extracción de níquel.

Tabla 3.3. Análisis de varianza para el níquel

| Fuente de variación | Suma de cuadrados | Grado de libertad | Cuadrado medio | Estadígrafo F | Valor probable |
|--------------------------------------|-------------------|-------------------|----------------|---------------|----------------|
| A: T | 239,476 | 1 | 239,476 | 207,66 | 0,0000 |
| B: [H ₂ SO ₄] | 638,826 | 1 | 638,826 | 553,95 | 0,0000 |
| C: r[Ácido]/[sal] | 5,40562 | 1 | 5,40562 | 4,69 | 0,0496 |
| AC | 36,9056 | 1 | 36,9056 | 32,00 | 0,0001 |
| Error total | 14,9919 | 13 | 1,15323 | - | - |
| Total | 935,604 | 17 | - | - | - |

En la figura 3.2, se muestra el diagrama de Pareto, se aprecia que la variable que más influencia ejerce sobre la extracción de níquel es la concentración de ácido sulfúrico, luego la temperatura y la interacción entre la temperatura y relación r- [ácido]/[Sulfato de Hierro II], poseyendo interacción directamente proporcional.

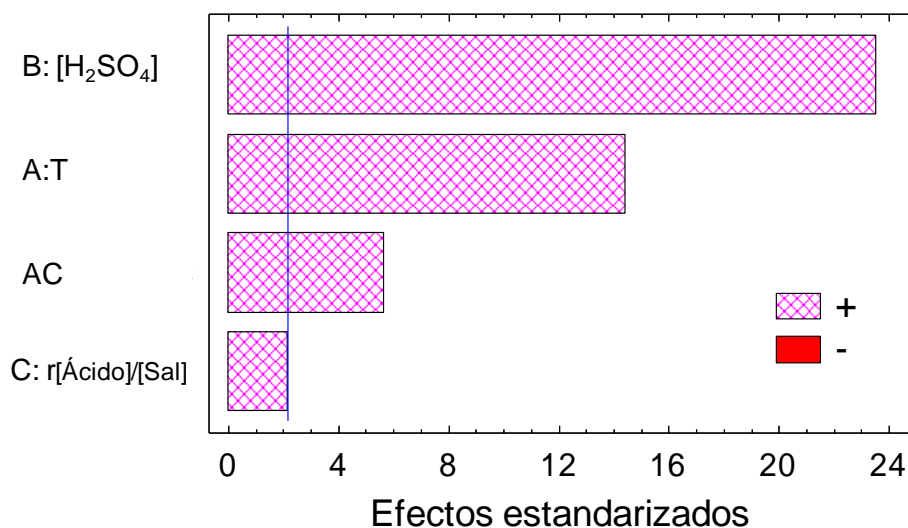


Figura 3.2 Diagrama de Pareto para las extracciones de Níquel

El modelo codificado de extracción de níquel se refleja por la ecuación (3.1) y decodificado por la (3.2).

Modelo codificado:

$$Ni = 32,2444 + 3,86875 \cdot T + 6,31875 \cdot [H_2SO_4] + 0,58125 \cdot r \frac{\text{Ácido}}{\text{sulfato hierro II}} + 1,51875 \cdot T \cdot r \frac{\text{Ácido}}{\text{sulfato hierro II}} \quad (3.1)$$

R-cuadrado = 98,39 por ciento

R-cuadrado (ajustado para g.l.) = 97,90 por ciento

Error Estándar de Est. = 1,086

Error absoluto de la media = 0,742

Estadístico Durbin-Watson = 1,476 (P=0,1603)

Autocorrelación residual Lag 1 = 0,135

Donde:

Ni: extracción de níquel (%)

T: Temperatura (°C), en el intervalo de $75 \leq T \leq 95$

$[H_2SO_4]$: Concentración de ácido sulfúrico (g/l), en el intervalo de $40 \leq [H_2SO_4] \leq 100$

$\frac{\text{Ácido}}{\text{sulfato hierro II}}$: Relación másica entre la concentración de ácido sulfúrico y sulfato de hierro (II), en el intervalo de $1,33 \leq \frac{\text{Ácido}}{\text{sulfato hierro II}} \leq 5,76$

sulfato de hierro (II), en el intervalo de $1,33 \leq \frac{\text{Ácido}}{\text{sulfato hierro II}} \leq 5,76$

La calidad de ajuste es como se ilustra a continuación: el coeficiente de determinación y su valor ajustado por los grados de libertad son elevados, próximos a 100, demostrando la buena calidad del ajuste y que el modelo es representativo de los datos. El error estándar muestra que la variabilidad o dispersión de los valores observados alrededor de la recta de regresión es de 1,086 % y el error absoluto de la Media india el error promedio de la predicción con valor de 0,742. El estadístico Durbin-Watson (DW) con valor p mayor a 0,05, indica que no hay autocorrelaciones importantes entre los residuales y que el estadígrafo F garantiza buenos resultados en la hipótesis al poseer valor

superior a 1,4. El valor de la auto correlación residual Lag 1 es positiva al ser superior a cero.

Modelo decodificado:

$$Ni = 0.3028 + 0.5389T + 0.2106H + 0.9522 \frac{\text{Ácido}}{\text{sulfato hierro II}} \quad (3.2)$$

Al analizar el modelo (2.9) y el diagrama de Pareto (figura 3.2) se observa que al incrementar la concentración del ácido sulfúrico, incrementa la extracción de níquel. Este comportamiento se puede explicar por la “Ley de velocidad de reacción”, la cual plantea que al incrementar la concentración de los reactivos, aumenta la velocidad de reacción; también se explica por la “Teoría de colisiones”, al incrementar la concentración de los reactantes, la frecuencia de colisión también se incrementa, habiendo más probabilidad de que esas colisiones puedan ser efectivas. Este resultado concuerda con Cruz (2012) y García (2013).

En la figura 3.3, se muestra un diagrama de contorno de pronóstico de las extracciones de níquel, para una relación $r\text{-}[\text{Ácido}]/[\text{Sulfato de Hierro II}]=5,76$ (valor máximo) en función de la concentración de ácido y la temperatura de lixiviación.

