



**REPUBLICA DE CUBA
MINISTERIO DE EDUCACION SUPERIOR
INSTITUTO SUPERIOR MINERO METALURGICO
DOCTOR ANTONIO NUÑEZ JIMENEZ
FACULTAD DE METALURGIA Y ELECTROMECHANICA
DEPARTAMENTO DE METALURGIA**

**EVALUACIÓN DEL PROCESO DE RECUPERACIÓN
DEL COBALTO MEDIANTE LA LIXIVIACIÓN CON
ÁCIDOS ORGÁNICOS DE LAS MENAS
LATERÍTICAS FUERA DE BALANCE.**

**TESIS EN OPCION AL GRADO CIENTIFICO
DE DOCTOR EN CIENCIAS TECNICAS**

AUTOR: Ing. Noel Caridad Bruguera Amarán.

TUTORES: Dr. C. Juan Rodríguez Gamboa.

Dr. C. Orquídea Coto Pérez.

“Año de Gloriosos Aniversarios de Martí y del Moncada”

Moa, 2003.

**TESIS PRESENTADA EN OPCION AL GRADO CIENTIFICO DE
DOCTOR EN CIENCIAS TÉCNICAS**

**EVALUACIÓN DEL PROCESO DE RECUPERACIÓN
DEL COBALTO MEDIANTE LA LIXIVIACIÓN CON
ÁCIDOS ORGÁNICOS DE LAS MENAS LATERÍTICAS
FUERA DE BALANCE.**

Ing. NOEL CARIDAD BRUGUERA AMARÁN

Departamento de Metalurgia

Facultad de Metalurgia y Electromecánica

Instituto Superior Minero Metalúrgico

“Dr. Antonio Núñez Jiménez”.

DEDICATORIA

Después de haber concluido la versión, siempre inacabada que resumen los aspectos esenciales de mi modesta contribución a este campo de la ciencia y la tecnología y reflexionar al mismo tiempo sobre algunos de los principales momentos vividos y las excelentes personas que de alguna forma me acompañaron en este arduo camino; decido resumir en pocas pero necesarias líneas mis sentimientos expresados a través de esta Dedicatoria a quienes está indisolublemente ligada mi existencia y la culminación de este trabajo:

A mi Madre,

...quien ha sembrado en mí, semillas de nobleza, bondad, cariño, modestia y sobre todo, sentido de la plena dedicación a un propósito sin apreciar los límites del sacrificio...

A mi Hijo Lázaro Noel,

...quien su existencia ha sido el aliciente de mis sueños y de mi orgullo; además, el faro de mis días y del futuro... [*...También a mi hijo soñado por venir a la vida, a Jesús Daniel; consolidación de mi existencia y mi obra humana...*]

A mi Padre,

...a quien comprendí tardíamente, pero me ha dado luz y apoyo en cada momento; ha sido el crisol donde se han fundido mi honestidad y mi sencillez y sobre todo ha sido ejemplo...

A Damaris, mi compañera de la vida y de profesión,

...co-protagonista de este trabajo, que me ha entregado en todo momento inspiración, aliento, autoestima y sentido definitivo de perseverancia; quién es la fuente de mis mayores orgullos, mis hijos y con quien he compartido las alegrías y las desavenencias vividas durante el desarrollo de este trabajo...

A mi Hermana Nersys y demás familiares,

...a quienes me une más que lazos de consanguinidad, sentimientos profundamente sanos y transparentes, especialmente de total respeto...

A la Memoria del profe Dr. Juan Rodríguez Gamboa,

...quien fuera de sí en vida, sabiduría, experiencia y especialmente Ejemplo como hombre cabal, profesional y científico íntegro, expresado en la culminación de esta investigación a la que siempre concedió una clara e incondicional perspectiva de desarrollo para Cuba. Extensiva a su linda y especial familia...

A mis compañeros y amigos,

...quienes han alimentado como jueces imparciales las ideas de mi trabajo con el sano ejercicio de su criterio, incentivando en mí la capacidad de ser riguroso y crítico...

AGRADECIMIENTOS

Agradezco sincera y profundamente a mis tutores y guías. En principio y de manera especial a la memoria eterna del Dr. C. Juan Rodríguez Gamboa, por haberme permitido trabajar a su lado como fiel discípulo y contar en todo momento con su sana crítica y su permanente ejemplo; en segundo lugar a la Dra. C. Orquídea Coto Pérez, por su rigor y austeridad en la conducción del trabajo y especialmente por sus muestras de afecto hacia mi persona y mi familia; al siempre Jefe de Departamento de Metalurgia Dr. C. Eulícer Fernández Maresma por su permanente exigencia, rigor y muestras de aliento, permitiéndome vencer las adversidades del camino transitado durante estos complejos años de trabajo investigativo; al Dr. C. Inocente Rodríguez Iznaga por su alta incidencia en mi formación y desarrollo personal y profesional; a todos mis compañeros del ISMM de Moa y de la Delegación Territorial del Ministerio de Ciencia, Tecnología y Medio Ambiente CITMA en Pinar del Río, que me ofrecieron en todo momento el apoyo moral necesario para llegar a la meta; también de manera especial al Dr. C. José Antonio Díaz Duque por su ejemplo e incondicional apoyo profesional y sensibilidad humana.

A las excelentes amigas y amigos del Centro de Investigaciones del Níquel (CEINNIQ), a la M. Sc. Neicis Capote por su permanente apoyo con los propósitos investigativos y los desvelos profesionales, a Jorge Miranda por su excelente y transparente amistad, al resto de los colegas del Laboratorio Central que tanto contribuyeron a la validación de la investigación experimental, a Mariela Ajo, Adelaida Benítez, a Carlos, Eblis, Julio y a tantos otros y de manera muy especial al M. Sc. Victor Labrador Alfaro, por poner desde el principio a disposición de este trabajo los modestos recursos e instalaciones de su centro en bien de la investigación, tan ineludibles para el desarrollo de la ciencia, además por confiar siempre en las perspectivas de esta línea para la Industria Cubana del Níquel. El agradecimiento más especial y eterno de todo corazón a Mis Padres Mayda (Nenita) y Félix, y Mi Abuela Eugenia, por dar de sí el espíritu optimista de luchar hasta el final por un propósito, especialmente sí en ello va el mejoramiento y el avance de esta Sociedad tan justa, a mi hermana Nersys que aunque siempre hemos estado distantes, ha sido también parte de mi lucha. Y aún más especial para mi esposa Damaris y Lazarito – Dany – que me dieron amor, firmeza y plena confianza para lograr el fin: “Contribuir al desarrollo de la ciencia cubana”.

A cada uno de Uds vaya mi más sincero y eterno agradecimiento.

SÍNTESIS

El trabajo está vinculado estrechamente con la Metalurgia Extractiva, específicamente con la Hidrometalurgia y la Biotecnología de los Metales. En éste se aborda la recuperación del cobalto mediante el proceso de lixiviación organoácida de las menas lateríticas fuera de balance del yacimiento Punta Gorda en el Municipio de Moa, provincia de Holguín.

La memoria escrita que se expone consta de 108 páginas, dividida en tres capítulos que ofrecen la información necesaria para la comprensión de los resultados de la investigación desarrollada.

En el capítulo I se exponen los aspectos relacionados con la producción mundial de cobalto y las vías empleadas. Se hace un análisis crítico del estado del arte; fundamentalmente sobre las investigaciones realizadas hasta el momento respecto al tratamiento de las menas lateríticas de baja ley en níquel, haciendo énfasis en las experiencias de la lixiviación con ácidos orgánicos. Además de las principales características de las menas lateríticas fuera de balance al ser consideradas reservas potenciales de éste metal.

El capítulo II describe la metodología para la selección y preparación de la mena estudiada; así como las técnicas para su caracterización química y mineralógica. Se brindan las características principales de los ácidos carboxílicos. Se relacionan los métodos y herramientas computacionales de investigación con énfasis en el método gráfico para el análisis cinético de los resultados experimentales.

El capítulo III y último, se corresponde con la sección principal del trabajo. Se selecciona el agente lixivante adecuado para lograr la recuperación selectiva del cobalto y se hace un análisis de los parámetros físico - químicos fundamentales que inciden en el proceso de recuperación de cobalto mediante la lixiviación con ácidos orgánicos de las menas fuera de balance. Se obtiene el modelo y el mecanismo cinético que describen el proceso. Finalmente se realiza una valoración medio ambiental y económica del impacto que tiene el desaprovechamiento de las menas lateríticas fuera de balance, como un residual de la minería y una reserva potencial de cobalto.

La investigación tiene gran importancia ya que permite por vez primera establecer las regularidades físico - químicas y cinéticas en la recuperación selectiva del cobalto con ácidos orgánicos de una mena laterítica fuera de balance cubana.

INDICE

Contenido	Pág.
INTRODUCCIÓN	
CAPITULO I REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.	
1.1. Antecedentes y Situación Actual del Cobalto.	
1.2. Experiencias Investigativas para la Solución del Problema.	
1.2.1. Investigaciones para el Beneficio de las Menas Fuera de Balance.	
1.2.2. Investigaciones para el Tratamiento Pirometalúrgico de estas Menas.	
1.2.3. Investigaciones para el Tratamiento Hidrometalúrgico de las Lateritas de Baja Ley en Níquel.	
1.2.3.1. Investigaciones de la Lixiviación de las Menas Fuera de Balance con Ácidos Orgánicos.	
1.3. Generalidades de las Menas Lateríticas Fuera de Balance.	
1.3.1. Características Mineralógicas.	
1.3.2. Características Físicas.	
1.3.3. Características Químicas.	
CAPITULO II MATERIALES Y MÉTODOS.	
2.1. Selección y Preparación de la Mena Laterítica Fuera de Balance.	
2.2. Caracterización de la Materia Prima a Investigar.	
2.2.1. Análisis Químico por el Método de Espectroscopia de Fluorescencia de Rayos – X.	
2.2.2. Análisis Químico por el Método de Espectrofotometría de Absorción Atómica.	
2.2.3. Análisis Químico por el Método de Espectrometría de Emisión Atómica por Plasma Inducido (ICP).	
2.2.4. Análisis de Fases por Difractometría de Rayos X.	
2.3. Características de los Ácidos Carboxílicos.	
2.4. Reactivos y Materiales.	
2.5. Métodos y Herramientas de Investigación.	
2.6. Aspectos Generales de la Cinética de la Lixiviación.	
CAPITULO III ESTUDIO DEL PROCESO DE LIXIVIACIÓN DE LAS MENAS LATERÍTICAS FUERA DE BALANCE CON ÁCIDOS ORGÁNICOS.	
3.1. Estudio de la Influencia de los Parámetros Físico – Químicos Fundamentales en la Recuperación del Cobalto a nivel de Laboratorio.	
3.1.1. Análisis de la Influencia de la Concentración Inicial del Ácido. Selección del Agente Lixivante.	
3.1.2. Análisis de la Influencia de la Granulometría.	
3.1.3. Análisis de la Influencia de la Densidad de la Pulpa.	
3.1.4. Análisis del Efecto de la Velocidad de Agitación.	
3.1.5. Análisis Estadístico–Matemático de los Resultados Experimentales.	
3.1.6. Análisis del Efecto de la Temperatura.	
3.1.7. Empleo de Mezcla de Ácidos.	

3.2. Estudio Cinético del Proceso de Recuperación del Cobalto a Escala de Banco.
Modelación Cinético – Matemático.

3.2.1. Determinación del orden de la reacción respecto a la concentración inicial del ácido tartárico.

3.2.2. Determinación del orden de la reacción respecto a la velocidad de agitación.

3.2.3. Determinación de la Energía Aparente de Activación.

3.2.4. Determinación del orden de la reacción respecto al tamaño de la partícula.

3.3. Descripción del Mecanismo de Solubilización del Cobalto con Ácidos Orgánicos.

3.4. Análisis del Impacto Ambiental Generado por las Escombreras.

3.5. Análisis Económico Preliminar.

CONCLUSIONES

RECOMENDACIONES

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANEXOS

INTRODUCCIÓN.

El continuo agotamiento de las reservas de minerales lateríticos a nivel mundial, son el resultado de la explotación irracional en una gran parte de los países productores con el consiguiente impacto ambiental. Esto ha estado determinado por el perfeccionamiento continuo de la Industria Metalúrgica dedicada al procesamiento de estos minerales.

En Cuba, la minería se realiza para garantizar al proceso tecnológico un mineral laterítico con un contenido mínimo de 0,9% de níquel. Este principio de minería selectiva, conlleva a no tomar en consideración los contenidos de cobalto en la mena, el cual puede alcanzar contenidos de hasta 0,12%. Las menas lateríticas con cantidades de níquel inferiores a la mínima prefijada, son consideradas lateritas fuera de balance o escombros (residuos) y son almacenadas en las escombreras.

En el procesamiento tecnológico de los minerales lateríticos, encuentran un escenario favorable las nuevas alternativas tecnológicas que minimicen el deterioro ambiental de las regiones mineras. Particularmente, aquellas que cuentan con infraestructuras tecnológicas sencillas y que al mismo tiempo se combinen con los procesos convencionales para lograr un tratamiento integral de éstas menas sobre bases sostenibles. De ésta forma, propiciar la extracción de metales con valores estratégicos, como es el caso del cobalto, el paladio y otros.

La concepción de un procedimiento hidrometalúrgico y en particular, que emplee agentes lixiviantes con posibilidades de ser reutilizados en el proceso extractivo; además, que operen bajo condiciones físico – químicas y tecnológicas próximas a las normales con la extracción selectiva del metal de interés; constituye una alternativa con perspectivas de desarrollo para la industria extractiva.

En tal sentido, la lixiviación con ácidos orgánicos para la extracción de metales como el cobalto presente en las menas lateríticas de baja ley en níquel, constituye una alternativa

para el tratamiento de residuales sólidos de la industria niquelífera cubana. Estos ácidos policarboxílicos en algunos casos, son producidos por microorganismos quimioheterótrofos en sus procesos metabólicos. Sin embargo, para desarrollar ésta alternativa, es de vital importancia la determinación de las condiciones físico – químicas que sustenten la lixiviación química con ácidos orgánicos.

De acuerdo al análisis anterior, se planteó la siguiente **situación problemática**: *El aprovechamiento del cobalto contenido en las menas lateríticas fuera de balance*. El **problema científico** abordado fue: *El desconocimiento de los parámetros físico – químicos y las regularidades cinéticas del proceso de recuperación del cobalto contenido en las menas lateríticas fuera de balance, impide el aprovechamiento racional de estos recursos a nivel mundial*. El **objeto de estudio** de ésta investigación:

La mena laterítica fuera de balance o también identificada como *Escombro Laterítico*.

Para ello se postuló la siguiente **hipótesis**: *Sí se determinan los parámetros físico – químicos fundamentales y las regularidades cinéticas del proceso de recuperación del cobalto contenido en las menas lateríticas fuera de balance mediante la lixiviación con ácidos orgánicos, se logrará un uso racional de estos minerales*.

Con el propósito de abordar el problema identificado en la investigación se definió como **objetivo general**: *Establecer los parámetros físico – químicos fundamentales y las regularidades cinéticas del proceso de lixiviación con ácidos orgánicos de las menas lateríticas fuera de balance, para la recuperación del cobalto de forma selectiva*.

Para lograr cumplir con el objetivo trazado en la investigación se establecen como **objetivos específicos** las que a continuación se relacionan:

1. Profundizar en la caracterización química y mineralógica de las menas lateríticas fuera de balance, particularizando en los minerales portadores de cobalto.

2. Seleccionar bajo condiciones experimentales el agente lixivante adecuado para lograr una recuperación efectiva del cobalto de las lateritas de baja ley en níquel y determinar los parámetros físico – químicos fundamentales que inciden en la recuperación del cobalto presente en estos minerales.
3. Obtener el modelo cinético para la lixiviación del cobalto contenido en las menas en estudio empleando ácidos orgánicos.
5. Establecer el mecanismo de disolución del cobalto presente en los minerales lateríticos empleando ácidos orgánicos.

En correspondencia con la hipótesis planteada y el objetivo propuesto, se plantean como

novedades científicas:

1. Se define el Ácido Tartárico como agente lixivante para la recuperación del cobalto de una mena laterítica fuera de balance.
2. Se establecen los parámetros físico – químicos adecuados para la lixiviación del cobalto de forma selectiva con ácidos orgánicos a partir de las menas lateríticas de baja ley en níquel.
3. Se obtiene un modelo cinético que permite evaluar las regularidades físico – químicas del proceso de lixiviación con ácido tartárico del cobalto contenido en las menas fuera de balance.
4. Se establece el mecanismo cinético de la disolución del cobalto con ácidos orgánicos a partir de estas menas lateríticas.

CAPITULO 1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.

1.1 Antecedentes y Situación Actual del Cobalto.

Durante los últimos años, la industria cubana del níquel se ha tenido que enfrentar con problemas cada vez más agudos, con relación a las exigencias de los mercados internacionales y la problemática ambiental. Algunos de ellos se concretan en: incremento continuo de los costos de minería y del proceso extractivo, precios muy inestables y bajos en los mercados internacionales y una preocupación social creciente en relación con la contaminación producida por las plantas de tratamiento y los residuos de la minería. Ésta situación se empeora, al considerar otros factores como; el incremento de los costos de amortización en las inversiones asociadas al perfeccionamiento de las tecnologías existentes y de la energía empleadas por éstas en sus diferentes formas.

En la industria de procesamiento de las menas lateríticas, no sólo se opera hacia la extracción fundamentalmente del níquel, sino que además, la extracción minera se realiza garantizando contenidos superiores a 0.9% de níquel, debido a una minería selectiva. Los materiales con contenidos menores a éste límite son considerados Escombros Lateríticos o minerales fuera de balance. Estos son residuales de la actividad minera; sin embargo, para muchos metales son considerados como materia prima de gran valor, según su contenido en cobalto, manganeso, aluminio, platinoides, y otros.

La presencia de estos minerales de baja ley en níquel en las capas superiores de los yacimientos lateríticos, agudiza de manera constante la problemática de los costos de la minería. Durante la explotación minera son separados de la masa de mineral y transportados hacia las escombreras, trayendo consigo altos gastos energéticos y de transportación.

Los volúmenes de mineral fuera de balance, generados por la industria cubana del níquel superan los tres millones de toneladas anuales. Desde el surgimiento de la explotación

minera de éstas reservas lateríticas, los volúmenes generados de éstos residuos alcanzan los 90×10^6 toneladas (Palacios et al, 2001). Estas considerables acumulaciones de mineral ocasionan un serio desequilibrio en el ecosistema de la región y fuera de ella.

La acumulación en el lecho marino de las menas fuera de balance en forma de lodos, tiene una fuerte incidencia en éste sistema ecológico. Según investigaciones de Miranda (1998), esto puede incrementarse por la acción de los vientos alisios a causa del enturbiamiento de las aguas.

Como resultado de los procesos naturales que tienen lugar en el nivel freático de las aguas, los metales pesados se hayan sujetos a una serie de fenómenos físico – químicos complejos, como la absorción, la precipitación, la oxidación – reducción, la formación de sustancias complejas, debido a las transformaciones que sufre este tipo de residuo sólido en estos ecosistemas (Casas, 1998).

Según datos geológicos, la potencia de los Escombros Lateríticos o menas lateríticas fuera de balance, oscila entre 0.5 – 5m. Los contenidos de los valores metálicos más importantes varían entre: 0.5 – 0.9% para el níquel, 40 – 50% para el hierro, el cromo se encuentra entre 2 – 3%, el aluminio entre 8.5 – 13,3% y el cobalto oscila entre 0.03 - 0.07% aproximadamente. Anualmente en la industria del níquel se dejan de producir decenas de miles de toneladas de metales como es el caso del cobalto con alto valor comercial, solo por concepto de éstas menas de baja ley en níquel.

Entre los procesos hidrometalúrgicos dedicados al procesamiento de las laterítas ferruginosas; la tecnología carbonato – amoniacal (Proceso Caron) es la más antigua. En Cuba se puso en marcha en 1942 en la zona de Nicaro, actual provincia de Holguín; la primera industria con éste tipo de proceso. En 1986, entra en funcionamiento una segunda fábrica bajo ésta tecnología (Comandante Ernesto Che Guevara) y a nivel mundial

también le han sucedido otras como es el caso de la Queensland Nickel (Australia), Tocantins (Brasil) y Nonoc (Filipinas).

El proceso Caron se utiliza en la lixiviación de las menas limoníticas y serpentiniticas (relación: 3:1) con soluciones carbonato – amoniacales previamente reducidas. Las condiciones físico – químicas y tecnológicas que se garantizan por diseño para éste proceso están concebidas para lograr la máxima recuperación del níquel presente en la mena y la menor extracción del resto de los metales. Las recuperaciones de níquel son del 80 % y la de cobalto no supera el 40%. Ésta tecnología conlleva a un alto consumo energético, asociado mayoritariamente a los procesos de secado, reducción del mineral y la calcinación y sinterización del carbonato básico de níquel.

La tecnología ácida a presión, es la tecnología de mayor eficiencia entre las tecnologías conocidas. Sin embargo, el proceso sólo aprovecha la mena limonítica de todo el cuerpo mineral. Las recuperaciones de níquel y cobalto son del 95% y 90% respectivamente. El agente lixivante que emplea es el ácido sulfúrico, a presión de 30 atm y temperatura de 250°C. Las condiciones tecnológicas están definidas para lograr la máxima recuperación de níquel, con el menor consumo de ácido sulfúrico y la menor lixiviabilidad de los metales impurezas.

Partiendo del conocimiento acumulado sobre ésta tecnología, 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 40 días de lixiviación. Alrededor del 70% del aluminio se lixivio durante el proceso. Palacios y Gamboa, (1997), obtuvieron mediante la lixiviación con ácido sulfúrico de un Escombro Laterítico, recuperaciones de más del 95% del cobalto y del 50% del níquel, a condiciones de 180°C de temperatura y una presión de 5 atmósferas. Ésta alternativa logró elevadas recuperaciones de cobalto en comparación con la vía

convencional, sin embargo no se apreció selectividad por éste metal; la recuperación del níquel es alta. Esto demuestra, que aún no se han establecido con claridad las condiciones más adecuadas para lixiviar el máximo del cobalto contenido en las lateritas niquelíferas de manera factible.

El aprovechamiento de otras capas minerales con elevados contenidos de metales, queda al margen de las posibilidades de éstas tecnologías, cada día más perfeccionadas. Históricamente, el cobalto ha sido considerado un metal con una clara tendencia a crecer su producción. Los mayores productores mundiales agrupados por la Cupper Belt en el continente africano (Zaire y Zambia) junto a otros países con importantes reservas de éste metal han avizorado en sus análisis estratégicos las claras perspectivas del cobalto y su amplia gama de productos. En la Tabla 1.1.1 se relacionan los países con reservas potenciales de cobalto:

Tabla 1.1.1. Países con reservas potenciales de cobalto.

País	Reservas en Explotación, MT.	Reservas sin Explotar, MT.
Zaire	470 000	77 000
Zambia	145 000	----
Cuba	110 000	950 000
Canadá	97 000	----
Brasil	21 000	1 000
Australia y Nueva Caledonia	20 000	----
C.E.I	200 000	20 000
EEUU	----	74 000
Indonesia	6 000	109 000
Filipinas	----	176 000
Otros	9 000	50 000
Total	1 073 000	1 457 000

De la Tabla 1.1.1, se infiere que el cobalto no puede ser limitado a los próximos 20 años. Esto se ha puesto de manifiesto en la reducción de los precios de éste metal en los últimos años. Cuba posee una de las mayores reservas a nivel mundial, sin embargo es bajo su aprovechamiento con relación a otros metales.

La designación del cobalto como elemento secundario o impureza, es otra de las agravantes que presentan las tecnologías existentes en nuestro país. En comparación con

el níquel, sus precios se han mantenido superiores en los mercados internacionales, con una alta demanda.

A nivel mundial, el cobalto es extraído básicamente como un subproducto en la producción de cobre y níquel. El 55% se encuentra en las reservas de cobre. El principal productor de cobalto, GECAMINES; extrae y refina el cobalto en Zaire. Éste suministra cerca del 50% del total de la producción de los países capitalistas. Otros suministradores están representados en aproximadamente 13 productores, siendo Zambia Consolidated Cooper Mines el mayor productor. En las Figuras 1 y 2 del anexo, se muestra el estado de la producción de cobalto por compañías mundiales en la mitad de la década ochenta y noventa, respectivamente. De éstas se infiere que en los últimos años ha habido un incremento significativo en la producción de cobalto por parte de las principales compañías productoras de éste metal en el mundo. El mayor productor GECAMINES, redujo sus producciones en la última década en comparación con sus producciones en los años ochenta.

El cobalto no es un producto bursátil, no se cotiza en la Bolsa de los Metales; por lo que tradicionalmente sus precios han sido determinados por el llamado sistema de precios – productor. Éste ha sido establecido hace muchos años por las principales compañías abastecedoras, la Société Zairoise de Comercialization des Minerais (SOZACOM) en Zaire y por la Metal Marketing Corporation (MEMACO), encargada de la comercialización de Zambia. En 1984, los productores zairenses y zambianos decidieron fijar y mantener su lista de precios a un nivel acordado de USD 11.45 – 11.70 \$/lb, en un intento por recobrar su liderazgo en los precios del cobalto. Esto ha incidido en que muchos países con reservas de cobalto no otorguen al mismo la prioridad que merece. Ello es una muestra de que los precios de éste metal en la actualidad sean superiores al níquel.

En los últimos años, el cobalto ha mostrado un crecimiento paulatino en sus producciones. Esto permite asegurar que el futuro de su producción apunta a una alta oferta, estimándose para el 2008 la introducción de alrededor de 120 mil toneladas de éste metal en los mercados, según se muestra en la Figura 1 del anexo. Para el 2016 se estima una demanda de cobalto de casi 70 000 toneladas (Searle, 1997).

La oferta de éste metal en el mercado para el 2005 se estima sea alrededor de 70 000 toneladas anuales. La producción estimada será de 30 000 ton/año del Congo (Kinshasa); 10 000 ton/año de Australia y 30 000 ton/año de Indonesia y Cuba. La Figura 1.1.1 se muestra cronológicamente el comportamiento hasta el 2003 de los precios del cobalto.

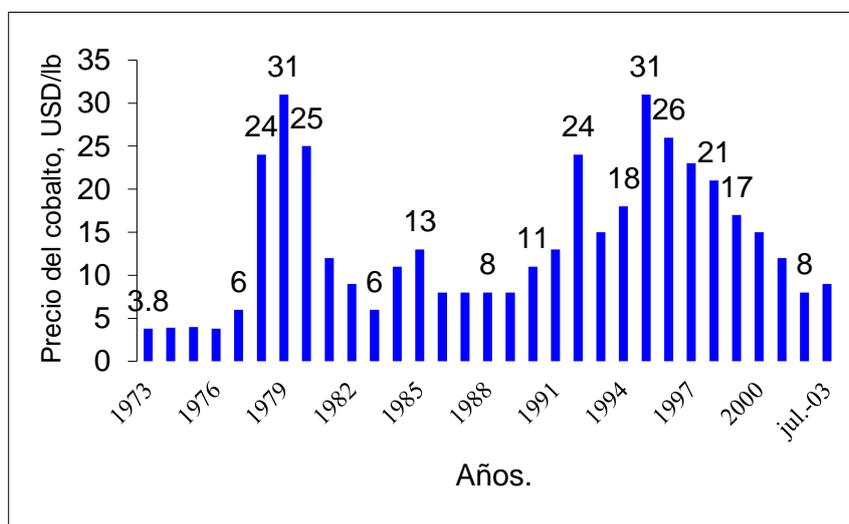


Figura 1.1.1. Comportamiento de los precios del cobalto hasta julio del 2003.

Las fluctuaciones en los precios del cobalto desde principios de la década de los setenta, han estado determinadas fundamentalmente por los problemas de producción y por la inestabilidad en las economías de los principales países productores. A finales de la década de los noventa un estadista del Reino Unido (Searle, 1997 y 1998) estimó que para el 2010 los precios del cobalto descenderán hasta 5 dólares la libra; como se puede observar en la Figura 1.1.2.

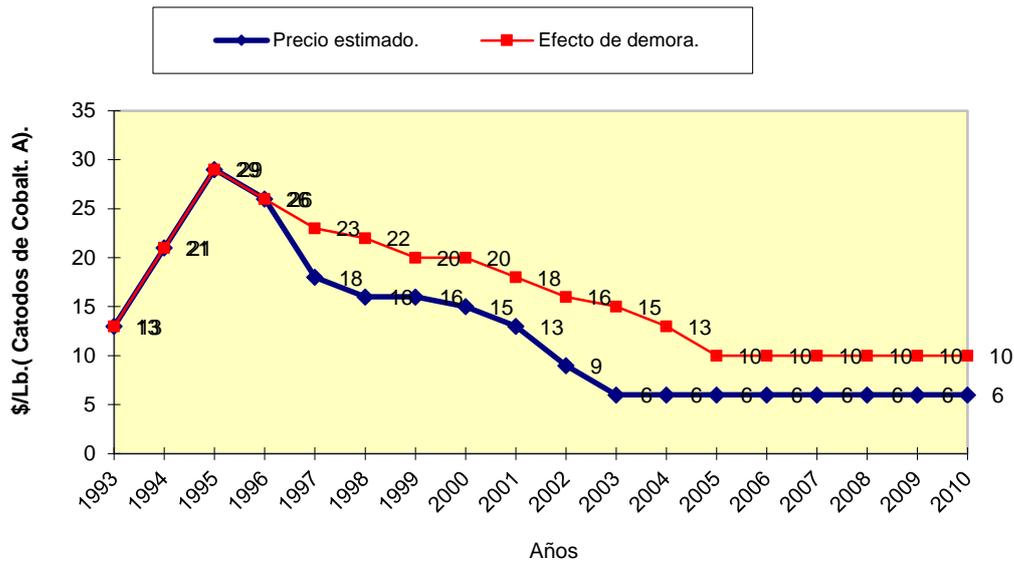


Figura 1.1.2. Comportamiento estimado de los precios del cobalto hasta el 2010.
Fuente: Searle, P. London, UK; 1998.

De éste análisis, se infiere que el futuro de la producción de cobalto a nivel mundial tendrá saltos vertiginosos, tanto en la oferta como en la demanda. La diversificación de los productos y usos de éste metal, también estará sujeto a éstos cambios. El uso más racional e integral de las reservas de éste metal y los aspectos relacionados con la innovación tecnológica y la protección del medio ambiente, determinarán éstas proyecciones.

Cuba posee reservas potenciales de éste metal y una parte importante se encuentra contenido en los minerales lateríticos de baja ley en níquel. Estos no son aprovechados por las tecnologías empleadas para tal fin. La búsqueda de vías que permitan su aprovechamiento, constituirá un elemento definitorio en el futuro de la metalurgia extractiva de los minerales lateríticos cubanos. El propósito fundamental de ésta investigación es la determinación de las condiciones adecuadas para recuperar el cobalto contenido en las menas de baja ley en níquel; partiendo de las posibilidades que brinda la lixiviación con ácidos orgánicos en el campo de la hidrometalurgia.

1.2 Experiencias Investigativas para la Solución del Problema.

1.2.1 Investigaciones para el Beneficio de las Menas Fuera de Balance.

En los países que se destacan por sus reservas lateríticas (Nueva Caledonia, Filipinas, Cuba y otros), la metalurgia del níquel constituye un importante soporte socio – económico y tecnológico. Muchas investigaciones se han dirigido a la solución de los problemas presentes en éstas industrias. El tratamiento integral de estos minerales para un aprovechamiento más racional, ya que constituyen reservas no renovables, han estado en la atención de algunos investigadores (Horts, 1969; Lavaut, 1998; Rojas, 1995).

A finales de la década de los 80, se comienza a tener conciencia de los principales problemas que se originan alrededor del proceso extractivo de los minerales lateríticos de baja ley y de la necesidad de recuperar los valores metálicos presentes en éste material, fundamentalmente el cobalto. A nivel mundial las reservas de cobalto en cortezas lateríticas poseen contenidos promedios de 0.2%. En las menas de baja ley en níquel cubanas el contenido promedio es alrededor de 0,1%. Por ello se puede afirmar que estas menas constituyen una importante reserva de cobalto.

En su etapa de diseño, muchas tecnologías se han visto sujetas a modificaciones para incrementar las producciones de cobalto por su marcada diferencia en el precio respecto al níquel y a reducir los efectos perjudiciales en la lixiviación de elementos tales como el magnesio, aluminio, hierro, sílice y otros (Taylor, 1995).

Desde mediados de la década de los noventa, ha habido una tendencia creciente en la producción de cobalto, fundamentalmente por los productores, GECAMINES, ZCCM, Falconbridge, INCO y Anaconda Nickel Ltd. Sin embargo, el aprovechamiento de los minerales portadores de cobalto, especialmente las menas lateritas continúa siendo irracional. Aun se explotan estos yacimientos partiendo del principio irracional de que al proceso tecnológico debe alimentarse un mineral de alta ley en el metal de interés.

En trabajos de Taylor (1995), se resume a través de un modelo general las características de un perfil laterítico. En éste se expone el contenido promedio de los metales por capas litológicas y las tecnologías mundialmente existentes para su procesamiento, como se muestra en la Figura 1.2.1.

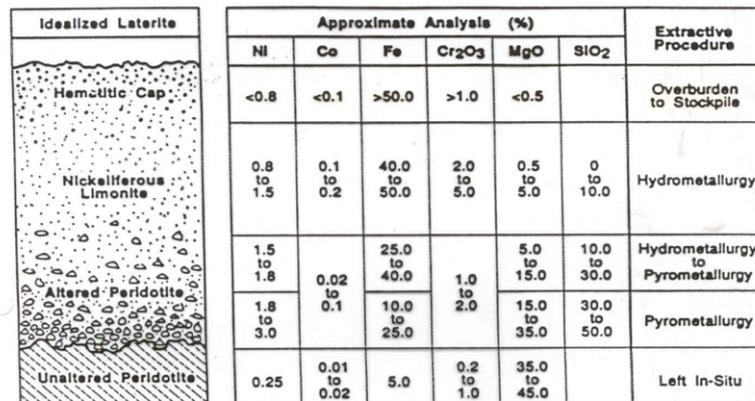


Figura 1.2.1. Esquema general de un perfil laterítico. Fuente: Alan Taylor, 1995.

Para la capa superior del perfil (zona hematítica o fuera de balance), no se ha implementado una tecnología para recuperar sus valores metálicos. Ésta constituye una fuente atractiva a considerar por el contenido de metales como el cobalto (0.1 %), níquel (0.8 %), cromo (1.0 %) y otros. En los yacimientos de Nueva Caledonia la ley promedio de cobalto es aproximadamente 0.5% (Shedd, 2000).

Muchos investigadores han dirigido sus estudios a la beneficiabilidad física y mecánica, de éstas menas, para obtener concentrados de diferentes metales como el cromo, cobalto, hierro y otros. Entre éstas, se encuentran las desarrolladas por Rao et al, (1994), a partir de minerales ferruginosos de baja ley del yacimiento Sukinda (India). Estos obtuvieron preconcentrados con valores de níquel cercanos al 1% mediante el empleo de esquemas combinados de clasificación y flotación. Las extracciones del níquel fueron de 30 a 75%. En 1998, Coello et al, demostraron la posibilidad de preconcentración del cobalto y el hierro en el Escombro Laterítico por vía mecánica, tomando como propiedad de separación el tamaño de las partículas de mineral y la intensidad del campo magnético.

Lograron concentrar el cobalto hasta 0.140% y el hierro a 61%. Corroboraron lo planteado por Almaguer y Zamarzy, (1993), acerca de la distribución fraccional de los diferentes metales en estos minerales y la asociación mineralógica del níquel y el cobalto con determinadas fases de hierro y manganeso, respectivamente.

En estudios similares, dirigidos a la obtención de concentrados de cromita, a partir de cortezas de intemperismo, específicamente de ocre inestructurales (Hernández et al, 1995), emplearon el proceso de lavado y el beneficio en separadores de espirales. Obtuvieron alrededor del 48% de recuperación de cromita en la clase (-0.85 + 0.16 mm). Esto constituyó una posible materia prima de marcada importancia para la producción de aceros aleados. En la investigación se apreció cierta complejidad en la preconcentración de la cromita a partir de estos minerales.

Trabajos encaminados a la preparación mecánica y el beneficio de los minerales lateríticos de baja ley, para la obtención de concentrados de cromita se analizaron cinco variantes de esquemas de beneficio. Éstas incluían etapas de lavado, tamizado, molienda y clasificación. Los procesos gravitacionales se evaluaron en mesas de concentración y canales de espirales. También se estudió la separación magnética (Peña et al, 1990). Se logró establecer que los concentrados más ricos en cromita se obtienen en los productos de las fracciones inferiores a 0.074 mm, siendo éste un importante resultado para el beneficio de estos materiales. El grado de recuperación de cromita en estos esquemas, fue sólo de 3.47%. Los procesos de separación magnética y la molienda, incluidos en los esquemas estudiados incrementan los costos de los procesos extractivos, debido a los altos consumos energéticos que traen aparejado éstas operaciones.

1.2.2 Investigaciones para el Tratamiento Pirometalúrgico de estas Menas.

En los procesos tecnológicos, la separación del níquel de los óxidos refractarios es relativamente simple, debido a las marcadas diferencias en las energías libres de

formación de los óxidos de níquel y del resto de los componentes de la mena, como son la sílice y el magnesio.

Las condiciones de reducción empleadas en los procesos pirometalúrgicos permiten la completa reducción de los óxidos de níquel y cobalto; mientras se ve limitada la reducción de los óxidos complejos de hierro. La separación total del níquel y el cobalto del hierro no es posible por una reducción selectiva, debido a la asociación química y mineralógica de estos elementos.

Las primeras investigaciones acerca del aprovechamiento de las menas lateríticas fuera de balance con fines siderúrgicos de la Región de Mayarí – Punta Gorda, se desarrollaron en el Centro de Investigaciones Metalúrgicas (CIME). Estos estuvieron dirigidos a la obtención de concentrados de hierro para la producción de arrabio y aceros (Swardjo, 1969).

En el análisis de variantes pirometalúrgicas como la tostación magnetizante y separación magnética de las menas fuera de balance de yacimientos de la región de Nicaro en la Provincia de Holguín, se obtuvo que estos minerales ferruginosos de baja ley son de difícil reductibilidad, empleando reductores sólidos y gaseosos. Se comprobó que no es posible alcanzar contenidos elevados de hierro en los concentrados finales, por su compleja mineralogía. El posible uso en la siderurgia de estos materiales, encarece la tecnología, por el alto consumo energético; así como, elevados contenidos de aluminio y bajos de hierro en la mena (Ortiz et al, 1997).

Desde la segunda mitad de la década de los noventa, se han desarrollado investigaciones dirigidas a la caracterización química, física y mineralógica de los perdigones presentes en los escombros lateríticos. Estos representan más del 50 % de la masa de los escombros. Se estimó la utilización de estos materiales como oxidantes en los procesos de descarburación, durante la fusión de diferentes aleaciones en hornos de inducción o de

arco eléctrico, por el alto contenido fundamentalmente de óxidos de hierro (Pons et al, 1996).

En la literatura consultada, el aprovechamiento pirometalúrgico de las menas lateríticas fuera de balance en nuestro país, no brinda claras perspectivas. Para éste tipo de tecnología, se requiere de un considerable consumo energético. La ley promedio de los metales presentes en estos materiales es relativamente bajo, para su aprovechamiento con fines siderúrgicos.

1.2.3. Investigaciones para el Tratamiento Hidrometalúrgico de las Lateritas de Baja Ley en Níquel.

Amplio ha sido el número de investigaciones en el campo de la hidrometalurgia, encaminadas a lograr un aprovechamiento definitivo y viable de las menas lateríticas fuera de balance. En más de cinco décadas, éstas constituyen un problema crucial para los procesos extractivos. Al ser considerados como residual, arrastran consigo cuantiosas cantidades de metales valiosos.

En investigaciones de Garingarao y Palad (1975), lograron extraer el níquel de minerales de silicatos de baja ley, empleando soluciones de ácido sulfúrico y bisulfato de amonio. Esto permitió la remoción del hierro y el magnesio del licor lixiviado. Las sales de níquel y cobalto se precipitaron con sulfuro de hidrógeno. Investigaciones similares desarrollaron en ese mismo año Stevens et al.

Fernández, (1991), obtuvo más de 75% de recuperación del aluminio de los escombros lateríticos, a través de una lixiviación alcalina con hidróxido de sodio (NaOH) a 230 °C. Ésta alternativa permitió preconcentrar el níquel y el cobalto en las colas del proceso. Se comprobó que la principal deficiencia consiste en el alto costo del reactivo lixivante (NaOH) y las dificultades relacionadas con su recuperación. Sin embargo, brinda importantes aportes científicos y técnicos a la solución de la problemática del proceso de

lixiviación ácida, donde el aluminio consume prácticamente el 50% del ácido sulfúrico. Durante el estudio de la recuperación del cobalto de un residuo de la lixiviación alcalina con hidróxido de sodio de lateritas fuera de balance, aplicando la lixiviación ácida a presión se logró extraer el 96% de éste metal (Palacios y Rodríguez, 1997).

En ésta variante se adicionó al proceso alrededor de un 1% de azufre elemental con el objetivo de controlar las fluctuaciones redox que manifiesta el cromo y el manganeso presentes en la mena y disminuir la relación ácido – mineral.

En los trabajos de Krause et al, (1996 y 1997), se reportó la existencia de una tecnología en Indonesia para el tratamiento de minerales de baja ley (0.85% de Ni + Co, 51.2% de Fe, Mg-0.33%, Al-3.95% y SiO₂ - 0.8%). El tiempo de lixiviación con el ácido sulfúrico fue de 60 minutos y una temperatura de 240 °C. Las extracciones de níquel fueron de 94% y la recuperación del cobalto no fue reportada. Ésta propuesta no brinda grandes ventajas en comparación con la tecnología ácida a presión convencional, ya que la recuperación de níquel fue inferior al 50%.

En estudios dirigidos a optimizar la lixiviación en columnas de minerales lateríticos de baja ley, se empleó el ácido sulfúrico como reactivo lixivante a temperatura ambiente. Ésta variante se combinó con la lixiviación en Heap (montón). El material empleado poseía 0.91% de Ni, Co-0.065%, Fe-31.97%, Mg-1.65%, Al-3.14%, Cr-1.54%, Ca-0.065% y el SiO₂-33.49%. La recuperación de níquel superó el 85% en 40 días de lixiviación (Agatzini y Dimaki, 1991, Agatzini et al, 1997).

Gómez (1995), propuso una variante para la extracción de níquel, cobalto y manganeso de minerales lateríticos de baja ley o de nódulos de manganeso y mezclas de estos. Empleó una solución de ácido clorhídrico como lixivante, aplicándole irradiaciones electromagnéticas al mineral. Ello favoreció la disolución de los elementos metálicos debido a las alteraciones de la red cristalina del material.

Se apreció en estas investigaciones que aun el reconocimiento prioritario que merece el cobalto es insuficiente. En los últimos años se ha ido tomando conciencia por parte de investigadores, inversionistas y tecnólogos sobre la necesidad de asumir la concepción de éstas menas lateríticas como reservas cobaltíferas. Estrechamente vinculado al incremento paulatino en la producción y en la demanda de éste metal hasta los próximos 15 años.

1.2.3.1 Investigaciones para la Lixiviación de las Menas Lateríticas con Ácidos Orgánicos.

El futuro inmediato de las tecnologías de procesamiento de las menas lateríticas estará determinado por aquellas que logren en sus diseños: bajos costos, tecnologías sencillas y sostenibles desde el punto de vista socio-ambiental. Esto estará provocado por el convincente vaticinio de que a corto plazo se producirá necesariamente un descenso en los precios del cobalto a nivel mundial, llegando hasta \$5.00 USD/lb.

La búsqueda de nuevas alternativas que contribuyan en parte a la solución de los principales problemas que tiene planteada la industria metalúrgica en la actualidad, constituye un imperativo para la economía cubana.

Una importante prioridad ha alcanzado el tratamiento de residuales industriales y el procesamiento de minerales fuera de balance presentes en las cortezas lateríticas. Las tecnologías ácidas con nuevas concepciones han incorporado en el proceso un nuevo elemento: al microorganismo (Garingarao y Palad, 1975; Stevens et al, 1975; Iler et al, 1983; Krause, 1996).

A mediados de la década de los cincuenta, se conocen los primeros trabajos encaminados al empleo de microorganismos para solubilizar metales a partir de minerales. En 1954, Bryner et al, describen experimentos en los cuales bacterias acidófilas del género *Thiobacillus*, aisladas de las aguas de la mina Bingham Canyon (Kennecott, USA),

oxidaban a piritas y sulfuros de cobre (Ballester et al, 1991). La participación de estos y otros géneros bacterianos en la solubilización de metales, se puede emplear de forma efectiva para reducir los efectos causados por contaminantes, como (aguas ácidas de minas, suelos con altos contenidos de metales pesados, entre otros). Estos agentes biológicos, como microorganismos y plantas, pueden modificar a los contaminantes presentes en los residuos de la minería. Algunas de las técnicas o métodos biotecnológicos más estudiados en la remoción de metales pesados a partir de los residuales antes mencionados son los mostrados en la Figura 1.2.2 (Alguacil y Merino, 1998).

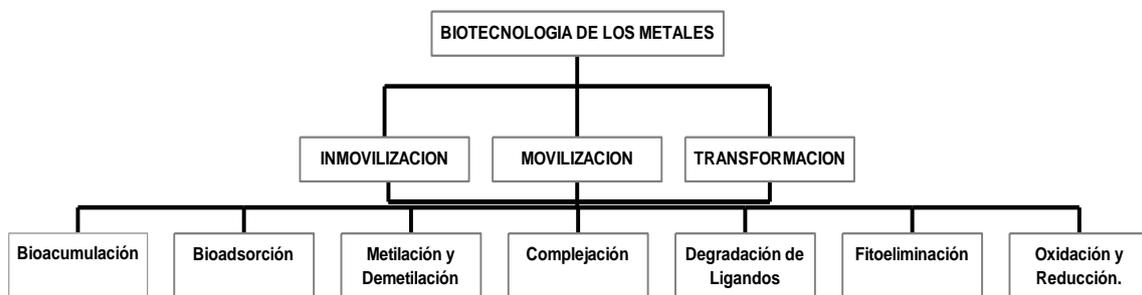


Figura 1.2.2. Métodos Biotecnológicos más conocidos a nivel mundial.

