

## COMPORTAMIENTO DE LA EXTRACCIÓN Y SELECTIVIDAD DE NÍQUEL Y COBALTO DE COLAS AMONIACALES CON ÁCIDO PIROLEÑOSO DE BAGAZO DE CAÑA

Giselle Giralt Ortega\*, Margarita Penedo Medina\*, José Falcón Hernández\*, Silvia Ariza  
Borges\*, Annabellis Remedios Gandul\*\*

\*Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Oriente, \*\*Centro de Investigaciones del Níquel  
(CEINNIQ), "Capitán Alberto Fernández Montes de Oca", Moa

*En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en los estudios de lixiviación de colas de la tecnología carbonato amoniacal de la Empresa Comandante Ernesto Che Guevara, de Moa; residual sólido que contiene elementos metálicos como el níquel y cobalto, y que constituye una seria amenaza para el ecosistema de la zona. Es un mineral artificial de baja ley que debe ser utilizado por los aportes económicos que representaría para el país y la disminución del negativo impacto ambiental que su acumulación genera.*

*Para la recuperación de elementos metálicos se plantea la alternativa de lixiviación de este residual, utilizando como agentes de extracción los líquidos obtenidos por pirólisis del bagazo de caña, combinados con soluciones de ácido sulfúrico 1 mol/L. Para el estudio se tuvieron en cuenta algunos factores, tales como temperatura y tamaño de partícula. Los resultados de extracción y selectividad obtenidos indican que el ácido piroleñoso del bagazo combinado con ácido sulfúrico 1 mol/L, tiene la capacidad de lixiviar el níquel, cobalto, hierro, manganeso y magnesio. Con la combinación de estos ácidos, en relación 1/1 en volumen y a una atmósfera de presión, se alcanzaron extracciones de níquel y cobalto de 64,09 y 83,30 % de respectivamente.*

**Palabras clave:** lixiviación, colas amoniacales, ácido piroleñoso, bagazo de caña

*This paper presents the results of leaching studies of the tailings of ammonium carbonate Technology Company "Commander Ernesto Che Guevara", Moa; solid residual containing metal such as nickel and cobalt, which constitutes a serious threat to the ecosystem of the area. It is an artificially low grade ore that must be used by the economic contributions that represent the country and reduced negative environmental impact that its accumulation creates.*

*For the recovery of metal is the alternative to this residual leaching, using as agents of liquids obtained by extraction of the cane bagasse pyrolysis, combined with sulfuric acid solution 1 mol / L. For the study took into account factors such as temperature and particle size. The results of extraction and selectivity obtained indicate that the pyroligneous bagasse acid combined with sulfuric acid 1 mol / L, has the ability to leach the nickel, cobalt, iron, manganese and magnesium. With the combination of these acids, including 1 / 1 in volume and one atmosphere of pressure, reached extraction of nickel and cobalt of 83.30% and 64.09 respectively.*

**Key words:** leaching, ammoniums tailings, pyroligneous acid, cane bagasse

### Introducción

Cuba posee una de las mayores reservas de yacimientos lateríticos del mundo, los cuales son procesados por vías hidrometalúrgicas en la zona de Nicaro y Moa de la provincia de Holguín con el objetivo de recuperar níquel como elemento principal, el cual se obtiene como producto final o semielaborado (sínter de níquel, óxido de níquel y sulfuro de níquel más cobalto). Esta actividad productiva reporta grandes beneficios a la econo-

mía del país, pero a la vez ocasiona serios problemas medioambientales, debido a la elevada emisión de residuos contaminantes provenientes de las industrias hidrometalúrgicas.

Los concentrados de níquel y cobalto son obtenidos en nuestro país aplicando dos tecnologías; la tecnología carbonato-amoniacal (TCA) que es aplicada en las empresas niquelíferas Comandante "Ernesto Che Guevara", de Moa y "René Ramos Latour", de Nicaro, y la tecnología ácida a presión (TAP) aplicada en la empresa

“Pedro Soto Alba”, de Moa. La tecnología carbonato-amoniaco (TCA) está en desventaja ante el resto de las plantas de tratamiento de menos lateríticas, que producen actualmente, tanto por los bajos niveles de recuperación de Ni y Co, como por los elevados costos de producción, en particular en el aspecto energético.