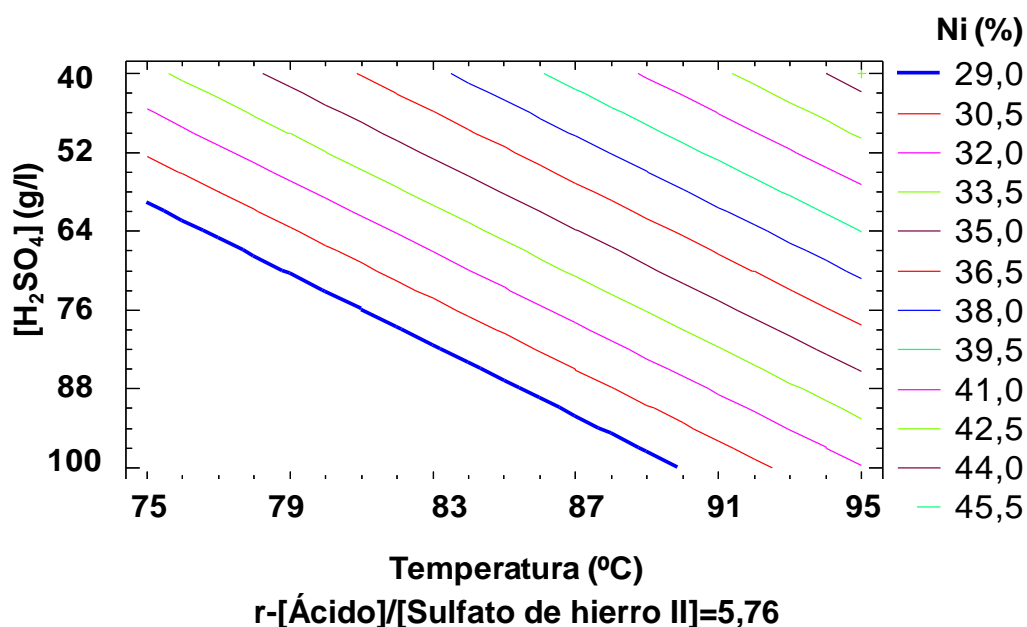


Figura 3.3 Diagrama de contorno para las extracciones de Níquel

Al aumentar la temperatura, aumenta la extracción de níquel lo que se corresponde con los resultados de García (2013) al lixiviar conjuntamente la fracción magnética y no magnética de las colas.

Esto se debe a que al incrementar la temperatura, provee más energía al sistema, por lo que se incrementa la velocidad de reacción al ocasionar que haya más colisiones entre partículas, como lo explica la “Teoría de las colisiones”, además, aumenta el número de partículas que tienen la energía mínima requerida para remontar el complejo activado y transformarse en producto, resultando las colisiones exitosas, como se explica por la “ley de Arrhenius”.

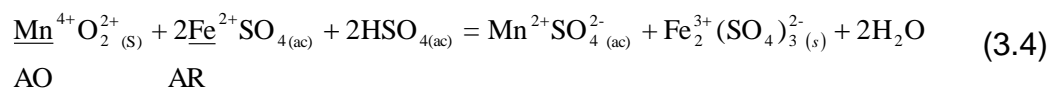
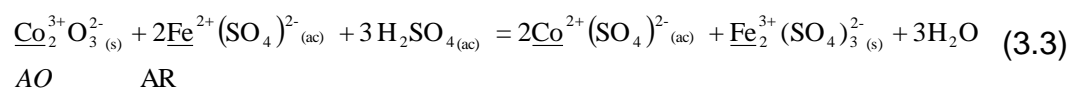
Se ha de destacar que esta reacción química de lixiviación del níquel (1), sucede en un sistema líquido – sólido, por lo el paso controlante del mecanismo de reacción no solo estará determinado por la constante de velocidad de reacción química (K_s) sobre el centro sin reaccionar, sino que hay otras etapas importantes que se deben considerar como la difusividad (D_e) del reactante entre el interior del sólido (o costra) que ya ha reaccionado y el coeficiente de transferencia de masa (K_g) a través de la película líquida que rodea la partícula de cola. Es por ello que se recomienda, realizar investigaciones para determinar el paso controlante en estas reacciones químicas para elevar la eficiencia de las extracciones, rendimiento y selectividad de los metales, mediante la modelación matemática.

La relación $r\text{-}[\text{Ácido}]/[\text{Sulfato de Hierro II}]$ y su interacción con la temperatura es favorable para las extracciones de níquel. Al aumentar la $r\text{-}[\text{Ácido}]/[\text{Sulfato de Hierro II}]$, significa que en el licor hay menor concentración de sulfato de hierro (II). En la Tabla 3.4 se muestra la evaluación del modelo. Esta interacción es importante solo para los niveles superiores de concentración de ácido y temperatura, y la extracción aumenta un 4,9 %, cuando la concentración de la sal es la inferior.

Tabla 3.4. Efecto de la relación r-[Ácido]/ Sulfato de Hierro II] sobre la extracción de níquel

| T°C | [H ₂ SO ₄] (g/l) | r-[ácido]/[sulfato de hierro II] | [FeSO ₄] (g/l) | Ni (%) |
|-----|---|----------------------------------|----------------------------|--------|
| 75 | 40 | 1,33 | 30,1 | 23,03 |
| 75 | 40 | 5,76 | 6,9 | 23,03 |
| 85 | 70 | 1,33 | 52,6 | 31,36 |
| 85 | 70 | 5,76 | 12,2 | 32,54 |
| 95 | 100 | 1,33 | 75,2 | 39,70 |
| 95 | 100 | 5,76 | 17,3 | 44,58 |

La sal se emplea como agente reductor (AR) para el cobalto y el manganeso, quienes simultáneamente actúan como agentes oxidantes (AO), como se muestra en las reacciones (3.3) y (3.4), facilitando la lixiviación. Es probable que las propiedades magnéticas del hierro disuelto interactúen con la fracción magnética de las colas (separada mediante separador magnético) y en consecuencia, el sulfato de hierro (III) precipite sobre la superficie de los centros activos de las colas, incrementando la resistencia de la difusión (De) de los reactivos de lixiviación hacia los centros sin reaccionar y por tanto, disminuya la extracción, o también, haya un efecto de pasivación de las aleaciones Ni-Fe, Ni-Fe-Co, etc., que conforman la partícula de cola, afectando la lixiviación, como resultado de la separación magnética previa.



En la figura 3.4, los valores observados contra predichos. Puede observarse que los valores observados y predichos se colocaron sobre la línea de tendencia, confirmando mediante el Microsoft Excel, la buena calidad del ajuste del modelo.

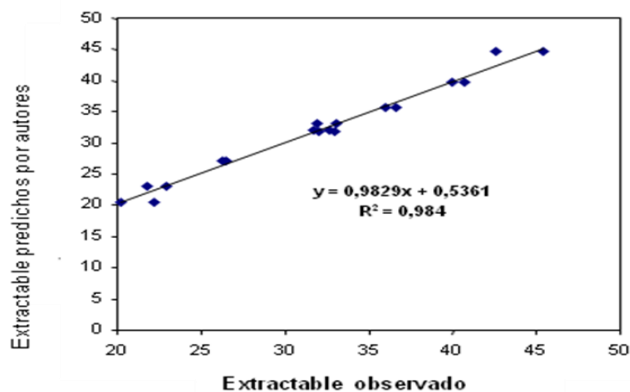


Figura 3.4 Extractable predicho por autores y extractable observados de Níquel

Al optimizar la ecuación (3.1) se obtiene la máxima extracción de níquel de 44,58 % a los valores de temperatura, concentración de ácido y relación $r\text{-}[\text{Ácido}]/[\text{Sal}]$, en su nivel máximo.

3.3 Análisis de las extracciones de cobalto

Las extracciones de cobalto alcanzaron valores entre 24,2 % y 47,0 %.

