

## ANÁLISIS DE LA EXTRACCIÓN Y SELECTIVIDAD EN LA LIXIVIACIÓN DE LATERITAS FUERA DE BALANCE CON ÁCIDO PIROLEÑOSO Y SUS MEZCLAS CON ÁCIDO SULFÚRICO

Yayné Beltrán Guilarte, Margarita Penedo Medina, José Falcón Hernández  
Universidad de Oriente

*En este trabajo se presentan los resultados de extracción y selectividad obtenidos en la lixiviación de escombros lateríticos, aplicando como agentes de lixiviación: ácido piroleñoso de bagazo solo (APB); mezcla de APB y solución 1 mol/L de ácido sulfúrico (AS). La lixiviación se realizó a escala de laboratorio, a las condiciones siguientes: temperatura entre 30 y 60 °C; relación líquido/sólido: 8 y 12 mL/g de mineral; velocidad de agitación: 600 rpm; tiempo de reacción: 2 h.*

*El ácido piroleñoso actuó como lixivante de elementos metálicos como Ni, Co, Fe y Mn, con bajo nivel de extracción. La combinación del APB y AS, permitió incrementar la extracción del cobalto y manganeso. Con las mezclas 1/1 en volumen de AS y APB, se obtuvo entre 55 y 80 % de extracción de Co, y entre 45 y 65 % de Mn, a muy bajos niveles de dilución del mineral (~1 a 2 %); liberándose los mismos de manera preferencial, con extracciones de hierro inferiores al 20 %. Se corroboró el carácter selectivo del ácido piroleñoso, y de este combinado con solución de ácido sulfúrico de 1 mol/L, en relación volumétrica 1/1, relacionando la extracción y la selectividad con el grado integral de dilución del mineral lixiviado.*

**Palabras clave:** escombros lateríticos, lixiviación, ácido piroleñoso, selectividad

*This paper presents the results of selective extraction and leaching from the rubble of laterite, leaching agent applications: piroleñoso bagasse acid alone (APB), a mixture of APB and solution 1 mol/L sulfuric acid (AS). Leaching was conducted in the laboratory, the following conditions: temperature between 30 and 60 °C, liquid / solid: 8 and 12 mL / g ore, speed of agitation: 600 rpm, reaction time: 2 hours.*

*Piroleñoso acted as the acid leach of metallic elements such as Ni, Co, Fe and Mn, low extraction. The combination of APB and AS, possible to increase the extraction of cobalt and manganese. The cobalt extraction with mixtures with 1 / 1 in volume of AS and APB was between 55 and 80%, and the manganese extraction was between 45 and 65 %, at very low levels of dilution of the ore (~ 1 to 2 %); released the same way preferential removal of iron with less than 20 %. It corroborated the selective nature of the acid piroleñoso, and this combined with the sulfuric acid solution of 1 mol / L in volumetric ratio 1 / 1, relating the extraction selectivity and the degree of dilution of the mineral leaching.*

**Key words:** laterite rubble, leaching, pyroligneous acid, selectivity

### Introducción

La obtención de níquel y cobalto constituye uno de los renglones más importantes de la economía en Cuba. Los minerales niquelíferos que se procesan en Moa y Nicaro son recursos no renovables, y se prevé su agotamiento en un futuro. La minería selectiva garantiza un mineral laterítico con un contenido mínimo de 0,9 % de níquel, por lo cual no se toma en consideración el contenido de cobalto en la mena, el cual puede ser de hasta 0,12 %. Las menas lateríticas con cantidades de níquel inferiores a la mínima prefijada, son consi-

deradas lateritas fuera de balance o escombros (residuos) y son almacenadas en las escombreras (Palacios, 2001; Bruguera, 2003). La acumulación de escombros constituye un foco de polución ambiental que ocasiona un serio desequilibrio en el ecosistema de las regiones mineras, generando la contaminación de los ríos y el mar.

