



Tecnología Química

ISSN: 0041-8420

revista.tec.quimica@fiq.uo.edu.cu

Universidad de Oriente

Cuba

Penedo Medina, M.; Maury Cabrera, E.; Giralte Ortega, G.; Ariza Borges, Silvia; Sánchez del Campo Lafita, Ana; Falcón Hernández, J.

LIXIVIACIÓN DE COLAS DEL PROCESO CARON CON LIXIVIANTE ORGÁNICO:
ÁCIDO ACÉTICO Y ÁCIDO PIROLEÑOSO

Tecnología Química, vol. XXVIII, núm. 3, septiembre-diciembre, 2008, pp. 28-34

Universidad de Oriente
Santiago de Cuba, Cuba

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=445543757003>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica

Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal

Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

LIXIVIACIÓN DE COLAS DEL PROCESO CARON CON LIXIVIANTE ORGÁNICO: ÁCIDO ACÉTICO Y ÁCIDO PIROLEÑOSO

M. Penedo Medina, E. Maury Cabrera, G. Giralt Ortega, Silvia Ariza Borges, Ana Sánchez del Campo Lafita, J. Falcón Hernández
Facultad de Ingeniería Química, Universidad de Oriente

En este trabajo se presenta el comportamiento de la extracción de níquel, cobalto, hierro y manganeso contenidos en colas del proceso carbonato amoniacal de la industria niquelífera “Ernesto Che Guevara” de Moa. Los agentes de lixiviación utilizados fueron el ácido acético y el ácido piroleñoso obtenido por pirólisis de bagazo de caña. Los resultados de la lixiviación con soluciones de ácido acético mostraron que los mayores porcentajes de extracción de Ni y Co (35 y 39 %, respectivamente) se lograron en el nivel superior de temperatura y concentración del ácido acético. La lixiviación de la cola, aplicando el ácido piroleñoso, se realizó a diferentes niveles de temperatura, alcanzándose a la máxima temperatura (60 °C) extracciones de Ni y Co de 35,6 y 36,0 %, respectivamente, mientras que la extracción de Fe fue muy superior a la obtenida con soluciones de ácido acético, lo cual influyó en que los niveles de selectividad alcanzados con ácido piroleñoso fueran inferiores. Los análisis de microscopía electrónica de barrido mostraron la acción de estos ácidos sobre el mineral, mientras que los difractogramas de rayos X demostraron que no tienen lugar transformaciones importantes de las fases mineralógicas fundamentales presentes en las colas, ni la aparición de nuevas fases como resultado de la lixiviación con estos agentes orgánicos.

Palabras clave: industria niquelífera, lixiviación, ácido piroleñoso.

This paper presents the behaviour of extraction of nickel, cobalt, iron and manganese contained in the tailings of the carbonate ammonium process at the “Ernesto Che Guevara” nickel industry, Moa. The agents of lixiviation utilized were the acetic acid and the pyroligneous acid that were obtained for pyrolysis of sugarcane bagasse. The results of leaching with solutions of acetic acid showed up that the greater percentages of Ni and Co extraction (35 and 39 % respectively) were reached in the superior level of temperatura and concentration of acetic acid.

The leaching of the tailing with pyroligneous acid was accomplished at different levels of temperature, and extractions of Ni and Co of 35,6 y 36,0 % were achieved at highest temperature (60 °C), while the iron extraction was higher that with solutions of acetic acid. This last had influence whereon the levels of selectivity attained with acid piroleñoso were inferior.

The analyses of scanning electronic microscopy evidenced the action of these acids on the mineral. The results of X-ray diffraction showed up that do not take place important transformations of phases in the tailings, neither the appearing of new phases as a result of the lixiviation with these organic agents.

Keywords: nikel industry, leaching, pyroligneous acid.

Introducción

En Cuba, en la zona Nicaro-Moa-Baracoa, existen yacimientos lateríticos de estructura compleja que contienen hierro, níquel de cobalto, entre otras especies metálicas, y que son tratados por procesos hidrometalúrgicos aplicando la lixiviación ácida a presión o el proceso de lixiviación carbonato amoniacal (proceso Caron). En estas industrias se vierten al ambiente sustancias contaminantes del suelo, el agua y la atmósfera; entre

ellos, los residuos sólidos (colas) constituyen un gran problema ambiental, siendo un asunto de prioridad la búsqueda de alternativas para su tratamiento y manejo. Se han realizado estudios acerca de la lixiviación como una alternativa que permitiría la recuperación de especies metálicas, y en particular estudios sobre biolixiviación.