En el anexo 4 se muestra el análisis de varianza de las extracciones de cobalto. Se observa que la variable que posee significación estadística sobre la extracción es la concentración de ácido sulfúrico, poseyendo un valor probable inferior a 0,05, para un 95 % de nivel de confianza. Las variables temperatura, relación $r\text{-}[\text{Ácido}]/[\text{Sulfato de Hierro II}]$ y sus interacciones, pudieron excluirse del modelo, para el intervalo investigado, al no tener significación estadística, lo que se debe al rango empleado para la investigación.

En la figura 3.5, se muestra el diagrama de Pareto, donde se ilustra el efecto de las variables. Las que se encuentran por debajo de la línea vertical, no ejercen efecto estadísticamente significativo.

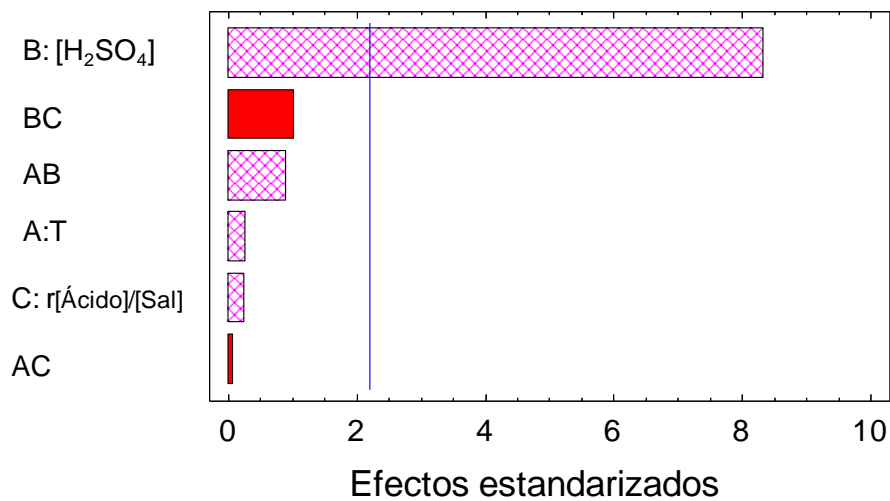


Figura 3.5 Diagrama de Pareto para las extracciones de cobalto

El modelo codificado de extracción de cobalto se refleja por la ecuación (3.5) y decodificado por la (3.6).

Modelo codificado:

$$Co = 32,9278 + 7,4626 \cdot [H_2SO_4] \quad (3.5)$$

R-cuadrado = 84,25 por ciento

R-cuadrado (ajustado para g.l.) = 83,26 por ciento

Error Estándar de Est. = 3,227

Error absoluto de la media = 2,522

Estadístico Durbin-Watson = 2,206 (P=0,3780)

Autocorrelación residual Lag 1 = -0,106

Modelo decodificado:

$$Co = 16,03 + 0,2487 \cdot [H_2SO_4] \quad (3.6)$$

Al analizar el modelo (3.5) y el diagrama de Pareto (figura 3.5) se observa que al incrementar la concentración del ácido sulfúrico, incrementa la extracción de cobalto. Este resultado concuerda con Cruz (2012) y García (2013), aunque estos autores reportan otras variables para el pronóstico como temperatura y concentración de la sal para la muestra de cola.

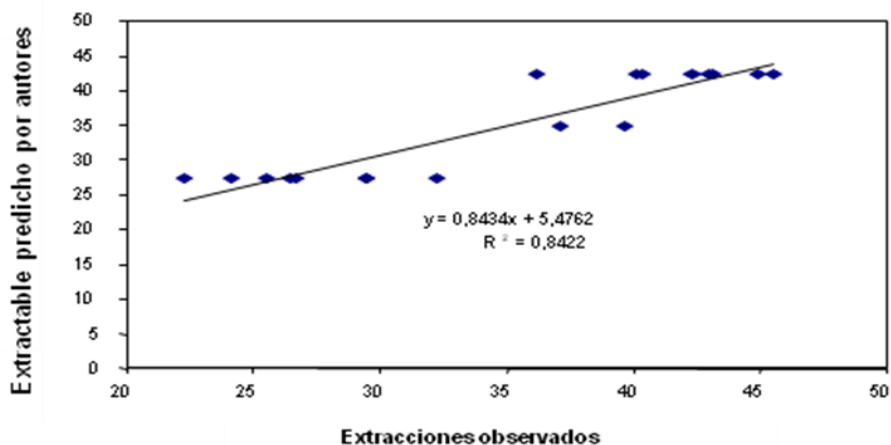


Figura 3.6 Extractable predichos por autor y observados de cobalto

3.4 Análisis de las extracciones de silicio

Las extracciones de silicio se alcanzaron en un rango de 0,6 % a 21,5 %.

En el anexo 4 se muestra el análisis de varianza de las extracciones de silicio, expresado como óxido de silicio (IV). Se observa que las variables que poseen significación estadística sobre la extracción, es la concentración de ácido sulfúrico, la temperatura y la interacción entre la temperatura y relación r- [Ácido]/[Sulfato de HierroII]; pero es la concentración de ácido la variable con mayor significación.

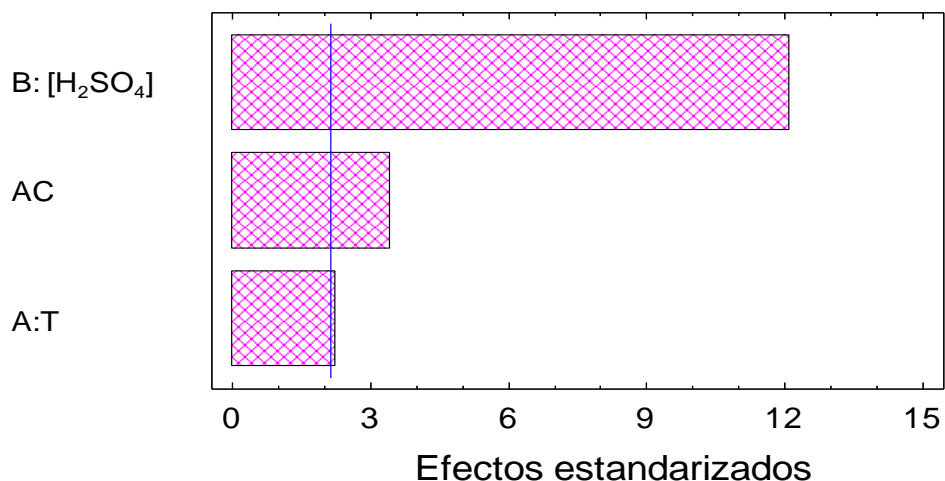


Figura 3.7 Diagrama de Pareto para las extracciones SiO₂

El modelo codificado de extracción de silicio se refleja por la ecuación (3.7) y decodificado por la (3.8).