El entendimiento de cada una de estas opciones biológicas está en el conocimiento de cómo los sistemas biológicos con los residuos interactúan y como se adaptan y responden a cada material. Esto se explica a través de tres mecanismos fundamentales: la inmovilización, la movilización y la transformación de los elementos contaminantes.

El desarrollo de métodos que utilicen microorganismos podrá ser una de las vías que permitan modificar la actual situación de la industria de procesamiento de minerales. Los extraordinarios volúmenes de residuales que generan diariamente éstas industrias en sus procesos, constituyen su principal fuente.

Dentro de los métodos biotecnológicos, se destaca la biolixiviación por los resultados en el tratamiento, de menas sulfurosas de cobre, oro, plata, uranio y otros. Éste proceso

conocido también como Lixiviación Microbiana, puede ser una solución al biotratamiento de minerales oxidados.

En trabajos de Ballester, (1991); Iglesias et al, (1998); describieron las aplicaciones que ha tenido la biolixiviación en el campo de los minerales sulfurosos, fundamentalmente, en la recuperación de cobre a partir de concentrados y minerales marginales, así como en el beneficio químico de minerales refractarios auríferos. Cuando es aplicado al tratamiento de minerales sulfurosos, los microorganismos ejercen una catálisis durante la disolución de los metales contenidos en las matrices sulfurosas, a través del ataque y solubilización de estos.

En el tratamiento de menas oxidadas, éste proceso permite la disolución de los metales pesados de la matriz del mineral por ácidos orgánicos. Éstos ácidos son metabolitos excretados al medio por los microorganismos heterótrofos. De ésta manera se forman los complejos solubles y quelatos (Henderson y Duff, 1963; McKenzie, 1987; Bosecker, 1989; Tzeferis, 1992).

Desde la década de los ochenta, se han desarrollado investigaciones encaminadas a discernir en los mecanismos que se desarrollan durante la lixiviación organo – ácida de las menas lateríticas. Entre 1985–1989, Bosecker, teniendo en cuenta los resultados precedentes de Henderson y Duff (1963); Torma (1977; Korobushkina, (1985); Avakyan, (1985); analizó las posibilidades y perspectivas de recuperar el níquel de materiales lateríticos de diferentes yacimientos (Nueva Caledonia, Filipinas, Brasil y Australia) empleando 15 ácidos orgánicos como agentes lixiviantes. En sus trabajos, el autor estableció que previo a la lixiviación microbiológica es necesario determinar cuál ácido orgánico puede movilizar el níquel presente en éstas menas lateríticas. A partir del empleo de los ácidos carboxílicos en el rango de concentraciones de 0,05 – 0.5 M se obtuvo que el ácido cítrico fue el agente lixivante más efectivo en la solubilización del níquel,

extrayendo el 70%. Comprobó que la lixiviación del níquel depende significativamente del tipo de mineralización que presente la mena empleada. Las extracciones de níquel fueron del 40% cuando la mena era limonítica completamente; en contraste, las extracciones de éste metal superaron el 90% para las lateritas silicatadas.

Como se abordó con anterioridad, el uso de la biolixiviación en el tratamiento de las menas lateríticas de níquel, se caracteriza por la participación de forma indirecta de los microorganismos en la solubilización de los metales. Estos generan medios marcadamente ácidos que permiten la solubilización de los metales bajo condiciones tecnológicas moderadas.

Los microorganismos – generalmente hongos y bacterias – sintetizan los ácidos carboxílicos en el ciclo de Krebs y estos son los agentes lixiviantes que constituyen los productos intermediarios o finales del metabolismo de los microorganismos (Bosecker, 1985; Tarasova y Khavshi, 1993). Estos ácidos orgánicos (ácido láctico, oxálico, cítrico, glucónico, y otros) son excretados en el medio de cultivo y subsiguientemente disuelven los metales formando sales y quelatos (Le Roux et al, 1978; Bosecker, 1985; Burgstaller y Schinner, 1993).

Los ácidos orgánicos operan mediante dos mecanismos que pueden ocurrir simultáneamente o no, dando como resultado la extracción del metal oxidado. Primero, los iones hidrógenos (H^+) pueden desplazar los cationes metálicos de la matriz del mineral y con ello inducir la disolución de los metales. Posteriormente, los ácidos orgánicos pueden acomplejar los metales formando complejos solubles metal – ligando por quelación (Mc Kenzie et al, 1987; Tzeferis, 1992).

La producción de un tipo particular de ácido orgánico tiene un carácter genéticamente determinado. La composición del medio de cultivo influye significativamente en éste proceso. Si el medio es rico o pobre, si el pH es alto o bajo, si hay presencia o no de

elementos trazas, son algunos de los factores que pueden incidir en la cantidad de ácidos excretados por las cepas. La fuente de materia orgánica sobre la cual se desarrollan los hongos no sólo influye en la cantidad de ácidos orgánicos producidos; sino en el tipo de ácido orgánico formado (Burgstaller y Schinner, 1993).

Estudios realizados por Alibhia et al, (1991 y 1993), demostraron que sobre glucosa la cepa *Aspergillus A-2* produjo 40,8 g/l de ácido cítrico y sólo 2 g/l de oxálico. La cepa *Penicillium P-6*, produjo 33,9 g/l de ácido cítrico y nada de oxálico. Resultados similares se obtuvieron sobre sacarosa. Sobre melazas las cepas evaluadas produjeron altos valores de ácido oxálico y prácticamente nada de cítrico.

Un aspecto determinante en el estudio de la efectividad de la biolixiviación, en el tratamiento de menas oxidadas, es previamente determinar el efecto de los ácidos orgánicos en la solubilización de los elementos metálicos (Sukla y Panchanadikar, 1993).

La efectividad de la biolixiviación depende de la capacidad de los microorganismos heterótrofos para producir estos metabolitos, los que provocan la disolución de los metales por la vía de la formación de los complejos y quelatos. La formación de los metabolitos depende en gran medida de la velocidad de producción de biomasa, lo que se conoce como crecimiento celular. Estos investigadores, comprobaron en la lixiviación de lateritas de la India que el ácido oxálico fue el agente lixivante más efectivo en la extracción de níquel y hierro.

En el análisis de la recuperación del cobalto y el níquel a partir de una mena fuera de balance con una cepa *Rhizopus arr* en 32 días, Kar et al, (1995), lograron extraer el 10% de níquel, el 78% de cobalto y el 55% del manganeso, variando la densidad de la pulpa entre 2 – 20%.

En investigaciones sobre las perspectivas de recuperar el níquel y el cobalto a partir de la serpentinita niquelífera en lateritas cubanas; Bruguera et al, en 1999, comprobaron que el

ácido cítrico permitió recuperar más del 90 % del níquel y del 80 % del cobalto durante 20 días. Estos resultados corroboraron los obtenidos por Herrera et al, (1991) en el tratamiento de las colas y los minerales serpentínicos cubanos con cepas de hongos.

García et al, 1999, durante la selección de cepas fúngicas con potencialidades para su empleo en la biolixiviación de minerales lateríticos cubanos, identificaron que la cepa O-3 resultó la más resistente a los metales, tolerando 800 ppm de níquel y 1000 ppm de cobalto a partir de una mena serpentínica. El mayor porcentaje de extracción se obtuvo con *Aspergillus Níger O-5*, logrando 15,05% de níquel y 10,07% de cobalto en 20 días.

En otras investigaciones se caracterizó la comunidad microbiana del yacimiento Laterítico Punta Gorda en Moa, en la que identificaron Bacterias Gram negativas de los géneros *Enterobacter*, *Serratia*, *Escherichia* y *Citrobacter* con resistencia a cobalto y níquel (Gómez y Coto, 2000). La resistencia a níquel de las 13 cepas seleccionadas osciló entre 40 – 260 mM y para el cobalto entre 5 – 180 mM, con excepción de *Serratia marcescens cepa7* y *Enterobacter agglomerans cepa16*. Éstas sólo fueron resistentes a níquel a una concentración máxima de 260 mM; por lo que fueron catalogadas como bacterias superresistentes.

En trabajos de (Alibhai et al, 1991), se reporta por vez primera el empleo de mezclas de ácido sulfúrico con ácidos carboxílicos (cítrico y oxálico), logrando una gran efectividad en la solubilización del níquel en estos minerales y obteniendo porcentajes de extracción de níquel equivalentes a la suma de los efectos de los ácidos orgánicos empleados separadamente. En investigaciones realizadas por (Tarasova et al, 1995), en la lixiviación selectiva del aluminio, no se aprecia un efecto positivo en el empleo de mezclas de ácidos, particularmente en las mezclas de ácido cítrico y nítrico.

En el transcurso de la década de los 90, otro grupo de importantes investigadores contribuyeron con sus resultados a demostrar las posibilidades de insertar ésta tecnología

en el tratamiento de menas lateríticas (Sukla et al, 1993; Sukla y Panchanadikar, 1993; Alibhai et al, 1993; Straesser et al, 1993; Torma et al, 1993; Tzeferis et al, 1994; Duyvestein y Omofoma, 1997; Stehlin et al, 1997).

Un valioso aporte al perfeccionamiento de la lixiviación de los minerales lateríticos con ácidos orgánicos son los reportados por Sukla y Kar (1995). Utilizando técnicas ultrasónicas, lograron reducir el tiempo de lixiviación del níquel y el cobalto desde 25 hasta 14 días e incrementar las extracciones de estos metales hasta un 95%. El pretratamiento de los minerales con ondas ultrasónicas incrementa significativamente la porosidad y el agrietamiento de sus estructuras, favoreciendo con ello la velocidad de la reacción.

Trabajos recientes de Valix et al, 2001; acerca del efecto de la mineralogía en la lixiviación biológica de las menas lateríticas de níquel, establecen que el fenómeno de electroadsorción contribuye a disminuir la recuperación del níquel y el cobalto del mineral, dado por los cambios en el pH del medio con relación al pH del punto isoeléctrico de la mena. Al emplear un pH del medio lixivante inferior al pH del punto isoeléctrico las recuperaciones de níquel fueron de 91,4% y de cobalto de 95,6% con una mena limonítica.

En el desarrollo de la metalurgia de procesamiento de las menas oxidadas ferroniquelíferas, aun materiales como los escombros lateríticos y las serpentinitas niquelíferas no son asimiladas por éstas tecnologías, con valiosas cantidades de metales como el cobalto.

La determinación de las condiciones físicas y químicas más adecuadas para el aprovechamiento del cobalto presente en las menas fuera de balance ha constituido un colosal desafío para tecnólogos e inversionistas. Una muestra del perspectiva futuro que se avizora en el tratamiento de éstas menas de baja ley, lo constituye la Etapa II del

Proyecto Murrin Murrin, en los Montes Márgaret (Australia) encaminada a procesar minerales con una ley promedio de 0.79% de Níquel y 0.05% de Cobalto. Del análisis anterior, es propósito evaluar la perspectiva tecnológica que tiene en el procesamiento de menas lateríticas de baja ley el níquel del yacimiento Punta Gorda mediante el uso de ácidos orgánicos para recuperar el cobalto de forma selectiva. En ello inciden aspectos como:

1. El no aprovechamiento de alrededor de 24 000 t/día de mineral de baja ley en níquel por las tecnologías dedicadas al procesamiento de las menas lateríticas.
2. La no existencia de alguna concepción tecnológica en que se designe al cobalto como elemento prioritario. Éste exhibe una perspectiva potencial a corto plazo, originado por el incremento en su demanda y por consiguiente, su producción
3. El procesamiento pirometalúrgico de las menas fuera de balance en nuestro país, no muestra ser una clara solución a la problemática que se deriva de su vertimiento y deposición en la zona minera.
4. La lixiviación con ácidos orgánicos permite tecnológica y económicamente procesar los excesivos volúmenes de menas fuera de balance que se generan en la Industria del Níquel.

1.3 Generalidades de las Menas Lateríticas Fuera de Balance.

1.3.1 Características Mineralógicas.

Además del níquel y el cobalto, las lateritas contienen hierro, cromo, manganeso y otros componentes minoritarios. Sólo se extrae por los procesos convencionales el níquel y el cobalto con pérdidas sustanciales tanto en el proceso de extracción minero como en las operaciones tecnológicas encargadas de la recuperación de estos.

Las menas de níquel en estos yacimientos la constituyen los silicatos, esmectitas y garnieritas; así como, la goethita y espinelas. Éstas cortezas se han desarrollado fundamentalmente a partir de rocas peridotíticas y serpentiniticas (Lavaut, 1998).

Se ha establecido la hipótesis que la totalidad de las reservas mundiales de yacimientos metalíferos de diferente naturaleza, tienen un origen biogénico y abiogénico. La esencia geoquímica de la formación de los suelos se encierra en la descomposición de la materia orgánica por parte de los microorganismos. Al descomponer los restos de plantas y animales; los microorganismos aportan a los suelos dióxido de carbono (CO₂), ácidos orgánicos y otros compuestos orgánicos, que los hacen muy activos desde el punto de vista químico (Meyer et al, 1977).

En toda una serie de suelos, paralelamente con la acumulación biogénica y con la lixiviación natural; ocurre la concentración de los elementos químicos en las diferentes zonas del perfil a partir de las aguas subterráneas (Rodríguez, 1997). La adsorción de metales pesados por óxidos secundarios de hierro y manganeso puede tener lugar por cualquiera o una combinación de los mecanismos de coprecipitación, adsorción, formación de complejos superficiales, intercambio iónico y penetración en la estructura cristalina.

En la Tabla 1 del anexo, se muestran los resultados de la investigación de estos autores acerca de la adsorción selectiva de los elementos metálicos por óxidos de hierro y manganeso. Se aprecia que el cobalto y el níquel son elementos fuertemente adsorbidos por los óxidos de manganeso. Éste comportamiento, corrobora las ideas de que específicamente en las cortezas lateríticas, gran parte del cobalto se encuentra asociado a los minerales de manganeso (Sobol, 1968; Manceau et al, 1987; Capote et al, 1993; Rojas, 1996, Labaut, 1998).

De acuerdo con la intensidad del proceso de intemperización, manifestándose de forma individual a través de los perfiles de alteración laterítica, así estarán más o menos desarrolladas las distintas zonas u horizontes que componen el perfil laterítico. Con ello está relacionado la potencia, granulometría, quimismo y mineralogía del material

laterítico que compone dicho perfil (Rojas, 1995). Éste autor reporta las posibles formas minerales de presentarse los principales componentes en la corteza de intemperismo ferroniquelíferas cubanas. Los resultados se muestran en la Tabla 2 del anexo.

Las zonas superiores se caracterizan por estar formadas por óxidos e hidróxidos de hierro principalmente. En tanto, hacia la parte inferior predominan los compuestos silicatados magnesianos. En la Tabla 1.3.1 se muestra la composición mineralógica de un perfil laterítico cubano.

Tabla 1.3.1. Composición mineralógica de los yacimientos lateríticos y su distribución por capas.

Mineral	Fórmula Química.	Contenido por horizontes (%)			
		C	O	SA	SD
Goethita	FeOOH	60	69	18	15
Espinelas	MgAl ₂ O ₄	8	10	2	3
Hematita	Fe ₂ O ₃	7	5	-	-
Gibbsita	Al(OH) ₃	15	8	2	-
Cuarzo	SiO ₂	2.5	2.5	2	-
Enstatita	MgSiO ₃	-	-	2	5
Cloritas	(Mg,Fe) ₃ (Si,Al) ₄ O ₁₀	2.5	2.5	5	3
Serpentina	3MgO.2SiO ₂ .2H ₂ O	-	2.5	62	85
Nepovita	(Ni,Mg) ₆	-	-	8	3
Asbolanas	m(Co,Ni)O.MnO₂.nH₂O	2.5-3.0	3.0	-	-

C - Concreciones ferruginosas. **O** – Ocres. **SA** - Serpentina alterada. **SD** - Serpentina dura

Según Rojas (1995), el níquel y el cobalto no aparecen en las menas lateríticas como minerales individuales, pero si ocupan un espacio en la estructura cristalina de los minerales oxidados de hierro, cromo y manganeso (goethita, espinelas cromíferas y asbolanas, respectivamente).

En el caso de la goethita y la cromita aparecen sobre la masa sílico – magnesiana. Los silicatos similares al olivino, serpentinita, clorita, y otros, junto con el cuarzo no incluyen

ningún mineral metálico pero ocasionalmente contienen hematita como inclusión. Los minerales metálicos están diseminados en la matriz silicatada.

En trabajos de Sinnecker (1969), sobre las posibilidades del desarrollo de la producción de níquel y cobalto en Cuba, planteó la existencia en las lateritas niquelíferas cubanas de un componente de *manganeso – cobalto – níquel*, el cual es contenedor de más del 90% del cobalto y de cerca del 17 % del níquel presente en estos materiales.

Las asbolanas ($(Co,Ni)Mn_{2+4}O_4(OH)_2 \cdot xH_2O$), según (Sobol, 1968; Manceau et al, 1987; Llorca, 1988; Chukhrov et al, 1989), constituyen las principales fases representantes de los minerales de manganeso en los perfiles lateríticos. A éstas se les confiere gran importancia por ser las fases donde mayoritariamente se concentra el cobalto en la zona de los ocreos inestructurales y estructurales. En la Tabla 3 y la Figura 2 del anexo se muestran la Ficha y el Difractograma característico de ésta fase mineralógica, reportado por Llorca (1988). Éstas fueron identificadas durante la caracterización de muestras lateríticas de Nueva Caledonia, constituyendo un valioso aporte a la mineralogía del manganeso en este tipo de cortezas.

La forma mineralógica en que se presenta un componente químico determinado, permite explicar algunas de las características físicas que poseen los materiales lateríticos y serpentínicos (Rojas, 1995).

1.3.2 Características Físicas.

Dentro del espectro de propiedades físicas de estos materiales ferruginosos, resalta la importancia que se ha conferido a las características granulométricas, la densidad y la coloración, para poder evaluar las posibilidades de tratamiento.

Con relación a la coloración, las menas lateríticas de baja ley, presentan una coloración marrón oscura, con abundantes concreciones de óxidos e hidróxidos de hierro, los cuales confieren éste color al material. Frecuentemente, las concreciones se encuentran

cementadas entre sí por material ferruginoso de composición similar al que forma las propias concreciones (Vera, 1979).

Las clases granulométricas de las cortezas de intemperismo presentan contrastes significativos en cuanto al porcentaje en peso de la fracción, composición química y mineralogía que resulta de interés desde el punto de vista tecnológico.

Almaguer y Zamarzry, (1993), estudiaron la distribución del hierro, níquel y cobalto en los tamaños de los granos que componen el perfil de las cortezas de intemperismo de las rocas ultramáficas. Se estableció que el tamaño de los granos juega un papel controlador en la mineralogía. Emplearon siete clases granulométricas (desde +1,6 mm hasta - 0,05 + 0,0 mm).

En un estudio sobre la beneficiabilidad de las menas lateríticas fuera de balance del Yacimiento Zona “A” de Moa, (Coello et al, 1998); se comprobó que estos materiales están caracterizados por partículas mayores de 0.08 mm, que agrupan el 60,83%. Existe predominio de los tamaños medios entre 0,38 mm y 2,2 mm. Éste aspecto es común en materiales fuera de balance de otros yacimientos. De ésta caracterización se apreció que el Mn y el Co se concentraron en las fracciones más finas; menores de 1,25 mm.

La densidad, es una propiedad física de los minerales de gran importancia, especialmente para los procesos tecnológicos. Para el ocre superior o laterita fuera de balance es de 3.4 g/cm³ y la serpentinita alterada de 2.74 g/cm³. Esto muestra que existe una marcada diferencia entre la densidad de los materiales de las zonas serpentiniticas con respecto a las minerales mayormente ferruginosos (Rojas, 1995).

1.3.3 Características Químicas.

Los yacimientos de lateritas ferroniquelíferas de la región de Moa, tienen características similares a otros depósitos del mundo, localizados en regiones de clima tropicales y subtropicales como los de la India, Australia y Nueva Caledonia. El yacimiento Punta

Gorda, al que pertenece la mena objeto de estudio, su mayor parte está ubicado en los límites del macizo de rocas ultrabásicas, compuesto esencialmente por harzburgitas serpentinizadas. Son típicas lateríticas, altamente lixiviadas con un alto contenido de óxidos de hierro y aluminio.

Muchos investigadores han establecido modelos que caracterizan los perfiles de alteración lateríticos cubanos y de otros yacimientos en el mundo (Lavaut, 1998, Rojas, 1995, Taylor, 1995, Krause et al, 1997 y Motteram et al, 1997).

La descripción del modelo representado en la Figura 1.3.1, obedece a un perfil de alteración laterítico completo, puede suceder que en algunos lugares estos horizontes no aparezcan desarrollados completamente.

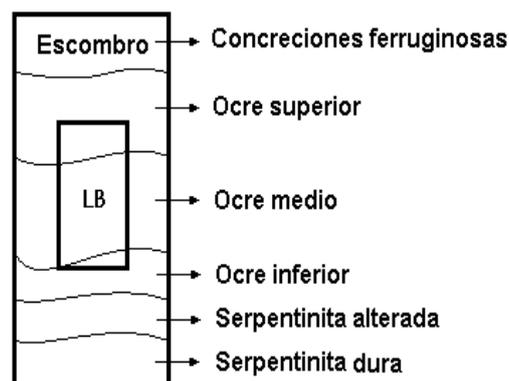


Figura 1.3.1. Sección de un perfil típico de alteración laterítico en cortezas de intemperismo. Fuente: Rojas Purón, A.L.; 1995.

En la Figura 3 del anexo, se muestra que el cobalto se concentra en la zona limítrofe entre la limonita y la laterita fuera de balance con un contenido de 0.01 – 0.05% (Wicker y Jha, 1986). El níquel muestra un comportamiento similar al del cobalto, su concentración en ésta zona de contacto es inferior al 1%.

Estos modelos permiten evaluar las potencialidades químicas de las diferentes zonas para establecer las posibilidades de tratamiento y lograr un uso racional de estos minerales, a través de las características químicas y mineralógicas de cada capa.

En investigaciones acerca de las tendencias geológicas del intemperismo de la región de Moa, se reporta que entre el 60 – 90% del níquel es absorbido por los geles de hierro y una pequeña parte por los geles de manganeso que se generan (Labaut, 1998). La alta concentración del manganeso respecto al cobalto (diez veces mayor) y su liberación simultánea conducen a la adsorción del 80 – 90% del cobalto por los minerales de manganeso (asbolanas y otros) (Sinnecker, 1969).

En trabajos de Cairns, (1998), sobre el proyecto BULONG en Australia, para el procesamiento de minerales lateríticos, se logra establecer con claridad la relación entre el cobalto y el manganeso en este tipo de cortezas (Figura 4 del anexo). Se aprecia que la relación promedio entre el manganeso y el cobalto en estos yacimientos, oscila entre 3.8:1, fundamentalmente, para la zona limonítica, llegando a valores máximos de 10:1.

Se han realizado trabajos, encaminados a establecer la posible asociación del cobalto en los escombros lateríticos con fases amorfas de manganeso, específicamente la *Akhtenskita* (Chukhrov et al, 1989). Esto permitirá obtener un criterio certero en cuanto a las potencialidades del cobalto en éste material fuera de balance para su aprovechamiento.

Se aprecia en estos análisis, que existen puntos coincidentes entre los investigadores, acerca de la composición promedio del cobalto en las menas lateríticas y su relación tan estrecha con los minerales de manganeso. Esto tiene vital importancia para la posible recuperación de éste metal a partir de las menas lateríticas ferroniquelíferas, teniendo en cuenta la alta solubilidad en medios ácidos de éstas fases portadoras de cobalto.

Profundizar en el aspecto mineralógico y químico de estas menas, representa un elemento definitorio en la determinación de los mecanismos de reacción que tienen lugar en los procesos de lixiviación y en las posibilidades de incidir positivamente en las cinéticas de dichos procesos.

CAPITULO II MATERIALES Y MÉTODOS DE INVESTIGACIÓN.

2.1 Selección y Preparación de la Mena Laterítica Fuera de Balance.

En 1900, el principal país con reservas cobaltíferas fue Nueva Caledonia. La producción mundial de cobalto fue inferior a 180 toneladas métricas a principios del siglo XX. En el año 2000, la producción mundial de éste metal fue de 35 200 toneladas como subproducto de las industrias del cobre y del níquel. En la actualidad se mantiene ésta tendencia. Entre los principales países productores se encuentran Australia, Congo (Kinshasa), Zambia, Cuba, Rusia y otros. El mayor importador desde principios del siglo XX ha sido Estados Unidos, actualmente consumen cerca 11 700 toneladas anuales (Shedd, 2000).

Una de las mayores reservas conocidas de cobalto, es la existente en el norte de la región oriental de Cuba, con un promedio de 1060 millones de toneladas. Desde el inicio de la explotación de las reservas lateríticas la extracción de éste ha sido baja. En ello ha influido el hecho de que no existe una tecnología a nivel mundial que permita la recuperación del cobalto como elemento primario.

Por las razones analizadas con anterioridad, se ha dirigido ésta investigación hacia la recuperación del cobalto como metal de interés, teniendo en cuenta que es un metal estratégico y con alto valor económico.

La materia prima empleada en el proceso de lixiviación fue una mena laterítica de baja ley en níquel, del Yacimiento Punta Gorda, en la región de Moa. Ésta muestra de dos toneladas, fue tomada en un frente de explotación.

Para llevar a cabo la investigación, la muestra fue sometida a una rigurosa homogenización y cuarteo por el método del anillo y el cono. El cuarteo se realizó con un Divisor de Jones. Posteriormente, la mena fue expuesta a un proceso de secado en una estufa a temperatura de 120 °C durante ocho horas. Esto garantizó el secado total del material a emplear. Una vez secado el mineral se sometió a una etapa de molienda en un

molino de bolas con capacidad de 0.073 m^3 , empleando un tiempo de molienda de 30 minutos. El tiempo de molienda se obtuvo como resultado de un estudio previo sobre la cinética de la molienda de éste tipo de mena, lográndose en ese tiempo un 85% de la clase ($- 0.045 + 0.09 \text{ mm}$) (Mayo et al, 1998).

La masa mínima de mena empleada en las pruebas experimentales se determinó a partir del análisis de la Tabla Estandarizada de Richards (De Goes et al, 1998); en la cual se establece que teniendo en cuenta la Ley y la Uniformidad del Material, para minerales pobres, uniformes y con heterogeneidad media, la masa mínima a emplear en el experimento debe ser de 0.005 Kg.

2.2 Caracterización de la Materia Prima a Investigar.

Las técnicas analíticas aplicadas para la caracterización de la mena fueron realizados en el Laboratorio Analítico del Centro de Investigaciones del Níquel (CEINNIQ) de Moa, en la Provincia de Holguín y en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, en España.

2.2.1 Análisis Químico por el Método Espectroscopia de Fluorescencia de Rayos-X.

La técnica de Espectroscopia de Fluorescencia de Rayos – X consiste en hacer incidir un haz de Rayos – X con energía suficiente para excitar los diferentes elementos que componen la muestra. Los átomos excitados al pasar al estado normal emiten radiaciones X cuya longitud de onda va a ser característica de cada elemento y la intensidad de su fluorescencia es proporcional al contenido de dicho elemento en la muestra. El espectrómetro es capaz de separar las diferentes longitudes de onda y determinar su intensidad (Palacios et al, 2001). El haz de Rayos – X se hace incidir sobre una porción de la superficie de una pastilla previamente preparada en una prensa mecánica, utilizando como aglomerante el bórax (Ba_2CO_3). Éste aglomerante, permite en el prensado que la pastilla mantenga su consistencia. El bario es un elemento químico que no provoca

interferencia durante el análisis. La Tabla 2.2.1 muestra la composición química de la mena fuera de balance al aplicar ésta técnica.

Tabla 2.2.1. Composición química del mineral laterítico fuera de balance del Yacimiento Punta Gorda (Espectroscopia de Fluorescencia de Rayos – X).

Elementos químicos	-0.045 + 0.0 mm	-0.09+ 0.045mm	-0.25 + 0.15 mm	-0.3+0.25 mm
	Contenido, %	Contenido, %	Contenido, %	Contenido, %
Ni	0.53	0.50	0.51	0.50
Co	0.065	0.058	0.052	0.050
Fe	42.00	42.00	43.10	42.30
Mn	0.74	0.70	0.72	0.65
Al	10.40	11.10	10.70	10.30
Mg	0.33	0.10	0.11	0.18
Zn	0.018	0.017	0.019	0.018
Cu	0.018	0.019	0.09	0.021
Si	1.80	1.30	1.30	1.40
Cr	1.74	1.72	1.76	1.81

Según la Tabla 2.2.1 el contenido de cobalto oscila entre 0,050 - 0,065%. Su contenido mayor se encuentra a las clases de tamaño menores de $- 0,090 + 0,045$ mm. El contenido del resto de los metales presentes en la mena estuvo en correspondencia con la composición química promedio para éstas menas fuera de balance. En la Figura 7 del anexo se muestra el Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X empleado durante la caracterización de la mena.

2.2.2 Análisis Químico por el Método de Espectrofotometría de Absorción Atómica.

Ésta técnica se basa en la absorción selectiva de radiaciones electromagnéticas de diversas regiones del espectro por el sistema homogéneo. Cuando la fuente de radiación es específica de un elemento y utiliza la excitación por llamas donde se descompone la sustancia en átomos se denomina método espectrofotométrico de absorción atómica. Se utilizó en la determinación de la composición química de los licores y residuos del proceso de lixiviación investigado.

En la Figura 2.2.1 se muestra un Espectrómetro de Absorción Atómica Solar de tipo UNICAM 929, acoplado a una computadora personal con software sobre Microsoft

Windows para el procesamiento de los resultados analíticos. En la Tabla 4 del anexo se exponen los resultados de la caracterización química de la mena estudiada mediante la técnica analítica Espectrofotometría de Absorción Atómica.



Figura 2.2.1. Espectrómetro de Absorción Atómica Solar de tipo UNICAM 929.

De acuerdo a los resultados de la Tabla 4 del anexo, el contenido de cobalto en la muestra analizada fue inferior a 0,060%. El comportamiento en el contenido de éste metal en la mena al variar la clase de tamaño es similar al mostrado aplicando la técnica de Espectroscopia de Fluorescencia de Rayos – X.

2.2.3 Análisis Químico por el Método de Espectrometría de Emisión Atómica por Plasma Inducido (ICP).

Es una técnica basada en el método fotométrico utilizando como elemento excitador de los átomos la inducción de una corriente de plasma, lo que motiva a ampliar el espectro de descomposición, respecto al método de absorción atómica. Permite el análisis multielemental cualitativo y cuantitativo, el cual cuenta con una región analítica en que las temperaturas son elevadas y superiores a 4000 K y por consecuencia los átomos o iones del analito son excitados fuertemente. Los espectros emitidos para la mayoría de los elementos están situados en la región ultravioleta y una parte del visible. Ésta técnica se aplicó para la caracterización química de una muestra de la mena fuera de balance a la granulometría de $-0,09 + 0,045$ mm.

En la Tabla 2.2.2 se exponen los resultados de la aplicación de ésta técnica en la caracterización del mineral empleado en las pruebas experimentales.

Tabla 2.2.2. Composición química del mineral laterítico fuera de balance del Yacimiento Punta Gorda (Espectrometría de Emisión Atómica por Plasma Inducido (ICP)).

Elementos Químicos	- 0.09+ 0.045 mm
	Contenido, %
Ni	0.406
Co	0.053
Fe	34.40
Mn	0.600
Al	10.26
Mg	0.150
Zn	0.016
Cu	0.012
Si	1.02
Cr	1.62

En la Figura 8 del anexo se observa que el Espectrómetro tiene acoplado una computadora con el objetivo de obtener los resultados de las lecturas del equipo, lo cual responde a un software analítico con una amplia base de datos con los diferentes patrones de los elementos a determinar por esta técnica.

Al aplicar ésta técnica en la caracterización de la mena, se corroboraron los resultados anteriores al aplicar otras técnicas cuantitativas en cuanto al contenido de cobalto en la muestra, al ser de 0,053%.

2.2.4 Análisis de Fases por Difractometría de Rayos X.

Para la caracterización mineralógica de la mena empleada en la investigación, se empleó la Difractometría de Rayos X. Estos análisis se realizaron en el Laboratorio de Difractometría de la Facultad de Ciencias Químicas, de la Universidad Complutense de Madrid, España a dos muestras de lateritas fuera de balance del Yacimiento Punta Gorda. La granulometría de las muestras fue de $- 0,250 + 0,150$ mm y $- 0,090 + 0,045$ mm.

Para la identificación de las fases mineralógicas, se emplearon los software: *X-Pert Plus* y el *X-Pert High Score*. Durante la caracterización mineralógica de estas muestras se hizo

mayor énfasis en los minerales de manganeso, teniendo en cuenta la marcada asociación mineralógica del cobalto a estos minerales. Lo cual fue abordado en el acápite 1.4.1. A través del análisis mineralógico se comprobó la existencia en los minerales lateríticos cubanos de fases asbolanas (Figura 2.2.2 y 2.2.3), portadoras de Co y Ni ((Co,Ni) $Mn_2O_4(OH)_{4+2x}(H_2O)$), (Sobol, 1968; Chukhrov, 1983; Manceau, 1987; Llorca, 1988). En éste análisis se identificó por vez primera la existencia en los minerales lateríticos de la región oriental de Cuba de una asbolana de níquel, ((Ni) $Mn_2O_3(OH)_4 H_2O$). Esta fase fue reportada por Llorca (1988), durante la caracterización de minerales lateríticos de Nueva Caledonia. Al igual que la asbolana portadora de cobalto, cristalizan en el sistema hexagonal. En la Tabla 5 y la Figura 9 del anexo se muestran la Ficha y el Diagrama Modelo, respectivamente, característicos de ésta fase mineralógica, reportado por Llorca (1988). Éste resultado ha permitido profundizar en la caracterización mineralógica de las lateritas cubanas.

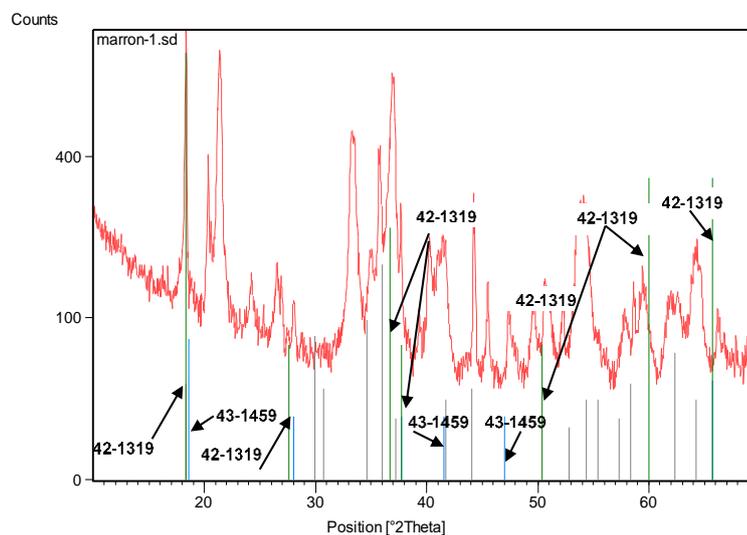


Figura 2.2.2. Difractograma de Rayos X. Fase Asbolana 43-1459 ((Co, Ni) $Mn_2O_4(OH)_{4+2x}(H_2O)$) y 42-1319 ((Ni) $Mn_2O_3(OH)_4 H_2O$) a (-0,250 + 0,200 mm).

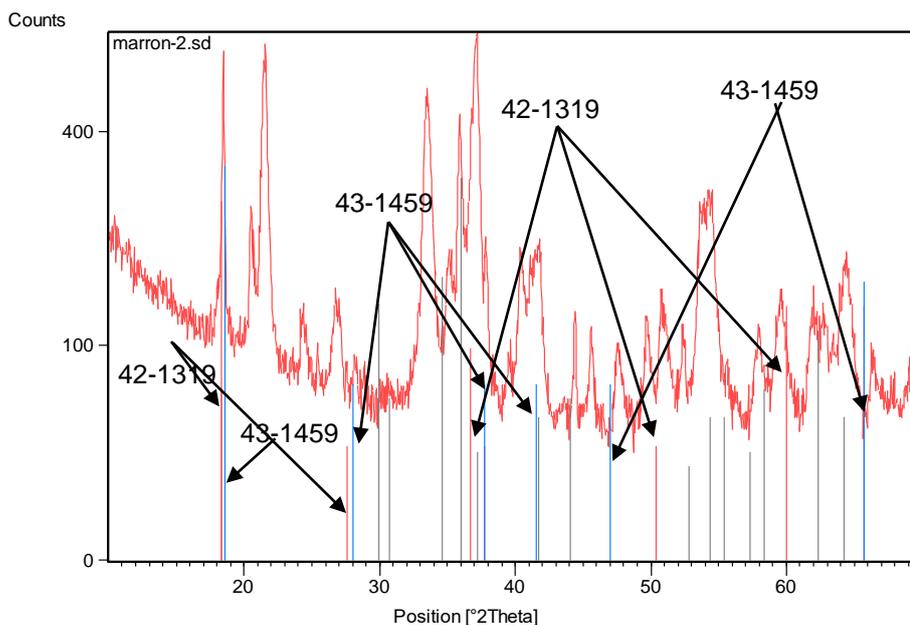


Figura 2.2.3. Difractograma de Rayos X. Fase Asbolana 43-1459 ((Co, Ni) Mn₂O₄ (OH)₄₊₂ x(H₂O)) y 42-1319 ((Ni) Mn₂O₃ (OH)₄ H₂O) a (-0,090 + 0,045 mm).

La composición mineralógica promedio de la mena laterítica de baja ley en níquel, se resume en la Tabla 2.2.4. En las Figuras 10 y 11 del anexo se exponen los Difractogramas de Rayos X para ésta mena.

Tabla 2.2.3. Composición mineralógica promedio de la mena fuera de balance del Yacimiento Punata Gorda.

Mineral	Fórmula Química.	Contenido, %
Goethita	FeOOH	75,30
Maghemita	Fe ₂ O ₃ (Synt.)	1,16
Espinelas	MgAl ₂ O ₄	9
Hematita	Fe ₂ O ₃	4,59
Gibbsita	Al(OH) ₃	18,30
Cuarzo	SiO ₂	2.8
Serpentina	3MgO.2SiO ₂ .2H ₂ O	1.6
Asbolanas	m(Co,Ni)O.MnO ₂ .nH ₂ O	3.1

2.3 Características de los Ácidos Carboxílicos.

El empleo de los ácidos orgánicos para la extracción de metales a partir de menas oxidadas de níquel, ha alcanzado un apreciable reconocimiento en los últimos años, partiendo de los cambios conceptuales que se han implementado en el campo de la

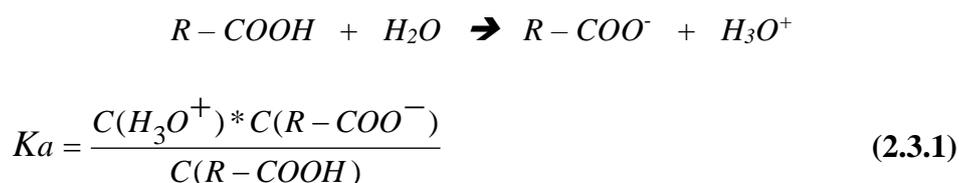
hidrometalurgia. Esto, ha sido el resultado de la necesidad de aplicar tecnologías baratas y poco contaminantes.

Los ácidos orgánicos se caracterizan por la presencia en su molécula de un grupo [-COOH], conocido como grupo carboxilo, un nombre derivado de la contracción de los términos carbonilo [C=O] y oxidrilo [OH]. Las interacciones de estos dos grupos llevan a una reactividad química que es única de los ácidos carboxílicos. Ésta clase de compuestos incluye también a los ácidos di y policarboxílicos (dos o más grupos carboxílicos en la molécula), los cuales cuentan en la actualidad con una mayor difusión y aplicación en la práctica industrial que sus homólogos monodentados.

Una gran variedad de estos ácidos carboxílicos son derivados de productos naturales, cumpliendo innumerables funciones tanto en la naturaleza como en la industria (Fieser et al, 1966).

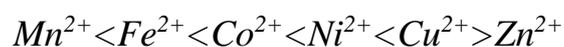
En la literatura consultada, se reportó que la propiedad química más notable de los ácidos orgánicos es su acidez, la cual está determinada por la facilidad con que el ácido desprende o cede sus protones de los grupos carboxilatos. Comparada con la acidez de los ácidos minerales son más débiles ($pK=5$); debido a la tendencia del enlace carboxílico a romperse heterolíticamente en presencia de una base aceptora de protones (Basolo y Jonson, 1967).

La acidez de los ácidos carboxílicos se pueda comparar de manera cuantitativa por medio de las constantes de equilibrio (K_a) de su ionización en el agua, la cual es identificada como la constante de acidez:



Cuanto mayor es el grado de ionización mayor será su K_a y más fuerte es el ácido en cuestión. Para los ácidos que poseen dos o más grupos activos, ácidos di o policarboxílicos, su ionización ocurre en varias etapas sucesivamente. Su carácter ácido se ha atribuido a la activación que ejerce el doble enlace sobre el hidrógeno oxidrilo lo que origina la separación de ese hidrógeno en forma de protón (Morrison y Boyd, 1977). Los ácidos policarboxílicos durante sus reacciones con los metales forman como productos finales compuestos complejos, los cuales se caracterizan por una mayor o menor estabilidad termodinámica (Marín et al, 1990).

La estabilidad de estos compuestos puede expresarse en función de las denominadas constantes de estabilidad. Éstas constituyen las constantes de equilibrio, a partir de las cuales se puede calcular la variación de energía libre que involucra la formación del complejo. La estabilidad de los complejos para iones de metales de una misma serie varía, dependiendo del tipo de ligando en una forma ordenada. Para los iones de carga (2+) desde el manganeso hasta el cinc, se ha establecido un orden natural de estabilidad:



De acuerdo a éste orden natural se puede extraer un metal, con mayor o menor selectividad que otros (Marín et al, 1990).

Un efecto inducido por los cambios de entropía, origina la gran estabilidad de los llamados quelatos metálicos (Marín et al, 1990). Los grupos ligandos quelatos forman en general, complejos más estables que sus análogos monodentados. Este resultado se conoce con el nombre de efecto quelato y se explica por las favorables condiciones entrópicas que acompañan al proceso de quelación (Basolo y Jonson, 1967).

2.4 Reactivos y Materiales.

En la Tabla 2.4.1 se muestran los reactivos empleados en la selección del agente lixiviante adecuado para la recuperación del cobalto de las menas lateríticas fuera de balance.

Tabla 2.4.1. Ácidos empleados como agentes lixiviantes en la investigación.

Nombre del reactivo	Naturaleza	Formula química.
Ácido Acético	Orgánica (Monocarboxílico)	C ₂ H ₄ O ₂
Ácido Tánico	Orgánica (Monocarboxílico)	C ₄ H ₆ O ₆
Ácido Salicílico	Orgánica (Monocarboxílico)	C ₇ H ₆ O ₃
Ácido Cítrico	Orgánica (Tricarboxílico)	C ₆ H ₈ O ₇
Ácido Oxálico	Orgánica (Dicarboxílico)	C ₂ H ₂ O ₄
Ácido Tartárico	Orgánica (Dicarboxílico)	C ₄ H ₆ O ₆
Ácido Sulfúrico	Inorgánica	H ₂ SO ₄

De los ácidos orgánicos empleados en las pruebas experimentales, sólo el ácido cítrico posee tres grupos carboxílicos. Los ácidos oxálico y tartárico poseen dos grupos activos. El resto de los ácidos orgánicos empleados son monocarboxílico. El ácido sulfúrico es un ácido inorgánico. Fue empleado, como reactivo de control, teniendo en cuenta que es un agente lixivante muy activo en la recuperación de níquel de éste tipo de menas.

La totalidad de los ácidos orgánicos empleados, son reactivos sintéticos, de la marca Merck y con una alta pureza. Las disoluciones de estos ácidos se prepararon con agua destilada a concentraciones molares de 0.05, 0,25 y 0.5 mol/L, (Bosecker, 1989; Kar et al, 1993). Se empleó la Ley Fundamental de la Volumetría para determinar la masa de ácido necesaria para preparar disoluciones de estos ácidos a diferentes concentraciones:

$$M_{Acido} = C_{Disoluc.} * MM_{Acido} * V_{Disoluc.} \quad (2.4.1)$$

dónde: $M_{ácido}$ – Masa del ácido orgánico, g.

$C_{disoluc.}$ – Concentración molar de la disolución, mol/L.

$MM_{ácido}$ – Masa molar del ácido, g/mol.

$V_{disolu.}$ – Volumen de la disolución a preparar, L.

El ácido salicílico, producto a su poca solubilidad en agua a condiciones normales, fue necesario disolverlo en disoluciones de hidróxido de sodio (NaOH) (Packer y Vaughan, 1973). En la Tabla 2.4.2 se expone el resto de los reactivos empleados en la investigación.

Tabla 2.4.2. Reactivos empleados en la investigación.

Nombre del reactivo	Naturaleza	Formula química.
Ácido Clorhídrico	Inorgánica	HCL
Ácido Nítrico	Inorgánica	HNO ₃
Óxido de Cobalto (II)	Inorgánica	CoO
Óxido de Cobalto (III)	Inorgánica	Co ₂ O ₃
Óxido de Manganeso (IV)	Inorgánica	MnO ₂
Óxido de Níquel (II)	Inorgánica	NiO
Óxido de Hierro (III)	Inorgánica	Fe ₂ O ₃
Óxido de Aluminio (III)	Inorgánica	Al ₂ O ₃

La Tabla 2.4.3, expone los materiales y herramientas empleados en la investigación.

Tabla 2.4.3. Materiales y Herramientas empleados en la investigación.

Materiales	Herramientas
Papel de Filtro	Tamices
Beaker	Molino de Bolas
Erlenmeyer	Balanza Analítica
Embudos	Reactor de 6 L
Volumétricos	Centrífuga
Probetas	Bomba de Filtrado
Pipetas	Agitador Mecánico
Mangueras	PHmetro Digital Philips
Pinzas	Termostato

Las pruebas experimentales a escala de laboratorio se realizaron en un reactor abierto con una capacidad de un litro de disolución. La agitación se llevó a cabo con un agitador mecánico de hélice. El calentamiento se logró con un baño termostatado Modelo: VEB – MLW Prufgerate – Werk, alemán de 1989.

