

## LIXIVIACIÓN A ESCALA DE BANCO DE LAS COLAS DE LA TECNOLOGÍA CARBONATO AMONIAL CON ÁCIDO PIROLEÑOSO DE BAGAZO DE CAÑA

Margarita Penedo Medina\*, Nurian Serret Guasch\*, Jaime Milán Roger, Silvia Ariza  
Borges\*\*, José Falcón Hernández\*

\*Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Oriente, \*\*Centro de Investigaciones del Níquel, Moa,  
Holguín

*Este trabajo estuvo dirigido a la problemática de la recuperación de especies metálicas como el níquel, y el cobalto contenido en colas de la tecnología carbonato amoniacal. Se aplicaron como agentes de lixiviación los líquidos de pirólisis del bagazo de caña, y su combinación con soluciones de ácido sulfúrico. El ácido piroleñoso demostró ser selectivo, con muy poco ataque a la matriz del mineral. El extrayente más efectivo fue el ácido piroleñoso combinado con solución de ácido sulfúrico en relación 1/1 en volumen, a presión de una atmósfera, lográndose extracciones de 70 y 80 % de níquel y cobalto respectivamente. En la lixiviación a cuatro atmósferas con ácido piroleñoso, la selectividad y extracción se incrementaron, obteniéndose resultados muy similares a los alcanzados a una atmósfera en combinación con ácido sulfúrico.*

*Los resultados demostraron que los líquidos de pirólisis constituyen una alternativa como agentes lixiviantes de minerales oxidados como es el caso de las colas de la tecnología carbonato amoniacal, y que su aplicación puede contribuir a la sustitución parcial o total del ácido sulfúrico como agente lixiviante.*

**Palabras clave:** ácido piroleñoso, lixiviación, líquidos de pirólisis, colas tecnología carbonato amoniacal.

*This work was directed at the problem of species metal recovery such as nickel and cobalt content in tailings of ammoniacal carbonate technology. It was implemented as agent of the leaching the liquid of sugarcane bagasse pyrolysis and its combination with sulfuric acid solutions. The pyroligneous acid proved to be selective, with very little attack on the matrix of the mineral. The more effective leaching agent was the pyroligneous acid combined with sulphuric acid solution on 1/1 in volume, the pressure of one atmosphere, resulting in extraction of 70 and 80 % nickel, and cobalt respectively. In the leaching to four atmospheres with pyroligneous acid, selectivity and extraction increased, yielding results very similar to those obtained at ambient pressure, in combination with sulphuric acid.*

*The results showed that the pyrolytic liquids constitute an alternative as leaching agent for oxidized minerals such as the tailings of ammoniacal carbonate technology, and that its implementation can will contribute to the partial or total replacement of sulphuric acid as leaching agent.*

**Key words:** pyroligneous acid, leaching, pyrolytics liquids, tailings of ammoniacal carbonate technology

### Introducción

Las industrias del níquel en Cuba, ubicadas en la zona Nicaro-Moa-Baracoa, procesan minerales lateríticos de estructura compleja que contienen hierro, níquel y cobalto entre otros metales. Para su procesamiento se aplican la lixiviación ácida a presión o el proceso de lixiviación carbonato amoniacal (Proceso Caron). Las colas de estos procesos se acumulan en presas y dan lugar a problemas de contaminación ambiental de alto

impacto. La búsqueda de alternativas para su tratamiento y utilización ha sido objeto de muchas investigaciones, por la necesidad que existe de mitigar los daños que este residuo sólido provoca.

Uno de los aspectos de interés es la recuperación del níquel y el cobalto contenidos en las colas residuales, las cuales son consideradas un mineral de baja ley. Por ello algunas investigaciones se han dedicado a la aplicación de métodos de separación que permitan extraer estos metales. Se han

---

estudiado para la lixiviación con diferentes extrayentes: ácido sulfúrico y sulfato de hierro (Toro, 2001; Martínez, 2006); la biolixiviación y la lixiviación química con ácidos orgánicos producidos por los microorganismos en sus procesos metabólicos (Giraldino et al., 1995; Rodríguez et al., 2002; Coto et al., 2002; Ramírez et al., 2005; Garbey, 2005; Ferreira et al., 2006; Ariza 2006).