Un aspecto importante en la lixiviación de las colas es el tipo de agente lixivante y las condiciones que la favorecen. En el caso de las colas amoniacales, se ha realizado, por ejemplo, la

lixiviación con ácido sulfúrico y SO₂ [Peregrin, 2005], obteniéndose un licor de sulfato ferroso y otros metales (Ni y Co). La biolixiviación de colas del proceso carbonato amoniacal y de lateritas fue realizada por Giralдино et al. (1995), los cuales analizaron la capacidad de diferentes cepas en la solubilización de metales como Ni y Co, demostrando que las cepas estudiadas son capaces de producir ácidos orgánicos, logrando extracciones de hasta 34 % de Ni y 75 % de Co.

Ariza (2006) estudió el comportamiento de la extracción de Ni, Co, Fe y Mn por lixiviación de colas del proceso carbonato amoniacal, aplicando para ello cuatro ácidos orgánicos: ácido cítrico, oxálico, acético y tartárico. La mejor extracción la obtuvo utilizando el ácido cítrico, con 77,4 % de extracción de Ni, 82,2 % de Co, 65,7 % de Fe y 77,5 % de Mn. También ha reportado los resultados de biolixiviación de colas con el ácido cítrico producido por cepas *Aspergillus* (P-5) y *Penicillium* (T-1), obteniendo los mejores resultados con el ácido producido por la cepa *Aspergillus* (P-5), con extracciones de 35,65 % de Ni, 41,02 % de Co, 20 % de Fe y 61,25 % de Mn.

La utilización de agentes orgánicos en la lixiviación de minerales oxidados, conteniendo óxidos de manganeso y de hierro ha sido reportada por autores como (Cornell et al., 1975; Stone et al., 1987), los cuales confirman que la disolución se facilita en condiciones reductoras, y que tiene lugar la formación de ligandos orgánicos complejos. La utilización de los compuestos orgánicos en la lixiviación de minerales como se ha realizado también combinándolos con soluciones acuosas de ácidos inorgánicos (Mc Kenzie et al., 1987; Zhang et al., 2002; Mukherjee et al., 2003).

Teniendo en cuenta resultados previos sobre la extracción de especies metálicas utilizando ácidos orgánicos, se ha planteado como alternativa la lixiviación de colas con productos de la pirolisis de biomasa vegetal. Estos líquidos tienen la característica de contener una gran variedad de compuestos orgánicos, producto de la descomposición térmica de la hemicelulosa, la celulosa y la lignina, que tiene lugar a través de reacciones complejas de despolimerización, hidrólisis, oxidación, deshidratación y decarboxilación (R. Zanzi, 2001, en Demirbas 2004).

Los productos volátiles que se generan en la pirolisis de la biomasa, al condensarse dan lugar a un líquido que contiene dos fases: una acuosa con amplia variedad de compuestos orgánicos oxigenados de bajo peso molecular, denominada ácido piroleñoso; y otra fase no acuosa denominada alquitrán, con compuestos orgánicos insolubles de alto peso molecular como pirocatecol, fenol, guayacol, cresol, entre otros compuestos orgánicos [Penedo, 2000; Brigwater, 2003; García]. Se conoce, que antiguamente el ácido piroleñoso fue considerado como la fuente principal de ácido acético, dado el alto contenido de esta sustancia que el mismo posee, también por contener de contener otros ácidos carboxílicos como el ácido fórmico, butírico; además de fenoles y levoglucosano.

Objetivo

Determinar el nivel de extracción y selectividad que se alcanza aplicando ácido piroleñoso y soluciones de ácido piroleñoso en la lixiviación de colas de la tecnología carbonato amoniacal, comparando los resultados obtenidos con ambos líquidos lixiviantes; así como evaluar las transformaciones que tienen lugar en los sólidos, aplicando la microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X.

Materiales y métodos

El sólido sometido a lixiviación fue el residuo sólido (cola) resultante del proceso de lixiviación carbonato amoniacal de obtención de níquel y cobalto; siendo seleccionada la fracción de tamaño (+0,074-0,149) mm.

La determinación de la composición química se realizó por Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA), en un equipo marca PYE UNICAMP-PHILLIPS SP-9. El análisis mineralógico se realizó por difracción de rayos X (DRX) en un equipo HZG-4 con radiación K α de cobalto. Los esquemas generados fueron procesados por un programa disponible para la interpretación mineralógica, denominado REGINTEL. Los resultados de la caracterización química y mineralógica se muestran en la tabla 1.

