

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO DE LA RECUPERACIÓN DE Ni Y Co DE LICORES ÁCIDOS DE LIXIVIACIÓN POR MEDIO DE RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO.

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
para optar por el Título de
Ingeniero Metalúrgico
por los Brs. Montero Mariana
y Olivares Juan

Caracas, Noviembre de 2005

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO DE LA RECUPERACIÓN DE Ni Y Co DE LICORES ÁCIDOS DE LIXIVIACIÓN POR MEDIO DE RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO.

Tutor Académico: Prof. Di Yorio, Carlo
Asesor: Dr. José Rus

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
para optar por el Título de
Ingeniero Metalúrgico
por los Brs. Montero Mariana
y Olivares Juan

Caracas, Noviembre de 2005

ACTA

Quienes suscriben, miembros del Jurado designado por el Consejo de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales, para examinar el Trabajo Especial de Grado titulado:

“ESTUDIO DE LA RECUPERACIÓN DE Ni Y Co DE LICORES ÁCIDOS DE LIXIVIACIÓN POR MEDIO DE RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO”

Presentado ante la ilustre **Universidad Central de Venezuela** por los Brs. Mariana de los Angeles Montero Suarez y Juan Carlos Olivares Galíndez, dejan constancia de lo siguiente:

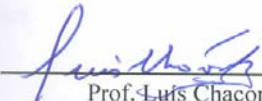
Hemos leído este trabajo y participado en su discusión, encontrando que el mismo es suficiente en contenido, calidad y extensión para cumplir con todos los requerimientos establecidos para optar por el título de Ingeniero Metalúrgico.

En fe de lo cual se levanta la presente acta en Caracas a los diecisiete días del mes de noviembre de dos mil cinco.



Prof. Carlo Di Yorio

Tutor



Prof. Luis Chacon

Jurado



Prof. Alfonso Bencomo

Jurado

AGRADECIMIENTOS

Principalmente a nuestros padres, ya que ellos han estado siempre a nuestro lado guiándonos y apoyándonos en todo momento.

Al Prof. Carlo Di Yorio, por la oportunidad de participar en este proyecto y por el apoyo brindado durante la realización de este trabajo.

Al Dr. Jose Rus por su constante ayuda y colaboración a lo largo de la realización de este trabajo.

A nuestro compañero y amigo Marcial Pérez del Laboratorio de Química Instrumental de la escuela de Metalurgia y Ciencia de los Materiales por prestarnos sus servicios y su atención y dedicación dentro y fuera del laboratorio durante todo este tiempo.

A Edgar Betancourt, por su valiosa colaboración al inicio de este trabajo.

Al Ing. Sergio Mijares por su contribución, sin la cual no hubiese sido posible la realización de este trabajo.

A todos nuestros amigos que compartieron y nos acompañaron a todo lo largo de la carrera.

A todas las personas que de una u otra forma colaboraron en la culminación de este trabajo.

DEDICATORIA

Esta meta que hoy he logrado quiero dedicarla a *Dios* primeramente por iluminarme todos los días de mi vida y ayudarme a no desmayar ante los obstáculos.

A mis queridos padres ya que gracias a ellos he podido llegar hasta donde estoy y por confiar en mí en todo momento.

A mis hermanos Marielys y Gustavo por apoyarme y acompañarme siempre.

A mis abuelas Lilian y Luisa por todo el cariño y la ayuda que siempre me han brindado.

A toda mi familia y seres queridos por demostrarme su apoyo incondicional.

A todos mis amigos por todos los momentos que compartieron conmigo a lo largo de mi carrera.

Mariana

Primeramente este trabajo se lo dedico a Dios por siempre estar a mi lado y nunca abandonarme.

A mi mamá y a mi hermano por apoyarme toda la vida y por nunca abandonarme.

A mi abuelo Pedro Galíndez porque en vida siempre fue un ejemplo a seguir.

A mi abuela Antonia, a mis tías Yolanda, Omaira y Oly, a mis tíos Pedro y Jose por siempre tener unas palabras de aliento y de apoyo.

A todos mis primos y primas con los que he compartido grandes momentos.

A mis hermanos y hermanas del alma, Adriana, Bárbara, Ivone, Karen, Jesús, Cesar P, Arturo, Giovanni, Angel y Jose Pacheco porque fueron las personas que siempre me apoyaron durante mi carrera.