En la lixiviación de minerales oxidados se han utilizado compuestos orgánicos ya sea en presencia o no de ácidos inorgánicos como lixiviantes, donde los compuestos orgánicos actúan como agentes reductores. Muchos estudios sobre la disolución de óxidos de Fe (III) y Mn (III y IV) confirman que la reacción de disolución se facilita bajo condiciones reductoras, y que está influenciada por la formación de ligandos orgánicos complejos [Cornell *et al.*, 1975; Stone y Morgan, 1987; Zhang *et al.*, 2001 a; Zhang *et al.*, 2001 b].

El interés en el desarrollo de métodos tecnológicos alternativos, tales como la lixiviación con ácidos orgánicos es considerable, ya que estos pueden ser efectivos y aceptables desde el punto de vista industrial. Se plantea que el uso de combinaciones de ácidos inorgánicos y orgánicos ejerce una acción acomplejante y/o reductora, para la disolución de compuestos de hierro.

Teniendo en consideración los resultados alcanzados en la aplicación de compuestos orgánicos en la lixiviación de minerales oxidados se planteó la necesidad de buscar alternativas de agentes lixiviantes del níquel y el cobalto contenidos en las colas del proceso carbonato amoniacal. Una de ellas es el ácido piroleñoso. Esta sustancia, obtenida por pirolisis de diferentes tipos de biomasa vegetal está constituida por una mezcla multicomponentes de compuestos orgánicos, como ácidos carboxílicos, fenoles, cetonas, aminas y anhidroazúcares (Penedo, 2000; Yorgun *et al.*, 2001; García et al., 2002; Brigwater, 2003; Müller-Hagedorn et al., 2003; Oasmaa y Meier, 2005; Pütün *et al.* 2007; Demirbas, 2007). El ácido piroleñoso obtenido por pirolisis de bagazo de caña ha sido caracterizado químicamente, demostrándose que tiene un alto contenido de ácido

acético, así como metanol, acetona y diferentes tipos de fenoles (Penedo *et al.*, 2008).

Esta investigación tuvo como objetivo comprobar a escala de banco los resultados obtenidos a escala de laboratorio, con relación a la aplicación del ácido piroleñoso obtenido por pirolisis del bagazo de caña solo (APB) o combinado con solución de ácido sulfúrico (APB+AS), como agente lixivante de las colas. En el estudio se realizó la determinación de la extracción de especies metálicas (Ni, Co, Fe y Mn) así como la selectividad alcanzada con los diferentes extrayentes. La aplicación de líquidos de pirolisis combinados con ácido inorgánico como agentes de lixiviación, y su efectividad en la recuperación de cobalto y de níquel que se pierde en las colas, resulta una alternativa que debe valorarse por cuanto reportarían beneficios económicos además de representar un paso hacia la utilización de un residuo que actualmente genera graves problemas medioambientales en la región.

## Desarrollo

### Materiales y métodos experimentales

El sólido sometido a lixiviación fue la cola del proceso carbonato amoniacal de la Empresa Ernesto Che Guevara de Moa. La composición química de la muestra de cola utilizada se determinó aplicando espectrofotometría de absorción atómica (EAA) en un equipo marca PYE UNICAMP-PHILLIPS SP-9. El análisis de fases por difracción de rayos X (DRX) se realizó en un Difractómetro Phillips X' PERT-MPD utilizando la longitud de onda Ka del cobre (1,5406 Å) y el software X' PERT GRAPHICS & IDENTIFY que compara el difractograma de la muestra con difractogramas estándar de la base de datos ICDD (International Centre for Diffraction Data). También se analizaron las muestras por microscopía electrónica de barrido (MEB), utilizando un equipo JEOL JSM-6400 a un voltaje de aceleración de 20 kV. Los resultados de estos análisis practicados a una muestra integral de cola se muestran en la tabla 1 y figuras 1 y 2.

Tabla 1  
Composición química de la muestra integral de cola del  
proceso carbonato amoniacal