En el proceso de lixiviación de la mena a escala de banco, se empleó un reactor de acero con una capacidad de 6 litros, revestido con camisa de acero inoxidable, lo que permitió garantizar la temperatura adecuada en el experimento, con la recirculación permanente de agua con la temperatura física de acuerdo a la fijada en el termostato. Se utilizó un agitador mecánico de helice de tres paletas con control digital de tipo RW 20 DZM, Modelo Janke & Kunkel, alemán de 1992.

En la Figura 2.4.1 se muestra una representación de la instalación empleada en las pruebas experimentales realizadas durante la investigación.

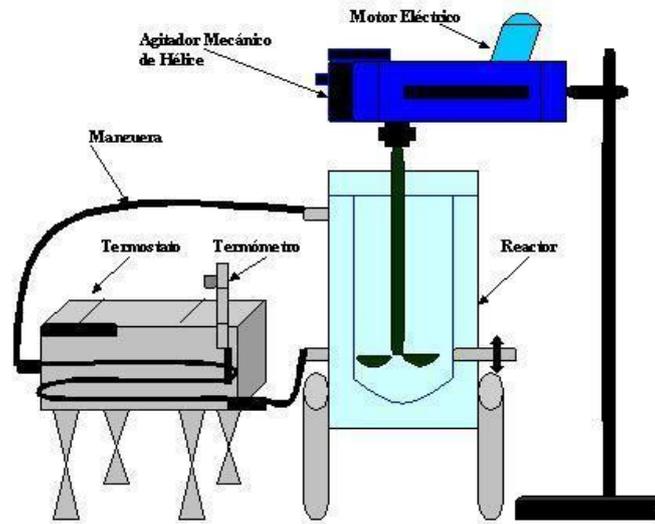


Figura 2.4.1. Representación de la instalación empleada en la investigación-

Los cálculos de las recuperaciones fueron realizados según las expresiones (2.4.2) y (2.4.3), las que corresponden a la determinación de la recuperación por el residuo sólido y por el licor, respectivamente.

$$\xi_{Me} = \frac{\%Me_{mena} - \%Me_{residuo} * \gamma_{Fe}}{\%Me_{mena}} * 100 \quad (2.4.2)$$

$$\xi_{Me} = \frac{\frac{C_{Me.Licor} * V_{Disoluc}}{V_{Total}}}{\frac{m_{i.Me} * m_{min}}{m_{Tot.Min}}} * 100 \quad (2.4.3)$$

dónde: ξ_{Me} - Extracción del metal hacia la disolución, %.

$\%Me_{mena}$ - Contenido de metal en la mena inicial, %.

$\%Me_{residuo}$ - Contenido de metal en el residuo de la lixiviación, %.

$C_{Me.Licor}$ - Concentración del metal en el licor, g/L.

$V_{Disoluc.}$ - Volumen de disolución usado en el experimento, L.

V_{Total} – Volumen de la Muestra, L.

$M_{i,Me}$ – Contenido del metal en la mena, g.

M_{min} – Masa de mineral usada en el experimento, g.

$M_{Tot.Min.}$ – Masa de la muestra, g.

γ_{Fe} - Factor de extracción del elemento trazador.

Para éste cálculo se empleó como elemento trazador el hierro ya que su extracción durante el proceso fue baja, alrededor del 1% en la totalidad de las pruebas experimentales. El factor de extracción del elemento trazador fue el hierro, entonces:

$$\gamma_{Fe} = \frac{\% Fe_{mena}}{\% Fe_{residuo}} \quad (2.4.4)$$

Se obtiene la expresión 2.4.5 para la extracción del metal a partir del residuo de la lixiviación, sustituyendo la expresión 2.4.4 en la 2.4.2.

$$\xi_{Me} = \frac{\% Me_{mena} - \% Me_{residuo} * \left[\frac{\% Fe_{mena}}{\% Fe_{residuo}} \right]}{\% Me_{mena}} * 100 \quad (2.4.5)$$

En la Figura 2.4.2 se muestra el esquema que describe el procedimiento seguido en el estudio del proceso de recuperación del cobalto con ácidos orgánicos a partir de una mena laterítica fuera de balance.

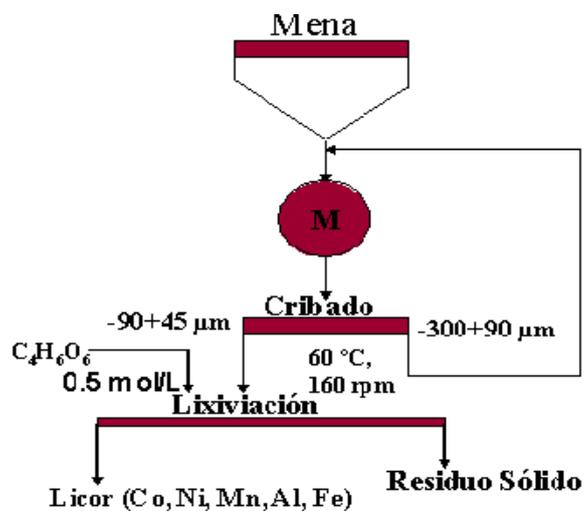


Figura 2.4.2. Esquema del procedimiento seguido en la investigación.

En éste las etapas principales son la molienda de la mena, la cual se desarrolla en un molino de bolas y la lixiviación con el ácido tartárico a las condiciones establecidas.

2.5 Métodos y herramientas de investigación.

Para la selección del agente lixivante adecuado para la recuperación del cobalto de la mena estudiada, se empleó como método de planificación experimental el Método Tradicional. Con éste método se evaluó de forma preliminar el comportamiento de los parámetros estudiados y la posible dependencia entre estos; variando un factor y manteniendo constante el resto.

Para la planificación del resto de las pruebas experimentales tanto a escala de laboratorio como a escala de banco se utilizó el Método Factorial Completo. Éste método, permitió estimar los efectos lineales y los efectos de interacción, con el uso de un gran número de variables independientes. La cantidad de experimentos se determinó por la función exponencial, 2.5.1.

$$N = K^n \quad (2.5.1)$$

donde: N – Número de ensayos.

n – Número de factores.

K – Cantidad de niveles de cada factor.

En el procesamiento estadístico – matemático de los resultados experimentales, se empleó el software SPSS 10.1 sobre Windows para el análisis multivariado. Ésta herramienta computacional permitió establecer el modelo de correlación para el proceso estudiado y el efecto de las variaciones de los parámetros físico químicos analizados en la recuperación del cobalto de la mena laterítica estudiada. Con el uso del Microsoft Excel, fue posible la graficación y tabulación de los resultados experimentales.

Para realizar el escalado a nivel de banco del proceso de lixiviación de la mena de baja ley en níquel, se aplicaron los principios generales de la modelación y su relación con el

escalado, esencialmente, el Principio de Semejanza Geométrica Total del Modelo (laboratorio) y el Natural (banco). Conociendo las características geométricas de la instalación a escala de laboratorio; así como las propiedades físicas del medio lixivante, fue posible determinar las características de la instalación a escala de banco.

Para la modelación de reactores hidrometalúrgicos se ha establecido el criterio expresado en la ecuación 2.5.2.

$$Sh = A + B Re^{m*} Sc^{n*} \Gamma_g^p * \Gamma_f^q \quad (2.5.2)$$

donde:

Sh -Criterio de Sherwood.

Re -Criterio de Reynolds.

Sc -Criterio de Schmith.

A, B, m, n, p, q - Coeficientes constantes, se determinan experimentalmente.

Γ_g^p , -Simplex de semejanza geométrica.

Γ_f^q - Simplex adicional de semejanza física de la suspensión.

De la expresión 2.5.2 es conocido que el Criterio de Reynolds cuando se expresa en función de la velocidad de agitación para reactores hidrometalúrgicos con movimiento lineal de la pulpa:

$$Re_{ag} = \frac{\omega * d_{ag} * \rho}{\mu} \quad (2.5.3)$$

donde:

ω - Velocidad media de la pulpa, s^{-1} .

d_{ag} - Diámetro del agitador, m.

ρ - Densidad de la pulpa, kg/m^3 .

μ - Viscosidad dinámica, Pa.s.

Al expresar el régimen hidrodinámico en función del número de revoluciones del agitador para reactores con agitación mecánica, se obtiene la expresión 2.5.4.

$$\text{Re}_{ag} = \frac{n * d_{ag}^2 * \rho}{\mu} \quad (2.5.4)$$

donde: n - Número de revoluciones del agitador, rpm.

Para reactores con agitación mecánica y en los que las propiedades físicas del modelo y el natural son semejantes, los parámetros físicos de la instalación a escala de banco pueden escalarse a partir de la expresión 2.5.5.

$$\frac{d_{ag,N}}{d_{ag,M}} \left(\frac{\text{Re}_{ag,M}}{\text{Re}_{ag,N}} \right)^m = \left(\frac{d_{ag,N}}{d_{ag,M}} \right)^{1-2m} * \left(\frac{n_M}{n_N} \right)^m \quad (2.5.5)$$

La frecuencia de rotación del natural se determina según la expresión 2.5.6.

$$n_n = n_m \left(\frac{d_{ag,n}}{d_{ag,m}} \right)^{\frac{1-2m}{m}} \quad (2.5.6)$$

$m = 0,67$, $d_{ag,n} : d_{ag,m} = 10:1$, entonces, $n_n = 0,311 n_m$.

El resto de los parámetros de la instalación a escala de banco se pueden determinar por la expresión 2.5.7.

$$\frac{V_N}{V_M} = \frac{\left(\frac{\pi * D_{Tanq,N}^2 * H_N}{4} \right)}{\left(\frac{\pi * D_{Tanq,M}^2 * H_M}{4} \right)} = \frac{D_{Tanq,N}^3}{D_{Tanq,M}^3} \quad (2.5.7)$$

En la literatura especializada se han establecido las relaciones entre algunos parámetros físicos para reactores con agitación mecánica. Cuando el agitador es de hélice de tres paletas (Kasatkin, 1987), se obtiene:

$$d_{agitador} = (0,2 - 0,5) D_{Tanque} \quad (2.5.8)$$

$$S_{Hélice} = (1,0 - 3,0) D_{Tanque} \quad (2.5.9)$$

$$h_{Fondo} = (0,5 - 1,0) d_{agitador} \quad (2.5.10)$$

$$H_{Líquido} = (0,8 - 1,2) D_{Tanque} \quad (2.5.11)$$

dónde: D_{Tanque} – Diámetro del reactor, m.

$S_{Hélice}$ – Paso de la Hélice, m.

h_{Fondo} – Distancia del agitador hasta el fondo del reactor, m.

$H_{Líquido}$ – Altura del nivel del líquido en el reactor, m.

Para el estudio cinético del proceso de recuperación del cobalto a partir de una mena fuera de balance con ácidos orgánicos, se utilizó el Método Gráfico como parte de la Teoría de Semejanza para reacciones heterogéneas complejas, a partir de las concepciones teóricas de Dobrojtov, (1988).

Mediante el software Hiperchem 10.1, se realizaron los cálculos de optimización de las estructuras espaciales de los compuestos complejos formados en la reacción de acomplejamiento de los iones cobalto con los ligandos tartratos, a través del Método Huckel Extendido. Los espectros IR y UV-V se determinaron por los Métodos PM3 y ZINDOS para este tipo de complejo.

2.6 Aspectos Generales de la Cinética de la Lixiviación.

Es importante determinar para muchos procesos físico – químicos no solo si una reacción puede ocurrir en ciertas condiciones, sino también, a qué velocidad ocurre y los medios de que se dispone para acelerarla o retardarla.

El criterio termodinámico es independiente de los factores cinéticos y del mecanismo o pasos en que transcurre. Un aspecto a tener en cuenta en el estudio de los mecanismos de reacción es el uso adecuado de los criterios que rigen éste tipo de análisis en cualquier proceso físico – químico, como son:

- √ El mecanismo debe ser capaz de reflejar los efectos de un cambio en las condiciones de la reacción.

✓ El mecanismo debe describir la cinética de la reacción.

En la lixiviación, la velocidad del proceso depende de factores, como: la concentración de los reactivos, de la temperatura, la velocidad de agitación (régimen hidrodinámico), de la superficie de la fase sólida, entre otros. Éste proceso incluye tres etapas fundamentales:

- I. El transporte de los reactivos de la solución a la superficie de la reacción.
- II. La reacción química.
- III. El transporte de los productos solubles de la reacción de la superficie sólida al volumen de la solución.

Según los modelos generales establecidos para éstos sistemas, la interacción entre el líquido y el sólido se desarrolla desde la superficie de las partículas hacia el centro de las mismas, con la particularidad de que hasta la finalización completa de la lixiviación en el centro queda una pequeña porción (núcleo) sin reaccionar y en la periferia, el producto sólido (Zelikman et al, 1982).

En la evaluación cinética de cualquier proceso, homogéneo o heterogéneo, un elemento básico lo constituye el establecimiento del mecanismo del proceso y la definición de la etapa cinética en que se desarrolla el mismo. En la literatura, se han establecido cuales pueden ser los síntomas principales que rigen la marcha del proceso, la difusión o la cinética (Zelikman et al, 1982; Dobrojotov, 1988).

Cuando la velocidad del proceso de lixiviación se desarrolla en régimen de difusión exterior:

- ✓ La velocidad del proceso depende de la velocidad del líquido con respecto a la superficie de las partículas sólidas. La agitación es un parámetro determinante en los procesos que se desarrollan en ésta zona.

- ✓ La velocidad del proceso se encuentra en dependencia lineal de la concentración del reactivo (primer orden respecto a la concentración de éste).
- ✓ La resistencia de la difusión no depende del tiempo de lixiviación.
- ✓ Existe poca dependencia de la temperatura, ya que el coeficiente de difusión (D) varía insignificadamente con la temperatura. La energía aparente de activación del proceso es pequeña, del orden de 2 – 4 kcal/mol (experimental).

Durante la lixiviación, si se verifica la formación de producto sólido, la difusión a través de éste resulta ser la etapa limitante y se conoce como difusión interior, para éste:

- ✓ La velocidad específica de lixiviación disminuye a medida que aumenta la duración del proceso, cuando la concentración del reactivo y de los productos de la reacción se mantienen constantes.
- ✓ La velocidad del proceso es directamente proporcional a la concentración del reactivo y depende poco de la temperatura. La energía aparente de activación posee valores entre 2 – 5 kcal/mol (experimental).

La velocidad de la lixiviación se ve influenciada de igual manera por la concentración del reactivo y por la temperatura para la difusión exterior e interior. Para determinar cuál de éstas dos etapas es la limitante, es necesario establecer si la velocidad del proceso depende o no de las condiciones de agitación y de la duración del proceso.

La reacción química como la etapa limitante es otro de los aspectos determinantes en la marcha de los procesos heterogéneos, particularmente en la cinética de la lixiviación. En éste caso la velocidad del proceso está determinada fundamentalmente por el número de colisiones activas de las moléculas que reaccionan.

A diferencia de los procesos que se desarrollan en régimen difusivo, se ha establecido que el régimen cinético se caracteriza por:

- ✓ La velocidad de la reacción depende fuertemente de la temperatura (la energía de activación experimental toma valores aproximadamente entre 10 – 70 kcal/mol).
- ✓ El proceso puede tener un orden fraccionario, nulo e incluso negativo con respecto a la concentración del reactivo disuelto.

Estos dos síntomas no permiten identificar de manera precisa el régimen cinético. La reacción al igual que para los procesos difusivos puede tener una energía de activación pequeña y ser de primer orden con respecto al reactivo. Estos síntomas pueden corresponder al régimen transitorio.

Se ha definido que cuando la reacción química es la etapa limitante, el proceso no dependerá de las condiciones de agitación.

El estudio experimental de la cinética de la lixiviación consiste en lograr establecer la dependencia de la velocidad del proceso con los principales parámetros físico-químicos, como son la temperatura, la superficie de la partícula y la concentración de los reactivos. Al principio, generalmente se desconoce la etapa limitante del proceso; mediante la teoría de semejanza para las reacciones heterogéneas complejas (Dobrojtov, 1988), la cinética del proceso puede ser analizada por la ecuación general 2.6.1.

$$\frac{dC_{\bar{m}}}{d\tau} = K_g * V * C_1^a * C_2^b * \dots * e^{-E/RT} * S^p * Re^m * \% S^q \quad (2.6.1)$$

dónde: K_g - Constante general de velocidad de la reacción.

C_1, C_2 - Concentración de los reactivos, g/L.

E - Energía aparente de activación, kcal/mol.

S - Superficie de la fase sólida, mm.

Re - Número de Reynolds.

a, b, p, m, q - Coeficientes empíricos.

La determinación de los coeficientes empíricos se simplifica a realizar experimentos con una sola variable. En correspondencia con la ecuación (2.6.1), se obtiene:

$$C\bar{m} = K_1 * V * C_1^a * \tau \quad (2.6.1.a)$$

$$C\bar{m} = K_3 * V * e^{-E/RT} * \tau \quad (2.6.1.b)$$

$$C\bar{m} = K_4 * V * Re^m * \tau \quad (2.6.1.c)$$

$$C\bar{m} = K_5 * V * S^p * \tau \quad (2.6.1.d)$$

$$C\bar{m} = K_6 * V * \%S^q * \tau \quad (2.6.1.e)$$

dónde: C_l , T , Re , S y $\%S$ - Son variables controlables en cada experimento.

Los coeficientes a , m , p , q y la energía aparente de activación (E) en las ecuaciones anteriores, se pueden determinar por el Método Gráfico. Es necesario realizar dos experimentos los cuales se diferencian básicamente en las magnitudes de los parámetros físico - químicos seleccionados en el experimento, ya sea la concentración del agente lixivante, la temperatura, la superficie de la partícula, la velocidad de agitación o el porcentaje de sólido.

En resumen, al estudiar la cinética de cualquier sistema heterogéneo es necesario determinar experimentalmente la dependencia del grado de lixiviación o extracción del metal de la duración del proceso para las condiciones físico – químicas seleccionadas. Ello permitirá la determinación de la velocidad de la reacción en cualquier instante, trazando una tangente al correspondiente punto de la curva que describe la dependencia entre la extracción del metal y el tiempo de lixiviación.

CAPITULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1 Estudio de la Influencia de los Parámetros Físico – Químicos Fundamentales en la Recuperación del Cobalto a nivel de Laboratorio.

3.1.1 Análisis de la Influencia de la Concentración Inicial del Ácido. Selección del Agente Lixivante.

Al emplear seis ácidos orgánicos, en el estudio de selección del agente lixivante para la recuperación del cobalto a partir de la mena laterítica de baja ley en níquel, se tomaron como referencia los ácidos y las condiciones físico – químicas establecidas por Bosecker (1988), durante el estudio de la biolixiviación de minerales lateríticos de Nueva Caledonia, Brasil, Filipinas y Australia, para la recuperación de níquel.

Para las menas lateríticas cubanas, no se ha establecido con anterioridad un agente lixivante de naturaleza orgánica que permita la recuperación del cobalto de manera efectiva. Se evaluó el porcentaje de recuperación del níquel, manganeso, aluminio, magnesio, cromo y el hierro en ésta mena; atendiendo a que el mineral posee una composición heterogénea y el control en la solubilización de los metales impurezas es vital para el proceso en cuestión.

En las Figuras 3.1.1 y 3.1.2 se exponen los resultados de las extracciones del cobalto, al emplear los ácidos acético, oxálico, tartárico, cítrico, tánico y salicílico como agentes lixiviantes. El ácido sulfúrico fue el reactivo de control (Bosecker K., 1988, Sukla y col, 1993, Alibhai, y col, 1993).

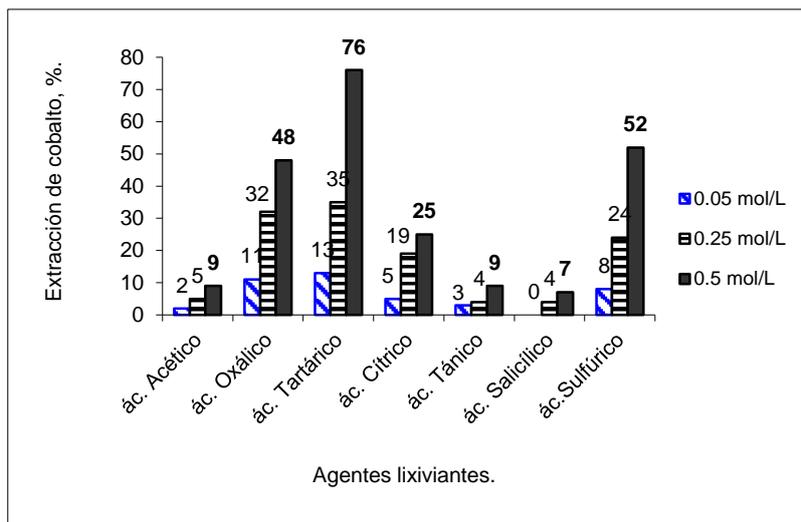


Figura 3.1.1. Influencia de la concentración inicial de los ácidos en la recuperación de cobalto a la granulometría de (-0.09 + 0.045 mm) en 20 días.

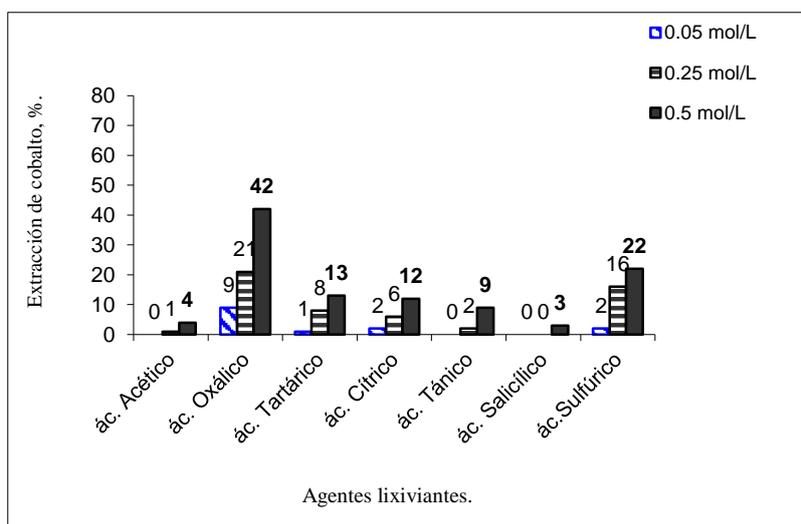


Figura 3.1.2. Influencia de la concentración inicial de los ácidos en la recuperación de cobalto a la granulometría de (-0.3 + 0.25 mm) en 20 días.

En los resultados mostrados en la Figura 3.1.1, se aprecia, que sólo el ácido tartárico extrae el 75% del cobalto contenido en la mena laterítica a la clase de tamaño (-0.09 + 0.045 mm) en 20 días y la concentración inicial del ácido de 0.5 mol/L. Sin embargo a la granulometría (-0.3 + 0.25 mm), la recuperación de éste metal es inferior al 15%. Al ser menor la granulometría de la mena, es mayor la superficie o área de contacto entre el sólido y la disolución, con lo que se ve favorecida la difusión del agente lixiviante hasta el metal en la matriz del mineral.

Se comprobó, que la recuperación de cobalto se ve favorecida con el incremento de la concentración inicial de los ácidos orgánicos desde 0.05 a 0.5 mol/L. Al aumentar la concentración del ácido, aumenta la acidez del medio y con ello la concentración de iones hidrógenos, el que participa como agente lixivante en el proceso.

A diferencia del ácido tartárico, el resto de los ácidos orgánicos empleados no superan el 50% de recuperación del cobalto. El ácido oxálico a las condiciones experimentales establecidas manifiesta un comportamiento similar en la recuperación del cobalto, tanto a la clase de tamaño (-0,090 + 0,045 mm) como a (-0,3 + 0,25 mm).

La extracción del níquel con el ácido tartárico fue sólo del 9%, de hierro del 12% y 36% de manganeso. El aluminio se extrajo el 40% y de magnesio el 11% (Figuras 12 - 21 del anexo). Estos resultados se obtuvieron a la clase de tamaño menor de 0,09 mm y concentración inicial de los ácidos de 0.5 mol/L. A la granulometría (-0.3 + 0.25 mm), las recuperaciones de los metales impurezas fueron siempre inferiores.

De éste análisis, se comprueba que el tamaño de la partícula tiene un efecto determinante en la capacidad del agente lixivante para extraer el metal, lo cual se aprecia en las figuras anteriores. Éste comportamiento indica que la solubilización del cobalto depende de la composición mineralógica que presenta la mena (Bosecker, 1988; Valix et al, 2001).

Como se aprecia en las Figuras 2.2.4 y 2.2.5 del subacápite 2.2.4, las cuales corresponden con los Difractogramas de Rayos X de la mena investigada a éstas dos clases de tamaño, se aprecia que la muestra con una granulometría (-0.09 + 0.045 mm) expone picos de asbolana de cobalto más intensos que los correspondientes a los picos de la asbolana portadora de níquel. En la muestra con una granulometría de (-0.3 + 0.25 mm), el comportamiento es contrario. De ello se infiere, que al variar la granulometría de la mena, varia la composición mineralógica y química de ésta. Éste comportamiento también se apreció en los difractogramas representados en las Figuras 6 y 7 del anexo. Al ser la

granulometría de $- 0,250 + 0,200$ mm el contenido de goethita, hematita y maghemita fue de 71; 7,09 y 2,31%, respectivamente. Al disminuir la granulometría de la mena ($- 0,090 + 0,045$ mm) aumentó el contenido de goethita (75%) y disminuyó el contenido del resto de las fases de hierro. Se corrobora la variación mineralógica de la mena en función de la granulometría. Al disminuir la granulometría se debilita la estructura cristalina del mineral portador del metal y al mismo tiempo facilita la movilización de éste por el agente lixivante. En las pruebas experimentales en las que se emplearon tres ácidos orgánicos (cítrico, tartárico y oxálico), para evaluar la selectividad, particularmente del ácido tartárico por el cobalto, se seleccionaron seis óxidos puros de metales, como son los óxidos de cobalto (II y III), de manganeso (IV), hierro (III), aluminio (III) y óxido de níquel (II). La lixiviación se desarrolló durante 20 días, utilizando una velocidad de agitación de 60 rpm en una zaranda con agitación en régimen oscilante. En la Figura 3.1.3 se muestran los resultados de la lixiviación de los óxidos puros con al ácido tartárico. Los resultados con los ácidos cítrico y oxálico se exponen en las Figuras 22 y 23 del anexo.

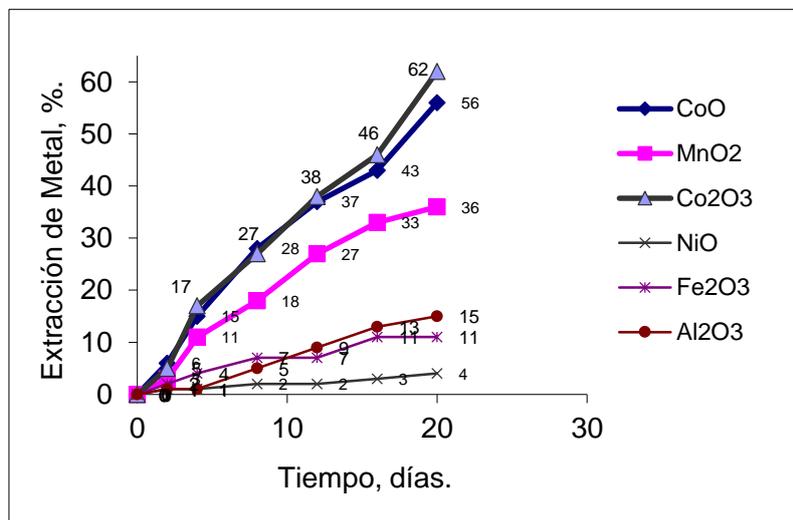


Figura 3.1.3. Efecto del ácido tartárico en la solubilización de los óxidos de metales a los 20 días.

Como se aprecia en la figura 3.1.3, el ácido tartárico solubiliza el 65% del cobalto (III) y el 58% del cobalto (II). El manganeso se lixivió en un 36%. La recuperación del resto de

los metales estudiados fue inferior al 15%. Mostrando éste agente lixivante cierta selectividad por el cobalto con relación al resto de los óxidos de metales evaluados. Éste resultado corrobora el comportamiento mostrado por el ácido tartárico frente a la mena laterítica fuera de balance, en cuanto a su selectividad por el cobalto y la baja solubilización del resto de los metales.

La recuperación del manganeso se comprobó que fue superior a la del níquel, el hierro y el aluminio. Esto estuvo determinado por la asociación mineralógica del cobalto con las fases de manganeso, particularmente las asbolanas (Sobol, 1968; Llorca, 1987).

Estos resultados representan nuevos aportes al tratamiento de las menas lateríticas cubanas, especialmente en el tratamiento de una mena de baja ley en níquel, empleando ácidos orgánicos. Casi la totalidad de los investigadores dedicados a éste campo de la investigación (Bosecker, 1985, 1988 y 1989; Sukla et al, 1993; Tzeferis et al, 1994; Strasser et al, 1993), han dirigido su atención hacia la recuperación fundamentalmente de níquel, quedando el cobalto como metal secundario o impureza.

La designación del ácido tartárico como el agente lixivante efectivo en la recuperación del cobalto a partir de una mena laterítica fuera de balance cubana, representa un aspecto novedoso en el campo de la metalurgia extractiva de los minerales lateríticos; a la vez que abre un espacio a la biohidrometalurgia en el tratamiento de éstos materiales.

3.1.2 Análisis de la Influencia de la Granulometría.

Una vez determinado que el ácido tartárico es el agente lixivante más efectivo en la recuperación del cobalto del mineral fuera de balance; se procedió a evaluar la incidencia de los parámetros físico – químicos fundamentales en la extracción de éste metal, como, la granulometría, la densidad de la pulpa y la velocidad de agitación. El rango de los niveles de cada parámetro se seleccionó a partir de los trabajos de Bosecker, (1988) y Sukla et al, (1993).

Para el análisis de la influencia de la granulometría en la solubilización del cobalto se emplearon clases granulométricas desde $-0,300 + 0,250$ mm hasta $-0.045 + 0.0$ mm. La concentración inicial del ácido tartárico fue de 0.5 mol/L. Los resultados de las pruebas experimentales de lixiviación se muestran en la Figura 3.1.4.

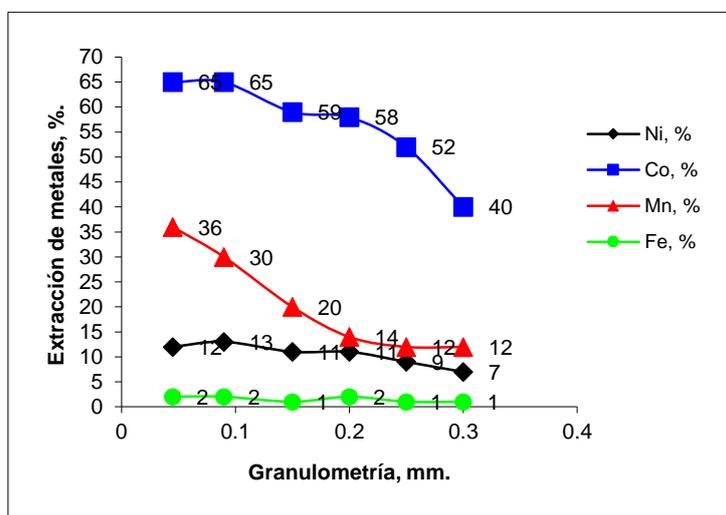


Figura 3.1.4. Variación de la granulometría en la extracción del cobalto con ácido tartárico durante 20 días.

La Figura 3.1.4 muestra que al aumentar la granulometría de la mena, disminuye la recuperación del cobalto y de los metales impurezas. A las clases de tamaño inferiores a $-0.09 + 0.045$ mm la recuperación del cobalto fue de 65%. Al disminuir la granulometría se incrementa la interfase de contacto, lo que conlleva a un aumento de la recuperación del cobalto durante el proceso. Sin embargo, mientras mayor es el tamaño de las partículas, se dificulta la penetración del reactivo lixivante hasta el centro de las partículas, limitando el contacto con los elementos principales a lixiviar. La extracción del resto de los metales no superó el 35% a todas las granulometrías evaluadas.

En éste comportamiento también incidió la variación de la composición mineralógica y el debilitamiento de la estructura cristalina de la mena al disminuir la granulometría, como se abordó en el Acápite 3.1.1. En estas menas, la asociación de más del 85% del cobalto a las fases asbolanas y sólo un 5% a otras fases como la goethita y la hematita, permite la recuperación selectiva del cobalto. Valix et al, 2000 y 2001, comprobaron la total

incapacidad del ácido cítrico para solubilizar la goethita, mediante la caracterización por Difracción de Rayos X de los residuos de la lixiviación de una mena limonítica durante 60 días a condiciones normales. En sus estudios, al comparar los picos correspondientes a la goethita en los difractogramas de los residuos de la lixiviación con los de la mena inicial, se mantuvieron inalterados.

La selectividad que manifiesta el ácido tartárico por el cobalto, se pone de manifiesto en la Figura 3.1.4; donde las extracciones de níquel y hierro no superaron el 15%. Sólo el manganeso se lixivia hasta un 35% a la granulometría inferior a $-0,090 + 0,045$ mm. Éste comportamiento estuvo dado por la presencia de la fase asbolana de cobalto en la mena, las cuales manifiestan una alta solubilidad en éstos medios (Sobol, 1968, Sinnecker, 1969, Monchoux, 1991, Rojas Purón, 1994, Lavout, 1998 y otros).

En las Figuras 24 y 25 del anexo, se muestra la influencia de las diferentes fracciones de tamaño sobre la extracción del aluminio, el magnesio, el cromo y la variación del pH de los licores, respectivamente. En la Figura 24, se aprecia que la extracción de aluminio es de un 40%, no así para el magnesio y el cromo, donde las extracciones no sobrepasan el 5%. Los minerales de aluminio (gibbsita) se concentran mayoritariamente en las capas superiores de las cortezas lateríticas, alrededor del 19% y poseen una marcada lixivabilidad en medios ácidos. Éste elemento químico es considerado nocivo para el proceso extractivo que emplea la lixiviación con ácido sulfúrico a presión, ya que consume un porcentaje considerable del ácido libre utilizado y es responsable de las costras formadas durante el proceso (Sobol, 1968).

La granulometría no influyó en la variación de la acidez del medio, según la Figura 25 del anexo. A los 20 días de lixiviación el pH de los licores no superó las dos unidades, del pH inicial del experimento. Por lo tanto, se consumió una pequeña cantidad del ácido si se tiene en cuenta que el pH inicial de la disolución fue de 1,20 unidades. En los

primeros cinco días se produjo un descenso en el pH del medio, por debajo del pH inicial de la disolución, lo cual estuvo provocado por la formación de permanganatos con un alto carácter oxidante en éstos medios.

3.1.3 Análisis de la Influencia de la Densidad de la Pulpa.

Al estudiar el efecto de la relación sólido – líquido en la recuperación del cobalto mediante la lixiviación de una mena de baja ley en níquel se empleó un rango de densidades de pulpa, de 5 – 30 kg/m³ (Mckenzie et al, 1987; Tzeferis et al, 1992; Tungkaviveshkul et al, 1995; Kar et al, 1995). Estos resultados, se muestran en la Figura 3.1.5.

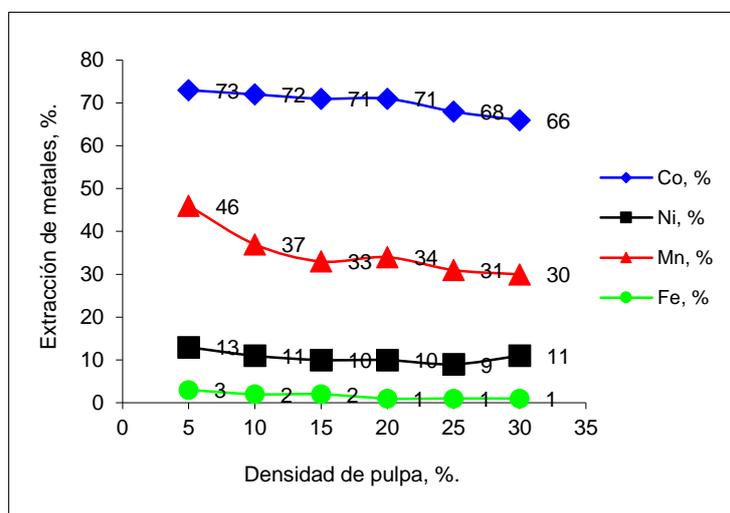


Figura 3.1.5. Variación de la densidad de la pulpa en la recuperación del cobalto con ácido tartárico durante 20 días.

En la Figura 3.1.5, la extracción del cobalto decrece ligeramente con el incremento de la densidad de la pulpa. A los 20 días de lixiviación la extracción del cobalto es superior al 70%, cuando el porcentaje de sólido fue del 5%. Al aumentar el porcentaje de sólido, disminuye la relación ácido/mineral desde 1,5 hasta 0,25 de acuerdo a la variación en la masa de sólido empleada en las pruebas experimentales. En esa medida, estará limitada la cantidad de agente lixivante requerido para la recuperación del cobalto contenido en la mena. Éste efecto se aprecia en la Figura 27 del anexo, la cual representa la variación

del pH del medio al variar la densidad de la pulpa. El pH se incrementó con el aumento del porcentaje de sólido, lo cual es una medida de la disminución de ácido libre en el medio lixivante. El incremento en la densidad de la pulpa, también tiene un efecto directo en la velocidad de la reacción.

El manganeso mostró un comportamiento similar al del cobalto al variar la densidad de la pulpa. Solo se lixivió el 45% de manganeso al 5% de sólido. La recuperación del níquel y el hierro, fue inferior al 12% y al 5% respectivamente.

Los resultados de las extracciones del aluminio, el magnesio y el cromo, al variar la densidad de la pulpa de muestran en la Figura 26 del anexo. En ésta se aprecia que las recuperaciones de aluminio muestran un descenso brusco al disminuir la relación ácido/mineral. El 36% de recuperación de éste metal se alcanzó al 5% de sólido. Las extracciones del magnesio y el cromo, fueron inferiores al 10% en ambos casos.

3.1.4 Análisis del Efecto de la Velocidad de Agitación.

En el análisis del efecto de la velocidad de agitación en la solubilización del cobalto, se emplearon tres velocidades de agitación: 80, 120 y 160 rpm (Bosecker, 1989; Sukla et al, 1993; Tzeferis, 1994; Tzeferis et al, 1994; Tang et al, 2002). En la Figura 3.1.6, se muestra la variación de la extracción del cobalto al variar la velocidad de agitación.

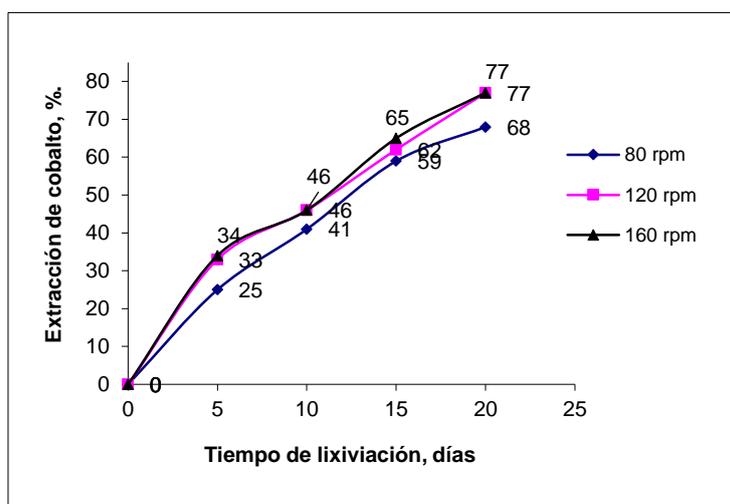


Figura 3.1.6. Efecto de la velocidad de agitación en la recuperación del cobalto con ácido tartárico durante 20 días.

La variación de la velocidad de agitación no tuvo un efecto significativo en la solubilización del cobalto con el ácido tartárico. A las velocidades de 120 y 160 rpm, las recuperaciones de éste metal fueron similares, logrando un 77% a los 20 días de lixiviación. A 80 rpm los valores de recuperación fueron ligeramente inferiores, de un 66%.

El comportamiento en el efecto de la velocidad de agitación en las extracciones del manganeso y el níquel, fueron similares al mostrado por el cobalto, aunque el porcentaje de recuperación fue de 49% y 16% respectivamente. En cuanto a la extracción del hierro fue inferior al 3% durante los 20 días de lixiviación (Figuras 28, 29 y 30 del anexo), respectivamente.

En las investigaciones realizadas por Bosecker, 1989; Sukla y Panchandikar, 1993; emplean velocidades de agitación entre 120 y 160 rpm, en las cuales se comprobó que éste parámetro no tiene un efecto marcado en la recuperación del níquel y el cobalto en los minerales lateríticos estudiados. El efecto fundamental de la velocidad de agitación en éste proceso está sobre las etapas difusivas, particularmente en la difusión del agente lixivante a través de los intersticios y la superficie del mineral, dando lugar a la reacción de éste con los iones cobalto en la matriz mineral. Se ha demostrado que la velocidad de agitación no incide en los estado de adsorción del reactivo, ni a la reacción química; aunque si puede afectar la desorción de los productos insolubles formados sobre la superficie del mineral (Zelikman, 1982; Areal, 1999). Así mantiene renovada y activa la interfase mineral – disolución.

3.1.5 Análisis Estadístico – Matemático de los Resultados Experimentales.

En los Acápites 3.1.1 al 3.1.4, se evaluaron los resultados experimentales que corresponden al análisis preliminar del efecto de la concentración inicial de los ácidos

orgánicos empleados, la granulometría, la densidad de la pulpa y la velocidad de agitación en la recuperación del cobalto de la mena estudiada.

Al no contar, con la referencia de investigaciones precedentes en el tratamiento de estas menas lateríticas fuera de balance cubanas con ácidos orgánicos, se determinaron por el Método Tradicional de planificación los puntos experimentales por todo el intervalo de variación de los parámetros para lograr el máximo de recuperación del cobalto en éstas menas. Se seleccionó el ácido tartárico como el agente lixivante más efectivo en la extracción de éste metal.

Para determinar los efectos lineales y los efectos de interacción de éstos parámetros en la extracción del cobalto, se aplicó el Método Factorial Completo de planificación de experimentos.

En la Tabla 3.1.1 se expone la matriz experimental codificada al aplicar el Método Factorial Completo. A partir de la ecuación (8), se determinó que el número de experimentos necesarios fue 16, para cuatro parámetros y a dos niveles cada uno de éstos.

Tabla 3.1.1. Matriz de planificación codificada.

Pruebas	X ₁ , mm	X ₂ , kg/m ³	X ₃ , mol/L	X ₄ , rpm
1	-	-	-	-
2	-	+	-	-
3	+	-	-	-
4	+	+	-	-
5	-	-	-	+
6	-	+	-	+
7	+	-	-	+
8	+	+	-	+
9	-	-	+	-
10	-	+	+	-
11	+	-	+	-
12	+	+	+	-
13	-	-	+	+
14	-	+	+	+
15	+	-	+	+
16	+	+	+	+

Tabla 3.1.2. Matriz de planificación descodificada y resultados de los experimentos.

Pruebas	X ₁ , mm	X ₂ , kg/m ³	X ₃ , mol/L	X ₄ , rpm	£Co, %
1	0,090	5	0.25	120	59
2	0,090	15	0.25	120	51
3	0,250	5	0.25	120	56,33
4	0,250	15	0.25	120	51,67
5	0,090	5	0.25	160	66
6	0,090	15	0.25	160	59,33
7	0,250	5	0.25	160	56,33
8	0,250	15	0.25	160	52,33
9	0,090	5	0.5	120	87,67
10	0,090	15	0.5	120	83,33
11	0,250	5	0.5	120	60,67
12	0,250	15	0.5	120	51,33
13	0,090	5	0.5	160	88
14	0,090	15	0.5	160	78,67
15	0,250	5	0.5	160	68,67
16	0,250	15	0.5	160	61

dónde: X₁ – granulometría de la partícula, mm.

X₂ – densidad de la pulpa, kg/m³.

X₃ – concentración inicial del ácido tartárico, días.

X₄ – velocidad de agitación, rpm.

Las investigaciones preliminares realizadas durante el estudio de la lixiviación con ácidos orgánicos de la laterita fuera de balance para la recuperación del cobalto, indicaron la posibilidad de obtener extracciones casi del 90% de cobalto a granulometrías inferiores a – 0,090 + 0,045 mm. Para la realización de éstas pruebas experimentales se tomó como nivel máximo de la granulometría –0,250 + 0,200 mm y nivel mínimo –0,090 + 0,045 mm.

El porcentaje de sólido se determinó teniendo en cuenta los resultados preliminares, analizados en los acápitos 3.1.1 al 3.1.4 y los reportados en la literatura especializada (Bosecker, 1988; Sukla et al, 1993; Kar et al, 1995; Swamg et al, 1995; Coto et al, 2001). El 5% como nivel mínimo y 15% como máximo, fueron los niveles de estudio.

La determinación de las cantidades de ácido tartárico para las concentraciones a utilizar durante las pruebas experimentales, se obtuvieron de los cálculos estequiométricos de acuerdo a las concentraciones reportadas en la literatura (Bosecker, 1988; Sukla et al,

1993; Kar et al, 1993; Valix et al, 2001) y que son excretadas por los microorganismos heterótrofos de su metabolismo. El nivel mínimo de éste parámetro fue 0,25 mol/L y el máximo de 0,5 mol/L. Los niveles de la velocidad de agitación se obtuvieron de los estudios realizados por (Bosecker, 1989; Sukla et al, 1993; Kar et al, 1993). 120 rpm y 160 rpm fueron los niveles mínimo y máximo respectivamente, empleados en la investigación.

Para cada una de las 16 pruebas experimentales planificadas, se realizaron tres réplicas con el objetivo de minimizar los errores experimentales y lograr una mayor confiabilidad en los resultados experimentales. Los resultados de la extracción de cobalto que se muestran en la Tabla 3.1.2, corresponden a las extracciones medias para cada prueba experimental y para cada alícuota tomada en el experimento cada cinco días. En las Figura 3.1.7 se exponen los resultados de las extracciones promedio de cobalto al variar la granulometría, en correspondencia con las pruebas experimentales (9) y (11) de la Tabla 3.1.2.