Los pronósticos de precios para ambos metales, a largo plazo, amenazan seriamente la existencia de esta tecnología (Chang, 2000). En la tecnología Caron las extracciones son de 78 % y 40-45 % de níquel y cobalto respectivamente (Palacios, 2001).

Las industrias niquelíferas generan grandes volúmenes de colas, las cuales son consideradas como un mineral de baja ley y son acumuladas en las presas desde mediados del siglo XX; constituyen un residuo sólido con un alto contenido de hierro, además de aluminio, cromo, magnesio, manganeso, níquel y cobalto, entre otros metales. La empresa “Ernesto Che Guevara” genera el mayor acumulado de colas anuales, siendo este de 117,5 millones de toneladas en 25 años.

Las colas constituyen hoy en día uno de los problemas medioambientales que requieren atención en la zona Moa-Nicaró. La acumulación de grandes volúmenes de este residual ocasiona daños a los ecosistemas, fundamentalmente la penetración de los licores en el manto freático y en las aguas superficiales, y emisión de polvo con metales pesados a la atmósfera. El tratamiento o utilización de las colas de lixiviación constituye una necesidad social y económica. La recuperación de los metales contenidos en las mismas será

una necesidad por cuanto las reservas de metales tales como níquel y cobalto se agotan, por ello constituye una situación problemática la no existencia de una alternativa viable técnica y económica.

En la facultad de Ingeniería Química de la Universidad de Oriente se han realizado estudios referentes a la lixiviación de colas con ácidos orgánicos provenientes de la pirólisis de la biomasa, comprobándose la capacidad de los mismos para actuar selectivamente en la disolución del cobalto y el níquel fundamentalmente.

Los líquidos de pirólisis están compuestos por mezclas de compuestos orgánicos diversos. Los estudios para la aplicación de los mismos como agentes de lixiviación de minerales, en particular de las colas, es muy reciente y se han dado los primeros pasos en este campo.

## Materiales y métodos experimentales

### Caracterización de las colas del proceso carbonato amoniaco

Las colas del proceso carbonato amoniaco sometidas a lixiviación fueron suministradas por el Centro de Investigaciones del Níquel “Capitán Alberto Fernández Montes de Oca” (CEINNIQ). La caracterización granulométrica a una muestra de las mismas fue realizada en la empresa Comandante “Pedro Soto Alba” utilizando un equipo HORIBA LA- 910. Los resultados se muestran en la figura 1 y en la tabla 1, observándose que el 98,4 % corresponden a partículas con un tamaño de 150  $\mu\text{m}$ .

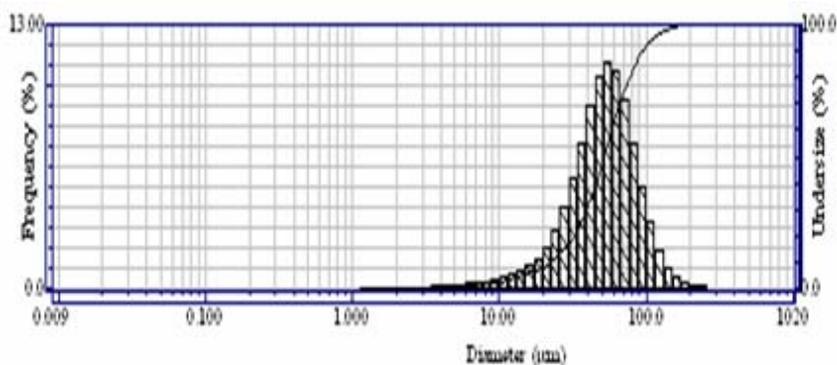


Fig. 1 Granulometría de las fracciones de colas.

Tabla 1  
Composición granulométrica de las fracciones de colas

Diámetro, $\mu\text{m}$	Contenido, %
150,0	98,416
106,0	93,287
75,00	78,058
53,00	51,563
45,00	38,829

La caracterización química fue realizada aplicando espectrofotometría de absorción atómica. Debe decirse que la muestra integral de cola fue la que se estudió por parte del CEINNIQ, como parte de un proyecto con Canadá, para el tratamiento de las colas de la tecnología carbonato amoniacal. Se reportó que las colas analizadas, muestreadas de un lote de 50 t de cola, fueron sometidas a un proceso de homogenización, tomando después de cada paso de homogenización ocho mues-

tras aleatoriamente a las cuales se le determinó la concentración promedio de metales.