Modelo codificado:

$$\text{SiO}_2 = 9,87222 + 1,2625 \cdot T + 6,825 \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4] + 1,9375 \cdot T \cdot r \frac{[\text{Ácido}]}{[\text{sulfato hierro II}]} \quad (3.7)$$

R-cuadrado = 92,11 por ciento

R-cuadrado (ajustado para g.l.) = 90,42 por ciento

Error Estándar de Est. = 2,254

Error absoluto de la media = 1,574

Estadístico Durbin-Watson = 2,080 (P=0,4938)

Autocorrelación residual Lag 1 = -0,063

Donde:

SiO₂: extracción de silicio, expresado como óxido (%)

T: Temperatura (°C), en el intervalo de $75 \leq T \leq 95$

[H₂SO₄]: Concentración de ácido sulfúrico (g/l), en el intervalo de $40 \leq [\text{H}_2\text{SO}_4] \leq 100$

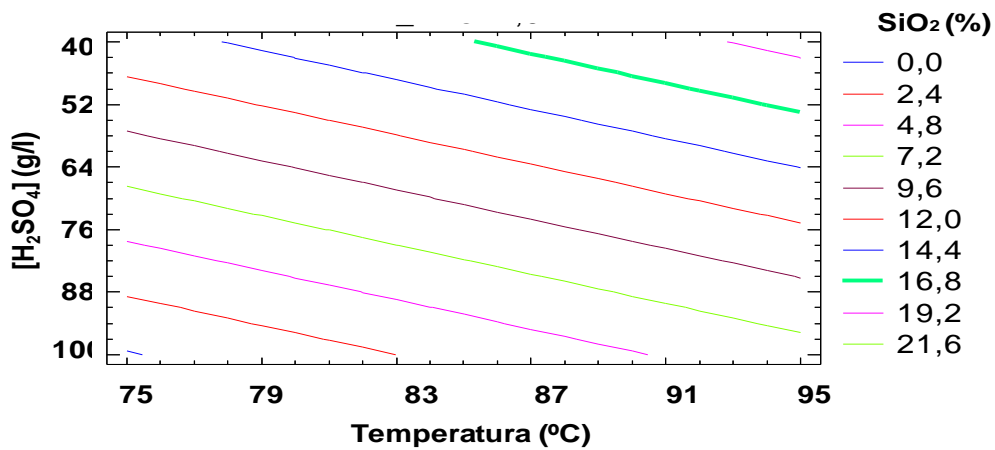
$r \frac{[\text{Ácido}]}{[\text{Sulfato de Hierro II}]}$: Relación másica entre la concentración de ácido sulfúrico

y sulfato de hierro (II), en el intervalo de $1,33 \leq r \frac{[\text{Ácido}]}{[\text{sulfato hierro III}]} \leq 5,76$

Modelo decodificado:

$$\text{SiO}_2 = 35,964 + 0,3153T + 0,2275[\text{H}_2\text{SO}_4] + 0,877 r \frac{[\text{Ácido}]}{[\text{sulfato hierro II}]} \quad (3.8)$$

En la figura 3.8, se muestra un diagrama de contorno de pronóstico de las extracciones para la relación $r \cdot [\text{Ácido}] / [\text{Sulfato de Hierro II}] = 5,76$, valor máximo, y en la figura 3.9, los valores observados contra predichos. En la medida que incrementa la temperatura, la concentración de ácido, y la relación $r \cdot [\text{Ácido}] / [\text{Sal}]$, aumenta la extracción de silicio.



$$r\text{-[Ácido]}/[\text{ Sulfato de Hierro II}]=5,76$$

Figura 3.8 Diagrama de contorno para las extracciones de SiO₂

Al optimizar la ecuación (3.7) se obtiene la máxima extracción de silicio (expresado como óxido de silicio (IV)) de 19,9 % a los valores de temperatura, concentración de ácido y relación $r\text{-[Ácido]}/[\text{ Sulfato de Hierro II}]$, en su nivel máximo.

Puede observarse en la figura 3.9, que los valores observados y predichos se colocaron sobre la línea de tendencia, confirmando mediante el Microsoft Excel, la buena calidad del ajuste del modelo.

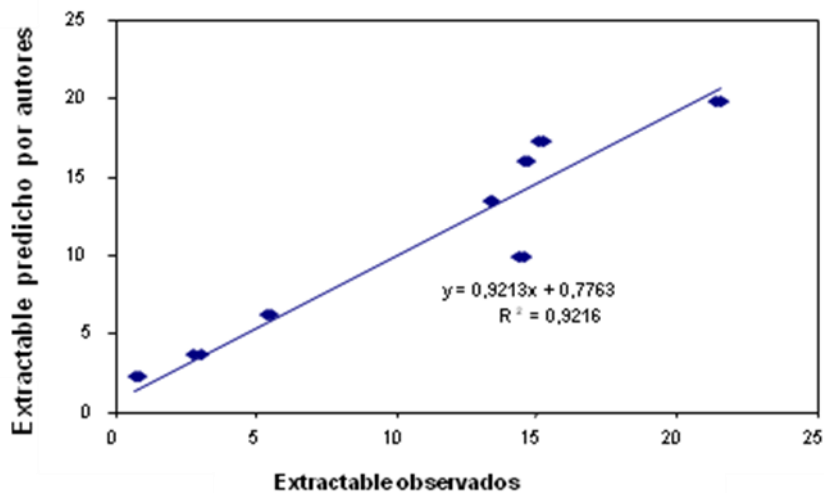


Figura 3.9 Extractable predichos por autor y observados de SiO₂

3.5 Análisis de las extracciones de magnesio

Las extracciones de magnesio se obtuvieron entre 32,9 % y 68,8 %.

En el anexo 4 se muestra el análisis de varianza de las extracciones de magnesio, expresado como óxido de magnesio. Se observa que las variables que posee significación estadística sobre la extracción de magnesio son: concentración de ácido sulfúrico, temperatura, la interacción entre la concentración de ácido y la relación $r\left[\frac{\text{Ácido}}{\text{Sulfato de Hierro II}}\right]$; así como la interacción entre la temperatura y la relación $r\left[\frac{\text{Ácido}}{\text{sulfato hierro II}}\right]$.

En la figura 3.10, se muestra el diagrama de Pareto, donde se ilustra el efecto de las variables; el ácido sulfúrico posee el efecto preponderante.

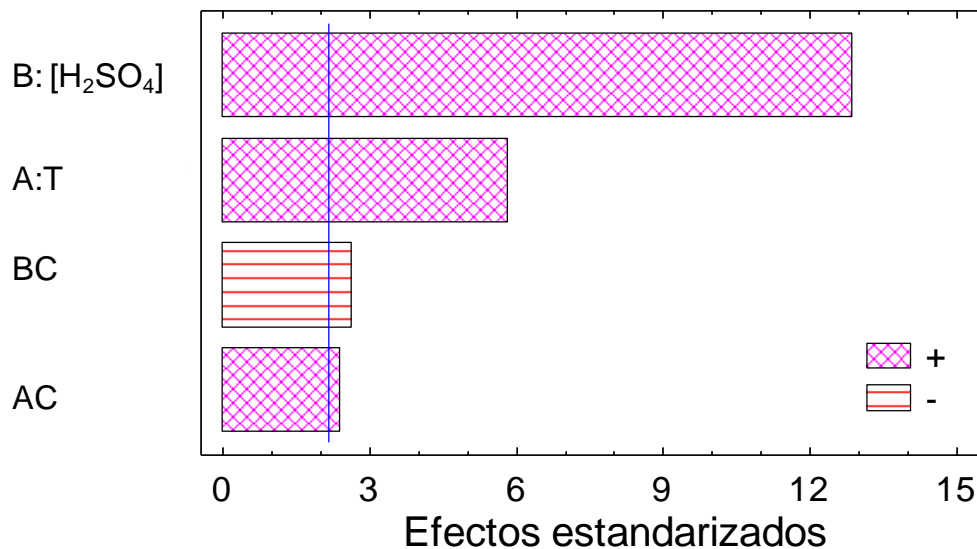


Figura 3.10 Diagrama de Pareto para las extracciones MgO

El modelo codificado de extracción de magnesio se refleja por la ecuación (3.9) y decodificado por la (3.10).