Juan Olivares

RESUMEN

Montero S. Mariana, Olivares G. Juan

ESTUDIO DE LA RECUPERACIÓN DE Ni Y Co DE LICORES ACIDOS DE LIXIVIACIÓN POR MEDIO DE RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO

**Tutor Académico: Prof. Carlo Di Yorio. Trabajo Especial de Grado. Caracas,
U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Metalurgia y Ciencia de los Materiales.
2005, 106 pag.**

Palabras claves: Intercambio iónico, níquel, cobalto, resina quelante, ácido cítrico.

El presente trabajo se basa en la extracción de Ni y Co de licores ácidos de lixiviación de lateritas niquelíferas provenientes de Tinaquillo, estado Cojedes, mediante el uso técnicas de tratamiento de licores diluidos empleando intercambio iónico con resinas sólidas.

Se realizan varias lixivitaciones con ácido cítrico comercial a una concentración de 0,1 M con una relación de pulpa de 20% (200 g/l) y 80 °C, con la finalidad de tener un volumen significativo de licor de lixiviación para tratarlo mediante intercambio iónico y recuperar los metales de interés

Durante el estudio se realizan procedimientos de intercambio iónico con resinas en columna y por otro lado con resinas en pulpas de lixiviación, a fin de realizar comparaciones en cuanto a la eficiencia de ambos métodos referente al porcentaje de extracción de Ni y Co así como a la selectividad de estos elementos respecto al Fe.

La resina de intercambio iónico utilizada es la Lewatit TP207, tipo quelante con grupo funcional iminodiacético. En las técnicas de intercambio empleadas se varía la forma iónica inicial de la resina, la misma es acondicionada en forma ácida, monosódica

y disódica, con el objeto de determinar bajo cual forma la resina muestra mejor desempeño con las soluciones de lixiviación. De los resultados obtenidos con resina en columna se observa que los mayores porcentajes de extracción de Ni y Co fueron encontrados con la resina en forma disódica, lográndose 79, 88 y 20% de extracción de Ni, Co y Fe respectivamente. Similarmente con resina en pulpa se obtienen los mejores resultados con la resina bajo esta misma forma logrando 79% de Ni, 97% de Co y 0% de extracción de Fe.

Además se logra la reutilización de las soluciones efluentes de las columnas, logrando mejorar el consumo del ácido empleado.

INDICE

1	INTRODUCCION	1
2	FUNDAMENTO TEORICO	3
2.1	Níquel	3
2.1.1	Aplicaciones	4
2.2	Cobalto	4
2.2.1	Aplicaciones	6
2.3	Lateritas	6
2.4	Procesos de obtención del níquel y del cobalto	7
2.4.1	Proceso pirometalúrgico	7
2.4.2	Proceso hidrometalúrgico	9
2.4.2.1	Lixiviación	10
2.4.2.2	Tipos de lixiviación	12
2.4.2.3	Parámetros que afecta la lixiviación	19
2.5	Agentes lixiviantes	20
2.5.1	Acido cítrico	21
2.6	Biolixiviación	24
2.6.1	Ventajas y desventajas de la biolixiviación	25
2.6.2	Biolixiviación de lateritas	26
2.7	Tratamiento de los licores de lixiviación	26
2.7.1	Extracción con solventes organicos	29
2.7.2	Extracción con carbon activado	30
2.7.3	Intercambio iónico	30
2.7.3.1	Clasificación de los intercambiadores iónicos	30
2.7.3.2	Resinas de intercambio iónico	32
2.7.3.3	Preparación de las resinas de intercambio iónico	32
2.7.3.4	Propiedades de las resinas de intercambio iónico	36
2.7.3.5	Clasificación de las resinas según su estructura de red polimerica	38
2.7.3.6	Equilibrio del intercambio iónico	39

