

**TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

**ESTUDIO DE RECUPERACION DE NIQUEL Y COBALTO EN  
LATERITAS NIQUELIFERAS POR MEDIO DE LIXIVIACION  
ÁCIDA EN AUTOCLAVE.**

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
para optar por el Título de  
Ingeniero Metalúrgico  
por los Brs. Murillo, Giovanni  
y Pérez, Illanú.

Caracas, noviembre de 2005

## **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

# **ESTUDIO DE RECUPERACION DE NIQUEL Y COBALTO EN LATERITAS NIQUELIFERAS POR MEDIO DE LIXIVIACION ÁCIDA EN AUTOCLAVE.**

**Tutor Académico :** Prof. Di Yorio, Carlo.

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
para optar por el Título de  
Ingeniero Metalúrgico  
por los Brs. Murillo, Giovanni  
y Pérez, Illanú.

Caracas, noviembre de 2005

## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar agradecemos enormemente a nuestros padres y familiares, sin su ayuda y comprensión este sueño no hubiese podido convertirse en realidad, gracias por estar presentes en esos momentos difíciles.

A nuestro Tutor Prof. Carlo Di Yorio por habernos ofrecido tan interesante proyecto, por su guía y confianza durante la realización de este trabajo.

Queremos agradecer al Fondo Nacional de Ciencia y Tecnología (FONACIT) por el financiamiento de este trabajo de investigación.

Ing. Edgar Betancourt nuestro Cotutor por la colaboración prestada durante las primeras etapas de nuestro proyecto.

Agradecemos de manera incondicional a la Profesora Maribel Suárez por facilitarnos las instalaciones del Laboratorio de Electroquímica y Corrosión, además de colocar a nuestra disposición el reactor químico con el cual fueron realizados todos los ensayos tanto de lixiviación como de biolixiviación.

Nuestro amigo y compañero Marcial Pérez del Laboratorio de Análisis Químico Instrumental donde realizamos todos los análisis por espectroscopía de absorción atómica.

A la facultad de ciencias de nuestra casa de estudio a través del Prof. Gustavo Pérez del Departamento de Química Inorgánica por su prestancia durante la caracterización de los ácidos orgánicos obtenidos analizados por medio de Cromatografía Líquida de Alta Potencia (HPLC).

Queremos dar las gracias al Prof. Blas Dorta y todo el personal del Laboratorio de Microbiología, Departamento de Microbiología Molecular del Instituto de Biología Experimental (IBE) de la UCV.

A todo el personal del *Cilindro* donde realizamos la preparación del mineral.

Finalmente a todos nuestros amigos y compañeros que se han mantenido a nuestro lado demostrando una vez más el significado de la palabra “amistad”, una etapa culmina pero una vida llena de éxitos comienza... Gracias a todos.

## RESUMEN

# **ESTUDIO DE RECUPERACION DE NIQUEL Y COBALTO EN LATERITAS NIQUELIFERAS POR MEDIO DE LIXIVIACION ÁCIDA EN AUTOCLAVE.**

Murillo B. Giovanni A. - Pérez A. Illanú

Tutor Académico: Prof. Carlo Di Yorio. Trabajo Especial De Grado.

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales. U.C.V

Caracas – Venezuela

**Palabras clave:** Ácido cítrico, Aspergillus niger, Autoclave, Biolixiviación, Biosoluciones, Cobalto, Lateritas, Lixiviación, Medios nutritivos, Níquel.

El siguiente trabajo se basa en el estudio de recuperación de níquel y cobalto en lateritas niquelíferas provenientes del frente Damica ubicado en Tinaquillo, Edo. Cojedes, Venezuela, por medio de la lixiviación química en autoclave con ácido cítrico y biosoluciones. La composición porcentual media del mineral procesado es: 30.8% de Fe, 1,09% de Ni, 0.10% de Co, entre otros. Se emplea un reactor discontinuo (autoclave) de 1 litro de capacidad que es cargado con una relación de pulpa del 20% (200g/l) en peso. Se determinan iones de Ni, Co y Fe para concentraciones de 0.1, 0.2 y 0.5M y temperaturas de 80, 100 y 125°C. El proceso es controlado analizando los iones presentes en el licor de lixiviación mediante espectrofotometría de absorción atómica. También se realizan ensayos exploratorios a concentraciones de ácido de 0,05 M y 0,025M y tiempos menores de 1 hora. Posteriormente utilizando las mejores condiciones arrojadas por este estudio, es establecido un circuito de recuperación, en donde, por medio de recirculaciones del ácido cítrico utilizado o licor de lixiviación se logra estimar la pérdida de acidez del mismo por medio de dos vías: recirculación de pulpa densa y licor. Se obtienen resultados satisfactorios en los que se observa que el licor de lixiviación sigue siendo óptimo para ser aprovechado en procesos posteriores, es decir, no se evidencia degeneración pronunciada

del ácido cítrico. Los valores máximos de recuperación son de 45,50% de Ni y 49,90% de Co, en cuanto al mineral es posible apreciar que el mismo sigue siendo susceptible a ser lixiviado encontrando una disminución progresiva de su carga iónica a medida que se realizan posteriores recirculaciones.

Se lixivian estas lateritas con biosoluciones, las cuales son preparadas con cultivos del microorganismo denominado *Aspergillus niger* proveniente de la cepa ATCC 1015 del cepario del Instituto de Biología Experimental (IBE), sumergidos en distintos medios nutritivos provenientes de subproductos de la agroindustria nacional.

Se constata que las mejores recuperaciones son de 10,11% de níquel y 15,79% de cobalto a 80°C para concentraciones de 0,5M y a un tiempo de lixiviación de 1 hora con el ácido cítrico, los porcentajes de recuperación disminuyen a medida que aumenta la temperatura para el Ni y el Co y aumentan para el Fe, en cuanto a la lixiviación con biosoluciones, se concluye que es un proceso muy selectivo para la recuperación de Ni Y Co, el proceso de biolixiviación en medio de sales es determinado como el más efectivo dentro de los medios nutritivos escogidos en esta investigación, alcanzándose una recuperación de 9,67% de Ni y 11,25% de Co a 80°C.

## INDICE DE CONTENIDO

TEMA	Pág.
1. INTRODUCCIÓN .....	1
2. FUNDAMENTO TEÓRICO .....	3
2.1 Elementos químicos .....	3
2.2 Metales de transición .....	4
2.3 Yacimientos minerales .....	5
2.3.1 Origen de los yacimientos .....	6
2.3.2 Lateritas .....	7
2.4 Níquel .....	8
2.4.1 Características Principales .....	8
2.4.2 Propiedades Físico-Químicas .....	9
2.4.3 Principales yacimientos .....	10
2.4.4 Aplicaciones .....	12
2.5 Cobalto .....	14
2.5.1 Características Principales .....	14
2.5.2 Propiedades Físico-Químicas .....	15
2.5.3 Principales yacimientos .....	16
2.5.4 Aplicaciones .....	17
2.6 Procesos de obtención de Ni y Co .....	18
2.6.1 Procesos Pirometalúrgicos .....	18
2.6.2 Procesos Hidrometalúrgicos .....	21
2.6.2.1 Lixiviación .....	21
2.6.2.1.1 Tipos de lixiviación .....	23
2.6.2.2 Biolixiviación .....	30
2.6.2.2.1 Microorganismos .....	32
2.6.2.2.1.1 Clasificación de los microorganismos .....	33
2.6.2.2.1.1.1 Tipos de Microorganismos Industriales .....	35

2.6.2.2.2	Microorganismos en biolixiviación .....	37
2.6.2.2.3	Clasificación de reacciones de oxidación bacteriana .....	42
2.6.2.2.4	Ácidos generados en biolixiviación .....	43
2.6.2.2.5	Medios de cultivo y nutrientes .....	51
2.6.2.2.6	Subproductos agroindustriales .....	53
2.6.2.2.7	Crecimiento bacteriano .....	54
<b>3.</b>	<b>PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>57</b>
3.1	Recolección del mineral .....	57
3.2	Caracterización del mineral .....	58
3.2.1	Homogeneización del mineral .....	58
3.2.2	Caracterización visual .....	59
3.2.3	Análisis Químico Cuantitativo .....	60
3.3	Preparación física del mineral .....	60
3.3.1	Secado .....	60
3.3.2	Reducción de tamaño .....	62
3.3.3	Clasificación granulométrica .....	64
3.4	Autoclave para lixiviación y biolixiviación .....	65
3.5	Lixiviación ácida en autoclave .....	67
3.5.1	Lixiviación química con ácido cítrico .....	68
3.5.1.1	Condiciones experimentales .....	68
3.5.1.2	Cinética de la lixiviación .....	70
3.5.1.3	Ensayos de recirculación .....	73
3.6	Biolixiviación en autoclave .....	75
3.6.1	Condiciones experimentales .....	75
3.6.2	Cinética de la biolixiviación .....	76
3.6.2.1	Microorganismo .....	77
3.6.3	Medios de cultivo .....	79
3.6.4	Inoculación .....	82
3.6.5	Caracterización de biosoluciones obtenidas .....	84

3.6.5.1 Determinación de la concentración de ácidos .....	85
3.6.6 Análisis Químico Cuantitativo .....	86
4. RESULTADOS Y DISCUSIONES .....	87
4.1 Caracterización del mineral .....	87
4.1.1 Análisis Químico Cuantitativo .....	88
4.1.2 Difracción de Rayos X .....	89
4.1.3 Clasificación granulométrica .....	90
4.2 Ensayos de lixiviación y biolixiviación .....	92
4.2.1 Lixiviación con ácido cítrico .....	92
4.2.1.1 Ensayos de recirculación con ácido cítrico .....	111
4.2.2 Biolixiviación con sobrenadantes obtenidos a partir de <i>Aspergillus niger</i>	118
4.3 Análisis de Costos .....	138
5. CONCLUSIONES .....	146
6. RECOMENDACIONES .....	149
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	150
GLOSARIO .....	156
ANEXOS .....	159

## INDICE DE TABLAS

TABLA	Pág.
Tabla 2.1 Propiedades Físico-Químicas del níquel .....	10
Tabla 2.2 Propiedades Físico-Químicas del cobalto .....	16
Tabla 2.3 Clasificación general de los microorganismos .....	33
Tabla 2.4 Clasificación celular .....	34
Tabla 2.5 Microorganismos involucrados en la lixiviación de minerales .....	38
Tabla 3.1 Condiciones experimentales para lixiviación con ácido cítrico .....	70
Tabla 3.2 Condiciones experimentales para biolixiviación indirecta .....	75
Tabla 3.3 Clasificación de los medios de cultivos usados en biolixiviación .....	80
Tabla 4.1 Características visuales del frente Damica .....	87
Tabla 4.2 Composición porcentual de Ni, Fe y Co presente en las muestras del mineral .....	88
Tabla 4.3 Fases mineralógicas presentes en el frente Damica .....	89
Tabla 4.4 Análisis químico elemental de la muestra “Todo en uno” .....	91
Tabla 4.5 Presión del sistema durante los ensayos de lixiviación ácida .....	92
Tabla 4.6 Cantidad de ppm totales de Ni, Co y Fe extraídos por lixiviación a presión con ácido cítrico .....	94
Tabla 4.7 Recuperaciones obtenidas para lixiviación a presión con ácido cítrico ..	96
Tabla 4.8 Cantidad total de ppm extraídos con ácido cítrico a baja concentración	99
Tabla 4.9 Recuperaciones máximas obtenidas con ácido cítrico a baja concentración .....	99
Tabla 4.10 Índice de selectividad con respecto al Fe para Ni y Co obtenidos bajo lixiviación a presión con ácido cítrico .....	104
Tabla 4.11 Valores de pH obtenidos durante lixiviación a presión con ácido cítrico .....	106
Tabla 4.12 Pérdida de acidez durante lixiviación a presión con ácido cítrico .....	107
Tabla 4.13 Cantidad de ppm totales acumulados durante ensayos de recirculación con ácido cítrico .....	112

Tabla 4.14 Recuperaciones obtenidas por recirculación con ácido cítrico a 80°C	114
Tabla 4.15 Selectividades para Ni y Co con respecto al Fe durante recirculación de licor y pulpa densa a 80°C con ácido cítrico .....	115
Tabla 4.16 Acidez durante ensayos de recirculación con ácido cítrico a 80°C .....	117
Tabla 4.17 Subproductos y concentraciones utilizadas en la preparación de medios de cultivo .....	119
Tabla 4.18 Presiones del sistema alcanzadas durante los ensayos de biolixiviación indirecta con cultivos de <i>Aspergillus niger</i> .....	120
Tabla 4.19 Concentración de ácido cítrico y ácido oxálico para diferentes biosoluciones obtenidas por <i>Aspergillus niger</i> medida por la técnica HPLC, 7 días de incubación .....	121
Tabla 4.20 Acidez titulable usando hidróxido de sodio para diferentes biosoluciones obtenidas por <i>Aspergillus niger</i> , 7 días de incubación .....	122
Tabla 4.21 Concentración ácida obtenida en cultivos de <i>Aspergillus niger</i> 41 días posterior a la inoculación .....	122
Tabla 4.22 Cantidad de ppm totales extraídos a distintas temperaturas en medios ácidos a partir de cultivos de <i>Aspergillus niger</i> .....	124
Tabla 4.23 Porcentajes de recuperación obtenidos en distintos medios y a temperatura variable a partir de biosoluciones generadas por <i>Aspergillus niger</i> ...	125
Tabla 4.24 Índices de selectividad para Ni y Co calculados a partir del Fe para biosoluciones obtenidas en distintos medios a partir de cultivos de <i>Aspergillus niger</i> .....	129
Tabla 4.25 Valores de pH obtenidos a diversas temperaturas en medios ácidos a partir de cultivos de <i>Aspergillus niger</i> .....	133
Tabla 4.26 Valores de recuperación obtenidos por lixiviación atmosférica y lixiviación a presión .....	134
Tabla 4.27 Valores de selectividad obtenidos por lixiviación atmosférica y lixiviación a presión .....	135
Tabla 4.28 Medios utilizados por Villafañe, C. y Castillo, G. durante la biolixiviación indirecta con sobrenadantes obtenidos a partir de <i>Aspergillus niger</i>	137

Tabla 4.29 Índices de selectividad y valores de recuperación encontrados por Villafañe, C. durante la biolixiviación indirecta con sobrenadantes obtenidos a partir de <i>Aspergillus niger</i> .....	138
Tabla 4.30 Precio del ácido cítrico comercial y demás subproductos utilizados ...	140
Tabla 4.31 Costo total de trabajo para recuperar un gramo de níquel para lixiviación con ácido cítrico comercial .....	141
Tabla 4.32 Costo total de trabajo para recuperar un gramo de cobalto para lixiviación con ácido cítrico comercial .....	143
Tabla 4.33 Costo total de trabajo para recuperar un gramo de níquel para lixiviación con biosoluciones .....	144
Tabla 4.34 Costo total de trabajo para recuperar un gramo de cobalto para lixiviación con biosoluciones .....	145

## INDICE DE FIGURAS

FIGURA	Pág.
Figura 2.1 Níquel .....	8
Figura 2.2 Principales usos del níquel .....	13
Figura 2.3 Cobalto .....	14
Figura 2.4 Diagramas de las células microorgánicas .....	34
Figura 2.5 Morfología microscópica de <i>A. niger</i> .....	41
Figura 2.6 Teoría de Ciusa y Brull .....	43
Figura 2.7 Esquema de Gudlet .....	44
Figura 2.8 Estructura molecular del ácido oxálico .....	47
Figura 2.9 Estructura molecular del ácido láctico .....	48
Figura 2.10 Ciclo de Krebs .....	49
Figura 2.11 Curva de crecimiento típica para una población bacteriana .....	55
Figura 3.1 Vista de los frentes de la formación Damica .....	58
Figura 3.2 Mineral procedente de Tinaquillo, Edo. Cojedes .....	59
Figura 3.3 Mufla de secado .....	61
Figura 3.4 Balanza electrónica .....	61
Figura 3.5 Equipos de trituración .....	62
Figura 3.6 Molino de bolas .....	63
Figura 3.7 Curva de molienda .....	63
Figura 3.8 Máquina de tamizaje Ro-Tap en conjunto con serie de tamices .....	64
Figura 3.9 Componentes del autoclave para lixiviación y biolixiviación .....	66
Figura 3.10 Corte longitudinal de la celda de reacción .....	67
Figura 3.11 Vista superior del sistema de válvulas del autoclave PARR .....	71
Figura 3.12 Equipo Termo Orion usado para la determinación de pH .....	72
Figura 3.13 Esquema de los ensayos de recirculación con ácido cítrico .....	74
Figura 3.14 Bomba de vacío y equipo medidor de pH .....	76
Figura 3.15 Cultivos de <i>A. niger</i> sobre cuñas inclinadas e incubadora .....	77
Figura 3.16 Esterilizador o autoclave y cámara de siembra e inoculación .....	78

Figura 3.17 Nutriente y esporas de <i>A. niger</i> sobre agar. Aspecto de <i>a. niger</i> .....	79
Figura 3.18 Balanza analítica. Equipo mezclador. Esterilizador de medios .....	81
Figura 3.19 Concentrín. Germen desgrasado de maíz. Melaza. AMM .....	82
Figura 3.20 Medios inoculados en agitación. Microscopio óptico y agitador de solución de esporas .....	83
Figura 3.21 Cámara de Neubauer. Retícula de conteo de esporas .....	84
Figura 3.22 Cromatógrafo líquido HP 1100 .....	85
Figura 3.23 Espectrofotómetro de absorción atómica .....	86
Figura 4.1 Distribución granulométrica de la muestra “Todo en uno” tamizada en seco .....	90

## INDICE DE GRÁFICOS

GRÁFICO	Pág.
Gráfico 4.1 Cantidad total de ppm extraídos para cada concentración en función de la temperatura .....	95
Gráfico 4.2 Condiciones de máxima recuperación de Ni y Co con ácido cítrico ...	97
Gráfico 4.3 Condiciones de mínima recuperación de Ni y Co con ácido cítrico ...	97
Gráfico 4.4 Máxima recuperación de Fe con ácido cítrico a diferentes concentraciones .....	98
Gráfico 4.5 Cantidad de ppm totales extraídos a baja concentración de ácido cítrico .....	100
Gráfico 4.6 Variación de pH para distintas condiciones obtenidas durante lixiviación a presión con ácido cítrico .....	108
Gráfico 4.7 Concentración de ácidos orgánicos producidos por <i>Aspergillus niger</i> en los distintos medios nutritivos, 7 días de incubación .....	121
Gráfico 4.8 Recuperaciones de Ni a distintas temperaturas en medios ácidos producidos a partir de cultivos de <i>Aspergillus niger</i> .....	127
Gráfico 4.9 Recuperaciones de Co a distintas temperaturas en medios ácidos producidos por cultivos de <i>Aspergillus niger</i> .....	128
Gráfico 4.10 Selectividad de Ni y Co para biosoluciones producidas a partir de <i>Aspergillus niger</i> .....	131
Gráfico 4.11 Variación de pH para medios ácidos obtenidos a partir del cultivo de <i>Aspergillus niger</i> .....	132
Gráfico 4.12 Cinética de biolixiviación indirecta usando como agente lixivante sobrenadantes obtenidos en tanque de fermentación en medios con sales por cultivos de <i>Aspergillus niger</i> .....	136

## 1. INTRODUCCION

Desde la aparición de la metalurgia primitiva hace miles de años, hasta comienzos del siglo XXI, la minería ha incorporado nuevas tecnologías en forma permanente. Continuamente se dedica tiempo y recursos al área de investigación e innovación, en una búsqueda de descubrimientos que protagonicen altos impactos tecnológicos en los procesos productivos de diferentes metales, que nos permitan obtener un mayor grado de eficiencia en los procesos de producción, y además sean esenciales para poner en explotación yacimientos donde es difícil extraer el metal, ya sea porque está en bajas concentraciones o asociado a otros elementos químicos difíciles de separar. También es fundamental para el desarrollo de procesos productivos cada vez más limpios que permitan cumplir con la meta de una minería sustentable. Algunas de estas innovaciones tecnológicas, se han generado en el campo de la Hidrometalurgia, procesos que han venido a sustituir a los Pirometalúrgicos gracias a sus diferentes ventajas sobre estos en la extracción algunos metales como por ejemplo: el Ni, Cu, Co, etc., entre las que se puede resaltar con mayor importancia, la eliminación o disminución del problema de contaminación ambiental.

El presente trabajo se centra en la extracción del Ni y el Co, metales que a pesar de ser encontrados generalmente combinados en depósitos de lateritas niquelíferas, se obtienen a partir de minerales sulfurados (por pirometalurgia) ya que las lateritas son difíciles de concentrar. Las lateritas son horizontes edáficos producidos típicamente por la meteorización tropical, compuestos principalmente por óxidos e hidróxidos de hierro. El tratamiento de lateritas por vía pirometalúrgica consume gran cantidad de energía, es por ello que actualmente se están desarrollando métodos hidrometalúrgicos que disminuyen esos niveles de energía y garantizan la recuperación de estos metales con un menor impacto ambiental. La extracción vía Hidrometalurgia consiste en el calentamiento del mineral o concentrado con un agente lixivante apropiado de manera que se lixivien los metales deseados. Se divide en dos partes fundamentales: la disolución selectiva de un metal dentro de un mineral a partir de reactivos químicos o “lixiviación” y la recuperación de un metal partiendo de la solución lixiviada.

El siguiente trabajo tiene como antecedentes estudios de lixiviación realizados anteriormente, entre los cuales se pueden citar: Orlandoni E. y Miranda S. <sup>[43]</sup>, Tzeferis P.G. <sup>[52]</sup>, Rangel Carlos <sup>[9]</sup>, entre otros, los cuales realizaron ensayos de lixiviación de lateritas níquelíferas utilizando ácido sulfúrico y ácido cítrico como agente lixivante, investigaciones realizadas en el área de biolixiviación por Sahoo R.N. <sup>[50]</sup>, Coto O. y Dorta B. <sup>[19]</sup>, entre otros. Estos antecedentes y todos los beneficios anteriormente nombrados motivan la realización de la siguiente investigación a nivel de laboratorio, en donde, primeramente se procedió a una caracterización química-mineralógica del mineral con el fin de establecer metodologías apropiadas para el tratamiento hidrometalúrgico del mineral, y seguidamente se utilizó el método de lixiviación ácida a presión, utilizando como agentes lixiviantes al ácido cítrico comercial y biosoluciones generadas a partir de cultivos del hongo *Aspergillus niger* con diferentes medios nutritivos, variando parámetros de concentración, tiempo y temperatura, con la intención de optimizar las condiciones operacionales bajo las cuales la extracción de Ni y Co de menas de bajo tenor generen la mejor recuperación y mayor selectividad, de manera que se pueda determinar a partir de un análisis económico la viabilidad de estas operaciones hidrometalúrgicas de extracción de esta manera se considera el objetivo general como la evaluación técnica comparativa entre ácido cítrico comercial y biosoluciones para la extracción de níquel y cobalto a partir de mineral laterítico proveniente del estado Cojedes mediante lixiviación ácida en autoclave. Finalmente los objetivos específicos que abarca esta investigación son los siguientes:

- Estudiar la cinética de recuperación de Ni, Co y Fe mediante la lixiviación dinámica en autoclave con concentraciones variables de ácido cítrico a diferentes temperaturas.
- Estudiar la cinética de recuperación de Ni, Co y Fe mediante la lixiviación dinámica en autoclave con biosoluciones a diferentes temperaturas.
- Estimar el consumo y rendimiento de las soluciones ácidas empleadas durante los procesos de lixiviación en autoclave.
- Establecer el mejor circuito de recuperación para la optimización del ácido cítrico mediante ensayos de bancos de prueba.

## 2. FUNDAMENTO TEORICO

### 2.1. Elementos químicos.

Un elemento químico es una sustancia constituida por átomos con el mismo número atómico. Algunos elementos comunes son oxígeno, nitrógeno, hierro, cobre, oro, plata, hidrógeno, cloro y uranio. Aproximadamente el 75% de los elementos son metales y los otros son no metales. La mayor parte de los elementos son sólidos a temperatura ambiente, dos de ellos (mercurio y bromo) son líquidos y el resto son gases. Pocos elementos se encuentran en la naturaleza en estado libre (no combinados), entre ellos el oxígeno, nitrógeno; los gases nobles (helio, neón, argón, kriptón, xenón y radón); azufre, cobre, plata, oro y platino. La mayoría de los elementos se encuentran en la naturaleza combinados con otros elementos formando compuestos.

Los elementos están clasificados en familias o grupos en la tabla periódica. También se clasifican en metales y no metales. Un elemento metálico es aquel cuyos átomos forman iones positivos en solución, y uno no metálico aquel que forma iones negativos en solución.

Los átomos de un elemento tienen el mismo número atómico, pero no necesariamente el mismo peso atómico. Los átomos con el mismo número atómico, pero diferentes pesos, se llaman isótopos. Todos los elementos tienen isótopos, aunque en ciertos casos sólo se conocen los isótopos sintéticos. Muchos de los isótopos de los diferentes elementos son inestables, o radiactivos, y por ende se desintegran para formar átomos estables, del mismo elemento o de algún otro.

Se cree que los elementos químicos son resultado de la síntesis por procesos de fusión a muy altas temperaturas (en el orden de los 100 000 000°C o 180 000 000°F y superiores). La fusión de las partículas nucleares simples (protones y neutrones) lleva primero a núcleos atómicos como el helio y luego a los núcleos más pesados y complejos de los elementos ligeros (litio, boro, berilio y así sucesivamente). Los átomos de helio bombardean a los átomos de elementos ligeros y producen neutrones. Los neutrones son

capturados por los núcleos de los elementos y producen otros más pesados. Estos dos procesos -fusión de protones y captura de neutrones- son los procesos principales con que se forman los elementos químicos.

Se han sintetizado varios elementos presentes solamente en trazas o ausentes en la naturaleza. Son el tecnecio, prometio, astatinio, francio y todos los elementos con números atómicos superiores a 92 <sup>[1]</sup>.

## **2.2. Metales de transición.**

En términos amplios, los metales de transición, son los elementos con número atómico del 21-31, 39-49 y 71-81. En la clasificación más estricta de los elementos de transición, preferida por muchos químicos, incluyen sólo los elementos de número atómico 22-28, 40-46 y 72 al 78. Todos los elementos de esta clasificación tienen uno o más electrones en la subcapa parcialmente llena y tienen, por lo menos, un estado de oxidación bien conocido .

Todos los elementos de transición son metales y, en general, se caracterizan por sus elevadas densidades, altos puntos de fusión y bajas presiones de vapor. En el mismo subgrupo, estas propiedades tienden a aumentar con el incremento del peso atómico. La facilidad para formar enlaces metálicos se demuestra por la existencia de una gran variedad de aleaciones entre diferentes metales de transición.

Los elementos de transición incluyen la mayor parte de los metales de mayor importancia económica, como el hierro, níquel y zinc, que son relativamente abundantes por una parte, y, por otra, los metales para acuñación, cobre, plata y oro. También se incluyen elementos raros y poco conocidos, como el renio y el tecnecio, el cual no se encuentra en la Tierra en forma natural, aunque sí en pequeñas cantidades como producto de fisión nuclear.

En sus compuestos, los elementos de transición tienden a exhibir valencias múltiples. Una de las características más importantes de los elementos de transición es la facilidad con que forman iones complejos y estables. Las características que contribuyen a esta capacidad son la elevada relación carga-radio y la disponibilidad de sus orbitales *d* parcialmente llenos, los cuales pueden ser utilizados para formar enlaces. Por lo general, las propiedades de los elementos de transición son intermedias entre los llamados elementos representativos, en que las subcapas están completamente ocupadas por electrones (elementos alcalinos; halógenos), y los interiores o elementos de transición *f*, en que los orbitales de las subcapas desempeñan un papel mucho menos importante en las propiedades químicas <sup>[2]</sup>.

### **2.3. Yacimientos minerales.**

Los elementos químicos que componen nuestro planeta están distribuidos de una forma que a grandes rasgos es muy regular, ya que depende de dos grandes factores:

- Su abundancia en cada una de las capas que componen el planeta,
- La naturaleza y composición de las rocas presentes en cada sector concreto que se analice.

Sobre la base de los datos conocidos sobre la naturaleza y composición geoquímica, mineralógica y petrológica de las diferentes capas en que está dividido nuestro planeta, la composición es simple y homogénea en la zona más profunda (núcleo), e intermedia en el manto, mientras que la capa más superficial (la corteza) presenta una composición más compleja y heterogénea. Esto último se debe a su vez a dos factores:

- El hecho de que la diferenciación planetaria haya producido un enriquecimiento relativo de esta capa en los elementos más ligeros, que no tienen cabida en los minerales que componen el manto, que son de composición relativamente simple: fundamentalmente silicatos de Mg y Fe. Eso hace que con respecto al manto, la corteza sólo esté empobrecida en elementos como Fe y Mg (en

lo que se refiere a elementos mayoritarios) y Ni, Cr, Pt, en lo que se refiere a minoritarios o trazas.

- La mayor complejidad de los procesos geológicos que operan en la corteza producen fenómenos muy variados de enriquecimiento o empobrecimiento de carácter local, que afectan a la concentración de los distintos elementos químicos de diferentes maneras.

Existen procesos que llevan a la diferenciación de un magma, o a la formación de una roca sedimentaria o metamórfica que implican en ocasiones transformaciones profundas químico-mineralógicas. Es durante el curso de esos procesos que algunos elementos o minerales pueden concentrarse selectivamente, muy por encima de sus valores "normales" para un tipo determinado de roca, dando origen concentraciones "anómalas" que es a lo que se le denomina "yacimientos minerales".

### **2.3.1 Origen de los Yacimientos Minerales**

El origen de los yacimientos minerales puede ser tan variado como lo son los procesos geológicos, y prácticamente cualquier proceso geológico puede dar origen a yacimientos minerales.

A grandes rasgos, los procesos geológicos que dan origen a yacimientos minerales serían los siguientes:

- *Procesos ígneos*: plutonismo, volcanismo, procesos pegmatíticos, procesos neumatolíticos e hidrotermales.
- *Procesos sedimentarios*: sedimentación detrítica, química, orgánica, y la sedimentación asociada a los fenómenos volcánicos.
- *Procesos metamórficos*.

En cada caso han de darse unas determinadas condiciones que permitan que se origine el yacimiento, como algo diferenciado del conjunto rocoso, en el que uno o varios

procesos geológicos han actuado de forma diferencial con respecto al resto del área, lo que ha permitido que se produzcan esas condiciones especiales que suponen la génesis del yacimiento. Pero hay minerales y rocas que son producto de estos procesos, produciéndose una acumulación *in situ* característica. Los más extendidos son los regolitos y suelos, las lateritas y bauxitas, y los gossans <sup>[3]</sup>.

### **2.3.2 Lateritas.**

La denominación fue dada en un principio por Buchanan, en el año de 1807, se pueden definir como horizontes edáficos fuertemente enriquecidos en óxidos e hidróxidos de hierro, como consecuencia de la acumulación de estos componentes en respuesta a la meteorización química avanzada de una roca que ya previamente mostraba un cierto enriquecimiento en este componente, esto según Friedman, G. <sup>[4]</sup>.

Están formadas mayoritariamente por hidróxidos y óxidos de hierro (goethita, lepidocrocita, hematites), a menudo acompañado de sílice o cuarzo, y de hidróxidos de aluminio y manganeso. En general estos minerales se disponen en agregados terrosos o crustiformes, formando capas de espesor muy variable, que puede llegar a la decena de metros.

Se forman en zonas de relieve horizontal sobre rocas ricas en hierro, fundamentalmente sobre rocas ígneas básicas o ultrabásicas, ricas en minerales ferromagnesianos como el olivino o el piroxeno. La hidrólisis de estos minerales, a través de serpentina y clorita fundamentalmente, produce como productos finales óxidos / hidróxidos de hierro, sílice, y sales solubles de Mg y Ca (procedente de clinopiroxeno). Algunos de los componentes minoritarios de estos minerales (Ni, Cr, Co) pueden también concentrarse en la laterita, aumentando sus posibilidades mineras. Howard - White <sup>[5]</sup>.

De las lateritas se extrae fundamentalmente hierro, a menudo enriquecido, como hemos mencionado, en elementos metálicos refractarios. Algunos de los yacimientos de hierro más importantes del mundo son de este tipo, como los del estado de Minas Gerais, en Brasil.

Los depósitos de lateritas niquelíferas contienen Ni en asociación con el cobalto en óxidos formados en la superficie de los depósitos. Aunque los grados de Ni encontrados son bajos (2% Ni y comúnmente 1% Ni), los depósitos pueden ser extensos (con más de 100 millones de toneladas), siendo así, fácilmente detectados como minas.

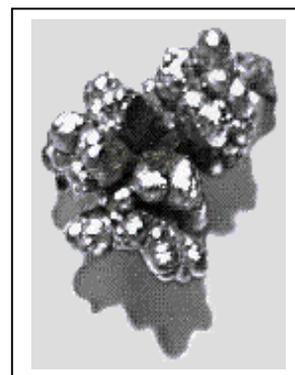
## 2.4. Níquel.

El mineral de níquel también conocido como CLOANTITA-COBRE SILICEO, es un elemento químico de número atómico 28 y símbolo Ni situado en el grupo 10 de la tabla periódica de los elementos.

### 2.4.1 Características Principales

Es un metal de transición de color blanco plateado, conductor de la electricidad y del calor, es dúctil y maleable por lo que se puede laminar, pulir y forjar fácilmente, y presenta cierto ferromagnetismo. Se encuentra en distintos minerales, en meteoritos (aleado con hierro) y, en principio, hay níquel en el interior de la tierra.

El níquel es un elemento bastante abundante, constituye cerca de 0.008% de la corteza terrestre y 0.01% de las rocas ígneas. Puede combinarse con otros elementos, como por ejemplo el cloro, azufre y oxígeno para formar compuestos de níquel. Muchos compuestos de níquel se disuelven fácilmente en agua y son de color verde. El níquel y sus compuestos no tienen olor ni sabor característicos.



**Figura 2.1** Níquel

Existen alrededor de ocho minerales de Níquel, pero las más comunes son la Garnierita  $(\text{Ni},\text{Mg})_6[(\text{OH})_8/\text{Si}_4\text{O}_{10}]$  y la Pentlandita  $(\text{Ni},\text{Fe})_9\text{S}_8$ . El níquel se encuentra en la naturaleza formando silicatos, óxidos, sulfuros, sulfatos, etc. Igual que muchos otros minerales, el níquel puede ser explotado por ambos métodos: cielo abierto y subterráneo.

En la naturaleza se encuentran 5 isótopos estables: Ni-58, Ni-60, Ni-61, Ni-62 y Ni-64, siendo el más ligero el más abundante (68,077%). Se han caracterizado además 18 isótopos radioactivos de los que los más estables son el Ni-59, el Ni-63 y el Ni-56 con vidas medias de 76.000 años, 100,1 años y 6,077 días respectivamente.

Los demás radioisótopos, con masas atómicas desde 52 uma (Ni-52) a 74 uma (Ni-74), tienen vidas medias inferiores a 60 horas y la mayoría no alcanzan los 30 segundos. El níquel tiene además un estado metaestable.

#### **2.4.2 Propiedades Físico-Químicas.**

El níquel metálico es fuerte y duro (3.8 en la escala de Mohs). Cuando está finamente dividido, es de color negro. La densidad del níquel es 8.90 veces la del agua a 20°C (68°F); se funde a 1455°C (2651°F) y hierve a 2840°C (5144°F); es sólo moderadamente reactivo. Resiste la corrosión alcalina y no se inflama en trozos grandes, pero los alambres muy finos pueden incendiarse. Está por encima del hidrógeno en la serie electroquímica; se disuelve con lentitud en ácidos diluidos liberando hidrógeno. En forma metálica es un agente reductor fuerte.

El níquel es dispuesto en sus compuestos, pero también puede existir en los estados de oxidación 0, 1+, 3+, 4+. Además de los compuestos simples o sales, el níquel forma una variedad de compuestos de coordinación o complejos.

La mayor parte de los compuestos de níquel son verdes o azules a causa de la hidratación o de la unión de otros ligandos al metal.

El ión níquel presente en soluciones acuosas de compuestos simples es a su vez un complejo, el  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .

**Tabla 2.1** Propiedades Físico-Químicas del Níquel <sup>[6]</sup>

<b>Símbolo</b>	Ni
<b>Peso atómico</b>	58,69 g/mol
<b>Estados oxidación</b>	2, 3
<b>Punto de fusión</b>	1455 °C
<b>Punto de ebullición</b>	2840 °C
<b>Densidad</b>	8,90 g/cm <sup>3</sup>
<b>Configuración electrónica</b>	[Ar] 3d <sup>7</sup> 4s <sup>3</sup>
<b>Número Atómico</b>	28
<b>Estructura cristal</b>	FCC
<b>Volumen atómico</b>	6,60 cm <sup>3</sup> /mol
<b>Capacidad Calorífica</b>	0.134 cal/gr
<b>Calor específico</b>	0,1123 cal/gr (a 100°C)
<b>Radio atómico</b>	1,149 Å

#### 2.4.3 Principales Yacimientos.

El níquel aparece en forma de metal en los meteoros junto con el hierro y se cree que se encuentra en el núcleo de la Tierra junto con el mismo metal, se presenta en pequeñas cantidades en plantas y animales. Está presente en pequeñas cantidades en el agua de mar, el petróleo y en la mayor parte del carbón <sup>[7]</sup>.

Las minas de Nueva Caledonia (Australia) y Canadá producen hoy día el 70% del níquel consumido. Otros productores son Cuba, Puerto Rico, Rusia y China.

En Venezuela los depósitos de níquel se asocian con rocas ultrabásicas serpentinizadas de la Cordillera de la Costa. Todos los depósitos y manifestaciones estudiadas son del tipo laterítico. Hasta el momento, en nuestro país no se han ubicado depósitos primarios de níquel asociados con sulfuros de origen magmático.

Las rocas ultrabásicas en el norte de Venezuela forman dos fajas definidas a lo largo de la Cordillera de la Costa y Serranía del Interior. La faja norte se extiende desde Margarita pasando por el norte de Caracas hacia el oeste, al norte de las montañas de Puerto Cabello-Santa María (Estado Yaracuy); la segunda faja se extiende desde la Península de Araya-Paria, en dirección, en dirección oeste pasando por la cuenca de Santa Lucía, Charallave, Loma de Hierro, Villa de Cura, San Juan de los Morros, Tinaquillo y Cabimas. Fuera de esta dos fajas, se encuentran peridotitas serpentinizadas en la Península de Paraguaná (Cerro Santa Ana) a lo largo del frente montañoso de la Serranía del Interior y al norte del valle río Yaracuy.

Las grandes masas de Loma de Hierro y Tinaquillo son las únicas intrusiones que han sido estudiadas sistemáticamente para determinar reservas y tenor de las menas de níquel.

Estado Aragua, Región de Loma de Hierro: la masa de peridotita serpentizada, aflora a unos 20 Km. al sur de Tejerías, formando un cuerpo continuo que se extiende por más de 21 Km. de distancia, en dirección N 70 E, desde unos 4 Km. al oeste del caserío de Tiara, hasta las proximidades de Tácata, con una anchura variable entre 1 y 5 Km.

En la zona de Loma de Hierro, el manto laterítico cubre una superficie de más de 600 Ha y delimita la extensión del yacimiento niquelífero, cuyo espesor promedio es de 6,36 m. El yacimiento, producto de la alteración *in situ* de la peridotita es similar a los yacimientos explotados en Cuba, República Dominicana, Brasil, Guatemala, Nueva Caledonia, Islas Filipinas e Islas Celebes.

De acuerdo a los trabajos evaluativos ejecutados a todo lo largo del área, se pudieron diferenciar claramente las partes componentes de la masa laterítica de Loma de

Hierro. Para los efectos de la cubinación, el nivel laterítico fue dividido en cuatro zonas en base principalmente de sus características físicas y variación química, estas zonas son:

Zona 1: La parte superior de la laterita es un manto arcilloso de color rojo, con pequeñas concreciones y costras de Goethita-Limonita. A pesar de ser muy poroso, el peso específico del material es elevado por el contenido de hierro que varía entre 35 y 45%.

Zona 2: Esta zona, compuesta de laterita niquelífera, es de color amarillo rojizo que infrayace a la Zona 1. La laterita tiene un alto grado de humedad y bajo peso específico. El níquel se ha concentrado por precipitación iónica de las aguas de penetración, en forma de Garnierita (silicato hidratado de Magnesio y Níquel) en laterita.

Zona 3: serpentinita niquelífera, es la parte comprendida entre la base de la laterita niquelífera y el contacto superior de la porción meteorizada de la masa de peridotita serpentinizada que sirve de base a todo cuerpo laterítico. Es una serpentina alterada de color verdoso claro, caracterizada por el desarrollo de sistemas de fracturas y alto grado de porosidad. El material es poroso, de bajo peso específico, alto contenido de Níquel y Magnesio y bajo contenido de hierro.