Ni	Co	Fe	Mn	Mg	Cu	Zn
0,32	0,094 6	46,92	0,82	3,75	0,014 8	0,024 7

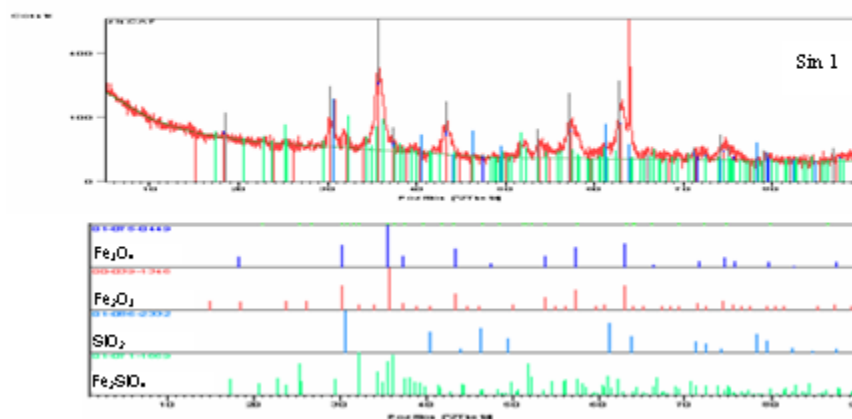


Fig. 1 Difractograma de rayos X para la muestra integral de cola.

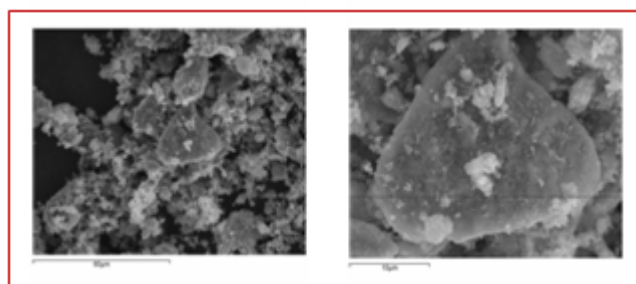


Fig. 2 Microfotografías de electrones secundarios de la muestra integral de colas.

El análisis EAA muestra que la cola tiene un alto contenido de hierro así como un bajo contenido de níquel y cobalto (tabla 1), mientras que las fases mineralógicas principales son la magnetita, maghemita, fayalita y cuarzo (figura 1). Con el análisis de MEB se obtuvo información sobre las características morfológicas y superficiales de la cola (figura 2). Según los resultados de estas pruebas las colas, se caracterizan por ser un material poli disperso 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 fundamentalmen-

te. Estos núcleos se cubren de pequeñas partículas dispersas por toda la superficie.

### Ácido piroleñoso aplicado como agente de lixiviación

El ácido piroleñoso utilizado en la lixiviación de las colas se obtuvo en una instalación de pirolisis a escala de banco, la cual cuenta con un horno de pirolisis de cama fija y sistema de separación de productos condensables (Penedo *et al.*, 2006). La composición química se determinó utilizando un cromatógrafo marca Shimadzu, modelo GC-

14A y un espectrómetro FTIR, Nicolet modelo Magna 560, obteniéndose los cromatogramas Gram-Schmidt (figura 3). El ácido piroleñoso, compuesto fundamentalmente por agua, tuvo un

contenido de 31,5 % de ácido acético, además de contener ácido fórmico y butírico; y compuestos fenólicos, todo lo cual le confiere un carácter ácido, siendo su pH de 4,5.

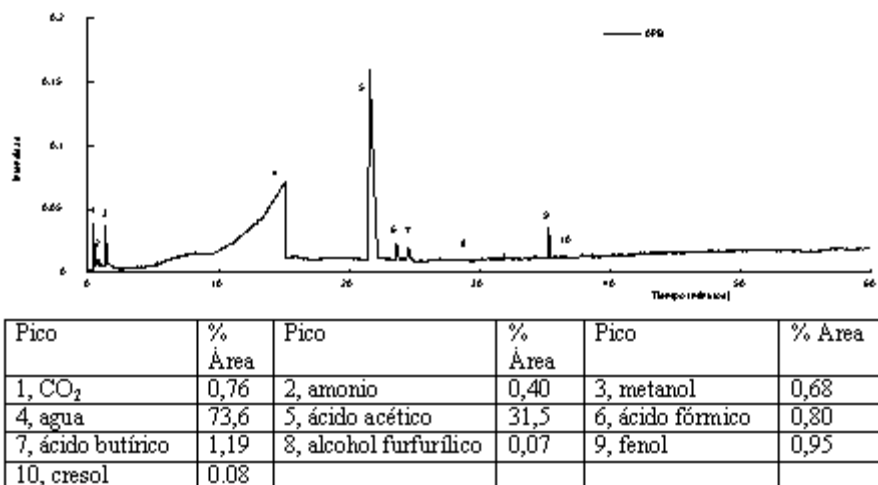


Fig. 3 Cromatograma Gram-Schmidt correspondiente al ácido piroleñoso obtenido por pirólisis del bagazo de caña.