Con vistas a desarrollar los análisis de esta investigación se tomó una muestra de esta cola y se clasificó en tres clases de tamaño. Partiendo de la composición granulométrica, se determinó el diámetro promedio de cada clase, los cuales se muestran en la tabla 2. Cada muestra se caracterizó químicamente, aplicando EAA. En este análisis se resalta el alto contenido de hierro, así como los bajos contenidos de níquel y cobalto.

Tabla 2  
Composición química de la cola utilizada en esta investigación

Muestra	Diámetro promedio (mm)	Ni	Co	Fe
Dp1(-0,074+0,043) mm	0,058 1	0,339	0,081	44,27
Dp2(-0,149+0,074) mm	0,092 6	0,356	0,081	45,49
Dp3(-0,149+0,043) mm	0,065 7	0,341	0,082	42,65

### Caracterización del ácido piroleñoso de bagazo de caña (APB)

El ácido piroleñoso utilizado en los experimentos de lixiviación de colas se obtuvo en una instalación de pirolisis a escala de banco, con horno de cama fija, a baja velocidad de calentamiento. La biomasa utilizada fue bagazo de caña. El ácido piroleñoso fue analizado químicamente por cromatografía Gram-Schmidt, utilizando un cromatógrafo marca Shimadzu, modelo GC-14A, y un espectrómetro FTIR, en los laboratorios del departamento de química orgánica de la universi-

dad del país vasco (Penedo, 2008). Los cromatogramas Gram-Schmidt fueron presentados por Manals *et al.* (2009).

En la tabla 3 se muestran las sustancias de mayor contenido en el ácido piroleñoso de bagazo de caña utilizado. El agua y el ácido acético son los componentes principales, siendo su contenido de 73,6 y 31,5 % respectivamente. A este líquido también se le determinó el pH y la densidad, observándose que presenta un carácter ácido y densidad muy cercana al agua. Los valores obtenidos son: pH = 3,98 y  $\rho = 1096 \text{ kg/m}^3$  (determinados a 30 °C).

Tabla 3  
Sustancias presentes en el ácido piroleñoso y contenido, obtenidos por Cromatogramas Gram-Schmidt

Pico	% área	Pico	% área	Pico	% Área
1, CO <sub>2</sub>	0,76	2, Amonio	0,40	3, Metanol	0,68
4, Agua (100)	73,6	5, Ácido acético	31,5	6, Ácido fórmico	0,80
7, Ácido butírico (154,5)	1,19	8, Alcohol furfurílico	0,07	9, Fenol	0,95
10, Cresol	0,08				

### Instalación experimental y metodología para el estudio de la lixiviación

El estudio de la lixiviación de las colas se desarrolló en una instalación a escala de laboratorio en el Centro de Investigaciones del Níquel “Capitán Alberto Fernández Montes de Oca” (CEINNIQ), la cual contó con un reactor de 200 mL de capacidad con camisa de calentamiento, la cual está acoplada a un termostato, con el cual se fija la temperatura del agua de calentamiento en el reactor, con el objetivo de alcanzar la temperatura de la suspensión contenida en el mismo prevista en cada experimento. La agitación de esta suspensión fue mecánica.

Para el estudio del comportamiento del porcentaje de extracción y selectividad se analizó la influencia de la variación de la temperatura y tamaño de partícula. Otros parámetros como velocidad de agitación, relación líquido-sólido y relación ácido sulfúrico-ácido piroleñoso se mantuvieron fijos. A cada condición experimental se realizó la toma de muestra de licor de lixiviación, a diferentes intervalos de tiempo, con el objetivo de obtener el comportamiento de la extracción y la selectividad en el tiempo.