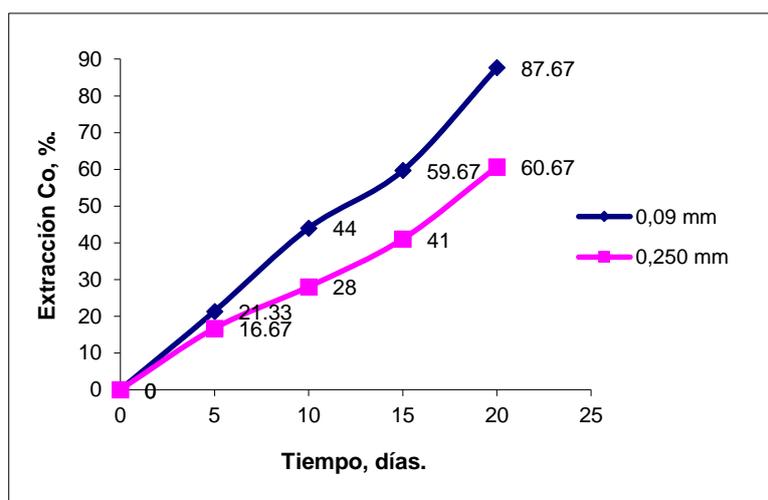


Figura 3.1.7. Efecto de la Granulometría en la extracción de cobalto con ácido tartárico a los 20 días.

Como se muestra en la figura, a los niveles establecidos la máxima extracción del cobalto se alcanza al emplear clases de tamaño de $-0,090+0,045$ mm. De ésta forma, se corroboraron los resultados analizados en el acápite 3.1.2. Los resultados de las pruebas experimentales (13) y (14) se exponen en la Figura 3.1.8. Se analiza el efecto de la densidad de la pulpa en la recuperación del cobalto.

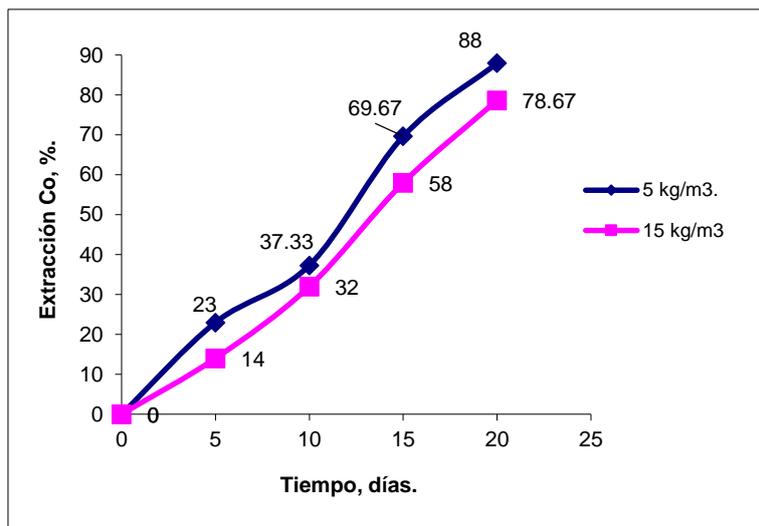


Figura 3.1.8. Efecto de la densidad de la pulpa en la extracción de cobalto con ácido tartárico a los 20 días.

El 88% de recuperación de cobalto se alcanza al emplear el 5% de porcentaje de sólido.

Al aumentar la densidad de la pulpa del medio se desfavorece la recuperación de éste metal. Los resultados mostrados en la Figura 3.1.8, corroboran los resultados evaluados en el acápite 3.1.3 durante las pruebas preliminares.

En los experimentos (5) y (13) se analiza el efecto de la concentración inicial del ácido tartárico en la recuperación de cobalto. En la Figura 3.1.9 se exponen estos resultados a los 20 días de lixiviación.

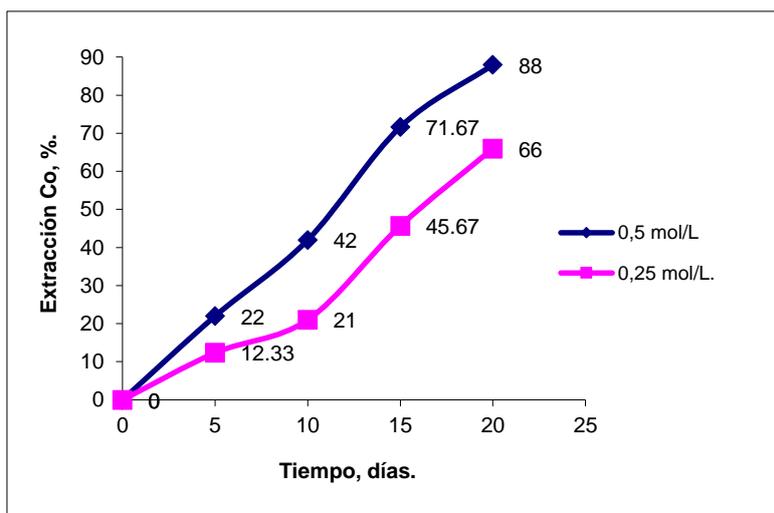


Figura 3.1.9. Efecto de la concentración inicial del ácido tartárico en la extracción de cobalto a los 20 días

En la Figura 3.1.9 se comprueba que el incremento en la concentración inicial del agente lixivante incide de manera positiva en la extracción del cobalto. A la concentración de 0,5 mol/L se extrae cerca del 90% de éste metal.

El análisis del efecto de la velocidad de agitación en la recuperación del cobalto, se pudo evaluar a través de las pruebas experimentales (9) y (13) de la matriz real. En éstas pruebas se mantienen constantes el resto de los parámetros analizados y se varia a los niveles 120 y 160 rpm, la velocidad de agitación. En la Figura 3.1.10 se exponen de manera gráfica éstos resultados a los 20 días de lixiviación.

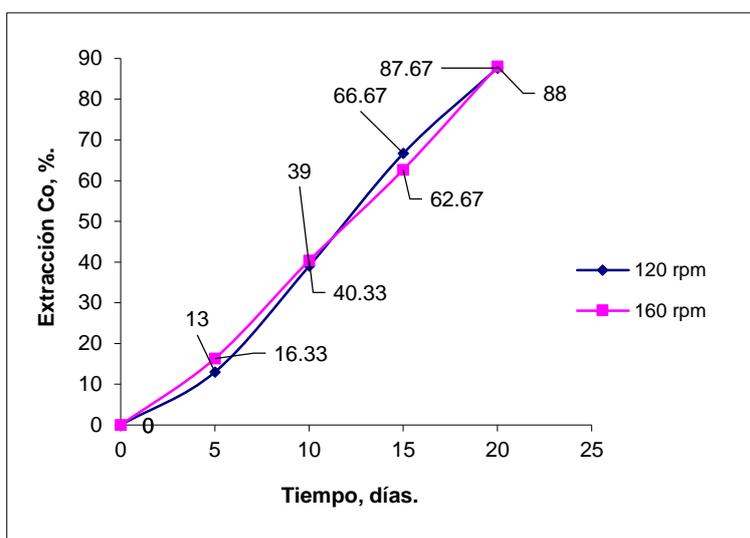


Figura 3.1.10. Efecto de la velocidad de agitación en la extracción de cobalto con ácido tartárico a los 20 días.

De la Figura 3.1.10 se infiere que la variación en velocidad de agitación no tiene un efecto significativo en la recuperación del cobalto, aunque a los 20 días se logró recuperar cerca del 90% a ambos niveles de éste parámetro. Éste comportamiento corrobora los análisis anteriores acerca del efecto de la velocidad de agitación en la recuperación del cobalto.

Para el análisis estadístico – matemático de los resultados obtenidos a escala de laboratorio en la extracción del cobalto con ácido tartárico y teniendo en cuenta los parámetros físico – químicos evaluados en los acápites del 3.1.1 al 3.1.4; se empleó el software SPSS 10.1. Ésta herramienta computacional, permitió evaluar el nivel de

correlación de la extracción de cobalto con el resto de los parámetros estudiados al aplicar el Método Factorial Completo.

A continuación, se expone el modelo estadístico de regresión que describe la relación existente entre la extracción de cobalto y los parámetros físico – químicos analizados; así como los efectos de interacción entre estos.

$$\xi_{Cobalto} = 64.45 - 3.667 X_1 - 0.667 X_2 + 8.667 X_3 + 1.667 X_4 - 2.667 X_1X_3 - 3.667 X_2X_3 - 22.000 X_1X_3X_4 + 7.333 X_1X_2X_3X_4 \quad (3.1.1)$$

De los valores de los coeficientes de regresión que acompañan a cada una de las variables en el modelo estadístico – matemático, se estableció que el grado de influencia de éstas sobre el proceso, en orden descendente es el siguiente: concentración inicial del ácido tartárico, granulometría, velocidad de agitación y la densidad de la pulpa.

En el modelo de regresión se aprecia que la granulometría y la densidad de la pulpa inciden significativamente en la extracción de cobalto al emplear niveles mínimos de éstas variables, lo cual se indica que el signo que antecede al coeficiente de regresión. La concentración inicial del ácido tartárico y la velocidad de agitación favorecen de forma lineal la recuperación de cobalto a niveles máximos de estos. En cuanto a las interacciones de los parámetro físico – químicos evaluadas en los experimentos, se aprecia en el modelo de regresión que sólo cuatro son significativas. En cada una de las interacciones está el parámetro X_3 , que representa la concentración inicial del ácido tartárico, lo cual nos indica que de los parámetros físico – químicos estudiados, ésta variable es la que más incide en el porcentaje de extracción del cobalto. Con relación al resto de los parámetros estudiados el nivel de incidencia en orden descendente fue la granulometría, la densidad de la pulpa y la velocidad de agitación.

En la Tabla 3.1.3, se resumen los resultados de las pruebas de los Efectos Intersujetos.

Tabla 3.1.3. Pruebas de los efectos intersujetos.

Fuente	Suma de cuadrados tipo III	gl	Media cuadrática	F	Significación	Eta cuadrado	Parámetro de no centralidad	Potencia observada
Modelo corregido	7648,583	15	509,906	394,766	0,000	0,995	5921,484	1,000
Intersección	199434,083	1	199434,083	154400,58	0,000	1,000	154400,581	1,000
X1	2465,333	1	2465,333	1908,645	0,000	0,984	1908,645	1,000
X2	546,750	1	546,750	423,290	0,000	0,930	423,290	1,000
X3	3040,083	1	3040,083	2353,613	0,000	0,987	2353,613	1,000
X4	161,333	1	161,333	124,903	0,000	0,796	124,903	1,000
X1 * X2	1,333	1	1,333	1,032	0,317	0,031	1,032	0,167
X1 * X3	1121,333	1	1121,333	868,129	0,000	0,964	868,129	1,000
X2 * X3	10,083	1	10,083	7,806	0,009	0,196	7,806	0,773
X1 * X2 * X3	16,333	1	16,333	12,645	0,001	0,283	12,645	0,932
X1 * X4	10,083	1	10,083	7,806	0,009	0,196	7,806	0,773
X2 * X4	0,333	1	0,333	1,258	0,615	0,038	1,258	0,678
X1 * X2 * X4	6,750	1	6,750	5,226	0,029	0,140	5,226	0,601
X3 * X4	1,333	1	1,333	1,032	0,317	0,031	1,032	0,167
X1 * X3 * X4	252,083	1	252,083	195,161	0,000	0,859	195,161	1,000
X2 * X3 * X4	5,333	1	5,333	4,129	0,051	0,114	4,129	0,504
X1 * X2 * X3 * X4	10,083	1	10,083	7,806	0,009	0,196	7,806	0,773
Error	41,333	32	1,292	-	-	-	-	-
Total	207124,000	48	-	-	-	-	-	-
Total corregida	7689,917	47	-	-	-	-	-	-

Mediante éstas pruebas se obtienen el Coeficiente de Correlación $R = 0.995$ y el Coeficiente de Determinación corregido $R^2_{\text{Corregida}} = 0.992$. Éste indica el porciento de variación explicado por el modelo, es decir el 99.2% de las variaciones sufridas por el parámetro de optimización, son expresadas por las variaciones de los parámetros independientes. Muestra que existe una alta correlación entre los parámetros físico – químicos estudiados, o sea, entre la granulometría, la densidad de la pulpa, la concentración inicial de la disolución y la velocidad de agitación. En la Figura 3.1.11 se muestra el gráfico del Modelo Ortogonal, para el análisis de correlación.

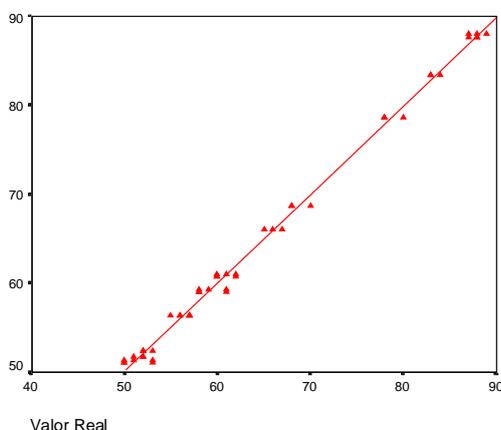


Figura 3.1.11. Gráfico del Modelo Ortogonal.

De la Figura 3.1.11 se infiere que existe una correlación aceptada entre los valores estimados de la extracción de cobalto con los valores reales de ésta, o sea, los valores estimados en el modelo se corresponden de manera certera con la realidad del proceso.

3.1.6 Análisis del Efecto de la Temperatura a Escala de Laboratorio.

Entre los factores que influyen en los procesos de biolixiviación, se encuentran aquellos que inciden en la cinética de la solubilización de los metales y aquellos que afectan directamente el crecimiento de los microorganismos. La temperatura es uno de esos parámetros.

El empleo de microorganismos termófilos en la lixiviación microbiana de minerales oxidados, garantiza la activación cinética del proceso al permitir el empleo de temperaturas superiores a los 50°C y por consiguiente un óptimo crecimiento celular.

En las investigaciones precedentes acerca de la biolixiviación de minerales lateríticos, no han sido reportado resultados en los que se logre la extracción selectiva de algún metal presente en éste tipo de mena, a temperaturas superiores a los 50°C.

Para el análisis de la influencia que tiene la temperatura en la extracción de cobalto con ácido tartárico a partir de la mena seleccionada, se emplearon rangos de temperaturas entre 25 °C y 80 °C. Este rango se tomó en consideración partiendo de las posibilidades que ofrecen los microorganismos termófilos para éste tipo de procesos, esencialmente en la producción de ácidos orgánicos; así como la necesidad de garantizar condiciones físico – químicas que no solo permitan extraer selectivamente el cobalto de la mena, sino que no altere la viabilidad económica y ambiental de éste proceso.

En la Figura 3.1.12 se exponen los resultados de la lixiviación del cobalto durante 20 días, a diferentes temperaturas. La concentración de ácido tartárico fue de 0,5 mol/L y la velocidad de agitación de 160 rpm. La granulometría de la mena fue de $-0,090 + 0,045$ mm.

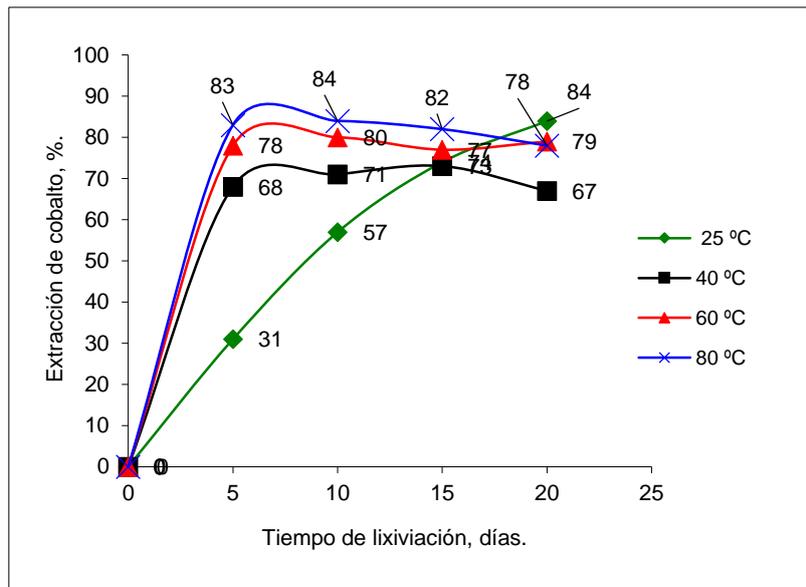


Figura # 3.1.12. Efecto de la temperatura sobre la recuperación del cobalto con ácido tartárico durante 20 días.

En la Figura # 3.1.12, se aprecia que a los 5 días de lixiviación se extrae más del 80% del cobalto a la temperatura de 80 °C. A 60°C se logra la extracción del 78% de éste metal en sólo cinco días. Porcentaje de recuperación similar al obtenido a 80°C se alcanzó a 25°C; sin embargo se logró en 20 días de lixiviación. Éste comportamiento permite asegurar que la temperatura tiene un efecto determinante en la velocidad del proceso de recuperación del cobalto a partir de la lixiviación de la mena fuera de balance con ácido tartárico. El incremento en la temperatura tiende a incrementar la velocidad de la reacción, puesto que facilita el proceso endotérmico que supone el cambio del estado inicial al complejo activado (Alcaraz, 1999) de la reacción de acomplejamiento del cobalto con los iones tartratos. A la temperatura de 40°C, se extrajo menos del 70% del cobalto a los cinco días de lixiviación.

Como el proceso se desarrolla en un reactor en ausencia de presión, no es recomendable emplear temperaturas superiores a los 60°C. A los 80°C se produce una considerable pérdida de líquido en el sistema por evaporación, para lo cual fue necesario, mantener una restitución periódica del líquido evaporado y conservar inalterables las condiciones

iniciales del proceso. A ésta temperatura en los primeros cinco días, se produjo la solubilización del 34% del manganeso, el 20% del níquel, el 32% del aluminio y el 22% de magnesio contenido en la mena. Del hierro se lixivió el 5%. Estos resultados inciden de forma negativa en el proceso de lixiviación. A 80°C, la alta solubilización de metales impurezas que se lixivian junto al cobalto tan nocivo para la calidad del licor final, limitan las perspectivas futuras de ésta línea.

Por el contrario, a 60°C se controló la extracción de los metales impurezas. A ésta temperatura en los primeros cinco días de lixiviación, sólo se extrajo el 12% del níquel, el 28% del manganeso, el 1% del hierro y el 26% del aluminio. El porcentaje de extracción del magnesio fue del 14%. Estos resultados se muestran en las Figuras 31 a la 35 del anexo.

Lograr cerca del 80% de extracción del cobalto en sólo cinco días de lixiviación a 60°C, prevaleciendo la selectividad del ácido tartárico por éste metal, constituye un aspecto novedoso en la lixiviación de las menas lateríticas con ácidos orgánicos y particularmente en la recuperación del cobalto a partir de una mena fuera de balance.

3.1.7 Empleo de Mezcla de Ácidos.

Algunos investigadores han reportado en sus resultados que la mezcla de ácidos orgánicos con el ácido sulfúrico, favorece la recuperación de los metales de manera positiva, duplicando el efecto lixivante que tiene un ácido cuando es empleado de forma individual en el proceso de lixiviación (Alibhai et al, 1991; Sukla et al, 1993).

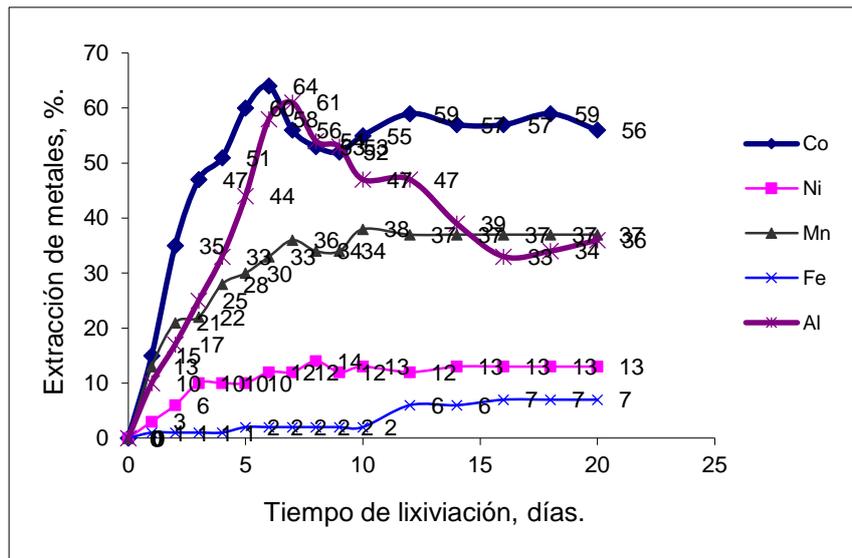


Figura 3.1.13. Efecto de la mezcla de ácido tartárico con ácido sulfúrico (1:1) en la extracción del cobalto.

Como se aprecia en la Figura 3.1.13, la mezcla de ácido tartárico y sulfúrico en una relación volumétrica de 1:1 a la concentración de 0.5 mol/L, no muestra un efecto relevante en la extracción del cobalto. La máxima extracción se obtiene alrededor de los cinco días, la cual fue de 64%. Éste resultado fue inferior al obtenido con disoluciones sólo de ácido tartárico.

La recuperación del aluminio al emplear la mezcla es casi del 60% a los cinco días. Éste resultado incide de forma negativa en el proceso de recuperación del cobalto con ácido tartárico.

En los resultados del cobalto y el aluminio, después de los cinco días de lixiviación, se manifiesta un descenso en la extracción de estos. Este comportamiento, está provocado por la formación de una sal de aluminio poco soluble con características coloidales, que precipitó en el medio lixivante. Se comprobó la presencia de otros metales en ésta sal, los cuales fueron adsorbidos durante su precipitación, variando la composición del licor. Ésta sal de color grisáceo, se disolvió en una mezcla de ácido clorhídrico y ácido nítrico (agua regia) y fundida en la plancha térmica a altas temperaturas. Por Espectroscopia de

Absorción Atómica, se pudo comprobar que realmente responde a una sal de aluminio con pequeñas inclusiones de otros metales.

En la Tabla 3.1.4 se muestra la composición de dicha sal. Debido a las pequeñas cantidades precipitadas no fue posible aplicar otras técnicas analíticas que permitieran determinar la estructura del compuesto, aunque estos precipitados se observaron en la totalidad de las pruebas experimentales realizadas, pero en menores proporciones.

Tabla 3.1.4. Composición de la sal de aluminio precipitada durante la lixiviación.

Contenido de metales en la sal, %.				
Al	Co	Ni	Cu	Mn
0.0532	0.000178	0.000036	0.0000104	0.000114

De éstos resultados se infiere que a las condiciones experimentales establecidas no es recomendable el uso de mezclas de ácido tartárico y sulfúrico en el proceso de recuperación del cobalto. El aluminio posee una alta lixivabilidad en presencia de ácido sulfúrico (Sobol, 1968). Como se muestra en la Figura 3.1.13, la extracción de aluminio fue cercana a la del cobalto.

De los resultados experimentales analizados en los subacápites del 3.1.1 al 3.1.7, correspondientes a la evaluación a escala de laboratorio del proceso de lixiviación del cobalto presente en una mena laterítica fuera de balance con el ácido tartárico, se comprobó que éste permite extraer selectivamente alrededor del 80% del cobalto presente en la mena, la cual constituye desde hace más de 50 años un residual de la minería de los yacimientos lateríticos cubanos.

Las máximas extracciones de cobalto se lograron a concentraciones de ácido tartárico de 0.5 mol/L, velocidades de agitación de 160 rpm, densidad de pulpa 5%, granulometría de la mena de $-0.09 + 0.045$ mm, una temperaturas de 60 °C y en un tiempo de lixiviación de 5 días.

Esto constituye, una importante contribución a la aplicación futura de la biolixiviación en el tratamiento de las menas lateríticas fuera de balance. Para lograr un aprovechamiento más racional de éstas menas y un cambio de concepción en la metalurgia extractiva de las lateritas níquelíferas, al conceder al cobalto la condición de metal de interés o principal.

3.2 Estudio Cinético del Proceso de Recuperación del Cobalto a Escala de Banco.

Modelación Cinético – Matemático.

Con el fin de evaluar las regularidades esenciales que caracterizan el proceso de lixiviación del cobalto presente en las menas lateríticas de baja ley en níquel, al emplear el ácido tartárico como agente lixivante; se ha utilizado como forma de organización de los resultados experimentales, esencialmente los gráficos. Estos permiten entre otras cosas, reconocer las dependencias funcionales y analíticas entre los parámetros investigados, además de las relaciones existentes entre éstos y la detección de valores extremos, es decir máximos y mínimos en dicha dependencia.

La finalidad del estudio experimental de la cinética de la lixiviación, consiste en determinar la dependencia de la velocidad del proceso de los principales parámetros físico – químicos y en establecer la etapa limitante del mismo (Ballester et al, 2000).

Para la evaluación cinética del proceso, se tomaron como referencia los resultados experimentales obtenidos en el acápite 3.1.

El análisis cinético del proceso de lixiviación del cobalto a escala de banco, permitirá establecer a mayor escala la influencia que tienen en el índice de extracción de éste metal, los parámetros físico – químicos fundamentales, como, la concentración inicial del ácido tartárico, la temperatura, la granulometría de la mena y la velocidad de agitación.

Previo al proceso de modelación cinética de la lixiviación, es de vital importancia para lograr un escalado correcto del proceso, cumplir con los principios generales de semejanza geométrica y semejanza entre las propiedades físicas del medio lixivante. Para

ello, se deben establecer las relaciones entre los parámetros geométricos del reactor y del agitador empleados, de la escala de laboratorio (Modelo) a la escala de banco (Natural). En el caso particular del Modelo, son conocidas las características geométricas del reactor, las cuales se exponen en la Tabla 3.2.1.

Tabla 3.2.1. Características físicas de la instalación a Escala de Laboratorio.

Parámetros Físicos del Modelo	
Diámetro Interior del Tanque ($D_{T, M}$)	0.15 m
Altura de la Pulpa en el Tanque ($H_{T, M}$)	0.13 m
Volumen del Tanque ($V_{T, M}$)	1,5 L
Diámetro del Agitador de Hélice ($d_{ag, M}$)	0.05 m
Frecuencia de Rotación del Agitador ($\omega_{ag, M}$)	160 rpm
Densidad de la Pulpa (ρ)	1240 Kg/m³
Viscosidad de la Pulpa (μ)	6160.10⁻⁶ Pa.S

La frecuencia de rotación del natural se determinó según la expresión 2.5.6 del acápite 2.5, para reactores con agitación mecánica y en los que las propiedades físicas del medio en el modelo y el natural son semejantes. Considerando en ésta expresión $m = 0,67$ y $d_{ag, N} / d_{ag, M} = 10:1$, entonces: $(n_{ag, N}) = 0.311 * (n_{ag, M})$. El resto de los parámetros físicos de la instalación se establecen relaciones criteriosales, acordes a la teoría de semejanza. Para ello se emplearon las ecuaciones de la 2.5.7 – 2.5.11 del acápite 2.5.

Para desarrollar el proceso a escala de banco se seleccionó un agitador de hélice de tres paletas. Éste tipo de agitador se emplea para mezclar medios con baja viscosidad. A un mismo número de Reynolds consume menos potencia que agitadores de otros tipos. Los parámetros constructivos para la selección de agitador se resumen en la Tabla 3.2.2 (Kasatkin, 1987); así como, el resto de los parámetros del reactor.

Tabla 3.2.2. Características físicas de la instalación a Escala de Banco.

Parámetros Físicos del Natural	
Diámetro Interior del Tanque ($D_{T, N}$)	0.5 m
Altura de la Pulpa en el Tanque ($H_{T, N}$)	0.4 m
Volumen del Tanque ($V_{T, N}$)	5,2 L
Diámetro del Agitador de Hélice ($d_{ag, N}$)	0.09 m
Frecuencia de Rotación del Agitador ($n_{ag, N}$)	140 rpm
Ancho de la Hélice	0,018 m
Largo de la Hélice	0,023 m
Número de Hélices	3
Ángulo de Inclinación del Plano de la Hélice respecto a la Horizontal	40°
Distancia del Agitador al Fondo del Reactor	0,45 m

3.2.1 Determinación del orden de la reacción respecto a la concentración inicial del ácido tartárico.

Para determinar el orden con relación a la concentración del ácido tartárico, y establecer la etapa limitante del proceso, se aplicó el método gráfico según la teoría de semejanza para reacciones heterogéneas complejas.

De la ecuación general (2.6.1) descrita en el acápite 2.6, se muestra la relación entre estos parámetros y sus coeficientes empíricos:

$$\frac{dC_{\bar{m}}}{d\tau} = K_g * V * C_1^a * C_2^b * \dots * e^{-E/RT} * S^p * Re^m * \% S^q \quad (2.6.1)$$

Para determinar el coeficiente empírico que caracteriza el orden respecto a la concentración del ácido tartárico (a), se realizaron varias pruebas experimentales en las que se varió a dos niveles la concentración del agente lixivante. El resto de los parámetros se mantuvieron constantes. En la Figura 3.2.1 se exponen los resultados del experimento:

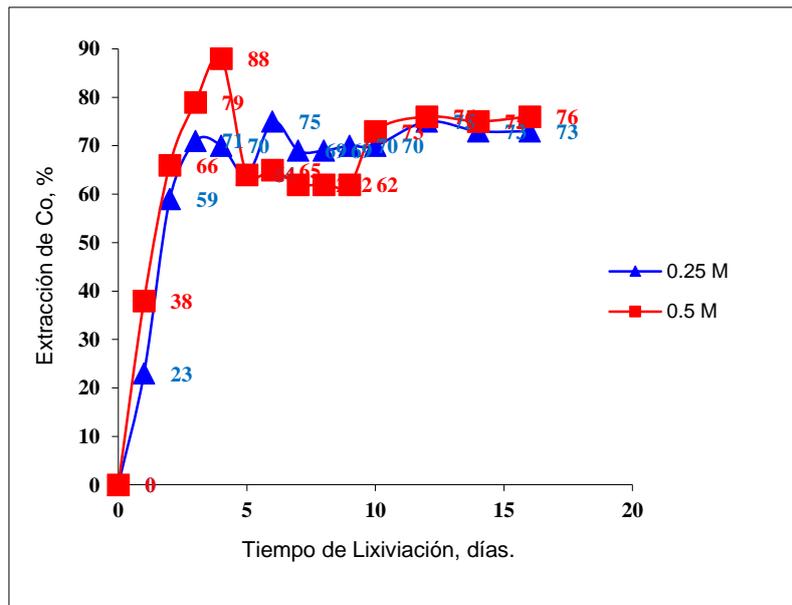


Figura 3.2.1. Influencia de la concentración inicial del ácido tartárico en la recuperación de cobalto.

Como se aprecia en la representación gráfica, a los cuatro días de lixiviación se logra el máximo de extracción del cobalto, cerca de un 90% a la concentración de 0.5 mol/L. A la concentración de 0.25 mol/L se extrajo el 71%. A partir de ahí, la lixiviación muestra una fluctuación en la extracción de cobalto a ambas concentraciones del ácido, sin llegar a superar el porcentaje de extracción obtenido en los primeros cuatro días. Se comprobó que está sujeto a la precipitación de sales de componentes de la disolución, como el aluminio con baja solubilidad, como se explicó en el acápite 3.1.7.

El incremento en la concentración inicial del ácido tartárico favorece la extracción del cobalto (Figura 3.2.1). Esto está en correspondencia con los resultados obtenidos por Bosecker, (1988); Alibhai et al, (1991); Bruguera et al, (2001), quienes informaron que al emplear concentraciones de ácidos ya sean sintéticos o a las concentraciones que los microorganismos los producen, se aprecia un incremento en la extracción del metal de interés. Una vez conocida la influencia que tiene la concentración inicial del ácido tartárico en la extracción del cobalto, es posible determinar el orden respecto a la concentración inicial del ácido, a través de la expresión (2.6.1.a), derivada de la ecuación general 2.6.1:

$$C_{\bar{m}} = K_1 * V * C_1^a * \tau \quad (2.6.1.a)$$

Para iguales concentraciones de cobalto $C_{Co,1} = C_{Co,2}$, se obtienen diferentes valores de tiempos de reacción τ_1 y τ_2 , según la Figura 3.2.1; de acuerdo a la expresión anterior:

$$\tau_2 = \tau_1 * \left(\frac{C_{Co,1}}{C_{Co,2}} \right)^a \quad (3.2.1)$$

dónde: $\tau_2 = \tau_{0.5 \text{ mol/L}}$ y $\tau_1 = \tau_{0.25 \text{ mol/L}}$

De la expresión (3.2.1) se obtiene que el coeficiente empírico $a = 0.55$. Éste resultado muestra que el orden de la reacción respecto a la concentración inicial del ácido tartárico es menor que la unidad. Con éste resultado se puede estimar que la marcha del proceso de lixiviación del cobalto se encuentra limitada por la etapa cinética. Aunque es necesario, conocer el efecto que tiene la temperatura, la velocidad de agitación y el tiempo de lixiviación en la velocidad de dicho proceso.

En la Tabla 6 del Anexo, se muestran las concentraciones medias de cobalto, correspondientes a las pruebas experimentales para determinar el orden de la reacción respecto a la concentración inicial del ácido tartárico.

Los resultados de las extracciones del níquel, manganeso, el hierro y el aluminio, respectivamente, al variar la concentración del ácido tartárico y mantener constante el resto de los parámetros, se exponen en las Figuras 36 a la 39 del anexo. Estos resultados indican que las extracciones de metales impurezas fueron inferiores a las del cobalto. A los cuatro días se recuperó 12% del níquel, el 44% del aluminio, el 38% del manganeso y el 1% del hierro. Las máximas extracciones de estos metales se obtuvieron después de los 10 días de lixiviación. Se demuestra que el ácido tartárico presenta una marcada selectividad por el cobalto y no así para el resto de los metales contenidos en la mena, corroborando los obtenidos a escala de laboratorio.

3.2.2 Determinación del orden de la reacción respecto a la velocidad de agitación.

Para analizar el efecto de la velocidad de agitación en el proceso de solubilización del cobalto con el ácido tartárico a escala de banco, se realizaron varias pruebas experimentales variando la velocidad de agitación y manteniendo constante el resto de los parámetros físico – químicos empleados (Figura 3.2.2). La variación en la velocidad de agitación no influye en la extracción del cobalto, existiendo una ligera diferencia en las curvas que caracterizan la extracción de éste metal a diferentes velocidades de agitación.

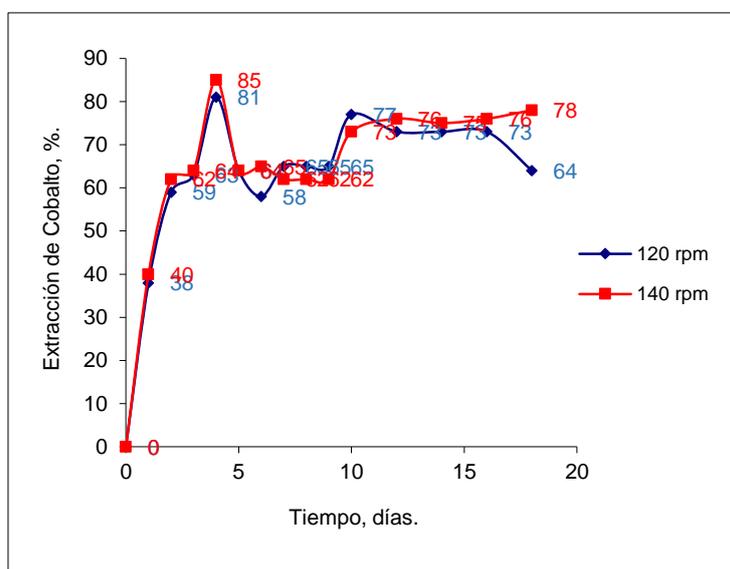


Figura 3.2.2. Influencia de la velocidad de agitación en la extracción de cobalto.

A los cuatro días de lixiviación se obtiene el máximo de recuperación del cobalto, llegando hasta un 85% a la velocidad de agitación de 140 rpm (Figura 3.2.2). A 120 rpm el porcentaje de recuperación de éste metal fue de 81%. Como en análisis anteriores, transcurrido éste tiempo de lixiviación la extracción del cobalto varía irregularmente. La disminución en la concentración de este metal en disolución, pudiera deberse a la precipitación de compuestos de cobalto o de sales complejas de otros metales en disolución que arrastran en su precipitación metales químicamente activos, como es el caso del cobalto. En las Figuras 40 – 43 del anexo, se exponen los resultados de las extracciones del níquel, hierro, manganeso y aluminio, respectivamente. Se puede

apreciar que las extracciones de níquel y de hierro a los cuatro días de lixiviación fueron 12 % y 1%. Del manganeso, se extrajo el 41%, debido a que las fases mineralógicas de este metal se caracterizan por ser solubles en medios ácidos, y al mismo tiempo son las mayores contenedoras de cobalto. A los cuatro días solo se recuperó el 22% del aluminio. La variación en la velocidad de agitación no influyó significativamente en la recuperación de éstos metales impurezas.

Para el análisis cinético del proceso de lixiviación del cobalto, es necesario determinar el efecto de la agitación en la velocidad de reacción, para lo cual es esencial la determinación del orden respecto al régimen hidrodinámico (Re), empleando la ecuación (2.6.1.c).

$$C\bar{m} = K_4 * V * Re^m * \tau \quad (2.6.1.c)$$

Para iguales concentraciones de cobalto $C_{Co,120} = C_{Co,140}$, para los regímenes hidrodinámicos Re_{120} y Re_{140} , se obtienen diferentes valores de tiempos de reacción τ_1 y τ_2 , según la Figura 3.2.2; de acuerdo a la expresión anterior 2.6.1c.

dónde: $\tau_2 = \tau_{140 \text{ rpm}}$ y $\tau_1 = \tau_{120 \text{ rpm}}$

$$\tau_2 = \tau_1 * \left(\frac{Re_{120}}{Re_{140}} \right)^m \quad (3.2.2)$$

De la expresión 3.2.2, se obtiene que el valor del coeficiente empírico $m= 0.35$, mostrando que el orden de la reacción respecto al régimen hidrodinámico es menor que la unidad.

Éste resultado indica que la velocidad del proceso de extracción del cobalto no depende significativamente de las condiciones de agitación. Éste síntoma es característico de los procesos que se desarrollan en régimen cinético (Zelikman, 1982), aunque es valioso conocer el efecto que tiene la temperatura en la velocidad de reacción.

La participación en el proceso de lixiviación de un ácido débil, como es el ácido tartárico, exige de una permanente renovación de la superficie de reacción. Por ello, la función principal de la agitación durante el proceso de lixiviación es homogenizar el medio lixivante en el reactor, para evitar la falta de reactivo en determinadas zonas, así como la uniformidad de la temperatura en el sistema y la no sedimentación del sólido en el fondo del reactor. La concentración promedio de cobalto en el licor se resume en la Tabla 7 del anexo.

3.2.3 Determinación de la Energía Aparente de Activación.

Para determinar el efecto de la temperatura en la recuperación del cobalto contenido en las menas lateríticas de baja ley en níquel se realizaron varios experimentos en los que se varió la temperatura del medio y se mantuvo constantes la concentración del ácido tartárico, la velocidad de agitación y el tamaño de la partícula. En la Figura 3.2.3 se muestran los resultados de la extracción de cobalto al variar la temperatura:

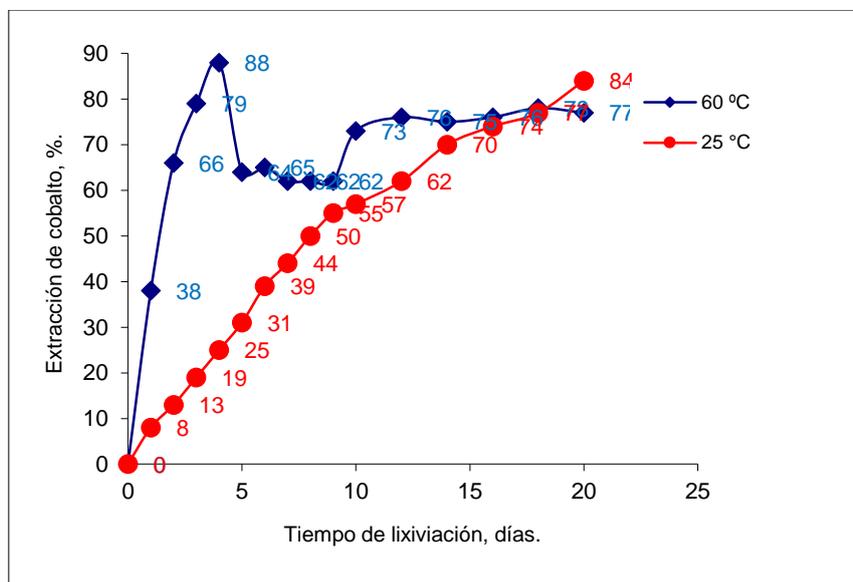


Figura 3.2.3. Influencia de la temperatura en la extracción de cobalto.

Como se aprecia en la Figura 3.2.3, a los 60 °C la extracción de cobalto a los cuatro días de lixiviación fue alrededor del 90 % y a los 25 °C no superó el 25 %. Estos resultados indican que el incremento en la temperatura favorece significativamente la recuperación

del cobalto. Las condiciones de temperatura establecidas en los experimentos estuvieron sujetas al posible empleo en el proceso de lixiviación de un microorganismo, el cual exige del uso de niveles de temperaturas acorde a la capacidad de sus células para resistir éstas condiciones físico - químicas y lograr desarrollar sus procesos metabólicos y fisiológicos de forma óptima a condiciones adecuadas para ello. En las Figuras 44 a la 47 del anexo, se exponen los resultados de las extracciones de níquel, hierro, manganeso y aluminio, al evaluar el efecto de la temperatura en la extracción de cobalto empleando el ácido tartárico como agente lixivante. A los cuatro días de lixiviación la recuperación de níquel fue del 13%, del 1% del hierro y manganeso del 41% a la temperatura de 60°C. El aluminio no superó el 30%.

Para determinar el efecto que tiene la temperatura en la velocidad del proceso de lixiviación y poder establecer la etapa limitante en dicho proceso, se emplea la ecuación (2.6.1.b) a partir de la integración de la ecuación global 2.6.1 respecto a la temperatura y el tiempo de lixiviación.

$$C_m^- = K_3 * V * e^{-E/RT} * \tau \quad (2.6.1.b)$$

Logaritmizando la expresión anterior para dos valores de concentración de cobalto iguales, se obtuvo la ecuación 3.2.3.

$$\ln \frac{\tau_2}{\tau_1} = - \frac{E * 10^3}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (3.2.3)$$

Al despejar E y evaluar la ecuación (3.2.3) para las condiciones seleccionadas se obtuvo que la energía de activación aparente $E = 11.09 \text{ kcal/mol}$. Según la teoría cinética para sistemas heterogéneos, éste valor responde a los procesos que se desarrollan en la zona cinética. Éste resultado demuestra que la velocidad de la reacción depende de la temperatura. Para los procesos que se desarrollan en la zona cinética la energía de

activación debe ser entre 10 – 70 kcal/mol a bajas temperaturas y en la zona difusiva entre 2 – 5 kcal/mol a elevadas temperaturas (Zelikman, 1982; Ballester et al, 2000).

El valor de la energía de activación se corresponde con los resultados experimentales en la extracción de cobalto (Figura 3.2.3). En las pruebas realizadas a 25°C las máximas extracciones de cobalto se alcanzaron a los 20 días; sin embargo, al emplear una temperatura de 60 °C, se logró extraer en cuatro días el 88% de éste metal. De acuerdo a su valor según el cálculo cinético, la etapa limitante en el proceso de lixiviación de una mena laterítica de baja ley en níquel con ácido tartárico es la reacción química. Ésta será descrita en el acápite 3.3.

Las fases de asbolanas cobaltíferas, experimentan un considerable debilitamiento en su red cristalina al ser calentadas. Ello favorece su capacidad para disolverse en medios ácidos, permitiendo extraer casi la totalidad del cobalto presente en esta fase (Sinnecker, 1969). Aunque en los últimos años, no se reporten resultados positivos con el empleo de la temperatura en la recuperación de metales a partir de minerales lateríticos con ácidos carboxílicos sintetizados química o microbiológicamente, éste proceso dependerá de las características del crecimiento del microorganismo frente a la temperatura (mesófilos o termófilos); independiente de que se demuestre que el incremento en la temperatura incide de manera muy positiva en la velocidad de la reacción del metal de interés y no así en la solubilización de otros metales impurezas presentes en la mena.

3.2.4 Determinación del orden de la reacción respecto al tamaño de la partícula.

Una de las principales etapas en la cinética de la lixiviación ácida de los minerales lateríticos es la reacción química que ocurre en la superficie del óxido de metal. La magnitud de ésta superficie es determinante en la velocidad de la reacción química. La superficie de la partícula depende en gran medida de la granulometría de la mena empleada.

El tamaño de la partícula, es otro factor que se tuvo en cuenta en la investigación, partiendo del hecho de que éste parámetro determina la velocidad con que se desarrolla la lixiviación. Para ello se realizaron pruebas experimentales variando la granulometría del mineral y manteniendo constante el resto de los parámetros físico – químicos estudiados en la investigación. En la Figura 3.2.4 se exponen los resultados de la extracción del cobalto con el ácido tartárico bajo estas condiciones:

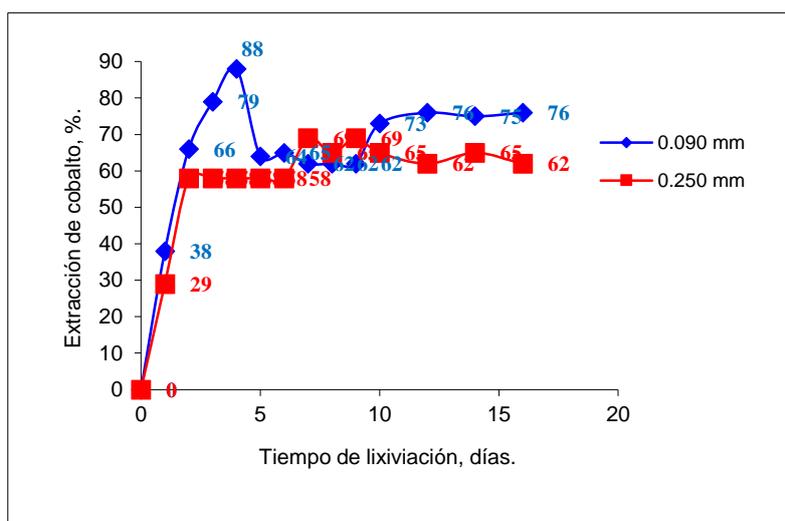


Figura 3.2.4. Influencia del tamaño de las partículas en la extracción de cobalto.