Modelo codificado:

$$\text{MgO} = 50,6222 + 5,0 \cdot T + 11,0625 \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4] + 2,0625 \cdot T \cdot r \frac{\text{Ácido}}{\text{sulfato Hierro II}} - 2,275 \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4] \cdot r \frac{\text{Ácido}}{\text{sulfato Hierro II}} \quad (3.9)$$

R-cuadrado = 94,23 por ciento

R-cuadrado (ajustado para g.l.) = 92,45 por ciento

Error Estándar de Est. = 3,43798

Error absoluto de la media = 2,62

Estadístico Durbin-Watson = 2,168 (P=0,3934)

Autocorrelación residual Lag 1 = -0,174

Modelo decodificado:

$$\text{MgO} = 21,31 + 0,706T + 0,1402[\text{H}_2\text{SO}_4] + 1,962 \cdot r \frac{[\text{Ácido}]}{[\text{sulfato HierroII}]} \quad (3.10)$$

En la figura 3.11, aparece un diagrama de contorno, donde se ilustra la optimización de la extracción de magnesio, alcanzando un máximo 66,9 % a la mínima relación $r\text{-}[\text{Ácido}]/[\text{Sal}]=1,33$, mayor temperatura y concentración de ácido.

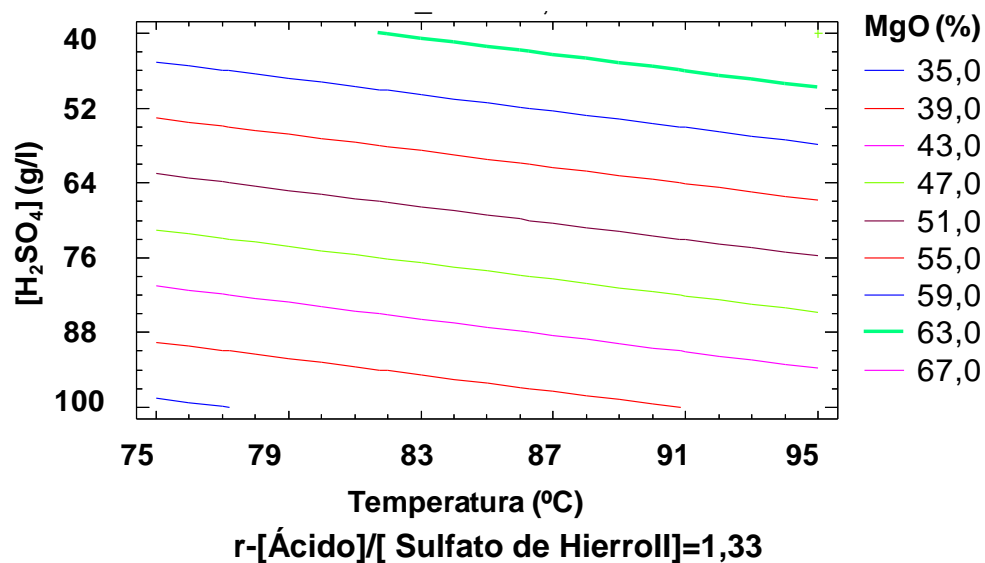


Figura 3.11 Diagrama de contorno para las extracciones de MgO

Puede observarse en la figura 3.12 que los valores observados y predichos se colocaron sobre la línea de tendencia, confirmando mediante el Microsoft Excel, la buena calidad del ajuste del modelo.

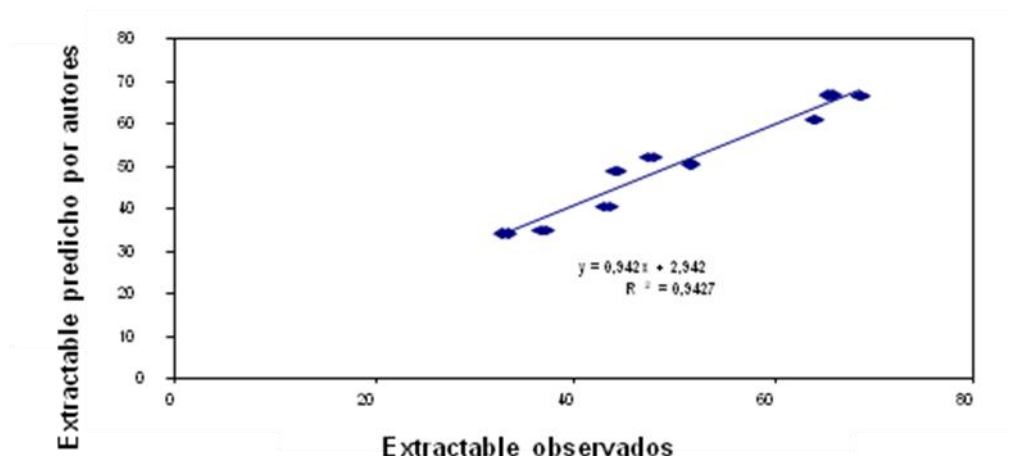


Figura 3.12 Extractable predichos por autor y observados de MgO

3.6 Análisis de las extracciones de manganeso

La extracción de manganeso alcanzó un rango de 9,4 % a 26,7 %.

En el anexo 4 se muestra el análisis de varianza de las extracciones de manganeso. Se observa que las variables que posees significación estadística sobre la extracción de manganeso son: concentración de ácido sulfúrico, temperatura y las interacciones de la relación r -[Ácido]/[Sulfato de HierroII] con la temperatura y la concentración de ácido, y la interacción entre la temperatura y concentración de ácido.

En la figura 3.13, se muestra el diagrama de Pareto, donde la concentración de ácido ejerce el efecto preponderante sobre la extracción.