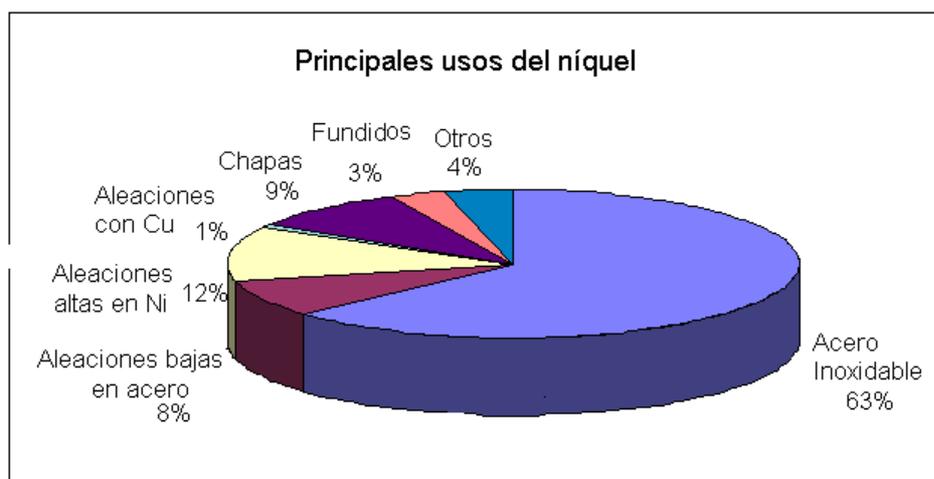
Zona 4: esta zona comprende la peridotita con un alto grado de serpentización más o menos variable. Posee el tenor inicial de níquel, característico de las peridotitas (0,25 %). No se considera mena.

Estado Cojedes. Área de Tinaquillo: investigaciones realizadas, han mostrado enriquecimiento de níquel en lateritas producidas a partir de rocas ultrabásicas. La peridotita de Tinaquillo es una masa que aflora al este de la población homónima y está compuesta principalmente de peridotita, serpentinita y metagabro en contacto con diques ácidos, cuarcitas metamorfizadas y bandas de piroxenita y anfibolita <sup>[8]</sup>.

#### **2.4.4 Aplicaciones**

El níquel es, después del manganeso, el metal más usado en ferroaleaciones, pero también tiene otras numerosas aplicaciones, proporciona a las aleaciones dureza, tenacidad,

ligereza, cualidades anticorrosivas, térmicas y eléctricas. Se emplea principalmente en aleaciones al níquel y otras, tales como: latones y bronce al níquel, y aleaciones con cobre. Comúnmente en el comercio del níquel puro es integrado en forma de lingotes, municiones, pellas y polvo, así como en forma de óxido conteniendo de 75 a 90% de níquel.



**Figura 2.2** Principales usos del Níquel <sup>[8]</sup>

Aproximadamente el 63% del níquel consumido se emplea en la fabricación de acero inoxidable austenítico y otro 12% en superaleaciones de níquel. También es importante en monedas como sustituto de la plata. El níquel finamente dividido se emplea como catalizador de hidrogenación. Este puede ser encontrado en productos metálicos comunes como es la joyería. Los compuestos de níquel se usan en niquelado, para colorear cerámicas, para fabricar baterías y como catalizadores, que son sustancias que aumentan la velocidad de reacciones químicas. Estas aleaciones se usan para fabricar monedas, joyas, y artículos tales como válvulas e intercambiadores de calor. Por su resistencia a la corrosión se suele utilizar como recubrimiento, mediante electrodeposición. El metal y alguna de sus aleaciones, como el metal Monel, se utilizan para manejar el flúor y algunos fluoruros debido a que reacciona con dificultad con estos productos.

## 2.5 Cobalto.

El elemento químico Cobalto, fue descubierto por George Brandt. La fecha del descubrimiento varía en las diversas fuentes entre 1730 y 1737. Brandt fue capaz de demostrar que el cobalto era el responsable del color azul del vidrio que previamente se atribuía al bismuto. Su nombre proviene del alemán *kobalt* o *kobold*, espíritu maligno, llamado así por los mineros por su toxicidad y los problemas que ocasionaba ya que al igual que el níquel contaminaba y degradaba los elementos que se deseaba extraer.

### 2.5.1 Características Principales.

Es un elemento metálico, magnético, de color blanco plateado, dúctil y maleable, y pertenece al grupo de los elementos de transición del sistema periódico. El cobalto es ferromagnético y se parece al hierro y al níquel, en su dureza, resistencia a la tensión, capacidad de uso en maquinaria, propiedades térmicas y comportamiento electroquímico. Al metal no lo afectan el agua ni el aire en condiciones normales, y lo atacan con rapidez el ácido sulfúrico, el ácido clorhídrico y el ácido nítrico; pero el ácido fluorhídrico, el hidróxido de amonio y el hidróxido de sodio lo atacan lentamente. El cobalto presenta valencias variables y forma iones complejos y compuestos coloreados, como hacen todos los compuestos de transición.



**Figura. 2.3.** Cobalto

Esta reacción irreversible en tejidos animales, no forma parte del ciclo de Krebs, pero constituye un paso obligatorio para la incorporación de los glúcidos al ciclo. El trabajo acoplado del ciclo del ácido cítrico y la cadena de transporte de electrones es la mayor fuente de energía metabólica.

Hay tres óxidos principales de cobalto: el cobaltoso gris,  $\text{CoO}$ ; el cobáltico negro,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , formado al calentar compuestos a baja temperatura en exceso de aire, y el

cobaltósico,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , el óxido estable, que se forma cuando las sales se calientan al aire a temperaturas que no excedan de  $850^\circ\text{C}$  ( $1562^\circ\text{F}$ ). Las sales más comunes de cobalto son derivados del cobalto(II) que se forma por la interacción del metal, óxido, hidróxido o carbonato con el ácido correspondiente; el estado de valencia mayor sólo se encuentra formando compuestos de coordinación. La vitamina  $\text{B}_{12}$  es un compuesto de coordinación del cobalto que se encuentra en la naturaleza y es muy importante.

### **2.5.2 Propiedades Físico-Químicas.**

Entre sus propiedades físico-químicas, se encuentra su poca solidez y escasa ductilidad a temperatura normal, pero es dúctil a altas temperaturas. Tiene un punto de fusión de 1.769 K, y un punto de ebullición de 3.143 K, siendo su densidad de 8,9 g/cm<sup>3</sup>. La masa atómica del cobalto es 58,933. Presenta estados de oxidación bajos. Los compuestos en los que el cobalto tiene un estado de oxidación de +4 son poco comunes. El estado de oxidación +2 es muy frecuente, así como el +3. También existen complejos importantes con el estado de oxidación +1.

El isótopo artificial Cobalto-60 es un fuente importante de rayos gamma que se utiliza para determinar el estado de materiales (gammagrafías) y en radioterapia. Las sales de cobalto y potasio (silicatos y aluminatos) se han empleado para la obtención de colores azules (azul de Sevres y Thenard) en porcelanas, vidrios, alfarería, azulejos y esmaltes. El óxido de cobalto (II) se utiliza en la industria del vidrio, porcelana y esmaltes. Una solución de cloruro de cobalto (II) se utiliza como tinta que cambia de color según las condiciones de humedad (anhidro es azul e hidratado es rojo). El cobalto es el átomo central en la vitamina  $\text{B}_{12}$ , por lo que es un oligoelemento importante.

Algunas carencias minerales en animales se han corregido mediante la administración cuidadosa de sales de cobalto (cloruro, sulfato, acetato o nitrato). Los suelos con un contenido en cobalto de 0,13 a 0,30 ppm son adecuados para la nutrición animal.

**Tabla 2.2.** Propiedades Físico-Químicas del Cobalto <sup>[6]</sup>

<b>Símbolo</b>	Co
<b>Peso atómico</b>	58,933 g/mol
<b>Estados oxidación</b>	2, 3
<b>Punto de fusión</b>	1768 K
<b>Punto de ebullición</b>	3143 K
<b>Densidad</b>	8,90 g/cm <sup>3</sup>
<b>Configuración electrónica</b>	[Ar] 3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>
<b>Número Atómico</b>	27
<b>Estructura cristal</b>	Hexagonal
<b>Electronegatividad</b>	1,88
<b>Calor de vaporización</b>	373,3 kJ/mol
<b>Calor de fusión</b>	16,19 kJ/mol
<b>Conductividad térmica</b>	100 Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> (a 300 K)
<b>Calor específico</b>	0,421 Jg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> (a 300 K)
<b>Primer potencial ionización</b>	7,86
<b>Volumen atómico</b>	6,70 cm <sup>3</sup> /mol
<b>Radio atómico</b>	1,25 Å
<b>Radio covalente</b>	1,16 Å

### 2.5.3 Principales Yacimientos.

El Cobalto no se encuentra en estado nativo, sino en diversos minerales, razón por la que se extrae usualmente junto a otros productos, especialmente como subproducto del

níquel y el cobre. El cobalto ocupa el 30° lugar en abundancia en la corteza terrestre se encuentra distribuido con amplitud en la naturaleza y forma, aproximadamente, el 0.001% del total de las rocas ígneas de la corteza terrestre, en comparación con el 0.02% del níquel. Se halla en meteoritos, estrellas, en el mar, en aguas dulces, suelos, plantas, animales y en los nódulos de manganeso encontrados en el fondo del océano. Se observan trazas de cobalto en muchos minerales de hierro, níquel, cobre, plata, manganeso y zinc; pero los minerales de cobalto importantes en el comercio son los arseniuros, óxidos y sulfuros.

Las principales menas de cobalto aparece en forma de arseniuro ( $\text{CoAs}_2$ ), conocido como esmaltita; como sulfarseniuro de cobalto ( $\text{CoAsS}$ ), también llamado cobaltina, y como arseniato hidratado de cobalto ( $\text{Co}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), conocido como eritrita. Las zonas de obtención del cobalto más importantes son los yacimientos de Ontario en Canadá, y los de los países de África central Zaire y Zambia, que son actualmente los mayores productores mundiales, a si como también en Canadá, Congo y Australia <sup>[8]</sup>.

#### **2.5.4 Aplicaciones**

El 75% de la producción de Cobalto es utilizada en la metalurgia; el resto, en la industria de la cerámica y del vidrio en forma de compuestos. A parte, el cobalto es un oligoelemento necesario para la vida celular, implicado especialmente en la hematopoyesis (formación de glóbulos rojos) y en la composición de la vitamina B12.

El cobalto y sus aleaciones son resistentes al desgaste y a la corrosión, aun a temperaturas elevadas. Entre sus aplicaciones comerciales más importantes están; la preparación de aleaciones para uso a temperaturas elevadas, aleaciones magnéticas, aleaciones para máquinas y herramientas, sellos vidrio a metal y la aleación dental y quirúrgica llamada vitallium. Las plantas y los animales necesitan cantidades pequeñas de cobalto. Su isótopo radiactivo producido artificialmente, cobalto-60, se utiliza mucho en la industria, la investigación y la medicina.

Los compuestos del cobalto se utilizan para dar color al vidrio, a la cerámica y al esmalte y para la producción de aleaciones con estabilidad térmica, resistentes a la abrasión

y a la corrosión (estelita). La capa protectora del cobalto es mucho más dura y brillante que la del níquel. El cobalto es utilizado para la confección de clichés destinados a grandes tiradas. Pese al elevado precio de costo también es utilizado en algunas aleaciones especiales, donde aumenta la dureza y la resistencia a la corrosión (electroimanes, herramientas de filo, resistencias eléctricas...). El cobalto es, fundamentalmente, para ligar los carburos de tungsteno, titanio y molibdeno de que componen plaquetas de metal duro, los alabes de los turborreactores o las cámaras de combustión de las turbinas de gas. Se utiliza en la preparación de esmalte y pinturas en las industrias de la cerámica y del vidrio, donde se consumen grandes cantidades de esmalte, de silicato azul de potasio y cobalto. Las sales de cobalto son utilizadas como agente secante en ciertas pinturas y el óxido es empleado para aumentar la adherencia de las capas superiores de los esmaltes.

## **2.6 Procesos de obtención de Ni Y Co.**

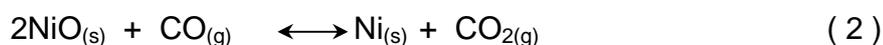
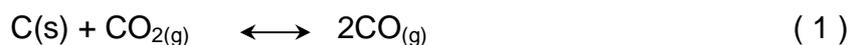
Para la obtención de Ni y Co a partir de los minerales lateríticos, se han implementado varios procesos metalúrgicos. Los cuales son los Procesos Pirometalúrgicos y los Procesos Hidrometalúrgicos, donde la elección de cada proceso dependerá de las características específicas del mineral de partida del procesamiento <sup>[9]</sup>.

### **2.6.1. Procesos Pirometalúrgicos.**

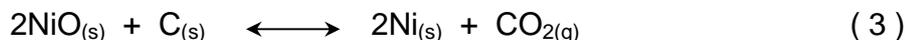
Es el principal método de procesamiento de los minerales niquelíferos, tanto de los óxidos como de los sulfuros, llevado a cabo a temperaturas superiores a los puntos de fusión de los compuestos presentes, con formación de una mata de níquel, la cual es el nombre que recibe el baño metálico rico en el metal de interés. A esta mata se la pasa posteriormente por un convertidor para oxidarla y obtener un óxido de níquel de alrededor de un 98% de pureza.

Una vez obtenido el óxido de níquel se utilizan diversos procesos de reducción que van a depender del grado de pureza o lo que se quiere producir (por ejemplo: ferroníquel). Según Szczygiel <sup>[10]</sup>, el níquel es un metal metalúrgicamente noble y su óxido es fácilmente reducible. En la industria, el níquel se obtiene en estado líquido, lo cual, requiere

temperaturas superiores a su punto de fusión de 1455 °C. El proceso de reducción se realiza en horno eléctrico de arco, en el cual se carga la mata de níquel junto con carbón como agente reductor. Las reacciones más importantes del proceso son la reacción de Bourduard y la de reducción:



De acuerdo con el alto valor de la constante de equilibrio  $K_{ep} = P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$ , se puede escribir la reacción general de reducción del óxido de níquel de la siguiente manera:



Los yacimientos de níquel se caracterizan por poseer un alto contenido de hierro, y por esta razón, los minerales oxidados ricos en níquel se utilizan para la producción directa de ferroníquel en hornos eléctricos, en los cuales el reductor utilizado es fino de coque. Al final se obtiene ferroníquel con una composición entre 80-85% de Fe, 7-9% de Ni, 4-5% de SiO<sub>2</sub> y alrededor de un 1% de C.

Cuando el mineral posee una ley menor o alrededor del 1% de níquel, entonces no resulta económicamente viable la realización del proceso anteriormente descrito.

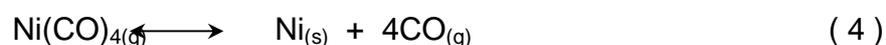
Para obtener un mayor grado de pureza del níquel (alrededor del 99,4%), se emplea la refinación electrolítica. Sobre todo en menas de níquel que contienen generalmente muchas impurezas, como el cobre. Las menas de sulfuro como las de pentlandita y pirrotina

niquelífera se suelen fundir en altos hornos y se envían e forma de sulfuros de cobre y níquel a las refinerías, en donde se extrae el níquel mediante diversos procesos.

En el proceso electrolítico, el níquel se deposita en forma de metal puro, una vez que el cobre a sido extraído por deposición de un voltaje distinto y con un electrolito diferente. Esta electro-refinación posibilita el beneficio de los metales nobles contenidos en el níquel bruto.

El níquel más puro, de un contenido de alrededor de 99,9%, se obtiene en el llamado proceso del carbonilo, el cual se basa en la reacción reversible de la formación de ciertos compuestos de níquel, hierro y cobalto con el monóxido de carbono, es decir, carbonilos.

El tetra-carbonilo de níquel  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  funde a 25 °C, ebulle a 45 °C y se descompone de 180-200 °C de acuerdo a la reacción:



Por medio de este proceso, es posible separar el níquel de metales como el cobre, el cual no forma carbonilo.

A fin de separar el níquel del cobalto y el hierro, aprovechando las diferencias en las temperaturas de ebullición y descomposición de los respectivos carbonilos, así como también se emplea la destilación fraccionada de los mismos.

Los procesos a base de carbonilos no han encontrado gran aplicación, ya que se requiere de aparatos e instalaciones complicadas por la alta toxicidad del monóxido de carbono y de los mismos carbonilos.

## 2.6.2. Procesos Hidrometalúrgicos.

Los procesos hidrometalúrgicos, se basan en la extracción de metales de sus menas, a partir de métodos en solución acuosa, en general, estos procesos se pueden dividir en dos pasos fundamentales <sup>[11]</sup>:

- La disolución selectiva de un metal dentro de un mineral a partir de reactivos químicos, donde a este paso se le denomina *lixiviación*.
- La recuperación de un metal partiendo de una solución.

En algunos casos luego de la lixiviación se pueden realizar procesos de concentración y purificación de la solución lixiviada.

### 2.6.2.1. Lixiviación.

Según Rus, J. <sup>[12]</sup>, este es un proceso mediante el cual se extrae un elemento o compuesto de interés por medio de una disolución o ataque químico del mineral. La disolución se lleva a cabo a través de un agente lixivante, el cual puede ser ácido o básico y orgánico o inorgánico encargándose de disolver al mineral de manera selectiva para obtener otro compuesto que pueda ser tratado posteriormente de manera efectiva. Para que la lixiviación sea ideal, es necesario un conjunto de condiciones para obtener solo el compuesto de interés, es por ello que los minerales a lixiviar deben ser previamente preparados mecánicamente, con una reducción de tamaño adecuada de modo de exponer una gran superficie que permita una máxima separación del útil de la ganga así como también asegure un contacto íntimo entre la solución y la superficie del mineral; además de un estudio físico-químico que permita establecer la cinética y termodinámica del proceso para conocer su factibilidad de reacción química y electroquímica .

La termodinámica se usa para comprobar las limitaciones del proceso, además de ayudar en la selección, planificación y evaluación de un proceso determinado. Esta se estudia a partir de los diagramas de Pourbaix; representan el potencial de reducción en

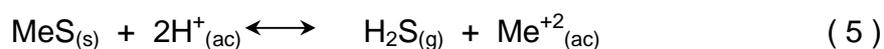
función del pH de la solución; los cuales indican las regiones de estabilidad de las especies iónicas disueltas en la solución, así como también las fases sólidas que puedan existir.

Como la termodinámica no especifica el orden de tiempo en el cual se pueda llevar a cabo la(s) reacción(es), es necesario conocer la cinética de la(s) misma(s). Este proceso dependerá de las reacciones que se susciten entre el sólido y la solución las cuales son las siguientes:

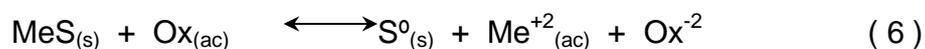
- Transporte del reactante a la interfase sólido-líquido.
- Reacción en la interfase. Puede ser de carácter químico o electroquímico.
- Transporte de los productos de reacción desde la interfase hasta la solución.

La cinética se ve regida por la etapa más lenta, en este caso el transporte de los productos.

El carácter de las reacciones viene dado por la interacción entre el mineral y el reactivo químico siendo estas reacciones ácido-base, redox o complejantes. Las reacciones ácido-base vienen dadas por la siguiente ecuación general:

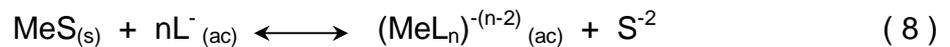


Dependiendo del mineral, se escogerá el reactivo ácido o básico, ya que las gangas ácidas requieren reactivos de la misma naturaleza y viceversa. Por otro lado, las reacciones redox se pueden representar de manera general de la siguiente forma:





En las ecuaciones anteriores Ox significa el elemento oxidante y Rx el reductor. Por el contrario las reacciones complejantes requieren de la utilización de agentes tales como cianuro, amoníaco, entre otro. La ecuación general queda de la siguiente manera:



Es importante destacar que los métodos de lixiviación requieren de la combinación de estas reacciones para así aumentar la efectividad del proceso.

Además de todo lo anterior, la lixiviación dependerá en gran medida del grado de concentración del útil en el mineral, de la reserva del mineral, costos de minería, producción y de equipos de lixiviación.

#### **2.6.2.1.1 Tipos de Lixiviación.**

Existen diversos tipos de lixiviación, entre los cuales se tienen, como los más importantes, la lixiviación estática o por percolación, que incluye la lixiviación en pilas y la lixiviación in situ; y la lixiviación dinámica o por agitación, donde se incluye la lixiviación amoniacal y la lixiviación ácida a presión.

Existe otro proceso de lixiviación importante llamado biolixiviación, que involucra la utilización de agentes biológicos y otra metodología, por lo que se menciona en otro contexto de manera independiente.

a) *Lixiviación estática o por percolación.*

En este caso el mineral a ser lixiviado no se agita y el agente lixivante pasa a través del lecho del mismo, que puede estar en diferentes posiciones. Dentro de este tipo se encuentra:

- *Lixiviación in situ:* es aquella donde la mena no es transportada del lugar en que se formó geológicamente y el elemento valioso se disuelve a partir de la matriz rocosa que lo contiene, a través de una solución específicamente preparada que percola en el lecho mineral capturando la especie útil. La lixiviación in situ se subdivide en:

Disolución por sondeos; esta requiere que los yacimientos posean características geológicas que permitan la circulación controlada de fluidos. En un esquema general de explotación por sondas consiste en la existencia de 2 conjuntos de sondeos, una que inyecta y otro de producción por los que circula un líquido que se ve enriquecido en la sustancia mineral buscada.

Por fracturación de la roca; esta tiene por objeto incrementar la permeabilidad natural a base de crear nuevas grietas o fisuras que sirvan de paso a la circulación del fluido.

Para realizar este procedimiento se utiliza la fractura hidráulica o la fractura por voladura. La fractura hidráulica se caracteriza por la utilización de un barreno lleno con un líquido que está siendo presurizado por bombeo desde la superficie, hasta alcanzar tensiones superiores a la resistencia a la compresión de la roca que rodea al barreno. La fractura por voladura, utiliza explosiones que genera grietas y fracturas iniciales que permiten la exposición del mineral para ser atacado por el líquido que circula a través de él.

- *Lixiviación en pilas:* Esta lixiviación consiste en la construcción de unos montones perfectamente definidos y controlados de un mineral, con una granulometría estudiada, de modo que asegura una recuperación óptima. La

preparación de este tipo de lixiviación requiere considerar una serie de factores, por nombrar algunos tenemos: la superficie dispuesta para formar la pila, sellar con capas impermeables la superficie de la base de modo de evitar pérdidas por percolación, dimensiones de la pila, talud o ángulo de inclinación. También es necesario la colocación de tuberías de drenaje, para recoger el licor producto del proceso, los cuales desembocan en depósitos de almacenamiento. Finalmente, estas pilas son rociadas con el agente lixivante desde la parte superior, donde el proceso puede ser de manera continua o discontinua dependiendo del caso.

*b) Lixiviación dinámica o por agitación.*

En este método, el agente lixivante es agregado al mineral finamente molido de manera tal que se aumente el área superficial de contacto con el agente y así formar una pulpa, la cual tiene que ser agitada continuamente para prevenir la deposición de sólido y acortar el tiempo de lixiviación.

Este método puede llevarse a cabo con soluciones diluidas o concentradas y en un amplio rango de temperaturas y presiones. La agitación se puede llevar a cabo mediante la utilización de aparatos mecánicos, donde se requiere de un motor que haga girar un eje cuyo extremo posee una hélice o propela para realizar la agitación, pero esto involucra un aumento del costo de producción y mantenimiento. Otra manera más económica en cuanto a costos de mantenimiento, es la utilización de aire comprimido o vapor a alta presión para realizar la agitación.

Cuando se realiza la lixiviación a presión atmosférica, se puede llevar a cabo en recipientes abiertos o cerrados. Si el recipiente está cerrado, se evita la pérdida de los gases que puedan evaporarse durante el proceso al elevarse la temperatura, reduciendo así la capacidad de recuperación del agente lixivante. Dentro de este tipo se encuentra:

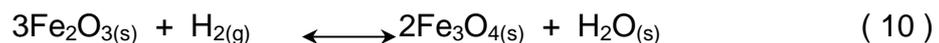
- *Lixiviación amoniacal:* utilizada principalmente cuando se tienen minerales con alto contenido de silicatos y Mg, debido a que consumen en gran medida el ácido sulfúrico, los

cuales incrementarían los costos. Esta lixiviación es bastante selectiva pero necesita altas temperaturas (800 °C) y por ende equipos sofisticados.

Este proceso es operado en gran escala en Nicaro (Cuba)<sup>[13]</sup>. El proceso esta basado en la patente americana 1.487.145 publicada el 18 de marzo de 1924, siendo el autor de esta M. H. Caron. En le proceso la mena sufre una reducción de tamaño con una granulometría 90% pasante malla 200, luego es tostada en una atmósfera reductora para reducir el oxido de níquel a metal, seguido de un enfriamiento en una atmósfera inerte para evitar la reoxidación de esta al contacto caliente con el agua, lixiviando luego en una solución amoniacal que contiene 6,5% de amonio, 3,5% de CO y 1% de Ni, la densidad dela pulpa es de 20% en sólido para un tratamiento optimo de aireación.

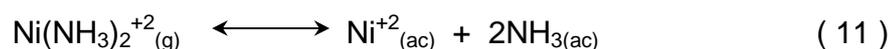
La rata de calentamiento es mantenida lo suficientemente baja para permitir completar la reducción de oxido de níquel a metal después que la mena alcanza los 760 °C. A esta temperatura y en atmósfera reductora algo de oxido de níquel presente en la mena sustituye parte del oxido de magnesio. El hecho de calentar la mena a esta temperatura, limita la cantidad de magnesio soluble en el producto que va a ser lixiviado. Por otro lado, la mayor parte de hierro en la fracción limonítica ((FeNi)O(OH)nH<sub>2</sub>O) es convertido a magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), al mismo tiempo que el hierro de la fracción serpentinita ((Mg<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>Ni)6.Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>8</sub>) no es afectado.

El proceso de reducción de la mena es realizado por un tiempo de 90 minutos y las reacciones idealizadas son las siguientes:



Como quiera que el óxido de níquel este presente en la mena en solución sólida, el producto final de la reducción contiene níquel con una aleación hierro-níquel. Seguido de esto es aplicada la solución amoniacal, permitiendo de esta manera que el níquel aleado con hierro es oxidados a iones níquel y el hierro a iones ferrosos. El níquel pasa a la solución combinado con el amoniaco, formando un complejo hexamínico estable. El ión ferroso es luego oxidado al estado férrico y sale de la solución como un precipitado gelatinoso.

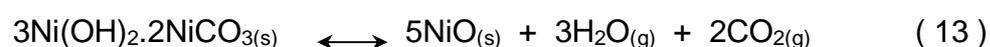
El producto llamado licor, es vaporizado de tal manera que el amoniaco en la solución es gradualmente agotado y a medida que este desciende precipita el níquel. La precipitación ocurre a una concentración total de amoníaco del 2%. La pérdida de amoníaco es guiada por la reacción:



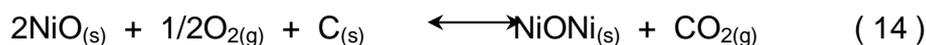
El ión de níquel producido se combina con los iones hidróxido y carbonatos en solución para formar el carbonato básico de níquel insoluble según la reacción siguiente:



A este producto se le somete a una calcinación a una temperatura de 1090 °C, resultando:



El producto final del proceso es un sinter que contiene entre 77 y 78% de níquel éste se obtiene mediante un proceso de sinterización idealizado en la siguiente reacción:



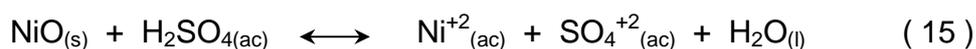
- *Lixiviación ácida a presión:* este proceso se realiza con un ácido como agente lixivante, donde el elemento de interés es susceptible al contacto de este con la disolución. Por lo general, para las menas de níquel se realiza la lixiviación con ácido sulfúrico, cuando en la mena existe bajo tenor de sílice y magnesio <sup>[14]</sup>. Este es un método muy selectivo y requiere de un alto consumo de reactivos por la elevada presencia de hierro y carbonatos en el mineral.

Para obtener una alta presión, es necesario disponer de unos reactores llamados autoclaves, los cuales pueden trabajar en presencia de aire u oxígeno o en ausencia de estos. Cuando se trabaja sin aire, la tasa de lixiviación es moderada y la temperatura es superior a la de ebullición del agua. En cambio cuando no se trabaja con aire, la temperatura no puede ser moderada sino excesivamente alta lo cual limita el uso del equipo.

La compañía Freeport Nickel desarrollo desarrolló un proceso de disolución a presión con ácido sulfúrico para los depósitos lateríticos ubicados en Moa Bay, Cuba. Estos son de tipo limoníticos, con baja cantidad de magnesio y altos en cobalto. Este proceso utiliza temperaturas y presiones elevadas, con una alta selectividad del níquel y del cobalto en función de la alta cantidad de hierro que posee.

Cuando se trata al mineral con una solución de ácido sulfúrico a temperatura ambiente, la mayor parte del hierro se disuelve con el níquel y el cobalto, mientras que la aumentar la temperatura en un autoclave, aproximadamente a 260 °C, se disuelve más de 95% del níquel y del cobalto, con una baja cantidad disuelta de hierro.

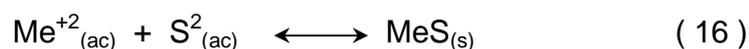
La formación del níquel en solución se debe a una reacción de tipo electroquímico, la cual puede ser descrita de la siguiente manera según Opratko, V et al. <sup>[15]</sup> :



A la solución rica en níquel y cobalto, obtenida por la lixiviación, se le somete a una neutralización del ácido libre y luego por adición de sulfuro de hidrogeno gaseoso a un cierto pH, se precipita el níquel y el cobalto como sulfuros.

La precipitación también se lleva a cabo en autoclave a temperatura y presiones elevadas para asegurar una alta cantidad de precipitados.

Los elementos metálicos presentes en el autoclave como el zinc, el cobre, el plomo, el níquel y el cobalto pasan a formar sulfuros metálicos de acuerdo a la siguiente reacción:



Estos sulfuros se redisuelven en autoclaves con una pequeña cantidad de agua, ácido sulfúrico y aire a alta presión (700psi). Luego los sulfuros reaccionan con el oxígeno para formar sulfatos solubles en agua de acuerdo a la siguiente reacción:



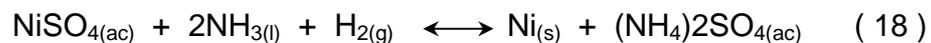
Esta reacción de oxidación produce calor suficiente para mantener el sistema a una temperatura elevada de 177 °C aproximadamente. Por otro lado, ajustando el pH a 5,3 con

amoníaco y proporcionando suficiente aire, se logra la precipitación del hierro, cromo y aluminio como hidróxidos a temperatura media y presión atmosférica.

Luego se ajusta nuevamente el pH a 1,5 con ácido sulfúrico y se añade sulfuro de hidrogeno para precipitar el cobre, plomo y zinc como sulfuros.

La solución libre de impurezas contiene al níquel y a cobalto en forma de sulfatos, donde dicha solución es tratada con hidrogeno a presión y temperatura elevada para obtener finalmente níquel en polvo.

En este paso de precipitación, el sulfato de níquel reacciona con el hidrogeno para formar níquel metálico y ácido sulfúrico. Donde es indispensable la inyección de amoníaco para mantener el pH estable en 1,8 y neutralizar el ácido de la manera siguiente:



### 2.6.2.2 Biolixiviación

Según Guerrero <sup>[16]</sup>, la lixiviación bacteriana, Biohidro-metalurgia o Biooxidación es definida como un proceso natural de disolución resultante de la acción de un grupo específico de bacterias capaces de liberar valores metálicos contenidos en minerales según ciertas reacciones bioquímicas. El producto final de dicho proceso no es más que una solución ácida que contiene el metal valor en su forma soluble.

Ballester <sup>[17]</sup>, define de manera específica y detallada la Biolixiviación como el ataque y solubilización de un mineral mediante la acción directa o indirecta de ciertos microorganismos. En efectos dichos microorganismos utilizan el mineral como combustible tomando electrones para su propio propósito de supervivencia. En este tipo de procesos no son necesarias cantidades altas de energía de activación, pues las reacciones

bioquímicas involucradas transcurren a presiones y temperaturas relativamente bajas en comparación con aquellos procesos del tipo pirometalúrgico.

La Biolixiviación presenta algunas ventajas y desventajas con respecto a los procesos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos convencionales. Villafañe y Castillo <sup>[18]</sup> enumeran algunas de ellas a continuación.

Ventajas de la Biolixiviación.

- a) Requiere poca inversión de capital. ( los microorganismos pueden ser aislados a partir de aguas ácidas de minas ).
- b) Relativa ausencia de polución o contaminación ambiental durante el proceso.
- c) Consumos energéticos reducidos. Presiones y temperaturas de trabajo relativamente bajas ( < 120 psi - < 150 °C).
- d) Posibilidad de tratamiento de metales pobres y productos residuales, que de otra forma no podrían ser beneficiados.
- e) Bajo consumo de reactivos, ya que estos son producidos por los microorganismos.
- f) Flexibilidad en las instalaciones, permite hacerlas rentables incluso trabajando a escalas reducidas.
- g) La Biolixiviación como parte integral de los procesos hidrometalúrgicos, permiten la separación o extracción de metales de semejanza química marcada como es el caso de Fe, Ni y Co, incluyendo las tierras raras.
- h) Los residuos tales como disoluciones o pulpas, pueden ser manejados de manera sencilla desde el punto de vista logístico, utilizando para ello bombas de succión o bombeo de baja complejidad.

Desventajas de la Biolixiviación.

- a) Las soluciones producidas suelen ser altamente diluidas lo que dificulta la obtención de metales de interés a partir del uso directo de las mismas.

- b) Crecimiento lento de los microorganismos lo que genera bajas velocidades de reacción que en algunos casos puede estar por el orden de días o semanas.
- c) Según Cotto y Dorta <sup>[19]</sup>, en muchos casos los costos iniciales de investigación en cuanto a la búsqueda de las condiciones óptimas de trabajo suelen ser excesivos, esto se debe a la gran cantidad de estudios previos y consumo de materia prima en lo referente a la preparación de medios con la finalidad de puntualizar las mejores condiciones de trabajo. En su mayoría, este factor sensibiliza notablemente el aspecto económico de muchas industrias extractivas lo que a su vez refleja un impedimento en la adopción de la Biolixiviación como proceso hidrometalúrgico principal lo que conlleva a la utilización de procesos convencionales.
- d) Las plantas industriales que exploran la Biolixiviación como vía alterna de extracción, requieren de controles estrictos para mantener los parámetros operativos dentro de márgenes satisfactorios.

#### **2.6.2.2.1 Microorganismos.**

Madigan et al. <sup>[20]</sup>, sugiere que son organismos microscópicos de carácter uni o pluricelular cuyas células son asiladas por medio de membranas o paredes celulares en cuyo interior se encuentran gran variedad de agentes o sustancias bioquímicas así como una cantidad apreciable de estructuras subcelulares. De las microestructuras funcionales más importantes inmersas en el interior de la célula se encuentran el núcleo o nucleóide donde se encuentra la información necesaria para la reproducción celular y el citoplasma donde yace la información referente a las características metabólicas y funcionales de la célula.

Desde el punto de vista industrial, existen una serie de características que comparten los microorganismos y que de cierta manera suponen ventajas para su uso en la industria, una de estas es su correspondiente alta relación de superficie a volumen. De este último factor depende el fácil transporte de nutrientes hacia el interior de la célula, elevando la tasa metabólica, es decir, incrementando la velocidad de biosíntesis microbiana.

Un microorganismo de uso industrial debe producir la sustancia de interés; debe estar disponible en cultivo puro; ser genéticamente estable y crecer en cultivos a gran escala, siendo uno de sus principales aspectos el no carácter patógeno tanto para el hombre como para animales y plantas. El microorganismo en cuestión debe poseer facilidad para ser retirado o extraído del medio de cultivo, siendo los más utilizados a escala industrial aquellos de mayor tamaño celular de fácil sedimentación tales como hongos filamentosos, levaduras y bacterias filamentosas <sup>[21]</sup>.

### 2.6.2.2.1.1 Clasificación de los Microorganismos.

Los microorganismos pueden ser clasificados de diversas maneras, para ello la microbiología se ha encargado de desarrollar una Taxonomía en la cual dicha caracterización tiene lugar. Esta clasificación toma en cuenta desde el genoma o estructura genética de la célula hasta discriminaciones por género, especie, familia, carácter patógeno, reino, reproducción, etc.

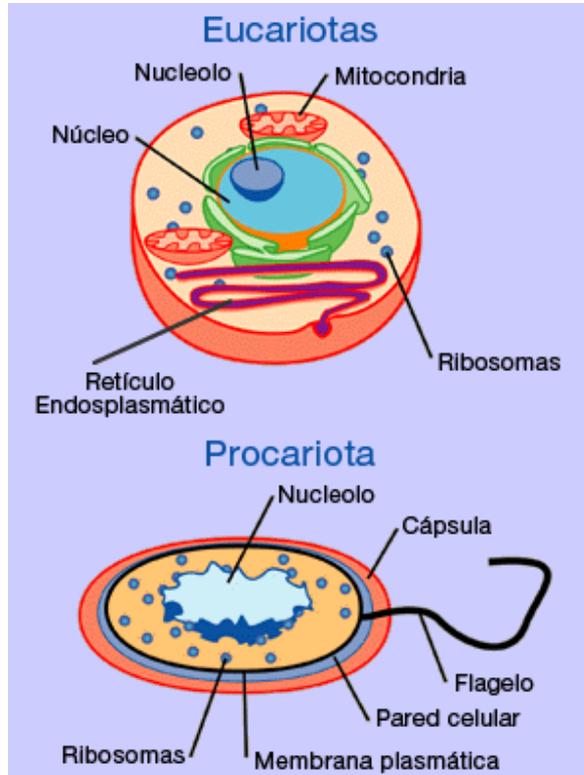
**Tabla 2.3** Clasificación General de los Microorganismos <sup>[22]</sup>.

<b>Microorganismo</b>	<b>Reino</b>	<b>Vida Intracelular</b>	<b>Reproducción</b>
<b>Bacterias</b>	Vegetal	-	Asexual
Típicas	Vegetal	No	Asexual
Clamidias	Vegetal	Si	Asexual
Rickettsias	Vegetal	Si	Asexual
Micoplasma	Vegetal	No	Asexual
<b>Protozoarios</b>	Animal	No	Asexual o Sexual
<b>Hongos</b>	Vegetal / Fungi	No	Asexual
<b>Virus</b>	Indefinido	Si	Desdoblamiento y Síntesis

**Tabla 2.4** Clasificación Celular <sup>[18]</sup>.

Procarióticos	Eucarióticos
<p><b>Archaea</b></p> <p><b>Bacteria</b></p>	<p><b>Eukarya</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Algas</li> <li>- Hongos</li> <li>- Protozoos</li> </ul>

Según la teoría celular moderna, se estable que las células procariotas no poseen núcleos u organelos dentro de las membranas, las especies en los dominios *Archea* y *eubacterias*, poseen células procariotas. Las células eucariotas poseen núcleos y organelos cubiertos por membranas, cada organelo tiene una función específica. Dentro de este grupo se encuentran las especies protistas, hongos, plantas y animales <sup>[23]</sup>.



**Figura 2.4** Diagramas de las Células Microorgánicas <sup>[8]</sup>.

Por otro lado, los microorganismos pueden ser clasificados según los siguientes aspectos <sup>[18]</sup>:

**a) Temperatura.**

- Psicrófilos → Temperatura óptima de crecimiento 15°C o inferior.
- Mesófilos → Temperatura de crecimiento entre 20 °C y 45 °C.
- Termófilos → Temperatura óptima entre 45° y 80°C.

**b) pH.**

- Acidófilo → Su crecimiento óptimo ocurre a valores bajos de pH.
- Alcalófilo → Su crecimiento óptimo ocurre a valores altos de pH.
- Neutrófilos → Su crecimiento óptimo ocurre a valores de pH de 5.5 – 8.5.

**c) Oxígeno.**

- Aeróbico → Usan oxígeno durante su etapa de crecimiento.
- Anaeróbico → No usan oxígeno durante su etapa de crecimiento.
- Microaerófilos → A bajas tensiones de oxígeno y altas de CO<sub>2</sub>.

**d) Fuente de Carbono.**

- Autótrofo → Biosíntesis a partir de CO<sub>2</sub> .
- Heterótrofo → Requieren compuestos orgánicos como fuente.