Como se muestra en la Figura 3.2.4 a los cuatro días se extrae cerca del 90% del cobalto presente en la mena, empleando una granulometría de $-0.090+0,045$ mm. A la granulometría de $-0,250+0,200$ mm, sólo se extrajo el 58% de éste metal.

Al disminuir la granulometría se incrementa la interfase de contacto, lo que conlleva a un aumento de la recuperación del cobalto durante el proceso. Al ser mayor el tamaño de la partícula, se desfavorece la recuperación del metal debido a que se dificulta la penetración del reactivo lixivante hasta el centro de las partículas, limitando el contacto con el metal a extraer. En los resultados de la extracción de los metales impurezas al variar el tamaño de las partículas de la mena (Figuras 48 a la 51 del anexo), las recuperaciones del níquel, el hierro y el manganeso a los cuatro días de lixiviación fueron de 12%, 1% y 39%, respectivamente. La recuperación del aluminio fue del 25%. Éstos resultados se

obtuvieron a la granulometría de $-0,090+0,045$ mm. A la granulometría mayor, las recuperaciones de estos metales fueron inferiores. Al determinar el efecto que tiene el tamaño de la partícula en la velocidad de la reacción, fue necesario partir de la teoría de semejanza para los sistemas heterogéneos. A través del modelo general, representado a través de la expresión matemática (2.6.1). Empleando la ecuación (2.6.1.d) integrada respecto a éste parámetro y al tiempo de lixiviación:

$$C\bar{m} = K_5 * V * S^p * \tau \quad (2.6.1.d)$$

Al sustituir en la expresión anterior, para iguales valores de concentración de cobalto en disolución, de acuerdo a la Figura 3.2.4, se obtienen diferentes valores de tiempo para cada experimento en que varió el tamaño de la partícula. Para determinar el coeficiente empírico (p), el cual representa el orden del proceso respecto al tamaño de la partícula, se arribó a la relación (3.2.4):

$$\tau_2 = \tau_1 * \left(\frac{S_{0,09}}{\% S_{0,25\%}} \right)^p \quad (3.2.4)$$

Logaritmizando la expresión anterior, se obtiene un orden respecto a la superficie de la partícula $p = -0.091$, es decir el proceso de lixiviación del cobalto con ácido tartárico es de orden negativo respecto a la superficie de la partícula sólida. Según, Zelikman, (1982), en los procesos de lixiviación en que participan partículas con superficies muy irregulares y porosas, es posible obtener ordenes respecto al sólido desde negativos hasta mayores que uno. Se puede afirmar que éste resultado en el orden de la reacción respecto al tamaño de la partícula de mineral, permite asegurar que la extracción de cobalto se verá favorecida al emplear granulometrías del mineral finas, es decir cuando los tamaños de las partículas sean cada vez menores, hasta cierto límite de acuerdo a los valores estudiados.

3.2.5 Determinación del orden de la reacción respecto al porcentaje de sólido.

De acuerdo a los resultados obtenidos a escala de laboratorio, el contenido de sólido en el medio lixivante influyó directamente en el porcentaje de recuperación del cobalto. Al aumentar el contenido de sólido en la pulpa, aumenta la viscosidad de ésta y a la vez dificulta la difusión del reactivo lixivante hasta la partícula de sólido. Esto trae también aparejado dificultades para el proceso de agitación. Por el contrario, si el contenido de sólido es bajo, es decir pulpas diluidas, el cambio que se producirá en el valor de la concentración del reactivo lixivante será despreciable y esto favorecerá la velocidad de la reacción (Alcaraz, 1999; Ballester et al, 2000).

Se realizaron pruebas experimentales variando la densidad de la pulpa. El resto de los parámetros físico – químicos estudiados se mantuvo constante. En la Figura 3.2.5 se exponen los resultados de la extracción del cobalto con el ácido tartárico bajo éstas condiciones:

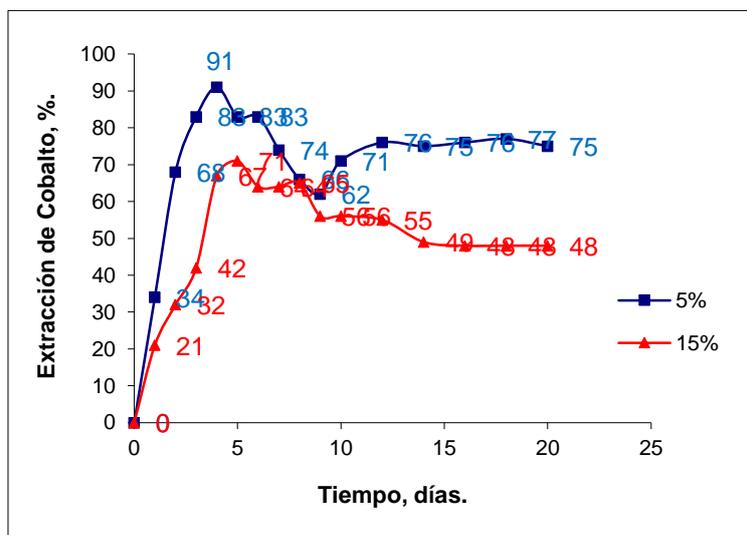


Figura 3.2.5. Influencia del porcentaje de sólido en la recuperación de cobalto.

Como se aprecia en la Figura 3.2.5 a los cuatro días de lixiviación, se extrajo el 91% del cobalto contenido en la mena al emplear un porcentaje de sólido del 5%. Las extracciones de éste metal con 15% de sólido en la pulpa fue 69% a los cuatro días.

En las Figuras 52 – 55 del anexo se exponen los resultados en la recuperación del níquel, el manganeso, el aluminio y el hierro al variar la densidad de la pulpa. A los cuatro días

de lixiviación solo se extrajo el 12% del níquel, el 37% del manganeso y el 3% del hierro con 5% de sólido. La recuperación de aluminio fue de 36%. Al 15% de sólido las extracciones de estos metales fueron inferiores durante los primeros cuatro días de lixiviación a las obtenidas con 5% de sólido.

Al determinar el efecto que tuvo el contenido de sólido en la velocidad de la reacción, se partió del modelo general, representado a través de la expresión matemática (2.6.1), mediante la cual se puede determinar el orden respecto al porcentaje de sólido, empleando la ecuación (2.6.1.e) integrada respecto a éste parámetro y al tiempo de lixiviación:

$$C_m = K_6 * V * \% S^q * \tau \quad (2.6.1.e)$$

Para valores fijos de concentración de cobalto en disolución, de acuerdo a la Figura 3.2.5 se obtienen diferentes valores de tiempo para cada experimento a los dos niveles en que varió el porcentaje de sólido fue posible determinar el coeficiente empírico (q). Éste coeficiente representa el orden del proceso respecto al contenido de sólido. Se arribó a la relación (3.2.5):

$$\tau_2 = \tau_1 * \left(\frac{\% S_{5\%}}{\% S_{15\%}} \right)^q \quad (3.2.5)$$

Finalmente se obtiene un orden respecto a la porcentaje de sólido $q = -0.2791$. Éste resultado indica que la recuperación del cobalto se favorece al disminuir el contenido de sólido en el medio lixivante.

Finalmente, una vez determinados los coeficientes empíricos de la ecuación general (2.6.1) y haber realizado el análisis cualitativo del proceso, es posible establecer el modelo cinético que caracteriza el proceso de lixiviación del cobalto contenido en las menas lateríticas fuera de balance del Yacimiento Punta Gorda con el ácido tartárico.

Según la expresión 3.2.6:

$$\xi_{Co} = -0,03576 * V_{dis} * e^{11,09/8,314*T} * C_{C_4H_6O_6}^{0,55} * S^{-0,091} * \%S^{-0,2791} * Re^{0,35} \quad 3.2.6$$

Este modelo permite establecer que de los parámetros físico - químicos evaluados en la investigación; la temperatura es el factor que más incide en la extracción del cobalto y al mismo tiempo en la velocidad del proceso. Aunque el valor de la energía aparente de activación se encuentre en el límite más cercano a los procesos transitorios, con el empleo de 60°C de temperatura, se redujo el tiempo de lixiviación desde 20 días a solo cuatro días.

La cinética de la totalidad de los procesos de formación de compuestos complejos, en los que participan grupos ligando polidentados y de naturaleza orgánica, se ven fuertemente determinados por la velocidad con que se efectúa la coordinación de cada uno de sus grupos activos al ion metálico y dar lugar así, a la formación de complejos marcadamente estables. Siendo el proceso en cuestión un ejemplo de éste tipo de sistema.

Según Nakamoto, 1986, el cobalto posee la particularidad de formar compuestos complejos octaédricos al coordinarse con ligandos polidentados de ácidos orgánicos.

En la Figura 3.2.6 se representa a través de un gráfico resumen el efecto de los parámetros físico – químicos estudiados en la recuperación del cobalto a partir de la lixiviación de una mena laterítica fuera de balance cubana con ácido tartárico en sólo cuatro días. Ésta representación gráfica permitió establecer las condiciones adecuadas para lograr la reuperación selectiva del cobalto de éstas menas con el ácido tartárico.

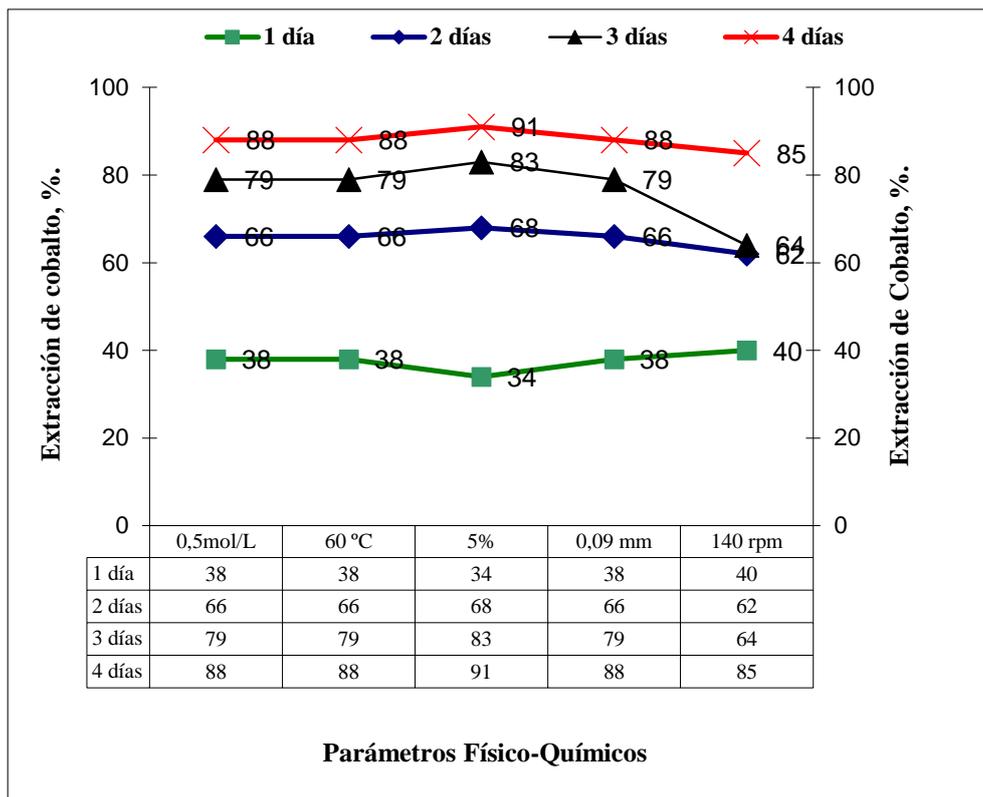


Figura 3.2.6. Comportamiento resumen de las condiciones físico – químicas adecuadas para la recuperación selectiva del cobalto en 4 días de lixiviación.

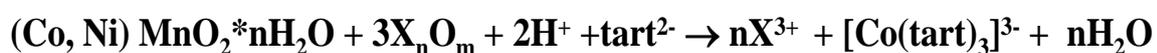
3.3 Mecanismo de Solubilización del Cobalto con Ácidos Orgánicos.

Los procesos de lixiviación se desarrollan mediante tres etapas principales: el transporte del reactivo lixivante desde la disolución a la superficie de la reacción, la interacción química y el transporte de los productos solubles desde la zona de la reacción hasta el volumen de la solución. De éstas, se pueden derivar otras de menor complejidad, pero que pueden determinar la velocidad del proceso y el tipo de mecanismo que tiene lugar.

Llegar a conocer el mecanismo del proceso de lixiviación, significa conocer detalladamente el camino que conduce a la reacción química. Ello significa, lograr obtener un conocimiento exacto de la posición de cada uno de los átomos que desempeña un papel en el proceso de reacción durante el tiempo que dura la reacción (Alcaraz, 1999).

El mecanismo debe ser capaz de explicar los efectos de un cambio en las condiciones sobre el proceso, esto incluye los efectos de las variaciones del medio y de algunos de los parámetros físico – químicos empleados. Es esencial que el mecanismo permita explicar

la cinética de la reacción. Una vez realizado el análisis cinético del proceso de lixiviación del cobalto con el ácido tartárico, arribando al modelo cinético representado en la ecuación 3.2.6, se describen a continuación las principales transformaciones físico – químicas que se producen durante el proceso de lixiviación de la mena fuera de balance con el ácido tartárico. Una de las etapas que se considera, tiene lugar en el proceso de lixiviación del cobalto y que definitivamente, describe la reacción de formación del compuesto complejo Tritartratocobalto III, durante la reacción de acomplejamiento del cobalto con los ligandos bidentados tartratos (tart^-), la cual se muestra a continuación:



dónde: X - Iones metálicos electropositivos como el Al^{3+} , Ca^{2+} , etc.

La participación de estos cationes en la reacción, en particular el aluminio, se expresa a través de la fluctuación en la extracción del cobalto después de los cuatro días de lixiviación, precipitando sales poco solubles, esencialmente de aluminio. El aluminio como es un ion electropositivo, participa en la reacción de coordinación del cobalto con los ligandos tartratos. Éste complejo tiene una carga total (3^-) y así compensa el desbalance de carga del compuesto.

Como se expresó con anterioridad, la formación de compuestos de coordinación o quelatos, se forman entre iones positivos y ligandos negativos, dando origen a complejos con una carga total menor. Esto trae como consecuencia un gran aumento de entropía. El aumento de la entropía, es un factor fundamental para la estabilidad del complejo que resulta de ésta coordinación. Los grupos ligandos quelatos, en éste caso tartratos (tart^{2-}), forman complejos más estables que sus análogos monodentados. Esto se designa en la literatura especializada como, efecto quelato (Basolo y Jonson, 1967) y se explica por las favorables condiciones entrópicas que acompañan al proceso de quelación. La sustitución de una molécula monodentada neutra (Aqua^0) por una molécula polidentada, implica la

entrada de una molécula en éste caso bidentada ($R-(COO^-)_2$), por la salida de dos o más moléculas monodentadas ($Aquo^o$); aumentando así el número de moléculas libres en el medio. Esto provoca un incremento en la entropía del proceso, lo que significa el aumento en el desorden molecular del sistema.

Por otro parte, como se analizó en el CAPÍTULO I, algunos investigadores, aseguran que es evidente la formación de quelatos en estos medios lixiviantes (Bosecker, 1989; Alibhai et al, 1991; Sukla et al, 1995), con un mayor nivel de probabilidad que la formación de sales simples. La interacción entre el ácido tartárico y un metal como el cobalto de la primera serie de transición, tienden a formar con mayor facilidad compuestos quelados que sales simples. Cuando los agentes acomplejantes son ácidos monocarboxílicos, es más probable la formación de sales simples en medios orgánicos.

Al aplicar la técnica de infrarrojo a licores de la lixiviación del cobalto, se obtuvieron espectros correspondientes al porcentaje de transmitancia contra el número de onda. En la Figura 3.3.1 se muestra el espectro resultante:

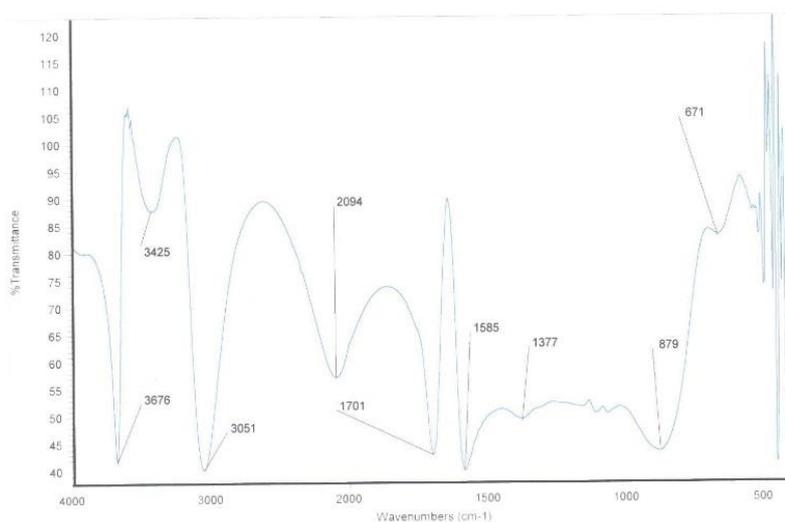


Figura 3.3.1. Espectros de Infrarrojo del compuesto complejo Tritartratocobalto III $[Co(tart)_3]^{3-}$.

En el análisis del espectro, se identificó la existencia de las zonas que corresponden a tensiones simétricas ($1701 - 879 \text{ cm}^{-1}$) que pertenecen a los grupos o enlaces ($\text{C}=\text{O}$), y zonas de tensiones asimétricas ($1701 - 1377 \text{ cm}^{-1}$) correspondiente a los enlaces ($\text{C}-\text{O}$). De éste análisis se infiere que en el proceso de reacción se produce un complejo quelato bidentado de tipo octaédrico. La estructura espacial de éste complejo se muestra en la Figura 3.3.2.

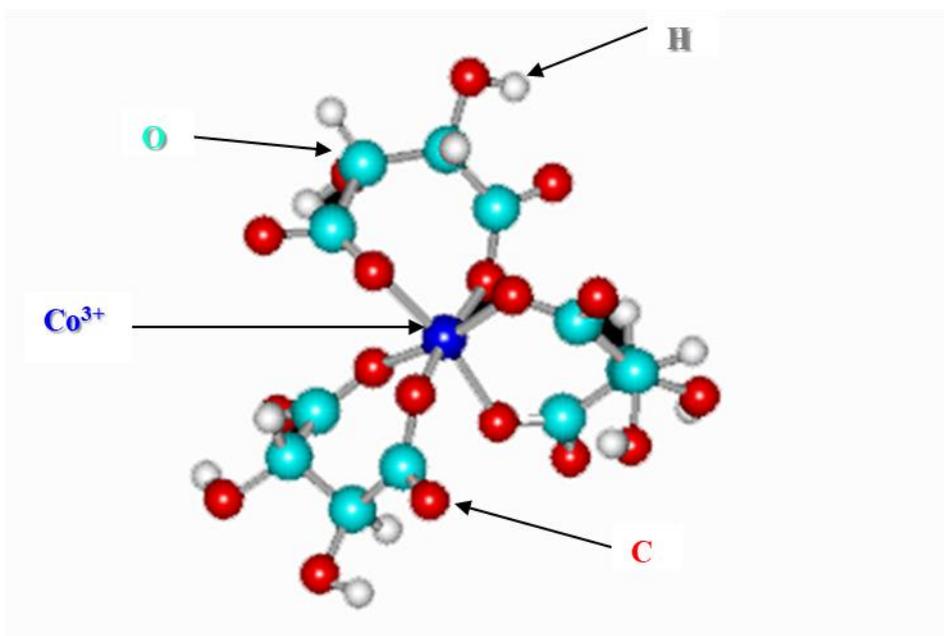


Figura 3.3.2. Complejo octaédrico Tritartratocobalto III $[\text{Co}(\text{tart})_3]^{3-}$.

La estructura optimizada, representada en la Figura 3.3.2, se obtuvo mediante el software Hiperchem 10.1, a través del Método Huckel Extendido y teniendo en cuenta, los análisis de infrarrojo. Los espectros IR y UV-V se determinaron por los métodos PM3 y ZINDOS para este tipo de complejo como se abordó en el Acápite 2.5. Del cálculo computacional se obtuvo para éste compuesto octaédrico un momento dipolar $\mu = 1.678$ y un gradiente de $1.399 \text{ kcal/mol/\text{Å}^{\circ}}$, los cuales se corresponden con éste tipo de compuestos. Al conocer los valores de las tensiones se pudo determinar la magnitud de las deformaciones, empleando las tablas estándares reportadas por Nakamoto, (1986). Éstos coinciden con

un carboxilato de tipo octaédrico propio de los tipos de compuestos que forma el ácido tartárico (Wilkinson et al, 1985).

En el análisis de las transformaciones físico – químicas se pudo establecer que es posible la formación del compuesto Ditartratobiacuocobaltato III $[\text{Co}(\text{tart})_2(\text{aquo})_2]^-$. Éste compuesto tiene la estructura representada en la Figura 3.3.3. El ion metálico (Co^{3+}) se encuentra coordinado por dos grupos tartratos (tart^{2-}) y dos grupos (aquo^o).

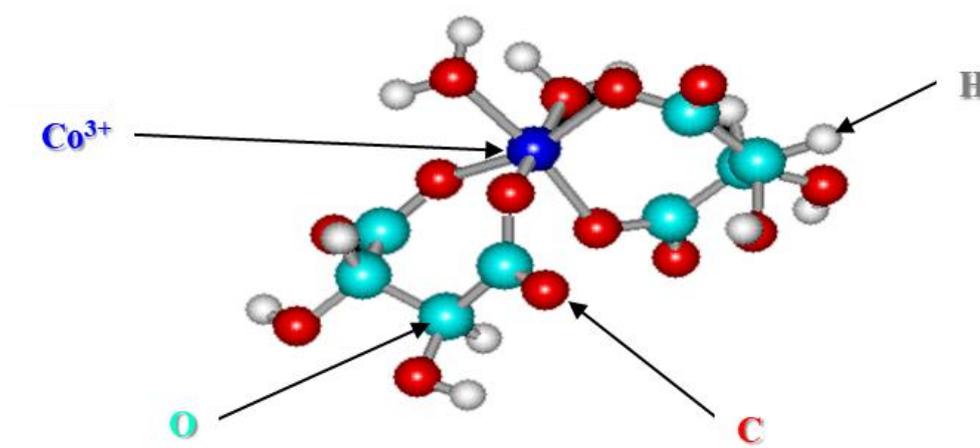


Figura 3.3.3. Compuesto Ditartratobiacuocobaltato III $[\text{Co}(\text{tart})_2(\text{aquo})_2]^-$

La reacción que describe la formación de éste complejo, se muestra a continuación.



En la literatura consultada, Basolo y Johnson, (1967), exponen que los metales de la primera serie de transición se caracterizan por elevadas energías o potenciales de hidratación (650 – 800 kcal/mol). Los iones metálicos en disolución cuando el disolvente es el agua, forman complejos con esos ligandos neutros (Aquo). Ésta es una de las condiciones básicas en el proceso de quelación, ya que la estabilidad o la propia formación de estos quelatos, depende básicamente de los cambios entrópicos que tienen lugar en el medio. Según la teoría electrostática se supone que los ligandos neutros se unen a los iones metálicos, por la parte de ellos donde se encuentra la mayor densidad

electrónica; o sea, por la parte negativa de los dipolos que ellos constituyen. Cuanto más polar sea el ligando, tanto mayor debe ser la fuerza que lo une al ion metálico.

El agua es el más polar de los ligandos neutros, por lo tanto, se debe esperar que los complejos que la contienen, sean los más estables entre los constituidos por estos tipos de ligandos (Pérez, 1990). De ahí, que el agua sea el mejor disolvente para muchas sales, en parte es consecuencia de que forma complejos altamente estables con los iones metálicos.

La estabilidad de los compuestos complejos que forman los metales en disolución está subordinada a la naturaleza y estabilidad de los complejos que los iones metálicos pueden formar con el disolvente y con los grupos potencialmente ligantes que pueda haber en la disolución, como los ligandos tartratos (tart^{2-}).

Tomando en consideración los resultados del análisis cinético del proceso y las transformaciones físico – químicas descritas, se comprobó que el mecanismo de solubilización del cobalto contenido en las menas lateríticas fuera de balance con el ácido tartárico tiene lugar a través de las etapas secuenciales que se exponen a continuación:

1. Difusión del agente lixivante (H_3O^+) a través de los intersticios y la superficie del mineral, y su reacción con el cobalto.
2. Desplazamiento y difusión de los iones cobalto (Co^{3+}) por los intersticios y la superficie del mineral hasta la disolución.
3. Acomplejamiento de los iones cobalto (Co^{3+}) por los ligandos tartratos (tart^{2-}) en la interfase mineral – disolución.
4. Difusión de los productos solubles (Tritartratocobalto III) hasta el seno de la disolución.

En las etapas que describen el mecanismo de reacción para el proceso estudiado; la etapa – 1, muestra primeramente un fenómeno difusivo, caracterizado por el desplazamiento

del agente oxidante por los intersticios de la mena y la superficie de la partícula sólida. Posteriormente se produce la reacción de oxidación del cobalto adsorbido en la red cristalina de la fase asbolana, lo cual induce la disolución del cobalto.

Las etapas – 2 y 4, describen procesos difusivos asociados al desplazamiento de los iones cobalto disueltos hasta la disolución y los productos solubles de la reacción de acomplejamiento.

La reacción de acomplejamiento de los iones cobalto por los ligandos tartratos en la interfase mineral – disolución se muestra en la etapa – 3.

La reacción de oxidación del cobalto (3+) por los iones hidrónicos (H_3O^+) y la reacción de acomplejamiento descrita en la etapa – 3, constituyen las etapas más lentas, es decir las limitantes del proceso de lixiviación de la mena fuera de balance con el ácido tartárico.

En la determinación de los coeficientes, que corresponden a los órdenes con respecto a los parámetros físico – químicos evaluados durante el análisis cinético del proceso, se comprobó que, el orden de la concentración inicial del ácido tartárico, del tamaño de la partícula y la velocidad de agitación, así como la energía de activación, se corresponden con procesos que se desarrollan en régimen cinéticos. La temperatura tuvo un efecto significativo en la solubilización del cobalto, aunque a bajos niveles de ésta variable, lo cual es propio de procesos que se verifican en régimen cinético.

En la Figura 3.3.4, se representa el modelo ideal que describe esquemáticamente el mecanismo de reacción para el proceso de solubilización del cobalto presente en las menas lateríticas de baja ley en níquel con el ácido tartárico como agente lixivante.

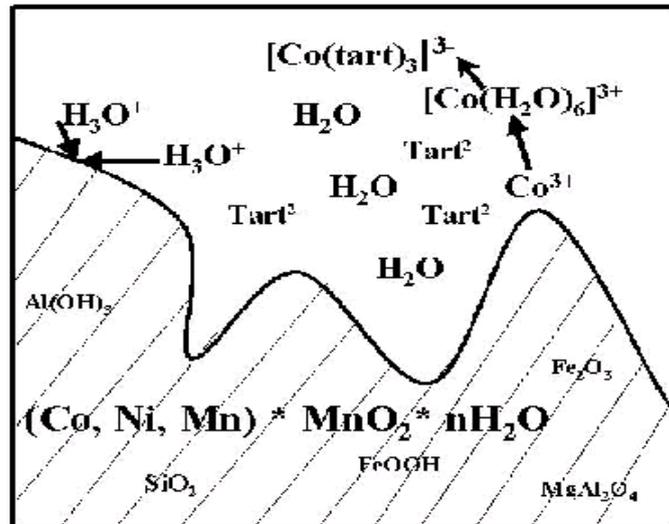


Figura 3.3.4. Modelo ideal del mecanismo de lixiviación del cobalto con ácido tartárico.

El proceso de reacción transcurre inicialmente con la oxidación del Co^{3+} por los iones hidrónicos (H_3O^{3+}) y finalmente tiene lugar la reacción de formación del compuesto complejo de cobalto por quelación, mediante una reacción ácido – base. Es decir, la formación una sal compleja y agua.

Del análisis realizado acerca del mecanismo que describe el proceso de lixiviación de una mena laterítica fuera de balance con el ácido tartárico para la recuperación del cobalto se concluye que, la etapa limitante del proceso es la reacción química, expresada a través de las etapas – 1 y 3.

3.4 Análisis del Impacto Ambiental Generado por las Escombreras.

Las escombreras se incrementan cada día con el avance de la explotación de los yacimientos lateríticos de níquel, constituyendo sectores descubiertos que intensifican el arrastre de los suelos con la concebida ruptura del equilibrio fluvial y la acumulación de sedimentos. Estos depósitos de residuos de la minería constituyen un sector de pérdidas de cobertura vegetal, lo que no solo altera el ciclo hidrológico sino también facilita la acción del viento como agente erosivo intenso.

Desde el surgimiento de la explotación minera de éstas reservas lateríticas, los volúmenes generados de éstos residuos de la minería alcanzan los 90 millones de toneladas, ocasionando un serio desequilibrio en el ecosistema de la región y fuera de ella.

Los desastres ecológicos ocasionados por el almacenamiento de éstos residuales, están relacionados con la pérdida de la biodiversidad, la aceleración del proceso erosivo general y la contaminación de las aguas superficiales y subterráneas. Esto se recrudece con los altos niveles de precipitación de la región (Rodríguez y Candela, 1998). Las frecuentes lluvias que tienen lugar en la región por el microclima típico de la zona, arrastran hacia el mar las partículas finas del mineral, lo que provoca el enturbiamiento de las aguas marinas.

El sistema costero, en general se ha afectado por los arrastres de sedimentos como consecuencia de las lluvias y los movimientos de tierra de las diferentes operaciones mineras. El fondo marino ha recibido una carga considerable de sedimentos arcillosos que han sustituido los sedimentos originales arenosos. Estos sedimentos arcillosos aportan una amplia carga contaminante de metales pesados disueltos y no disueltos afectando no solo los sedimentos marinos, sino el agua del mar.

Los Escombros son una enorme fuente de polvos en forma de aerosoles, en los períodos de intensa o moderada sequía se generan grandes volúmenes de estos con altos contenidos de metales pesados que inciden en la calidad ambiental y de vida de la región.

3.5 Análisis Económico Preliminar.

En la industria cubana del níquel, se logra una producción de alrededor de 75 mil toneladas anuales a partir de las reservas lateríticas niquelíferas, la cual se obtiene a través de tres industrias. Dos cuentan con tecnología carbonato amoniacal y una con ácida a presión. La recuperación promedio de cobalto por estas tecnologías no supera el 59%. Para lograr la producción de níquel, cada industria genera alrededor de un millón de

toneladas de minerales fuera de balance. La ley promedio de cobalto en estos residuos de la minería es de 0,06%. Lo cual representa 60 mil toneladas de cobalto que anualmente se dejan de extraer por las tecnologías existentes.

En la variante estudiada, o sea la lixiviación con ácido tartárico, se logra recuperar el 88% de éste metal en cuatro días. Esto representa recuperar 52 800 toneladas (116 160 000 libras) de cobalto de un residual que no es tratado por éstas tecnologías.

El costo de la libra de cobalto actualmente en el mercado internacional es de \$ 9,0 USD/lb. Esto representaría \$ 1 045 440 000 USD por concepto de ventas de cobalto. Para la recuperación de 52 800 toneladas de cobalto se necesitan 79 200 toneladas de ácido tartárico. El costo del kilogramo de éste ácido en el mercado es de \$ 34,90 USD. Por lo que el costo de 79 200 toneladas de ácido tartárico serían \$ 2 764 000 000 USD. Éste constituye el ahorro que se lograría por concepto de emplear un microorganismo para producir el ácido tartárico y no comprarlo en el mercado extranjero.

CONCLUSIONES:

1. Se demostró por vez primera que además de las asbolanas portadoras de cobalto y níquel ya reportadas, existen en las menas lateríticas cubanas fases de asbolanas de níquel ((Ni) Mn₂O₃ (OH)₄ x H₂O).
2. Se demostró que el ácido tartárico es el agente lixivante efectivo para la recuperación del cobalto, mostrando una marcada selectividad por éste elemento al emplear granulometrías de la mena de (-0,090 + 0,045 mm); la Concentración Inicial del C₄H₆O₆ de 0.5 mol/L; Densidad de la Pulpa de 5%; Temperatura de 60 °C; Velocidad de Agitación de 140 rpm y el Tiempo de Lixiviación de 4 días.
3. Se estableció un modelo cinético que describe el proceso de lixiviación con ácido tartárico del cobalto contenido en una mena laterítica fuera de balance.
4. Se determinó que la etapa limitante del proceso de lixiviación con ácido tartárico del cobalto de una mena laterítica fuera de balance, es la reacción química. Se demostró que la temperatura es el parámetro que más incide en este proceso.

RECOMENDACIONES:

1. Realizar investigaciones que permitan la optimización del Modelo Estadístico – Matemático que establece la correlación entre las extracción de cobalto del resto de los parámetros físico – químicos evaluados.
2. Desarrollar investigaciones que permitan discernir en la alternativa más efectiva para el tratamiento de los licores productos de la lixiviación, para extraer el cobalto en forma de sales con alta pureza.
3. Extender esta línea de investigación al tratamiento de otros residuales de la Industria del Níquel que constituyen materias primas potenciales para la recuperación de metales.
4. Cumplimentar los resultados de las investigaciones desarrolladas desde el punto de vista Biotecnológico y los obtenidos en éstas investigaciones, que permitan encauzar el propósito de aplicar la Biolixiviación al tratamiento de las menas lateríticas fuera de balance cubanas.

BIBLIOGRAFÍA DEL AUTOR:

1. Rodríguez, I.; A. Benítez; P.R. Bassas; N. Bruguera. Estudio sobre el Uso de la Zeolita como Agente Neutralizante en Licores Ácidos/ Revista Minería y Geología; (Vol. XII, N. 1). 1995.
2. Bruguera, N.; J. Rodríguez; O. Coto; N. Capote; P.R. Bassas. Estudio de la Lixiviación de la Serpentiníta Niquelífera con Ácidos Orgánicos/ Revista Minería y Geología; (Vol. XVI, N. 3). 1999.
3. Bruguera, N.; J. Rodríguez; O. Coto. Estudio de la Lixiviación de la Serpentiníta Niquelífera con Ácidos Orgánicos/ Revista Cubana de Química: 16ª Conferencia Internacional de Química; Santiago de Cuba (Vol. XI. N. 2). 1999.
4. Coto, O.; N. Bruguera; L. Abin; J. Gamboa; Y. Gómez. Bioleaching of Cuban Nickeliferous Serpentinite/ Proceeding of the International Biohydrometallurgy Symposium. IBS – 2001; Minas Gerais, Brasil. September 16 – 19, 2001; p. 175 – 182.
5. Bruguera, N.; J. Rodríguez; O. Coto; V. Labrador. Nuevo Procedimiento para la Recuperación Selectiva del Cobalto de un Mineral Laterítico con ácidos orgánicos/ Solicitud de Patente de Invención. 2003.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

1. Agatzini, S.; D. Dimaki. Recovery of Ni and Co from Low – grade Ni oxide ores by Sulphuric acid at room temperature/ Greek Patent, No - 910100234, 31 May. 1991.
2. Agatzini, S.; D. Dimaki; E. Boskos. Extraction of Ni and Co from Greek Low – grade Nickel oxide/ Proceedins of the Nickel and Cobalt: Intarnational Symposium. Canada (Vol.1), August 17 – 20, 1997; p. 489 – 503.
3. Alcaraz Lorente, D. J. Estudio del Proceso de Lixiviación de las Matas Cobrizas Procedentes de la Metalurgia del Plomo con Cloruro Férrico/ Tesis en Opción al Grado Científico de Doctor en Ciencias Químicas. Universidad de Murcia. 1999; 231p.
4. Alguacil, F.J.; Y. Merino. Biotratamiento de contaminantes de origen inorgánico/ Revista de Metalurgia: CENIM; España (Vol. 34, N.5). 1998; p. 428 – 437.
5. Alibhai, K.; A. Dudeney; D.J. Leak; S. Agatzini; P. Tzeferis. Bioleaching and Bioprecipitation of Nickel and Iron from Laterites/ Fems Microbiology Reviews; (Vol.11, N. 1-3). 1993; p- 87 – 96.
6. Alibhai K.; D.J. Leak; W.L. Dudeney; S. Agatzini; P. Tzeferis. Microbial Leaching of Nickel from Laterites of Low Grate of Greece/ Mineral Bioprocessing: The Minerals, Metals and Materials Society; 1991.
7. Almaguer, F. A.; V. Zamarzry. Estudio de la Distribución del Hierro, Níquel y Cobalto en los Tamaños de los Granos que Componen el Perfil de las Cortezas de Intemperismo de las Rocas Ultramáficas hasta su Desarrollo Laterítico y su Relación con la Mineralogía/ Revista Minería y Geología; (Vol. 2, No. 2). 1993; p. 17 – 24.
8. Almaguer, F. A. Corteza de Intemperismo. Algunas Características de sus Partículas Finas/ Revista Minería y Geología; (Vol. XII, N. 1). 1995; p. 9 – 19.
9. Anand Rao, V.K.; T. Skeenivas; R. Narajatan; N.K. Rao. Preconcentration of the Nickel Values from Lateritic Chomite Ore Overburden Sukinda, Orissa, India/ International Symposium, The Problems of Complex Ore Utilization (Cu, Ni, Co, Sn, Al, Mg, Ti and Noble Metals); Saint Petersburg. 1994; 122p.
10. Areal, R. Química Orgánica Aplicada I/ Universidad Politécnica de Cataluña. 1999; 280p.
11. Avakyan, Z.A. Microflora of Rock and its Role in the Leaching of Silicate Minerals/ Biotechnology of Metals, Proceedins of International Seminar and International Training Course; Moscow. 1985; p. 175 – 194.

12. Ballester, A. Minería Química/ Instituto Tecnológico Geominero de España. 1991; 652p.
13. Ballester, A. y col. Biolixiviación de Menas Naturales. Posibilidades Actuales de Utilización/ Revista de Metalurgia; CENIM, España (No. 2). Marzo – Abril 1998.
14. Ballester, A. L. F. Verdeja; J. Sancho. Metalurgia Extractiva. Fundamentos/ Editorial Síntesis: España (Vol. 1). 2000; 507p.
15. Basolo, F.; R. Jonson. Química de los Compuestos de Coordinación/ Editorial Reverté: 1967; 432p.
16. Beolchini, F.; M. Petrangeli; L. Toro; M. Trifoni; F. Vegliò. Acid Leaching of Manganiferous Ores by Sucrose: Kinetic Modelling and Related Statistical Analysis/ Minerals Engineering: Edit Elsevier Science Ltd (Vol. 14, N. 2). 2001; p. 175 – 184.
17. Bosecker, K. Leaching of Lateritic Nickel ore with Heterotrophic Microorganisms/ Fundamental and Applied Biohydrometallurgy Proces. 6TH International Symposium on Biohydrometallurgy; Vancouver, Canada. 1985; p. 367 – 382.
18. Bosecker, K. Bioleaching of Non – Sulfide Minerals with Heterotrophic Microorganisms/ 8TH International Biotechnology Symposium: Société Française et Microbiologie; Paris (Vol. II). 1988.
19. Bosecker, K. Bioleaching of Valuable Metals from Silicates Ores and Silicate Waste Product/ Biohydrometallurgy. 1989, p.15 – 24.
20. Boletín de Níquel y Cobalto/ Noticias del Mercado Internacional; (No. 22). Abril 1999; p. 1- 3.
21. Burgstaller, W.; F. Schinner. Metals – Leaching with Fungis/ Biohydrometallurgical Technologies: The Minerals, Metal & Materials Society. 1993; p. 325 – 333.
22. Brewis, T. Metal Extraction by Bacterial Oxidation/ Revista Mining Magazine; October 1995; p. 197 – 207.
23. Cairns, D. T. The Bulong Nickel Laterite Project, Western Australia/ Cobalt Development Paper. May 1998; 14p.
24. Capote, N.; L. A. Rojas Purón; P. R. Bassas. Determinación de la Distribución del Níquel en las Macrofases del Mineral Laterítico/ Revista Minería y Geología; (Vol. 1, No. 1). 1993; p. 37 – 40.
25. Casas Sabata, J. Ma. Tecnologías de Eliminación y de Recuperación de Metales Pesados en Residuos/ Revista Minería y Geología; (Vol. XV, N. 2). 1998; p.57 – 62.

26. Coello, A.L.; P. Beyris; A. Hernández; B. Ramírez. Distribución Fraccional de los Valores Metálicos en el Escombros Laterítico/ Revista Minería y Geología; (Vol. XV, N. 1). 1998; p. 37 – 42.
27. Cordeiro, N. C.; y otros. Análisis Químico de Fases en Lateritas Cubanas/ Revista Minería y Geología; (Vol. 5. No. 3). 1987; p. 53 – 62.
28. Chukhrov, F.V.; y col. On the Manganese Mineralogy in the Lateritic Weathering Crust of Ultrabasic Rocks/ Proceedings of International the 2^{do} Seminar on Lateritization Processes; Sao Paulo. IGCP/IAGC. 1983; p. 147 – 158.
29. De Goes, M.A.; A.B. Da Luz; M. Valente. Tratamiento de Minerías/ 2^{da} Revisión e Ampliada, CETME; Rio de Janeiro. 1998; 676p.
30. De Lara, A.R; E. Calero; J. Labadié. Química General/ Editorial Pueblo y Educación. 1987; 487p.
31. Demerquita, L.M.; T. Rodríguez; S. Gómez. Bioleaching of a Brazilian Caolinit Brasileña Using Organic Acid and Fermentativ Means/ Minerals Engineering; (Vol. 9, N. 9). 1996; p. 965 – 971.
32. Dobrojotov, G.N. Representación Gráfica de los Resultados Investigativos Experimentales/ Folleto Metodológico; Moscú. 1988.
33. Duyvesteyn, W.P.; C.M. Omofoma. Recovery of Nickel from Bioleach Solution/ Patent Number: 5626648; BHP Minerals International Inc. 1997.
34. Fernández, M.E. Sovershenstvovanie Pererabotky Okisnij Nikelivij rud Suchetom Komplekcnovo Izpolzovania rud/ Disc. ha isk uch sten; Cand. tejn nauk, L.G.I. Leningrado. 1991.
35. Fieser, L.F.; M. Fieser. Química Orgánica Superior/ Ediciones Grijalbo S. A: Barcelona – México, 1966; 2131p.
36. Frenay, J. Bioleaching of Cobalt Arsenides/ Proceedins of the Nickel and Cobalt. Intarnational Symposium; Canada (Vol. 1). August 17 – 20, 1997; p. 111 – 122.
37. García, C.R; L.J. Fiffe. Cinética de Disolución del Hierro Presente en Colas del Proceso Ácido en Soluciones de Ácido Cítrico/ Trabajo de Diploma. Centro de Estudio de Biotecnología Industrial (CEBI); Santiago de Cuba. 1993.
38. García, R.; L. Abin; O. Coto. Selección de Cepas Fúngicas con Potencialidades para su Empleo en la Biolixiviación de Minerales Lateríticos/ Trabajo de Diploma; Ciudad de la Habana. 1999; 60p.

39. Garingarao, R. M.; M.A. Palad. Cyclic Acid Leaching of Nickel Bearing Oxide and Silicate Ores with Subsequent Iron Removal from Leach Liquor/ Patent Number: 3880981. 1975.
40. Ginsburg, I. y otros. Minerales de la Corteza de Intemperismo Antigua de los Urales/ Academia de Ciencias de la URSS. 1951.
41. Golightly, J.P. Nickeliferous Lateritic Deposits/ Economic Geology. 75TH Anniversary; (Vol. 1). 1981; p. 710 – 735.
42. Gómez, R.A. Leaching Process for Nickel, Cobalt and Manganese Ores. Patente Number: 5393320; Australia.1995.
43. Gómez, Y.; O. Coto. Selección y Caracterización de Cepas Bacterianas Resistentes a Níquel y Cobalto Aisladas del Yacimiento Laterítico de Moa/ Tesis en Opción al Grado Científico de Master en Ciencias Microbiológicas; Ciudad de la Habana. 2000; 59p.
44. Hellsten, K.J.; A.C. Napier. The Cawse Nickel/Cobalt Project/ The Cobalt Conference. Cobalt Institute; Melbourne. Australia. 1998.
45. Henderson, M.E.K.; R.B. Duff. The Liberation of Metallic ions and Silicates of Minerals, Rocks and Soils for Activiti from fungi/ Journal of Soil Science; (Vol. 14, N. 2). 1963.
46. Hernández, A.; M.M. Toirac; A. Coello. Estudio Preliminar para la Obtención de Concentrados de Cromita a partir del Yacimiento de Cortezas de Intemperismo “Casimbas”, Pinares de Mayarí/ Revista Minería y Geología; (Vol. XII, N.2). 1995; p. 23 – 26.
47. Herrera, V.; L. Giraldino. La Biotecnología en la Recuperación de Níquel y Cobalto de las Colas y los Minerales de Baja Ley de la Industria Niquelera Cubana/ II Simposio Internacional de Minería y Metalurgia. MINEMETAL’ 91; Cuba. Noviembre 20 – 22; 1991.
48. Iglesias, N.; F. Carranza; I. Palencia. La Biolixiviación como Pretratamiento de Menas Auríferas Refractarias en Matriz de Sulfuros/ Revista de Metalurgia (CENIM); (Vol. 34, N.1). 1998; p. 29 – 38.
49. Iler, R.K.; P.B. Queneau; M.W. Cooperrider. Control of Silica Scaling During Acid Leaching of Lateritic Ore/ Patent Number: 4399109. 1983.