### Diseño de experimentos para el estudio de la extracción de níquel, cobalto y hierro con ácido piroleñoso de bagazo combinado con ácido sulfúrico 1 mol/L

Para la lixiviación de la cola en de este trabajo se utilizó como agente de lixiviación una mezcla de ácido piroleñoso y ácido sulfúrico de concentración 1 mol/L. Las condiciones fijadas en los experimentos fueron:

- Velocidad de agitación: 630 min<sup>-1</sup>
- Relación líquido/sólido: 12/1 mL de solución/g de cola
- Relación ácido sulfúrico 1M / ácido piroleñoso: 1/1 mL/mL

### Factores estudiados:

- Temperatura
- Tamaño de partícula

Variables respuesta: Porcentaje de extracción de níquel, cobalto y hierro.

La matriz del diseño experimental realizado se muestra en la tabla 4.

Tabla 4  
Diseño experimental cuando se emplea el ácido piroleñoso combinado con solución de ácido sulfúrico 1M como agente lixivante (APB+AS)

Diámetro promedio de partícula, mm	DP1 (0,058 1 mm)	DP2 (0,092 6 mm)	DP3 (0,065 7 mm)
Temperatura, °C	30, 45 y 60	30, 45 y 60	30, 45 y 60
Tiempo de extracción	Cada 30 min durante 2 h		

## Ecuaciones para el cálculo de la extracción y selectividad

El porcentaje de extracción de los elementos metálicos considerados fue calculado realizando un balance de masa, a partir de las concentraciones de los licores para los tiempos de lixiviación concebidos en el diseño experimental.

La selectividad (S) se determinó como la relación entre la recuperación de cada elemento metálico (EMe) con respecto a la extracción de dicho metal más la extracción de hierro ( $E_{Ni} + E_{Fe}$ ), según la ecuación 1 (Valix et al., 2001a; Valix et al., 2001b).

$$S_{Me} = \frac{EMe}{EMe + E_{Fe}} \quad (1)$$

donde:

S Me: Selectividad; EMe: Extracción del metal;  
E Fe: Extracción del hierro

## Resultados y discusión

### Extracción del níquel, cobalto e hierro

#### Influencia de la temperatura

En las figuras 2, 3, y 4, se muestra el comportamiento de la extracción alcanzada para el níquel, cobalto y hierro a las diferentes condiciones de temperatura estudiadas, y al tamaño de partícula fijado según el plan experimental. En los mismos se pueden observar que a partir de los 60 min de lixiviación, la extracción de los elementos metálicos considerados permanece prácticamente constante. En la generalidad de los casos, los mayores niveles de extracción del níquel, cobalto e hierro se obtuvieron a la mayor temperatura, 60°C, y los menores valores se obtuvieron a la menor temperatura. El cobalto fue el metal que mayores niveles de extracción exhibió, con valores que oscilaron entre 60 y 80%; mientras que los menores valores de extracción correspondieron al hierro, con valores que oscilaron entre 20–31,18%, alcanzándose la mínima extracción (16,88%) a una temperatura de 30°C y tamaño de partícula DP2.

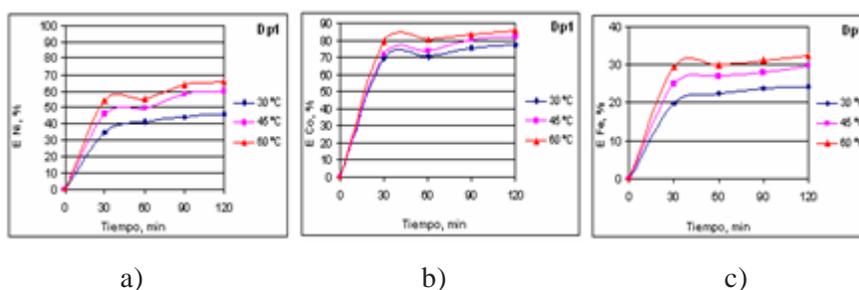


Fig. 2 Variación de los porcentajes de extracción de los metales con respecto al tiempo para las diferentes temperaturas a Dp1. a) níquel, b) cobalto, c) hierro.