### Instalación experimental utilizada en la lixiviación de colas

La lixiviación de las colas se desarrolló a escala de banco en una autoclave de 1,5 L de capacidad, con camisa de calentamiento por la cual circula agua suministrada por un termostato a la temperatura requerida. La instalación cuenta con facilidades para la operación a presión y con diferentes atmósferas de reacción.

### Experimentos a escala de banco en autoclave

En el estudio de lixiviación de colas a escala de banco, se partió de los resultados obtenidos a escala de laboratorio (Penedo *et al.*, 2008). Por ello se realizaron los experimentos con una relación líquido/sólido de 12/1 (mL de agente lixivante/g de cola), y tiempo de reacción de dos horas; la velocidad de agitación se mantuvo en todos los casos en 630 min<sup>-1</sup>. Como agente de lixiviación se aplicó el ácido piroleñoso solo y su combinación con solución 1M de ácido sulfúrico, como se describe a continuación:

1. Experimento 1: Ácido piroleñoso.

- Experimento 2: Solución de ácido sulfúrico + ácido piroleñoso, Rel: 1/1 (mL de solución 1M de ácido sulfúrico/mL de ácido piroleñoso).
- Experimento 3: Solución de ácido sulfúrico + ácido piroleñoso, Rel: 9/1 (mL de solución 1M de ácido sulfúrico/mL de ácido piroleñoso).
- Experimento 4: Solución de ácido sulfúrico (1M).

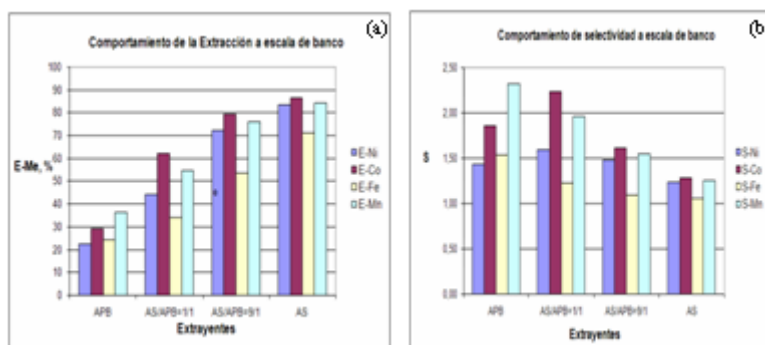
Los experimentos uno y dos se desarrollaron también a mayor presión.

### Resultados de la lixiviación de las colas aplicando ácido piroleñoso a escala de banco

Los resultados de los experimentos de lixiviación de colas de la tecnología carbonato amoniacal aplicando ácido piroleñoso y soluciones de ácido sulfúrico en diferentes proporciones, se muestran de forma resumida en la figura 4; en la misma aparecen los valores de porcentaje de extracción y selectividad. La selectividad se determinó como la relación entre el porcentaje de extracción de un metal dado y la conversión global del mineral.

Se puede observar que los niveles de extracción fueron superiores en la medida en que se incrementó la relación ácido sulfúrico/ácido piroleñoso. El ácido piroleñoso mostró menor nivel de extracción y niveles semejantes de selectividad a los alcanzados cuando se combinó con ácido sulfúrico en relación 9/1; mientras que el

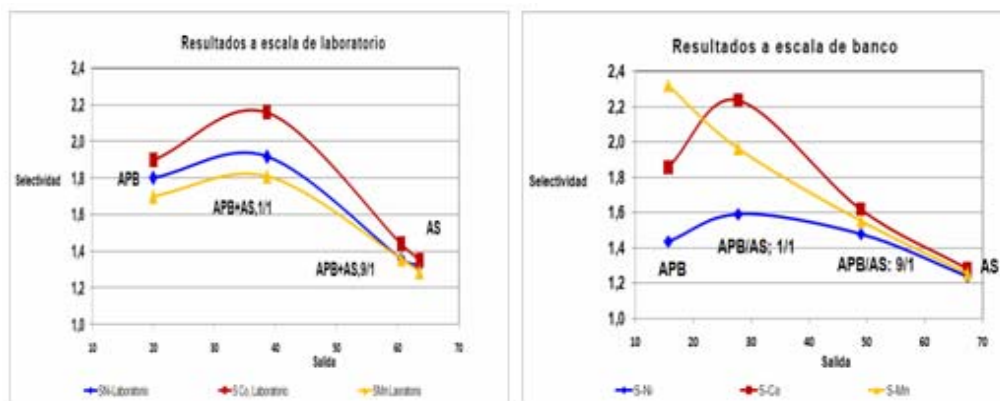
agente de lixiviación consistente en una mezcla 1/1 de ácido sulfúrico y ácido piroleñoso permitió obtener un valor máximo en la selectividad de Co y Ni, con niveles de extracción de 44,3 % de Ni y 62,24 % de Co; siendo la selectividad de 1,59 y 2,24 respectivamente, las máximas alcanzadas para el Ni y el Co a escala de banco.