50. Kar, R.N.; L.B. Sukla; V.V. Panchanadickar. Extraction of Cobalt and Nickel from Lateritic Nickel ore Using *Rhizopus arrhizus*/ Biohydrometallurgical Processing; Universidad de Chile (Vol. 1). 1995; p. 417 – 424.
51. Kastkin, A.G. Operaciones Básicas y Aparatos en la Tecnología Química. Tomo I/ Editorial Pueblo y Educación. 1987; 729p.
52. Kontopoulos, A.; K. Komnitsas. Extraction of Nickel and Cobalt from Greek Laterites by Sulphuric Acid Pressure Leaching/ International Seminar on Lateritic ore Acid Leaching Technology; Moa, Cuba. Noviembre 10 – 17, 1991; 13p.
53. Krause, E. Method for Acidic Leaching of Lateritic Ores/ Patent Number: 5575981. 1996.
54. Krause, E.; A. Singhal; B.C. Blakey; V.G. Papangelakis; D. Georgiou. Sulfuric Acid Leaching of Nickeliferous Laterites/ Proceedings of the Nickel and Cobalt. International Symposium; Canada (Vol. 1). August 17 – 20, 1997; p. 441 – 458.
55. Korobushkina, E.D.; G.I. Karavaiko; I.M. Korobushkin. Role of Microorganisms in the Hypergene Migration of Gold/ Biogeotechnology of Metals. Proceedings of International Seminar and International Training Course; Moscow. 1985; p. 125 – 140.
56. Langford, C.H.; H.B. Gray. Ligand Substitutions Process/ Editorial W.A. Benjamín, Inc.; New York. 1965; 109p.
57. Lavaut, W. Tendencias Geológicas del Intemperismo de las Rocas Ultramáficas en Cuba Oriental/ Revista Minería y Geología; (Vol. XV, N.1). 1998; p. 9 – 16.
58. Le Roux, N.; D. Wakertey; V. Perry. Metallurgical Application of Microbiological Phenomena/ Academic Press; New York. 1978; 167p.
59. Levenspiel, O. Ingeniería de las Reacciones Químicas/ Editorial Pueblo y Educación; La Habana. Marzo 1985; 629p.
60. Llorca, S. Specimen from New Caledonia/ Academic Science Service; (N. 2). 1988.
61. Lowenhaupt, E.H.; J.E. Litz; D.L. Howe. Recovery of Nickel and Cobalt by Controlled Sulfuric Acid Leaching/ Patent Number: 4541868; 1985.
62. Lowenhaupt, E.H.; J.E. Litz; D.L. Howe. Method of Recovering Nickel from Laterite Ores/ Patent Number: 4548794; 1985.

63. Manceau, A.; S. Llorca; G. Calas. Crystal Chemistry of Cobalt and Nickel in Lithiophorite and Asbolane from New Caledonia/ *Geochimica et Cosmochimica Acta*: Pergamon Journals Ltd; USA (Vol. 51). 1987; p.105 – 113.
64. Maquet, M.; y col. Signalures of Nickel and Iron in Optical Spectra of Limonitic Ores from New Caledonia/ *Application to Determination of Nickel Contents Mineralium Deposita*; Berlin (Vol. 16, N. 4). 1981; p. 357 – 373.
65. Mayo, Y.; N. Bruguera. Estudio de la Cinética de la Molienda del Escombros Laterítico del Yacimiento Punta Gorda/ *Informe Técnico*. 1998; 16p.
66. McKenzie, D.I.; D. Dengs; A. Buchanan. The Solubilisation of Nickel, Cobalt and Iron from Laterites by Means of Organic Chelating Acids at Low pH/ *International Journal Minerals Processing*; (Vol. 21). 1987; p. 275 – 292.
67. Meyer, W.T.; P.K. Theobald Jr.; H. Bloom. Geophysics and Geochemistry in the Search for Metallic ores/ *Geological Survey of Canada. Economic Geology Report*; (N. 31). 1977; p. 411 – 434.
68. Miller, D.M.; D.W. Dew; A.E. Norton; P.M. Cole; G. Benetis. The BioNIC Process: Description of the Process and Presentation of Pilot Plant Results/ *Proceedings of the Nickel and Cobalt. International Symposium; Canada (Vol. 1). August 17 – 20, 1997*; p. 97 – 111.
69. Mitrofanov, S.I.; L.A. Barski; V.D. Samygin. Investigaciones de la Capacidad de Enriquecimiento de los Minerales/ *Editorial MIR; Moscú*. 1982; 435p.
70. Monhemius, A.J. Treatment of Laterite Ores of Nickel to Produce Ferronickel, Matte or Precipitated Sulphide/ *Critical Reports on Applied Chemistry*; (Vol. 17). 1987.
71. Morrison, R.T.; R.N. Boyd. *Organic Chemistry/ Second Edition*; La Habana. 1971; 1204p.
72. Motteram, G.; M. Ryan; R. Weizenbach. Application of the Pressure Acid Leach Process to Western Australian Ni/Co Laterites/ *Proceedings of the Nickel and Cobalt. International Symposium; Canada (Vol. 1). August 17 – 20, 1997*; p. 391 – 408.
73. Mustapha, A. C. Contribución a la Valoración de las Ferralitas Niquelíferas de Nueva Caledonia/ *CIPIMM; La Habana*. 1977.
74. Nahon, D.; S. Parc. Lateritic Concentrations of Manganese Oxyhydroxides and oxides/ *Senderdruck aus Geologische Rundschau; Francia. Band 79*. 1990.
75. Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compound/ Interscience Publication; Edit Wiley*. 1986. 484p.

76. Nikitin, K.K. Corteza de Intemperismo de las Rocas Ultrabásicas del Macizo Burikal/ Editorial Nauka. 1962.
77. Narayana, K.L.; y col. Effect of Ultrasonic Irradiation on Bioleaching of Sukinda Nickel Ore/ Acoustics Letters; (Vol. 18, N. 12). 1995.
78. Ortiz, J.; A. Guerra; A. Días; O.S. Leyva. Estudio de la Laterita fuera de Balance (Escombros) como Materia Prima Metalúrgica/ Revista Minería y Geología; (Vol. XIV, N. 2). 1997; 16p.
79. Packer, J.; J. Vaughan. A Modern Approach to Organoc Chemistry/ Editorial Revolucionaria. 1973; 973p.
80. Palacios, A.; J. Rodríguez. Tratamiento de Concentrados de Escombros Lateríticos por vía de Lixiviación Acida a Presión/ Revista Minería y Geología; (Vol. XIV, N. 2). 1997; p. 8-14.
81. Palacios, E.G.; A.J. Monhemius. Infrared Spectroscopy of Metal Carboxylates. Determination of Free Acid in Solution/ Hydrometallurgy; Edit Elsevier. <http://www.elsevier.com/locate/hydromet.html>. (N. 62). 2001; p. 135 – 143.
82. Panagiotopoulos, N.; A. Kontopoulos. Atmospheric Pressure Sulfuric Acid Leaching of Low – Grade Hematitic Laterites/ Metallurgy of Nickel and Cobalt. Proceedings of a Symposium: AIME Annual Meeting; Athens. Greece. 1988.
83. Panagiotopoulos, N.; S. Agatzini; A. Kontopoulos. Extraction of Nickel and Cobalt from Serpentinite Tipe Laterites by Atmospheric Pressure Sulfuric Acid Leaching/ TMS Technical Paper; Athens, Greece. 1982; 15p.
84. Parga, J.R.; F.R. Carrillo. Avances en los Métodos de Recuperación de Oro y Plata de Minerales Refractarios/ Revista de Metalurgia (CENIM); España (Vol. 32, N. 4). 1996; p. 255 – 261.
85. Pequero, M.; O. Coto; T. Rojas. Solubilización de Cobalto a partir de una Mena Fuera de Balance por una Cepa de Hongo Filamentoso Productor de Ácido Cítrico/ Trabajo de Diploma; Ciudad de la Habana. 2003; 57p.
86. Pérez, L.; L.J. Pereira; O. Area; J.M. López. Química Inorgánica de los Compuestos Complejos/ Editorial Pueblo y Educación. 1990; 327p.
87. Pons, J.A.; O. Gallardo; Y. Amador. Estudio Preliminar de los Escombros Lateríticos con Fines Siderúrgicos. II Parte/ Informe Técnico; ISMM. Moa. 1996.
88. Rao, V.; S.R.S. Satry; F.E. Scheider; H. Hoberg. Amphoteric Collectors to Enrich Nickel from Lean Lateritic Chomite Overburden/ International Symposium. The

- Problems of Complex Ore Utilization(Cu, Ni, Co, Sn, Al, Mg, Ti and Noble Metals); Saint Petersburg. 1994; 111p.
89. Rodríguez, R.L.; L. Candela. La Contaminación de las Aguas Subterráneas. Moa, Holguín. Cuba/ Jornada sobre la Contaminación de las Aguas Subterráneas: Un Problema Pendiente Valencia; AIH – GE. 1998; p. 305 – 312.
 90. Rodríguez, A. Geoquímica General/ Editorial Félix Varela; La Habana. 1997; 273p.
 91. Rojas, A.L.; G. Orozco. Iniciación al Estudio de las Fases Minerales Portadoras de Níquel en el Horizonte Limonítico del Yacimiento Moa/ Revista Minería y Geología; (Vol. 11, N. 2). 1994; p. 11 – 15.
 92. Rojas, A.L.; Principales Fases Portadoras de Níquel en los Horizontes Lateríticos del Yacimiento Moa/ Tesis Presentada en Opción al Grado Científico de Doctor en Ciencias Geológicas; Moa. 1995; 112 p.
 93. Schegel, H.G.; y col. A Community of Nickel – Resistant Bacteria Under Nickel – Hyperaccumulating Plants/ The Vegetation of Ultramafic (Serpentine) Soils. Proceedings of the First International Conference on Serpentine Ecology; University of California, USA. June 19 – 22, 1991.
 94. Schellmann, W. Behaviour of Nickel, Cobalt and Crom in Ferruginous Lateritic Nickeliferous Ores/ Bulletin du B.R.G.M; (Section - 2, N. 3). 1978.
 95. Sen, R.; K. Takahashi; R. Fortin; D.J. Apottiswood; B. Yarar. Bulk and Surface Characterization of Lateritic Ore by Various Physico – Chemical Methods/ International Journal of Mineral Processing; (Vol. 19). 1987; p. 43 – 67.
 96. Searle, P. Outlook for Cobalt in the Short to Medium Term/ London, UK. 1997.
 97. Searle, P. Global the Nickel Market, RBC Dominion Securities/ Cobalt Strategic Aspects; London, UK. 1998.
 98. Sinnecker, H. Sobre algunas Posibilidades del Desarrollo de la Producción del Níquel y el Cobalto en Cuba y de las Tareas Resultantes de éstas para la Investigación/ Informe Técnico. Academia Alemana de Ciencias en Berlín; La Habana. 1969.
 99. Shedd, K. B. Cobalt/ U. S. Geological Survey Minerals Yearbook. 2000; 18p.
 100. Sobol, S.I. Composición de las Lateritas de Moa y su Influencia sobre los Procesos de Lixiviación de Minerales por Ácido Sulfúrico en Autoclaves/ Revista Tecnológica; (N.5 y 6). 1968.
 101. Solomons, T.W. G. Química Orgánica/ Editorial Limusa S. A; México. 1987; 1125p.

102. Stehlin, A.; K. Huber; T. Maier. Bioleaching Auxiliary/ Patent Number: 5646271; Ciba – Geigy Corporation. 1997.
103. Stevens, L.G.; L.A. Goeller; M. Miller. Hydrometallurgical Recovery of Nickel Values from Laterites/ Patent Number: 3903241. 1975.
104. Strasser, H.; H. Brunner; F. Schinner. Facilidad de Recuperación de Níquel y Vanadio de un Polvo Filtrado de un Horno de Combustión/ Biohydrometallurgical Technologies; The Minerals, Metal & Materials Society. 1993.
105. Sukla, L.B.; V.V. Panchanadikar; R.N. Kar. Microbial Leaching of Lateritic Nickel Ore/ World Journal of Microbiology & Biotechnology; (Vol. 9, N. 2). 1993; p. 255 – 257.
106. Sukla, L.B.; V.V. Panchanadikar. Bioleaching of Lateritic Nickel Using a Heterotrophic Microorganism/ Hydrometallurgy; (Vol. 32, N. 3). 1993; p. 373 – 379.
107. Sukla, L.B.; V.V. Panchanadikar. Bioleaching of Lateritic Nickel Ores Using Indigenous Microflora/ Biohydrometallurgical Technologies. 1993; p. 205 – 215.
108. Sukla, L.B.; K.M. Swamy.; K.L. Narayana.; R.N. Kar.; V.V. Panchanadikar. Bioleaching of Lateritic Ores of Sukinda by Using Ultrasonic/ Hydrometallurgy; (Vol. 37, N. 3). 1995; p.387 – 391.
109. Sukla, L.B. R.N. Kar; S. Choudhury; R. K. Mishara; V.V. Panchanadikar. Bioleaching of Lateritic Nickel Ore Using Penicillium sp/ Transactions of the Indian Institute of Metals; (Vol. 48, No. 2). 1995; p. 103 – 106.
110. Swamy, K.M.; L.B. Sukla; K.T. Narayana; R.N. Kar; V.V. Panchanadikar. Bioleaching of Sukinda Laterite Using Ultrasonics/ Hydrometallurgy; (Vol. 37). 1995; p. 387 – 391.
111. Swardjo, W. Beneficio y Posibilidades Siderúrgicas de los Escombros Lateríticos/ Revista Tecnológica; (N. 4). 1969; p. 25 – 30.
112. Tang, J.; M. Valix. Leachability of Low Grade Nickel Laterite Ores in Organic Acids/ Edit. Elsevier Science B. V <http://www.sciencedirect.com/science.html>. 2002; 8p.
113. Tarasova, J.I.; N.N. Kavski; R.T. Kairullina; G.I. Karavaiko; A.W.L. Dudeney. Red Mud Leaching with Fungal Metabolites/ Biohydrometallurgical Processing. Universidad de Chile; (Vol. 1). 1995; p. 397 – 384.
114. Tarasova, J.I.; N.N. Khavski. The Effects of Ultrasonic in the Bioleaching of Lateritic/ Biohydrometallurgical Technologies; The Minerals, Metals and Materials Society. 1993; p. 357 – 361.

115. Taylor, A. Process Selection. Nickel and Cobalt Laterites/ The How to of Project Development; Melbourne, Australia. May 4 – 5, 1995.
116. Torma, A.E.; J.E. Wey; B. Pesic. Bioextraction of Cobalt from Cobaltite/ Metallurgy; (Vol. 47, N. 7). 1993; p. 648 – 651.
117. Tungkaviveshkul, T.; P. Thiravetian; M. Tanticharoen. Mechanism for Bioleaching of Zinc Silicate Residue by Organic Acid Producing Microorganisms/ Biohydrometallurgical Processing; Universidad de Chile (Vol. 1). 1995; p. 385 – 393.
118. Tzeferis, P.G. Mechanisms Important for Bioleaching and Metals Accumulation by Microorganisms/ Minerals Metallurgical Trans.; (Vol. 1). 1992; p. 85 – 107.
119. Tzeferis, P.G.; S. Agatzini; E.T. Nerantzis. Microbial Leaching of Non – Sulfide Nickel Ores Using Heterotrophic Microorganism/ Letters in Applied Microbiology; (Vol. 18, N. 4). 1994; p. 209 – 213.
120. Tzeferis, P.G. Leaching of a Low – Grade Hematitic Laterite Ore Using Fungi and Biologically Produced Acid Metabolites/ International Journal of Mineral Processing; (Vol. 42, N. 3 – 4). 1994; p. 267 – 283.
121. Valix, M.; J. Y. Tang; W. H. Cheung. The Effects of Mineralogy on the Biological Leaching of Nickel Laterite Ores/ Minerals Engineering; Editorial Elsevier Science Ltd (Vol. 14, N. 12). 2001; p. 1629 – 1635.
122. Valix, M.; F. Usai; R. Malik. Fungal Bioleaching of Low Grade Laterites Ores/ Minerals Engineering; Editorial Elsevier Science Ltd (Vol. 14, N. 2). 2001; p. 197 – 203.
123. Van Oorschot, H.M. Chemical Distinction Between Lithogenic and Pedogenic Iron Oxides in Environmental Magnetism/ Geological Ultraiectina; (N. 208). 2001; 199p.
124. Vera, A. Introducción a los Yacimientos de Níquel Cubanos/ Editorial ORBE; Ciudad de la Habana. 1979; 212p.
125. Vershinin, A.S.; F. Bravo; J. Rodríguez. Vías para la Utilización Óptima de las Lateritas Niquelíferas/ Revista de Minería y Geología; (N. 1). 1984; p. 107 – 138.
126. Weir, D.R.; J. Subir Rao; G. Alemany. Economic Factors in Processing of Laterite Deposits/ International Conference on Acid Leaching of Laterites at Moa, Cuba. November 11 – 15, 1991; 23p.
127. Wicker, G.R.; M.C. Jha. Developments in the AMAX-COFREMMI Acid Leach Process for Nickel Laterites/ 25th Annual Conference of Metallurgists; Toronto, Ontario. August 17-20, 1986; p. 566-577.

128. Wilkinson, G.; R. D. Gillard; J.A. McCleverty. The Synthesis, Reactions, Properties and Applications of Coordination Compounds/ Middle Transition Elements; (Vol. 4). 1988; 1405p.
129. Xenidis, A.; A. Kontopoulos. Determination of the Organic Phase Complexes Formed During the Extraction of Fe(III) from Iron – Nickel – Cobalt Sulfate Solutions with D2EHPA/ Society of Mining Engineers Annual Meeting Phoenix; Arizona, USA. January 25 – 28, 1988; 13p.
130. Zelikman, A.N.; G.N. Voldman; L.V. Beliaevskaya. Teoría de los Procesos Hidrometalúrgicos/ Editorial Vneshtorgizdat; Moscu. 1982; 494p.

ANEXOS.

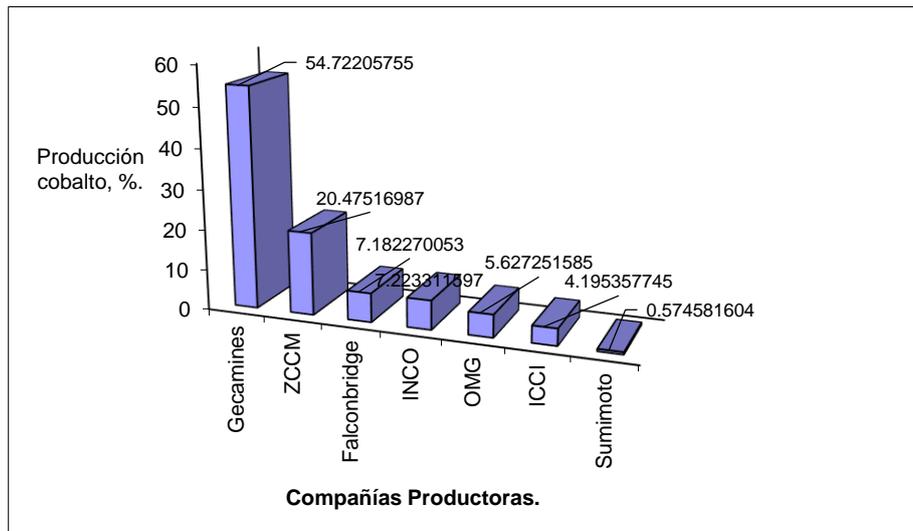


Figura 1. Estado de la Producción Mundial de Cobalto en la década de los 80. Fuente: CUBANIQUEL, 1986.

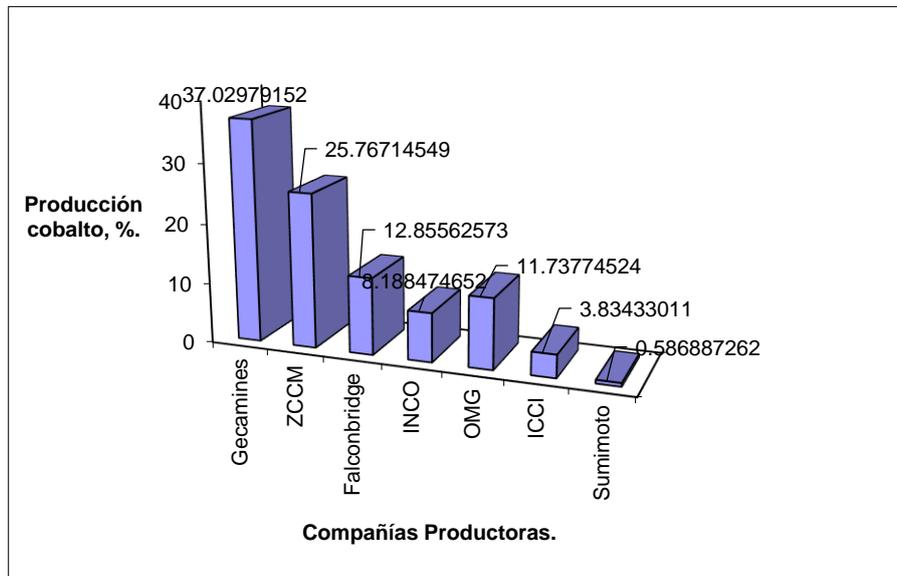


Figura 2. Estado de la Producción Mundial de Cobalto en la década de los 90. Fuente: Cobalt Fact, Canadá, 1996.

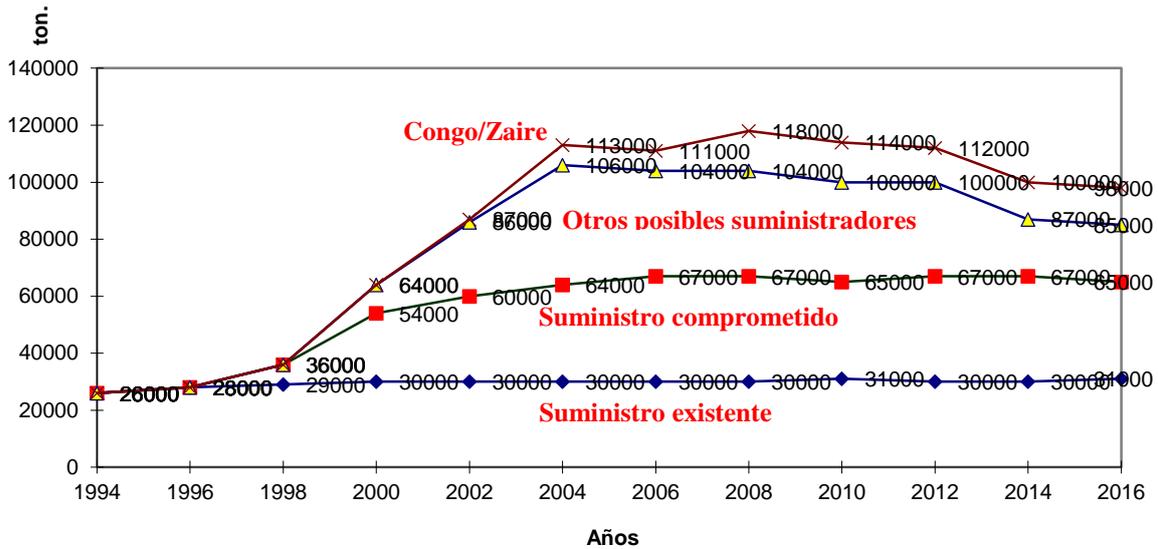


Figura 3. Suministro del Cobalto estimado hasta el año 2016. Fuente: Searle, 1997.

Tabla 1. Capacidad adsorptiva de los óxidos de manganeso y hierro por iones metálicos.

Elementos no atrapados por óxidos	Elementos probablemente no atrapados por óxidos	Elementos adsorbidos débilmente por óxidos	Elementos adsorbidos fuertemente por óxidos de Mn	Elementos adsorbidos fuertemente por óxidos de Fe
B	Ag	Cu	Ba	As
Cr	Be	Mo	Cd	In
K	Ca	Pb	Co	---
Mg	Ga	Sr	Ni	---
Rb	La	---	Tl	---
Sc	Sb	---	Zn	---
Ti	Y	---	---	---
V	---	---	---	---
Zr	---	---	---	---

Tabla 2. Composición mineralógica más común de las cortezas de intemperismo.
Fuente: A.L. Rojas Puron, 1995.

Componente Principal	Mineral	Formula Química
Fe ₂ O ₃ FeO	Goethita Magnetita Maghemita Hematites Lepidocrosita Akaganeita Ferrihydrita Fayalita	FeOOH FeFe ₂ O ₄ Fe ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ FeOOH FeOOH Fe ₂ O ₃ *2FeOOH*6H ₂ O Fe ₂ (SiO ₄)
Cr ₂ O ₃	Espinelas Cromíferas	(Mg, Fe) (Cr, Al, Fe) ₂ O ₄
MnO ₄ MnO ₂	Psilomelano Braunita Pirolusita Hausmanita	m.MnO*MnO ₂ *nH ₂ O Mn ₂ O ₃ MnO ₂ MnMn ₂ O ₄
Al ₂ O ₃	Gibbsita Bohemita Caolinita Hallosyta	Al(OH) ₃ Al(OOH) Al ₄ (Si ₄ O ₁₀) (OH) ₈
SiO ₂	Cuarzo Nepouita Nontronita	SiO ₂ Ni ₆ (Si ₄ O ₁₀)*(OH) ₈ Fe ₂ ((Si, Al) ₄ O ₁₀)(OH) ₈ * nH ₂ O

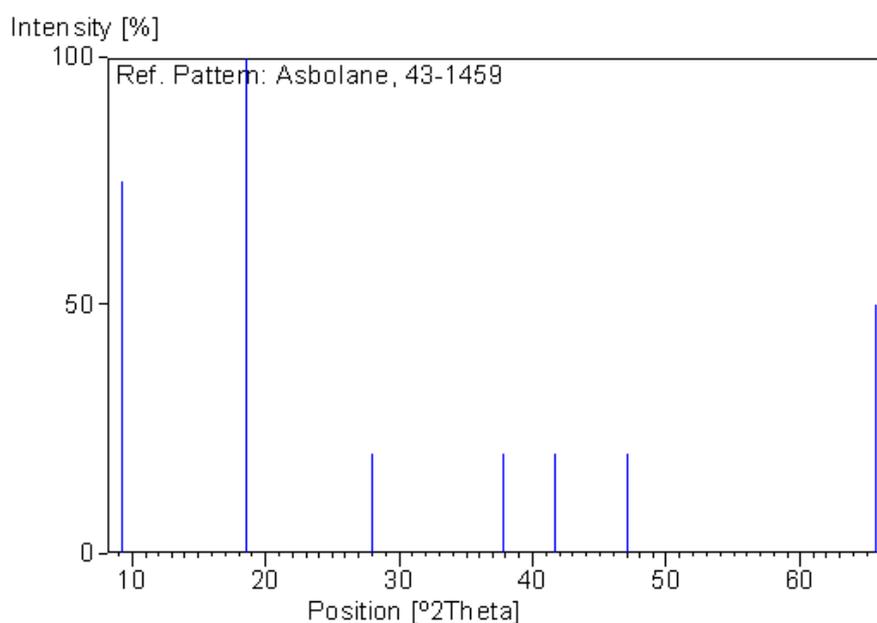


Figura 4. Diagrama modelo de la fase mineralógica Asbolana ($(Co,Ni)Mn_{2+4}O_4(OH)_2 \cdot xH_2O$),. Fuente: S. Llorca; 1988.

Tabla 3. Ficha que caracteriza la fase mineralógica Asbolana portadora de cobalto.
Fuente: S. Llorca; 1988.

Name and formula					
Reference code	43-1459				
Mineral name:	Asbolane				
PDF index name:	Cobalt Nickel Manganese Oxide Hydroxide Hydrate				
Chemical formula	$(Co, Ni) Mn_2 +4O_4 (OH)_2 \cdot xH_2O$				
Crystallographic parameters					
Crystal system	Hexagonal				
Space group	P-E				
a (Å):	2,8300				
b (Å):	2,8300				
c (Å):	9,4800				
Alpha (°):	90,0000				
Beta (°):	90,0000				
Gamma (°):	120,0000				
Volume of cell	25,75				
Subfiles and Quality					
Subfiles	Inorganic Mineral Corrosion				
Quality	Blank (B)				
Comments					
Sample source	Specimen from New Caledonia				
References					
Primary reference	Llorca, S., C.R. Acad. Sci., Ser. 2, 307, 155, (1988)				
Peak list					
No.	h	k	l	d [Å]	I [%]
1	0	0	1	9,55000	075,0
2	0	0	2	4,78000	100,0
3	0	0	3	3,18000	20,0
4	1	0	1	2,38000	20,0
5	1	0	2	2,17000	20,0
6	1	0	3	1,93000	20,0
7	1	1	0	1,42000	50,0

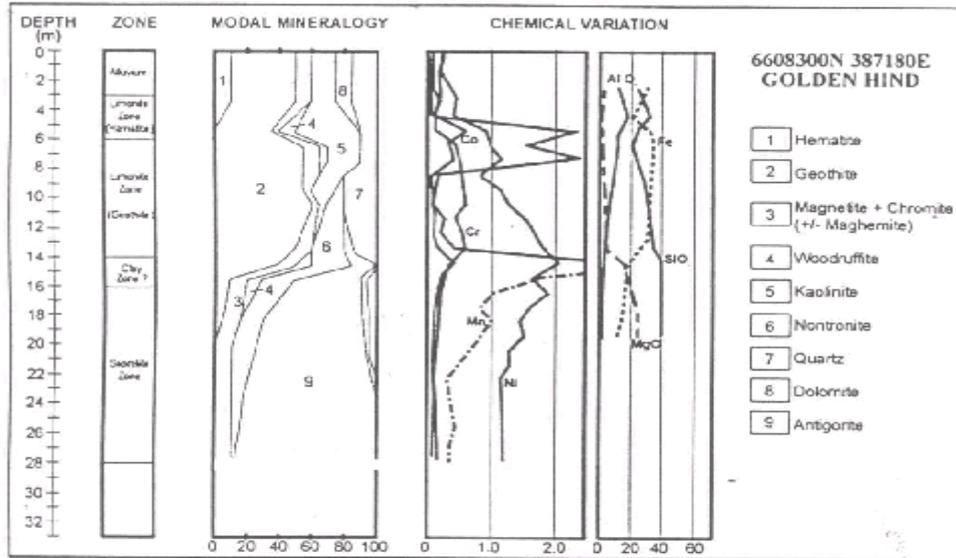


Figura 5. Perfil laterítico en cortezas de intemperismo. Proyecto Bulong. Australia.

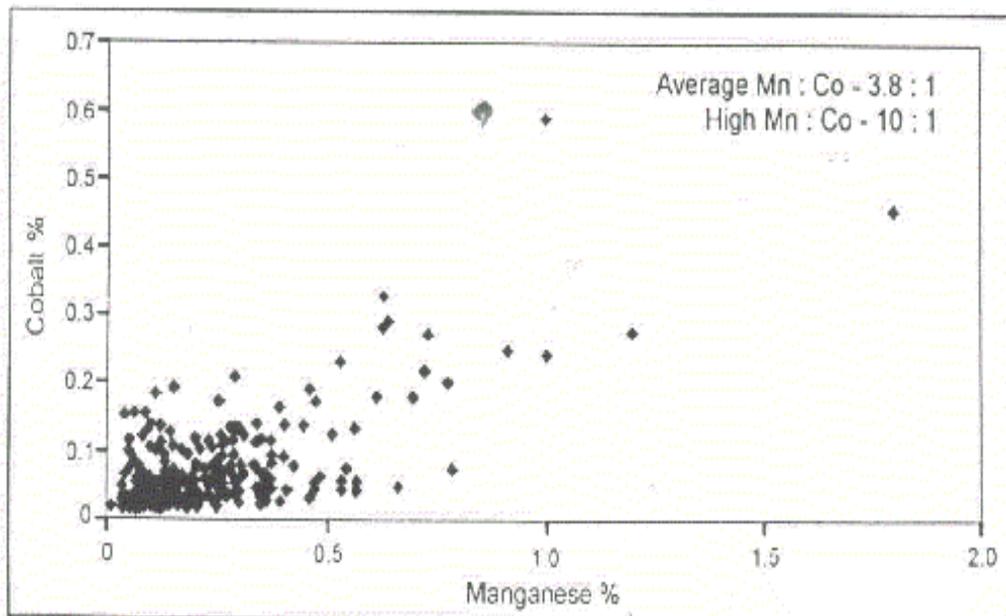


Figura 6. Relación Co:Mn en las menas niquelíferas empleadas en el Proyecto Bulong. Australia. Fuente: D. T. Cairns, 1998.



Figura 7. Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X. Laboratorio Central del CEINNIQ, Moa.

Tabla 4. Composición química de la mena laterítica fuera de balance del Yacimiento Punta Gorda por Espectrofotometría de Absorción Atómica.

Elementos químicos	-0.045 + 0.0 mm	-0.09+ 0.045mm	-0.25 + 0.15 mm	-0.3+0.25 mm
	Contenido, %	Contenido, %	Contenido, %	Contenido, %
Ni	0.440	0.433	0.402	0.414
Co	0.057	0.055	0.050	0.046
Fe	37.29	37.84	36.86	37.95
Mn	0.614	0.608	0.568	0.545
Al	9.17	10.12	11.30	10.08
Mg	0.43	0.17	0.19	0.16
Zn	0.013	0.019	0.016	0.019
Cu	0.016	0.017	0.016	0.018
Si	1.30	1.60	1.60	1.10
Cr	1.27	1.43	1.77	1.86



Figura 8. Espectrometría de Emisión Atómica por Plasma Inducido (ICP), JN-24. Laboratorio Central del CEINNIQ, Moa.

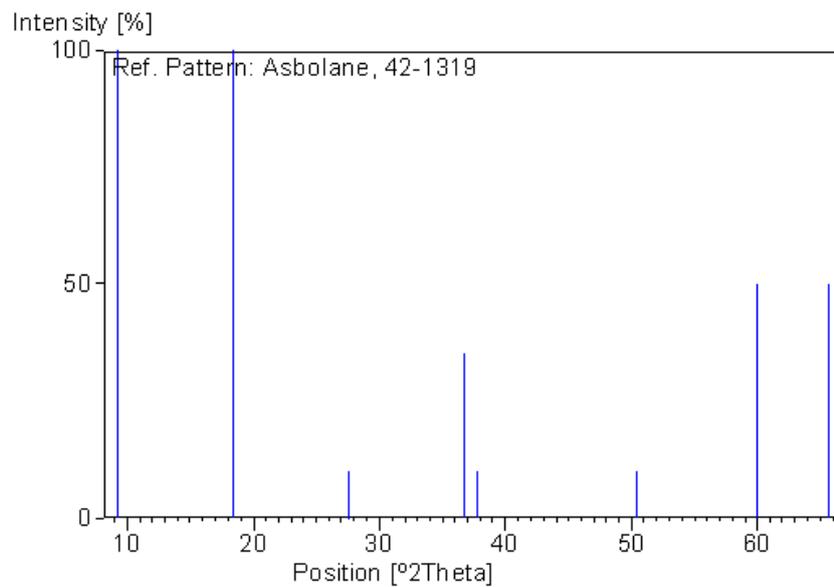


Figura 9. Diagrama modelo de la fase mineralógica Asbolana ($\text{NiMn}_2\text{O}_3(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Fuente: S. Llorca; 1988.

Tabla 5. Ficha que caracteriza la fase mineralógica Asbolana portadora de níquel.
Fuente: S. Llorca; 1988.

Name and formula	
Reference code	42-1319
Mineral name:	Asbolane
PDF index name:	Nickel Manganese Oxide Hydroxide Hydrate
Empirical formula	H₆Mn₂NiO₈
Chemical formula	NiMn₂O₃ (OH)₄ · H₂O
Crystallographic parameters	
Crystal system	Hexagonal
Space group	P-3m1
Space group number	164
a (Å):	5,6540
b (Å):	5,6540
c (Å):	9,5800
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	120,0000
Volume of cell	265,22
Z	2,00
Subfiles and Quality	
Subfiles	Inorganic Mineral Corrosion
Quality	Blank (B)
Comments	
Color	Black
General comments	Cell parameters calculated from indexes reported in reference
Sample source	Specimen from New Caledonia
References	
Primary reference	Llorca, S., C.R. Acad. Sci., Ser. 2, 307, 155, (1988)
Peak list	
	No. h k l d [Å] I [%]
	1 0 0 1 9,60000 100,0
	2 0 0 2 4,83000 100,0
	3 0 0 3 3,23000 10,0
	4 2 0 0 2,44600 35,0
	5 2 0 1 2,38000 10,0
	6 2 1 1 1,81000 10,0
	7 3 0 2 1,54000 50,0
	8 2 2 0 1,42000 50,0

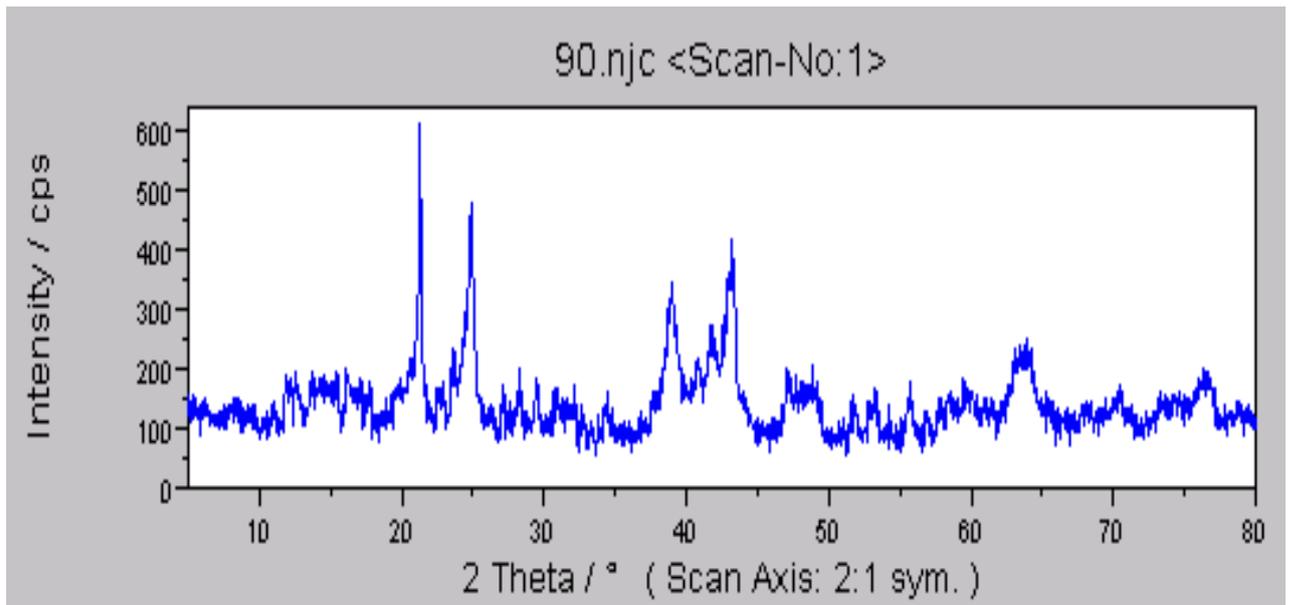


Figura 10. Difractograma de Rayos X de una mena laterítica fuera de balance de granulometría 0,090 mm.

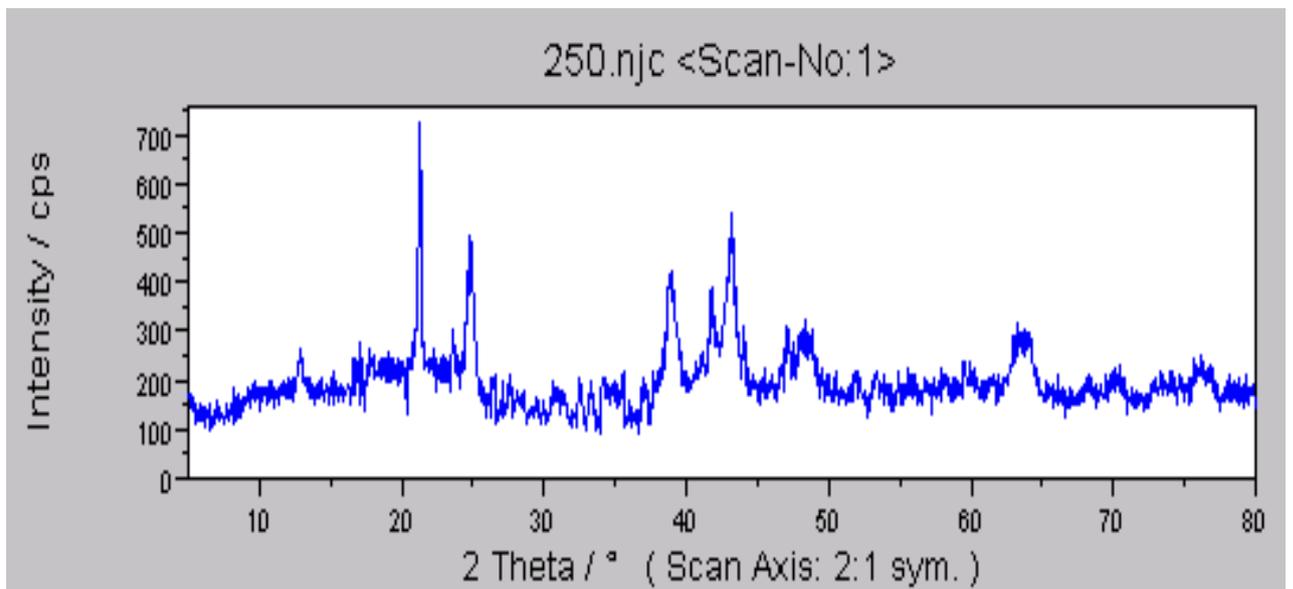


Figura 11. Difractograma de Rayos X de una mena laterítica fuera de balance de granulometría 0,250 mm.

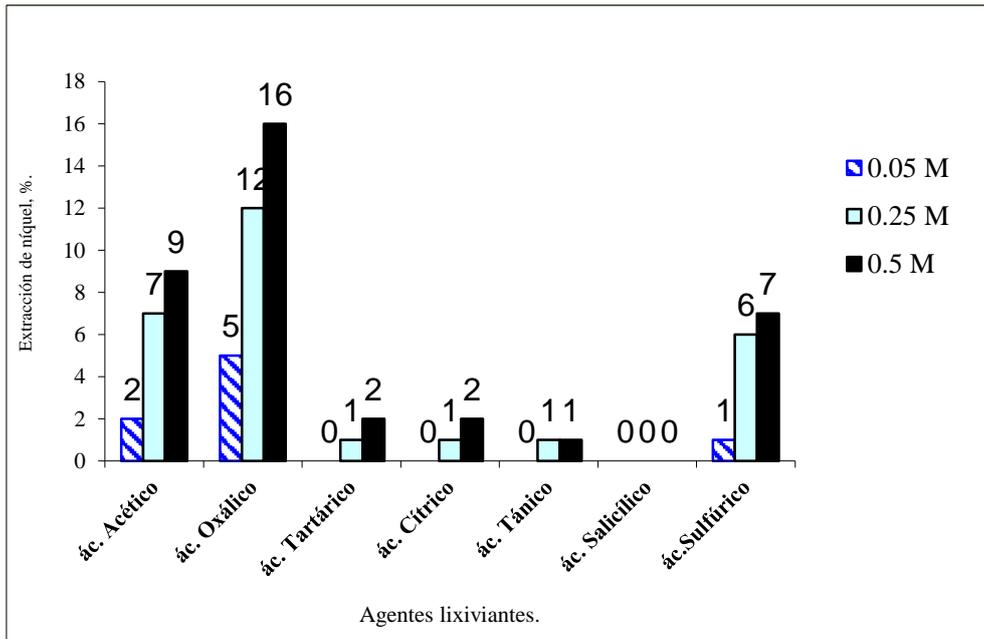


Figura 12. Influencia de la concentración inicial del ácido en la extracción del níquel a la granulometría (-0.3 + 0.25 mm).

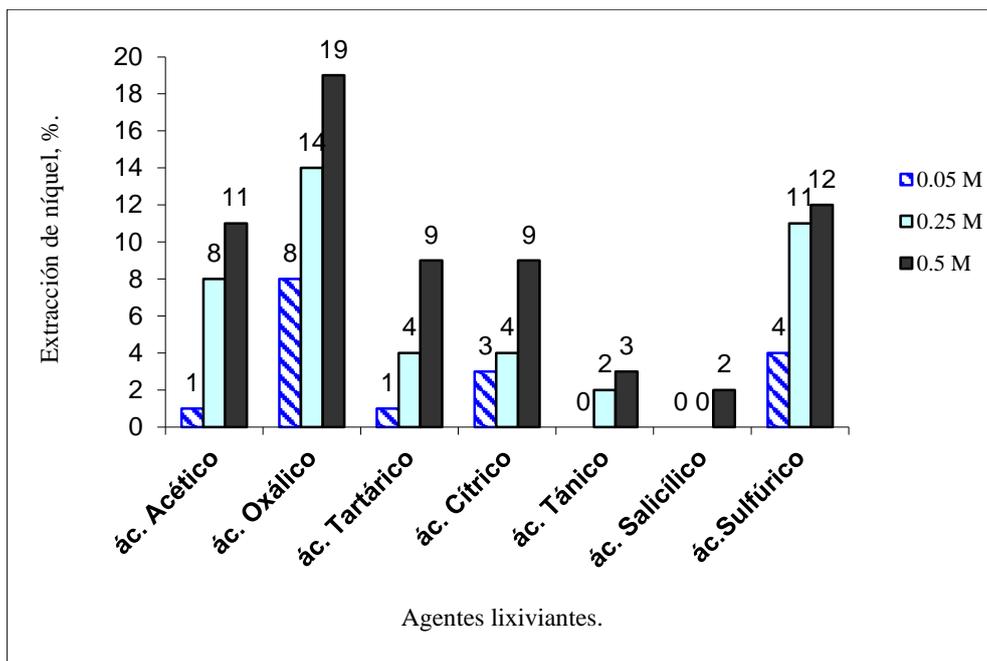


Figura 13. Influencia de la concentración inicial del ácido en la extracción del níquel a la granulometría (-0.09 + 0.045 mm).