2.7.3.7	Coeficiente de selectividad	40
2.7.3.8	Factores que determinan la selectividad	42
2.7.3.9	Técnicas generales para el tratamiento de soluciones	43
3	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	47
3.1	Recolección de mineral	47
3.2	Caracterización del mineral	48
3.2.1	Homogeneización	48
3.2.2	Caracterización visual	48
3.2.3	Caracterización por difracción de rayos X	48
3.2.4	Caracterización mediante microscopía electrónica	49
3.3	Preparación del mineral	49
3.3.1	Reducción de tamaño	50
3.3.2	Clasificación granulométrica	51
3.4	Lixiviación del mineral	51
3.5	Ensayos de intercambio iónico	53
3.5.1	Resina en columna	53
3.5.2	Resina en pulpa	58
3.5.3	Desorción del níquel y el cobalto de la resina	60
3.6	Análisis químico cuantitativo	60
3.7	Reutilización del efluente de la columna	61
3.8	Circuito de resina en pulpa	61
4	RESULTADOS Y DISCUSION DE RESULTADOS	62
4.1	Caracterización del mineral	62
4.2	Análisis químico cuantitativo	63
4.3	Difracción de rayos X	63
4.4	Clasificación granulométrica	65
4.5	Curvas de molienda	67
4.6	Ensayos de lixiviación	68
4.7	Ensayos de intercambio iónico en columna	69
4.7.1	Resina acondicionada bajo la forma ácida	70

4.7.2	Resina acondicionada bajo la forma monosódica	73
4.7.3	Resina acondicionada bajo la forma disódica	77
4.8	Ensayos de intercambio iónico en pulpas de lixiviación	83
4.8.1	Resina acondicionada bajo la forma ácida	84
4.8.2	Resina acondicionada bajo la forma monosódica	87
4.8.3	Resina acondicionada bajo la forma disódica	89
4.9	Desorción del níquel y del cobalto	92
4.10	Reutilización del efluente de la columna	96
4.11	Circuito de resina en pulpa	97
4.12	Flujograma operativo del proceso en columna	101
4.13	Flujograma operativo del proceso en pulpa	102
5	CONCLUSIONES	103
6	RECOMENDACIONES	105
7	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	106
	ANEXOS	

1. INTRODUCCION

La recuperación de metales a partir de licores de lixiviación, se dificulta cuando intervienen minerales de bajo tenor que además son complejos debido a que contienen elementos químicamente similares. En estos casos se emplean técnicas de tratamiento del licor de lixiviación previas a la etapa de precipitación del metal.

En la actualidad se disponen de varios métodos para la recuperación de metales a partir de soluciones de lixiviación muy diluidas que no pueden ser llevadas directamente a procesos de precipitación. Tal es el caso de la extracción por solventes orgánicos y el intercambio iónico utilizando resinas sólidas. El intercambio iónico es un fenómeno que se da en la naturaleza frecuentemente, por ejemplo tiene lugar en los aluminosilicatos del suelo ya que estos sólidos tienen una red tridimensional a la cual se asocian los iones que forman parte de distintos tipos de efluentes en contacto con ellos.

El objetivo general de este estudio se basa en la recuperación selectiva de Ni y Co a partir de licores de lixiviación con ácido cítrico de lateritas niquelíferas provenientes de un depósito mineral ubicado en Tinaquillo, estado Cojedes, utilizando resinas de intercambio iónico con grupo funcional ácido iminodiacético. A partir de ese objetivo general se pueden definir objetivos específicos tales como el estudio de la recuperación de Ni y Co por medio del uso de resinas de intercambio iónico en columnas a partir de licores de lixiviación con ácido cítrico comercial y de biosoluciones provenientes de la biolixiviación del hongo *Aspergillus niger*, de igual manera se estudia la recuperación de estos metales a partir de pulpas de lixiviación a fin de realizar comparaciones con la técnica de resina en columna.

Entre otros objetivos específicos de este trabajo se tiene el estudio de la regeneración de los licores ácidos de lixiviación después del intercambio iónico en columna y el rendimiento de la resina. Por otro lado diseñar un flujograma óptimo de recuperación de los metales en estudio.

Recientemente Mendes y Martins (2005) ^[1] realizaron el estudio de la extracción de Ni y Co de licores de lixiviación a presión con ácido sulfúrico de lateritas niquelíferas de Brasil utilizando resinas de intercambio iónico con grupo funcional iminodiacético, donde demostraron la selectividad de la resina hacia el níquel bajo ciertas condiciones de pH de la solución, velocidad de flujo y tenor del mineral. Estos mismos autores publicaron un artículo donde estudian la extracción de estos metales con la misma resina pero a partir de pulpas de lixiviación evitando de esta manera las operaciones de filtrado que resultan muy costosas. ^[2]Hasta ahora no se tiene ningún antecedente de extracción de Ni y Co a partir de licores de lixiviación con ácido cítrico mediante técnicas de intercambio iónico.