Tabla 1
Composición química y mineralógica de colas del proceso
carbonato amoniacal

Composición química y fases minerales identificadas en la fracción (-100+200) mesh										
Elementos químicos analizados										
	Ni	Co	Zn	Mg	Mn	Cu	Fe	Al	Cr	Si
%	0,419	0,086	0,051	4,255	0,726	0,024	42,45	4,70	2,015	4,75
Fases minerales										
	Fayalita ($\text{FeMg}_2\text{SiO}_4$)			Magnetita (Fe_3O_4)			Magnetita (Fe_3O_4)			
%	15,65			37,16			47,19			

Para analizar las características morfológicas y superficiales de la cola antes y después de la lixiviación, se practicaron análisis de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), utilizando un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6400.

En la lixiviación de la cola se utilizaron dos tipos de agentes lixiviantes; soluciones de ácido acético 0,5 M, 0,75 M y 1 M; así como ácido piroleñoso de bagazo. Este último fue obtenido en una instalación de pirolisis a escala de banco (Penedo *et al.*, 2006).

La composición química del ácido piroleñoso se determinó con un cromatógrafo marca Shimadzu, modelo GC-14A, y un espectrómetro FTIR; obteniéndose los cromatogramas Gram-Schmidt.

En la figura 1 se muestra el cromatograma correspondiente al ácido piroleñoso. Como componentes fundamentales se identificaron el ácido acético y el agua, además de metanol, ácido fórmico, ácido butírico, alcohol furfurílico, fenol y cresol. El pH del ácido acético fue 4,56.

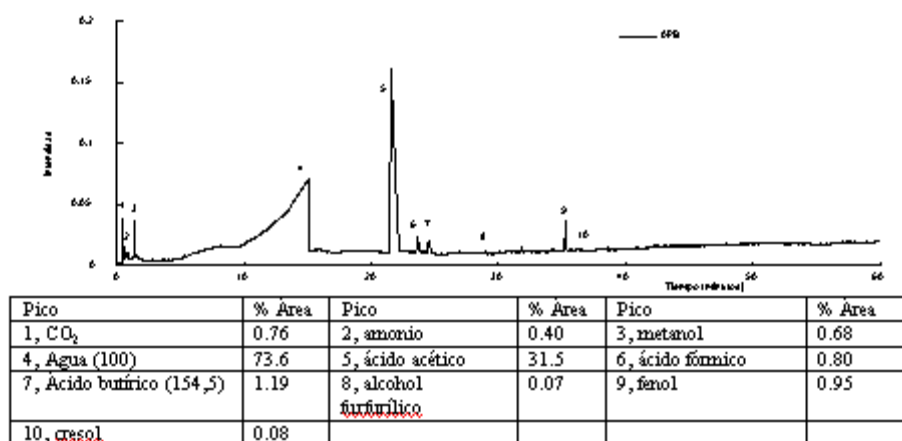


Fig. 1 Cromatograma Gram-Schmidt del ácido piroleñoso obtenido por pirolisis de bagazo de caña.

En los experimentos de lixiviación se utilizó un reactor de 250 mL, con agitador RW 20 DZM de velocidad variable y control digital de la velocidad. La instalación contó, además, con sistema para el control de temperatura.

Los experimentos de lixiviación con ácido acético se realizaron a dos niveles de temperatura y de concentración del ácido, de acuerdo

con un diseño experimental 2k. En la tabla 2 se muestran los factores considerados y los niveles. En el caso de la lixiviación con ácido piroleñoso, se realizaron los experimentos a diferentes niveles de temperatura. Con ambos agentes de lixiviación se mantuvieron fijas las variables siguientes: velocidad de agitación: 630 min^{-1} ; tiempo: 2 h; relación líquido sólido: 12/1 (mL de extrayente/g de cola).

Tabla 2
Variables consideradas en la lixiviación de colas
con soluciones de ácido acético

Factores	Var. Codificadas	Niveles		
		-1	Punto Central	+1
Temperatura (°C)	X_1	30	45	60
Concentración de ácido acético, (mol/L)	X_2	0,5	0,75	1

Como variables de respuesta, se determinó el porcentaje de extracción de níquel, cobalto, hierro y manganeso, así como la selectividad. Para ello se aplicaron las ecuaciones de la 1 a la 3. Para determinar el porcentaje de extracción de cada especie metálica (% EMe; Ni, Co, Fe y Mn) se partió de la masa inicial y final de cada metal en el sólido antes y después de la lixiviación. La concentración de cada elemento en la muestra de sólido, antes y después de la lixiviación, se determinó por EAA. La selectividad (S) se determinó como la relación entre la recuperación de cada componente (% EMe) y el grado de dilución del mineral, "v".