**e) Fuente de Energía.**

- Fotótrofos → Utilizan luz como fuente de energía.
- Quimiótrofos → Utilizan compuestos químicos como fuente de energía.

#### **2.6.2.2.1.1.1 Tipos de Microorganismos Industriales.**

Los distintos microorganismos que sintetizan productos útiles para el hombre representan unos pocos centenares de especies, algunas de ellas han encontrado gran

utilidad en el ámbito industrial por ser capaces de generar o desarrollar, diferentes soluciones biológicas que debido a sus propiedades químicas, pueden ser de gran utilidad en la extracción y recuperación de metales. De manera general se encuentran los siguientes microorganismos <sup>[21]</sup>:

#### **a) Levaduras.**

La especie de levadura más utilizada ha sido la *Saccharomyces cerevisiae*, de las cuales e han logrado obtener numerosos licores industriales utilizados en gran parte en las áreas de fermentación así como su semejante la *Kluyveromyces fragilis*, mientras que la especie *Yarrowia lipolytica*, es hoy en día utilizada como fuente industrial de ácido cítrico. *Trichosporum cutaneum* desempeña un importante papel en los sistemas de digestión aeróbica de aguas residuales debido a su enorme capacidad de oxidación de compuestos orgánicos, incluidos algunos que son tóxicos para otras levaduras y hongos, como los derivados fenólicos.

#### **b) Hongos Filamentosos.**

Los hongos tienen una gran importancia económica, no tan sólo por su utilidad, sino también por el daño que pueden causar. Los hongos son responsables de la degradación de gran parte de la materia orgánica de la Tierra, una actividad enormemente beneficiosa ya que permite el reciclaje de la materia viva.

Por otro lado, los hongos causan gran cantidad de enfermedades en plantas y animales y pueden destruir alimentos y materiales de los que depende el hombre.

Los efectos perjudiciales de los hongos están contrarrestados por su utilización industrial. Los hongos son la base de muchas fermentaciones como la combinación de soja, habichuelas, arroz y cebada que dan lugar a los alimentos orientales miso, shoyu y tempeh, además de ser la fuente de muchos enzimas comerciales.

### c) Bacterias.

Entre las especies bacterianas de interés industrial están las bacterias del ácido acético, *Gluconobacter* y *Acetobacter* que pueden convertir el etanol en ácido acético. El género *Bacillus* es productor de antibióticos (gramicidina, bacitracina, polimixina), proteasas e insecticidas.

Del género *Clostridium* cabe destacar *Clostridium acetobutylicum* que puede fermentar los azúcares originando acetona y butanol. Las bacterias del ácido láctico incluyen, entre otras, las especies de los géneros *Streptococcus* y *Lactobacillus* que producen yogurt. *Corynebacterium glutamicum* es una importante fuente industrial de lisina.

El olor característico se debe a compuestos volátiles (geosmina) producidos por *Streptomyces* aunque su principal importancia radica en la producción de antibióticos como anfotericina B, kanamicina, neomicina, estreptomycinina, tetraciclina, entre otros.

#### 2.6.2.2.2 Microorganismos en Biolixiviación.

Los microorganismos responsables de la disolución de los metales a partir de minerales son, principalmente, organismos quimiosintéticos y autotróficos, capaces de oxidar compuestos inorgánicos como iones ferroso (Fe(II)) y azufre, los que le sirven de fuente primaria de energía. El carbono necesario para su arquitectura celular lo obtiene por fijación de CO<sub>2</sub>, de manera similar a las plantas verdes. Suzuki et al. <sup>[24]</sup>.

Algunos de los microorganismos presentes en la lixiviación de minerales se muestran a continuación. <sup>[18]</sup>:

**Tabla 2.5** Microorganismos involucrados en la lixiviación de minerales <sup>[18]</sup>.

Género / especie	Fuente de carbono	Mineral a tratar
<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	Autótrofos	Sulfuros
<i>Thiobacillus thiooxidans</i>		
<i>Leptospirillum ferrooxidans</i>		
<i>Thiobacillus sp</i>		
<i>Nitrobacter vinogradskyi</i>	Heterótrofos	Óxidos
<i>Aspergillus Niger</i>		
<i>Penicillium simplicissimum</i>		
<i>Penicillium expansum</i>		
<i>Penicillium glaucum</i>		
<i>Bacillus circulans</i>		
<i>Cephalosporium sp</i>		

### **Thiobacillus ferrooxidans.**

Semenza et al. <sup>[25]</sup>, comprueban en el año 2000 que las células de *Thiobacillus* pueden participar en los procesos de Biolixiviación a partir de la generación de cantidades importantes de ácido sulfúrico, siendo esta bacteria capaz de lixiviar eficazmente sulfuros metálicos puros cuando son suficientemente solubles, de esta manera se logran elevadas solubilizaciones de sulfuro de zinc, níquel y cobre. El mecanismo de ataque es probablemente semejante al de *Thiobacillus thiooxidans*, consistiendo fundamentalmente en un primer ataque ácido abiótico sobre el sulfuro generando especies sulfuradas solubles que son luego oxidadas por la bacteria hasta azufre elemental. Se trata de una bacteria Gram negativa que se dio a conocer por Colmor y Hinkle en 1947, reconociendo que ésta es a su vez acidófila, mesófila y quimioautótrofa, de células cortas y cilíndricas de aproximadamente 1-2 µm de largo y 0.5 µm de diámetro; algunas de sus cepas poseen pilis o flagelos, satisfacen al mismo tiempo los requerimientos biosintéticos de carbono utilizando anhídrido carbónico a través del ciclo de Calvin – Benson y la carboxilación de distintas sustancias orgánicas.

Uno de los aspectos más interesantes de esta bacteria es su resistencia a los metales en disolución, en ambientes de lixiviación naturales, los cationes metálicos son acumulados gradualmente durante la disolución lo que hace que la bacteria incremente su resistencia debido a una adaptación espontánea al medio <sup>[17]</sup>.

### **Thiobacillus thiooxidans.**

Bauer <sup>[26]</sup>, define que desde el punto de vista morfológico esta bacteria es casi indistinguible de su similar *Thiobacillus ferrooxidans*, sin embargo, la especie *thiooxidans*, no posee capacidad para oxidar al  $\text{Fe}^{+2}$ . Siendo capaz de oxidar especies reducidas del azufre al ácido sulfúrico tolerando concentraciones tan bajas del mismo que llegan hasta pH 1. Se desarrollan a temperaturas entre 5 °C y 40°C siendo del tipo aeróbicas. A excepción de lo antes citado, hoy en día son muchas las investigaciones que son llevadas a cabo con la finalidad de establecer similitudes operativas entre las especies *ferrooxidans* y *thiooxidans*.

### **Leptospirillum ferrooxidans.**

Son microorganismos mesófilos de morfología cilíndrica curvada cuya temperatura óptima de crecimiento se estima entre 30 °C y 40°C, siendo la fuente de energía primordial el Fe, siendo de igual manera acidófilo y autótrofo, descubierto en el año 1972 en distintas minas de cobre en Armenia. Son del tipo Gram negativo, es decir, no esporulante cuyas células poseen gran movilidad con respecto a las de *Thiobacillus*. Investigaciones posteriores han demostrado que dicha bacteria es capaz de solubilizar pirita en cultivos puros y catalizar, de manera indirecta, la biolixiviación de otros minerales sulfurados de contenido bajo de hierro <sup>[17]</sup> <sup>[27]</sup>.

### **Sulfobacillus thermosulfidooxidans.**

Microorganismos termófilos moderados de morfología cilíndrica (forma esporas) cuya temperatura óptima de crecimiento se estima en 50°C, siendo la fuente primordial de energía Fe / S perteneciente a la clase Gram positivo. Se sabe que las bacterias termófilas

facultativas que oxidan el hierro utilizan al CO como fuente de carbono. El crecimiento autótrofo, con Fe como fuente de energía y el ión tetratiónato como fuente de azufre para la biosíntesis, está favorecido cuando la atmósfera en contacto con el cultivo se suplementa con 1-10% de CO. Desde otro punto de vista se ha demostrado también que algunos de estos organismos tienen un metabolismo mixotrófico, pues su asimilación del carbono puede ocurrir tanto a partir del CO como por asimilación directa del carbono de distintos azúcares <sup>[17]</sup>.

### **Aspergillus niger.**

Abarca <sup>[28]</sup>, define el género *Aspergillus* como mitospórico caracterizado por la producción de hifas especializadas denominadas conidióforos, sobre las cuales yacen las células conidiógenas que originan las esporas asexuales. El conidióforo característico del género *Aspergillus* es de tipo unicelular, sin embargo existen tres partes claramente diferenciadas en su estructura, estas son: Vesícula (extremo apical ensanchado), Estipe (sección cilíndrica ubicada en la parte inferior de la vesícula) y Célula pie (ubicada en la sección final, en ocasiones separadas por un septo que une el conidióforo con el micelio). Las células conidiógenas son dispuestas sobre la vesícula, denominadas habitualmente fiálides. En otras especies, existen células que se encuentran entre la vesícula y las fiálides, éstas son denominadas métulas. Las cabezas conidiales que presentan sólo fiálides son denominadas uniseriadas y aquellas que presentan fiálides y métulas, biseriadas.

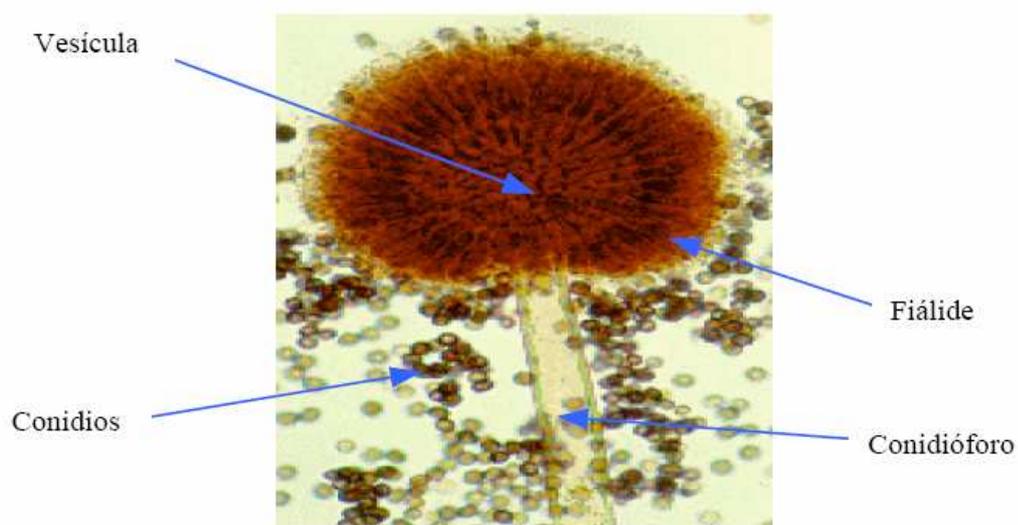
Klich y Pitt, sugieren clasificaciones de tipo morfológico para las diferentes especies de *Aspergillus*, de esta manera se utilizan tres medios de cultivo y dos temperaturas de incubación sugeridas. Cada cepa relacionada debe ser sembrada en tres puntos de dos placas de medio CYA (Czapek Yeast extract agar), una placa de CYA de 20% de sacarosa (CY20S), y una placa de MEA (agar extracto de malta). Una de las placas correspondientes de CYA es incubada a 37°C y el resto a 25°C. Luego de aproximadamente siete días de incubación se procede a la observación morfológica de tipo micro y macro de cada uno de los cultivos. Algunas de las principales características son citadas a continuación <sup>[18]</sup>.

**a) Características macroscópicas.**

- Diámetro de las colonias.
- Coloración de las colonias.
- Presencia de esclerocios.
- Presencia de gotas de exudado.
- Presencia de pigmento difusible.
- Textura de las colonias.

**b) Características microscópicas.**

- Disposición de las métulas o fiálides sobre la vesícula.
- Longitud y anchura de los estipes.
- Forma y diámetro de las vesículas.
- Longitud y anchura de las métulas y fiálides.
- Forma, diámetro y color de los conidios.
- Forma, tamaño y color de las células de Hulle.
- Forma, tamaño y color de las ascosporas.



**Figura 2.5** Morfología microscópica del *A. niger*.<sup>[29]</sup>.

Entre los ácidos excretados durante la etapa evolutiva y metabólica de esta especie se encuentran el ácido cítrico, ácido oxálico, ácido tantálico, ácido láctico, acético, glucónico, glutárico, glicólico, ascórbico, entre otros.

Estos ácidos pueden tener un doble efecto en la disolución de metales: suministrar iones hidronios para la acidólisis del mineral y el acomplejamiento de los metales debido a su capacidad de formar quelatos. Estos ácidos o mezcla de ellos pueden ser totalmente caracterizados mediante técnicas químicas instrumentales de alta sensibilidad, tal como es el caso de la cromatografía líquida, la cual es capaz de determinar el tipo de ácido presente en cada biosolución generada a partir de las especies bacterianas en cuestión, así como la proporción presente de dichos ácidos [18].

#### **2.6.2.2.3 Clasificación de las reacciones de oxidación bacteriana.**

Arrascue [30], clasifica las reacciones de oxidación bacteriana en tres clases principales, estas son:

- a) **Clase I. Liberación del metal.** Minerales de oro y plata. El valor metálico permanece en el sólido.
- b) **Clase II. Oxidación primaria del mineral.** Minerales sulfurados son oxidados y solubilizados (Cu, Zn) ; o como sulfatos insolubles para recuperar su contenido metálico de la solución.
- c) **Clase III. Oxidación secundaria del mineral.** Óxidos y carbonatos (Co, U, Ni, Mo) son solubilizados usando Fe (III) y ácido sulfúrico pues no contienen Fe (II) ni azufre reducido.

#### 2.6.2.2.4 Ácidos generados en biolixiviación.

##### Ácido Cítrico.

El ácido cítrico es un ácido orgánico producido industrialmente gracias a la especie fungi *Aspergillus Níger*. Es de tipo tricarboxílico cuya estequiometría química corresponde a  $C_6H_8O_7$ . Desde el punto de vista bioquímico, aparece como una molécula intermedia en el ciclo de Krebs para tricarboxílos <sup>[31]</sup>. Según Garassini <sup>[32]</sup>, los mecanismos o procesos de fermentación del ácido cítrico sugieren la transformación de los azúcares en dicho ácido por la intervención directa del *Aspergillus Níger*. Para ello se han propuesto dos teorías o esquemas fundamentales que pueden explicar dicho mecanismo de fermentación, estos son la *Teoría de Ciusa y Brull* y el *Esquema de Gudlet*.

##### Teoría de Ciusa y Brull.

Ciusa y Brull indican que la formación del ácido cítrico ocurre mediante la reacción de condensación entre el ácido glicólico y málico, debido a que el agregado de estos elementos en la solución azucarada genera un rendimiento mayor de este producto. Los seis carbonos del azúcar son divididos en compuestos de dos y cuatro carbonos, para luego ser condensados en un elemento de seis carbonos dando lugar al ácido cítrico.

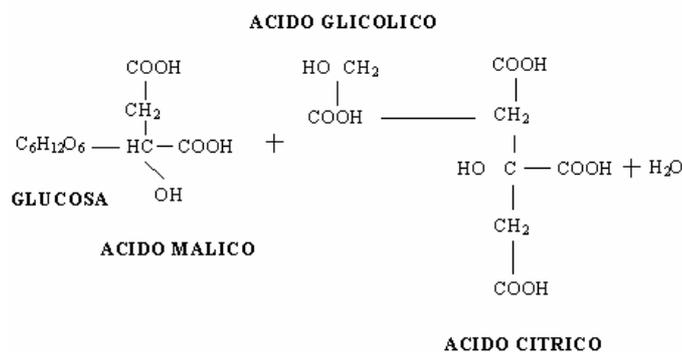


Figura 2.6 Teoría de Ciusa y Brull <sup>[32]</sup>.

## Esquema de Gudlet.

Este esquema es desarrollado por Gudlet, verificando la formación de un compuesto de cuatro carbonos (ácido succínico) y otro de dos carbonos (acetaldehído) a partir de la glucosa. La posterior existencia o formación del ácido fumárico de cuatro carbonos se debe según Gudlet a la pérdida sucesiva de hidrógeno por parte del ácido succínico, la siguiente reacción promovida por el ácido fumárico es la formación de ácido málico en presencia de agua, reaccionando de esta manera con el ácido acético dando lugar posteriormente al ácido cítrico.

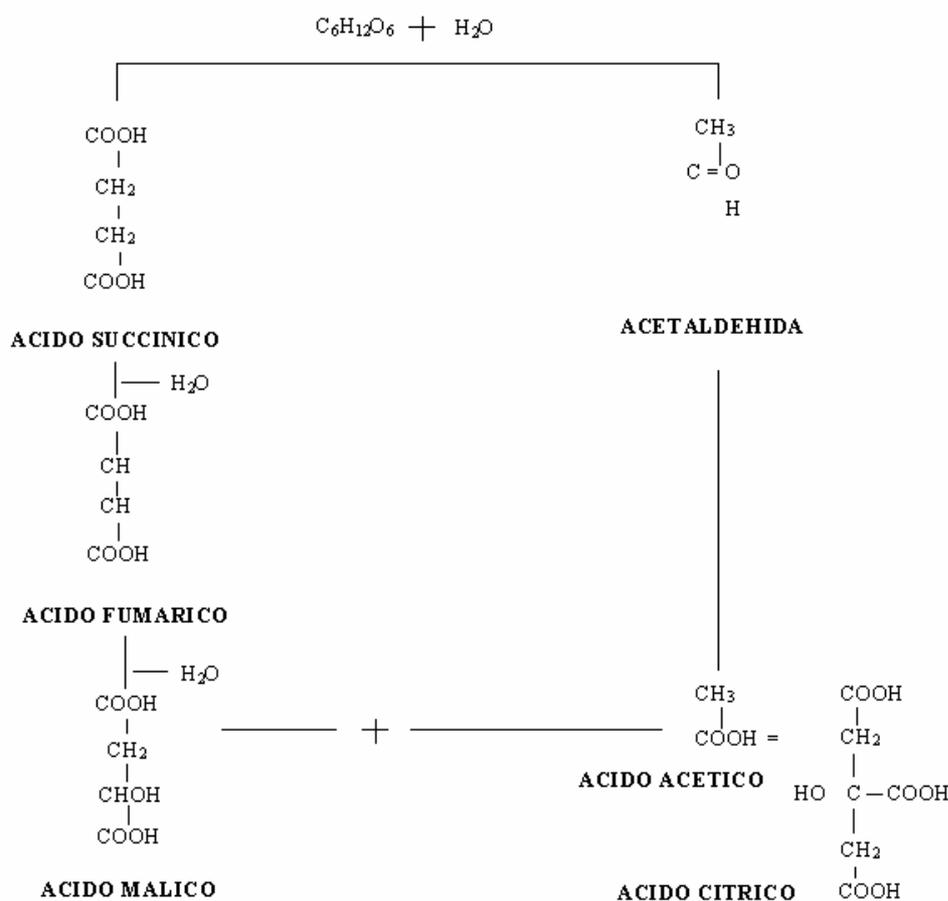


Figura 2.7 Esquema de Gudlet <sup>[32]</sup>.

Investigadores como Foster, Carson y Kamen, establecen la presencia del CO<sub>2</sub> para la formación de ácido cítrico de acuerdo al esquema de Wood – Werkman, a partir del ácido pirúvico que es fijado gracias a la descarboxilación en presencia de bióxido de carbono, posterior a esto se inicia la transformación de moléculas de ácido pirúvico en ácido oxalacético el cual promueve ácido cítrico en medios anaeróbicos. De manera general los métodos biológicos son usados de regularmente en medios totalmente aeróbicos <sup>[32]</sup>.

### **Factores que afectan la formación de ácido cítrico.**

Existen algunos factores que afectan la producción de ácido cítrico, estos en algunos casos son referidos de manera directa a la preparación o cultivo del microorganismo.

- a) **Fuente de carbono :** La producción de ácidos por parte de los microorganismos dependerá del exceso de fuente carbonada tales como glucosa, sacarosa, fructosa entre otras.
- b) **Aireación:** La producción de ácido es proporcional a la concentración de oxígeno, caso contrario la disminución transitoria en la aireación promueve la generación de biomasa.
- c) **pH:** El mantenimiento de un pH bajo durante el proceso de fermentación para la producción de ácido cítrico, es de gran importancia en lo referente al proceso <sup>[9]</sup>.
- d) **Viscosidad del medio:** Rugsaseel et al. 1992 <sup>[33]</sup>, determinaron la incidencia de sustancias viscosas añadidas al medio de fermentación en cultivos sumergidos, incrementando la producción de ácido cítrico según la adición mencionada. Establecieron pues que las sustancias viscosas protegen al micelio del daño fisiológico generado durante la agitación.

- e) **Sales inorgánicas:** La concentración de sales inorgánicas en el medio de cultivo influye notablemente en el crecimiento del microorganismo, la esporulación y en la producción de ácidos orgánicos mejorando como consecuencia la recuperación de metales en el licor de biolixiviación.

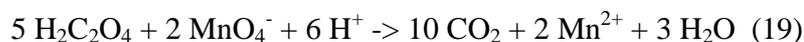
La formación del ácido cítrico origina la formación de quelatos o ligandos polidentados de una misma estructura, los cuales dependiendo del grado de covalencia entre los iones metálicos forman geometrías octaédricas o tetraédricas planas y confinan a los mismos al interior del agente quelatante <sup>[9]</sup>.

### **Ácido Oxálico.**

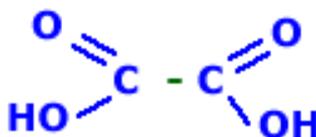
Nombre derivado del griego oxalis = trébol por su presencia natural en esta planta donde fue descubierto por Wiegleb en 1776. Se caracteriza por ser un diácido orgánico carboxílico simple cuya fórmula química es  $C_2H_4O_4$  ,  $(COOH)_2$  o  $HOOC-COOH$ . Este compuesto orgánico es soluble en agua y alcohol, cristalizando el agua en forma dihidratada. En su primera etapa de disociación el ácido oxálico es de carácter fuerte debido a su proximidad con el segundo grupo carboxílico.

Las sales y ésteres de este ácido se denominan oxalatos. Dicho oxalato actúa como ligando quelatante, uniéndose a un átomo central a través de dos átomos de oxígeno. La síntesis u obtención del ácido oxálico se genera a partir del calentamiento del formiato sódico ( $NaO_2CH$ ) a  $3600C$  bajo liberación de hidrógeno, precipitación del ácido en forma de oxalato cálcico con cal y finalmente liberación del ácido con ácido sulfúrico.

Las pruebas analíticas practicadas hoy en día sugieren una disolución neutra con sales de calcio con posterior reacción con permanganato reduciendo el ácido a manganeso (II) y oxidándolo a carbonato o  $CO_2$  según la reacción siguiente <sup>[34]</sup>:



La estructura molecular de este tipo de ácido se muestra a continuación:



**Figura 2.8** Estructura molecular del Ácido oxálico <sup>[32]</sup>

### **Ácido Láctico.**

El ácido láctico es un producto o compuesto químico orgánico que se obtiene por fermentación del azúcar, mediante la intervención de un grupo de microorganismos llamados fermentos lácticos, además de ser encontrado en mezclas de ácidos o biosoluciones obtenidas mediante ciertos cultivos microbiológicos utilizados en la lixiviación bacteriana.

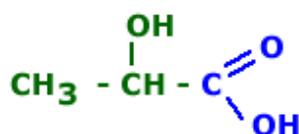
Por sus características fisiológicas, Kluver y Donker han clasificado estos fermentos en dos grupos: los homofermentativos, cuando forman únicamente ácido láctico, los cuales corresponden a los fermentos lácticos encontrados por Orla-Jensen en 1919, y por el otro lado los heterofermentativos, los cuales generan otros productos secundarios, correspondiendo a los pseudofermentos lácticos de Orla.

La formación de ácido láctico partiendo de la glucosa, está representada por la siguiente fórmula química <sup>[32]</sup>:



Algunas especies o microorganismos que producen ácido láctico son : Streptococcus, Thermobacterium , Streptobacterium, Betacoccus, Bifidobacterium y

Betabacterium, siendo ellas tanto heterofermentativas como homofermentativas . Por otro lado, el ácido láctico presenta al mismo tiempo dos grupos funcionales, ácido carboxílico y alcohol en posición alfa con respecto al grupo ácido, y cuyo ángulo entre enlace corresponde a 120° como la mayoría de los ácidos carboxílicos. Este ácido presenta la siguiente fórmula estructural <sup>[34]</sup>:



**Figura 2.9** Estructura molecular del Ácido láctico <sup>[34]</sup>

### **Ciclo de Krebs.**

El ciclo de Krebs define una serie de reacciones químicas que tienen lugar en la vida y metabolismo celular. Este ciclo es propuesto por Sir Hans Adolf Krebs (1900-1981) y representado en la mitocondria en las eucariotas y en el citoplasma en las procariotas. Este ciclo es parte del desarrollo del metabolismo de los microorganismos aeróbicos, aquellos anaeróbicos usan el mecanismo de glucólisis. El ciclo de Krebs es una ruta anfibólica, catabólica y anabólica a la vez, cuya finalidad es oxidar el acetil-CoA (acetil coenzima A), que se obtiene de la degradación de hidrato de carbono, ácidos grasos y aminoácidos a dos moléculas de CO<sub>2</sub> e hidrógeno, que son conducidos hasta oxígeno que se reduce para formar agua en la cadena de transporte de electrones.

La oxidación del piruvato a Ac-CoA es catalizada por el complejo multienzimático de la piruvato deshidrogenasa (PDH), el proceso que es muy complicado, se resume en:



Esta reacción irreversible en tejidos animales, no forma parte del ciclo de Krebs, pero constituye un paso obligatorio para la incorporación de los glúcidos al ciclo. El trabajo acoplado del ciclo del ácido cítrico y la cadena de transporte de electrones es la mayor fuente de energía metabólica.

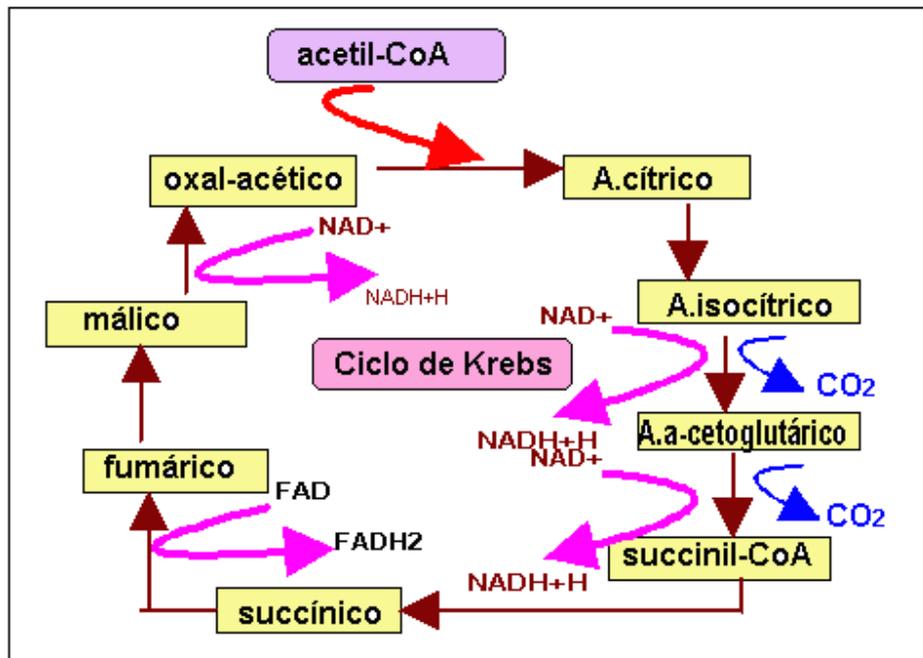
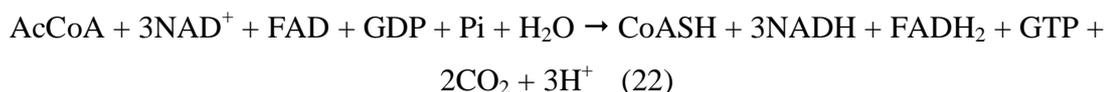


Figura 2.10 Ciclo de Krebs <sup>[34]</sup>.

El metabolismo aerobio del piruvato por el ciclo del ácido cítrico y la cadena de transporte de electrones produce mucha más energía que la simple conversión aerobia del piruvato a lactato o etanol. En condiciones aeróbicas, el piruvato sufre una descarboxilación oxidativa con la formación de AcCoA. El grupo acetilo del AcCoA es transferido al oxaloacetato para dar citrato

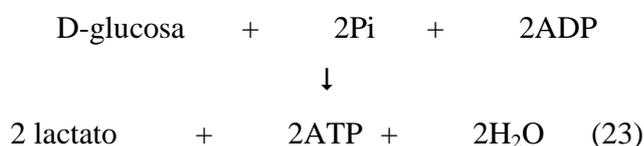
En reacciones subsiguientes, dos de los átomos de Carbono del citrato se oxidan a CO<sub>2</sub> y el oxaloacetato es regenerado. La reacción neta de ciclo del ácido cítrico también

produce tres moléculas de NADH, una de FADH<sub>2</sub> y una molécula del compuesto trifosfato de guanosina (GTP) altamente energético (en algunos organismos es directamente ATP) por cada molécula de AcCoA oxidada



Las moléculas de NADH y FADH<sub>2</sub> son oxidadas en la cadena de transporte de electrones con la formación de ATP en la fosforilación oxidativa. El ATP puede ser producido a partir del GTP vía una fosforilación a nivel de sustrato, que es la transferencia de un grupo fosforilo de un compuesto rico en energía como el GTP, al ADP.

La conversión anaeróbica de glucosa a lactato por la glucólisis ocurre con un cambio en la energía libre estándar de  $-30 \text{ kcal mol}^{-1}$



La oxidación completa de la glucosa a bióxido de Carbono y agua por la glucólisis, el ciclo del ácido cítrico y la cadena de transporte de electrones ocurre con un cambio en la energía libre estándar de  $-686 \text{ kcal mol}^{-1}$ :



Alrededor del 40 % de la energía liberada por la oxidación de los alimentos es conservada en forma de ATP. Aproximadamente tres moléculas de ATP son producidas

por cada molécula de NADH oxidada a  $\text{NAD}^+$  y aproximadamente dos moléculas de ATP son producidas por cada molécula de  $\text{FADH}_2$  oxidada a FAD por la cadena de transporte de electrones. Un máximo de 38 moléculas de ATP pueden ser producidas por la oxidación completa de la glucosa <sup>[34]</sup>.

#### **2.6.2.2.5 Medios de cultivo y nutrientes.**

Distintas sustancias pueden ser consideradas como nutrientes para diversos tipos de organismos y microorganismos. Algunos compuestos entran a las células por difusión, sin embargo el transporte activo es el medio que por lo general es llevado a cabo. Este tipo de transporte no es más que la capacidad de una célula de acumular nutrientes en concentraciones lo suficientemente elevadas a partir de un medio externo. Elementos tales como C, O, H, N, P, S, K y Mg, constituyen el 95% del peso seco de estos microorganismos. Estos elementos son denominados macronutrientes pues la concentración adecuada de los mismos debe ser superior a  $10^{-4}\text{M}$ , el resto de los elementos son denominados micronutrientes.

Por otro lado, un medio de cultivo es un sustrato o disolución nutriente sobre la cual se cultivan o hacen crecer los microorganismos en el laboratorio.

Dentro de las condiciones físicas adecuadas para el crecimiento de los microorganismos se encuentran:

- a) **Atmósfera gaseosa:** La mayoría de las bacterias son capaces de vivir bajo la presión de oxígeno del ambiente. Sin embargo, ciertos organismos son capaces de cumplir con sus requerimientos de oxígeno a partir de sustratos diversos. Los organismos aeróbicos necesitan la captación libre de oxígeno, mientras que los anaeróbicos crecen solo cuando el oxígeno atmosférico ha sido eliminado del

medio. Entre estos dos grupos se encuentran los anaerobios facultativos que pueden crecer tanto en condiciones aerobias como anaerobias.

**b) Temperatura:** Puesto que todos los procesos de crecimiento dependen de diversas reacciones químicas y puesto que las velocidades de reacción varían según la temperatura, el crecimiento bacteriano está condicionado por esta variable. La temperatura afecta tanto a la velocidad de crecimiento, como al número de microorganismos que finalmente constituyen el cultivo, es decir, la producción de biomasa. Se utilizan tres términos para describir el efecto de la temperatura sobre el crecimiento. A la *temperatura óptima*, el crecimiento y la reproducción son máximos. La *temperatura mínima*, es la más baja a la cual es posible hacer crecer el cultivo y la *temperatura máxima*, es aquella en la cual existe una inhibición debida a interacciones no deseadas con el metabolismo de organismo. Generalmente, entre las temperaturas máximas y mínima, la velocidad de crecimiento se duplica cada vez que se produce un incremento de temperatura de 10°C.

**c) Concentración de iones hidrógeno:** La mayoría de los microorganismos prefieren medios con un pH cercano a la neutralidad. Sin embargo, existen microorganismos que resisten, sin dificultad, medios bastantes ácidos o básicos. Desde el punto de vista práctico, esta es una variable que debe ser continuamente controlada durante el desarrollo de un cultivo. De forma general, las bacterias se inhiben por debajo de pH 5,3 y por encima de 7,6. Sin embargo, la mayoría de las bacterias que toman parte en los procesos de biolixiviación son acidófilas, es decir, son capaces de permanecer a valores de pH bastante por debajo de los citados <sup>[17]</sup>.

De manera general, un medio de cultivo debe ser capaz de alojar un microorganismo específico o requerido (Cepa), favoreciendo la formación de colonias discretas sobre un nutriente sólido primario denominado Agar, dicho crecimiento en medio sólido permite observar las características morfológicas de las colonias <sup>[35]</sup>.

#### **2.6.2.2.6 Subproductos Agroindustriales**

En la actualidad algunos subproductos de la agroindustria Venezolana son usados en la preparación de medios durante los procesos de lixiviación bacteriana. A continuación se mencionan brevemente algunos de ellos:

##### *a) Melaza.*

- Subproducto de la industria azucarera.
- Licor residual luego de la cristalización de la sacarosa a partir del jarabe de caña concentrado.
- Corresponde al azúcar no cristalizado debido a su gran riqueza salina.
- Es una excelente fuente de carbono ya que contiene carbohidratos solubilizados que aumentan la disponibilidad de nutrientes.
- Contiene hasta 70% de azúcares, de los cuales 35-50% es sacarosa y el resto hexonas (glucosa, dextrosa, levulosa).
- Es un excelente sustrato para la producción de ácido cítrico por fermentación fúngica.
- Contiene altas proporciones de ceniza que pueden inhibir la formación de ácido cítrico.

##### *b) Germen desgrasado de maíz.*

- Subproducto generado luego del procesamiento del maíz para la obtención de aceite comestible a través de un proceso de extracción por solvente.
- Es una fuente importante de carbohidratos principalmente almidón, el cual proporciona la fuente primordial de carbono.
- S un medio efectivo para el crecimiento de diversos géneros fúngicos.

c) *Agua de maceración de maíz.*

- Subproducto de la producción industrial de almidón de maíz.
- Se obtiene en el proceso de separación del germen de maíz del resto de los constituyentes del grano.
- Es una solución rica en fosfatos, nitratos.
- Constituye la fuente de nitrógeno.

d) *Concentrín.*

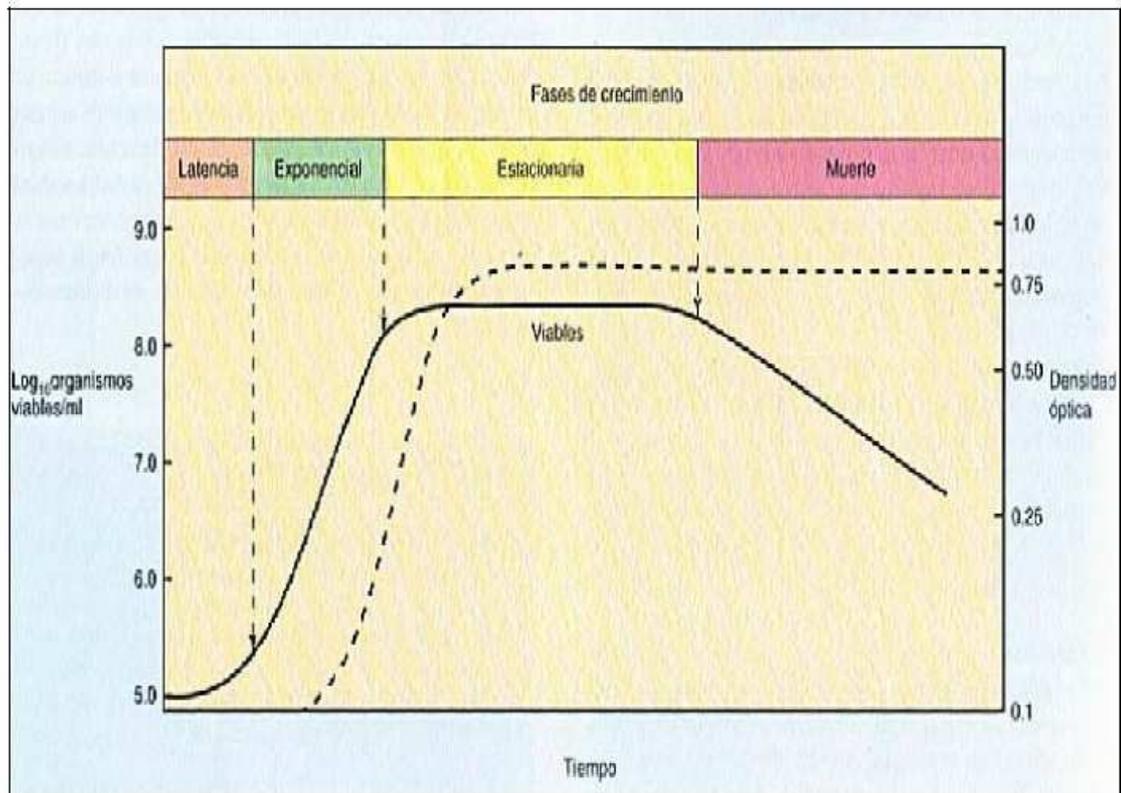
- Mezcla del germen desgrasado de maíz y el agua de maceración de maíz, constituyendo la fuente primordial de C y N <sup>[35]</sup>.

#### **2.6.2.2.7 Crecimiento bacteriano.**

Las etapas o fases del crecimiento bacteriano han sido cuidadosamente estudiadas en el campo de la microbiología. Las fases presentes durante este fenómeno se han descrito como fase de latencia, fase exponencial, fase estacionaria y fase de declinación y muerte.

Brooks et al. <sup>[36]</sup> definen esta curva como la representación gráfica de la determinación periódica del número de células viables por mililitro que existen en un líquido inoculado con células microbianas provenientes de un cultivo que ha crecido previamente hasta la saturación.

De igual manera, muchos investigadores dedicados en el campo de la microbiología y otras áreas relacionadas han estudiado durante largos períodos de tiempo todo lo relacionado a estas etapas que involucran desde el crecimiento del microorganismo en un medio dado hasta su muerte pasando por los períodos de segregación de sustancias orgánicas y etapas de máxima reproducción o fases de completa inactividad biológica. La siguiente es una curva típica de crecimiento bacteriano.



**Figura 2.11** Curva de crecimiento típica para una población bacteriana <sup>[18]</sup>.

a) Fase de latencia: Este periodo consiste en la adaptación de las células microbianas a su nuevo ambiente. En esta fase, las células microbianas se encuentran empobrecidas en cuanto a metabolitos y enzimas, esto debido a las condiciones que desfavorables que presentaba el cultivo previo. En este lapso de tiempo se forman las enzimas y metabolitos intermedios hasta alcanzar las concentraciones necesarias para iniciar el crecimiento <sup>[36]</sup>.