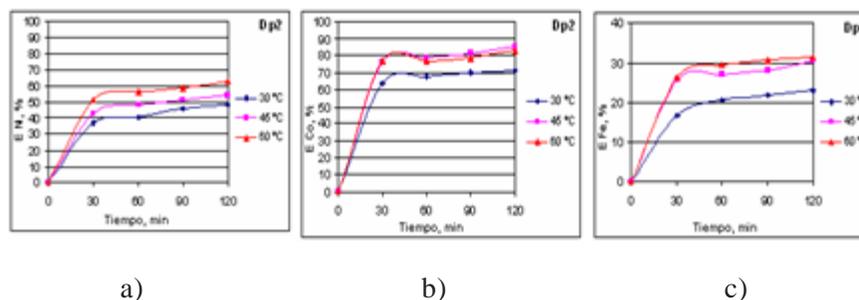
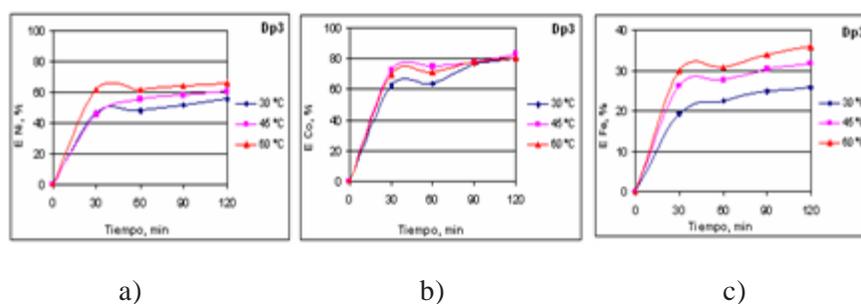


Fig. 3 Variación de los porcentajes de extracción de los metales con respecto al tiempo para las diferentes temperaturas a Dp2. a) níquel, b) cobalto, c) hierro.

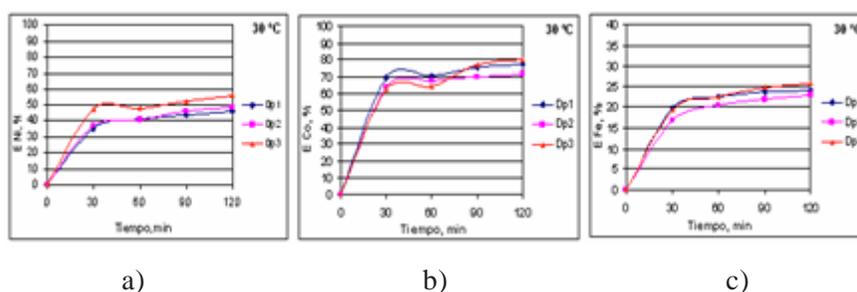


**Fig. 4** Variación de los porcentajes de extracción de los metales con respecto al tiempo para las diferentes temperaturas a Dp3. a) níquel, b) cobalto, c) hierro.

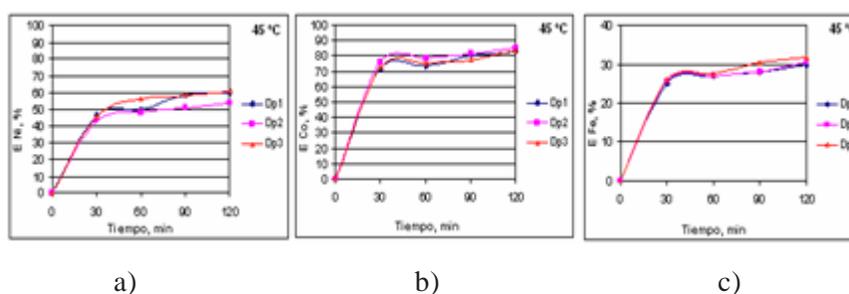
### Influencia del tamaño de partícula

Con relación a la influencia del tamaño de partícula sobre la extracción de los elementos metálicos, a los tres niveles de temperatura, y tiempos de