En un futuro los minerales de baja ley, como los escombros lateríticos, representarán fuentes importantes para obtener níquel y cobalto. Por ello resulta de sumo interés estudiar las vías que permitan explotar estos minerales. Krause *et al*, (1997), Agatzini y Dimaki, (1991), Agatzini *et al*,

---

(1997) han logrado aportes en sus investigaciones sobre el tratamiento de menas lateríticas de baja ley en níquel, empleando diferentes variantes dentro de la lixiviación ácida. Agatzini *et al.* (1997) evaluaron las posibilidades de tratar minerales lateríticos de baja ley en níquel con ácido sulfúrico a temperatura ambiente en columnas. Las recuperaciones de níquel fueron del 85 % en cuarenta días de lixiviación, mientras que las de aluminio fueron de alrededor de 70 %. Palacios *et al.* (1997), mediante la lixiviación con ácido sulfúrico de un escombros laterítico, obtuvieron una recuperación de cobalto superior al 95 %; mientras que las de níquel fueron de alrededor de 50 %; a condiciones de 180 °C de temperatura y una presión de 5 atmósfera, no apreciándose selectividad por el cobalto. Estudios realizados por Palacios (2001) indican que se puede alcanzar una alta recuperación de cobalto, lixivando los escombros lateríticos con soluciones de ácido sulfúrico y sulfato de hierro.

Bruguera (2003) realizó el estudio de la recuperación de cobalto de las menas lateríticas fuera de balance, mediante la lixiviación con ácidos orgánicos tales como ácido acético, oxálico, tartárico, cítrico, tánico y salicílico; demostrando que el ácido tartárico fue un agente efectivo, logrando extracciones de cobalto de alrededor de 90 % a determinadas condiciones de reacción.

Aún no se ha establecido con claridad las condiciones más adecuadas para lixiviar el máximo de cobalto contenido en las lateritas níquelíferas de manera factible, y se considera que el reconocimiento prioritario que merece el cobalto es aún insuficiente. El futuro inmediato de las tecnologías de procesamiento de las menas lateríticas estará determinado por aquellas que logren en sus diseños bajos costos así como tecnologías sencillas y sostenibles desde el punto de vista socio-ambiental.

Este trabajo estuvo dirigido a evaluar de forma comparativa, los resultados de extracción y selectividad alcanzados en la lixiviación de Ni, Co, Fe y Mn, aplicando como agente lixivante el ácido piroleñoso obtenido a partir del bagazo de caña, solo y combinado con solución de ácido sulfúrico.

Los procesos de pirolisis se aplican para obtener biocombustibles y algunos productos a partir

de residuos sólidos agrícolas y forestales (Penedo, 2000; Cantillo y Delás, 2003; Bridgwater, 2003). Sustancias orgánicas tales como el metanol, ácido acético, ácido fórmico, fenoles, aminas, azúcares, cetonas y aldehídos se pueden encontrar en líquidos obtenidos por procesos de pirolisis de biomasa (Bridgwater, 2003; Ates *et al.*, 2004; Demirbas, 2005; García *et al.*, 2002; Penedo *et al.*, 2008a). El desarrollo de agentes de lixiviación orgánicos a partir de productos líquidos de pirolisis resulta de gran interés, sobre todo porque los mismos se pueden obtener de diversos residuos agrícolas y forestales. Su aplicación en el tratamiento de minerales níquelíferos sería una vía más para diversificar su uso. Se han reportado resultados sobre la aplicación de esta sustancia en la lixiviación de colas de la tecnología carbonato amoniacal (Penedo, 2008b). El ácido piroleñoso, obtenido a partir de bagazo de caña, permitió extraer selectivamente el cobalto contenido en dichas colas. Combinando este ácido con soluciones de ácido sulfúrico se demostró que era posible alcanzar hasta 90 % de extracción de cobalto, a temperatura de 60 °C y tiempo de reacción de 1 h.

Los escombros lateríticos son un mineral oxidado, al igual que las colas del proceso carbonato amoniacal. Por ello se planteó la necesidad de estudiar la capacidad del ácido piroleñoso como lixivante de metales contenidos en este mineral, como son el níquel, cobalto, hierro, aluminio, cromo y manganeso, determinando los niveles de extracción y selectividad que se alcanzan a diferentes niveles de temperatura y relación líquido-sólido, factores los cuales tienen una gran influencia en la lixiviación de minerales.

## **Materiales y métodos experimentales**

### **Composición química del escombros laterítico**

La determinación de la composición química de la muestra integral del mineral sometida a análisis, se realizó aplicando fluorescencia de rayos X. Los resultados se muestran en la tabla 1. Se observa un alto contenido de hierro, 43,22 %; mientras que el contenido de níquel y cobalto es de 0,72 % y 0,056 % respectivamente, por lo cual el escombros laterítico es considerado un mineral

de baja ley en Ni y Co. En estudios de caracterización de escombros lateríticos presentados por Palacios (2001) se reportan valores de concen-

tración del hierro entre 41 y 43 %, mientras que la mayor concentración es de 0,37 % para el níquel y de 0,12 % para el cobalto.