Según Cohen <sup>[37]</sup>, esta fase representa la expresión de fenómenos que no están ligados al crecimiento propiamente dicho, sino a razones eventuales tales como disminución en el número de ribosomas por bacteria y la síntesis de proteínas a velocidades inconvenientes hasta la producción de nuevos ribosomas, transferencia de células entre interfases aún estando en la fase exponencial y ausencia de fase latente cuando las bacterias

en fase exponencial de crecimiento se transfieren a un medio idéntico al medio de origen, permaneciendo iguales todas las condiciones anteriores.

b) Fase exponencial: En esta fase las células se encuentran en un estado de crecimiento sostenido. Se sintetiza nuevo material celular a una tasa constante, pero éste material es en sí catalítico y la masa aumenta de manera exponencial. Lo anteriormente descrito continúa hasta que uno o más nutrientes se agotan, o hasta la acumulación de cantidades suficientes de metabolitos tóxicos que permitan la inhibición del crecimiento. El nutrimento limitante para los organismos aeróbicos suele ser el oxígeno: cuando la concentración bacteriana es aproximadamente  $1 \times 10^7$  /ml es necesario incrementar el suministro de oxígeno mediante agitación o burbujeo; pero cuando la concentración alcanza  $4$  o  $5 \times 10^9$  bacterias por ml, la tasa de difusión de oxígeno no puede satisfacer las demandas aún en un medio aireado, por lo que el crecimiento disminuye progresivamente <sup>[36]</sup>.

c) Fase estacionaria: En un cultivo donde el medio no es renovado, el crecimiento exponencial no ocurre indefinidamente. Esto es motivado principalmente por el agotamiento del sustrato limitante o por la presencia de agentes inhibidores. En la fase estacionaria no hay un incremento neto del número de células. Sin embargo, aunque en esta fase no tiene lugar crecimiento alguno, aún ocurren algunas funciones celulares, incluyendo el metabolismo energético y algunos procesos biosintéticos, dicha fase esta caracterizada por marcados cambios en la composición celular y cese del crecimiento.

d) Fase de muerte: La velocidad de crecimiento puede ser disminuida por acidificación o alcalinización del medio. Si la incubación continúa después que la población alcance la fase estacionaria, las células deben permanecer vivas y metabólicamente activas. Esta fase es también función exponencial, sin embargo, en muchos casos la velocidad de muerte es más lenta que el crecimiento exponencial. Esta fase se caracteriza por la pérdida de viabilidad celular y la autólisis <sup>[18]</sup>.

### 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 Recolección del mineral

Las muestras de mineral utilizadas en la presente investigación fueron recolectadas en los yacimientos lateríticos ubicados en la zona de Tinaquillo, Edo. Cojedes, Venezuela. Fueron seleccionados estratégicamente diversos puntos de dicho yacimiento representados a su vez por dos frentes mineralógicos o formaciones principales, estas son Damica y Arnesen.

El frente Damica fue a su vez dividido en tres niveles; al nivel más bajo o inferior se le asignó el nombre de cota 0, el nivel intermedio fue denominado como cota 1, el cual se encuentra ubicado a una distancia de aproximadamente 10 m por encima de la cota 0, y al nivel superior o más alto se le asignó el nombre de cota 2, el cual se encuentra ubicado a una distancia de 25 m por encima de la cota 0. La parte más alta del frente Damica se encuentra a una distancia promedio de 15 m por debajo de la loma o parte más alta del frente Arnesen.

Las muestras tomadas de los diferentes niveles del frente Damica fueron clasificadas según la cota del mineral o muestreo según lo siguiente:

- La muestra 1 (T2) fue tomada de la cota más alta, es decir, de la cota 2.
- La muestra 2 (T1) fue tomada de la cota intermedia, es decir, de la cota 1.
- La muestra 3 (T0) fue tomada de la cota 0.

El muestreo se realizó en los frentes seleccionados removiendo la capa de la superficie de aproximadamente 15 centímetros, extrayendo posteriormente el mineral suficiente para la realización de los diversos trabajos de investigación que actualmente se llevan a cabo en el área de hidrometalurgia en el laboratorio CIDEMEX. Cada punto de recolección fue fotografiado para identificar las características del mineral en el yacimiento así como su ubicación <sup>[18]</sup>.

La siguiente secuencia fotográfica fue tomada de los archivos utilizados por los Ingenieros Villafañe Claudia y Castillo Guillermo durante la realización de su trabajo especial de grado <sup>[18]</sup>.



**Figura 3.1.** Vista de los frentes de la formación Damica.: (a) Cota superior (T2) y Cota intermedia (T1). (b) Cota intermedia (T1) y Cota inferior (T0) <sup>[18]</sup>.

## 3.2 Caracterización del mineral

Debido a que el mineral utilizado en la presente investigación proviene del mismo lote que el empleado por Betancourt E. y Vivas R. <sup>[38]</sup>, en su estudio de la extracción de níquel y cobalto en lateritas por medio de lixiviación ácida en columnas, ésta caracterización corresponde a los análisis químicos cuantitativos y visuales realizados por los mencionados autores.

### 3.2.1 Homogeneización del mineral

Posterior a la recolección de las muestras tomadas en los distintos puntos ya citados, se procedió a la homogeneización del mineral cuyo volumen estimado se estableció entre

400 – 500 Kg. de mineral. Esta operación es llevada a cabo preparando una gran mezcla sólida de cantidades iguales tomadas en cada punto. Dicha mezcla es pasada posteriormente por una cuarteadora Jhonson para garantizar su homogeneización. Una vez completa la homogeneización, este material fue denominado como “Todo en uno”, siendo representativo de los tres niveles de los frentes escogidos para la extracción de las muestras utilizadas en la presente investigación. En la figura 3.2 se aprecia el mineral al momento de su arribo procedente de la zona de Tinaquillo, Estado Cojedes, lote del que se extrajo la materia prima tanto para la presente investigación como para los trabajos de Rangel C. <sup>[9]</sup>, Castillo G. y Villafañe C. <sup>[18]</sup>, Díaz A. y Quiroga I. <sup>[15]</sup> y Betancourt E. y Vivas R. <sup>[38]</sup>.



**Figura 3.2** Mineral procedente de Tinaquillo, Edo. Cojedes.

### **3.2.2 Caracterización visual**

El análisis visual realizado sobre el mineral permitió la discriminación de partículas de distinta coloración, forma o textura con respecto al universo de la muestra analizada. Así como la limpieza a nivel macroscópico de cualquier resto de material orgánico proveniente de la extracción previa ( hojas, raíces, terrones de gran consistencia, etc.).

### **3.2.3 Análisis químico cuantitativo**

A continuación se describe brevemente el procedimiento realizado por Castillo G. y Villafañe C. <sup>[18]</sup>, en lo correspondiente al análisis químico efectuado sobre el mineral “Todo en uno” .

Existen dos rutas para el análisis químico de minerales, uno es la fusión y el otro el uso de agua regia, ésta última fue utilizada para la caracterización química del mineral: La digestión en agua regia se llevo a cabo tomando 0.5 grs. de mineral previamente molido y homogeneizado, siendo colocado en un beaker de teflón donde se adicionó 20 ml de una mezcla de ácido clorhídrico y ácido nítrico en una relación 3:1 (agua regia) siendo calentada a 80°C por espacio de 1 hora aproximadamente. Posterior a esto, los beakers fueron destapados y llevados a sequedad a 130°C por 20 minutos, siendo agregados 30 ml de ácido nítrico al 1% siendo calentado sin ebullición por 20 minutos. Las soluciones fueron enfriadas al aire y filtradas, siendo analizadas por absorción atómica mediante el equipo Aanalyst 300 PEKIN ELMER, usando una lámpara de cátodo hueco para cada elemento a determinar.

### **3.3 Preparación física del mineral**

La preparación física del mineral se caracterizó por operaciones de secado, reducción de tamaño (trituration y molienda) y tamizaje en seco. La presentación del mineral “ Todo en uno” , es en sacos de aproximadamente 50 – 60Kg. de tamaño de partícula diverso previamente homogeneizado.

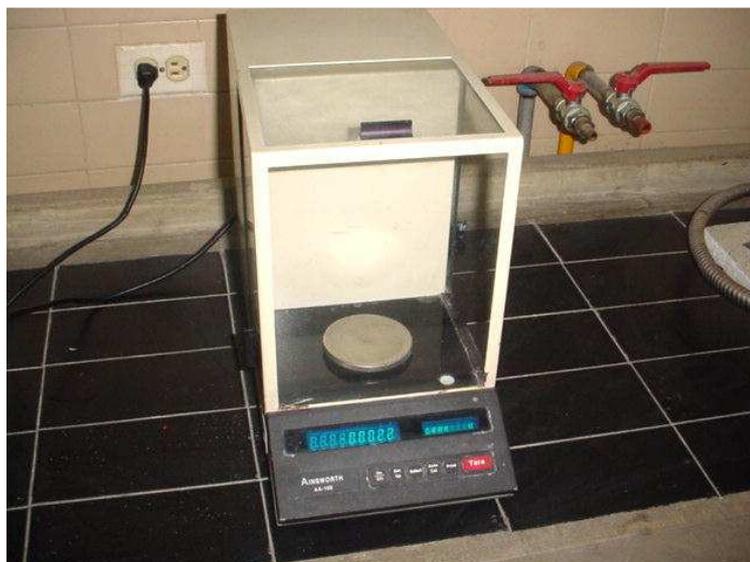
#### **3.3.1 Secado**

El secado del mineral fue llevado a cabo de acuerdo al requerimiento de masa al momento de llevar a cabo los ensayos tanto exploratorios como finales. Porciones de aproximadamente 100 gr. de mineral fueron dispuestas dentro de bandejas metálicas e introducidas en una mufla eléctrica marca WTB BINDER Modelo ED-115 tal y como es

mostrada en la figura 3.3. El mineral fue sometido a temperatura de 80°C por 30 minutos, con posterior enfriamiento al aire. El pesado de las muestras utilizadas tanto para lixiviación dinámica con ácido cítrico como para biolixiviación indirecta en autoclave fue realizado en una balanza electrónica AINSWORTH Modelo AA-160.



**Figura 3.3** Mufla de secado



**Figura 3.4** Balanza electrónica

### 3.3.2 Reducción de tamaño

Una de las principales características exhibidas por el mineral es su inconsistencia debido a la presencia de partículas finas, produciendo terrones de aglomerados finos por lo cual fueron imprescindibles etapas de trituración y molienda.

En dicha reducción, el tamaño de partícula óptimo para los ensayos realizados fue estimado en 80% pasante malla 200, valor definido por Castillo G. y Villafañe C. <sup>[18]</sup>. La etapa de trituración se llevó a cabo primero en una trituradora de mandíbula y posteriormente con una trituradora de rodillo ambas de marca DENVER EQUIPMENT. La operación de molienda tuvo lugar en dos sub-etapas: una molienda primaria sometiendo el mineral a una reducción mecánica en un molino de bolas por 20 minutos con una relación de carga moledora de 12 Kg. de bolas por cada 0.7 Kg. de mineral. Luego de realizar varias cargas y de acuerdo a la cantidad de mineral utilizados en cada ensayo, se procedió a la respectiva homogeneización. La siguiente etapa descrita como molienda secundaria, constó de la carga del mineral tratado como se mencionó anteriormente pero en esta ocasión la carga moledora ocupaba aproximadamente un tercio del volumen del molino de bolas durante un tiempo de 2 horas y media con la finalidad de obtener la granulometría deseada <sup>[9]</sup>. Dicho tiempo de molienda fue encontrado según la curva de moliendabilidad establecida por Betancourt y Vivas <sup>[38]</sup> y presentada en la figura 3.7.



(a)

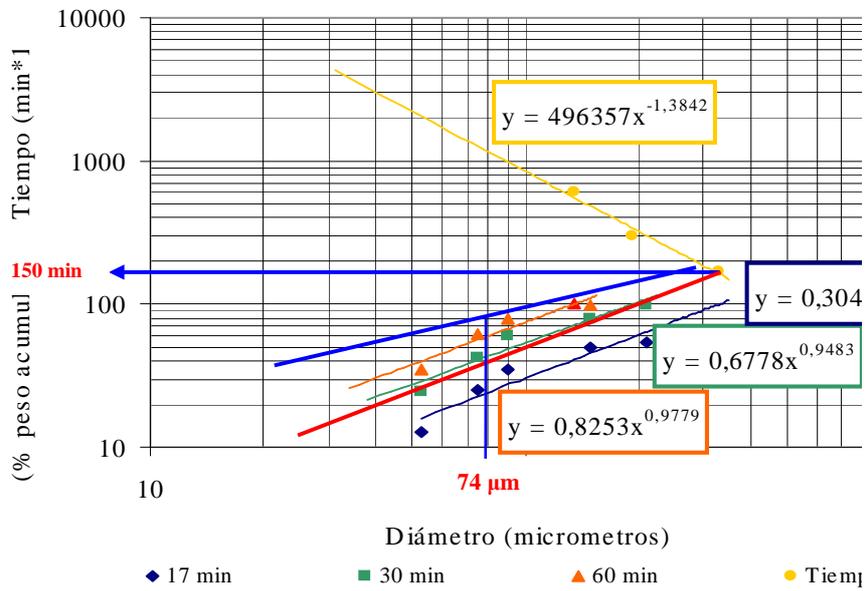


(b)

**Figura 3.5** Equipos de trituración (a) Trituradora de mandíbula y (b) Trituradora de doble rodillo.



**Figura 3.6** Molino de bolas



**Figura 3.7** Curva de molienda <sup>[38]</sup>

### 3.3.3 Clasificación granulométrica

La clasificación granulométrica se efectuó empleando el método de tamizaje en seco luego de las operaciones de reducción de tamaño. Dicha clasificación permitió establecer el rango óptimo o adecuado de tamaño de partícula que debe ser utilizado en los ensayos de lixiviación química y biolixiviación estipulados para este tipo de mineral.

Durante el tamizaje se empleó la máquina vibradora Ro-Tap, con serie de tamices Standard ASTM con número de malla desde 70 hasta 325. Los tiempos de tamizaje fueron estimados en 25 minutos para cada carga procediendo a una cuidadosa limpieza de cada tamiz con aire comprimido luego de cada operación. El mineral rechazado fue nuevamente sometido a molienda en tiempos desde 30min hasta 1 hora según la granulometría que este material rechazado presentaba luego de cada tamizaje.



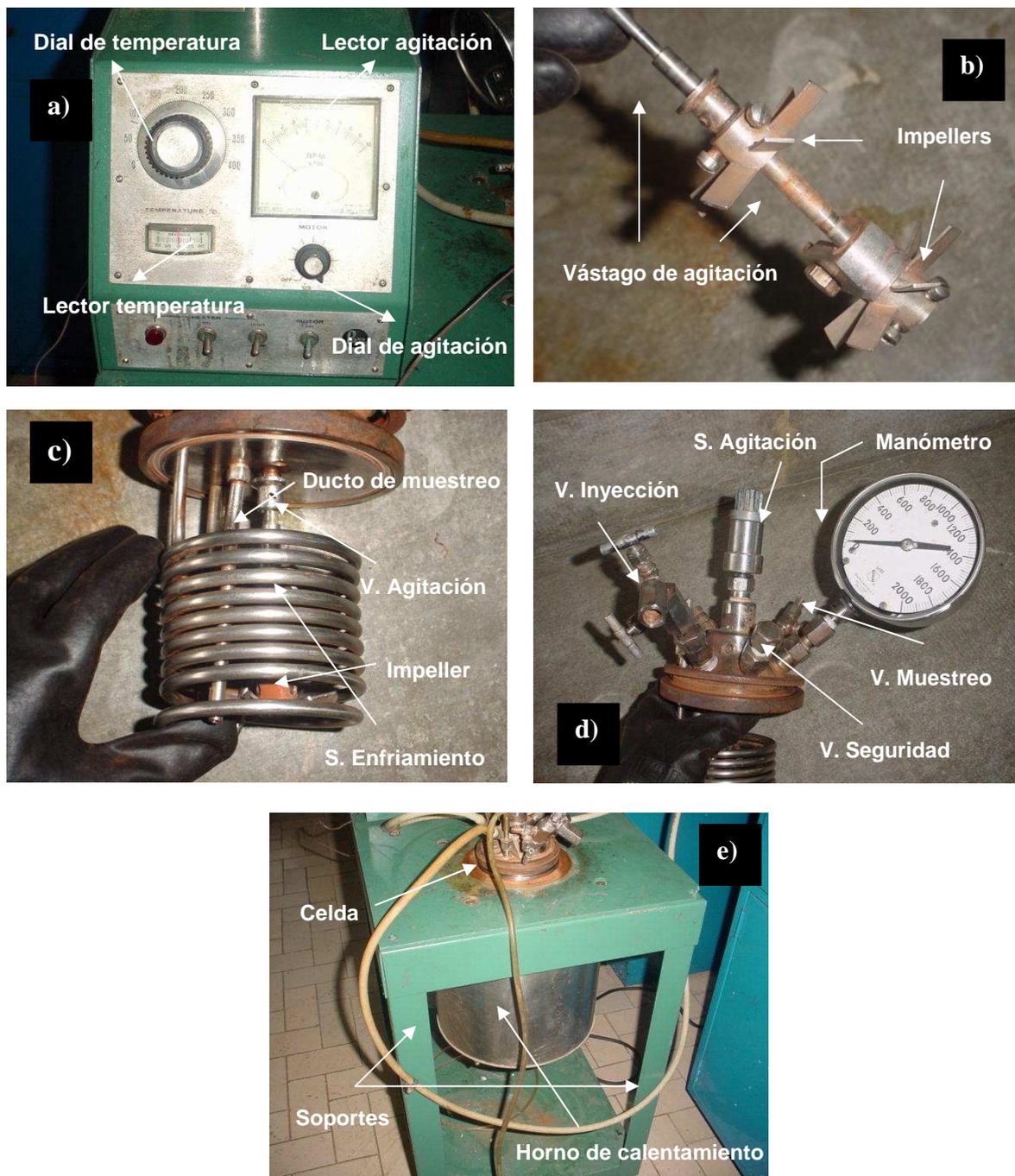
**Figura 3.8** Máquina de tamizaje Ro-Tap en conjunto con serie de tamices

### **3.4 Autoclave para lixiviación y Biolixiviación.**

Durante los experimentos de lixiviación y biolixiviación, se utilizó el reactor autoclave marca PARR Modelo CX200156-B. La capacidad operativa de este equipo es de 1900 psig y 350°C como condiciones máximas de trabajo. El equipo consta de un panel de control para temperatura y agitación, una camisa u horno de calentamiento y un sistema de agitación, además de todo el sistema de enfriamiento y muestreo que se encuentra acoplado a la cámara de reacción o celda.

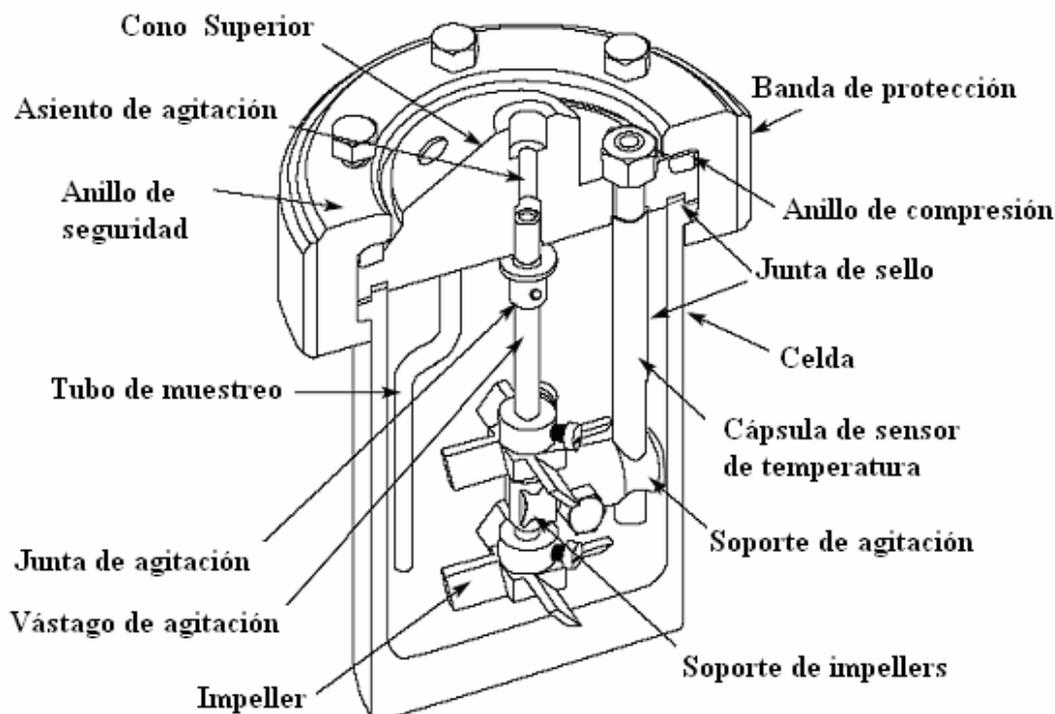
El panel de control se encuentra anexo al sistema reactor y cuenta con dos diales, uno para el control de la velocidad de agitación desde 0 hasta 1000 rpm, el otro dial controla la temperatura, para ello se adjunta el respectivo sensor de temperatura el cual detecta variaciones de temperatura que a su vez son reflejados en un lector analógico cuya escala verifica variaciones de -50 a 50°C por debajo o por encima de la temperatura a la cual se encuentre la celda. Para mantener la temperatura constante, es necesario de un flujo continuo de agua fría a través de un serpentín o tubo en espiral que se encuentra en el interior de la celda haciendo contacto directo con la muestra. De igual manera, el equipo consta de dos niveles de calentamiento; alto y bajo, cuyas velocidades de calentamiento son mayores y menores respectivamente. Una vez ensamblada la celda, se procede a la adaptación de mangueras de goma resistentes a la temperatura, utilizadas para el enfriamiento y mantenimiento de la temperatura; un par de mangueras o conexiones extras son utilizadas para el enfriamiento del soporte de agitación. Un vástago de metal y soporte de goma recae sobre el cono superior de la celda del reactor proporcionando la agitación al sistema. La celda o recipiente principal al igual que los otros componentes mecánicos y sellos metálicos asociados al autoclave son fabricados en acero inoxidable 316L, mientras que los sellos internos son de teflón o goma de alta resistencia. Los sellos metálicos mencionados anteriormente son lubricados con grasa de molibdeno mientras los sellos de teflón son protegidos por grasa de vacío; un disco de seguridad metálico de aproximadamente 1.5 cm de diámetro es adaptado en la parte superior del sistema, el objetivo de este es fallar liberando la presión interna si excede los valores de seguridad permisibles. El calentamiento se realiza gracias a una camisa u horno de calentamiento

dentro del cual se coloca la celda una vez ensamblada; dicho horno cuenta con una resistencia que entra en contacto directo con sus paredes externas promoviendo el calentamiento.



**Figura 3.9** a) Panel de control b) Sistema interno de agitación c) Sistema de enfriamiento  
d) Disposición de válvulas e) Sistema de calentamiento

El siguiente es un esquema en perspectiva de corte longitudinal donde se observan los componentes internos que forman parte de la celda utilizada en el presente proyecto.



**Figura 3.10** Corte longitudinal de la celda de reacción.

### 3.5 Lixiviación ácida en Autoclave

Las experiencias de lixiviación química y biolixiviación se realizaron una vez tratado físicamente el mineral. El volumen de solución ácida utilizado durante ambos ensayos (lixiviación química y biolixiviación) correspondió a la mitad de la capacidad volumétrica ofrecida por la celda del autoclave (500ml). Este volumen se consideró como adecuado pues la cantidad utilizada de ácido durante la preparación de la solución disminuye igualmente a la mitad siendo la capacidad máxima de la celda del autoclave de 1

litro (1000ml), lo que garantiza suficiente cantidad de ácido en estado sólido para la preparación de las subsecuentes soluciones, esto en el caso de lixiviación química con ácido cítrico. La densidad de pulpa utilizada durante todos los experimentos representó el 20% del volumen de ácido presente, es decir, aproximadamente 100 gr. por cada 500 ml de solución ácida, la velocidad de agitación se estableció en 600 rpm tal cual lo sugerido durante los trabajos realizados por V.G Papangelakis et al. <sup>[39]</sup>. Los valores tanto de pH como presión del sistema y temperatura se monitorearon durante todas las experiencias realizadas, tomando en cuenta que el pH es medido en las soluciones ácidas antes y durante los ensayos de lixiviación y biolixiviación así como a sus correspondientes licores luego de dichos procesos, mientras que los valores de presión corresponden a aquellos reflejados por el manómetro adjunto al sistema del autoclave, haciendo énfasis en que ningún tipo de gas es usado durante la presurización del sistema, sí bien dicha presión estimada obedece a aquella exhibida de manera espontánea por el sistema durante los experimentos realizados.

### **3.5.1 Lixiviación química con Ácido Cítrico.**

#### **3.5.1.1 Condiciones experimentales**

Para establecer los valores de recuperación de iones de níquel, hierro y cobalto se procedió a realizar una serie de ensayos de lixiviación utilizando ácido cítrico de origen comercial distribuido por SMURFIT-STONE en sacos de 25 Kg. Las temperaturas escogidas fueron 80°C, 100°C y 125°C. La temperatura más baja es tomada como punto de inicio pues representó la última temperatura de trabajo exhibida durante los ensayos realizados por Rangel, C. <sup>[9]</sup>. Este punto de partida permite evaluar las recuperaciones obtenidas desde 80°C hasta 125°C considerando la temperatura a la cual la fase acuosa (agua + ácido) comienza su punto de ebullición. En esta fase de experimentos, se utilizó una autoclave PARR totalmente cerrada en cuyo interior se llevaron a cabo las experiencias según cada condición de trabajo. Las concentraciones de ácido cítrico variaron entre 0.1M, 0.2M y 0.5M de acuerdo a la investigación realizada por Rangel, C <sup>[9]</sup>. Una serie de experimentos a concentraciones de 0.025M y 0.05M de ácido cítrico y temperatura de 80°C también fueron realizados.

La metodología básica de preparación de la solución de ácido cítrico consistió en el pesaje del mineral seco una vez alcanzada la granulometría requerida, de acuerdo a la concentración a ser estudiada y según cada caso, la cantidad de ácido cítrico en estado sólido fue calculada según la siguiente ecuación:

$$\text{Ácido Cítrico (gr.)} = \text{PMAC} \times [\text{C}] \times \text{V} \quad (25)$$

Donde:

PMAC = Peso Molecular Ácido Cítrico (210,14 gr. / mol aprox.)

[C] = Concentración de Ácido Cítrico (M)

V = Volumen de Agua destilada o Biosolución (lts)<sup>1</sup>

El volumen de mineral utilizado durante todas las experiencias representó como se ha mencionado aproximadamente el 20% del volumen de la fase acuosa, esto es calculado según la siguiente ecuación:

$$\text{Mineral (gr.)} = \text{V} \times 0,2 \quad (26)$$

Una vez calculada la cantidad de ácido cítrico necesaria para alcanzar cada una de las concentraciones molares establecidas, se procedió a la mezcla y agitación de ésta cantidad de ácido junto con el volumen requerido de agua destilada; ésta agitación es realizada a temperatura ambiente ( 25°C aprox.) sobre una plancha de agitación tipo STIRRER MIXER AS400, con agitación nivel 5, en una fiola de 800 ml con agitador magnético en su interior por espacio de 10 minutos. Posterior a esto, se procede a verter la solución ácida dentro de la celda del autoclave a la vez que el mineral es agregado cuidadosamente. Una vez la pulpa en el interior de la celda, ésta es cerrada e iniciado el ciclo de calentamiento y agitación.

---

<sup>1</sup> Tanto para los ensayos de Lixiviación con ácido cítrico como para biolixiviación, éste volumen equivale a 0.5 lts ( 500 ml) , el cual representa la mitad de la capacidad volumétrica máxima de la celda del autoclave (1 lts).

A continuación se presenta la tabla 3.1 en la que se observa de manera general la nomenclatura y condiciones experimentales utilizadas durante los ensayos de lixiviación química con ácido cítrico en autoclave.

**Tabla 3.1** Condiciones experimentales para lixiviación con ácido cítrico

<b>Ensayo</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Concentración Ácido Cítrico (M)</b>
A	80	0.025
B		0.05
C		0.1
D		0.2
E		0.5
F	100	0.1
G		0.2
H		0.5
I	125	0.1
J		0.2
K		0.5

### 3.5.1.2 Cinética de la lixiviación

Luego de realizar la medición de la carga iónica de Ni, Co y Fe (ppm) en el licor lixiviado mediante la técnica de absorción atómica, se procedió al estudio de la recuperación de iones de metales de transición de níquel, hierro y cobalto, para ello se

establecieron tiempos de ensayo de 4 horas tomando muestras de aproximadamente 20ml para cortes 1hr ,2 hrs ,3 hrs y 4 horas respectivamente. Los ensayos se realizaron para 15 min, 30 min, 45 min, por duplicado a fin de minimizar desviaciones y posibles errores durante el muestreo y análisis de las disoluciones. Para cada tiempo, el muestreo se realiza con ayuda de la presión interna alcanzada por el sistema; esto es llevado a cabo a través de la válvula de muestreo ubicada en la parte superior del autoclave. Una vez abierta dicha válvula, se procedió a la colocación de un beaker de 50 ml para el llenado del volumen requerido siendo vertido en un embudo de vidrio conteniendo un papel de filtro tipo WHATMAN No. 42 para el respectivo filtrado. Los valores de recuperación para ensayos tanto de lixiviación ácida, recirculación ácida y biolixiviación indirecta fueron calculados de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Recuperación} = (((\text{ppm A} \times \text{fd}) \times \text{volumen}) / 10^6) / (\text{gr. de mineral} \times \%A) \times 100 \quad (27)$$

Donde :

A : Cation de interés

fd : Factor de dilución

Volumen : Cantidad de ácido o biosolución (500 ml)

La siguiente figura muestra desde una vista superior la ubicación del sistema de enfriamiento, calentamiento y muestreo del autoclave utilizado durante los ensayos tanto de lixiviación química con ácido cítrico como de biolixiviación.



**Figura 3.11** Vista superior del sistema de válvulas del autoclave PARR.

Además de los valores de recuperación, también fueron determinados los índices de selectividad, esto es, la afinidad que posee el ácido cítrico como ácido orgánico tricarbónico de encapsular y formar estructuras complejas tipo quelatos junto con los iones metálicos. Estos índices de selectividad incluyeron tanto níquel como cobalto, cuyo valor es determinado según la siguiente ecuación de Valix <sup>[46]</sup>:

$$IS_A = [\% \text{ Rec. A}] / ([\% \text{ Rec. de A}] + [\% \text{ Rec. de Fe}]) \quad (28)$$

Donde:

IS = Índice de Selectividad

A = Elemento de interés ( Ni, Co ).

Los índices de selectividad son calculados en base al hierro, esto se debe a que dicho elemento se encuentra en mayor proporción que el resto, aunado a su carácter discriminatorio desde el punto de vista de interés del proyecto, pues a pesar de determinar la recuperación del hierro según el proceso hidrometalúrgico propuesto en este trabajo, se considera de suma importancia verificar la afinidad de soluciones u ácidos orgánicos sobre el níquel y cobalto específicamente. El pH de las disoluciones para cada instante de muestreo se realizó con un equipo THERMO ORION modelo 210 como el que se muestra en la figura 3.12, esto se realiza con la finalidad de evaluar el comportamiento ácido de la solución en función del tiempo para cada uno de los experimentos llevados a cabo según la condición de trabajo de cada uno de estos.



**Figura 3.12** Equipo Termo Orion usado para la determinación de pH.

### 3.5.1.3 Ensayos de Recirculación

Los ensayos de recirculación consisten en realizar pases consecutivos tanto del licor lixiviado como de la pulpa densa a través del reactor o autoclave según ciertas condiciones experimentales entre ellas concentración de ácido cítrico, tiempo y temperatura. Encontradas las variables antes mencionadas, se procedió a la recirculación en cuatro etapas, esto es, cuatro pases tanto de licor lixiviado como de pulpa densa. Este tipo de ensayos tienen gran interés a escala industrial pues el objetivo del mismo es determinar los niveles de recuperación que pueden ser obtenidos una vez la carga iónica es agotada tanto del mineral recirculado como del licor obtenido luego de la lixiviación ácida así como también evaluar la capacidad lixivante del ácido que aún permanece libre dentro del licor luego de cada lixiviación.

A continuación se presenta la nomenclatura usada para representar los diferentes productos obtenidos durante los ensayos de recirculación con ácido cítrico:

$L_0$  = Solución de ácido cítrico con la concentración deseada.

$LS_n$  = Licor de lixiviación obtenido por recirculación de pulpa densa <sup>2</sup>.

$LX_n$  = Líquido obtenido por recirculación de licor lixiviado.

$S_0$  = Mineral no lixiviado.

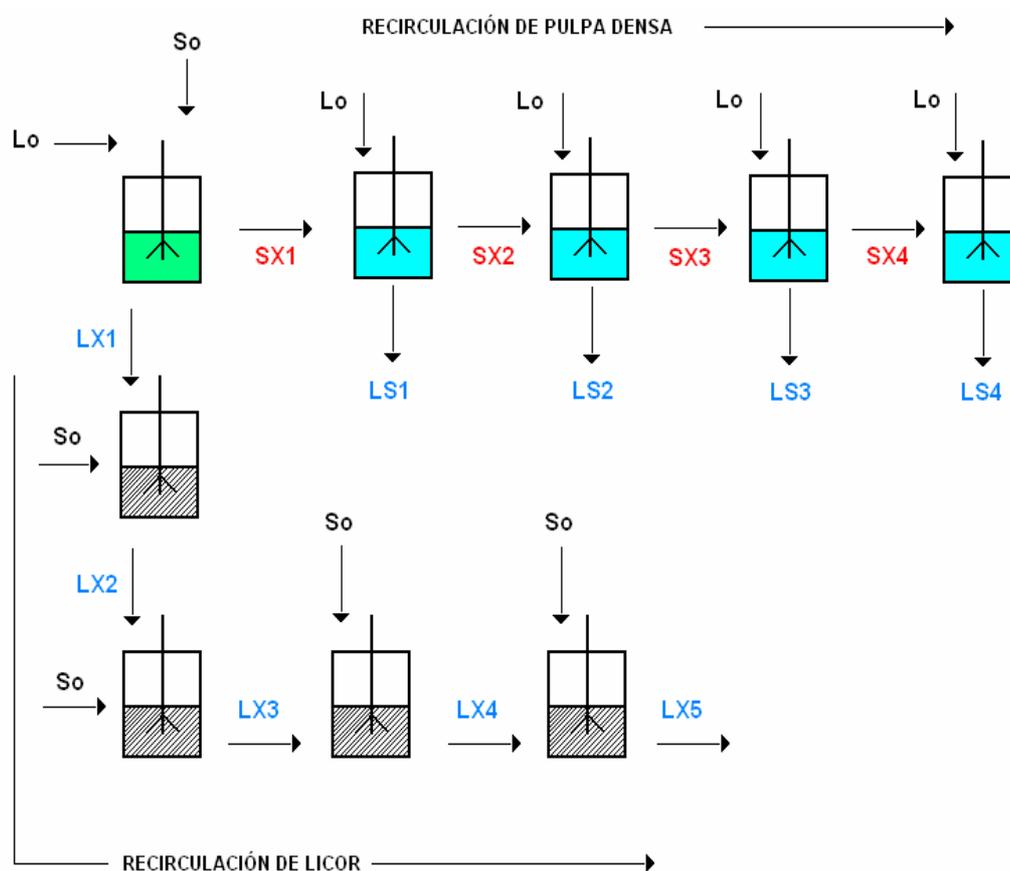
$SX_n$  = Sólido obtenido por recirculación de pulpa densa.

Los ensayos de recirculación de licor se llevaron a cabo de la siguiente manera: inicialmente se carga en el reactor o autoclave el volumen requerido tanto de mineral como de solución ácida de acuerdo a la mejor condición encontrada en las curvas de comportamiento cinético, esto es concentración, tiempo y temperatura. A partir de este punto, las recirculaciones son llevadas por dos rutas distintas; una de ellas es la recirculación de licor, una vez realizada la primera lixiviación, la solución es filtrada al vacío, el licor obtenido es denominado  $LX_1$  el cual es cargado nuevamente en el autoclave y

---

<sup>2</sup> Los licores denominados  $LS_n$  y  $LX_n$  representan aquellos que luego son analizados por la técnica de absorción atómica.

alimentado con mineral fresco  $S_0$ . Este procedimiento se lleva a cabo de manera sucesiva tal y como se muestra en la figura 3.13 hasta cumplir un total de 4 pasos o etapas. La pulpa o sólido recuperado de la primera lixiviación  $SX_1$ , corresponde al inicio de la segunda ruta referida a la recirculación de pulpa densa. Dicho sólido es retirado al final de cada una de las 4 lixiviaciones realizadas y es secado por espacio de 30 minutos a  $90^\circ\text{C}$ , siendo cada uno de ellos mezclado con solución ácida fresca  $L_0$  en cada etapa. El pH es igualmente medido en cada una de las disoluciones obtenidas, siendo registrada la presión en cada etapa. El tiempo de lixiviación fue de 1 hora para cada experiencia.



**Figura 3.13** Esquema de los ensayos de Recirculación con Ácido Cítrico

### 3.6 Biolixiviación en Autoclave

Los experimentos de biolixiviación fueron realizados en las instalaciones del Laboratorio de Microbiología del Instituto de Biología Experimental de la Universidad Central de Venezuela (IBE) coordinado por el Profesor Blas Dorta.

#### 3.6.1 Condiciones experimentales

Las distintas etapas para la obtención de biosoluciones consisten en escogencia del microorganismo, precultivo de la cepa, cultivo del microorganismo sobre una fuente alimenticia energética, escogencia y preparación de los medios de crecimiento, inoculación del microorganismo en el medio, etapa de crecimiento y desarrollo dentro del medio y finalmente acondicionamiento de la biosolución obtenida. Posterior a estas etapas se procedió a la lixiviación en autoclave del mineral con las distintas biosoluciones preparadas.

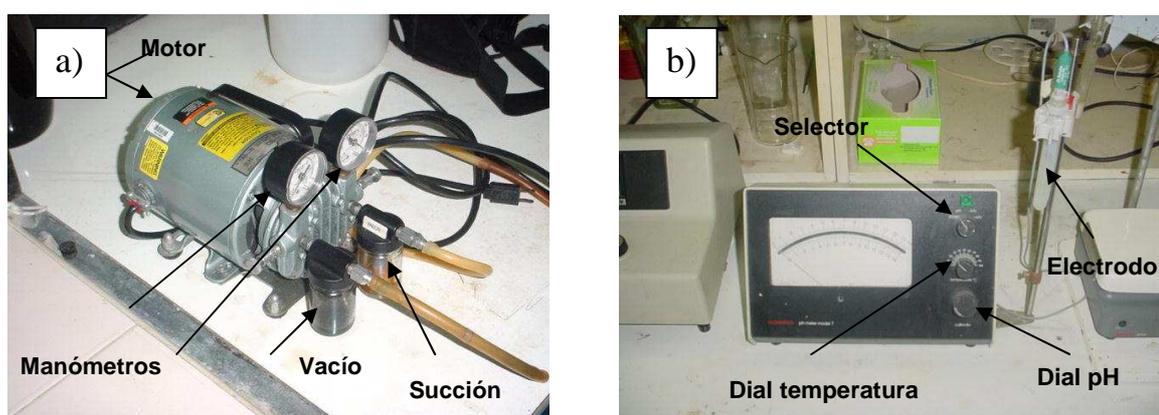
**Tabla 3.2** Condiciones experimentales para Biolixiviación indirecta

Ensayo	Temperatura (°C)	Medio
A	80	1
B		2
C		3
D	100	1
E		2
F		3
G	125	1
H		2
I		3

Es necesario mencionar que los ensayos llevados a cabo corresponden a biolixiviación indirecta, en la cual el mineral se encuentra en contacto directo con la biosolución obtenida y esta mezcla es sometida a temperatura y agitación dentro del autoclave, si bien en este caso, el mineral no es biolixiviado a partir del contacto directo con el microorganismo como es el caso del método directo. Al igual que en la lixiviación con ácido cítrico, las condiciones de trabajo fueron establecidas tal y como se muestran en la tabla 3.2. En esta oportunidad la concentración no es considerada una variable capaz de ser manejada dentro de los ensayos pues ésta se encuentra relacionada con la capacidad del microorganismo de producir ciertos ácidos orgánicos tales como ácido cítrico y ácido orgánico a partir de los medios de cultivo escogidos.

### 3.6.2 Cinética de la biolixiviación

El procedimiento de muestreo en el autoclave es similar al expuesto en la cinética de lixiviación con ácido cítrico. Previo a la biolixiviación, todas las biosoluciones fueron filtradas con papel de filtro tipo WHATMAN No. 42 usando una bomba de vacío marca GAST modelo 0211-151-G8CX. Los valores de acidez en las biosoluciones se registraron usando un equipo marca PHMETER MODUL 7 CORNING, mientras que el pH en las soluciones biolixiviadas se realizó con un equipo como el mostrado en la figura 3.14.