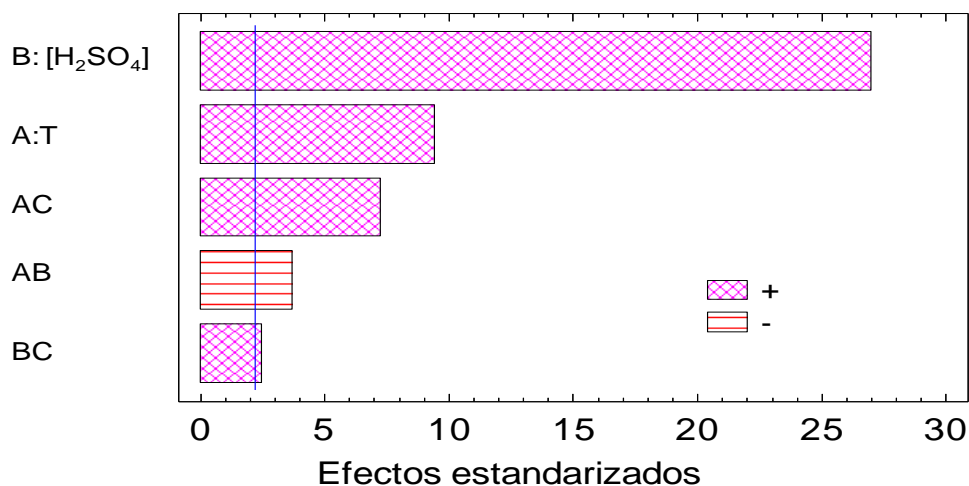


Figura 3.13 Diagrama de Pareto para las extracciones Mn

El modelo codificado de extracción de manganeso se refleja por la ecuación (3.11) y decodificado por la (3.12).

Modelo codificado:

$$Mn = 18,8611 + 1,75 \cdot T + 5,0125 \cdot [H_2SO_4] - 0,6875 \cdot T \cdot [H_2SO_4] + 1,35 \cdot T \cdot r \frac{\text{Ácido}}{\text{Sulfato Hierro II}} + 0,4625 \cdot [H_2SO_4] \cdot r \frac{\text{Ácido}}{\text{Sulfato Hierro II}} \quad (3.11)$$

R-cuadrado = 98,67 por ciento

R-cuadrado (ajustado para g.l.) = 98,12 por ciento

Error Estándar de Est. = 0,742

Error absoluto de la media = 0,5346

Estadístico Durbin-Watson = 1,773 (P=0,3895)

Autocorrelación residual Lag 1 = 0,0732

Modelo decodificado:

$$Mn = 30,60 + 0,165T + 0,159[H_2SO_4] + 0,820 \cdot r \frac{\text{Ácido}}{\text{sulfato hierro II}} \quad (3.12)$$

En la figura 3.11, aparece un diagrama de contorno, donde se ilustra la optimización de la extracción de manganeso, alcanzando un máximo 26,75 % a la máxima relación $r\text{-}[\text{Ácido}]/[\text{Sulfato de HierroII}]=5,76$, temperatura y concentración de ácido.

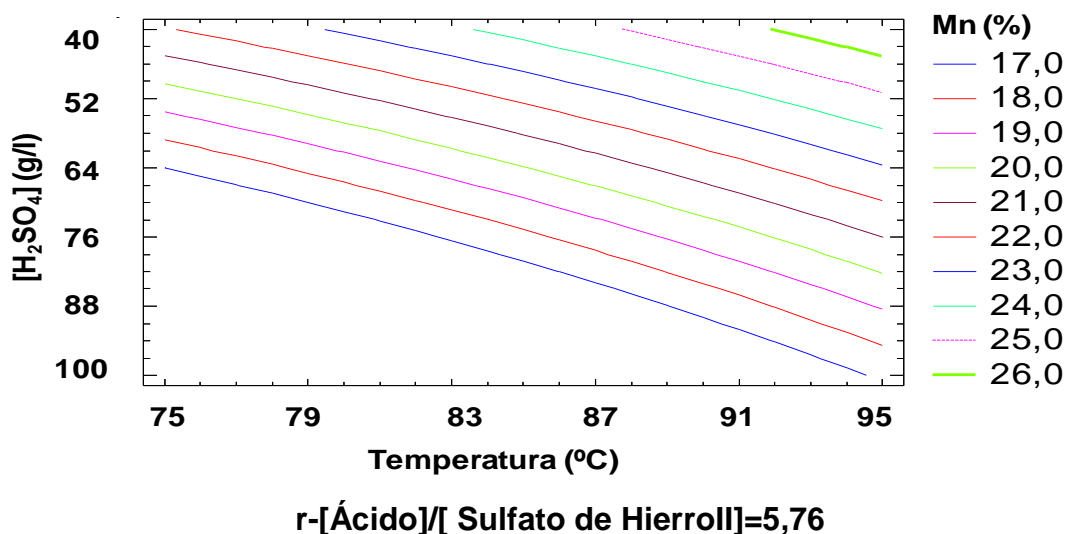


Figura 3.14 Diagrama de contorno para las extracciones de manganeso
 Puede observarse en la figura 3.15 que los valores observados y predichos se colocaron sobre la línea de tendencia, con buena calidad de ajuste.

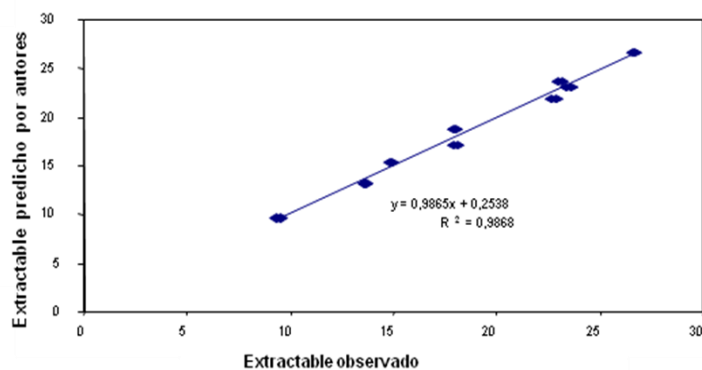


Figura 3.15 Extractable predichos por autor y observados de Mn

3.7 Análisis comparativo de las extracciones

Se evaluaron las ecuaciones de predicción de las extracciones de los metales con la finalidad de determinar bajo qué condiciones es posible lograr extracciones selectivas de los metales y se representaron en la figura 3.16.