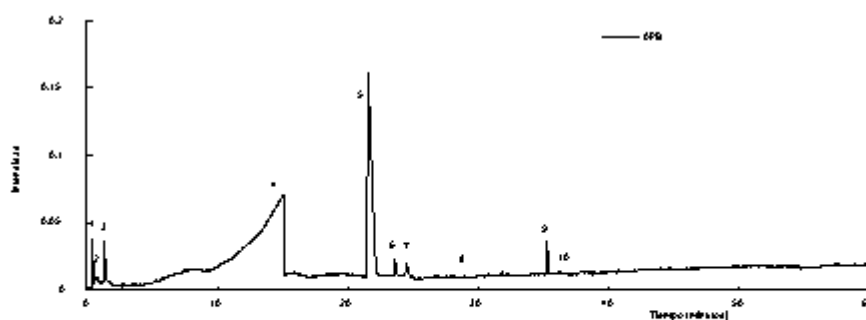
Tabla 1  
Composición química del escombros laterítico

Elementos metálicos	[Ni]	[Co]	[Fe]	[Al]	[Cr]	[Mn]
Concentración (%)	0,72	0,056	43,22	7,0	7,00	11,75

Con relación a las fases mineralógicas que conforman los escombros se plantea por Palacios (2001) que en las menas lateríticas los minerales oxidados de manganeso contienen entre el 80 y el 90 % de cobalto; y entre el 10 y el 20 % de níquel. En los geles de hierro de éstas menas también se encuentran del 58 al 90 % de níquel y del 5 al 6 % de cobalto. Las fases mineralógicas principales de las menas lateríticas cubanas, en el caso de los escombros lateríticos son la Goethita y la Gibbsita en un 60 y 15 % respectivamente. Mientras que los minerales oxidados de manganeso (asbolanas) se encuentran entre 2,5 y 3 %, a los cuales el cobalto se asocia mayoritariamente.

### Ácido piroleñoso de bagazo de caña

El ácido piroleñoso utilizado en la lixiviación de las colas se obtuvo en una instalación de pirólisis a escala de banco, la cual cuenta con un horno de pirólisis de cama fija y sistema de separación de productos condensables (Penedo *et al.*, 2005). 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 1). 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.



Pico	% Área	Pico	% Área	Pico	% Área
1, CO <sub>2</sub>	0,76	2, amonio	0,40	3, metanol	0,68
4, agua	73,6	5, ácido acético	31,5	6, ácido fórmico	0,80
7, ácido butírico	1,19	8, alcohol furfurílico	0,07	9, fenol	0,95
10, cresol	0,08				

Fig. 1 Cromatograma Gram-Schmidt correspondiente al ácido piroleñoso obtenido por pirólisis del bagazo de caña.

Instalación experimental y metodología para el estudio de la lixiviación

La instalación experimental de lixiviación contó con un reactor de 250 mL de capacidad, colocado en un baño de María, en el cual se ajustó la temperatura prevista en el experimento. La agitación de la suspensión contenida en el reactor se realizó por agitación mecánica con un agitador marca IKA.

Para el desarrollo de la lixiviación se realizaron dos bloques experimentales:

- Lixiviación con ácido piroleñoso obtenido en la pirolisis del bagazo de caña

- Lixiviación con soluciones de ácido sulfúrico 1 mol/L y ácido piroleñoso.

Para el estudio del comportamiento del porcentaje de extracción y selectividad se desarrollaron experimentos a 30 y 60 °C; y relación líquido/sólido de 8 y 12 mL/g de mineral. La relación volumétrica ácido sulfúrico/ácido piroleñoso fue de 1/1 y 9/1 mL/mL. La solución de ácido sulfúrico tuvo una concentración de 1 mol/L. La velocidad de agitación fue de 600 rpm; el tamaño de partícula promedio fue de 0,52 mm; el tiempo de reacción fue de 2 h. En las tablas 2 y 3 se muestran las condiciones experimentales en cada experimento.