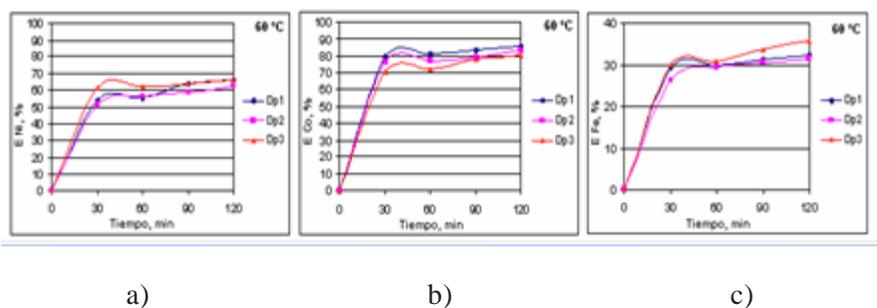
reacción entre 30 y 120 minutos, se puede observar que los porcentajes de extracción no varían sensiblemente. Sin embargo, su influencia es más notable en la medida en que se incrementa la temperatura, fundamentalmente en el magnesio (figuras 5, 6 y 7).



**Fig. 5** Variación de los porcentajes de extracción de los metales con respecto al tiempo para los diferentes tamaños de partícula a 30 °C. a) níquel, b) cobalto, c) hierro.



**Fig. 6** Variación de los porcentajes de extracción de los metales con respecto al tiempo para los diferentes tamaños de partícula a 45 °C. a) níquel, b) cobalto, c) hierro.



**Fig. 7** Variación de los porcentajes de extracción de los metales con respecto al tiempo para los diferentes tamaños de partícula a 60 °C. a) níquel, b) cobalto, c) hierro.

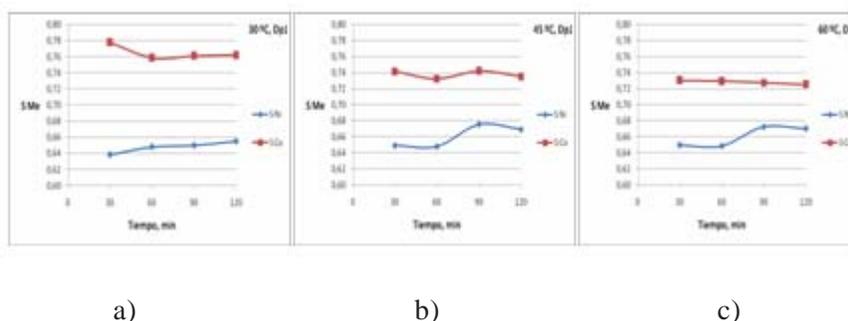
### Selectividad del níquel y cobalto con respecto al hierro

Con los resultados de porcentaje de extracción, y aplicando la ecuación 1, se obtuvieron los valores de selectividad vs tiempo para todas las condiciones experimentales. Los resultados se muestran en las figuras 8, 9 y 10.

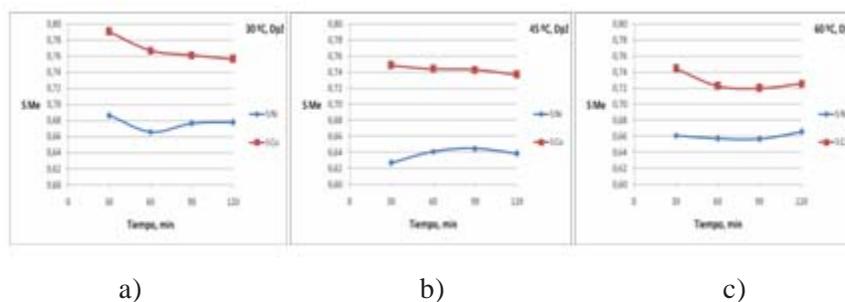
Se puede observar que en todos los casos la  $S_{Co} > S_{Ni}$ . La selectividad del níquel tiende a incrementarse en el tiempo para el caso del diámetro menor, siendo esto dependiente de la extracción del hierro, la cual se incrementa en la medida en que se incrementa el tiempo. Esto tiene relación con la forma en que están asociados el níquel y el hierro en los minerales oxidados que componen las colas (maghemita y magnetita), fenómeno también observado en los resultados de (Penedo, 2008).

Los niveles de extracción de hierro se mantuvieron inferiores a los obtenidos en investigaciones precedentes, lo cual puede ser explicado por los valores de pH del ácido piroleñoso utilizado para la lixiviación en este trabajo, el cual fue de 3,98. Penedo (2008) utilizó ácido piroleñoso con un valor de pH de 4,56.