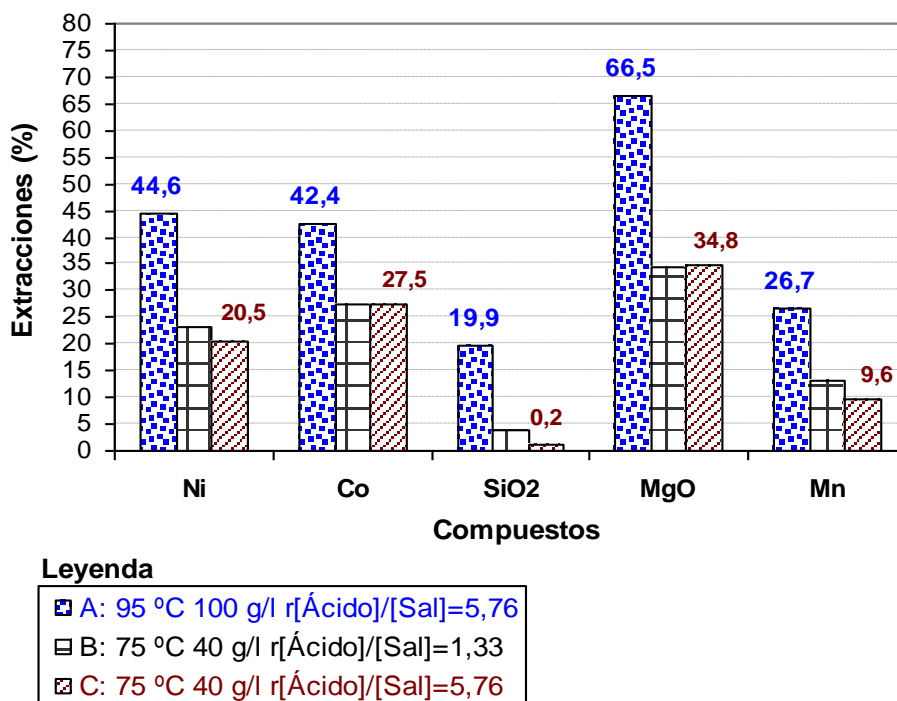


Figura 3.16 Extracciones de los metales

Se observa en la figura 3.16 que para las condiciones de lixiviación del tipo A (ver la leyenda), correspondientes al nivel superior de las variables, se alcanzan las mayores extracciones de los metales; para el tipo B, nivel inferior del diseño de experimentos, las extracciones son menores; y para el tipo C, optimizando las ecuaciones para el mínimo de extracciones de manganeso y silicio, mediante la opción “Solver” del Microsoft Excel y el StatGraphics, es posible reducir sustancialmente las extracciones de silicio, aunque las extracciones de níquel, cobalto, magnesio y manganeso están muy relacionadas.

Para reducir las extracciones de manganeso y magnesio, se requiere investigar experimentalmente otros niveles de las variables de operación, como son:

$$T \leq 75^{\circ} C$$

$$[H_2SO_4] \leq 40 \frac{g}{l}$$

$$r \frac{[\text{Ácido}]}{[\text{Sulfato de Hierro II}]} \geq 5,76$$

El mínimo de estos factores estará relacionado con la factibilidad técnico - económica de la lixiviación y separación de los metales garantizando el rendimiento, selectividad y calidad requerida de los productos. Esta separación bien puede ser mediante la reacción química de precipitación (Bustamante, 2007), separación por membranas, adsorción (Salas, 2012) u otras operaciones que se recomiendan investigar.

3.8 Conclusiones parciales

1. Las extracciones máximas fueron para el níquel de un 44,6 %; cobalto, 42,4 %; óxido de silicio (IV), 19,9 %; óxido de magnesio, 66,5 % y manganeso de 26,8 %.
2. La concentración de ácido sulfúrico y la temperatura de lixiviación ejercen un efecto directamente proporcional sobre las extracciones de níquel, magnesio, silicio y manganeso, poseyendo el ácido el efecto preponderante.
3. La interacción entre las variables: relación $r[\text{ácido}]/[\text{sal}]$ y temperatura de la pulpa, ejerce una influencia estadísticamente significativa sobre las extracciones de níquel, silicio, magnesio y manganeso, siendo la interacción positiva para la recuperación de los metales.
4. La extracción de cobalto se favorece con el incremento de la concentración de ácido sulfúrico, siendo la única variable que ejerció efecto estadísticamente significativo para un 95 % de nivel de confianza.
5. A la temperatura de 75 °C, concentración de ácido sulfúrico de 40 g/l, cociente de la concentración del ácido y sulfato de hierro (II) igual a 5,76; es posible inhibir las extracciones de silicio, con reducción de las extracciones de níquel en un 24,1 %; cobalto, 14,9 %; óxido de magnesio, 31,8 % y manganeso, 17,2%.

CONCLUSIONES

Se determinó que las variables de operación, temperatura, concentración de ácido sulfúrico y relación de ácido/sulfato de Hierro II sobre las extracciones de los metales Níquel, Magnesio, Silicio y Manganese ejercen un efecto directamente proporcional en la lixiviación, poseyendo el ácido una acción preponderante. La extracción de Cobalto se favorece con el incremento de la concentración de ácido, siendo la única variable que ejerció efecto estadísticamente significativo para un 95 % de nivel de confianza.

RECOMENDACIONES

1. Determinar el paso controlante en el mecanismo de reacción del sistema líquido - sólido H_2SO_4 - $FeSO_4$ - H_2O -colas para elevar la eficiencia de las extracciones, el rendimiento y la selectividad mediante la modelación matemática.
2. Evaluar niveles de las variables de operación en un rango mayor que en este trabajo considerando: $T \leq 75^\circ C$, $[H_2SO_4] \leq 40 \frac{g}{l}$, $r \frac{[Ácido]}{[Sulfato\ de\ Hierro\ II]} \geq 5,76$.
3. Investigar operaciones que permitan la separación de los metales lixiviados.

NOTACIÓN

T: Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)

t : Tiempo (min)

C_s : Concentración de sólidos (g/l)

V: volumen (ml)

ρ_p : Densidad de la pulpa (kg/m^3)

ρ_l : Densidad del líquido (kg/m^3)

ρ_s : Densidad del sólido (kg/m^3)

ξ : Extracción (%)

BIBLIOGRAFÍA

Ariza, S. 2004, Lixiviación química de las colas producto del proceso carbonato-amoniaco con ácidos orgánicos. (Tesis de Master en Ingeniería Química), [Universidad de Oriente], Santiago de Cuba. Cuba

Ariza, S. 2004.et.al. Lixiviación química de las colas producto del proceso carbonato-amoniaco con ácidos orgánicos, en Tecnología Química, Vol. XXIV.

Bustamante,M.2007.et.al Estudio de la separación del Fe(III) de las disoluciones ácidas de la lixiviación de las colas de Nicaro con los ácidos sulfúrico y clorhídrico, en revista Cubana de Química.

Capote, N. et.al 2004Panorama y estado actual de la biolixiviación de minerales oxidados para la extracción de níquel y cobalto, en Tecnología Química, Vol. XXIV.

Cruz, D. 2012. Lixiviación ácido de los concentrados de los residuales sólidos de la tecnología carbonato amoniaco "René Ramos Latour". [ISMM], Moa, Cuba. Cuba

CHANG, C.1999. Una visión sobre las reservas estratégicas de Eficiencia Metalúrgica en la Tecnología carbonato – amoniaco", en Revista Minería y Geología, Vol. XVI.

CHANG C. 2000. "Conferencia Internacional de aprovechamiento de recursos minerales: CINAREM", Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa, en archivo de CEDINIQ, Nicaro.Cuba

Del Toro A,2001. Lixiviación de residuales sólidos de la empresa "Comandante Ernesto Che Guevara" utilizando el sulfato de hierro II como agente reductor y ácido sulfúrico para lixiviar. [ISMM], Moa, Cuba.

Salas, D. et.al 2012.. Estudio preliminar de la adsorción de níquel y cobalto utilizando carbón vegetal de conchas de coco, en Tecnología Química, Vol. 32.

FERNÁNDEZ, 1992. "Estudio preliminar de la lixiviación ácida de los residuos sólidos de la lixiviación alcalina de las lateritas", en Minería y Geología. Vol. 1.