Tabla 2  
Matriz experimental para la lixiviación con mezclas de ácido sulfúrico y ácido piroleñoso

Experimento	T, °C	L/S, mL/g de escombros
1	30	8
2	60	8
3	30	12
4	60	12

Tabla 3  
Matriz experimental para la lixiviación con mezclas de ácido sulfúrico y ácido piroleñoso

Exp. No.	T °C	L/S mL/g de escombros	AS/APB mL/mL
1	30	8	1
2	60	8	1
3	30	12	1
4	60	12	1
5	30	8	9
6	60	8	9
7	30	12	9
8	60	12	9

Para determinar la selectividad se aplica la ecuación 1. En dicha ecuación el parámetro  $\gamma$  representa en grado integral de dilución del mineral, y se determina como la relación porcentual entre la masa total disuelta (numerador) y la masa inicial de mineral que se somete a lixiviación.

$$S = \frac{E Me}{\gamma} \quad (1)$$

donde  $\gamma$  (grado de dilución) se calcula por la ecuación:

$$\gamma = \left( \frac{m_{inicial} - m_{final}}{m_{inicial}} \right) * 100 \quad (2)$$

donde:

$m_{inicial}$ : masa inicial de mineral, g  
 $m_{final}$ : masa final de mineral, g

## Resultados y discusión

Los resultados de extracción de Ni, Co, Fe y Mn, alcanzados con los agentes de lixiviación ácido piroleñoso (APB) y con la mezcla de ácido piroleñoso y ácido sulfúrico 1 mol/L (APB+AS), se muestran en la figura 2 para cada nivel de temperatura y relación líquido/sólido. Con el ácido piroleñoso los metales que más se extrajeron fueron el de cobalto y el manganeso (15,37 % y 15,98 % respectivamente). El ácido piroleñoso mostró poca capacidad para disolver el níquel y el hierro; sus extracciones no superaron el 7 % y el 5,6 % respectivamente.

En el caso de las mezclas APB + AS, la extracción de cobalto fue de 54,38 - 88,11 %, lográndose la mayor extracción a 60 °C, relación líquido/sólido 12/1 y relación AS/APB de 9/1. En las mismas condiciones pero a nivel inferior de relación AS/

APB se logró también una alta extracción de Co, entre 55 y 80 %; de manganeso se extrajo entre 45 y 65 %. La extracción de níquel y de hierro fueron muy bajas, inferiores en muchos casos al 30 %.

En la figura 2 (e) se puede observar el comportamiento del grado integral de dilución del mineral,  $\gamma$ , con cada tipo de lixiviante. Tanto con APB como con la mezcla 1/1 de AS/APB, la conversión fue prácticamente la misma para cada condición de temperatura y relación líquido/sólido con muy bajos niveles de dilución del mineral (~1 a 2 %); liberándose preferencialmente el Co y Mn, con muy baja extracción de Fe (inferior al 20 %). Solamente a 60 °C y relación 12/1 mL/g se observa mayor nivel de conversión con el extrayente formulado con relación 1/1 de AS/APB. Precisamente el mayor o menor nivel de dilución global del mineral determina el carácter selectivo de cada extrayente, en lo que es determinante la mayor o menor conversión del hierro, que es el metal predominante en la cola.