Las ecuaciones utilizadas fueron las siguientes:

$$\% E_{Me} = \frac{m_i Me_i - m_f Me_f}{m_i Me_i} * 100 \quad (1)$$

donde:

%E_{Me}: porcentaje de extracción del metal.

m_i: masa inicial de cola, g

m_f: masa final de cola, g

Me_i: concentración inicial del metal.

Me_f: concentración final del metal.

$$S = \frac{\% E_{Me}}{\gamma} \quad (2)$$

$$\gamma = \left(\frac{m_i - m_f}{m_i} \right) * 100 \quad (3)$$

Resultados y discusión

En las tabla 3 y 4 se presentan los resultados correspondientes a la lixiviación de la cola con soluciones de ácido acético y ácido piroleñoso, respectivamente. El máximo nivel de extracción obtenido cuando se lixivió la cola con soluciones de ácido acético fue de 35,33 % y 38,98 % para el Ni y el Co respectivamente, mientras que la selectividad fue baja, dado por el mayor nivel de conversión total del sólido (~14 %).

La figura 2 muestra el resultado del procesamiento estadístico de las variables de respuesta de la Tabla 3, para lo cual se utilizó el programa profesional STATGRAPHICS Plus 4.1. Los diagramas de Pareto para la extracción y selectividad muestran que los factores temperatura y concentración de ácido acético, en los niveles estudiados, no tuvieron influencia significativa en estas respuestas (nivel de confianza de 95%).

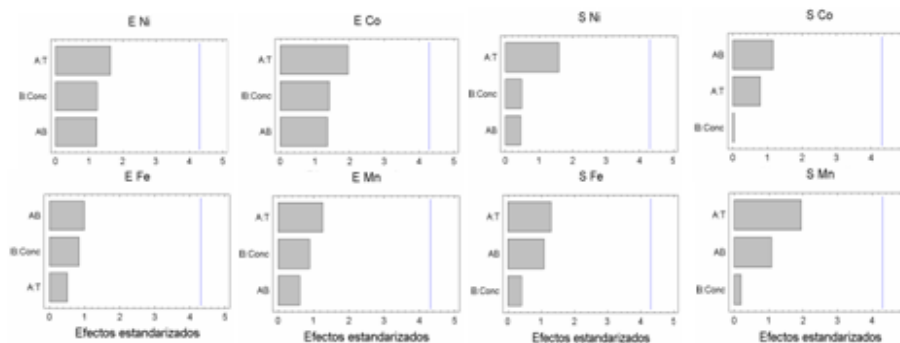


Fig. 2 Diagramas de Pareto para extracción y selectividad (nivel de confianza 95 %).

Tabla 3
Resultados de extracción con soluciones de ácido acético

Exp.	X1	X2	Extracción, %				Y %	Selectividad			
			Ni	Co	Fe	Mn		Ni	Co	Fe	Mn
1	-1	-1	25,83	22,88	13,95	13,99	5,25	4,92	4,36	2,66	2,67
2	-1	+1	25,87	36,13	27,27	15,74	5,30	4,88	6,82	5,15	2,97
3	+1	-1	27,19	38,73	17,46	17,99	7,55	3,60	5,13	2,31	2,38
4 ***	+1	+1	35,33	38,98	16,35	27,25	13,98	2,53	2,79	1,17	1,95
5	0	0	33,06	29,10	10,83	26,58	12,90	2,56	2,26	0,84	2,06
6	0	0	32,03	27,66	8,93	26,01	12,38	2,59	2,24	0,72	2,10

*** El sólido lixiviado fue sometido a DRX y SEM

En la tabla 4 se muestran los resultados de la lixiviación con ácido piroleñoso; a la temperatura de 60 °C se alcanzaron extracciones de Ni, Co y Mn comparables con las obtenidas con soluciones de ácido acético a esa misma temperatura y concentración de ácido 1M. La variación en la extracción al incrementarse la temperatura fue más pronunciada para el caso del Co y el Mn; las extracciones alcanzadas

para el Fe fueron superiores a las alcanzadas con ácido acético, por ello se puede observar que los resultados de selectividad para Ni, Co y Mn fueron inferiores con la aplicación del ácido piroleñoso. Esto puede estar dado por una menor concentración del ácido acético en este último, y la presencia de otros compuestos como fenol, ácido fórmico, entre otros, que pueden facilitar la disolución del hierro.