Garbey A. 2005. Recuperación de cobalto a partir de las colas de la empresa “Comandante Ernesto Che Guevara” mediante el uso de mezclas de ácidos oxálicas y tartáricas. [ISMM], Moa, Cuba.

García P. et.al. 2013. Lixiviación ácida de residuales sólidos de la tecnología carbonato amoniacal. Minería y Geología, v.29 n.1,

Guerasimov, Y (1974): Curso de Química Física .Tomo I y II. Editorial Mir. Moscú.

Girald, G. et.al. 2010. Comportamiento de la extracción y Selectividad de níquel y cobalto de colas Amoniacales con ácido piroleñoso de bagazo de caña, en Tecnología Química, Vol. XXX.

Glasstone, S. (1977). Termodinámica para Ingenieros Químicos. Editorial Pueblo y Educación. La Habana.Cuba

Martínez L. 2007. Lixiviación del sólido residual de la tecnología carbonato amoniacal con ácido sulfúrico y sulfato de hierro II como gente reductor. [ISMM], Moa, Cuba.

HERRERA V, et.al, 1994. Caracterización de los productos del proceso de beneficio de las colas de Nicaro a nivel de laboratorio ampliado, Inf. CEADEN, C. Habana, Cuba.

Palacios, R. 2001. “Recuperación de cobalto por medio de la lixiviación ácida de los escombros lateríticos”. Tesis doctoral. Departamento de Metalurgia. Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa, “Dr. Antonio Núñez Jiménez”, Moa, Holguín. Cuba

Penedo, M et.al. 2009.Lixiviación a escala de banco de las colas de la tecnología carbonato amoniacal con ácido piroleñoso de bagazo de caña. En tecnología Química.

Penedo M, 2008M., “Extracción de elementos metálicos de las colas de la tecnología carbonato amoniacal con líquidos de pirolisis”. Tesis doctoral. Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Oriente, Santiago de Cuba.Cuba

Penedo M. et.al. 2008.Lixiviación de colas del proceso caron con lixiviante orgánico: ácido acético y ácido piroleñoso. en Tecnología Química, Vol. XXVIII.

Ponce, N, et.al 1981.Estudio complejo de las colas de Nicaro. I Simposio: Introducción de logros científico-técnicos en la industria básica nacional

Ramírez Y. 2002. Recuperación de cobalto a partir de los residuales sólidos de la tecnología carbonato amoniacal empleando mezclas de ácido orgánicos oxálico y tartárico. [ISMM], Moa, Cuba. Cuba

ROJAS, V. 2007 “Metodología perfeccionada para determinar el Extractable de Ni y Co en la lixiviación carbonato-amoniaca”. [Universidad de Oriente], Santiago de Cuba. Cuba

Hougen, O. et.al. 1995 “Principios de los procesos químicos”. Edición Especial, La Habana.Cuba

Ferreiro, G. 2012 Evaluaron experimental de la recuperación del cobalto con ácido orgánico a partir de las colas de la empresa "René Ramos Latour" de Nicaro. Nicaro.
<http://www.ciencias.holguin.cu/2005/diciembre/articulos/ARTI8.htm>

[].

Hernández B,2012 “Holguín puede impulsar crecimiento económico”.
<http://www.opciones.cu/cuba/03-22/holguin-puede-impulsar-crecimiento-economico/> [Visita: 19/12/2012]

Casa, J. et.al 2012. Speciation of the Fe(II)–Fe(III)–H₂SO₄–H₂O system at 25 and 50 °C.
http://www.google.com.cu/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=3&cad=rja&ved=0CF0QFjAC&url=http%3A%2F%2Fwww.captura.uchile.cl%2Fjspui%2Fbitstream%2F2250%2F2170%2F1%2FCasas_JM.pdf&ei=fjvTUPauNcmS0QH G5oG4Cg&usg=AFQjCNFsAm_uDbb7K9nduaCoN2MxqVPJdw&bvm=bv.1355534169,d.dmQ[Visita: 20/12/]

ANEXOS

Tabla 4.1. Análisis de varianza para el cobalto

| Fuente de variación | Suma de cuadrados | Grado de libertad | Cuadrado medio | Estadígrafo F | Valor probable |
|--------------------------------------|-------------------|-------------------|----------------|---------------|----------------|
| A: T | 0,9025 | 1 | 0,9025 | 0,07 | 0,7958 |
| B: [H ₂ SO ₄] | 891,023 | 1 | 891,023 | 69,38 | 0,0000 |
| C: | 10,24 | 1 | 10,24 | 0,80 | 0,3910 |
| r[Ácido]/[sal] AC | 0,81 | 1 | 0,81 | 0,06 | 0,8063 |
| Error total | 141,276 | 11 | 12,8433 | - | - |
| Total | 1057,64 | 15 | - | - | - |

Tabla 4.2. Análisis de varianza para el óxido de silicio (IV) (SiO₂)

| Fuente de variación | Suma de cuadrados | Grado de libertad | Cuadrado medio | Estadígrafo F | Valor probable |
|--------------------------------------|-------------------|-------------------|----------------|---------------|----------------|
| A: T | 25,5025 | 1 | 25,5025 | 5,84 | 0,0342 |
| B: [H ₂ SO ₄] | 745,29 | 1 | 745,29 | 170,76 | 0,0000 |
| C: | 6,5025 | 1 | 6,5025 | 1,49 | 0,2478 |
| r[Ácido]/[sal] AC | 15,21 | 1 | 15,21 | 3,48 | 0,0888 |
| Error total | 48,0086 | 11 | 4,36442 | - | - |
| Total | 903,016 | 15 | - | - | - |

Tabla 4.2. Análisis de varianza para el óxido de magnesio (MgO)

| Fuente de variación | Suma de cuadrados | Grado de libertad | Cuadrado medio | Estadígrafo F | Valor probable |
|--------------------------------------|-------------------|-------------------|----------------|---------------|----------------|
| A: T | 400,0 | 1 | 400,0 | 33,84 | 0,0001 |
| B: [H ₂ SO ₄] | 1958,06 | 1 | 1958,06 | 165,66 | 0,0000 |
| C: | 68,0625 | 1 | 68,0625 | 5,76 | 0,0321 |
| r[Ácido]/[sal] AC | 82,81 | 1 | 82,81 | 7,01 | 0,0201 |
| Error total | 153,659 | 13 | 11,8197 | - | - |
| Total | 2662,59 | 17 | - | - | - |

Tabla 4.2. Análisis de varianza para el manganeso

| Fuente de variación | Suma de cuadrados | Grado de libertad | Cuadrado medio | Estadígrafo F | Valor probable |
|--------------------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|
| A: T | 49,0 | 1 | 49,0 | 88,89 | 0,0000 |
| B: [H ₂ SO ₄] | 402,003 | 1 | 402,003 | 729,23 | 0,0000 |
| C: | 7,5625 | 1 | 7,5625 | 13,72 | 0,0030 |
| r[Ácido]/[sal] AC | 29,16 | 1 | 29,16 | 52,90 | 0,0000 |
| Error total | 6,61528 | 12 | 0,551273 | - | - |
| Total | 935,604 | 16 | - | - | - |