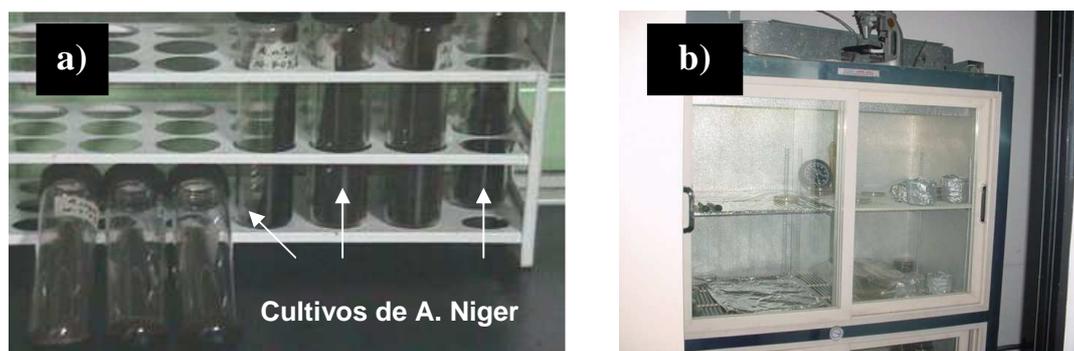


**Figura 3.14** a) Bomba de vacío, b) Equipo medidor de pH

Luego de realizar la medición de la carga iónica del licor biolixiviado mediante la técnica de absorción atómica, se procedió al estudio de la recuperación de iones de metales de transición de níquel, hierro y cobalto, para ello se establecieron tiempos de ensayo de 4 horas tomando muestras de aproximadamente 20 ml para cortes de 15 min, 30 min, 45min, 1 hr ,2 hrs ,3 hrs y 4 hrs respectivamente. Los ensayos se realizaron por triplicado a fin de minimizar desviaciones y posibles errores durante el muestreo y análisis de las disoluciones.

### 3.6.2.1 Microorganismo

El microorganismo fuente de los ensayos de biolixiviación es el hongo *Aspergillus niger*. En este caso se utilizó el aislado ATCC 1015, tal cual el desarrollado por Castillo G. y Villafañe C. [18], incluido en el cepario del Laboratorio de Procesos Fermentativos del mencionado instituto. Este aislado es inicialmente suministrado por “American Type Culture Collection”, siendo subcultivado en agar nutritivo dextrosa<sup>3</sup> papa y conservados en cuñas inclinadas del mismo medio a  $26^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ .

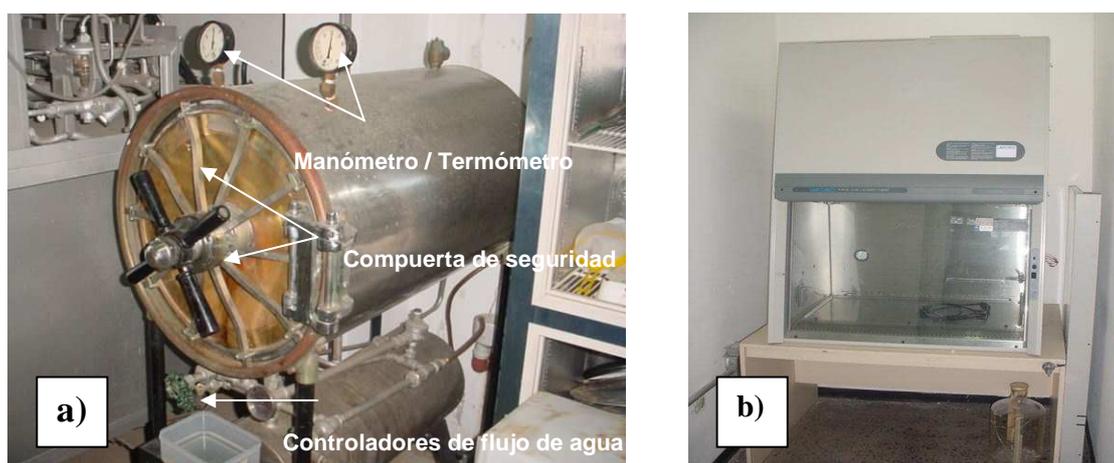


**Figura 3.15** a) Cultivos de *A. niger* sobre cuñas inclinadas b) Incubadora

<sup>3</sup> La dextrosa al igual que la glucosa es un edulcorante o azúcar, es decir, son productos energéticos sin contenido alguno en proteínas o minerales. La dextrosa es también conocida como glucosa monohidrato cuyo contenido energético bruto es menor al de la sacarosa.

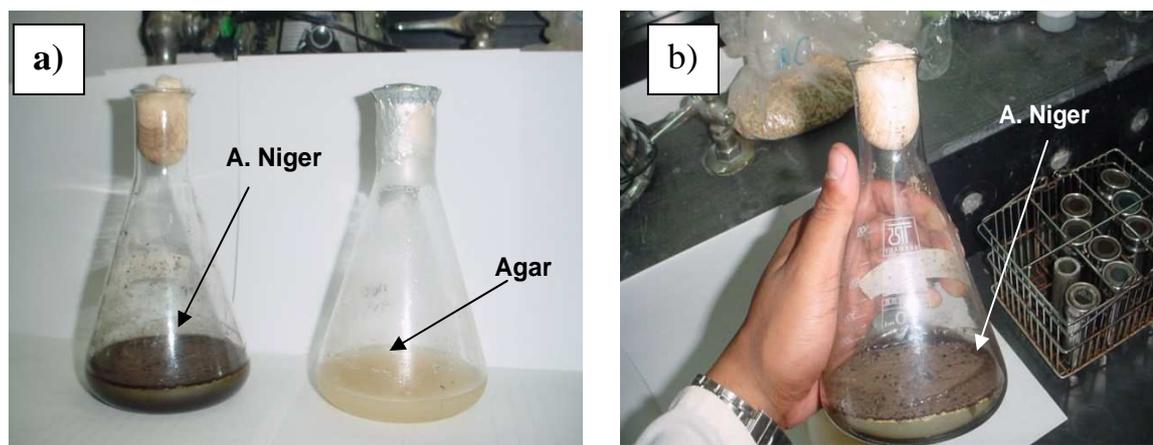
El procedimiento consistió en preparar la segunda porción de agar dextrosa papa en erlenmeyers de 500 ml o 1000 ml según la disponibilidad de los mismos. Una vez preparado el nutriente primario, se vierte una porción equivalente a 250 ml en cada erlenmeyer, siendo posteriormente cubierto con tapones elaborados con gasa de uso medicinal y papel de aluminio. Luego el nutriente es llevado al interior de un esterilizador también conocido como autoclave, por espacio de 20 minutos, 120°C y 20 psi de presión. Estos erlenmeyers son sometidos a refrigeración hasta la posterior etapa de siembra. La siembra se realizó en el interior de una campana marca LABCONCO modelo 36204 A/B3 DELTA SERIES de flujo de aire ascendente frontal previamente esterilizada con agente GERDEX (solución antiséptica, bactericida) y rayos UV.

Una vez en el interior de la campana, se disponen de las cuñas en cuyo interior se ha preservado el hongo por espacio de 7 días; se utilizó una pinza de platino cuidadosamente flameada, una porción de las esporas que yacen sobre el nutriente es tomada y colocada en el interior del erlenmeyer que contienen la segunda porción de nutriente; los recipientes son cerrados y colocados en la cámara incubadora que se observa en la figura 3.16 b. Esta siembra permanece en la cámara por 7 días más a  $26^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ , hasta la fase de inoculación.



**Figura 3.16** a) Esterilizador o Autoclave b) Cámara de siembra e inoculación

En la siguiente figura se observan los matraces erlenmeyer con el nutriente (Agar) y el hongo *A. Níger* luego de 7 días de siembra.



**Figura 3.17** a) Nutriente y esporas de *A. níger* sobre Agar b) Aspecto del *A. níger*

### 3.6.3 Medios de cultivo

Los medios de cultivo fueron escogidos según un análisis de estadística avanzado mejor conocido como “Modelo Multifactorial”, realizado por el profesor Edie Montiel de la Facultad de Ciencias, UCV. Este modelo se desarrolló con la finalidad de maximizar la acidez presente en los medios así como la recuperación de níquel, hierro y cobalto según los aditivos, compuestos o materia prima utilizada en cada medio de cultivo. Durante los ensayos de biolixiviación fueron preparados 3 tipos de medios de cultivo cuya concentración<sup>4</sup> es tomada de los resultados obtenidos de dicho modelo multifactorial. Los aditivos para estos medios incluyen algunos subproductos agrícolas tales como concentrín 21, melaza, agua de maceración de maíz, germen desgrasado de maíz así como algunas sales del tipo potásicas, magnésicas y manganésicas altamente hidratadas.

---

<sup>4</sup> Las concentraciones utilizadas para la preparación de los medios se muestran en la sección de Resultados y discusiones.

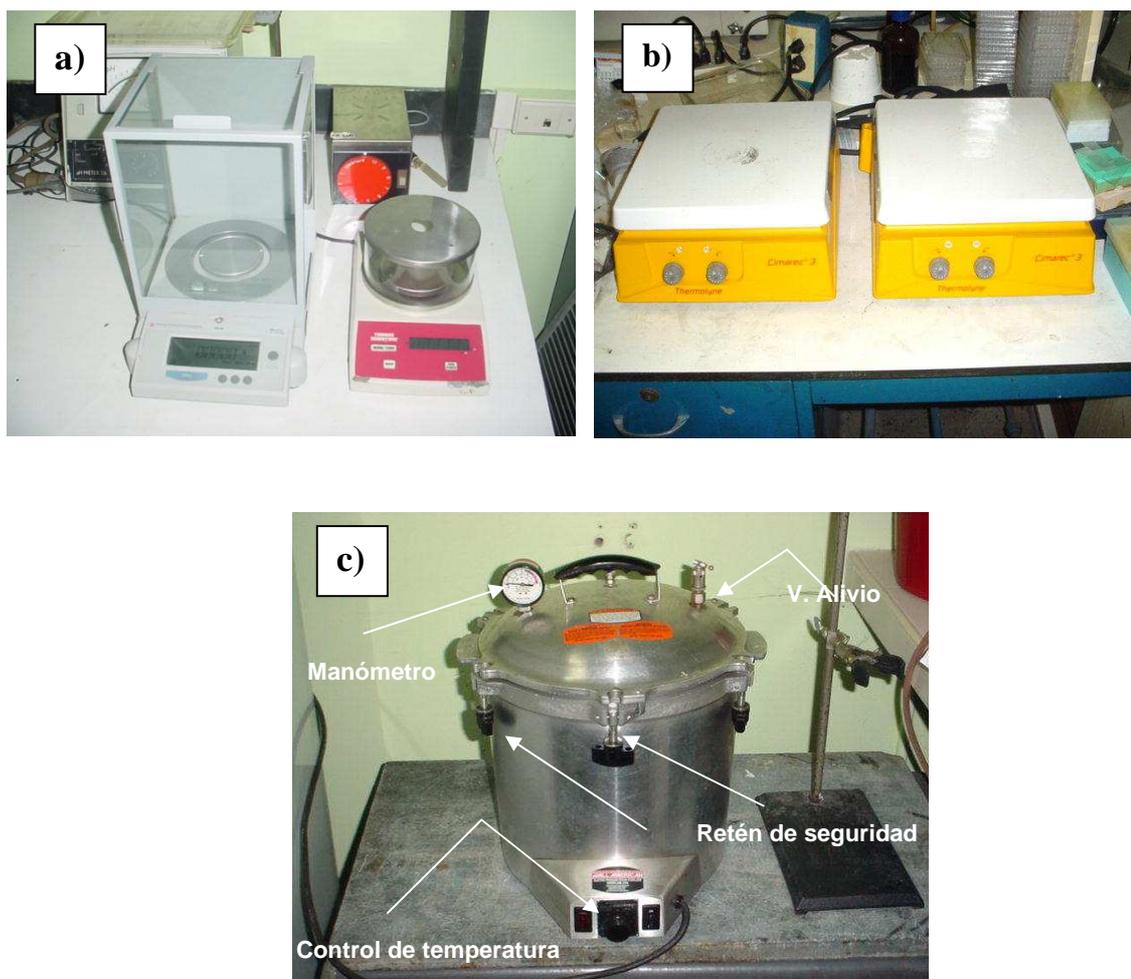
Los medios preparados corresponden a los siguientes:

**Tabla 3.3** Clasificación de los medios de cultivo usados en Biolixiviación

Medio	Subproducto Agroindustrial	Tipo de Sales
1	Melaza Agua de maceración de maíz (AMM) Germen desgrasado de maíz (GDM) Concentrín 21	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>  MgSO <sub>4</sub> . 7H <sub>2</sub> O  MnSO <sub>4</sub> . 4H <sub>2</sub> O
2	Melaza Agua de maceración de maíz (AMM) Germen desgrasado de maíz (GDM) Concentrín 21	No se agregaron Sales
3	Melaza Concentrín 21	No se agregaron Sales

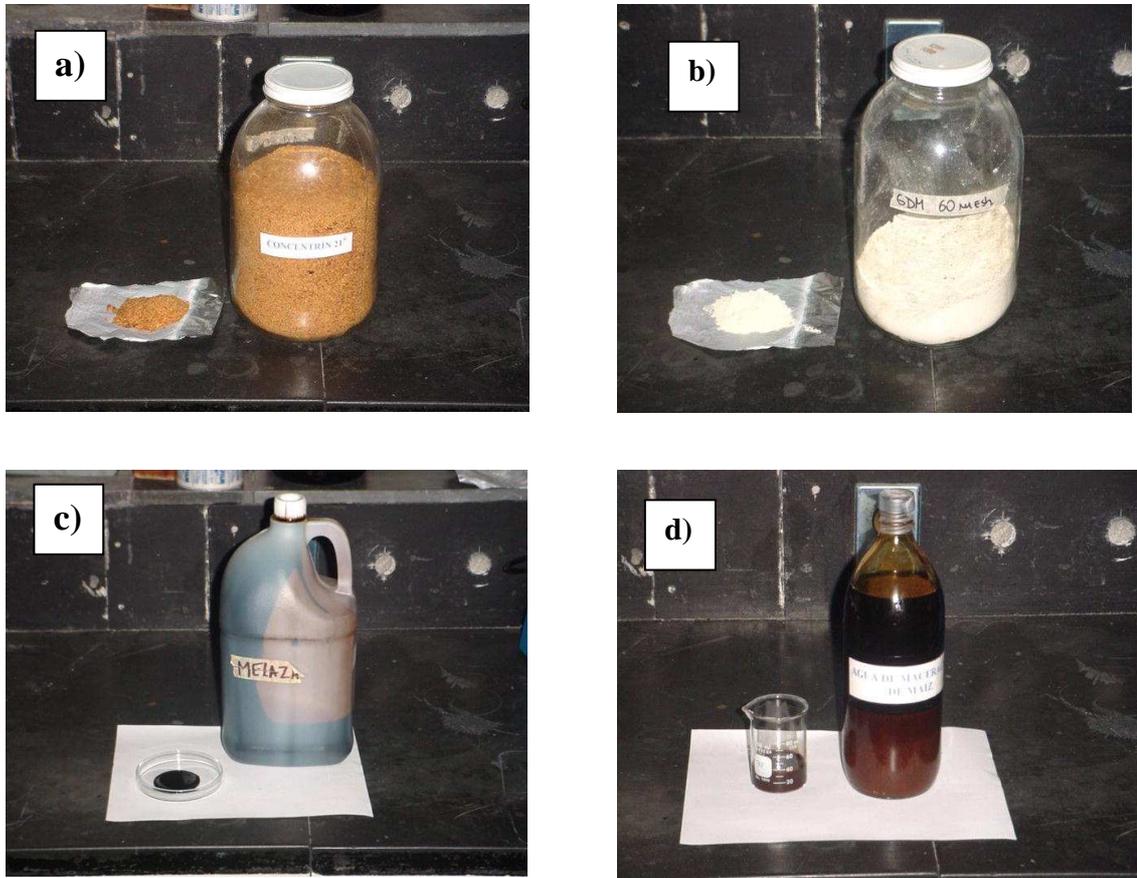
Los medios fueron preparados pesando cada uno de los aditivos en una balanza marca THOMAS SCIENTIFIC modelo T200S según la concentración deseada. Se utilizaron fiolas de 1000 ml que fueron llenadas con agua destilada hasta aproximadamente 250 ml, esto se debe a que para este volumen, el diámetro de la fiola es mayor el cual provee mayor área de reacción durante la inoculación. La mezcla es agitada en un equipo marca THERMOLYNE CIMAREC 3 a temperatura ambiente usando agitadores magnéticos; ésta operación se realiza hasta obtener una mezcla uniforme. Se procedió a

ajustar el pH hasta un valor de 5. Los medios se esterilizaron a 110°C, 20psi y 15 minutos en un equipo marca ALL AMERICAN Electric Pressure Steam Sterilizer modelo 25X.



**Figura 3.18** a) Balanzas analíticas b) Equipo mezclador c) Esterilizador de medios

Algunos de los aditivos utilizados durante la preparación de los medios son mostrados en la siguiente secuencia fotográfica:

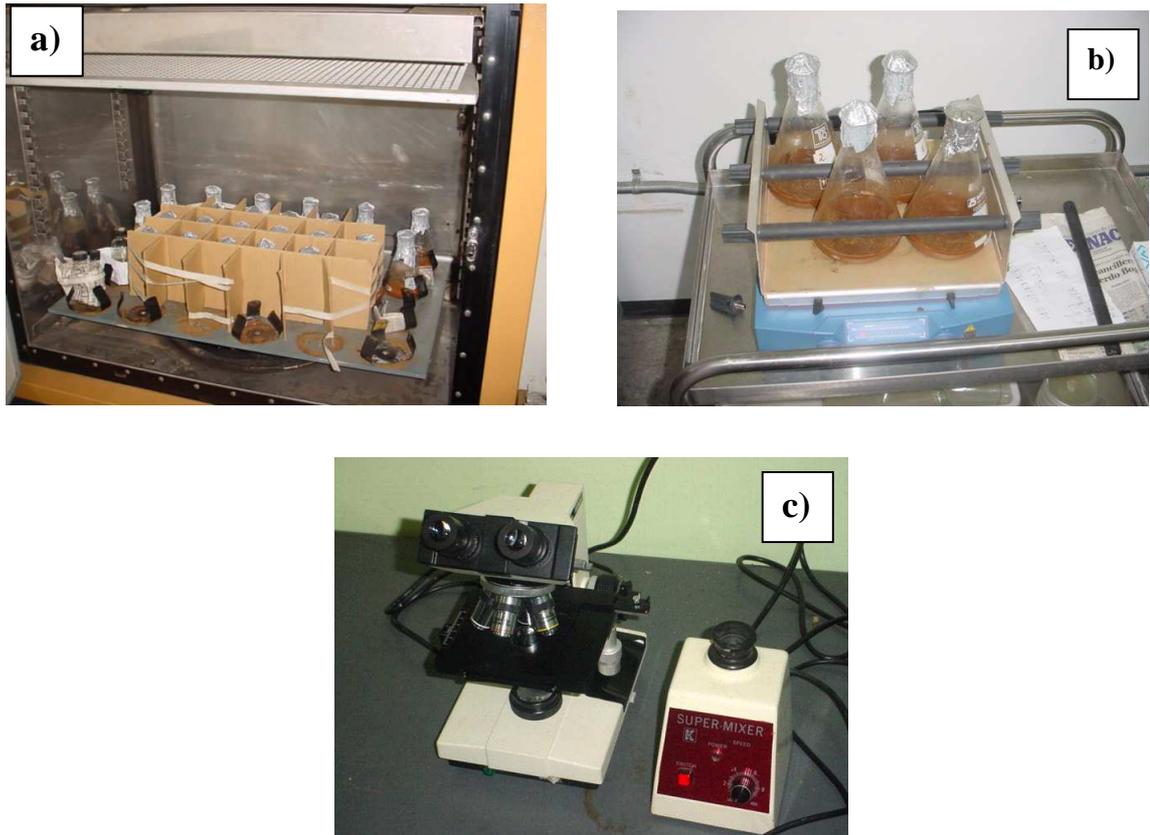


**Figura 3.19** a) Concentrín 21 b) Germen desgrasado de maíz c) Melaza d) AMM

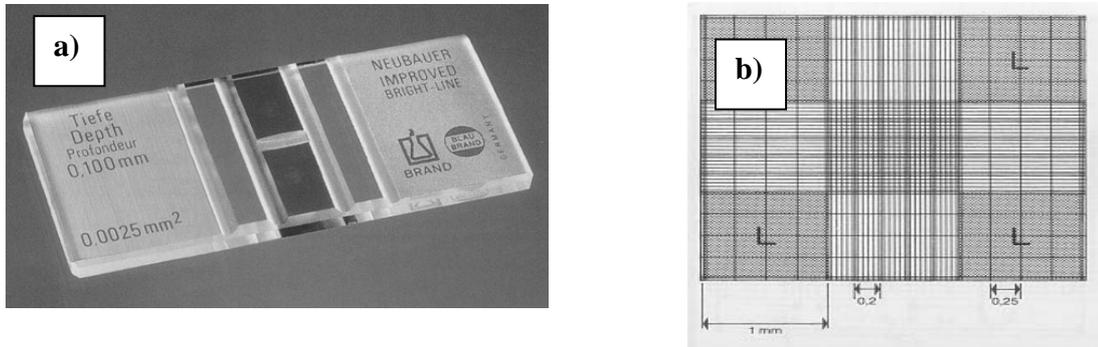
### 3.6.4 Inoculación

La etapa de inoculación fue realizada 7 días después de la siembra, esto para cada medio preparado. El procedimiento consistió en tomar una porción del cultivo ya esporulado sobre agar nutritivo y mezclado en tubos de ensayo con solución TWEEN 0.5% estéril con agitación manual, este procedimiento es conocido como solución de esporas. La concentración de esporas se determinó por medio de un microscopio óptico marca NIKKON modelo 116437 y una cámara de Neubauer marca BRIGHT LINE BE0C0. Una vez realizado el conteo de esporas y preparada la solución, ésta es inyectada al interior de

los matraces que contiene cada medio por medio de una micropipeta. Estos medios inoculados fueron colocados en equipos de agitación marca SHAKER modelo G-27 por espacio de 7 días a temperatura aproximada de 26°C..



**Figura 3.20** a) y b) Medios inoculados en agitación c) Microscopio óptico y agitador de solución de esporas.



**Figura 3.21** a) Cámara de Neubauer b) Retícula de conteo de esporas

### 3.6.5 Caracterización de biosoluciones obtenidas

Al cabo del tiempo estimado posterior a la etapa de inoculación (7 días), se procedió al cálculo de acidez de las biosoluciones obtenidas, primeramente procediendo al filtrado al vacío utilizando el equipo mostrado en la figura 3.14 a. Una vez filtradas las biosoluciones, el pH fue ajustado nuevamente a un valor de 5 y el cálculo de acidez realizado por medio de titulación con NaOH. Para ello es necesario el valor previo de la acidez de dicho hidróxido utilizando HCl 0.1N. Durante la determinación de la acidez se diluyeron 5ml de biosolución en 20 ml de agua destilada, agregando dos gotas de fenoftaleina, titulando con NaOH hasta el valor de punto de equilibrio determinándose cuando el pH alcanzó 8,1. La acidez se calculó según la siguiente expresión:

$$N = \text{Vol. NaOH} \times N(\text{NaOH}) / \text{Vol. alícuota} \quad (29)$$

Donde :

N : Acidez de la biosolución (N)

Vol. NaOH : Volumen gastado de NaOH durante la titulación

N (NaOH) : Normalidad del titulante

Vol. alícuota : Volumen de biosolución (ml)

### 3.6.5.1 Determinación de la concentración de ácidos orgánicos

La determinación de la concentración de los ácidos orgánicos ( ácido cítrico y ácido oxálico), producidos por el hongo *A. níger* fue realizada en el Centro de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela, mediante la técnica de Cromatografía Líquida de Alta Potencia (HPLC) cuyas siglas en inglés corresponden a *High Powered Liquid Cromatography*, bajo las siguientes condiciones:

- Equipo : Cromatógrafo Líquido Hewlett Packard Modelo Serie 1100
- Detector : UV-Visible, con arreglo de diodo.
- Columna: Amidex HPX-87H 300x7.8mm.
- Longitud de onda : 213 nm.

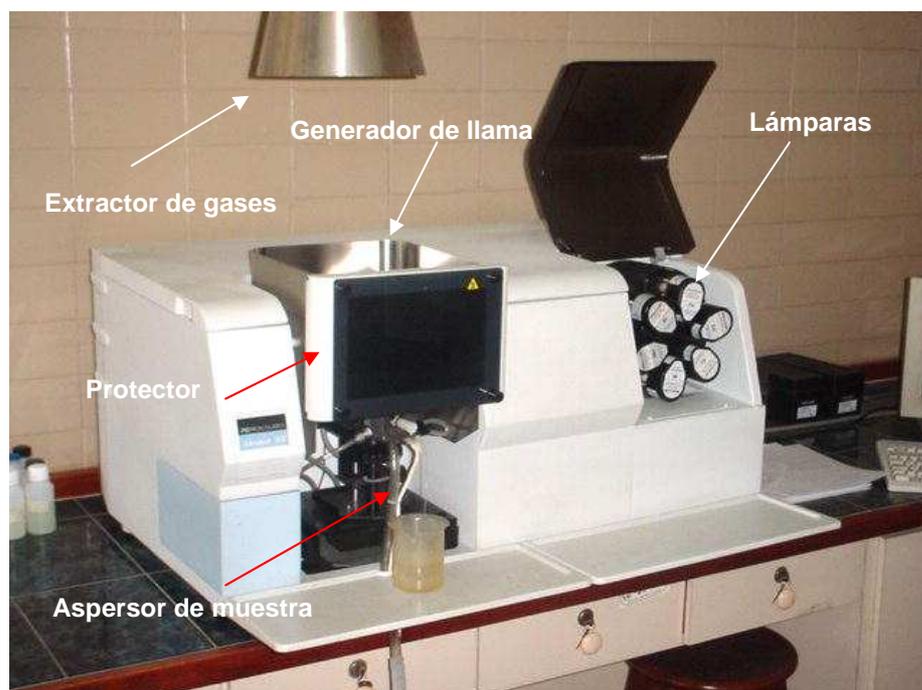


**Figura 3.22** Cromatógrafo Líquido HP 1100

### 3.6.6 Análisis químico cuantitativo

Para el análisis químico de los licores obtenidos en los procesos de lixiviación química y biolixiviación indirecta se utilizó el método de espectroscopia de absorción atómica. Este método consiste en vaporizar la muestra líquida para llevarla a su estado gaseoso en forma de átomos, proceso de atomización, que luego mide la radiación emitida a través de un detector.

La calibración del equipo es realizada mediante patrones según los iones metálicos a ser analizados; estos patrones deben cumplir con la ley de Beer que no es más que una relación directa proporcional entre la absorción y la concentración. Las absorbancias encontradas fueron medidas por el analizador Aanalyst 300 que se observa a continuación:



**Figura 3.23** Espectrofotómetro de absorción atómica

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

### 4.1 Caracterización del mineral.

Las características del mineral utilizado en el presente estudio corresponden a aquellas encontradas en los diferentes frentes de la formación Damica. Algunas características visuales se muestran a continuación:

**Tabla 4.1** Características visuales del frente Damica <sup>[9]</sup>

Muestra	Color	Forma	Característica
Cota 0	Marrón	<b>Terrones</b> - Sub-angular - Aristas - Pronunciadas - Menores de 7 cm.	- Tamaño mixto  - Tamaño homogéneo
		<b>Finos</b> - Cantidad considerable	- Alta humedad
Cota 1 - 2	Rojizo	<b>Terrones</b> - Sub-angulares - Aristas - Pronunciadas - Menores de 10 cm.	- Tamaño mixto  - Tamaño Homogéneo  - Alta humedad
		<b>Finos</b> - Cantidad Considerable	- Pocas zonas blancas

En la tabla anterior no se observan diferencias considerables en las distintas cotas, exhibiendo moderada homogeneidad a lo largo de la formación correspondiente. La consistencia física o resistencia es variable, esto depende del lugar de extracción de los terrones formados por la aglomeración de finos a causa de la alta humedad y contenido de arcilla. Durante el presente trabajo de investigación no se realizó caracterización física o química del mineral, si bien el mineral se trató físicamente de acuerdo a lo encontrado en los estudios realizados por Rangel, C. <sup>[9]</sup>, Villafañe, C. <sup>[18]</sup> y Betancourt, E. <sup>[38]</sup> los análisis composicionales y físicos desarrollados por los mencionados autores corresponden como se ha mencionado al mismo mineral con el que se llevó a cabo la presente investigación.

#### 4.1.1 Análisis químico cuantitativo

Betancourt E. y Vivas R. <sup>[38]</sup>, realizaron análisis químicos cuantitativos del mineral una vez obtenida la respectiva caracterización visual empleando la técnica de disolución por digestión en agua regia, los valores obtenidos fueron los siguientes :

**Tabla 4.2** Composición porcentual de Ni, Fe y Co presente en las muestras de mineral <sup>[38]</sup>

Muestra	% Fe	% Ni	% Co
<b>Cota 0</b>	22,1323 ± 0,1600	1,3909 ± 0,0658	0,0632 ± 0,0038
<b>Cota 1</b>	43,4313 ± 0,8060	1,5745 ± 0,0219	0,1615 ± 0,0022
<b>Cota 2</b>	21,1922 ± 2,3175	1,0800 ± 0,0523	0,0535 ± 0,0011
<b>Todo en uno</b>	30,8000 ± 1,5000	1,0920 ± 0,1230	0,1010 ± 0,0200

La tabla anterior expone la composición química del mineral encontrada en los diferentes frentes de extracción. Los valores porcentuales de hierro son mayores para la cota 1 con respecto a las cotas 0 y 2 las cuales son similares. El mayor porcentaje de níquel es encontrado en la cota 1 aunque dicho valor no varía considerablemente con respecto a las cotas siguientes. Existe variación apreciable en los porcentajes de cobalto para las tres cotas analizadas.

#### 4.1.2 Difracción de Rayos X

Las fases presentes en cada frente fueron determinadas según los difractogramas realizados por Betancourt E. y Vivas R. <sup>[38]</sup>, y son mostradas a continuación:

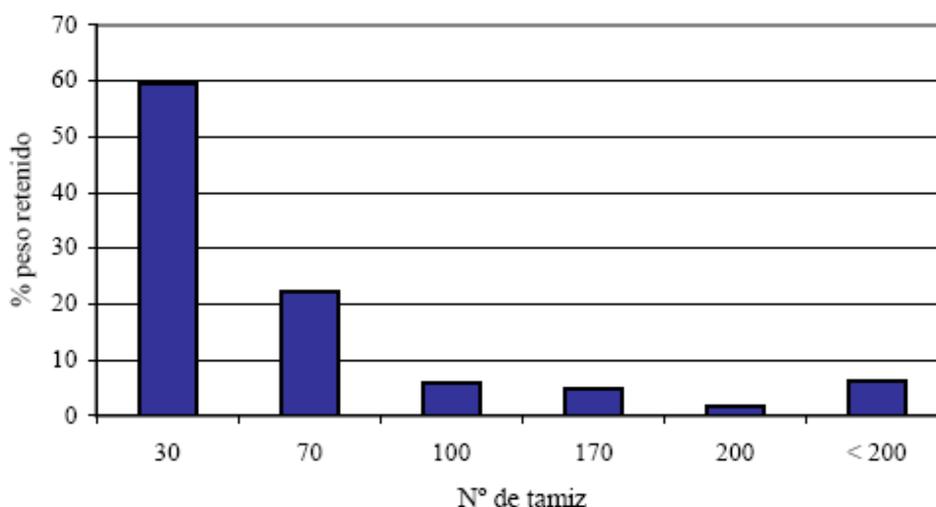
**Tabla 4.3** Fases mineralógicas presentes en el frente Damica <sup>[18]</sup>

Fase Mineralógica	Fórmula Química	Cota 0	Cota 1	Cota 2	Todo en uno
Caolinita	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	✓	---	✓	-----
Cuarzo	$\text{SiO}_2$	✓	✓	✓	✓
Garnierita	$(\text{Ni},\text{Mg})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	✓	✓	✓	✓
Goethita	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	✓	✓	✓	✓
Hematita	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	---	---	✓	-----
Montmorillonita	$\text{NaMgAl SiO}_2 (\text{OH}) \text{H}_2\text{O}$	---	---	✓	✓
Óxido de Níquel-Cobalto	$\text{NiCo}_2\text{O}_4$	---	✓	---	-----
Ringwoodita, Ferroan	$(\text{Mg}_2\text{Fe})_2 \text{SiO}_2$	✓	✓	✓	✓
Trevorita	$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	✓	✓	✓	✓
Willemseita	$(\text{Ni},\text{Mg})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	✓	✓	✓	✓

Se observan fases mineralógicas que se encuentran presente en todas las cotas y por ende en el mineral “todo en uno”. Las fases de níquel corresponden a Trevorita, Willemseita y Garnierita. Las fases mayoritarias halladas fueron de Hematita y Goethita. Algunas arcillas como la Caolinita y la Montmorillonita también se encuentran.

#### 4.1.3 Clasificación granulométrica

La clasificación granulométrica corresponde a la obtenida por Rangel, C. <sup>[9]</sup>, Castillo G. y Villafañe, C. <sup>[18]</sup> y Betancourt E. y Vivas R. <sup>[38]</sup>, cuya gráfica se observa en la figura a continuación :



**Figura 4.1** Distribución granulométrica de la muestra “Todo en uno” tamizada es seco <sup>[18]</sup>.

Durante este tamizaje se observa que aproximadamente el 60% es retenido en la malla 30 y solo un 6% es pasante malla 200, esto puede deberse a la unión de los finos causada por las fuerzas de atracción existentes, dando como consecuencia la formación de aglomerados, el no rompimiento o fragmentación de los terrones ocasiona la retención de las partículas en las mallas 30 y 70 <sup>[9]</sup>.

Adicionalmente, los autores citados realizaron una determinación de níquel y cobalto sobre la muestra “todo en uno” según su clasificación granulométrica; los resultados de esta experiencia son mostrados en la tabla 4.4.

**Tabla 4.4** Análisis químico elemental de la muestra “Todo en uno”. <sup>[38]</sup>

Mallas del Tamiz	Apertura ASTM (µm)	% Níquel	% Cobalto
16	1180	0.560 +/- 0.001	0.142 +/- 0.005
30	600	1.176 +/- 0.080	0.355 +/- 0.006
70	212	1.189 +/- 0.023	0.197 +/- 0.002
100	150	1.039 +/- 0.011	0.078 +/- 0.001
170	90	1.006 +/- 0.056	0.054 +/- 0.007
270	53	0.982 +/- 0.024	0.032 +/- 0.009
400	38	1.085 +/- 0.064	0.037 +/- 0.011

El tamaño óptimo de partícula tanto para los procesos de lixiviación como biolixiviación es aquel que permite aumentar la interfase sólido-líquido entre partículas de mineral y el ácido o biosolución; de esta forma, la granulometría adecuada encontrada por Betancourt, E. y Vivas R. <sup>[38]</sup> fue definida como 80% pasante malla 200. Para tal fin, se propuso la curva de molienda expuesta en la figura 3.7 ubicada en el procedimiento experimental a partir de la cual se obtiene un tiempo de molienda en molino de bolas de aproximadamente dos horas y treinta minutos para alcanzar la granulometría deseada.

La tabla 4.4 muestra el tenor de acuerdo al tamaño de partícula, encontrándose el níquel en proporciones relativamente iguales a excepción del tenor en la malla 16 donde este desciende a 0.56%. El cobalto se encuentra empobrecido en mallas de menor apertura encontrando el máximo tenor en las mallas 16, 30 y 70 .

## 4.2 Ensayos de lixiviación y biolixiviación.

Los resultados encontrados en la presente investigación muestran la influencia de parámetros tales como la temperatura, tiempo de permanencia y concentración del ácido durante el proceso hidrometalúrgico en estudio. A continuación se presentan las observaciones y análisis realizados en base a los resultados obtenidos tanto para la lixiviación química con ácido cítrico comercial como para el proceso de biolixiviación.

### 4.2.1 Lixiviación con ácido cítrico

Los resultados expuestos a continuación fueron realizados para un tiempo de 4 horas con una densidad de pulpa del 20% en peso. La presión registrada por el sistema durante los ensayos es mostrada en la tabla 4.5.

**Tabla 4.5** Presión del sistema durante los ensayos de lixiviación ácida

Temperatura (°C)	Concentración Ácido Cítrico (M)	Presión del Sistema ( psig / atm ) ± 0.1
80	0.1	40.0 / 2.7
	0.2	
	0.5	
100	0.1	80.0 / 5.4
	0.2	
	0.5	
125	0.1	100.0 / 6.7
	0.2	
	0.5	

Las presiones del sistema permanecen constantes para cada valor de temperatura independientemente de la concentración establecida en cada caso. Se observa que los valores de presión son directamente proporcionales al aumento de la temperatura. Esta presión no es una variable controlada durante el proceso pues corresponde a la presión ejercida por el vapor de agua dentro del reactor.

D.H Rubisov et al. <sup>[39]</sup>, sugieren que para el estudio de la presión en el sistema, tanto las solubilidades del aluminio presente en el mineral como la del hierro se deben asumir sistemas simples monocristalinos en donde puedan estimarse las constantes de equilibrio durante las reacciones de precipitación cuando las temperaturas exceden los 90°C en sistemas de lixiviación ácida a presión, esto supone, el dominio por separado de un sólo complejo de cada ión en la solución. En el caso de la agitación, se establece que una velocidad moderada favorece la aireación dentro del medio y contribuye a un óptimo y homogéneo mezclado de la pulpa con la solución ácida. Las últimas investigaciones han descartado las velocidades excesivas de agitación como factor de principal importancia durante operaciones hidrometalúrgicas, si bien ésta debe ser la adecuada para evitar la decantación del mineral y la separación de la fase líquida del sólido, velocidades excesivas sólo incrementan la turbulencia dentro del reactor y no se observa que favorezca de manera alguna a la cinética del proceso. La velocidad de agitación es entonces estimada en rangos desde 450 – 600 rpm, según investigaciones propuestas por V.G. Papangelakis et al. <sup>[40]</sup>, en donde se establecieron diversas velocidades de agitación en autoclaves o reactores discontinuos tomando en cuenta la incidencia de este factor (agitación) en la cinética de recuperación de níquel, encontrando los valores citados anteriormente como los más adecuados para este tipo de ensayos. Tal y como se mencionó en la parte experimental del presente trabajo, la velocidad de agitación propuesta fue de 600 rpm tanto para las operaciones de lixiviación con ácido cítrico comercial como para biolixiviación en todos los medios nutritivos preparados .

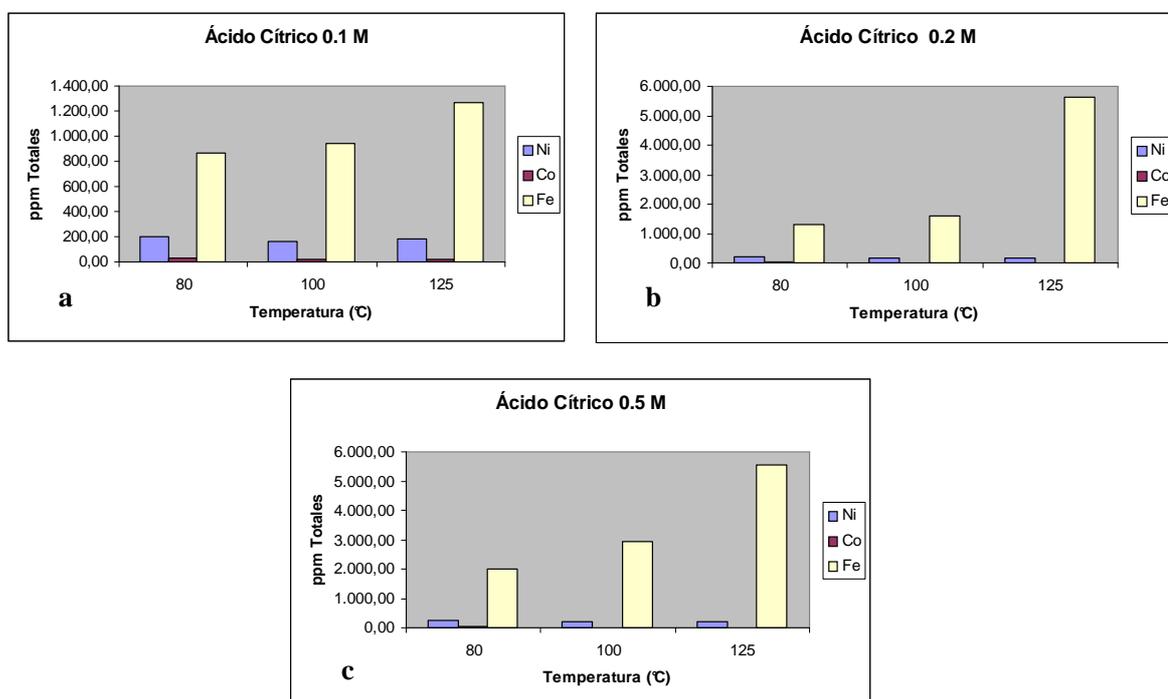
Como se ha mencionado anteriormente y luego del análisis del licor de lixiviación mediante la técnica de espectrofotometría de absorción atómica, fue posible la determinación de la cantidad de ppm totales según la temperatura y concentración de ácido

establecidas para cada ensayo. Estas cantidades de ppm totales de los iones de interés son reflejadas en la tabla 4.6.