**Fig. 4 Resultados de las pruebas a escala de banco. a) Extracción; b) Selectividad. Temperatura: 60 °C; Velocidad de agitación: 630 min<sup>-1</sup>; Tiempo: 2 horas; Relación líquido/sólido: 12/1 mL/g; 1200 mL de solución de lixiviación y 100 g de cola.**

En la figura 5 se muestra el comportamiento de la selectividad en función de la conversión total de la masa de mineral, tanto a escala de banco como a escala de laboratorio a modo de comparación (Penedo *et al.*, 2008 b y c). La conversión global del mineral se incrementó en la medida en que la solución lixivante tuvo mayor contenido de ácido sulfúrico. La selectividad del níquel y el cobalto manifestó un comportamiento similar en ambas

escalas de experimentación, obteniéndose los valores máximos para el agente lixivante conformado por la mezcla 1/1 de APB+AS. Se puede observar como la selectividad del Co cuando se utiliza APB y APB+AS (1/1 v/v) es superior a la que se alcanza con AS y APB+AS (9/1 v/v). En el caso de la selectividad del manganeso a escala de laboratorio se obtuvo una selectividad inferior a la obtenida a escala de banco.



**Fig. 5 Resultados de selectividad con diferentes agentes de lixiviación a escala de laboratorio y de banco.**

## Resultados de la lixiviación de colas en autoclave a presión

Para analizar el efecto de la presión en la lixiviación de muestras de cola integral se realizaron los experimentos designados como I y II en la tabla 2, en la cual se muestran las condiciones

experimentales utilizadas. La presión aplicada fue de 4 atmósferas. En la tabla 3 se muestran los resultados de extracción alcanzados a cuatro atm; y además los alcanzados a una atm con el fin de analizar el efecto del incremento de la presión. En la figura 6 se muestran los resultados de selectividad en la extracción de níquel y cobalto.

Tabla 2  
Condiciones experimentales en la lixiviación a presión de 4 atmósferas

Exp.	Extrayente	Temperatura, °C	Relación L/S	Velocidad de agitación
I	Acido piroleñoso de bagazo + ácido sulfúrico, 1/1 (v/v)	60 °C	12/1 mL de extrayente/g de cola	630 min <sup>-1</sup>
II	Acido piroleñoso de bagazo			

Tabla 3  
Porcentaje de extracción de metales en los experimentos a presión de 4 atm, a escala de banco. Comparación con los resultados a 1 atm

Exp.	Ni	Co	Fe	Mn	y, %
I. APB+AS, 1/1, 4 atm	72,34	83,83	58,07	78,69	53,65
II. APB, 4 atm	71,73	82,79	11,70	88,64	9,53
AS/APB, 1/1, 1 atm	44,3	62,24	34,11	54,59	27,84
APB, 1 atm	22,58	29,18	24,21	36,49	15,74

Los resultados demostraron que a una presión de 4 atmósferas se lograron niveles similares de extracción de Ni y Co utilizando el APB tanto solo como combinado con solución 1 mol/L de ácido sulfúrico (71,73 y 72,34 % de extracción de Ni y entre 82,79 y 83,83 % de extracción de Co). Sin embargo la extracción de hierro fue muy baja en la lixiviación con el APB, y los niveles de selecti-

vidad fueron muy altos en la extracción del Co, Ni y Mn. A 4 atm, con el APB el Ni y Co tuvieron una selectividad de 7,52 y 8,68 respectivamente, muy superiores a las alcanzadas a presión atmosférica. La combinación APB+AS no dio como resultado un incremento de la extracción de ambos metales y si un incremento notable de la extracción del hierro.