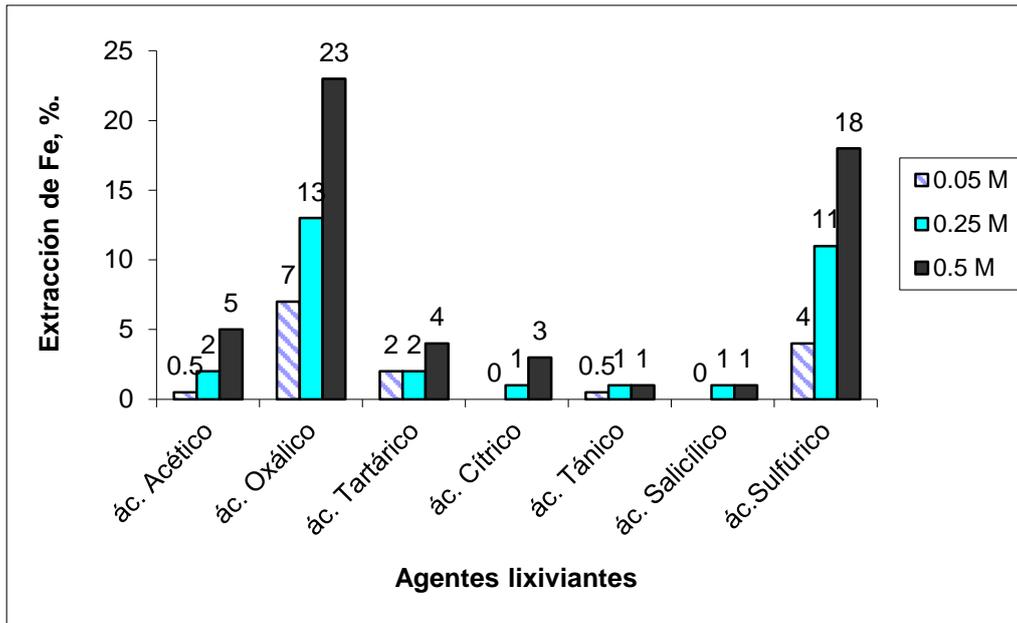


Figura 14. Influencia de la concentración inicial del ácido en la extracción del hierro a la granulometría (-0.3 + 0.25 mm).

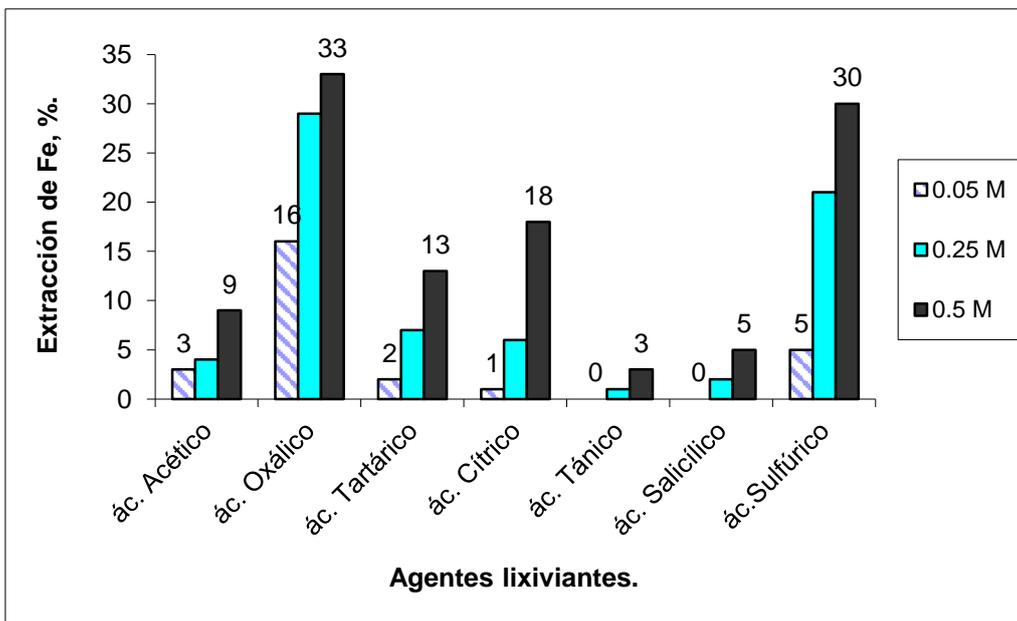


Figura 15. Influencia de la concentración inicial del ácido en la extracción del hierro a la granulometría (-0.09 + 0.045 mm).

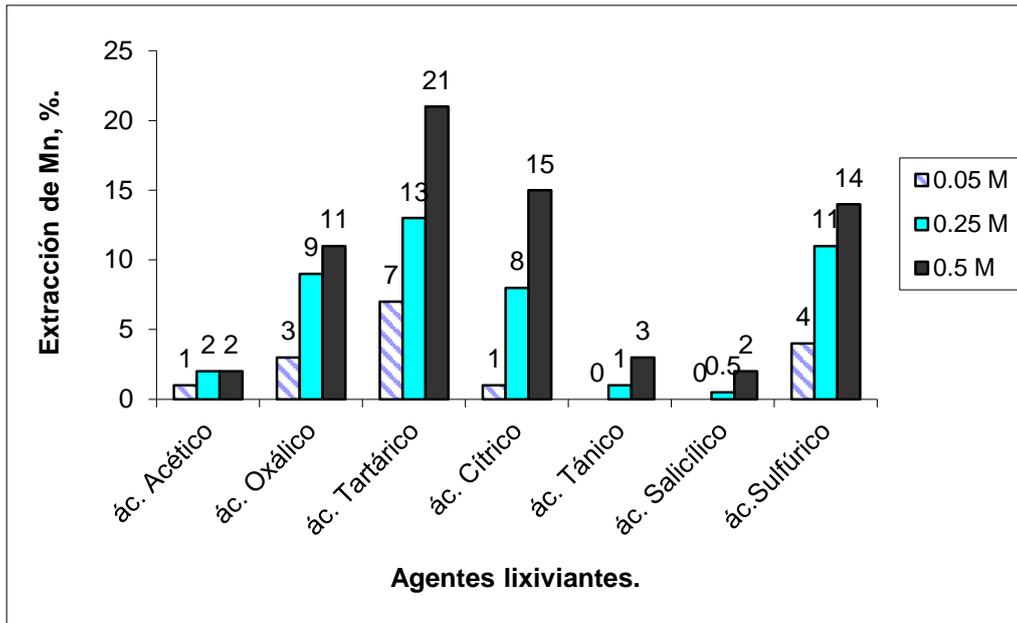


Figura 16. Influencia de la concentración inicial del ácido en la extracción del manganeso a la granulometría (-0.3 + 0.25 mm).

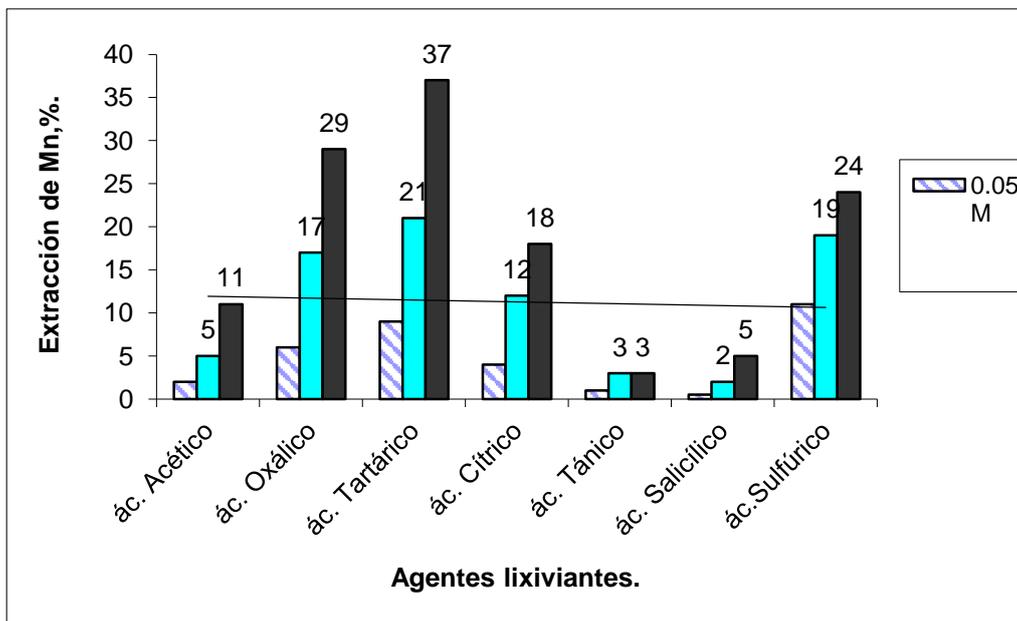


Figura 17. Influencia de la concentración inicial del ácido en la extracción del manganeso a la granulometría (-0.09 + 0.045 mm).

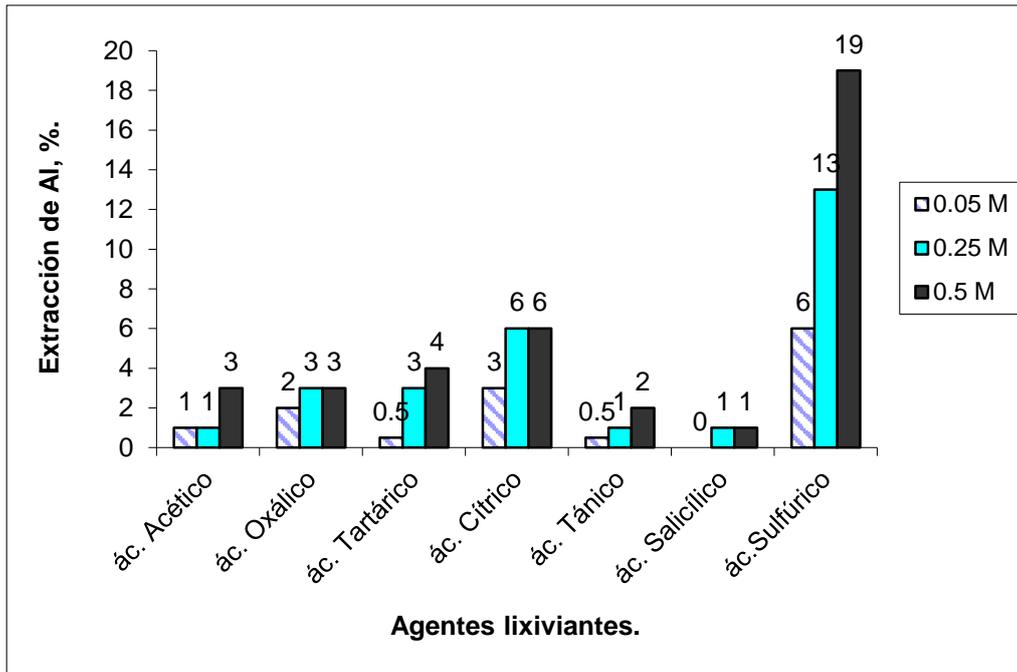


Figura 18. Influencia de la concentración inicial del ácido en la extracción del aluminio a la granulometría (-0.3 + 0.25 mm).

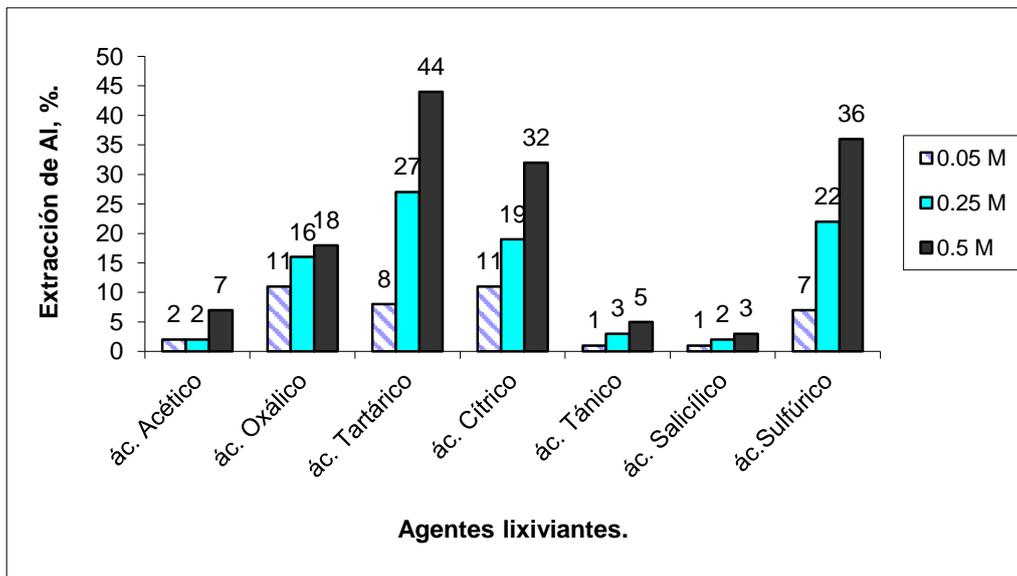


Figura 19. Influencia de la concentración inicial del ácido en la extracción del aluminio a la granulometría (-0.09 + 0.045 mm).

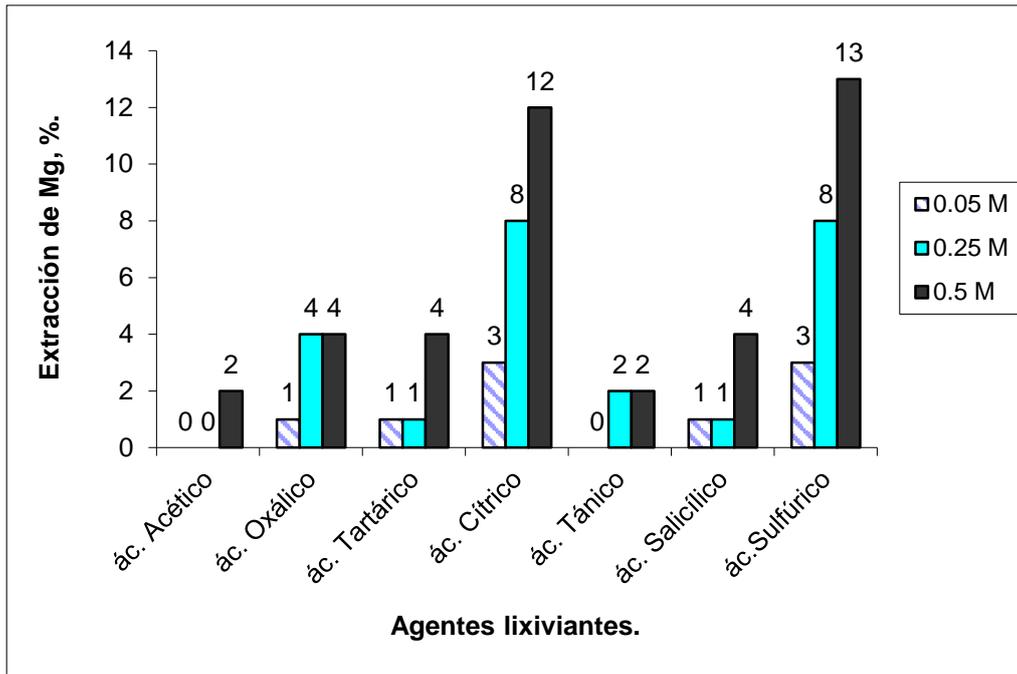


Figura 20. Influencia de la concentración inicial del ácido en la extracción del magnesio a la granulometría (-0.3 + 0.25 mm).

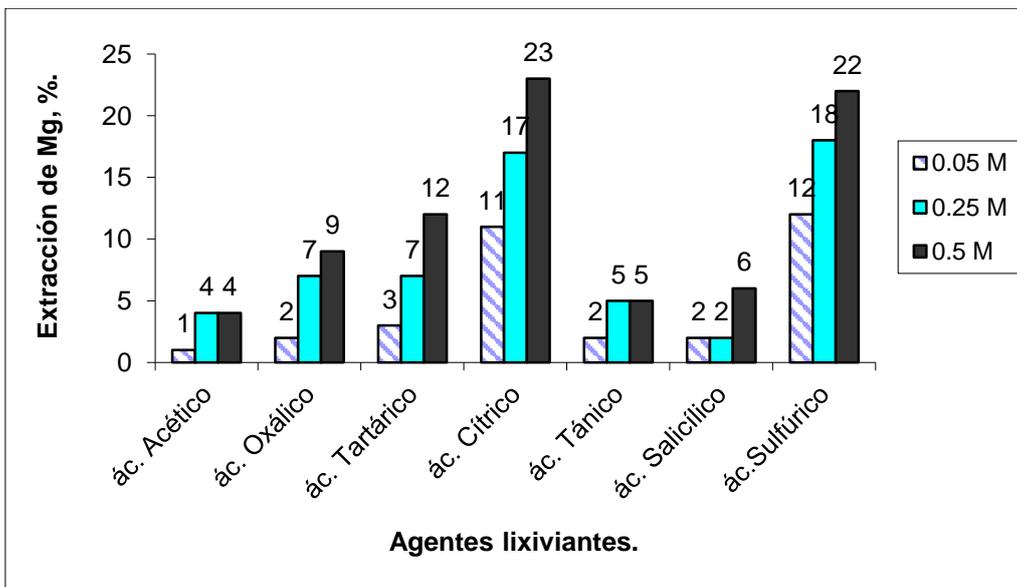


Figura 21. Influencia de la concentración inicial del ácido en la extracción del magnesio a la granulometría (-0.09 + 0.045 mm).

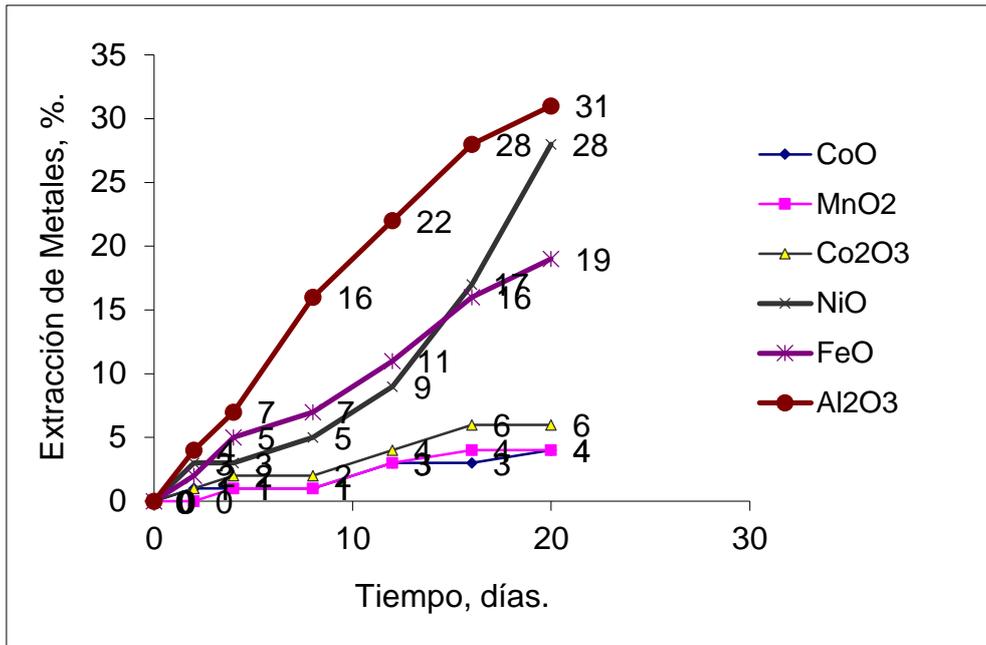


Figura 22. Efecto del ácido cítrico en la extracción de metales durante 20 días de lixiviación.

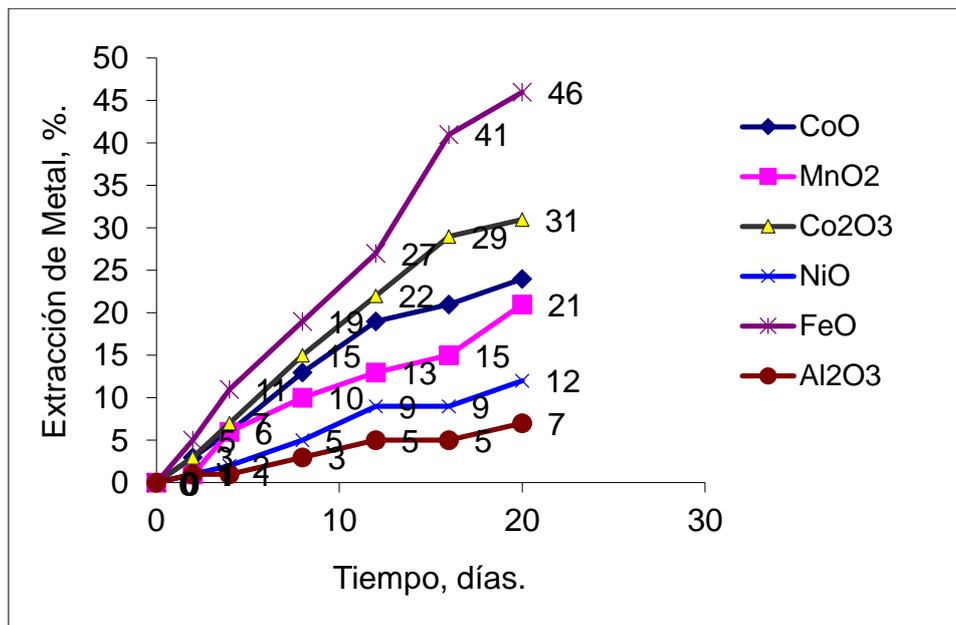


Figura 23. Efecto del ácido oxálico en la extracción de metales durante 20 días de lixiviación.

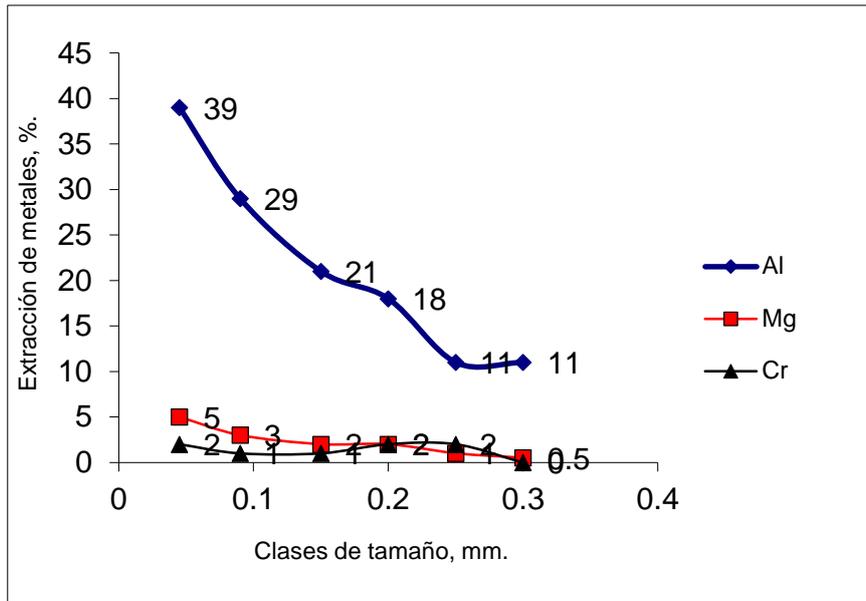


Figura 24. Influencia de la fracción de tamaño en la extracción de metales durante 20 días de lixiviación..

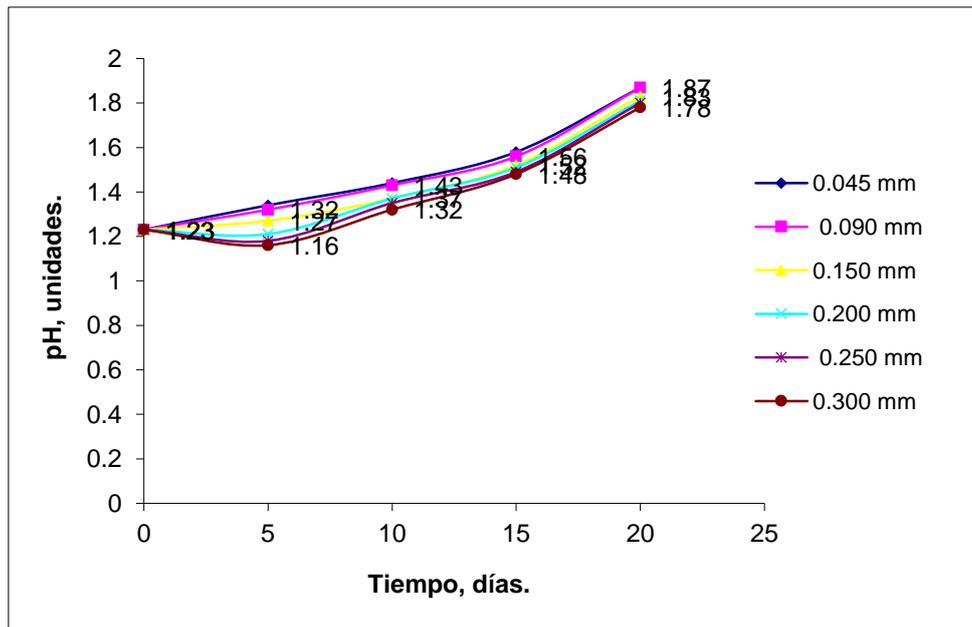


Figura 25. Variación del pH de los licores con la granulometría de la mena a los 20 días de lixiviación.

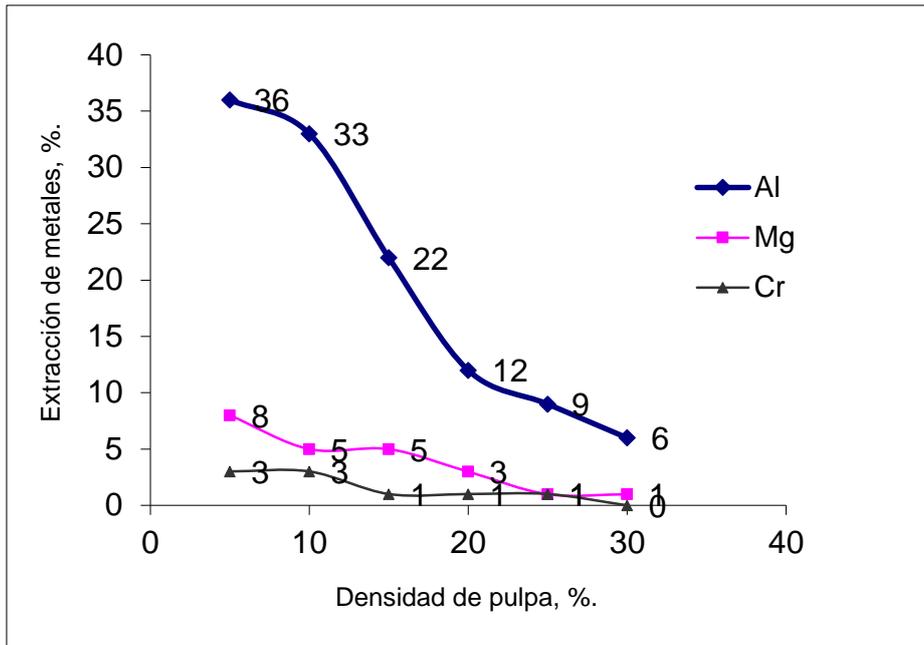


Figura 26. Influencia de la densidad de la pulpa en la extracción de metales a los 20 días de lixiviación.

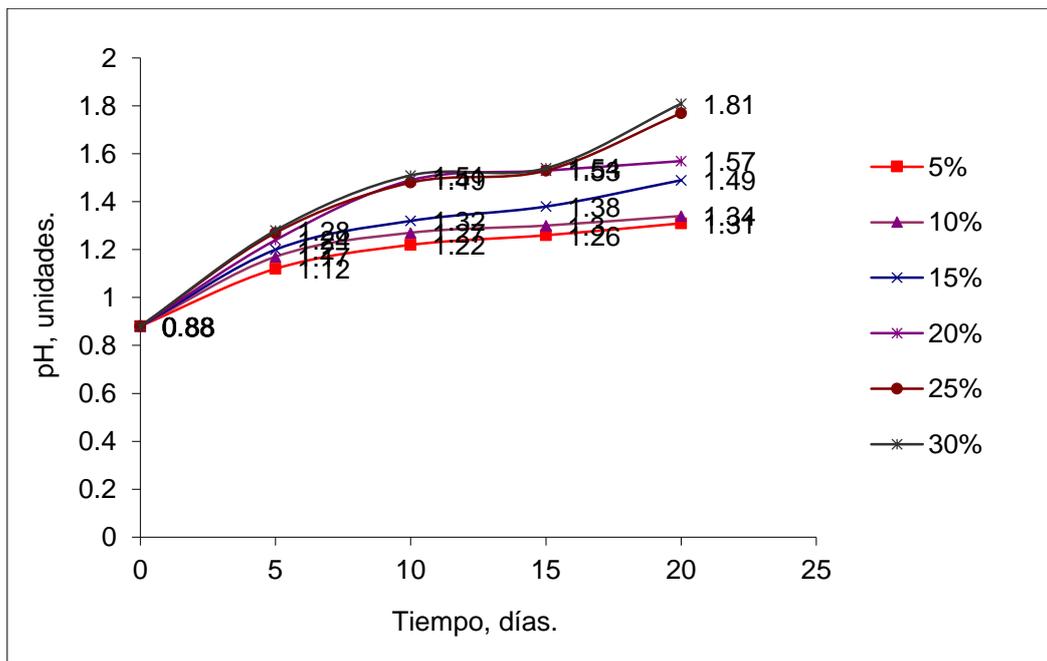


Figura 27. Variación del pH de los licores con la densidad de la pulpa a los 20 días de lixiviación.

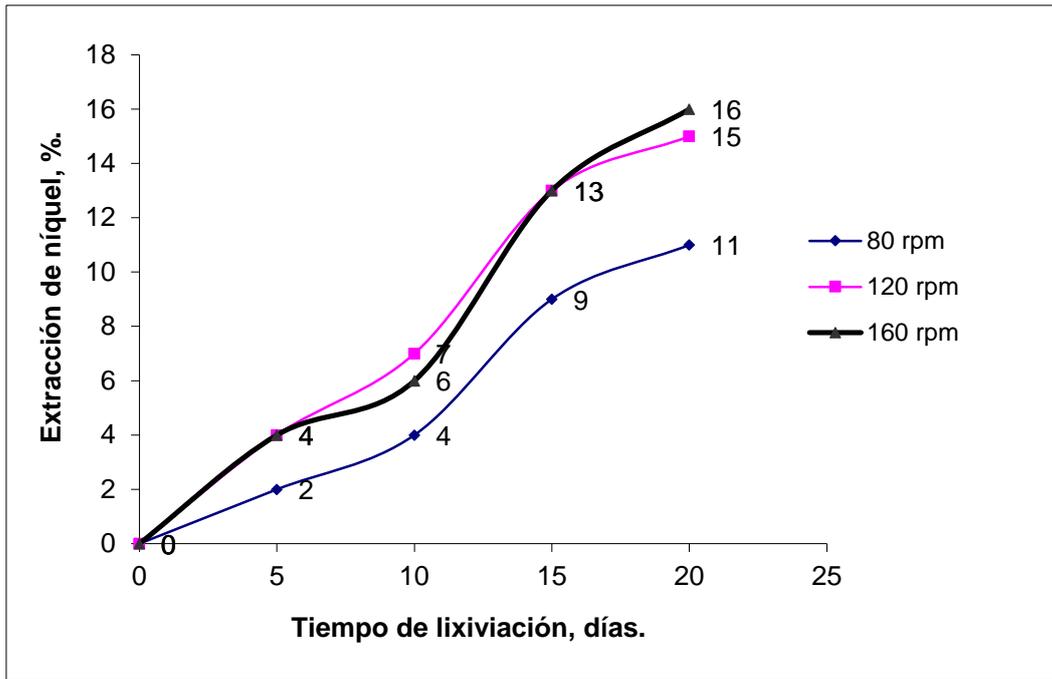


Figura 28. Efecto de la velocidad de agitación en la extracción de níquel a los 20 días de lixiviación.

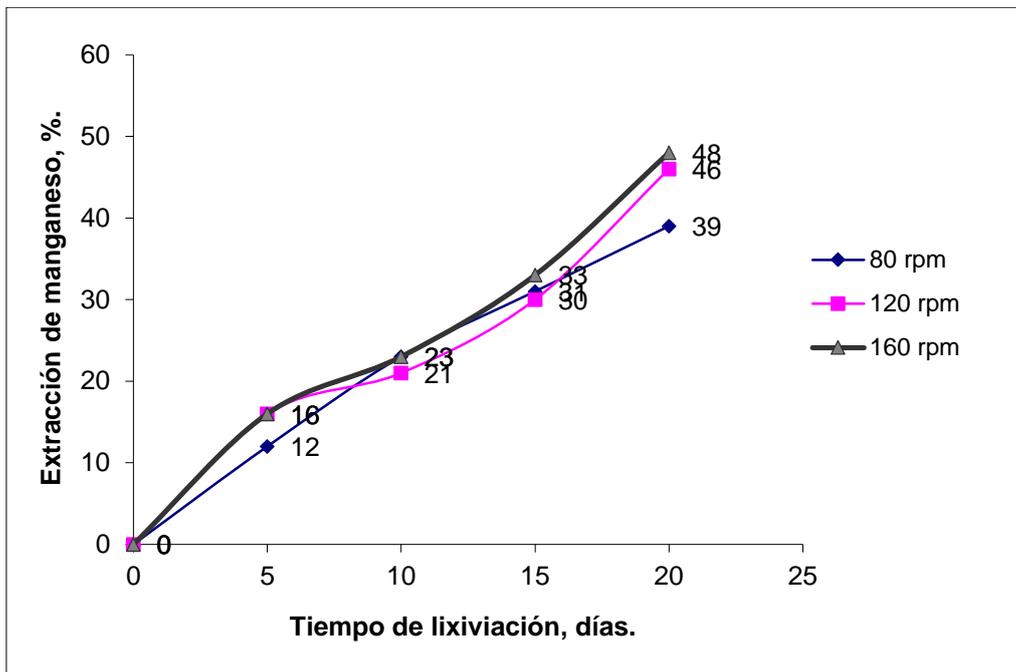


Figura 29. Efecto de la velocidad de agitación en la extracción de manganeso a los 20 días de lixiviación.

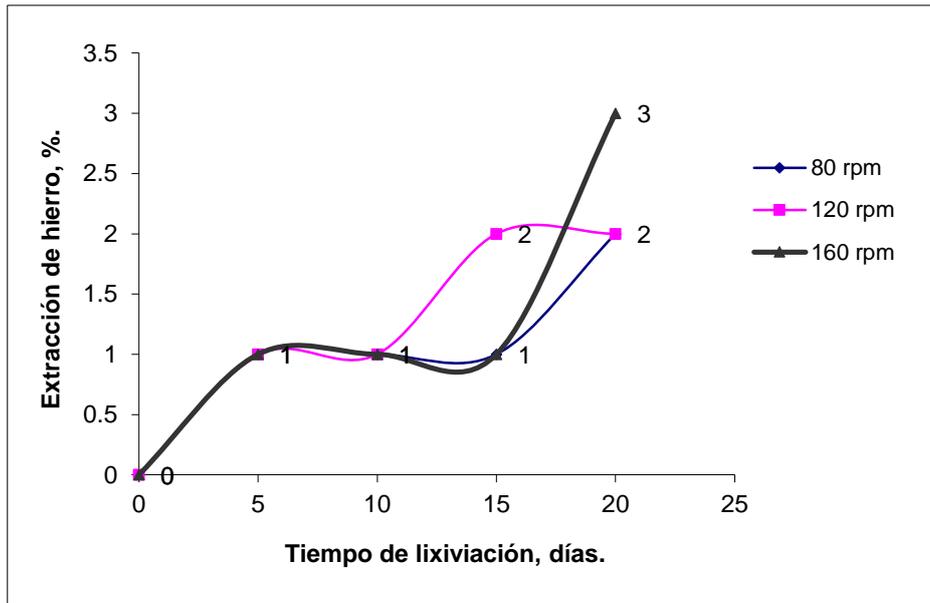


Figura 30. Efecto de la velocidad de agitación en la extracción del hierro a los 20 días de lixiviación.

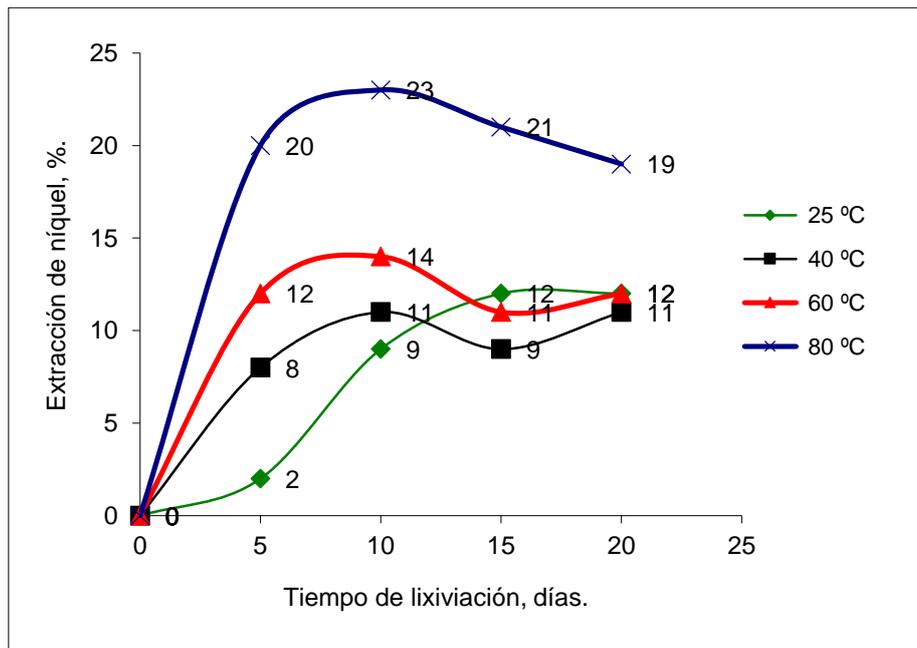


Figura 31. Influencia de la temperatura en la extracción del níquel a los 20 días de lixiviación.

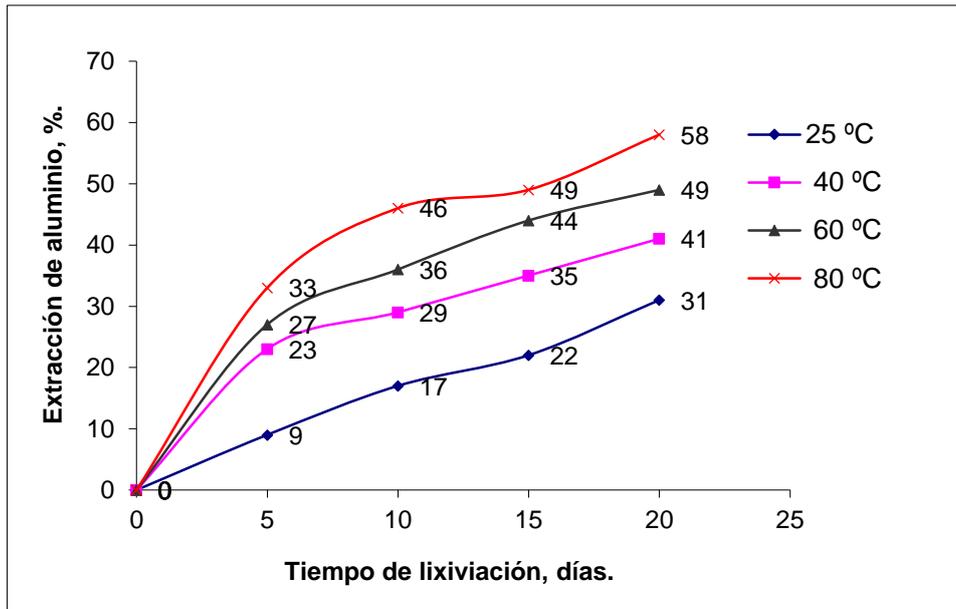


Figura 34. Influencia de la temperatura en la extracción del aluminio a los 20 días de lixiviación.

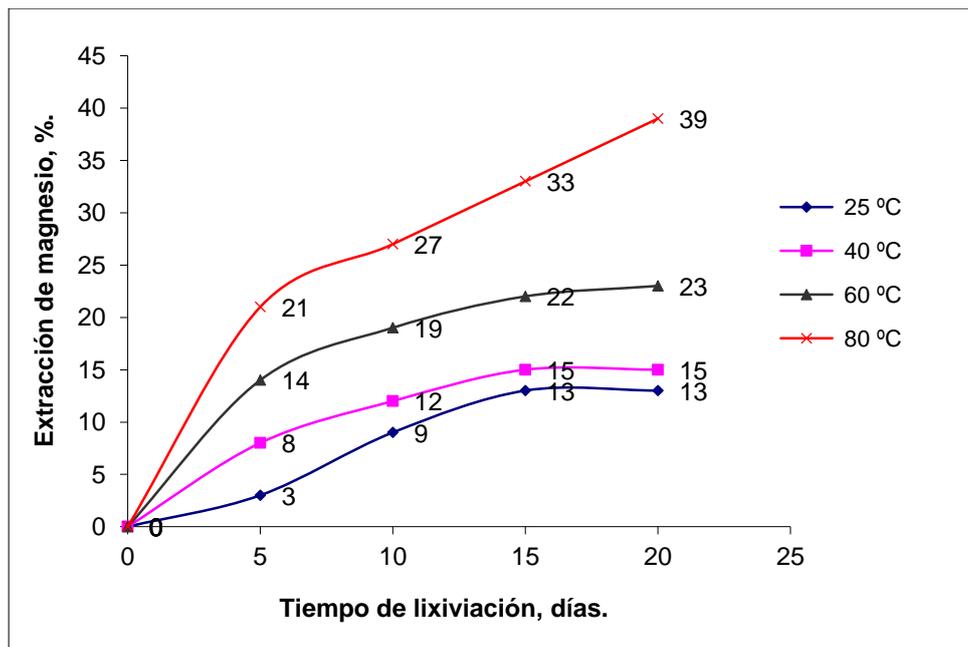


Figura 35. Influencia de la temperatura en la extracción del magnesio a los 20 días de lixiviación.

Tabla 6. Variación de la concentración del cobalto con la concentración inicial del ácido tartárico.

Tiempo, días.	Concentración Co, g/l	
	3.8 g/l C ₄ H ₈ O ₆	7.6 g/l C ₄ H ₈ O ₆
1	0.044	0.048
2	0.051	0.054
3	0.055	0.063
4	0.054	0.069
5	0.050	0.051
6	0.056	0.053
7	0.054	0.052
8	0.053	0.052
9	0.054	0.052
10	0.054	0.056
12	0.058	0.059
14	0.056	0.057
16	0.055	0.058

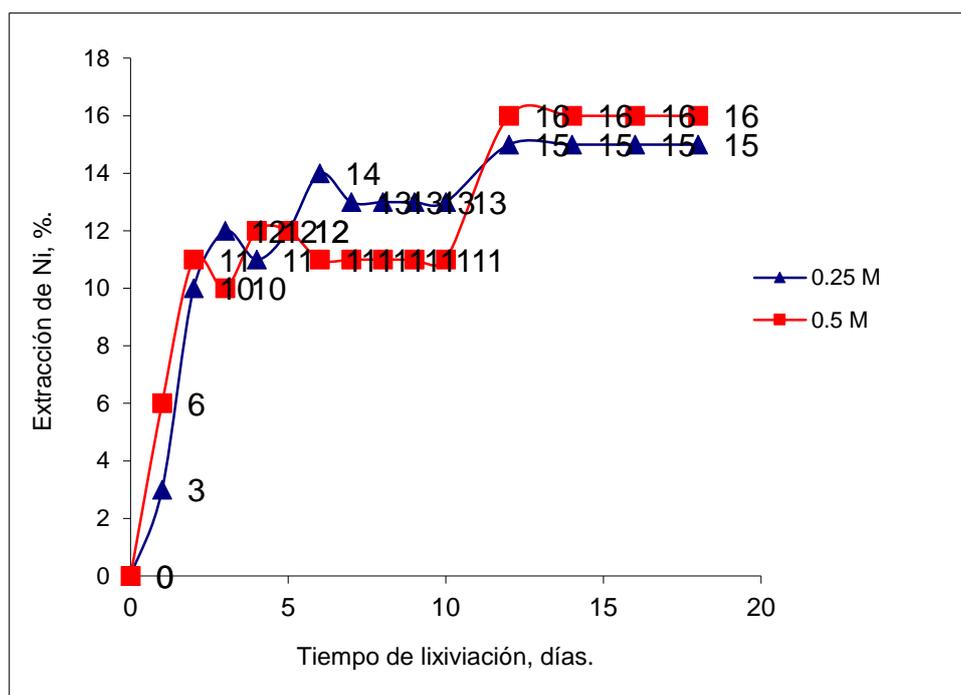


Figura 36. Influencia de la concentración inicial del ácido tartárico en la extracción de níquel en el tiempo.

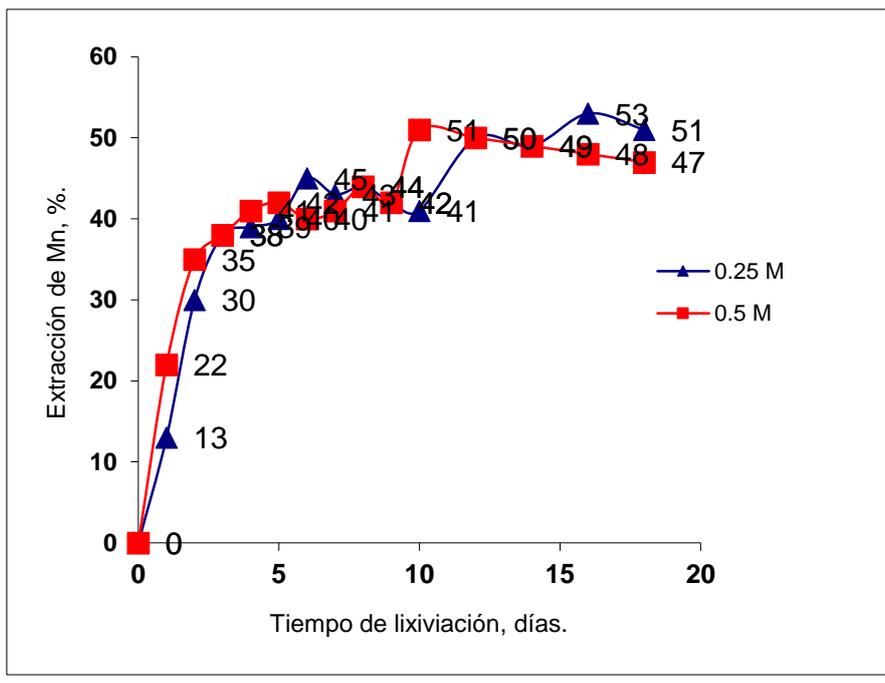


Figura 37. Influencia de la concentración inicial del ácido tartárico en la extracción de manganeso en el tiempo.