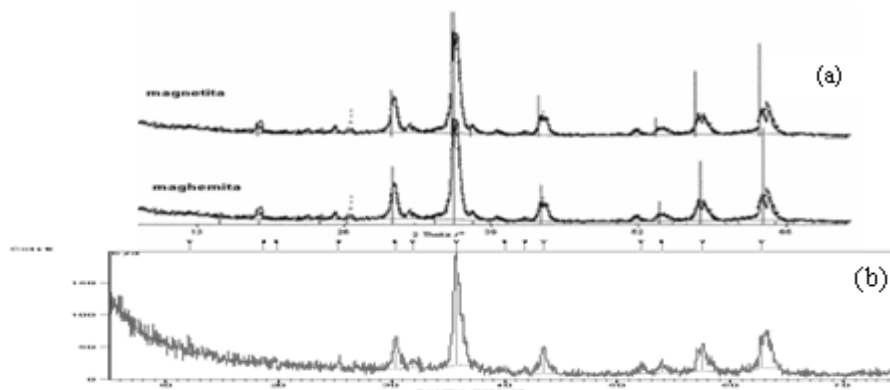
Tabla 4
Extracción alcanzada en la lixiviación con ácido piroleñoso de bagazo

Exp. No	T °C	Extracción, %				Y %	Selectividad			
		Ni	Co	Fe	Mn		Ni	Co	Fe	Mn
1	30	23,20	13,60	31,40	14,33	13,5	1,72	1,07	2,33	1,06
2	40	23,27	15,60	31,51	15,08	14,95	1,56	1,04	2,11	1,01
3	50	25,10	23,21	32,18	19,17	17,0	1,48	1,37	1,89	1,13
4 ***	60	35,66	37,05	39,44	34,05	20,0	1,78	1,85	1,97	1,70

*** El sólido lixiviado fue sometido a DRX y SEM

En la figura 3 se muestran los DRX correspondientes a la cola antes de ser lixiviada y después de la lixiviación con ambos agentes de lixiviación. Los resultados de DRX indican que en el mineral no tuvo lugar la aparición ni desaparición de nuevas fases mineralógicas, correspondiendo el cuadro

difractométrico de las tres muestras con los patrones de maghemita y magnetita fundamentalmente, lo cual se puede confirmar si se comparan los DRX de las muestras de cola antes y después de lixiviar con los correspondientes a la magnetita y maghemita reportados por Rojas y Turro (2003).



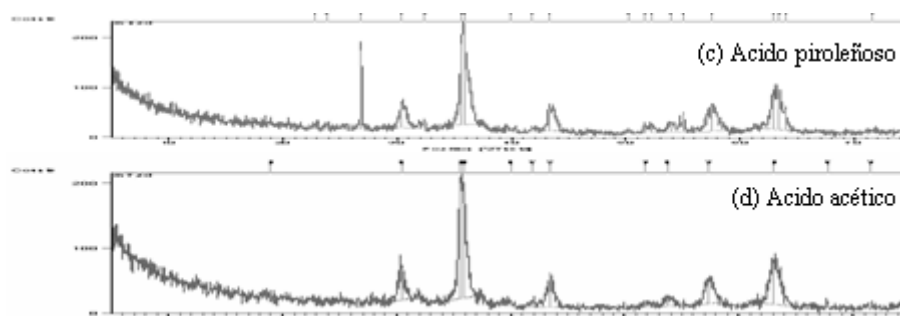


Fig. 3 Difractogramas de rayos X. (a) cuadro difractométrico de maghemita y magnetita; (b) muestra de cola antes de se lixiviada; (c) muestra lixiviada con ácido piroleñoso; (d) muestra lixiviada con solución de ácido acético (1M).

En la figura 4 se muestran microfotografías practicadas a la cola antes y después de la lixiviación, como puede verse las partículas tienen a agruparse formando grandes conglomerados. En las partículas

aisladas de las fotografías superiores (b) y (c), lixiviadas con ácido acético y ácido piroleñoso, se puede observar el ataque del ácido en la superficie de las mismas, notándose la aparición de quedades.