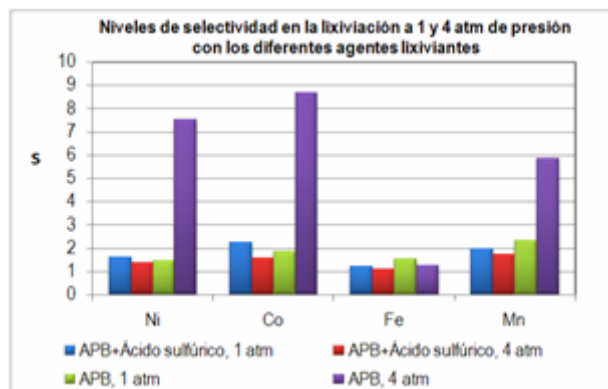


Fig. 6 Comparación de la selectividad en la extracción de Ni, Co, Fe y Mn a los dos niveles de presión estudiados. (Milán, 2007).

El ácido piroleñoso obtenido por pirólisis lenta del bagazo de caña, constituido básicamente por ácido acético, agua, y otros compuestos orgánicos como ácido fórmico, ácido butírico, metanol, alcohol furfurílico, fenol y cresol, mostró su capacidad como agente lixivante de las colas, disolviendo el Ni, Co, Fe y Mn. La presencia de compuestos como el metanol, alcohol furfurílico y fenol entre otros, presentes en el ácido piroleñoso juegan un papel en los niveles de lixiviación alcanzados y sobre todo en la selectividad. Las mezclas lixiviantes formuladas a relaciones determinadas de ácido inorgánico/líquido de pirólisis, permitieron elevar el ataque del mineral, facilitando la acción de los líquidos orgánicos.

## Conclusiones

Los resultados de lixiviación a escala de banco, permitieron determinar el comportamiento de la extracción y selectividad con diferentes agentes de lixiviación formulados con ácido piroleñoso y su combinación con ácido sulfúrico. Con la mezcla 1/1 de ácido sulfúrico y ácido piroleñoso se obtuvo el valor máximo en la selectividad de cobalto y níquel (2,24 y 1,59 respectivamente), con niveles de extracción de 44,3 % de Ni y 62,24 % de Co. La lixiviación de la cola a presión de cuatro atmósferas indicó que existen posibilidades de lograr alta extracción de níquel y cobalto, sustituyendo el ácido sulfúrico por ácido piroleñoso, a la vez que se alcanzan niveles de selectividad muy elevados, siendo muy baja la disolución del hierro. La posibilidad de lixiviar las colas con ácido piroleñoso y sustituir parcial o totalmente el uso del ácido sulfúrico como agente lixivante puede representar una alternativa viable medioambientalmente, por cuanto el ácido piroleñoso se plantea que es una sustancia biodegradable.

## Bibliografía

- Ariza, S.M., (M. Penedo), "Comportamiento de las extracciones de Ni, Co, Fe y Mn de las colas producto del proceso carbonato amoniacal utilizando ácidos orgánicos". Tesis en opción al título de Máster en Ingeniería Química. Santiago de Cuba. Universidad de Oriente. 2006.
- Bridgwater, A.V. (2003). Renewable and chemicals by thermal processing of biomass. Chemical