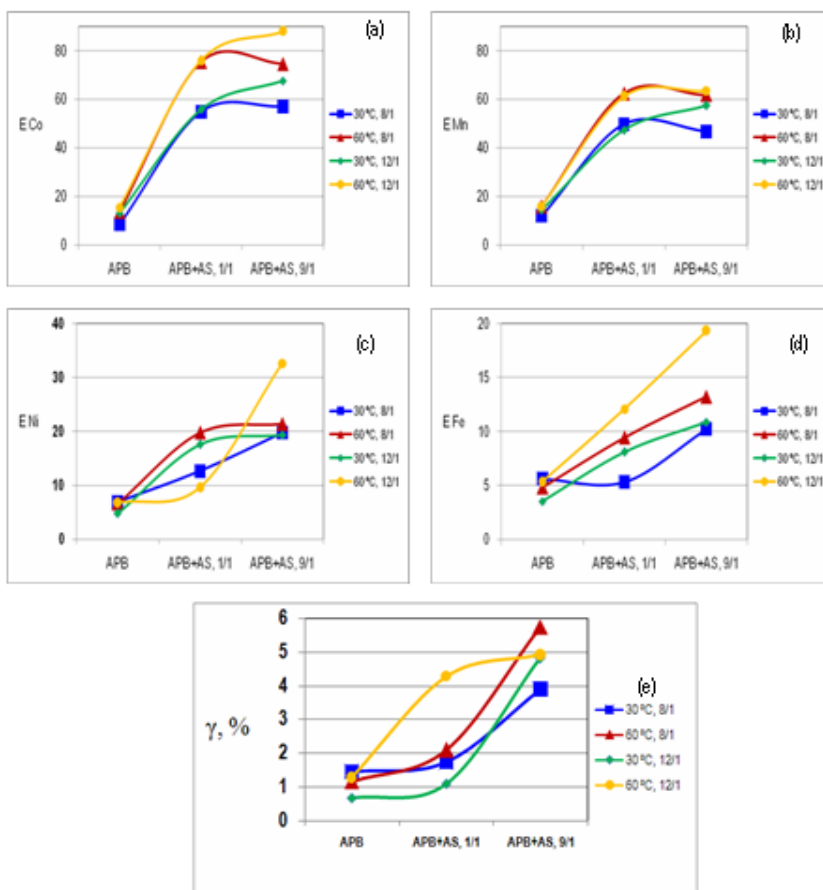


Fig. 2 Comportamiento de la extracción de Ni, Co, Fe y Mn; a 30 °C y 60 °C; y a una relación L/S de 8/1 y 12/1 mL de agente lixiviante/g de cola, con diferentes extrayentes formulados con ácido piroleñoso y su mezcla con ácido sulfúrico 1 mol/L.

En la figura 3 aparecen relacionados los resultados de extracción y selectividad en función del grado integral de dilución del mineral, a las diferentes condiciones experimentales. En este caso resalta que con la mezcla 1/1 de AS/APB los niveles de selectividad para el Co y Mn fueron los más altos en comparación con

la selectividad del Ni y el Fe, y superiores a los alcanzados con APB y mezcla 9/1 de AS/APB, a muy bajo valor de  $\gamma$ . Comparando la figura 3 (c) con las (a) (b) y (d) se puede decir que a 60 °C y relación L/S: 8/1 se obtiene la mayor extracción de Co y alta selectividad, lo cual ocurre también en el caso del Mn.