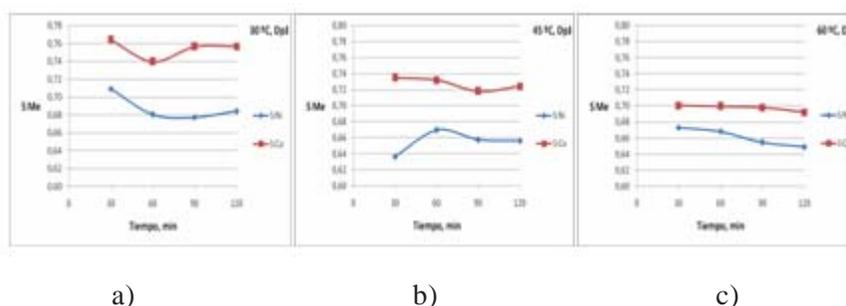
El estudio experimental realizado en este trabajo, permitió ampliar los estudios experimentales preliminares realizados por (Penedo, 2008), en particular con respecto a la combinación de ácido piroleñoso y ácido sulfúrico. Se corroboró que este agente de lixiviación es selectivo con respecto al cobalto, y que esto se mantiene independientemente del tamaño de partícula, obteniéndose el máximo nivel de extracción en el nivel superior de temperatura estudiado.



**Fig. 8** Variación de la selectividad de los metales con respecto al hierro vs tiempo, para los diferentes temperaturas a Dp1. a) 30 °C, b) 45 °C, c) 60 °C.



**Fig. 9** Variación de la selectividad de los metales con respecto al hierro vs tiempo, para las diferentes temperaturas a Dp2. a) 30 °C, b) 45 °C, c) 60 °C.



**Fig. 10** Variación de la selectividad de los metales con respecto al hierro vs tiempo, para las diferentes temperaturas a Dp3. a) 30 °C, b) 45 °C, c) 60 °C.

## Conclusiones

1. Se corroboró que los líquidos de pirólisis combinados con soluciones de ácido sulfúrico constituyen un agente de lixiviación que permiten extraer el níquel y el cobalto contenidos en colas de la TCA, y que los factores estudiados, temperatura y tamaño de partícula, influyen en los niveles de extracción que se alcanzan.
2. Con el incremento de la temperatura se obtuvo un incremento de la extracción de elementos metálicos contenidos en las colas de la TCA, aplicando como agente lixivante el ácido piroleñoso combinado con solución de ácido sulfúrico.
3. La máxima extracción de cobalto alcanzada con el agente lixivante utilizado fue 83,30 %, mientras que la máxima extracción de níquel fue 64,09 %, siendo muy bajos los niveles de extracción de hierro alcanzados, inferiores a 32 %.
4. El agente de lixiviación fue más selectivo para el cobalto. La mayor selectividad del cobalto con respecto al hierro se alcanzó a los 30

minutos de lixiviación, donde la extracción del hierro fue menor (16,88 %), en el nivel inferior de temperatura (30 °C) y nivel superior de tamaño de partícula (Dp2 = 0,092 6 mm).

## Bibliografía

1. Bruguera, N., " Evaluación del proceso de recuperación 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.
2. Chang C., A.R., "¿Cómo extraer más cobalto sin afectar níquel en la lixiviación carbonato amoniacal de menas lateríticas reducidas". Revista Minería y Geología. XVII I (3/4) 47-53. 2000.
3. Giralt, G "Estudio de la extracción y selectividad de los líquidos de pirólisis en la lixiviación de colas de la tecnología carbonato amoniacal". Tesis de Maestría en Ingeniería de Procesos. Facultad de Ingeniería Química. Universidad de Oriente, 2009.
4. Manals E. C., M. Penedo, G. Giralt, Y. Beltrán, A. Sánchez del Campo. "Cromatograma Grand Schmidt del ácido piroleñoso obtenido en la pirólisis de

- 
- diferentes biomasas vegetales”. Revista tecnología Química. vol. XXIX, núm. 3., xxxx, 2009.
5. 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.
  6. 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.
  7. Penedo M.M., “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, 2008.
  8. Penedo M.M., G. Giral, 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) 2008.