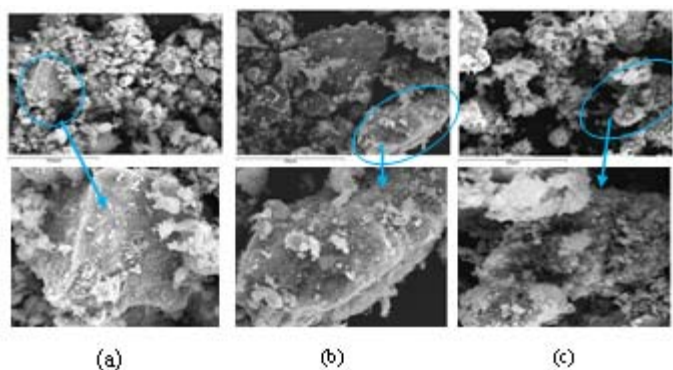


Fig. 4 Microfotografías de la fracción de tamaño (0,074-0,149) mm: a) antes de la lixiviada; b) después de lixiviada con ácido piroleñoso; c) después de lixiviada con ácido acético.

Conclusiones

Los resultados de la lixiviación con soluciones de ácido acético muestran, que los mayores porcentajes de extracción de Ni y Co se lograron en el nivel superior de temperatura y concentración del ácido acético, siendo las extracciones de 35 % y 39 %, respectivamente. En la lixiviación de la cola aplicando ácido piroleñoso y condiciones similares de velocidad de agitación, relación líquido sólido entre otras condiciones de reacción, se ha podido observar la influencia de la temperatura en la disolución del Ni, Co, Fe y Mn.

A una temperatura de 60 °C se alcanzaron extracciones de Ni y Co de 35,6 % y 36,0 %,

respectivamente. Estos resultados muestran la capacidad de estos líquidos orgánicos para disolver especies metálicas presentes en las colas del proceso carbonato amoniacal.

El ácido piroleñoso, cuyo principal componente orgánico es el ácido acético, mostró semejantes niveles de lixiviación que los obtenidos con soluciones de ácido acético. La acción de estos ácidos fue comprobada a través de análisis de microscopía electrónica de barrido.

Los resultados de DRX mostraron, que en el mineral no ocurrieron transformaciones de las fases fundamentales como resultado de la acción de los ácidos orgánicos utilizados como lixiviantes.

Agradecimientos

Al departamento de Ciencias de Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Complutense de Madrid por la colaboración en los análisis de difracción de rayos X y Microscopía electrónica de barrido, y al departamento de Ciencia y Tecnología de los Polímeros, Universidad del País Vasco, España.

Bibliografía

1. Ariza, S. M., "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, 2006.
2. Bridgwater, A. V., "Renewable and Chemicals by Thermal Processing of Biomass", Chem. Eng. J. 91, 87, 2003.
3. Cornell, R. M., Posner, A. M., Quirk, J. P. J. Appl. Chem, Biotechnol (25), 701-706, 1975.
4. Demirbas A., "Effect of Initial Moisture Content on the Yields of Oily Products From Pyrolysis of Biomass", J. Anal. Appl. Pyrolysis (71), 803-815, 2004.
5. García, P. M., Chaala, A., Roy, Ch., "Vacuum Pyrolysis of Sugarcane Bagasse", J. Anal. Appl. Pyrolysis, 65, 111, 2002.
6. Giraldo, L., Marquez, Z. C., Herrera, V., *Biolixiviación de las colas de desecho de la industria cubana del níquel*, 1993.
7. Mukherjee, A., Raichuv, A. M., Modak, J. M., Natarajan, K. A., "Bio-Processing of Indian Ocean Nodules Using a Marine Isolate-Effect of Organics", Minerals Engineering (16), 651-657, 2003.
8. Mc Kenzie, D., Denys, L., Buchanam, A., Int. J. of Mineral Process (21), 275-292, 1987.
9. Penedo, M. M., Tesis de Maestría en Ingeniería de Procesos. Santiago de Cuba. Universidad de Oriente. Facultad de Ingeniería Química, 2000.
10. Penedo, M. M. Falcón, F., J. Bertrán, G. Y.; Giralto, G., "Diseño, construcción y operación de una planta escala piloto para la pirólisis de biomasa vegetal", Revista Cubana de Química, vol. XVIII, No. 1, págs. 133-134, 2006.
11. Peregrin, P. M., Revista Cubana de Química (XVII) No. 2, 11, 2005.
12. Stone, A. T., Env. Science Techn (21), 979-988, 1987.
13. R. Zanzi, "Pyrolysis of Biomass", Dissertation. Royal Institute of Technology, Department of Chemical Engineering and Technology, Stockholm, 2001.
14. Zhang, Y., Liu, Q., Sun, C., Int. J. of Mineral Process (65), 191-202, 2002.