**Tabla 4.6** Cantidad de ppm totales de Ni, Co y Fe extraídos por lixiviación a presión con ácido cítrico

Temperatura (°C)	Ácido Cítrico (M)	ppm Totales		
		Ni	Co	Fe
80	0.025	69.90	8.05	513.00
	0.05	99.70	10.04	634.00
	0.1	202.10	30.01	867.00
	0.2	200.90	31.90	1302.00
	0.5	260.60	34.87	2006.50
100	0.1	158.50	14.97	939.50
	0.2	174.40	17.69	1577.50
	0.5	184.50	16.98	2957.00
125	0.1	182.30	18.44	1262.50
	0.2	173.90	19.33	5624.00
	0.5	210.40	17.54	5557.00

Se aprecia una extracción favorable en todos los casos a medida que incrementa la concentración del ácido cítrico para cada intervalo de temperatura, sin embargo, esto no se evidencia conforme aumenta la temperatura, esto es, los mayores valores de extracción están presentes a 80°C y 125°C mientras los menores ocurren a 100°C. En el caso de níquel y cobalto, la cantidad máxima de ppm totales recuperados corresponden a 0.5M / 80°C, para el hierro esta cantidad fue observada bajo las condiciones 0.2M / 125°C. Para iones de níquel y cobalto independientemente de la concentración a cada temperatura establecida, los valores de ppm totales no varían en gran medida a excepción de aquellos encontrados a 0.05M y 0.025M, lo contrario ocurre para los iones de hierro cuyo contenido aumenta de manera significativa especialmente a 125°C pudiendo llegar a ser 25 veces mayor que los ppm encontrados para níquel y hasta 250 veces los correspondientes a cobalto. Las máximas cantidades de ppm totales exhibidas a baja temperatura para níquel y cobalto no justifican la utilización de temperaturas mayores para tal fin.



**Gráfico 4.1 a,b,c.** Cantidad total de ppm extraídos para cada concentración en función de la temperatura.

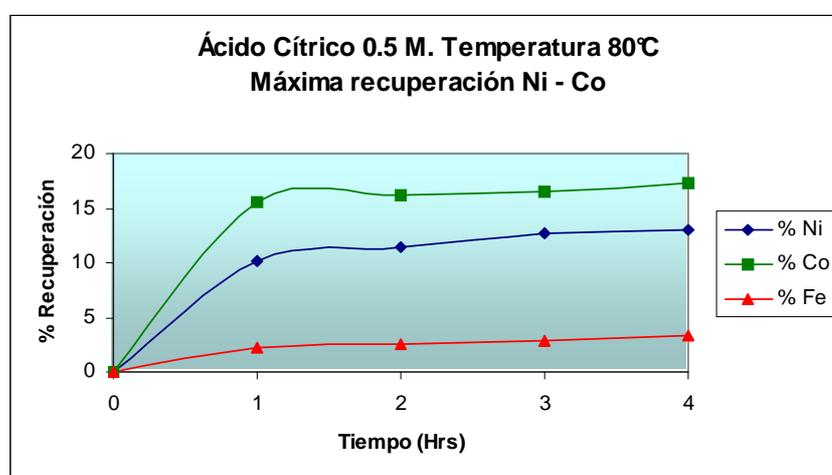
En el gráfico 4.1 se muestran las cantidades totales de ppm extraídos tanto de níquel, hierro y cobalto a las distintas concentraciones de ácido cítrico en función de la temperatura, apreciando las máximas extracciones para iones de hierro seguidas por níquel y cobalto respectivamente. Los valores de recuperación obtenidos para concentraciones de 0.1, 0.2 y 0.5M son mostradas en la tabla 4.7.

**Tabla 4.7** Recuperaciones obtenidas para lixiviación a presión con ácido cítrico.

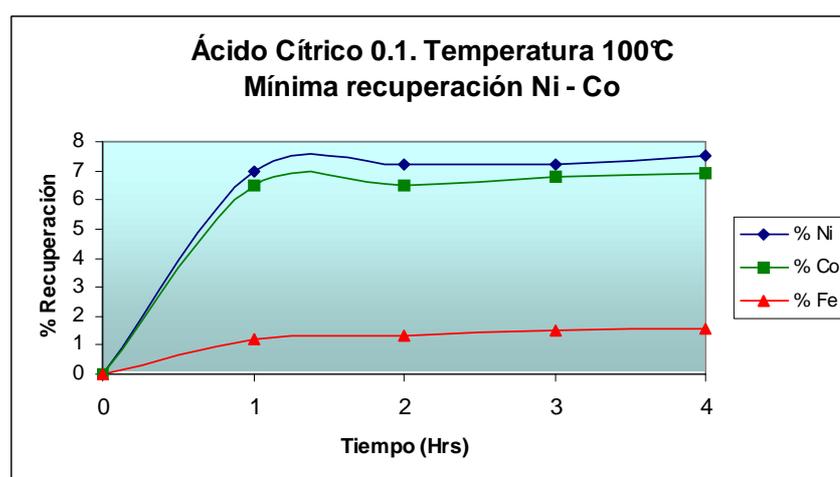
Temperatura (°C)	Ácido Cítrico (M)	Recuperaciones (%)		
		Ni	Co	Fe
80	0.1	10.11	15.01	1.450
	0.2	10.05	15.95	2.171
	0.5	13.03	17.44	3.345
100	0.1	7.93	7.49	1.572
	0.2	8.72	8.85	2.683
	0.5	9.23	8.49	4.934
125	0.1	8.95	10.14	2.104
	0.2	8.70	9.67	9.375
	0.5	10.52	8.77	9.260

Estos valores corresponden a ensayos realizados hasta 4 horas; los valores que se muestran determinan las recuperaciones máximas para ese tiempo. Se aprecia que tanto el

porcentaje de recuperación de los elementos de interés como la cantidad de ppm totales de los mismos, se ve aumentada a medida que se incrementa la concentración del ácido esto para cada temperatura en particular. La máxima recuperación tanto para Ni como para Co fue observada a 80°C y 125°C evidentemente para concentraciones de 0.5M, siendo la primera temperatura mencionada la de máxima recuperación de ambos iones, por el contrario los valores mínimos de recuperación se encuentran a la temperatura de ebullición de la fase acuosa, es decir, a 100°C para una concentración de 0.1M.

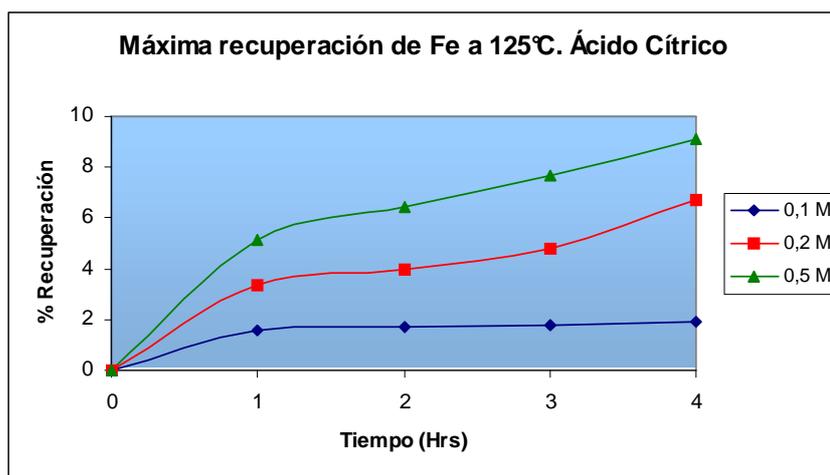


**Gráfico 4.2** Condiciones de máxima recuperación de Ni y Co con ácido cítrico



**Gráfico 4.3** Condiciones de mínima recuperación de Ni y Co con ácido cítrico

Al observar detalladamente la recuperación de los iones de Fe se aprecia un incremento tanto para mayores concentraciones como para mayores temperaturas. Lo anteriormente descrito se puede constatar en el gráfico 4.4.



**Gráfico 4.4** Máxima recuperación de Fe con ácido cítrico a diferentes concentraciones

Se debe destacar que a pesar de que los valores máximos de recuperación para níquel y cobalto son alcanzados a 0.5M para 80°C y 125°C, el aumento en % de estos con respecto a 0.1M para estas mismas temperaturas es relativamente bajo, por lo que a escala industrial es recomendable trabajar con la concentración más baja (0.1M) y por ende a la menor temperatura pues no se demuestra que para este caso una variación de temperatura desde 80°C hasta 125°C tenga gran influencia sobre la cinética de recuperación. Los gráficos o curvas cinéticas típicas trazadas con los valores obtenidos durante la lixiviación ácida exhiben tiempos de estabilización de 1 hora aproximadamente, es decir, para este tiempo se alcanza un alto valor de recuperación con respecto al total encontrado luego de 4 horas de iniciado el proceso; como se menciona es casi irrelevante la recuperación observada para tiempos mayores a 1 hora, esto se verifica tanto para níquel como cobalto, sin embargo, no se rige el mismo comportamiento cinético para el hierro, donde aún después de 1 hora la tendencia es a incrementar gradualmente su recuperación. Como

observación general se destaca que las recuperaciones de Ni y Co encontradas son siempre mayores que en el caso del hierro.

Se realizaron estudios de lixiviación para concentraciones de 0.025 y 0.05M a temperatura de 80°C puesto que como es mencionado con anterioridad a esta temperatura se encuentran los mayores valores de recuperación para Ni y Co. Estos ensayos se llevaron a cabo para tiempos de 1 hora, cuyos análisis de carga iónica se midieron a intervalos de 10 minutos. Las cantidades totales de ppm y los valores de recuperación son los siguientes:

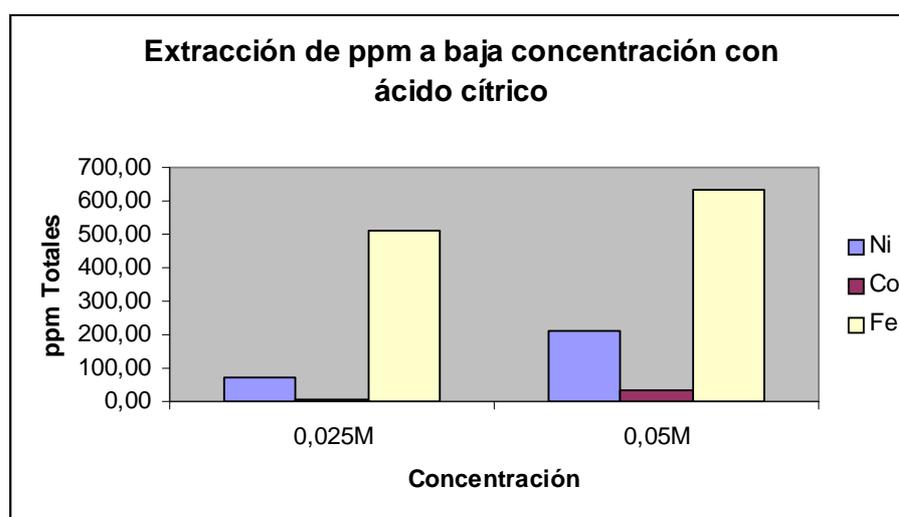
**Tabla 4.8** Cantidad total de ppm extraídos con ácido cítrico a baja concentración

Temperatura (°C)	Ácido Cítrico (M)	ppm Totales		
		Ni	Co	Fe
80	0.025	69.90	8.05	513.00
	0.05	99.77	10.04	634.00

**Tabla 4.9** Recuperaciones máximas obtenidas con ácido cítrico a baja concentración

Temperatura (°C)	Ácido Cítrico (M)	Recuperaciones (%)		
		Ni	Co	Fe
80	0.025	3.49	4.02	0.855
	0.05	4.98	5.02	1.057

La máxima recuperación de ppm totales se obtiene a la concentración de 0.05M para todos los iones. Las máximas cantidades de ppm totales extraídos de mayor a menor corresponden a Fe, Ni y Co. Para Ni y Fe los ppm totales incrementan ligeramente con el aumento de la concentración, sin embargo este aumento ocurre en menor proporción para el caso del Co, esto se puede observar de forma esquemática en el gráfico 4.5:



**Gráfico 4.5** Cantidad de ppm totales extraídos a baja concentración de ácido cítrico

En la tabla 4.9 se presentan los porcentajes de recuperación para los ensayos a bajas concentraciones (ensayos exploratorios), de manera semejante que en los casos anteriores la recuperación aumenta conforme aumenta la concentración del ácido, estos valores de recuperación se incrementan en un punto para Ni y Co mientras para el Fe permanece casi constante. Si se comparan estos resultados obtenidos con los resultados a mayores concentraciones se denota que las recuperaciones a menor concentración son como se espera considerablemente más bajas.

Los fenómenos observados durante las experiencias descritas anteriormente son asociados según Chang , R. <sup>[41]</sup> , a la unión de los iones citrato y los iones metálicos formando el quelato en la solución, donde a su vez, las estructuras moleculares que se forman llamados ligando polidentados son asociados con el níquel en una estructura

geométrica plana cuadrada y con el cobalto y el hierro en una geometría octaédrica de acuerdo al grado de covalencia y afinidad electrónica con el ión citrato por la teoría del campo cristalino y la regla del conteo de los 18 electrones de la química organometálica <sup>[42]</sup>. Esto indica que el cobalto tendría mayor afinidad que el níquel por su tipo de estructura y explicaría una mayor asociación del ácido cítrico con el cobalto por encima del hierro aunque ambos tengan el mismo grado de afinidad. Esto no se observó según la tabla 4.6, a pesar de ello, se sugiere que la alta proporción de hierro dentro del mineral la cual alcanza hasta 300 veces la de cobalto inhiba parte de lo mencionado. De manera similar ocurre con el níquel presentando mayor extracción en ppm respecto a cobalto, a pesar de ello y debido a la proporción de estos en el mineral, los valores de recuperación son mayores para cobalto con respecto a níquel según la tabla 4.7. La máxima recuperación de iones de Ni, Fe y Co esta relacionada directamente con la concentración de ácido ya que a medida que aumenta esta aumentan a su vez la cantidad de iones citratos en solución favoreciendo la formación de quelatos.

Cabe destacar que los porcentajes de recuperación son calculados en función de la cantidad del ión de interés dentro del mineral. Para explicar el hecho de que las recuperaciones varíen a medida que se aumenta la temperatura, se sugiere pensar, que existen 2 fases térmicas de equilibrio de asociación y disociación uno a bajas temperaturas (80°C) y otro a altas temperaturas (125°C), y una fase intermedia de transición a 100°C. En las fases de equilibrio, la disolución y asociación ocurren a tasas constantes pero de manera más acelerada cuando se trabaja a 125°C, lo que ocasionaría que las uniones de los iones de interés con los citratos (quelatos formados) sean más susceptibles a ser modificados, romperse y retornar los iones a solución y por ende generar una menor recuperación. A 100°C, punto de ebullición de la fase acuosa, el sistema se vuelve bifásico, esto genera un desequilibrio temporal, ocasionando un posible aumento en la disolución diferenciando notablemente las velocidades tanto de asociación como de disociación.

Con respecto a la extracción en ppm de manera mayoritaria para el hierro verificada a lo largo de las experiencias realizadas con ácido cítrico, Orlandoni E. et al. <sup>[43]</sup>, sugieren la formación de sulfatos insolubles en competencia directa con la formación de los sulfatos

solubles de hierro y magnesio. La formación de sulfatos insolubles se favorece cuando el ácido reaccionante se encuentra en cantidad limitada, ya que la solución se neutraliza rápidamente. Otro factor que dicho autor considera relevante es la influencia del tiempo que transcurre entre la descarga del reactor, la filtración y lavado del residuo sólido, pues al dejar en contacto la solución de lixiviación con el residuo sólido a temperatura ambiente, el ácido residual reacciona con parte del óxido de hierro, pasando a sulfato de hierro soluble; al agotarse el ácido en ambiente neutro, actúa el equilibrio:



Se traduce esto como paso de sulfato de la fase soluble a la insoluble.

D.H. Rubisov et al. <sup>[44]</sup>, también aportan explicaciones tanto en la cinética de recuperación del hierro como níquel. Se asume entonces que el níquel asociado con mineral de tipo limonítico como el utilizado en la presente investigación se encuentra también asociado con la goethita aunque en una mínima proporción con la fase asbolita. Asumiendo lo anterior, la cinética de disolución de hierro podría entonces ser aproximada usando la cinética de disolución de níquel. La disolución de la goethita sugerida por investigadores como J.M. Krowinkel et al. <sup>[45]</sup>, es descrita mediante la siguiente reacción:



Inmediatamente después de esta disolución ocurre la precipitación del hierro como hematita según:



Esta precipitación hace posible la obtención de una mayor relación [Ni] / [Fe] en el licor lixiviado puesto que el níquel no precipita luego de la disolución de la goethita, esto es según la siguiente reacción:



En cuanto a la cinética de disolución del cobalto, en lateritas limoníticas, este elemento es asociado con el óxido de manganeso o la asbolita. Sin embargo, la estructura amorfa que presenta esta estructura asociada al cobalto inhibe su detección por difracción de rayos X, es por ello que esta fase no se encuentra determinada en la caracterización del mineral realizada por Betancourt E. y Vivas R. [38].

Otro punto importante dentro de los ensayos de lixiviación, son los índices de selectividad. Los índices de selectividad son calculados para medir la capacidad que poseen los iones citratos como base molecular del ácido cítrico de encapsular los iones de interés.

Los resultados de los índices de selectividad se pueden observar en la tabla 4.10, es importante destacar que dichos índices fueron calculados para el Ni y el Co en función de Fe por ser el elemento en mayor proporción en el mineral y por lo tanto como elemento discriminante. Según el trabajo realizado por Valix et al. [46], los índices de selectividad deben ser calculados en función a un elemento en cuestión, éste elemento puede ser aquel que se encuentre en mayor proporción o que no represente interés alguno en el trabajo de investigación a realizar.

Las fases y proporciones en las que se encuentren los iones a extraer son pues de suma importancia al momento de estimar la selectividad del ácido utilizado durante la lixiviación, es por ello, que la selectividad se sugiere ser calculada en función de los porcentajes de recuperación obtenidos para los elementos de interés, empleando la ecuación de Válix (28) presentada en la sección de “*Parte experimental*” del presente trabajo.

**Tabla 4.10** Índice de selectividad con respecto al Fe para Ni y Co obtenidos bajo lixiviación a presión con ácido cítrico.

Temperatura (°C)	Ácido Cítrico (M)	Índice de Selectividad (IS)	
		Ni	Co
80	0.025	0.80	0.82
	0.05	0.83	0.83
	0.1	0.88	0.92
	0.2	0.82	0.91
	0.5	0.83	0.86
100	0.1	0.86	0.85
	0.2	0.77	0.77
	0.5	0.65	0.64
125	0.1	0.81	0.86
	0.2	0.48	0.51
	0.5	0.53	0.50

En la tabla se puede apreciar que en las muestras a una misma temperatura, el índice de selectividad es mayor a una concentración menor, y que a su vez, disminuyen a medida que aumenta la temperatura, la menor selectividad se encontró a 125°C y 0.5M con valores

de 0.53 y 0.50 para el Ni y el Co respectivamente. Se evidencia también que las selectividades entre estos iones son muy similares a lo largo de todos los ensayos realizados.

Los índices están relacionados con los porcentajes recuperados para cada ión, es por ello, que uno de los factores que influye directamente sobre los valores de selectividad reportados es el porcentaje de recuperación de Fe, ya que mientras menor es este la selectividad de Ni y Co aumenta.

A elevadas temperaturas se favorece la recuperación de Fe y es por ello que la selectividad disminuye. Se sugiere, que existe una mayor estabilidad o firmeza del quelato formado por el hierro en comparación con el formado con el Ni y Co lo que trae como consecuencia que la selectividad de este disminuya debido a que se favorece la extracción de hierro.

Las altas concentraciones de ácido cítrico promueven la disminución de selectividad tanto para Ni como para el Co, debido a que al haber una cantidad mayor de ácido libre se favorece la mayor captación de elementos posibles por parte de los  $H^+$ , esto conlleva a que exista una mayor cantidad de iones citratos capaces de combinarse con el Fe que al encontrarse en mayor proporción dentro del mineral, aumenta la extracción de ppm de este ión.

Los estudios de cinética en función del tiempo, se ven complementados con el análisis del comportamiento del pH de las disoluciones a través del tiempo. La tabla 4.11 presenta sólo los pH medidos al inicio y final de cada cinética, estos valores de pH fueron obtenidos a intervalos de 1 hora para concentraciones de 0.1, 0.2 y 0.5M, y a intervalos de 10min, para las muestras correspondientes a las concentraciones de 0.05 y 0.025M.

**Tabla 4.11** Valores de pH obtenidos durante lixiviación a presión con ácido cítrico

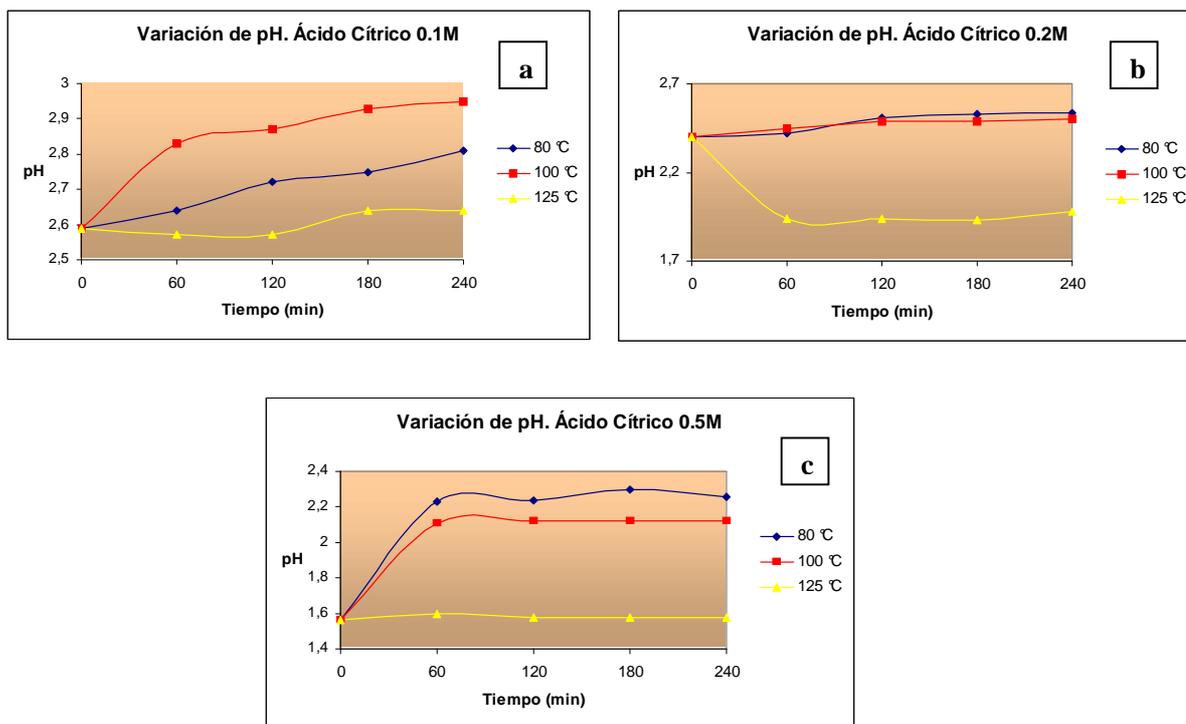
Temperatura (°C)	Ácido Cítrico (M)	Variación de pH	
		pH inicial	pH final
80	0.025	2.91	3.11
	0.05	2.73	2.90
	0.1	2.59	2.81
	0.2	2.40	2.54
	0.5	1.56	2.26
100	0.1	2.60	2.95
	0.2	2.41	2.50
	0.5	1.58	2.12
125	0.1	2.59	2.64
	0.2	2.40	1.98
	0.5	1.56	1.58

**Tabla 4.12** Pérdida de acidez durante lixiviación a presión con ácido cítrico

Temperatura (°C)	Ácido Cítrico (M)	Pérdida de acidez (%)
80	0.025	6.87
	0.05	6.22
	0.1	8.49
	0.2	5.83
	0.5	44.87
100	0.1	13.46
	0.2	3.73
	0.5	34.17
125	0.1	1.93
	0.2	+ 17.50
	0.5	1.28

Como es de conocimiento, una mayor concentración conlleva a menores valores de pH debido a que se disminuye la capacidad de ionización del ácido, a pesar de ello un incremento en las concentraciones, en ocasiones del doble o hasta cinco veces, no genera amplias variaciones en el pH, esto se aprecia en la tabla 4.11.

Los gráficos que se exponen a continuación verifican el comportamiento de la acidez para cada concentración como función de la temperatura.



**Gráfico 4.6 a,b,c.** Variación de pH para distintas condiciones obtenidas durante lixiviación a presión con ácido cítrico

En este caso como ya se mencionó, se observa el aumento del pH a medida que transcurre el tiempo de lixiviación. Es también apreciable la variación sustancial del pH a medida que aumenta la temperatura.

Para concentraciones de 0.1M las máximas variaciones ocurren para temperaturas de 80°C y 100°C, estas variaciones van desde pH de 2.59 – 2.81 y 2.60 – 2.95 respectivamente, para 125°C el comportamiento de pH es estable, las variaciones más acentuadas ocurren en los primeros 60 min de lixiviación, tiempo en el cual ocurren de manera acelerada los fenómenos químicos asociados con el proceso.

A concentraciones 0.2M para temperaturas de 80°C y 100°C el pH se mantiene constante mientras que a 125°C; en la primera hora de lixiviación disminuye considerablemente lo que conlleva a un aumento en la acidez de la solución, después de 1 hora de lixiviación alcanza la estabilidad. Existen pérdidas considerables de acidez para concentraciones de 0.5M a temperaturas de 80°C y 100°C, a pesar de esto, se logra verificar un ligero incremento en la acidez durante los ensayos realizados a 0.2M y 125°C.

Las variaciones de pH apreciadas a la temperatura de 80°C y 100°C sugieren una presencia tanto de  $H^+$  y  $OH^-$  en la solución una vez han abandonado parte de la estructura molecular de complejo citrato o del quelato en cuestión. Estos iones  $OH^-$  permanecen en forma no asociada mientras los iones  $H^+$  suelen combinarse con otros elementos favoreciendo el incremento de pH por presencia de  $OH^-$  libre. A temperaturas de 125°C, se favorece la asociación de los iones  $OH^-$  con otros elementos al igual que en el caso de los iones  $H^+$ , esto de manera evidente disminuye la cantidad de  $H^+$  y  $OH^-$  libres que pudieran modificar el pH.

Lo anterior concuerda con lo visto en la tabla 4.7, en donde se encuentra que a mayor concentración de ácido mayor es la recuperación y además la proporción en la que esta aumenta va disminuyendo con el tiempo.

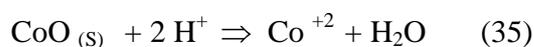
Según Tang J.Y. et al. <sup>[47]</sup>, las recuperaciones de Ni y Co con ácido cítrico están asociadas a las fases mineralógicas presentes, y al fenómeno de electrosorción, es decir, la afinidad que presenta cada ión del mineral a dejarse adsorber por el ión citrato. Este fenómeno de electrosorción se ve afectado directamente por el punto isoeléctrico el cual va a variar dependiendo de cada fase dentro del mineral, siendo este último un valor de pH por encima o por debajo del cual cada elemento es más o menos propenso a ser electrosorbido.

De acuerdo a las características del mineral utilizado en este trabajo, la mayoría de las fases están presentes en forma de óxido, lo cual lo caracteriza como un mineral de tipo limonítico. En la investigación efectuada por el mencionado autor, se establecen los puntos isoeléctricos que favorecen la recuperación en un rango de pH entre 2.6-6.6 para este tipo

de mineral. Para valores de pH que se encuentran por encima de este límite los silicatos presentes en el mineral proporcionan una carga neta negativa lo cual inhibe la adsorción del complejo citrático cargado positivamente, lo que trae como consecuencia una menor recuperación de Ni y Co, sí por el contrario, los valores de pH se encuentran por debajo de los que determina el punto isoeléctrico la recuperación deberá aumentar.

De manera general, se infiere que la adsorción de la ganga en forma de silicato dentro del mineral, limita la adsorción del Ni y el Co durante la lixiviación con ácido cítrico. La alta recuperación de Ni y Co parece ser asociada a la deshidroxilación ácida de la fase del mineral en la que estos se encuentran incorporados.

Lo observado durante las experiencias realizadas permite asociar de manera conjunta con lo mencionado, una recuperación de níquel basada también en el desprendimiento de iones  $H^+$  durante la disociación del ácido cítrico en agua, esto como es sabido se debe a las características polipróticas de éste ácido. Es entonces donde las expresiones o fundamentos cinéticos encontrados para lixiviación en autoclave comienzan a ser coincidentes con los estudios realizados por D.H. Rubisov et al. <sup>[44]</sup>. La presencia de níquel y cobalto en el mineral limonítico estudiado expresa que la disolución de estos elementos ocurre según a siguientes reacciones químicas:



Ambas reacciones suceden de manera simultánea permaneciendo en la fase acuosa muy probablemente como sulfatos <sup>[39]</sup> o iones libres. Los cationes férricos pueden ser entonces hidrolizados fácilmente luego de la disolución de la goethita formando hematita como se ha mencionado anteriormente y según la reacción (32), sin embargo, los sulfatos férricos son sólo favorecidos según las condiciones de lixiviación y la presencia de estos en el mineral. Las altas temperaturas para procesos de lixiviación parten de los 90°C, por lo

tanto los ensayos llevados a cabo a 100°C y 125°C son parte de esta característica, es por ello que se favorece la formación de hematita cuya reacción causa una regeneración del ácido consumido durante la disolución de la goethita. Si bien no se esperan valores de acidez constantes en las experiencias realizadas, parte de lo descrito relaciona las variaciones de pH con los valores de recuperación obtenidos, es necesario mencionar que otros posibles fenómenos de precipitación de algunos elementos presentes en el mineral puedan eventualmente aportar a la regeneración del ácido estabilizando la concentración ácida, un ejemplo es la posible precipitación hidrolítica del aluminio presente en el mineral en fase Montmorillonita como se observa en la tabla 4.3.

Además de una posible pérdida o disminución en la capacidad selectiva de los ácidos orgánicos tales como el ácido cítrico en presencia de altas temperaturas (superiores a 90°C), investigadores como F. Pawlek <sup>[48]</sup>, estiman que una vez se está llevando a cabo un proceso u operación de lixiviación a presión en un medio acuoso, la presión de vapor ejercida por el medio (agua) es capaz de inhibir o retardar los procesos de reactividad química pues por un principio básico de equilibrio químico (Principio de Le Chatellier), las reacciones tenderían a desplazarse hacia los reactantes disminuyendo la capacidad de disociación de las especies presentes en el mineral y por consiguiente la disminución en los valores de recuperación .

#### **4.2.1.1 Ensayos de Recirculación con ácido cítrico.**

Para culminar la etapa de estudio con ácido cítrico, se estableció un circuito de recuperación para verificar el comportamiento tanto del ácido como de mineral, el circuito de ensayos realizados se observa en la figura 3.13. Estas recirculaciones se realizaron en 4 etapas utilizando las mejores condiciones arrojadas por los ensayos de lixiviación anteriormente descritos, 80°C y 0.5M. Se utilizó la concentración de 0.5M ya que es la que menor pH presenta (1,56), este pH se encuentra por debajo del rango marcado por el punto isoeléctrico, lo que deberá ocasionar, como se mencionó anteriormente un aumento en la recuperación en comparación con las otras concentraciones trabajadas.

La tabla 4.13 muestra los ppm acumulados tanto para la recirculación del licor como de pulpa densa.

**Tabla 4.13** Cantidad de ppm Totales acumulados durante ensayos de recirculación con ácido cítrico.

Temperatura (°C)	Recirculación Ácido Cítrico 0.5M	ppm Totales acumulados		
		Ni	Co	Fe
80	LX1	260.60	34.87	2066.50
	LX2	335.10	46.25	2699.00
	LX3	358.91	51.38	2483.00
	LX4	895.00	96.60	4737.50
	LX5	910.00	99.85	4757.50
	LS1	123.32	18.92	2063.00
	LS2	94.35	7.59	1194.00
	LS3	78.45	4.13	1635.00
	LS4	61.90	1.08	1340.00

Las recirculaciones propuestas consisten básicamente en dos etapas: recirculación de pulpa densa en donde se persigue extraer la máxima carga iónica del mineral y por otro lado la recirculación de licor evaluando la capacidad máxima de extracción por parte del

ácido cítrico. No se encontraron para el momento de la investigación abundantes referencias sobre circuitos de recirculación, sin embargo el trabajo más reciente al respecto fue realizado por Rangel, C. <sup>[9]</sup>, utilizando el mismo ácido orgánico.

En la recirculación del licor (LXn), se puede apreciar que a medida que se agrega mineral nuevo éste tiene la capacidad de extraer una mayor cantidad de ppm totales de los elementos de interés en cada paso sucesivo, las máximas cantidades de ppm recuperados es mayor para el Fe seguido del Ni y por último el Co.

La recuperación es gradual, sólo en las dos últimas recirculaciones se observa un incremento significativo, las máximas recuperaciones ocurren en LX4 y LX5 en donde prácticamente los valores se hacen estables. En la recirculación de la pulpa (LSn), se observa que a pesar de estar lixiviando el mineral con ácido cítrico nuevo, este va perdiendo su carga iónica la cual va desde 123,32 ppm hasta llegar a 61,90 ppm., como en el caso anterior el orden de extracción de ppm totales es Fe, Ni y Co. Al cuarto paso se observa que la extracción de Co es muy pequeña, prácticamente no hay recuperación del mismo.

En cuanto a los valores de recuperación encontrados, tabla 4.14, se verifica que las recuperaciones son mayores para el Co, obteniendo un valor máximo acumulado de 49.93%, a pesar de que el Co presenta mayores porcentajes de recuperación estos no difieren en gran medida de los de níquel donde se observa un valor de recuperación máximo de 45,50%, por el contrario, la recuperación de Fe es mínima, apenas alcanza un 7.92%, también se aprecia que durante la recirculación de pulpa densa ya el mineral pierde gran parte de su carga iónica y es por ello que la recuperación de estos disminuye. Comparando con los valores de recuperación de los ensayos de cinética realizados a 4 horas, las recirculaciones de licor; para todos los ensayos; presentan un porcentaje mayor de recuperación.

**Tabla 4.14** Recuperaciones obtenidas por recirculación con ácido cítrico a 80°C

Temperatura (°C)	Recirculación Ácido Cítrico 0.5M	Recuperaciones (%)		
		Ni	Co	Fe
80	LX1	13.03	17.44	3.345
	LX2	17.75	23.12	4.498
	LX3	17.94	25.69	4.138
	LX4	44.75	48.30	7.896
	LX5	45.50	49.93	7.929
	LS1	6.16	9.46	3.486
	LS2	4.718	3.79	1.990
	LS3	3.92	2.06	2.725
	LS4	3.09	0.54	2.235

De manera general, se tiene que a medida que el ácido es sometido al proceso de lixiviación añadiéndole mineral nuevo, este sigue siendo capaz de recuperar sus iones, hasta el tercer paso donde se alcanza la estabilidad o probablemente la máxima recuperación.

En la recirculación de sólido, la recuperación se comporta de manera diferente en cuanto a los ppm totales, se observa que el porcentaje de recuperación disminuye a medida

que se realizan los pases. El porcentaje de recuperación de Co es muy bajo para el último pase, a penas de un 0.54%. De igual manera que en los procesos cinéticos referidos anteriormente, los índices de selectividad fueron calculados usando la ecuación (28) a partir del porcentaje de recuperación para cada ión, encontrándose que el ácido cítrico es más selectivo para el Co que para el Ni según lo que se aprecia en la tabla 4.14.

**Tabla 4.15** Selectividades para Ni y Co con respecto al Fe durante recirculación de licor y pulpa densa a 80°C con ácido cítrico

Temperatura (°C)	Recirculación Ácido Cítrico 0.5M	Índice de Selectividad (IS)	
		Ni	Co
80	LX1	0.86	0.91
	LX2	0.80	0.84
	LX3	0.81	0.86
	LX4	0.85	0.86
	LX5	0.85	0.86
	LS1	0.64	0.73
	LS2	0.70	0.66
	LS3	0.59	0.43
	LS4	0.58	0.19

Cuando se recircula el licor, las diferencias de los valores de selectividad entre el Ni y el Co, no son significativas, sin embargo, se determina que es mayor para el Co (tabla 4.15), es por ello que se infiere que el ácido no pierde selectividad a lo largo de las recirculaciones.

En cuanto a la recirculación de la pulpa, esta selectividad es menor en comparación cuando se recircula el licor, además, es mayor para el Ni que para el Co, se asume que ocurre por el agotamiento de la cantidad disponible de Co pues por encontrarse en una proporción tan baja dentro del mineral es captado rápidamente por el ión citrato dejando una porción importante de ácido libre que contribuye a la electrosorción mayoritaria de Ni.

También fueron medidos los valores de pH para estas recirculaciones, en la tabla 4.16 se muestran solamente los valores finales. Existe variación de la acidez del medio, esto se asocia a la adición de carga iónica por parte del mineral fresco. Por el contrario cuando se recircula la pulpa, al añadir ácido fresco, se observa una variación de pH de 2.35 a 2.6, sin embargo a partir de LS2 estos valores se mantienen prácticamente constantes. Los valores marcados como positivos muestran una mejora en la acidez del licor.

De manera general, los ensayos de recirculación propuestos bajo las condiciones antes mencionadas permiten distinguir algunas observaciones generales con respecto a las experiencias de recirculación establecidas por Rangel, C. <sup>[9]</sup> :

- Las recirculaciones de licor con ácido cítrico 0.1M y 80°C establecidas en el mencionado trabajo de investigación arrojan hasta el cuarto pase recuperaciones de 1.847% Ni y 1.366% de Co mientras en los ensayos realizados en la presente investigación los valores alcanzados para las mismas condiciones y mediante el uso de autoclave presentan recuperaciones de 44.75% Ni y 48.30% de Co (Ver tabla 4.14).
- Las recirculaciones de pulpa densa observadas en el referido trabajo ofrecen valores de 24.46% de Ni y 24.43% de Co mientras las recuperaciones acumulativas en autoclave son de 16.12% de Ni y 17.98% de Co para las mismas condiciones de trabajo.

- Las recirculaciones tanto de licor como de pulpa densa en el trabajo presentado por el mencionado investigador fueron realizadas para tiempos de 3.5 horas mientras las recirculaciones en autoclave se llevaron cabo para 1 hora.
- La presión referida a la investigación de Rangel <sup>[9]</sup> se estimó en 14.69 psig lo que corresponde a un sistema abierto de lixiviación atmosférica, mientras este valor fue de aproximadamente 40 psig para la lixiviación aquí propuesta.

**Tabla 4.16** Acidez durante ensayos de recirculación con ácido cítrico a 80°C

Temperatura (°C)	Recirculación Ácido Cítrico 0.5M	pH	Pérdida de acidez (%)
80	LX1	2.54	0
	LX2	2.16	+ 14.96
	LX3	2.58	19.44
	LX4	2.71	5.03
	LX5	2.81	3.69
	LS1	2.35	0
	LS2	2.61	11.06
	LS3	2.62	0.38
	LS4	2.61	+ 0.38

#### **4.2.2 Biolixiviación con sobrenadantes obtenidos a partir de *Aspergillus niger*.**

Los ensayos de biolixiviación fueron realizados a partir de sobrenadantes o biosoluciones obtenidas mediante el cultivo del hongo *Aspergillus niger*. Como se mencionó anteriormente, las concentraciones utilizadas se determinaron a partir del análisis de estadística multifactorial muy similar al expuesto en los trabajos realizados con laterita procedente de la India por B.B. Kar et al. <sup>[49]</sup>, para la extracción de hierro y níquel tomando como base principal la concentración de ácido sulfúrico, temperatura y tiempo de tostación.

Otros estudios similares que apoyan el uso de modelos multifactoriales son exhibidos por R.N. Sahoo et al. <sup>[50]</sup>, aplicando este método a la lixiviación de manganeso mediante el uso de ácido oxálico a presión atmosférica con mineral también procedente de la India y asumiendo como variables principales la concentración de ácido oxálico, concentración de ácido sulfúrico, temperatura y tiempo de lixiviación para la extracción de manganeso, hierro y aluminio.