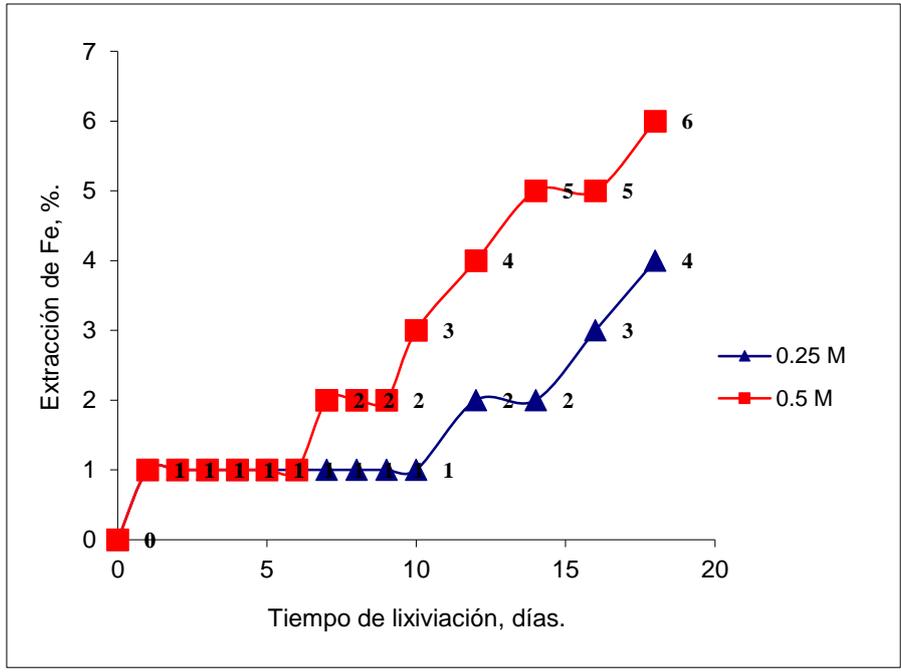


Figura 38. Influencia de la concentración inicial del ácido tartárico en la extracción de hierro en el tiempo.

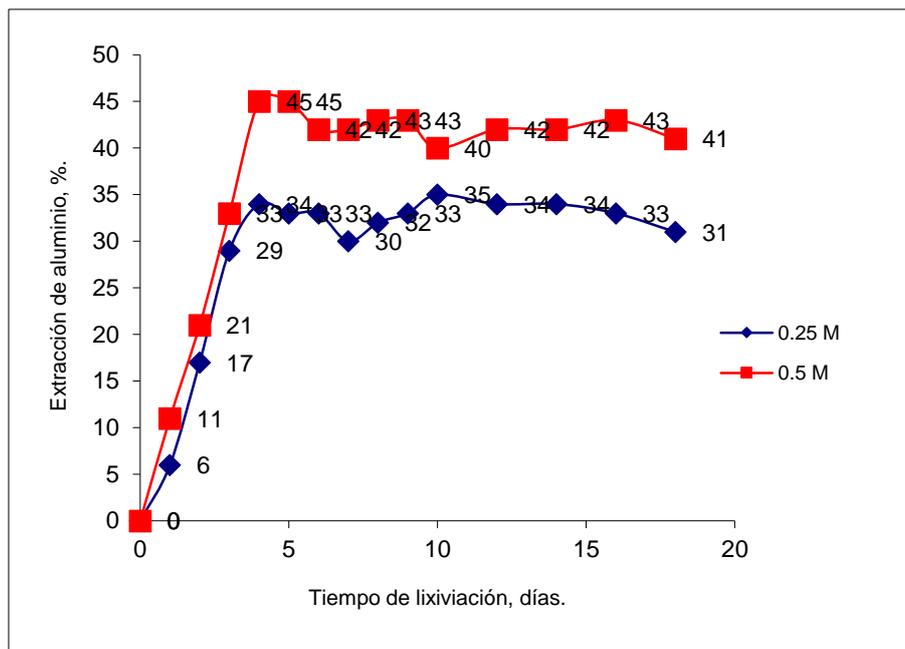


Figura 39. Influencia de la concentración inicial del ácido tartárico en la extracción de aluminio en el tiempo.

Tabla 7. Variación de la concentración del cobalto con la velocidad de agitación.

Tiempo, días.	Concentración Co, g/l	
	120 rpm	160 rpm
1	0.02967	0.03084
2	0.0462	0.04818
3	0.04881	0.05302
4	0.06285	0.06588
5	0.04989	0.04983
6	0.04612	0.05311
7	0.05317	0.04821
8	0.05319	0.04822
9	0.05317	0.04823
10	0.05822	0.05603
12	0.05611	0.05815
14	0.05617	0.05824
16	0.05619	0.05816

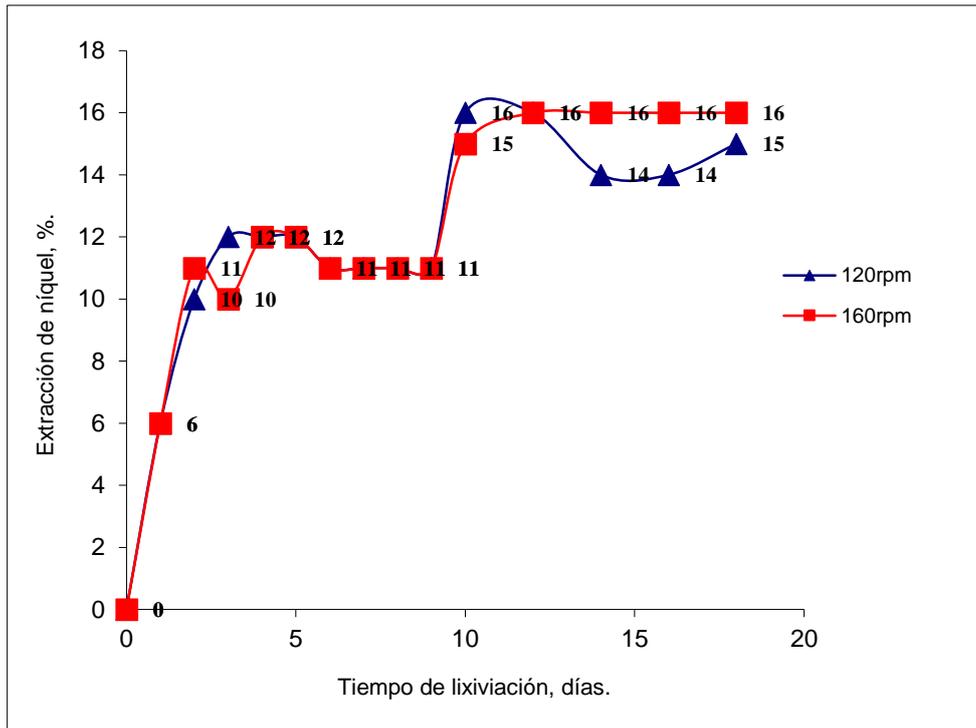


Figura 40. Influencia de la velocidad de agitación en la extracción de níquel en el tiempo.

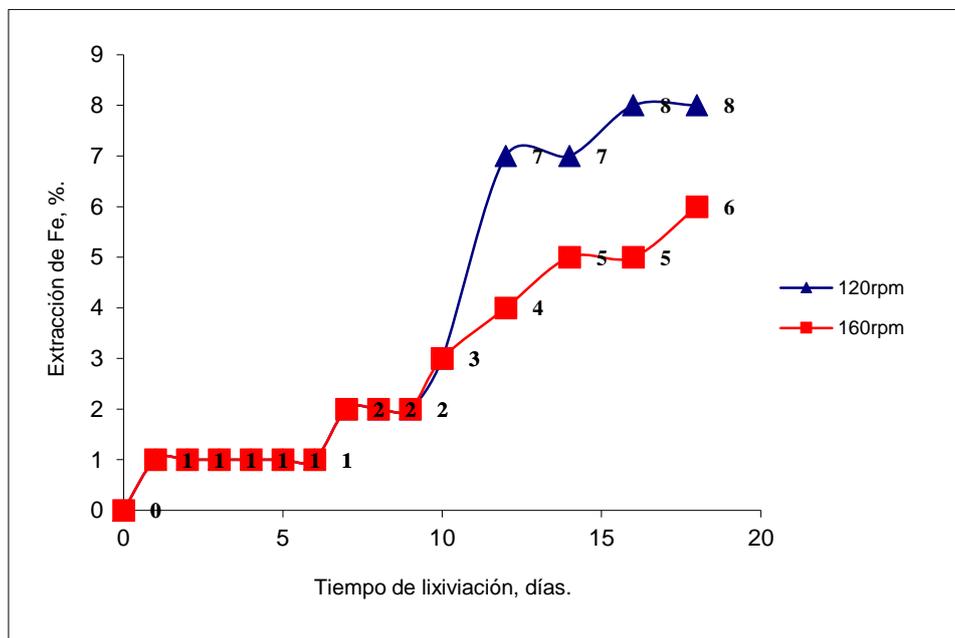


Figura 41. Influencia de la velocidad de agitación en la extracción de hierro en el tiempo.

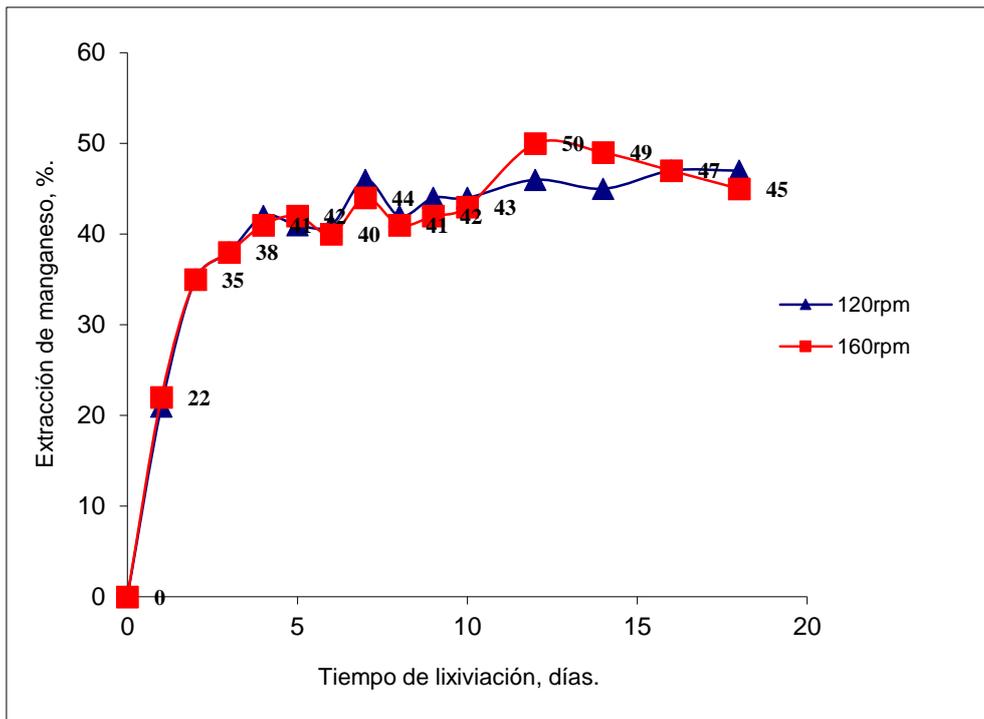


Figura 42. Influencia de la velocidad de agitación en la extracción de manganeso en el tiempo.

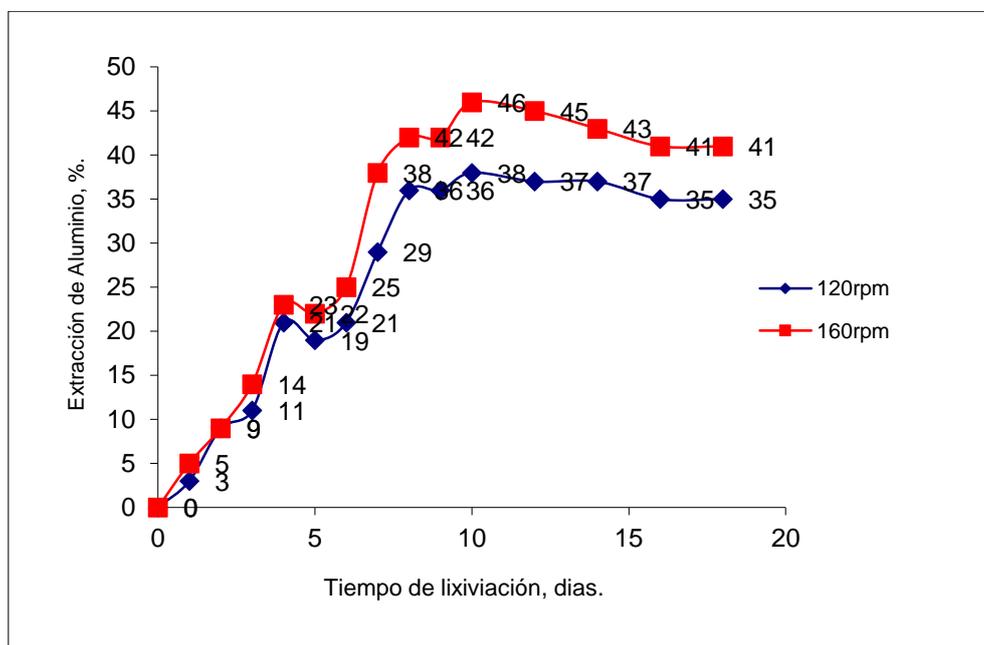


Figura 43. Influencia de la velocidad de agitación en la extracción de aluminio en el tiempo.

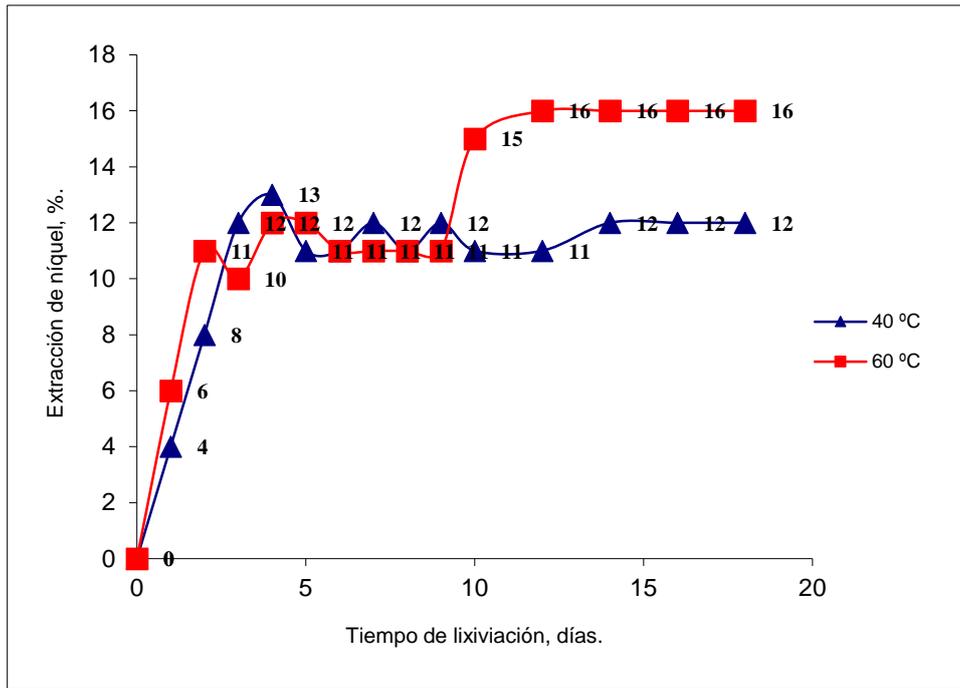


Figura 44. Influencia de la temperatura en la extracción de níquel en el tiempo.

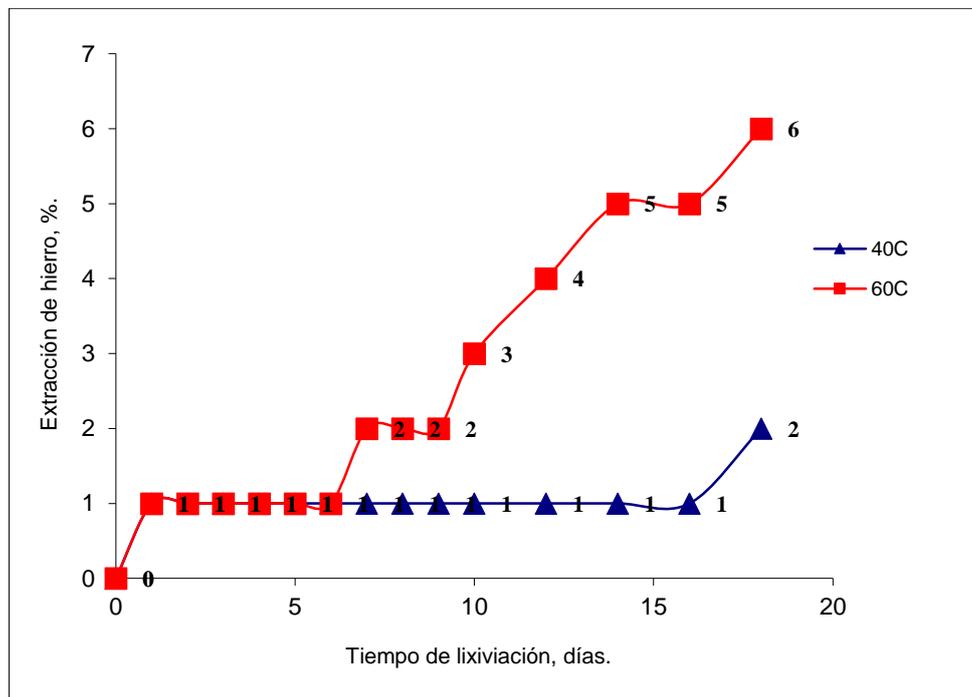


Figura 45. Influencia de la temperatura en la extracción de hierro en el tiempo.

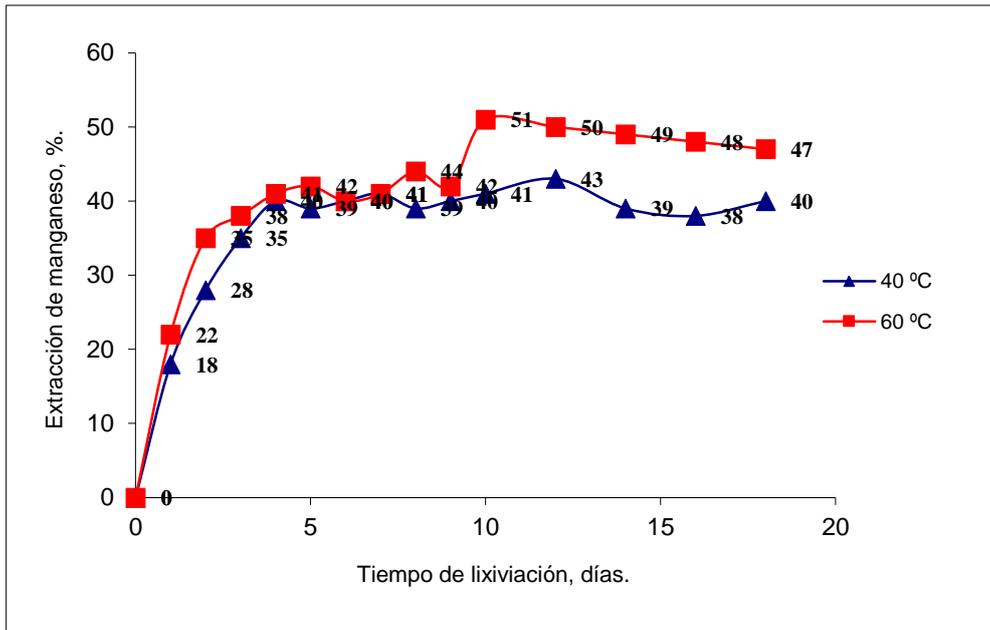


Figura 46. Influencia de la temperatura en la extracción de manganeso en el tiempo.

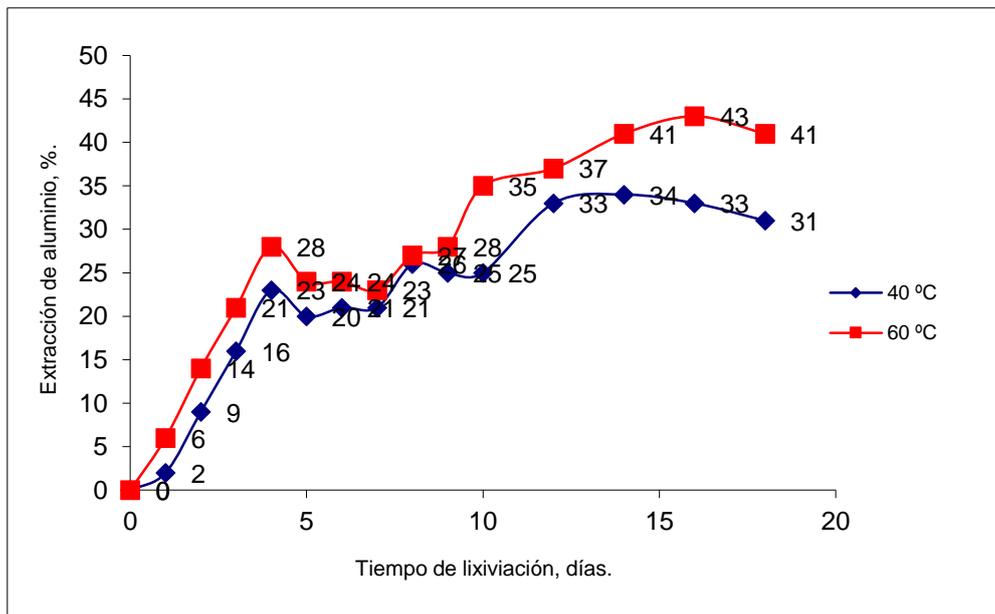


Figura 47. Influencia de la temperatura en la extracción de aluminio en el tiempo.

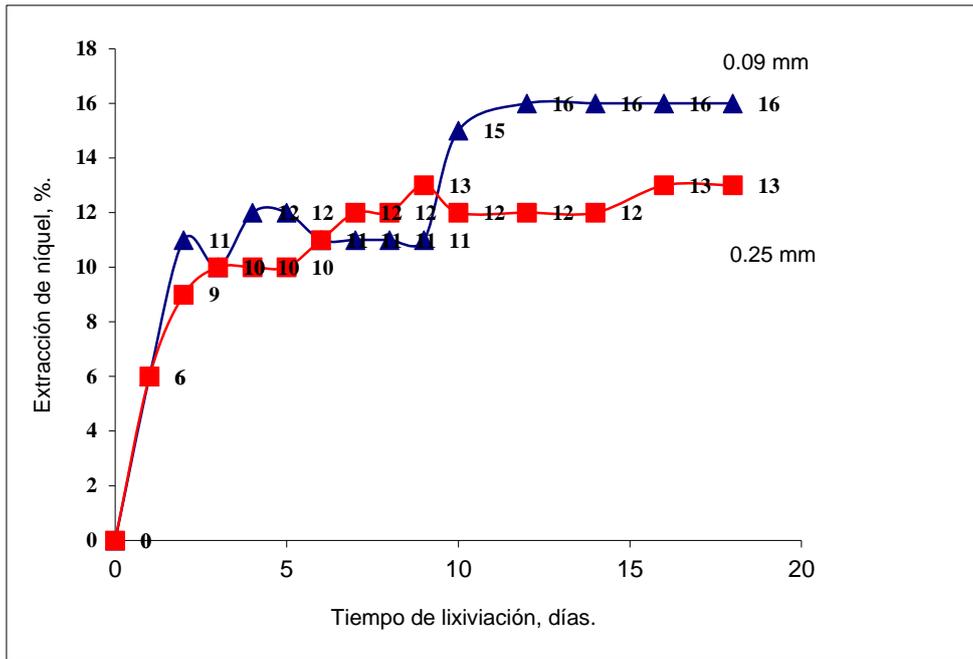


Figura 48. Influencia de la granulometría en la extracción de níquel en el tiempo.

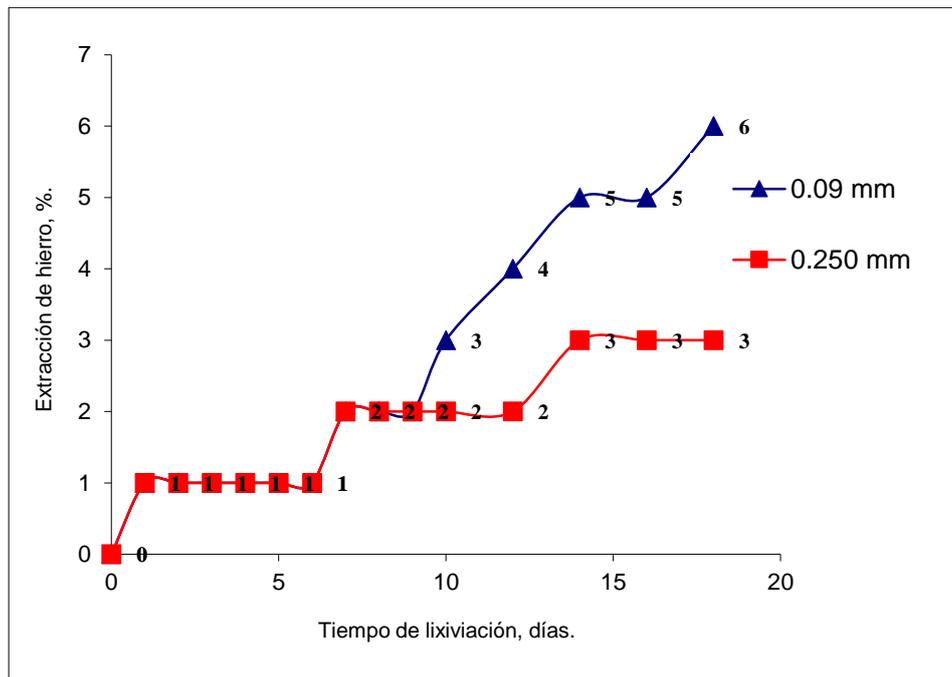


Figura 49. Influencia de la granulometría en la extracción de hierro en el tiempo.

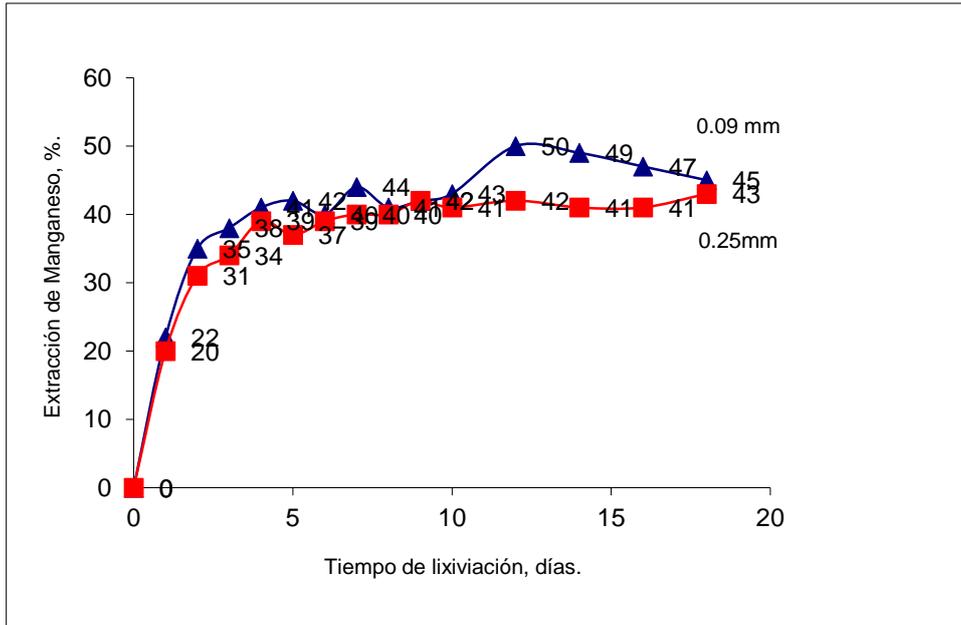


Figura 50. Influencia de la granulometría en la extracción de manganeso en el tiempo.

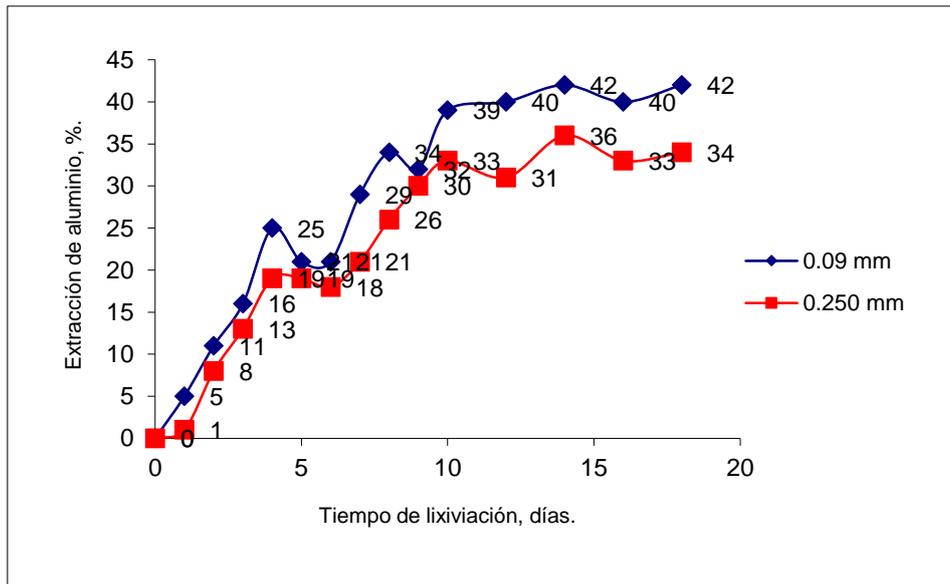


Figura 51. Influencia de la granulometría en la extracción de aluminio en el tiempo.

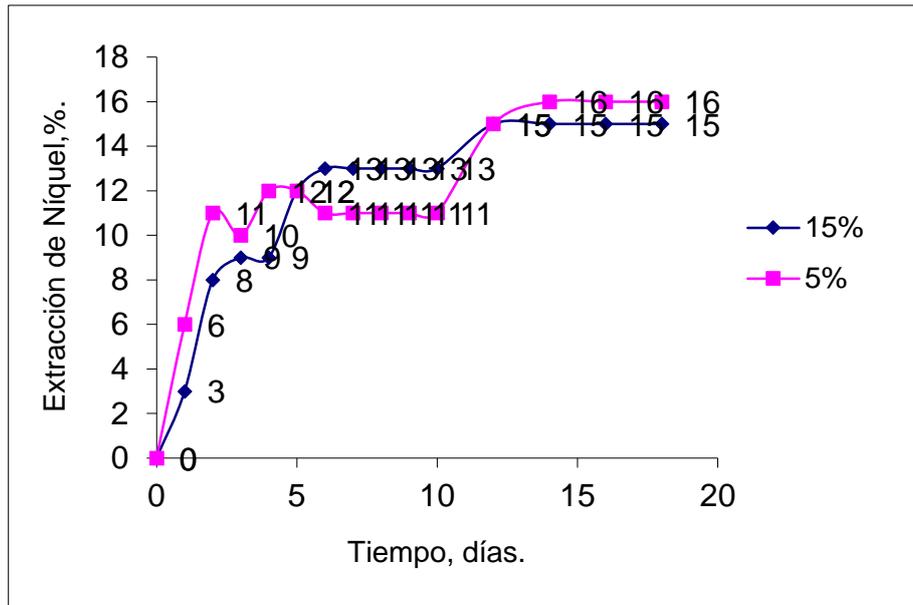


Figura 52. Influencia del porcentaje de sólido en la extracción de níquel en el tiempo.

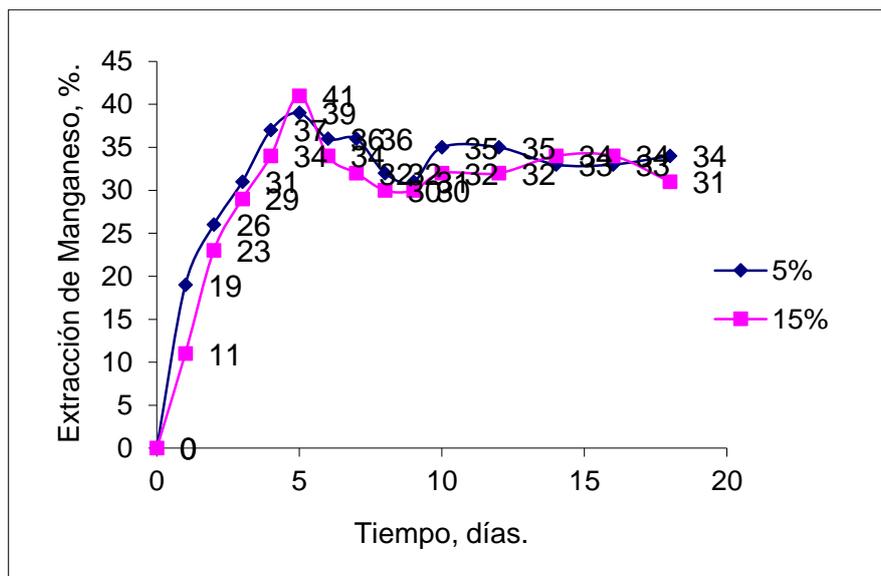


Figura 53. Influencia del porcentaje de sólido en la extracción de manganeso en el tiempo.

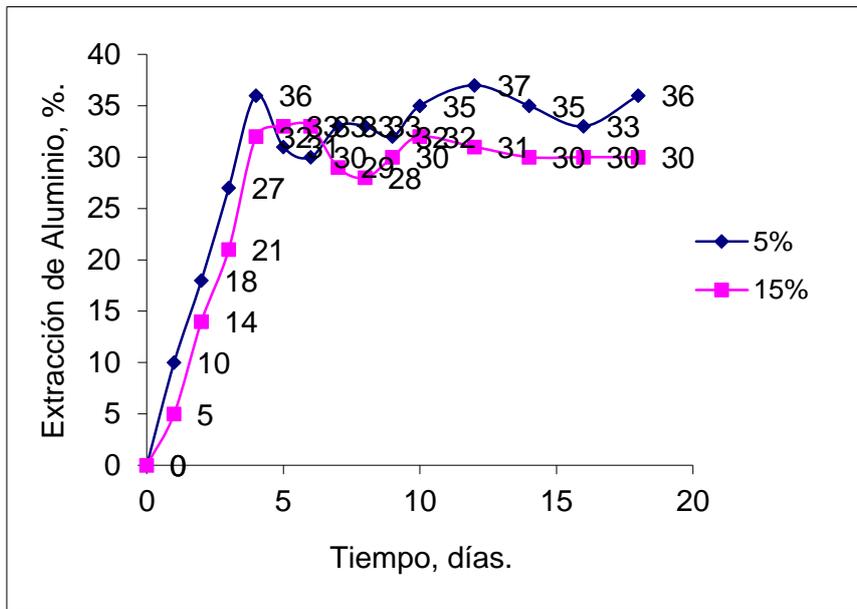


Figura 54. Influencia del porcentaje de sólido en la extracción de aluminio en el tiempo.

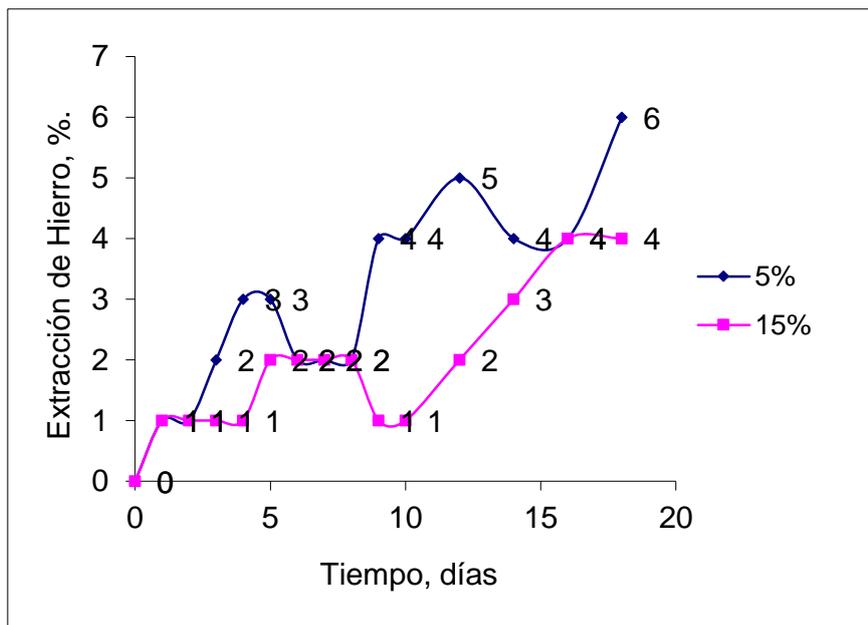


Figura 55. Influencia del porcentaje de sólido en la extracción de hierro en el tiempo.

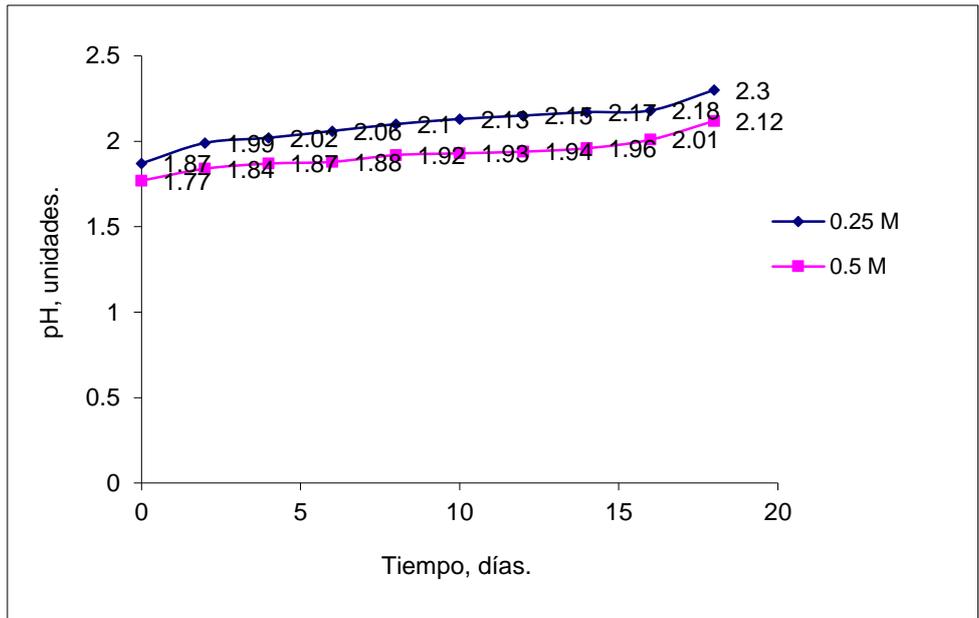


Figura 56. Variación del pH de los licores con la concentración inicial del ácido.

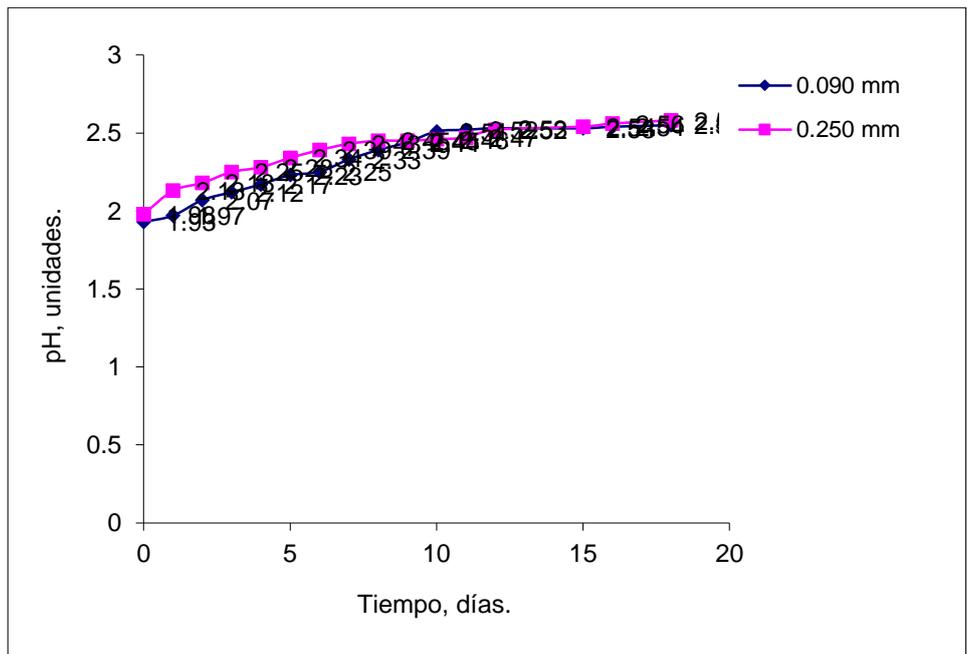


Figura 57. Variación del pH de los licores con la granulometría de la mena.

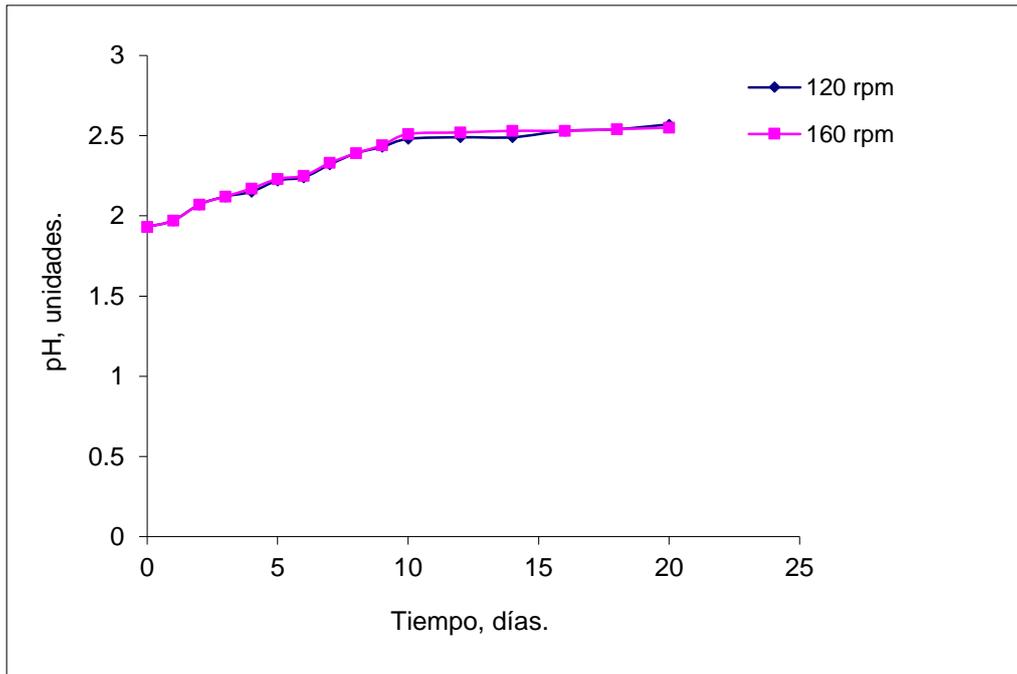


Figura 58. Variación del pH de los licores con la velocidad de agitación.

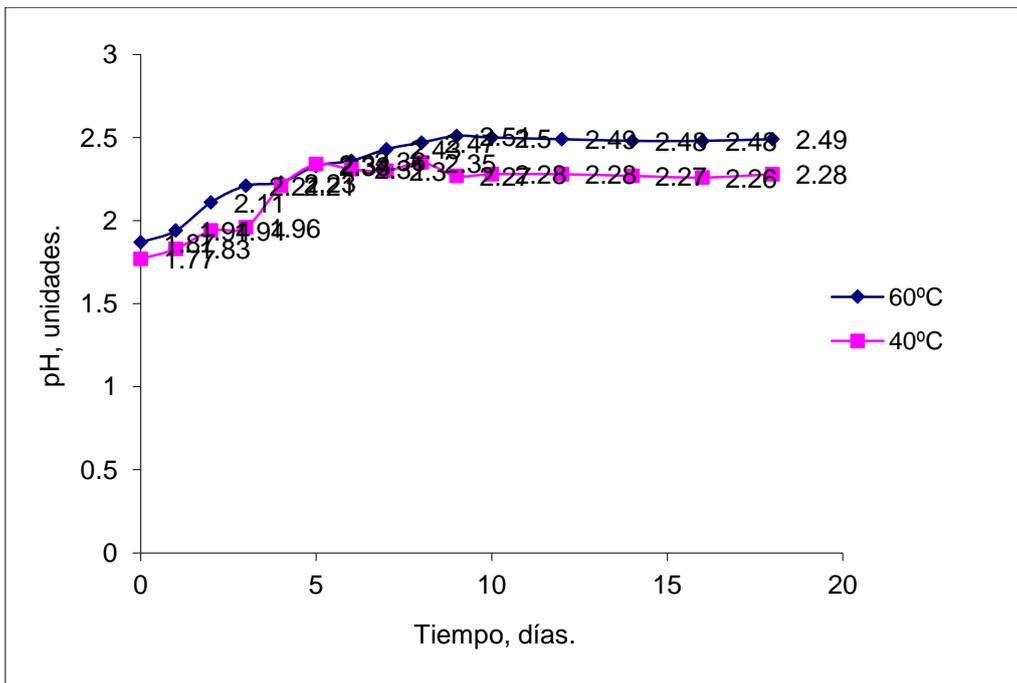


Figura 59. Variación del pH de los licores con la temperatura.