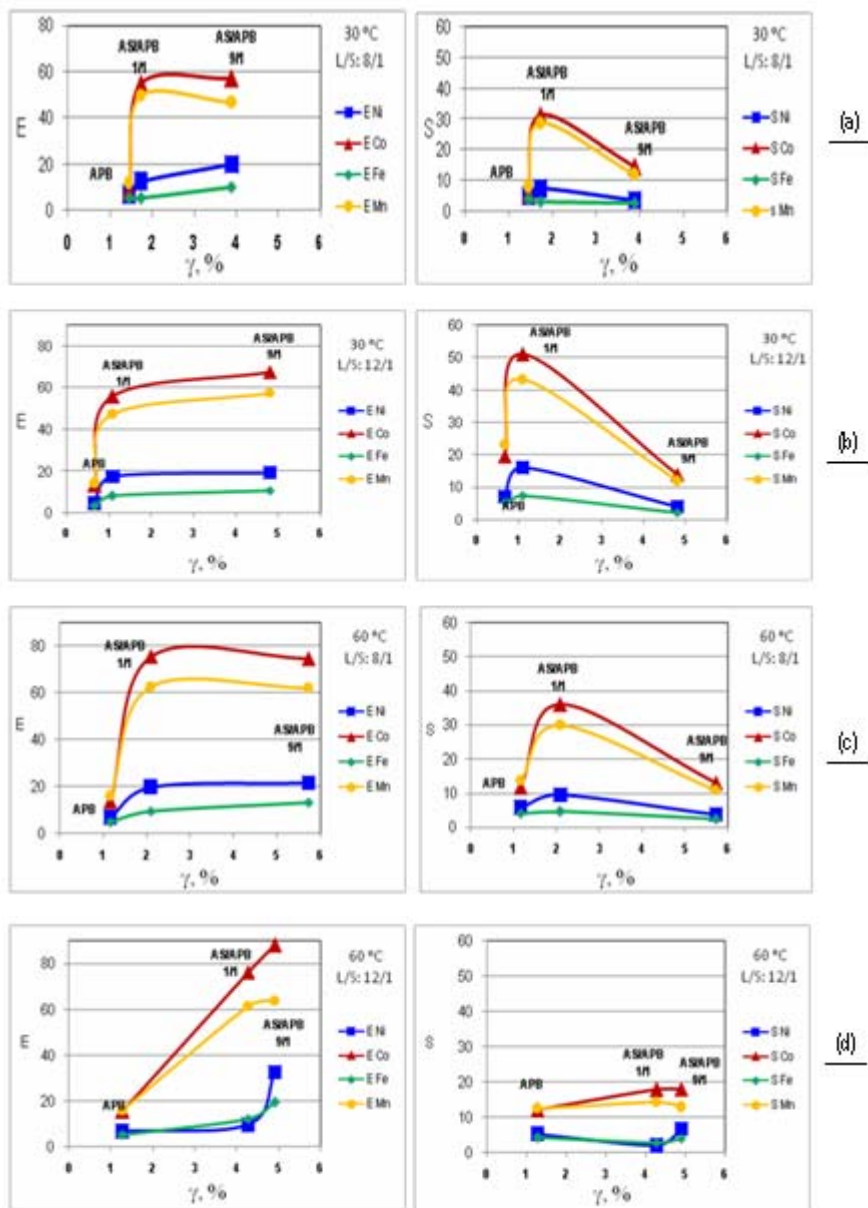


Fig. 3 Relación entre extracción y Selectividad del Ni, Co, Fe y Mn y el grado integral de dilución: a) 30 °C – L/S:8/1; b) 60 °C – L/S:8/1; c) 30 °C – L/S:12/1; d) 60 °C – L/S:12/1

---

## Conclusiones

En la lixiviación de los escombros lateríticos con ácido piroleñoso y con las mezclas 1/1 y 9/1 de AS y APB, los porcentajes de extracción alcanzados para el Co y Mn fueron superiores a los del resto de los metales analizados. La selectividad del Co y el Mn también fueron las más elevadas en comparación con las alcanzadas para el resto de los metales, relacionado ello con la baja conversión del hierro. Resalta en este caso que con la mezcla 1/1 de AS/APB el nivel de conversión global del mineral fue muy bajo, incidiendo esto en la alta selectividad alcanzada con este extrayente. Se evidenció que tanto el ácido piroleñoso como la mezcla 1/1 de este ácido con soluciones de ácido sulfúrico tienen un carácter mucho más selectivo, al ser muy bajos los niveles de dilución global del mineral, resaltando sobre todo la baja disolución del hierro.

Los resultados indican que debe continuarse el estudio de lixiviación de escombros, evaluando condiciones que favorezcan altos niveles de extracción y selectividad, y que se reduzcan los niveles de consumo de ácido sulfúrico, lo cual es decisivo desde el punto de vista económico y medioambiental.

## Bibliografía

Agatzini, S, D. Dimaki. Recovery of Ni and Co from Low – grade Ni oxide ores by Sulphuri acid at room temperature/Greek Patent, No 910100234, 31 mayo. 1991.

Agatzini, S, D. Dimaki; E. Boskos. Extraction of Ni and Co from Greek Low /grade Nickel oxide/ Proceedins of the Nickel and Cobalt: Internacional Symposium. Canada (Vol.1), August 17- 20; p. 489-503. 1997.

Ates F., Pütün, E., Pütün, A.E., “Fast pyrolysis of sesame stalk: yields and structural analysis of bio-oil”. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 71 (2) 779–790, 2004.

Bridgwater, A.V. (2003). Renewable and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical Engineering Journal*. 91 (2-3) 87–102, 2003.

Bruguera, N. Evaluación del proceso de recupera-

ción del cobalto mediante la lixiviación con ácidos orgánicos de las menas lateríticas fuera de balance. Tesis en opción al grado Científico de Doctor en Ciencias Técnicas, Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa. 2003.

Cantillo, A. R., Delás L., “Diseño, construcción, montaje y operación de una instalación a escala piloto para la pirólisis de la biomasa”. Trabajo de Diploma. Universidad de Oriente. 2003.

Demirbas, A., “Pyrolysis of ground beech wood in irregular heating rate conditions”. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 73 (1) 39–43, 2005.

García, P. M., Chaala. A., Roy, Ch., “Vacuum pyrolysis of sugarcane bagasse”. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 65 (2) 111-136, 2002.

Krause, E.; A. Singhal; B.C. Blakey; V.G. Papangelakis; D. Georgiou. Sulfuric Acid Leaching of Nickeliferous Laterites/ Proceedins of the Nickel and Cobalt. International Symposium; Canada (Vol. 1). August 17-20; p. 441-458.1997.

Palacios R., A. Hernández, F. Osorio. Estudio de la influencia de varios parámetros durante la recuperación de cobalto a través de la lixiviación ácida de concentrados de escombros de los depósitos lateríticos. Informe técnico ISMM. 1997.

Palacios, R.A.: “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, 2001.

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.M, J. Falcón, Y. Bertrán, G. Giralt, “Diseño, construcción y operación de una planta escala piloto para la pirolisis de la biomasa vegetal”. 18 Conferencia de Química, Universidad de Oriente. Santiago de Cuba. 2005.

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