Durante el desarrollo de este trabajo se realizan comparaciones en cuanto a la eficiencia de la resina cuyo nombre comercial es Lewatit TP 207, acondicionada en tres formas iónicas diferentes y así determinar bajo cual forma de acondicionamiento se obtiene mayor porcentaje de extracción de Ni y Co con la mayor selectividad posible.

2. FUNDAMENTO TEORICO

2.1 Níquel

El níquel es un elemento químico que pertenece a los elementos de transición del sistema periódico, su número atómico es 28 y ocupa el lugar 22 en abundancia en la corteza terrestre. Fue descubierto en 1751 por el químico sueco A. Cronstedt ^[3], intentando extraer cobre de una mena de niquelita. Su aspecto es de color blanco plateado y presenta propiedades magnéticas por debajo de 345°C, es conductor de la electricidad y del calor, además de ser dúctil y maleable por lo que se puede laminar, pulir y forjar fácilmente, es resistente a la corrosión y se suele utilizar como recubrimiento, mediante electrodeposición. Las propiedades fisicoquímicas del níquel se resumen en la tabla 2.1

Tabla 2.1. Propiedades físico- químicas del níquel ^[4]

Número atómico	28
Valencia	2,3
Estado de oxidación	+2
Electronegatividad	1,8
Radio covalente (Å)	1,21
Radio iónico (Å)	0,78
Radio atómico (Å)	1,24
Configuración electrónica	[Ar]3d ⁸ 4s ²
Primer potencial de ionización (eV)	7,68
Masa atómica (g/mol)	58,71
Densidad (g/ml)	8,9
Punto de ebullición (°C)	2730
Punto de fusión (°C)	1453

El níquel generalmente forma compuestos divalentes cuando se asocia con otros elementos y su estado de oxidación más normal es +2 pero puede presentar otros, se han observado estados de oxidación 0, +1 y +3 en complejos, sin embargo estos compuestos son muy poco característicos. Representa entre un 5 y un 50 % del peso de los meteoritos y se encuentra en forma de minerales, combinado con azufre, oxígeno, antimonio, arsénico

y/o sílice. Los depósitos de minerales de importancia comercial están constituidos principalmente por óxidos (como minerales de laterita que contienen óxidos de níquel y hierro mezclados) y sulfuros. Los principales depósitos de minerales de níquel se encuentran en Canadá, Rusia, Australia, Nueva Caledonia, Indonesia, Cuba y Brasil. Durante los últimos diez años la producción mundial de níquel es de aproximadamente 70 millones de kg/año. ^[3]

2.1.1 Aplicaciones

Aproximadamente el 65% del níquel producido se emplea en la fabricación de aceros inoxidable y aceros aleados al níquel. La mayoría del remanente se emplea en aleaciones de alto níquel, acuñación de moneda, recubrimientos metálicos y fundición. Antiguamente el níquel ya era usado en herramientas y monedas, hoy en día se emplea como protector y como revestimiento ornamental de los metales, especialmente los que son susceptibles de corrosión como el hierro y el acero

En aleaciones, aporta dureza, tenacidad y resistencia a la corrosión, siendo un recubrimiento ideal para piezas sometidas a corrosión y desgaste tal como turbinas de avión, aplicaciones médicas, industria química, válvulas, galvanizado, entre otras. Los aceros que contienen níquel, varían su porcentaje entre un 2% y un 4%, se utilizan en piezas de automóviles, como ejes, cigüeñales, engranajes, llaves y varillas, en repuestos de maquinaria y en placas para blindajes. El níquel metálico, sus compuestos y sus aleaciones tienen muchos usos más, como el galvanizado, la fabricación de cintas magnéticas y componentes informáticos, varillas para soldadura al arco eléctrico, prótesis quirúrgicas y dentales, baterías de níquel-cadmio, etc.