Los aditivos utilizados para la preparación de los medios y sus respectivas concentraciones son mostrados en la tabla 4.17 <sup>5</sup>:

---

<sup>5</sup> Medios y concentraciones arrojados por el análisis multifactorial realizado por el Prof. Edie Montiel, Facultad de Ciencia, UCV, 2005.

**Tabla 4.17** Subproductos y concentraciones utilizadas en la preparación de medios de cultivo

Medio	Subproducto Agroindustrial y / o Tipo de Sales	Concentración ( g / l)
<b>1</b>	Melaza	29.51
	Agua de maceración de maíz (AMM)	5.58
	Germen desgrasado de maíz (GDM)	40.00
	Concentrín 21	40.00
	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	1.00
	MgSO <sub>4</sub> . 7H <sub>2</sub> O	0.48
	MnSO <sub>4</sub> . 4H <sub>2</sub> O	0.15
<b>2</b>	Melaza	29.51
	Agua de maceración de maíz (AMM)	5.58
	Germen desgrasado de maíz (GDM)	40.00
	Concentrín 21	40.00
<b>3</b>	Melaza	29.51
	Concentrín 21	40.00

Tal y como se mostró en la lixiviación con ácido cítrico, los valores de presión alcanzados durante la biolixiviación indirecta también son registrados como función de la temperatura; ningún gas se utilizó para la presurización del sistema. Estos valores coinciden con los alcanzados en las experiencias de lixiviación ácida tal y como se muestra en la tabla 4.18.

**Tabla 4.18** Presiones del sistema alcanzadas durante los ensayos de biolixiviación indirecta con cultivos de *Aspergillus niger*.

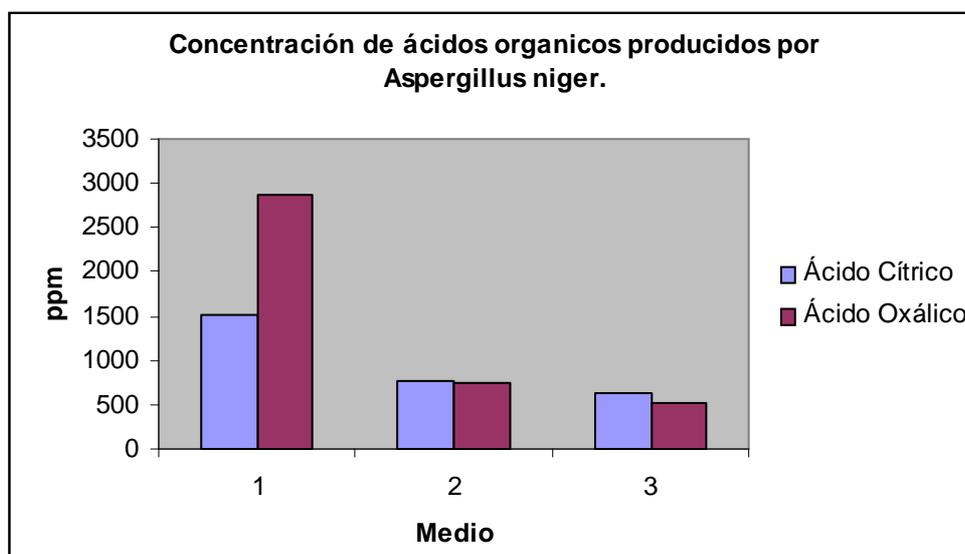
Temperatura (°C)	Medio	Presión del Sistema (psig / atm) ± 0.1
80	1	40.0 / 2.7
	2	
	3	
100	1	80.0 / 5.4
	2	
	3	
125	1	100.0 / 6.7
	2	
	3	

Los medios de cultivo señalados se caracterizaron mediante la técnica de Cromatografía Líquida de Alta Potencia (HPLC). Únicamente los ácidos cítrico y oxálico fueron determinados puesto que los patrones existentes correspondían a estos ácidos en cuestión.

Otra medida del orden de acidez presente se determinó por el método de “acidez titulable (N)” usando hidróxido de sodio. Los resultados para ambos casos son presentados en las siguientes tablas:

**Tabla 4.19** Concentración de ácido cítrico y ácido oxálico para diferentes biosoluciones obtenidas por *Aspergillus niger* medida por la técnica HPLC 7 días de incubación.

Medios	Ácido Cítrico (ppm)	Ácido Oxálico (ppm)
1	1502 ± 25	2862 ± 15
2	775 ± 15	755 ± 12
3	638 ± 15	517 ± 20



**Gráfico 4.7** Concentración de ácidos orgánicos producidos por *Aspergillus niger*, en los distintos medios nutritivos 7 días de incubación.

**Tabla 4.20** Acidez titulable usando hidróxido de sodio para diferentes biosoluciones obtenidas por *Aspergillus niger* usando 7 días de incubación.

Medios	Acidez titulable (N)
1	0.1306
2	0.0517
3	0.0288

La tabla 4.19 muestra las concentraciones de los ácidos orgánicos producidos por *Aspergillus niger* evidenciando una mayor proporción de estos en el medio 1, esto concuerda con los estudios realizados por Villafañe, C. et al. <sup>[18]</sup>, en donde la proporción mayoritaria de ácidos orgánicos son encontrados en los medios que contienen sales.

**Tabla 4.21** Concentración ácida obtenida en cultivos de *Aspergillus niger* 41 días posterior a la inoculación. (Cortesía Villafañe, C. - Castillo, G. <sup>[18]</sup>).

Medios	Días	Ácido Cítrico (ppm)	Ácido Oxálico (ppm)
Medio con sales	41	38.04	25.01
Medio sin sales	41	0.381	11.59

La producción de ácido cítrico encontrada en el estudio mencionado es menor al evidenciado en la presente investigación pero corresponde a 41 días luego de la etapa de inoculación, la concentración de ácido oxálico obtenida en 7 días es mayor, esto se debe a la diferencia de los aditivos utilizados en la preparación de los medios.

El medio 1 tal cual es mostrado en la tabla 4.17, contiene tres tipos distintos de sales que en su conjunto tienen la finalidad de promover la biosorción de los nutrientes por parte del microorganismo así como su adaptación para propiciar su máxima reproducibilidad en la fase estacionaria ( figura 2.11 ). La fuente primordial de carbono para los tres medios estudiados corresponde a la melaza, siendo el germen desgrasado de maíz una fuente tanto de carbono como de carbohidratos para los medios 1 y 2. Son sólo los medios 1 y 2 los que poseen una fuente de fosfatos y nitratos producto de la presencia del agua de maceración como aditivo. Todos los medios propuestos contienen fuentes de carbono secundarias y de nitrógeno como lo es el concentrín. En cada uno de los medios se encuentran presentes ambos tipos de ácido, tanto cítrico como oxálico, siendo estos de concentración similar para los medios 2 y 3 mientras que para el medio 1 la mayor concentración corresponde al ácido oxálico, como ya se mencionó debido a la presencia de sales <sup>[46]</sup>. Es entonces obvio suponer que la menor proporción ácida encontrada para el medio 3 sea producto del desbalance nutritivo - energético en comparación con los otros dos medios propuestos, pues éste último carece de elementos que promuevan fuentes secundarias de carbono así como fuentes primarias de nitrógeno, sin embargo, la concentración ácida apreciada no difiere significativamente de la observada en el medio 2. La tabla 4.20 guarda coherente relación con el comportamiento ácido de cada medio.

De igual manera que para la lixiviación con ácido cítrico comercial, los ensayos de biolixiviación se llevaron a cabo para un tiempo de 4 horas tomando puntos para la curva cinética a los 15 , 30 , 45 min , 1 , 2 , 3 y 4 horas variando la temperatura para cada tipo de medio. Los valores de ppm extraídos son mostrados en la tabla 4.22, donde se distinguen mayores valores de extracción para el níquel conforme disminuye la temperatura , esto ocurre para todos los medios. El comportamiento extractivo iónico del hierro es contrario al níquel, pues los valores de ppm aumentan al incrementar la temperatura. El medio 3

presenta los menores valores de extracción en ppm para todos los iones a cada temperatura estudiada. Para la máxima temperatura evaluada (125°C), la extracción de hierro aumenta de manera significativa en todos los medios. Los valores de ppm extraídos son los siguientes:

**Tabla 4.22** Cantidad de ppm totales extraídos a distintas temperaturas en medios ácidos obtenidos a partir del cultivo de *Aspergillus niger*

Temperatura (°C)	Biosoluciones	ppm Totales		
		Ni	Co	Fe
80	Medio 1	193.45	22.49	32.25
	Medio 2	100.35	16.70	29.85
	Medio 3	77.45	6.75	3.38
100	Medio 1	147.8	29.22	60.75
	Medio 2	117.2	25.39	76.75
	Medio 3	87.8	16.67	21.20
125	Medio 1	99.80	26.98	402.50
	Medio 2	61.5	21.14	201.25
	Medio 3	68.45	19.96	117.9

La extracción de hierro es tal cual lo esperado, es decir, mayor en el medio 1 pues aquí se presentan mayor proporción de ácido oxálico el cual es de alta afinidad con este ión. Los iones estudiados presentan afinidad por los ácidos producidos por *Aspergillus niger*, este comportamiento fue ampliamente analizado por Mulligan, C. et al. <sup>[51]</sup>, en los que menciona que tanto el ácido cítrico como el oxálico generados por este microorganismo poseen la capacidad de extraer iones de metales de transición de primera fase tales como los aquí mencionados.

**Tabla 4.23** Porcentajes de recuperación obtenidos en distintos medios y a temperatura variable a partir de biosoluciones generadas por *Aspergillus niger*

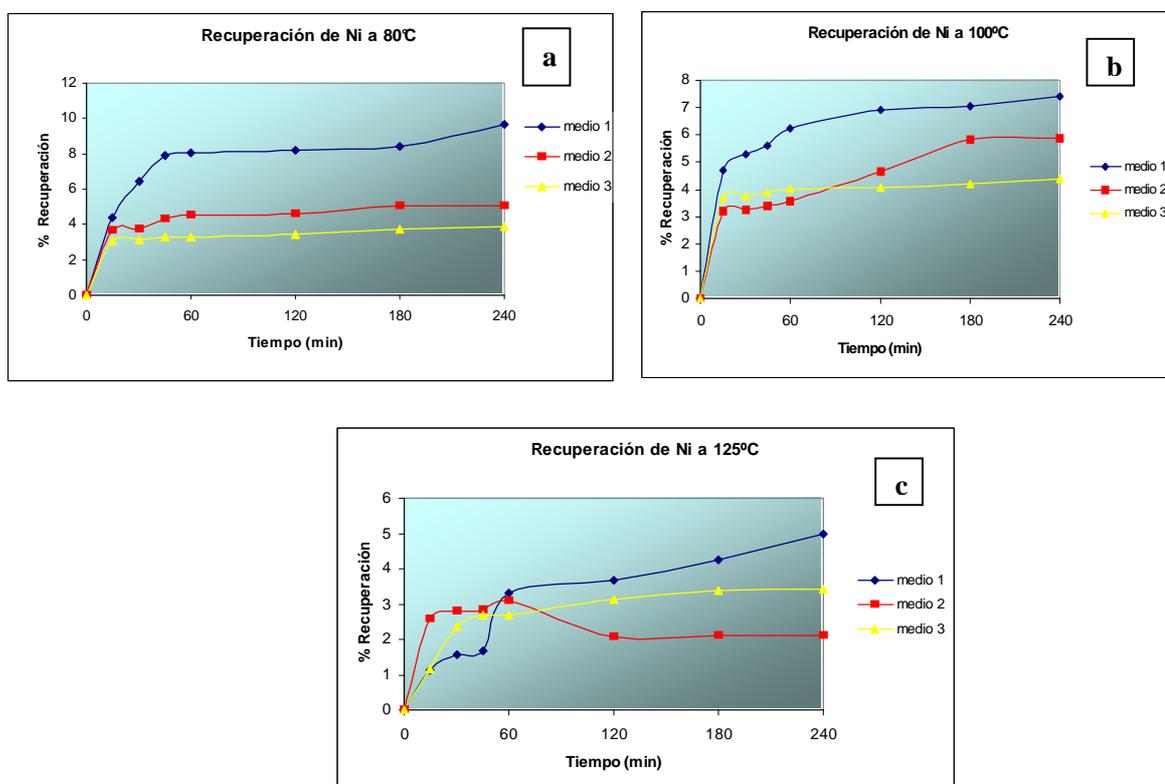
Temperatura (°C)	Biosoluciones	Recuperaciones (%)		
		Ni	Co	Fe
80	Medio 1	9.67	11.24	0.054
	Medio 2	5.05	8.35	0.058
	Medio 3	3.87	1.98	0.006
100	Medio 1	7.39	14.61	0.101
	Medio 2	5.86	12.69	0.128
	Medio 3	4.39	8.33	0.035
125	Medio 1	4.99	13.49	0.335
	Medio 2	3.07	10.57	0.671
	Medio 3	3.42	9.98	0.197

La tabla anterior muestra los valores de recuperación obtenidos una vez generadas las biosoluciones para los medios nutritivos establecidos a diferentes temperaturas de ensayo. El comportamiento que presenta el níquel es el de tener afinidad por ser electrosorbido por los iones citrato para formar los quelatos en solución, en presencia de ácido oxálico la solubilidad de los oxalatos de níquel suele ser sumamente baja haciendo precipitar el níquel que ha logrado ser lixiviado, mientras el hierro asume su afinidad electrónica por el ácido oxálico que de manera aislada sería capaz de aumentar su efectividad hasta 5 veces la del ácido cítrico, sin embargo los bajos niveles encontrados de este ácido para los medios 2 y 3 dan respuesta a la baja recuperación observada; una vez los iones de cobalto son sustituidos por protones en el mineral y a pesar de encontrarse en un medio de ácidos mixtos, el comportamiento mostrado es hacia la electrosorción por parte del ácido oxálico incrementando notablemente su recuperación en cada medio <sup>[51]</sup>.

De manera detallada, las biosoluciones producidas por *A. niger* son entonces consideradas como sensibles a la extracción de níquel siempre y más aún cuando exista pues una proporción importante de ácido cítrico. M. Valix <sup>[46]</sup> realiza importantes observaciones con respecto a la extracción de níquel en minerales limoníticos, se sugiere que para obtener la mayor extracción de níquel, el ácido orgánico debe ser capaz de disolver este elemento del enrejado cristalino de la goethita, lo que se convierte en una limitación si un exceso o incremento relativo de temperatura causa debilidad en los enlaces formados entre los citratos y los cationes metálicos. Esto no ocurriría en mineral saprolítico pues el níquel asociado a los silicatos y arcillas tendría capacidad de disolverse y ser encapsulado por el complejo citrático por la debilidad de su unión con el silicato en cuestión, por supuesto, siempre y cuando no se trabaje a altas temperaturas.

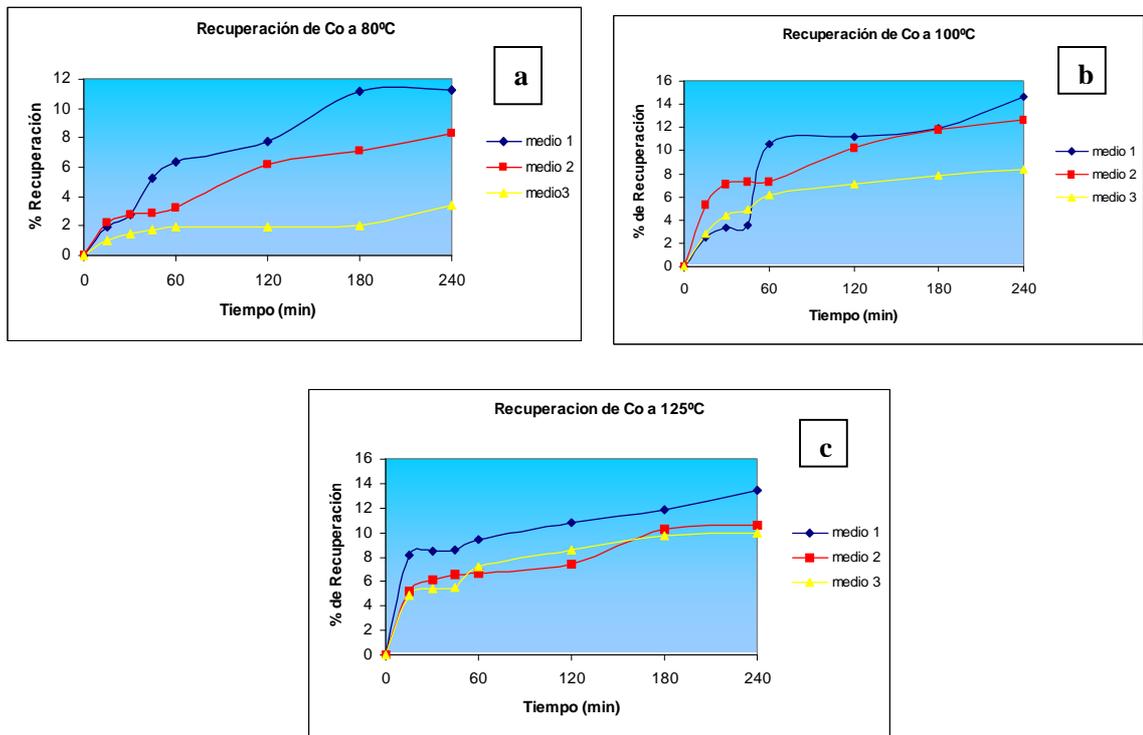
Para las temperaturas asociadas con los ensayos realizados, se observa pues que la extracción de níquel disminuye por lo antes mencionado, es probable que el ión oxalato mantenga una mejor estabilidad química a las temperaturas propuestas, sin embargo, las recuperaciones de cobalto aumentan conforme aumenta la temperatura pero su incremento es relativamente bajo. Los valores de recuperación para hierro son sumamente bajos en comparación con níquel y cobalto, a pesar de observar una extracción de ppm alta. Para

temperaturas de 125°C éstos (ppm) representan un bajo valor de recuperación cuando es tomada en cuenta la proporción que ocupa el hierro dentro del mineral (  $\approx 30\%$  ). El comportamiento exhibido por el hierro durante la extracción en ppm muestra una mayor y rápida sustitución de protones por cationes de este elemento dentro del mineral y éstos al entrar en solución son captados de manera inmediata por el ácido oxálico. De manera gráfica los valores de recuperación de níquel se observan a continuación:



**Gráfico 4.8 a,b,c.** Recuperaciones de Ni a distintas temperaturas en medios ácidos producidos por cultivos de *Aspergillus niger*.

Semejante a lo anterior, las curvas cinéticas encontradas durante la recuperación de cobalto para medios ácidos generados por cultivos de *Aspergillus niger* son también mostrados a continuación, nótese que en la mayoría de los casos los tiempos de estabilización son menores a 1 hora.



**Gráfico 4.9 a,b,c.** Recuperaciones de Co a distintas temperaturas en medios ácidos producidos por cultivos de *Aspergillus niger*.

Una vez más y en base a los resultados de recuperación obtenidos, se pronuncia el posible efecto de las fases mineralógicas presentes, como se ha mencionado, el mineral laterítico limonítico escogido para este trabajo presenta a este material (limonita) como una capa superior de los perfiles lateríticos, en el cual el níquel se encuentra presente en la estructura externa de la goethita. Se asume que en las laterítas níquelíferas, el níquel junto con el aluminio y el cromo son pues incorporados en la estructura  $\text{FeOOH}$  como una solución sólida de la forma  $(\text{Fe,Ni})\text{O}(\text{OH})\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , esto inhibe la recuperación de níquel más aún cuando la presión del sistema es relativamente alta. Por otro lado el cobalto se asocia a los silicatos y posiblemente arcillas exhibiendo un enlace más débil que el esperado entre el níquel y la estructura de la goethita <sup>[47]</sup>.

No fueron realizados análisis de toxicidad entre el microorganismo y el mineral puesto que la operación aquí expuesta es de carácter indirecto, si bien en biolixiviación directa el mineral puede afectar la inmunidad del hongo, se ha demostrado que la cepa escogida ATCC 1015 es capaz de soportar niveles de níquel extraído por encima de 100ppm, valor por encima del cual existe cierta reducción en la reproducción de la cadena fúngica <sup>[46]</sup>. Otro parámetro también estudiado para las biosoluciones producidas por este microorganismo es la selectividad.

**Tabla 4.24** Índices de selectividad para Ni y Co calculados a partir del Fe para biosoluciones obtenidas en distintos medios a partir de cultivos de *Aspergillus niger* .

Temperatura (°C)	Biosoluciones	Índice de Selectividad (IS)	
		Ni	Co
80	Medio 1	0.99	1.00
	Medio 2	0.99	0.99
	Medio 3	1.00	1.00
100	Medio 1	0.99	0.99
	Medio 2	0.98	0.99
	Medio 3	0.99	1.00
125	Medio 1	0.94	0.98
	Medio 2	0.76	0.94
	Medio 3	0.95	0.98

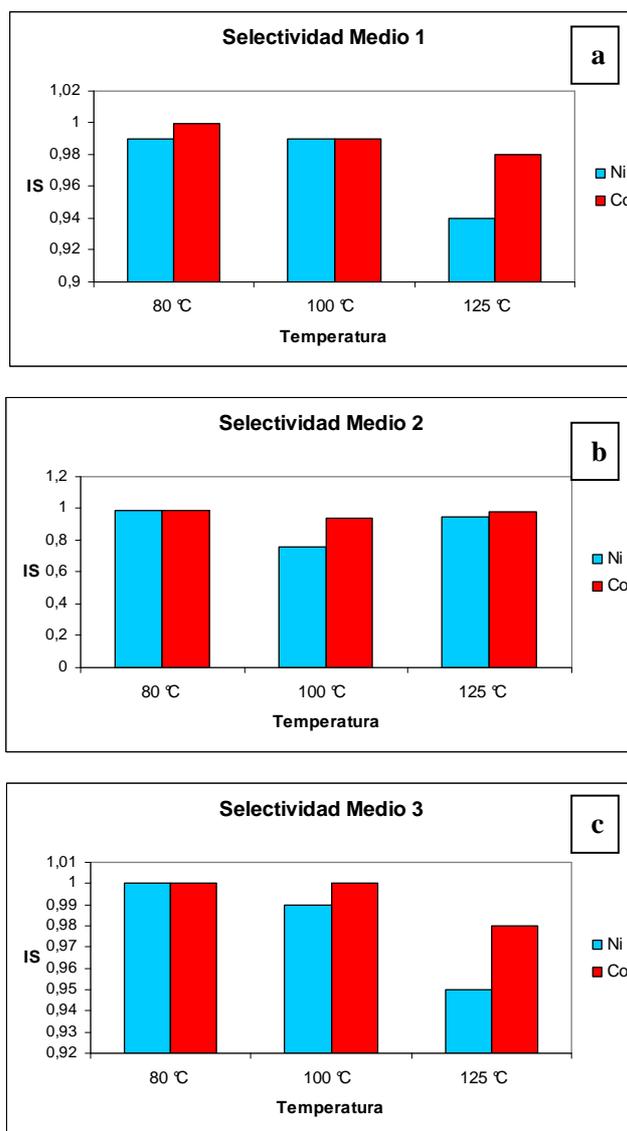
Tzeferis P.G et al. <sup>[52]</sup>, en investigaciones realizadas en el área de la microbiología, atribuyen la selectividad del níquel al ácido cítrico y no al oxálico, pues como se mencionó los oxalatos de níquel poseen baja solubilidad y tienen a precipitar, sin embargo se espera una mejora o modificación relativa de este fenómeno una vez las fases de níquel puedan encontrarse en un medio ácido cuya composición no sea más que una mezcla de ácidos orgánicos. En el hierro, la efectividad por separado del ácido oxálico sería de hasta 5 veces la del ácido cítrico, estos mismos investigadores postulan el posible acomplejamiento y reducción del hierro a partir del ácido oxálico con la posterior formación de citratos de Fe(II) y Fe(III) que pueden llegar a ser estables y disolverse lentamente. De manera general, la selectividad del ácido oxálico por el hierro podría seguir el proceso reductivo que se muestra a continuación:



La tabla 4.24 muestra los valores de selectividad, pudiendo verificar la alta selectividad mostrada para níquel y cobalto a partir de las biosoluciones excretadas por *Aspergillus niger*. Se mantiene una selectividad apreciable en todos los medios a pesar de que esta comienza a disminuir con el aumento de la temperatura.

La incidencia de estos índices sobre la recuperación refleja extracciones satisfactorias a temperaturas de 80°C y 100°C en los medios 1 y 2, a temperatura de 125°C para el medio 1 y en el caso del cobalto para el medio 2. El medio 3 no presenta mayor variación en estos índices en los ensayos realizados a diferente temperatura. Se conoce que los índices de selectividad se encuentran directamente relacionados con la recuperación de hierro pues ese ión es utilizado para dicho cálculo. A temperaturas máximas de trabajo, la selectividad de níquel disminuye hasta 0.76, esto se debe a que para esta temperatura (125°C) el porcentaje de recuperación del hierro es mayor, es por ello que los mejores valores de selectividad se observan a menores recuperaciones de hierro (80°C – 100°C). La selectividad mostrada es semejante a la encontrada en las experiencias realizadas por M. Valix et al. <sup>[46]</sup>, quienes utilizaron cultivos de *Aspergillus niger* y *Penicillium funiculosum* en mineral laterítico para 21 días de biolixiviación, la concentración ácida en dicho trabajo

fue de 34ppm de ácido cítrico, los valores de recuperación de Ni y Co de 2.7% y 15% respectivamente e índices de selectividad 0.98 y 0.99. Las selectividades alcanzadas en esta investigación superan las encontradas en lixiviación con ácido cítrico y sus respectivas recirculaciones aquí propuestas además de ser igualmente superiores a las halladas por Rangel, C. <sup>[9]</sup>, también con ácido cítrico, esto se debe a la baja extracción de hierro encontrada durante los ensayos de biolixiviación indirecta.



**Gráfico 4.10 a,b,c.** Selectividad de Ni y Co para biosoluciones producidas a partir de *Aspergillus niger*.

Los valores de pH fueron tomados al inicio y al final de la biolixiviación. En varios casos la estabilización o baja pérdida de acidez se debe a que el consumo de protones durante la disolución es similar a la producción de éstos durante la formación de quelatos.

De esta manera se puede intuir que los dos mecanismos bajo los cuales operan los productos microbiales son entonces responsables de la disolución de estos metales según la reacción siguiente <sup>[18]</sup>:



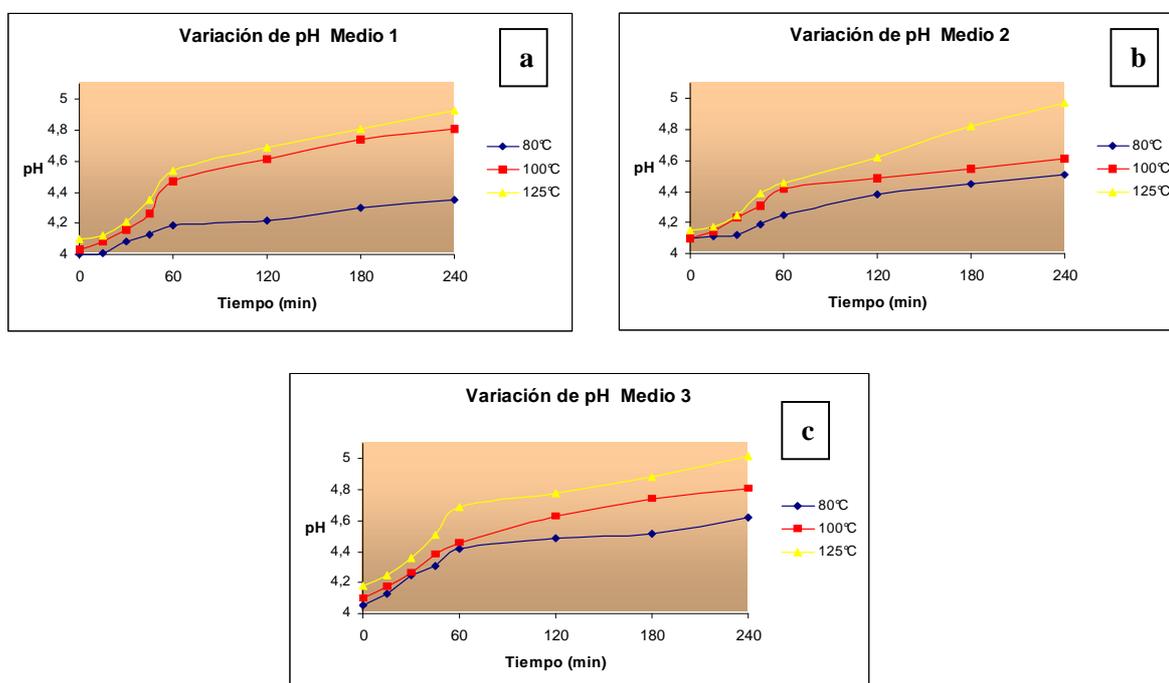
Donde :

$i = 2, 3$

$H_4Cit$  = Ácido cítrico

$M$  = Especie de metal ( $Ni^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ )

$MH_{4-i}Cit^{2-i}$  = Quelato



**Gráfico 4.11 a,b,c.** Variaciones de pH para medios ácidos obtenidos a partir del cultivo de *Aspergillus niger*.

Las curvas de variación de acidez son mostradas en el gráfico 4.11. La tabla 4.25 muestra los valores de pH obtenidos.

**Tabla 4.25** Valores de pH obtenidos a diversas temperaturas en medios ácidos obtenidos a partir de cultivos de *Aspergillus niger* .

Temperatura (°C)	Biosoluciones	Variación de pH	
		pH inicial	pH final
80	Medio 1	4.00	4.35
	Medio 2	4.10	4.51
	Medio 3	4.05	4.62
100	Medio 1	4.03	4.81
	Medio 2	4.10	4.61
	Medio 3	4.10	4.81
125	Medio 1	4.10	4.93
	Medio 2	4.15	4.97
	Medio 3	4.18	5.02

Las principales variaciones o pérdidas de acidez son vistas a mayores temperaturas debido a una ligera pérdida de efectividad de las biosoluciones lo que conduce a la baja selectividad, esto se aprecia en el medio 2. Sin embargo parte de esta variación es también ocasionada por el agotamiento y formación de complejos hidróxidos o sustitución de

protones por cationes en el mineral lo que ocasiona indudablemente una disminución en la concentración de protones libres en la matriz de la biosolución aumentando el pH.

A menor temperatura y para todos los medios la variación de acidez es menor, los valores de pH observados en todos los casos se encuentran dentro del rango de los puntos isoeléctricos para ácidos orgánicos como el cítrico ( 2.6 – 6.6 ) lo que explica la capacidad de extracción de estas biosoluciones para los valores de pH encontrados.

Finalmente, es posible realizar algunas comparaciones con los resultados presentados en esta investigación con respecto a trabajos anteriores llevados a cabo bajo condiciones experimentales similares. Los tiempos de estabilización presentados durante la lixiviación con ácido cítrico corresponden a 1 hora en comparación de los observados por Rangel C. <sup>[9]</sup>, correspondientes a 16 horas. Los valores de recuperación comparativos se muestran a continuación sólo para las condiciones de trabajos que resultaron ser similares:

**Tabla 4.26** Valores de recuperación obtenidos por lixiviación atmosférica y lixiviación a presión.

Temperatura (°C)	Ácido Cítrico (M)	Recuperaciones (%)		
		Ni	Co	Fe
80	0.1	10.11 - <b>12.30</b> <sup>6</sup>	15.01 - <b>23.70</b>	1.450 - <b>1.77</b>
	0.2	10.05 - <b>15.58</b>	15.95 - <b>25.60</b>	2.171 - <b>2.97</b>
	0.5	13.03 - <b>20.29</b>	17.44 - <b>39.87</b>	3.345 - <b>3.95</b>

<sup>6</sup> Valores de recuperación obtenidos en procesos de lixiviación atmosférica para 16 horas. Rangel, C. <sup>[9]</sup>

Se verifican valores de Ni cercanos para bajas concentraciones sin embargo estos discrepan a medida que aumenta la temperatura, esto se explica por el cambio de presión existente entre ambos procesos, como se ha hecho referencia con anterioridad, la presión mostrada durante la lixiviación atmosférica es de 14.69 psig mientras que en la lixiviación a presión se alcanza alrededor de 40 psig, lo cual inhibe el intercambio iónico entre los protones y el níquel presente en el mineral suprimiendo de igual manera la disolución de níquel de la fase goethita, esto ocurre de igual manera para el cobalto, tomando en cuenta que este se encuentra asociado a las fases de silicatos, arcillas u óxido de magnesio. Por otro lado la recuperación de hierro se mantiene similar en ambos procesos. Las altas presiones exhibidas a lo largo de la lixiviación a presión suelen pues inhibir la extracción iónica además de incidir en los cambios de equilibrio químico en las etapas de disociación tal y como muestra el principio de Le Chatellier citado anteriormente, eso debido al aumento de la presión de la fase vapor y la posible generación de dióxido de carbono como principal gas promovido durante la descomposición de ácidos orgánicos (Ver ecuación 33). La comparación de los índices de selectividad son mostrados a continuación :

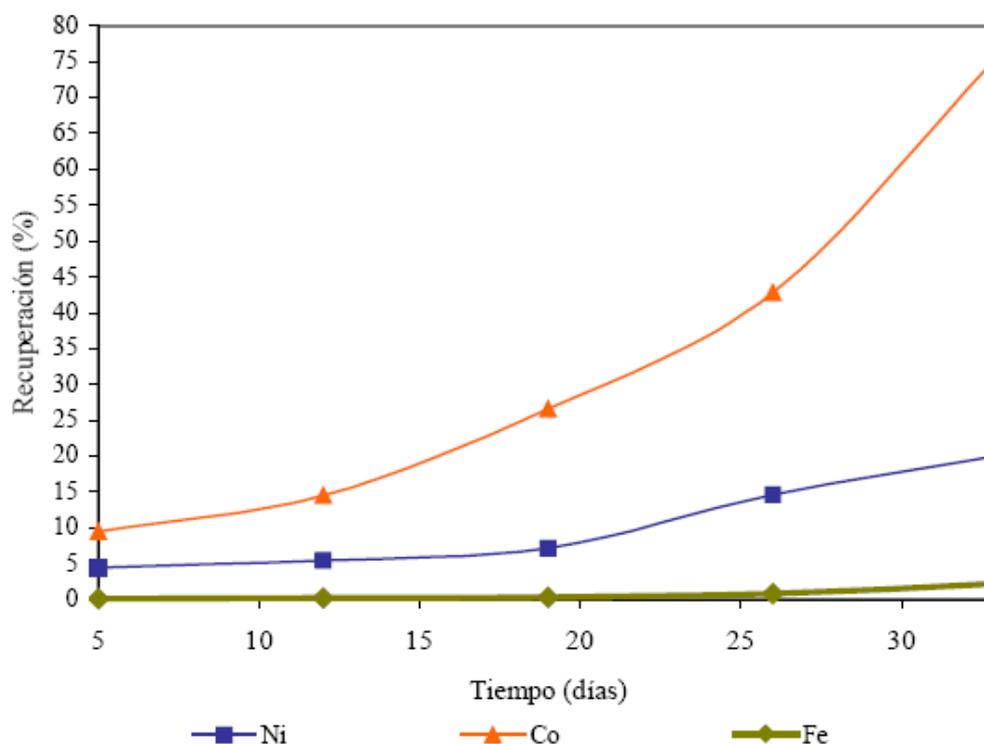
**Tabla 4.27** Valores de selectividad obtenidos por lixiviación atmosférica y lixiviación a presión.

Temperatura (°C)	Ácido Cítrico (M)	Índice de Selectividad (IS)	
		Ni	Co
80	0.1	0.88 – 0.87 <sup>7</sup>	0.92 – 0.93
	0.2	0.82 – 0.83	0.91 – 0.89
	0.5	0.83 – 0.83	0.86 – 0.90

<sup>7</sup> Valores de selectividad observados durante lixiviación atmosférica con ácido cítrico. Rangel, C. 2005

Como se aprecia en la anterior tabla, los valores de selectividad son similares independientemente del tipo de proceso que se lleve a cabo. Al menos esto es verificable para las condiciones semejantes en ambos trabajos.

Las recuperaciones obtenidas en trabajos de biolixiviación indirecta como los propuestos por Villafañe, C y Castillo G. <sup>[18]</sup>, muestran también valores bajos aún para los primeros 5 días de iniciado el proceso en medios con sales. Los valores más altos de recuperación de níquel y cobalto son mostrados luego de 41 días de biolixiviación. Esto se verifica en la siguiente curva cinética :



**Gráfico 4.12** Cinética de biolixiviación indirecta usando como agente lixivante sobrenadantes obtenidos en tanque de fermentación en medios con sales para cultivos de *Aspergillus niger*. ( Villafañe, C. / Castillo, G. <sup>[18]</sup>)

La curva presentada permite establecer recuperaciones de níquel y cobalto de 5% y 10% respectivamente para los primeros 5 días , mientras que la biolixiviación indirecta a

presión para el medio 1 propuesta en este trabajo arroja valores de 9.67% de Ni y 11.24% de Co para 4 horas. Esto sin duda alguna muestra las bondades de este tipo de biolixiviación usando autoclave pues se inhibe la pérdida iónica por evaporación, sin embargo el efecto de la presión a las temperaturas correspondientes es el mismo que el observado durante la lixiviación con ácido cítrico. Sin duda el medio nutritivo denominado MS por Villafañe parece carecer del valor nutritivo – energético al ser comparado con el medio 1 aquí establecido. La tabla a continuación resume las características de los medios MS y MG utilizados en la mencionada investigación:

**Tabla 4.28** Medios utilizados por Villafañe, C. / Castillo, G. <sup>[18]</sup> durante la biolixiviación indirecta con sobrenadantes obtenidos a partir de *Aspergillus niger*.

<b>Medio</b>	<b>Subproducto Agroindustrial y / o Tipo de Sales</b>	<b>Concentración ( g / l)</b>
<b>MS</b>	Sacarosa Extracto de levadura KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> MgSO <sub>4</sub> . 7H <sub>2</sub> O MnSO <sub>4</sub> . 4H <sub>2</sub> O	140 3 0.5 0.250 0.095
<b>MG</b>	Germen desgrasado de maíz (GDM)	2 %

Los índices de selectividad encontrados para el trabajo citado corresponden en similitud a los expuestos durante la biolixiviación indirecta en autoclave. Estos valores pueden ser comparados con los vistos en la tabla 4.24. La tabla a continuación evidencia los valores de recuperación e índices de selectividad obtenidos por Villafañe, C. <sup>[18]</sup> para biolixiviación indirecta realizada durante 41 días, lo que determina la alta selectividad para estos iones por parte de las soluciones ácidas excretadas por el microorganismo *Aspergillus niger* bajo las condiciones de trabajo establecidas..

**Tabla 4.29** Índices de selectividad medidos con respecto al Fe y valores de recuperación encontrados por Villafañe, C. / Castillo, G. <sup>[18]</sup> durante la biolixiviación indirecta con sobrenadantes obtenidos a partir de *Aspergillus niger*.

Medio	Índice de Selectividad (IS)		Recuperación (%)		
	Ni	Co	Ni	Co	Fe
MS	0.90	0.97	20.02	75.69	2.188
MG	0.98	0.98	5.96	4.98	0.061

### 4.3 ANÁLISIS DE COSTOS

Un análisis de costos se realiza con la finalidad de conocer el rendimiento, la productividad y/o la rentabilidad para la sociedad o la economía en su conjunto, de todos los recursos que se apliquen durante la realización de un proyecto.

La selección de un proyecto, y en consecuencia su evaluación, depende de otros posibles proyectos que han sido rechazados o que por alguna u otra razón es conveniente cambiar o mejorar, caso de los procesos Pirometalúrgicos desarrollados para la extracción del Ni y el Co, procesos que a pesar de ser aceptables, es decir, cuyos beneficios parezcan ser superiores a los costos; presentan desventajas o problemas que para ser resueltos incrementan en gran medida los costos haciendo inviable su utilización.

Es de nuestro interés conocer la viabilidad de los procesos de lixiviación ácida explicados anteriormente, por lo que se realizó un estudio económico, el cual se basó en el análisis de los costos de trabajo, considerando que la inversión inicial para todos los casos sería igual, solamente se estimaron, a manera de comparación, costos en cuanto al consumo de ácido y al consumo de energía requeridos para la extracción de un gramo de Ni y Co, simplemente para tener una idea de que vía será la más aceptable, sin embargo, las decisiones a futuro deberán ser tomadas evaluando todos los gastos del proceso. Es de vital importancia destacar que no se está considerando la posibilidad de regeneración del ácido cítrico dentro del balance, factor que influiría de manera directa sobre los costos haciendo que estos disminuyan puesto que no sería necesario la recarga ácida dentro del proceso.