- Engineering Journal. 91 (2-3) 87-102, 2003.
- Cornell, R.M., A.M. Posner, J.P. Quirk, "The complete dissolution of goethite". J. Appl. Chem. Biotechnol. 25 (2) 701-706, 1975.
- Coto O., K. Bosecker, L. Abin, J. Marrero, "Lixiviación microbiológica de menas lateríticas de Moa. III Seminario Internacional de Metalurgia. 2002.
- Demirbas A.H., "The influence of temperature on the yields of compounds existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis". Fuel Processing Technology. 88 (6) 591-597, 2007.
- Ferreiro G.Y. Santiesteban D.E., Leyva R.E., Leyva G.O., Machado R.M. "Evaluación experimental de la recuperación del cobalto con ácido orgánico a partir de las colas de la Empresa René Ramos Latour de Nicaro". Revista Tecnología Química. 26 (2) 76-82, 2006.
- Garbey F.A., "Lixiviación orgánica de las colas de la Fábrica Ernesto Che Guevara para la recuperación de cobalto". Trabajo de Diploma, Departamento de Metalurgia. Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa, "Dr. Antonio Núñez Jiménez", Moa, Holguín, 2005.
- García, P.M., Chaala. A., Roy, Ch., "Vacuum pyrolysis of sugarcane bagasse". Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 65 (2) 111-136, 2002.
- Giraldino, L., Herrera, V., Márquez, Z.C., Alfonso, E., "La Biotecnología en la industria del níquel de Cuba". Centro de Investigaciones para la industria minera metalúrgica. 1995.
- Martínez N. E., "Recuperación de cobalto mediante la lixiviación ácida de las colas de la tecnología carbonato amoniacal". Trabajo de Diploma, Departamento de Metalurgia. Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa, "Dr. Antonio Núñez Jiménez", Moa, Holguín, 2006.
- Müller-Hagedorn, M., Bockhorn H., Krebs L., Müller U. "A comparative kinetic study on the pyrolysis of three different wood species": J. Anal. Appl. Pyrolysis. Vol. 68-69, 231-249, 2003.
- Oasmaa, A., Meier D., "Norms and standards for fast pyrolysis liquids, 1 Round robin test", J. Anal. Appl. Pyrolysis. 73 (2) 323-334, 2005.
- Penedo, M., Obtención de productos líquidos de la pirólisis del bagazo de caña. Su aplicación en la formulación de emulgentes para emulsiones agua - diesel. Tesis de Maestría en Ingeniería de Procesos, Universidad de Oriente. Facultad de Ingeniería Química, Santiago de Cuba. 2000.
- Penedo M., Falcón H. J., Beltrán G. Y., Giralt O. G., "Diseño, construcción y operación de una planta escala piloto para la pirólisis de la biomasa vegetal". 18\_Conferencia/revistas/Volumen XVIII Número 1, 2006.
- Penedo M.M., G. Giralt, Y. Bertrán, A. Sánchez del Campo, J. Falcón, "Pirólisis de bagazo de caña a escala de laboratorio, parte II: caracterización de

---

productos líquidos de pirolisis”. *Tecnología Química*. XXVII(2)2008a.

Penedo M., J. Falcón, F. González, M. Blázquez, J. Muñoz, A. Ballester, “Extraction of metallic species from tailings of Caron process by sulphuric acid combined with pyrolysis organic agent”. *HydroProcess 2008*. Centro de Convenciones, Hotel Sheraton, Santiago, Chile. 2008b.

Penedo M., J. Falcón, M. Blázquez, F. González, J. Muñoz, A. Ballester, “Leaching of the tailings of the carbonate ammoniacal process for the nickel and cobalt extraction with pyroligneous acid”. VIII International Conference on Clean Technologies for the World Mining Industry 2008, VIII CTWMI 2008, Santiago, Chile. 13 al 16 abril de 2008. Este será 2008c

Pütün, A.E., Önal E., Burcu U. B., Özbay N., “Comparison between the “slow” and “fast” pyrolysis of tobacco residue”. *Industrial Crops and Products*. 26 (3) 307–314, 2007.

Ramírez, C. Y., Fernández, M. E., Palacios, R. A. Recuperación de cobalto por extracción con ácidos orgánicos a partir del licor de desecho de la Empresa Ernesto Che Guevara. *Revista Cubana de Química*. XVII (1) 32-39, 2005.

Rodríguez, G.J.; G.Y. Ferreiro y R.R. Peláez. “Evaluación experimental de la recuperación de cobalto mediante la lixiviación orgánica a partir de colas del Proceso Caron”. Informe Técnico. ISMMM, Moa. 2002.

Stone, A.T., Morgan, J.J., Reductive dissolution of Mn(III/IV) oxides by substituted phenols”. *Environ. Sci. Technol.* 21 (??) 979-988. 1987.

Toro Ch. A., “Recuperación de cobalto mediante lixiviación con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de las colas de la tecnología carbonato amoniacal”. Tesis de Grado. Dpto. de Metalurgia. Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa, Holguín, 2001.

Yorgun, S., Sensöz, S., Koçkar, O.M., Characterization of the pyrolysis oil produced in the slow pyrolysis of sunflower-extracted bagasse karb *Biomass and Bioenergy* 20 (2) 141-148, 2001.

Zhang, Y., Liu, Q., Sun, C. Sulfuric acid leaching of ocean manganese nodules using phenols as reducing agents. *Mineral Engineering*. 14 (5) 525-537, 2001a.

Zhang, Y., Liu, Q., Sun, C. Sulfuric acid leaching of ocean manganese nodules using aromatic amines as reducing agent. *Mineral Engineering*. 14 (5) 539-542, 2001b.