En la Tabla 4.30 se muestran los precios de cada uno de los productos utilizados para obtener la solución lixivante con la que se trabajó en cada caso, como se observa, para el ácido cítrico el costo por gramo no es elevado, 4 Bs/g, pero tomando en cuenta las cantidades que se utilizan son considerables para obtener soluciones concentradas, estos podrían llegar a representar grandes costos de inversión, en el caso de las biosoluciones, los costos por gramo son elevados solo para las sales utilizadas, la melaza y el concentrado tienen un costo muy bajo. Los costos del germen desgrasado de maíz y el agua de maceración se desconocen ya que estos son subproductos agroindustriales que no son vendidos comercialmente.

**Tabla 4.30.** Precio del Ácido Cítrico comercial y demás subproductos por gramo utilizado.

<b>Producto</b>	<b>Precio ( Bs / g)</b>
Ácido Cítrico	4.00
Melaza	0.34
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	85.10
MnSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	197.80
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	97.15
Germen Desgrasado de Maíz	0.15
Concentrín 21	0.42

Los costos de inversión para el ácido cítrico comercial aumentaran en la medida que se aumente la concentración, es por ello que se deberá evaluar si las recuperaciones aumentan de igual manera, es decir, los costos entre una concentración y otra aumentan un tanto %, si el aumento en las recuperaciones es igual o superior el costo-beneficio será el mismo y la escogencia dependerá de otros factores. En la Tabla 4.31, se presentan los costos totales de trabajo para la recuperación de 1 gramo de mineral de Ni para las soluciones lixiviantes dependiendo de su concentración; en el caso de las soluciones preparadas con ácido cítrico comercial. Se observa, que el costo del ácido por cada gramo de Ni recuperado es mayor mientras mayor es su concentración, mientras que los costos de energía disminuyen gracias a que los % de recuperación son mayores. El mayor costo encontrado es de 3419.02 Bs/gr Ni para la concentración de 0.5M a la temperatura de 100°C, ya que a estas condiciones la recuperación es mas baja, en el caso contrario, los menores costos se encontraron para la temperatura de 80°C y 0.1 M siendo de 1454.22 Bs/gr Ni. Las recuperaciones son mayores para la concentración de 0,5M pero las diferencias entre estas recuperaciones y las recuperaciones a menor concentración son bajas, es por ello que los costos involucrados en este caso serán mayores mientras mayor sea la concentración del ácido que si por ejemplo se trabaja con una concentración de 0.1M a pesar de recuperar menos. Estos cálculos también fueron realizados para la recuperación de Co, Tabla 4.32, en donde se observa de igual manera que en el caso anterior, los costos

en cuanto al ácido dependen de la concentración y que los costo en cuanto a energía disminuye en la medida que aumentan los valores de ppm recuperados.

**Tabla 4.31.** Costo total de inversión para la recuperación de un gramo de Ni para la lixiviación con ácido cítrico comercial.

Temp (°C)	Conc (M)	ppm Totales	grAc/grNi	kW/grNi	Costo Ac (Bs/gr)	Costo Energía (Bs/gr)	Costo total (Bs)
<b>80</b>	0.025	69.90	74.96	26.66	299.84	3042.70	3342.54
	0.05	99.77	105.24	18.44	420.96	2104.56	2525.52
	0.1	202.10	103.91	9.10	415.64	1038.58	1454.22
	0.2	200.90	209.16	9.20	836.64	1049.99	1886.63
	0.5	260.60	403.15	7.08	1612.60	808.04	2420.64
<b>100</b>	0.1	158.50	132.49	11.65	529.96	1329.61	1859.57
	0.2	174.40	240.94	10.57	963.76	1206.35	2170.11
	0.5	184.50	569.43	10.00	2277.72	1141.3	3419.02
<b>125</b>	0.1	182.30	115.19	10.11	460.76	1153.85	1614.61
	0.2	173.90	241.63	10.64	966.52	1214.34	2180.86
	0.5	210.40	499.33	8.76	1997.32	999.78	2997.09

Los menores costos de lixiviación se encontraron a la temperatura de 80°C y 0.1M de concentración siendo este de 9798.63 Bs/gr, y el valor máximo a 0.5M y 100°C con un valor de 37174.45 Bs/gr, cabe destacar, que el aumento del costo entre las concentraciones es significativo.

Comparando los costos de lixiviación para la recuperación de Ni y la de Co, se aprecia que para el cobalto los costos son mucho mayores, alrededor de unas 10 veces si son comparados con la de máximo costo. Esto se debe las recuperaciones de ppm de este ión metálico son mucho menores que las de Ni, lo cual hará que para recuperar la misma cantidad de iones, las proporciones en la que de deberá utilizar el ácido cítrico sean mucho mayores.

Como se mencionó anteriormente el costo de trabajo para los procesos de lixiviación realizados con ácido cítrico comercial, dependerán principalmente de la concentración bajo la cual se trabaje, en el caso de las biosoluciones, las concentraciones no pueden ser utilizadas como variables, por el contrario lo que determinara este costo serán los productos utilizados para la preparación de cada medio, costos que están reflejados de manera detallada en la Tabla 4.30.

De igual manera que para el caso anterior en las Tablas 4.33 y 4.34 se muestran los costos totales de trabajo en función de el consumo de medio y el consumo de energía por gramo de Ni y Co recuperado, respectivamente. Los costos producidos para la recuperación de Ni son menores que para el Co, valor que como ya se menciona aumenta por la baja recuperación de ppm de Co durante la biolixiviación. El menor costo fue encontrado a la temperatura de 100°C lixiviando con el medio 3 siendo este de 12846.03 Bs y el mayor costos para la temperatura de 125°C y medio 1 siendo este de 114000.34 Bs, para el Ni. Es importante destacar, que los costos se incrementan para el medio 1 ya que este es el mas costoso, aproximadamente de 97.01 Bs/gr, a diferencia del medio 3 que es de 13.18 Bs/gr, y que como se puede apreciar los ppm recuperados no se incrementan en la misma medida.

**Tabla 4.32** Costo total de inversión para la recuperación de un gramo de Co para la lixiviación con ácido cítrico comercial.

Temp (°C)	Conc (M)	ppm Totales	grAc/ grCo	kW/ grCo	Costo Ac (Bs/gr)	Costo	
						Energía (Bs/gr)	Costo total (Bs)
<b>80</b>	0.025	8.05	650.93	228.57	2603.72	26086.69	28690.41
	0.05	10.04	1045.81	184.00	4183.24	20999.92	25183.16
	0.1	30.01	699.76	61.33	2799.04	6999.59	9798.63
	0.2	31.90	1317.24	57.68	5268.96	6583.02	11851.98
	0.5	34.87	3012.91	54.12	12051.64	6176.72	18228.36
<b>100</b>	0.1	14.97	1402.81	131.43	5611.24	15000.11	20611.35
	0.2	17.69	2375.35	108.24	9501.40	12353.43	21854.83
	0.5	16.98	6187.28	108.87	24749.12	12425.33	37174.45
<b>125</b>	0.1	18.44	1138.83	100.00	4555.32	11413.00	15968.32
	0.2	19.33	2173.82	95.34	8695.28	10881.15	19576.43
	0.5	17.54	5989.73	105.14	23958.92	11999.63	35958.55

**Tabla 4.33** Costo total de trabajo para la recuperación de un gramo de Ni para la lixiviación con biosoluciones.

Temp (°C)	Medio	ppm Totales	grAc/ grNi	kW/ grNi	Costo Medio (Bs/gr)	Costo Energía (Bs/gr)	Costo total (Bs)
<b>80</b>	1	193.45	603.36	9.53	58534.97	1087.66	59622.63
	2	100.35	1146.89	18.4	18556.68	2099.99	20656.67
	3	77.45	897.42	23.89	11827.99	2726.57	14554.56
<b>100</b>	1	147.81	789.72	10.07	76614.68	1149.28	77763.96
	2	117.22	981.99	15.73	15888.59	1795.26	17683.85
	3	87.80	791.69	21.13	10434.47	2411.56	12846.03
<b>125</b>	1	99.80	1153.21	18.59	111878.67	2121.67	114000.34
	2	61.52	1871.38	30.16	30278.93	3442.16	33721.09
	3	68.45	1015.41	21.76	13383.10	2483.46	15866.56

Durante la lixiviación con biosoluciones, las mayores temperaturas de trabajo incrementan los costos de producción para Ni, esto debido a la baja recuperación observada bajo esta condición haciendo favorable las operaciones a bajas temperaturas con el medio 1, donde los costos pueden llegar a ser la mitad de los observados a temperaturas de 100 y 125°C. Con el Co ocurre lo contrario, a la temperatura de 80°C, los costos son mayores que a 100 y 125°C, ya que ha estas temperaturas los valores de ppm recuperados aumentan.

**Tabla 4.34.** Costo total de trabajo para la recuperación de un gramo de Co para la lixiviación con biosoluciones.

Temp (°C)	Medio	ppm Totales	grAc/grCo	kW/grCo	Costo Medio (Bs/gr)	Costo Energía (Bs/gr)	Costo total (Bs)
<b>80</b>	1	22.49	5189.86	83.64	503494.27	9545.83	513040.09
	2	16.70	6891.62	115.00	111506.41	13124.95	124631.36
	3	6.75	10297.78	274.63	135724.74	31343.52	167068.26
<b>100</b>	1	29.22	3994.52	63.44	387528.36	7240.40	394768.75
	2	25.39	4532.89	73.60	73342.16	8399.96	81742.12
	3	16.67	4169.77	115.00	54957.57	13124.95	68082.52
<b>125</b>	1	26.98	4326.17	70.77	419703.38	8076.98	427780.36
	2	21.14	5444.18	84.02	88086.83	9589.20	97676.03
	3	19.96	3482.46	96.84	45898.82	11052.33	56951.15

Como conclusión final, se encontró que los costos generados por la biosoluciones son mayores que los generados por el ácido cítrico comercial, ya que además de que con las biosoluciones se recuperan menor cantidad de ppm tanto de Ni como de Co en algunos casos; lo que incrementa tanto el consumo de energía como el de cantidad de medio a utilizar, son los que mayor costo por gramo representan, independientemente del medio.

## 5. CONCLUSIONES

1. Los procesos de lixiviación a presión llevados a cabo en autoclave favorecen la extracción de Ni y Co en lateritas niquelíferas.
2. Las máximas recuperaciones de Ni y Co durante lixiviación a presión con ácido cítrico ocurren para condiciones operativas de 0.5M y 80°C no justificándose la utilización de mayores temperaturas. Las máximas recuperaciones de Ni y Co ocurren para tiempo de 1 hora demostrándose la eficiencia de la lixiviación en autoclave.
3. Durante los procesos de lixiviación a presión con ácido cítrico el aumento en la concentración hasta los niveles estudiados favorece la recuperación de los elementos de interés, aunque este efecto no sea de carácter proporcional por el contrario, las altas temperaturas y presiones asociadas a estos procesos disminuyen la extracción de Ni y Co cuando son utilizados ácidos orgánicos.
4. Los índices de selectividad encontrados para lixiviación a presión con ácido cítrico son semejantes a los hallados en operaciones de lixiviación atmosférica con este mismo ácido orgánico, exhibiendo una selectividad mayor para el cobalto con respecto al níquel.
5. Recirculando el licor de lixiviación durante operaciones a presión con ácido cítrico hasta el cuarto pase, mejora notablemente la capacidad de extracción de los elementos de interés con el aprovechamiento del ácido libre, donde las máximas recuperaciones son de 45.50% y 49.93% para Ni y Co respectivamente.
6. La recirculación de pulpa densa con ácido cítrico durante la lixiviación a presión promueve baja recuperación para los elementos de interés con respecto a lo observado en los trabajos realizados por Rangel, C. <sup>[9]</sup> para lixiviación atmosférica.

7. Se demuestra la producción efectiva de ácidos orgánicos por el microorganismo *Aspergillus niger* bajo las condiciones nutritivas – energéticas propuestas para los medios de cultivo escogidos.
8. Los ácidos orgánicos producidos por *Aspergillus niger* tienen la capacidad de lixiviar metales de transición de primera fase tales como Ni y Co presentes en lateritas niquelíferas limoníticas.
9. De los tres medios de cultivo estudiados, el medio 1 presenta mayores valores de recuperación de Ni y Co a temperaturas de 80°C, esto verifica la capacidad de los medios que contienen sales potásicas, magnésicas y de manganeso para la extracción de estos iones.
10. La mezcla de ácidos orgánicos producida por *Aspergillus niger* ofrece selectividades similares tanto para níquel como cobalto, siendo estos índices mayores a los encontrados con ácido cítrico comercial.
11. Los tiempos de recuperación máxima de Ni y Co en biolixiviación indirecta con medios de cultivo producidos por *A. Níger* son menores a 1 hora con respecto a los observados durante la lixiviación con ácido cítrico comercial producto de la efectividad de dichas biosoluciones así como de la óptima agitación durante las condiciones experimentales expuestas.
12. Bajo las condiciones de trabajo sugeridas en las operaciones de lixiviación con ácido cítrico y biolixiviación indirecta a presión con sobrenadantes, es notable la pérdida de acidez posterior a la extracción de los iones de interés, esto refleja un consumo de ácido libre. Este fenómeno es acentuado con el incremento de la temperatura lo que conlleva a un posible inicio de deterioro o degeneración de las soluciones orgánicas utilizadas.

13. Se encontró que a nivel experimental trabajar con ácido cítrico durante operaciones de lixiviación a presión ofrece mayores recuperaciones y es menos costoso que el uso de las biosoluciones.

## 6. RECOMENDACIONES

1. Realizar recirculaciones en autoclave tanto de pulpa como de licor usando biosoluciones generadas por *Aspergillus niger* a temperatura de 80°C.
2. Promover el uso de gases reductores tales como Co, H<sub>2</sub> durante las operaciones de lixiviación a presión, con la finalidad de incrementar los valores de recuperación, a su vez utilizando dicho gas para presurizar el sistema.
3. Monitorear la composición del gas generado durante la lixiviación y biolixiviación a presión (concentración de CO<sub>2</sub>) con la finalidad de estimar la degradación o descomposición de los ácidos orgánicos.
4. Introducción de nuevos nutrientes que favorezcan una mayor producción de ácido cítrico con respecto al oxálico.
5. Realizar un estudio de biolixiviación indirecta a presión con los medios propuestos en el presente trabajo utilizando fermentadores en lugar de matraces para las etapas de incubación tal cual lo sugieren Villafañe, C. y Castillo, G. <sup>[18]</sup>, es su investigación esto debido al control del flujo de oxígeno durante el desarrollo metabólico del microorganismo *A. niger*.
6. Finalmente se recomiendan estudios posteriores tanto de lixiviación y biolixiviación indirecta a presión a temperaturas máximas de 80°C.

## 7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Microsoft Corporation (grabación en CD). 2002. Enciclopedia Microsoft Encarta.
2. <http://www.McGrawHill.es/bvc>. Consultado : 21 / 06 / 2005.
3. <http://www.uclm.es/users.html.origen>. Consultado : 15 / 07 / 2005.
4. Friedman, G. “*Principles of Sedimentology*”. John Wiley & Sons. New York, 1979. p. 980.
5. Howard, F. “*Nickel, an historial review*”. Van Nostrand Company, Inc. New York, 1963, p.350.
6. AMERICAN SOCIETY, ASM HANDBOOK. “ *Properties selection : Nonferrous Alloys ans Special-Purpose*”. Halifax, Canadá. 1998, Vol. 2, p. 1328.
7. <http://www.pdv.com/lexico/museo/minerales> . Consultado : 18 / 07 / 2005.
8. Bermúdez, R. “ *La minería de pequeña escala en el estado Bolívar, Venezuela*”. Centro de investigaciones de Gestión Ambiental y Desarrollo Sustentable (CIGADS). Universidad Nacional Experimental de Guayana (UNEG). Puerto Ordaz, Estado Bolívar, Venezuela, 2002.
9. Rangel, C. “ *Lixiviación Dinámica de Ni y Co a Presión Atmosférica de Laterita utilizando Ácido Sulfúrico y Cítrico con posterior Precipitación Selectiva*”. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Caracas 2004.
10. Szczygiel, T. “ *Metalurgia no Ferrosa*”. Editorial Limusa. Madrid. 1984, p. 452.

11. Habashi, F. “ *A textbook of Hydrometallurgy*”. Metallurgie Extractive. Enr. Canadá, 1993, p.689.
12. Rus, J. “ *Clay Supported Extractants for Hydrometallurgical Applications*”. Tesis doctoral. University of Herefordshire, Inglaterra, 1999.
13. Canon, M. “ *Fundamentals and practical factors in ammonia. Leaching of nickel and cobalts ores*”. Vol.2. Jmetts, New York, 1950, pp. 67-76.
14. Wrigth, J. “ *The segregation process*”. Min SCI. Engineering. 5(2), 1973, pp. 17-21.
15. Opratko, V. y Bell, J. “ *Acid leaching of lateritic ore*”. Canadian patent 922903.
16. Guerrero, J. “ *Bioteología en la Disolución y Recuperación de Metales*”. Primer Congreso Peruano de Bioteología y Bioingeniería. Trujillo, Perú, 1998.
17. Ballester, A. Verdeja, L. y Sancho, J. “ *Fundamentos de Metalurgia Extractiva*”. Vol.1. Editorial Síntesis. España. 2002, p. 507.
18. Castillo, G. y Villafañe, C. “ *Recuperación de Ni y Co de Laterita ferruginosa del estado Cojedes a través de la Biolixiviación con cultivos de Aspergillus Niger*”. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Caracas 2003.
19. Coto, O. y Dorta, B. “ *Perspectivas y Desafíos de la Bioteología en la Industria Minera-Metalúrgica*”. Universidad Central de Venezuela, Caracas 2002.
20. Madigan, T. Martinko, J. y Parker, J. “ *Biología de los Microorganismos*”. Editorial Prentice hall, 8va edición, España, 1998, pp. 2-16, 135-137, 488-501, 774-776.

21. <http://www.edu-micro.usual.es/sefin/MI/tema02MI.html>. Consultado: 05 / 08 / 2005.
22. Mena, J. “ *Clasificación de los Microorganismos y Flora Microbiana Humana Normal*”. Microbiología, 1999.
23. [http://www.windows.ucar.edu/earth/Life/cell\\_intro.sp.html](http://www.windows.ucar.edu/earth/Life/cell_intro.sp.html). Consultado : 10 / 08 / 2005.
24. Suzuki, Y. Nelly, S. Kemner, K. y Banfield J. “ *Direct Microbial Reduction and Subsequent Preservation of Uranium in Natural Near-Surface Sediment*”. Appl. Environ. Microbiol. 71(4), 2005, pp. 1790-1797.
25. Semenza, M. Curutchet, G. Viera, M. y Donati, E. “ *Importancia de Thiobacillus Caldus en la Lixiviación de Sulfuros Metálicos*”. Centro de Investigación de Fermentaciones Industriales (CINDEFI-CONICET). La Plata, 2000.
26. Bauer, J. “ *Lixiviación Bacteriana: Introducción a la parte Microbiológica de la Biohidro-metalurgia con especies de Thiobacillus*”. Revista de la ANBIOP, 3(2). 1986, pp. 53-60.
27. <http://www.ucm.es/info/metal/transpare/Ballester/Premat12.pdf.search='Leptospirillum%20ferrooxidans%20microorganismo>. Consultado: 22 / 08 / 2005.
28. Klich, M. “ *A laboratory guide to common Aspergillus species and their telemorphs*”. North Ryde, CS RO. Division of Food Processing, 1988.
29. Tremarias, S. “ *Producción de Ácido Cítrico por A. niger a partir de jugo de Nepe*”. Trabajo Especial de Grado. Universidad Simón Bolívar, Caracas 1997.

30. Arrascue, E. “ *Biolixiviación a Nivel Industrial*”. X Encuentro Científico Internacional ECI 2003.
31. [http://www.100cia.com/enciclopedia/%C3%81cido\\_ox%C3%A1lico/](http://www.100cia.com/enciclopedia/%C3%81cido_ox%C3%A1lico/). Consultado : 23 / 08 / 2005.
32. Garassini, L. “ *Microbiología Tecnológica*”. Ediciones de la Biblioteca. Colección Ciencias Biológicas II. Universidad Central de Venezuela, Caracas 1964.
33. Kirimura, K. Sarangbin, S. Rugsaseel, S. y Usami, S. “ *Citric acid production by 2-deoxyglucose-resistant mutant strains of Aspergillus niger*”. Appl. Microbiol. Biotechnol. 36. 1992, pp. 573-577.
34. [http://www.es/wikipedia.org/wiki/%C3%81cido\\_ox%C3%A1lico](http://www.es/wikipedia.org/wiki/%C3%81cido_ox%C3%A1lico). Consultado : 28 / 08 / 2005.
35. Díaz, A. y Quiroga, I. “ *Estudio de la Biolixiviación de Ni y Co de Laterita ferruginosa mediante la utilización de cultivos de Aspergillus niger en medios de subproductos agroindustriales*”. Primer Seminario, Trabajo Especial de Grado no publicado. Universidad Central de Venezuela, Caracas 2005.
36. Brooks, C. “ *Microbiología Médica de Jawetz, Melnick y Adelberg*”. Manual Moderno, 16ª edición. México, 1999.
37. Cohen. G. “ *Microorganismos y Biología Molecular*”. Ediciones Omega. Barcelona, 1977.
38. Betancourt, E. y Vivas, R. “ *Estudio de la Extracción de Ni y Co en Lateritas por medio de Lixiviación Ácida en Columnas*”. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Caracas 2003.

39. Rubisov, D.H. y Papangelakis, V.G. “ *Sulphuric acid Pressure leaching – speaciation and prediction of metal solubilities – At temperature*”. Hydrometallurgy 58, 2000, pp. 13-26.
40. Papangelakis, V.G. “ *Sulphuric acid pressure leaching of limonitic laterite : chemistry and kinetics*”. Hydrometallurgy 49, 1998, pp. 23-46.
41. Chang, R. “ *Química*”. Ditorial McGraw-Hill. 7ma edición. Bogotá, 2003, p. 1150.
42. [http:// www.ilpsi.com/organomet/electrocount.html](http://www.ilpsi.com/organomet/electrocount.html). Consultado : 02 / 09 / 2005.
43. Orlandoni, E. y Miranda, S. “ *Lixiviación con Ácido Sulfúrico a Presión del Mineral de Níquel de Loma de Hierro*”. LatinAmerican Journal of Metallurgy and Materials, 4(1), 1984.
44. Rubisov, D.H. y Papangelakis, V.G. “ *Sulphuric acid Pressure leaching of laterites – a comprehensive model of a continuous autoclave*”. Hydrometallurgy 58, 2000, pp. 89-101.
45. Krowinkel, J.M. Rubisov, D.H. Papangelakis, V.G. “ *Sulphuric acid Pressure leaching of laterites – universal kinetics of nickel dissolution for limonites and limonitic / saprolitic blends*”. Hydrometallurgy 58, 2000, pp.1-11.
46. Valix, M. “*Fungal Bio-leaching of Low Grade Laterite Ores*”. Minerals Engineering, 14(2), pp. 197-203.
47. Tang, J.Y. “ *The Effects of Mineralogy on the Biological Leaching of Nickel Laterite Ores*”. Minerals Engineering, 14(12), pp. 1629-1635.

48. Pawlek, F. “ *Research in Pressure Leaching*”. J.S. Afr. Ins. Min. Metall. 69, 1969, pp. 632-654.
49. Kar, B.B. Swamy, Y.V. Murthy, B.V. “ *Desing of esperiments to study the extraction of nickel from lateritic ore by sulphatization using sulphuric acid*”. Hydrometallurgy 56 , 2000, pp. 387-394.
50. Sahoo, R.N. Naik, P.K. Das, S.C. “ *Leaching of Manganese from low-grade Manganese ore using Oxalic Acid as Reductant in Suphuric Acid Solution*”. Hydrometallurgy 62 , 2001, pp. 157-163.
51. Mulligan, C. Mahtab Kamali. Gibbs, B. “ *Bioleaching of Heavy Metals from a Low-grade mining ores using Aspergillus niger*”. Journal of Hazardous Materials 110, pp. 77-84.
52. Tzeferis, P.G. Agatzini, S. Nerantzis, E.T. Lett. Appl. Microbiol. 18, 1994, p. 209.

## GLOSARIO

**Ácido poliprótico :** Ácido capaz de promover la ionización de sus protones en diferentes extensiones al disolverse en agua, siendo esta disociación llevada a cabo en diversas etapas.

**Aerobio :** Organismo que crece en presencia de oxígeno , el cual utiliza para su respiración.

**Agar :** Gel coloidal formado por hidratos de carbono, de extendido uso comercial.

**Anaerobio:** Organismo que se desarrolla en ausencia de oxígeno.

**Autoclave :** Término que se utiliza en el área de la microbiología molecular para designar a los equipos encargados de realizar las operaciones de esterilización. En metalurgia se designa este nombre a reactores químicos de pequeña escala.

**Autótrofos :** Organismo capaz de biosintetizar todo el material celular a partir de CO<sub>2</sub> como única fuente de carbono.

**Biosoluciones :** Conjunto o mezcla de ácidos orgánicos generados durante el desarrollo metabólico de ciertos microorganismos de naturaleza bacterial o fungi. Algunas de éstas mezclas pueden ser producidas al ser excretadas por microorganismos tales como *Aspergillus Níger*, *Penicillium P2*, *Candida Tropicalis*, entre otros.

**Bioloxivación :** Proceso hidrometalúrgico que consiste en someter el mineral de interés a una solución ácida que contiene microorganismos reductores (directa) o ácidos orgánicos excretados por estos últimos (indirecta), con la finalidad de extraer metales u otros compuestos .

**Biomasa :** Nombre aplicado a la masa de todos los seres vivos presente en una extensión determinada de corteza terrestre, masa acuosa, sistema cerrado, etc.

**Citoplasma :** El citoplasma es la parte del protoplasma que se encuentra entre el núcleo celular y la membrana plasmática. Se trata de una emulsión coloidal muy fina de aspecto granuloso en la que se encuentran los orgánulos celulares que desempeñan diferentes funciones. En el citoplasma los orgánulos celulares liberan compuestos orgánicos que pasan a formar parte de la propia célula.

**Electrosorción :** Relación de adsorción establecida entre un ión metálico y un compuesto molecular que posea afinidad electrónica sobre el mismo.

**Espora :** Término utilizado para describir estructuras resistentes de reposo que forman numerosos procariotas y hongos.

**Eucariota :** Célula que posee núcleo encerrado en una membrana celular y otros orgánulos.

**Gram negativa :** Tipo de célula procariota cuya pared contiene relativamente poca cantidad de peptidoglicano, pero contiene una membrana externa compuesta por lipopolisacáridos, lipoproteínas y otras macro moléculas complejas.

**Gram positiva :** Célula procariota cuya pared esta compuesta básicamente por peptidoglicano y carece de membrana externa.

**Heterótrofos :** Organismo que requiere compuestos orgánicos como fuente de carbono.

**Hifa :** Son filamentos que reunidos forman el micelio de la mayoría de los hongos.

**Laterita:** Es un tipo particular de suelo desarrollado como consecuencia de la meteorización química de rocas ricas en hierro generalmente ígneas. Presentan un contenido de níquel que varía entre 3.0% y 1.5% y poseen otros elementos interés tales como Co, Cr, Al, Mg, entre otros. Estas menas pueden ser saprolíticas (silicatos) o limoníticas (óxidos).

**Lixiviación** : Proceso hidrometalúrgico de extracción iónica que consiste en someter el mineral a un medio ácido a condiciones de concentración y temperatura definidas.

**Metal de transición:** Son aquellos metales que forman al menos un ión que tenga un orbital “d” parcialmente lleno de electrones. El Ni, Fe y Co pertenecen a la primera serie de metales de transición. Casi todos son metales duros de alto punto de fusión y ebullición, y conducen bien el calor y la electricidad. Pueden formar aleaciones entre ellos. Presentan estados de oxidación muy variados.

**Micelio** : Cuerpo vegetativo de los hongos formados por hifas entrelazadas.

**Microorganismo** : Organismo microscópico consistente en una célula o grupos de células. Por razones prácticas este término incluye también virus, que no son seres celulares.

**Procariota** : Célula u organismo que carece de núcleo y otros orgánulos rodeados por membranas, por lo general su ADN es una única molécula circular.

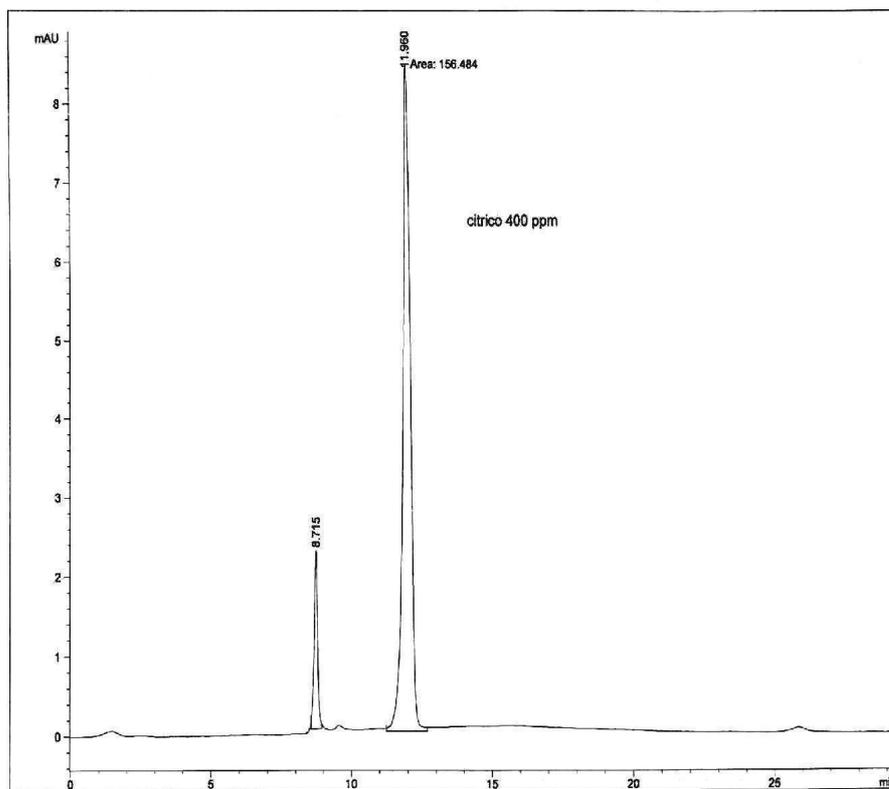
**Punto Isoeléctrico** : Valor de pH en el cual una molécula no posee carga neta.

**Quelato** : Tipo de compuesto de coordinación en el cual un átomo central, generalmente un metal, se une por enlaces covalentes a uno o más átomos distintos de una o más moléculas o iones distintos, de modo que se forman anillos heterocíclicos con el metal como arte de cada anillo.

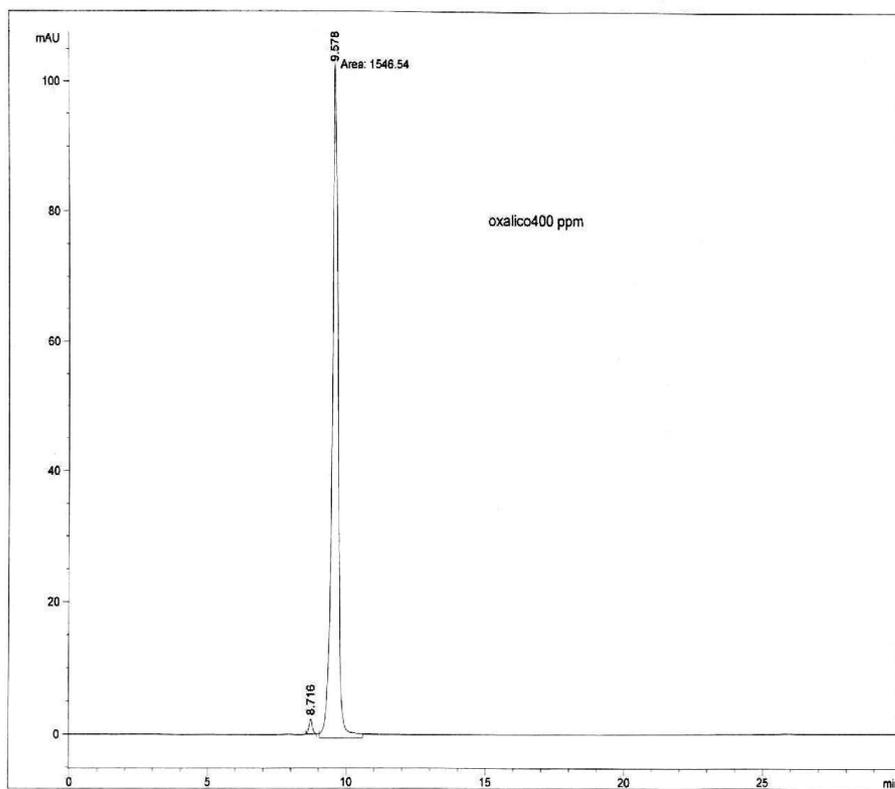
**Quitina** : La quitina es uno de los componentes principales de las paredes celulares de los hongos, del resistente exoesqueleto que tienen la mayoría de los insectos y otros artrópodos, y algunos otros animales.

**Selectividad** : Capacidad que posee un ácido orgánico o inorgánico de encapsular ciertos iones.

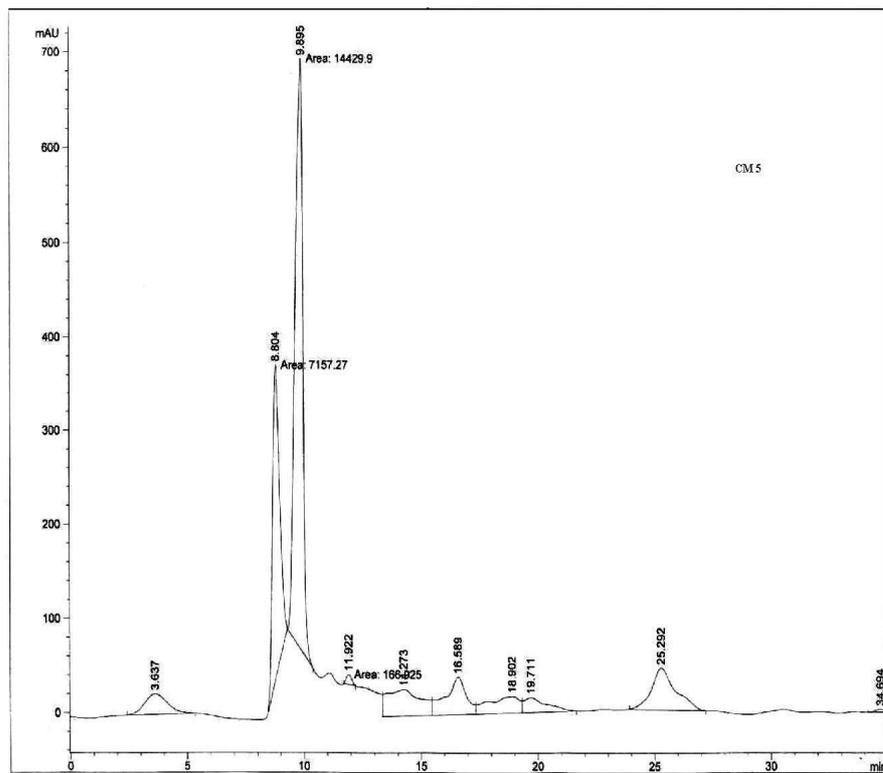
# **ANEXOS**



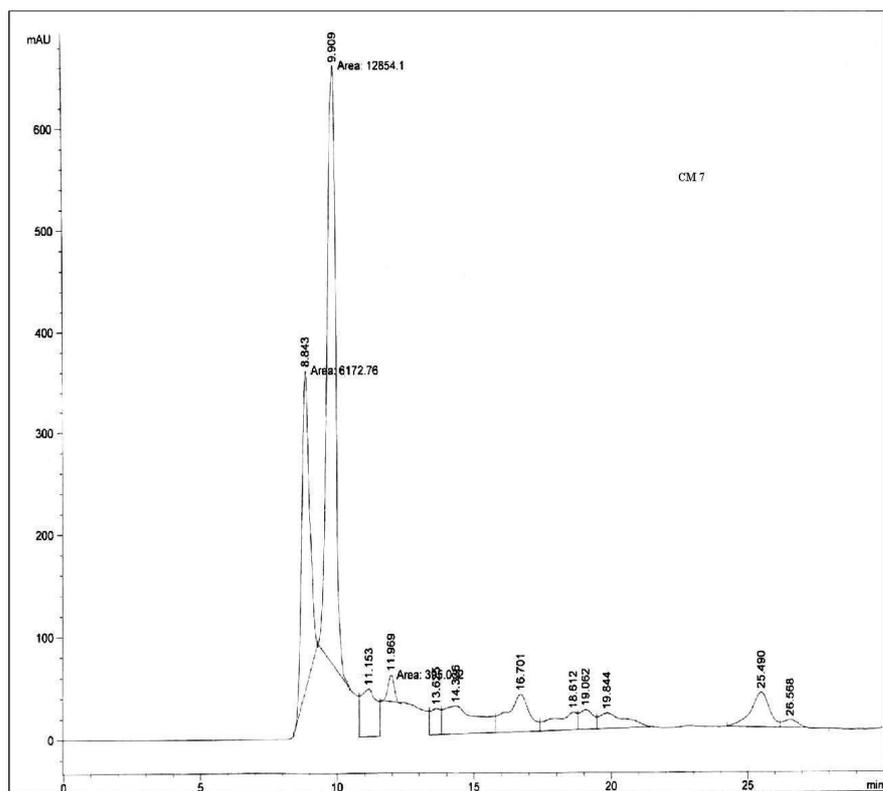
**Anexo 1.** Espectro de Calibración de ácido cítrico mediante Cromatografía Líquida de Alta Potencia



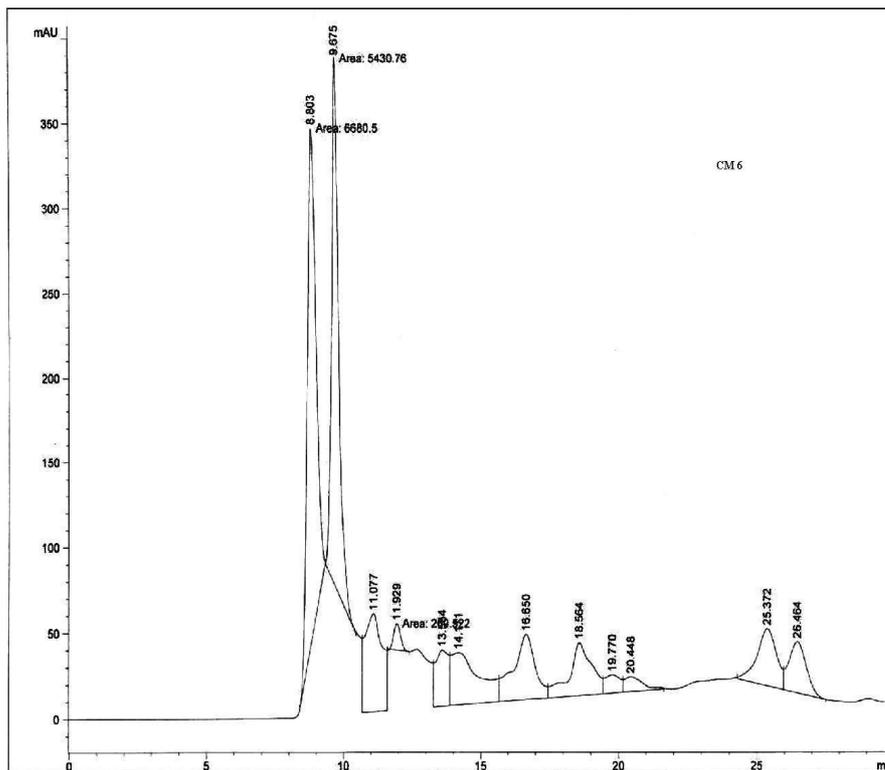
**Anexo 2.** Espectro de Calibración de ácido oxálico mediante Cromatografía Líquida de Alta Potencia.



**Anexo 3.** Espectro de absorción de ácido cítrico y oxálico mediante Cromatografía Líquida de Alta Potencia para el medio 1.



**Anexo 4.** Espectro de absorción de ácido cítrico y oxálico mediante Cromatografía Líquida de Alta Potencia para el medio 2.



**Anexo 5.** Espectro de absorción de ácido cítrico y oxálico mediante Cromatografía Líquida de Alta Potencia para el medio 2.