2.2 Cobalto

El cobalto es un elemento químico perteneciente a los elementos de transición del sistema periódico de los elementos, su número atómico es 27 y ocupa el lugar 30 en

abundancia de la corteza terrestre. Fue descubierto en el año 1735 por el químico sueco G. Brandt ^[3].

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. A este 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. Las propiedades fisicoquímicas se observan en la tabla 2.2

Tabla 2.2. Propiedades físico- químicas del cobalto ^[4].

Número atómico	27
Valencia	2,3
Estado de oxidación	+3
Electronegatividad	1,8
Radio covalente (Å)	1,26
Radio iónico (Å)	0,63
Radio atómico (Å)	1,25
Configuración electrónica	[Ar]3d ⁷ 4s ²
Primer potencial de ionización (eV)	7,90
Masa atómica (g/mol)	58,93
Densidad (g/ml)	8,9
Punto de ebullición (°C)	2900
Punto de fusión (°C)	1495

El Co-60, un radioisótopo de cobalto, es un importante trazador y agente en el tratamiento del cáncer. El cobalto metálico está comúnmente constituido de una mezcla de dos formas alotrópicas con estructuras cristalinas hexagonal y cúbica centrada en las caras siendo la temperatura de transición entre ambas de 722 K. Presenta estados de oxidación bajos. Los compuestos en los que el cobalto tiene un estado de oxidación de +4 son poco comunes, sus estados de oxidación más frecuente son +2 y +3 aunque también existen complejos importantes con el estado de oxidación +1. El cobalto aparece en forma de arseniuro (CoAs₂), conocido como esmaltita; como sulfoarseniuro de cobalto (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 Zambia y República Democrática del Congo, que son actualmente los mayores productores mundiales.

2.2.1 Aplicaciones

El cobalto se usa para producir aleaciones entre las que cabe señalar superaleaciones usadas en turbinas de gas de aviación, aleaciones resistentes a la corrosión. También se emplea en la fabricación de imanes, herramientas para triturar y cortar, para la fabricación de articulaciones artificiales para la rodilla y la cadera.

Los compuestos de cobalto se usan para colorear vidrio, cerámicas y pinturas, como secador de esmaltes, recubrimientos metálicos por deposición electrolítica por su aspecto, dureza y resistencia a la oxidación. El cobalto radioactivo tiene usos comerciales y en medicina.

El Co-60 se usa como fuente de radiación gamma en radioterapia, esterilización de alimentos (pasteurización fría) y radiografía industrial para el control de calidad de metales (detección de grietas).

2.3 Lateritas

Las lateritas son depósitos heterogéneos que se localizan principalmente en las regiones tropicales y subtropicales de la tierra ellas presentan un contenido en níquel, entre 0.3 % y 1.5 %, con una alta concentración de hierro, aunque pueden contener algunos elementos de interés como cobalto, aluminio, y otros. Las principales reservas de níquel mundial están en forma de lateritas. En la actualidad se busca la extracción de este metal a partir de minerales sulfurosos que invierten mayor energía en las operaciones de extracción pero un moderado costo en los procesos de procesamiento, sin embargo los depósitos

sulfurados están disminuyendo por lo cual la importancia de las lateritas se ha incrementado.

Las lateritas de níquel comúnmente se encuentran en menas oxidadas o sulfuradas y por este motivo se clasifican en limoníticas y saprolíticas respectivamente, sufriendo cada una un tratamiento metalúrgico distinto ^[5].

2.4 Procesos de Obtención del níquel y del cobalto

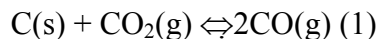
Se han implementado varios procesos metalúrgicos para la obtención del níquel y del cobalto a partir de los minerales lateríticos, los cuales se agrupan en dos grandes categorías: los procesos pirometalúrgicos y los procesos hidrometalúrgicos. La elección de alguno de los dos depende de las características específicas del mineral de partida del procesamiento.

2.4.1 Proceso pirometalurgico

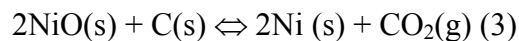
El principal método de procesamiento de los sulfuros de níquel es el de su fundición con formación de “mata”, nombre que recibe el baño metálico rico en el metal de interés, proceso que se lleva a cabo a temperaturas superiores a los puntos de fusión de los compuestos presentes. Esta mata es pasada posteriormente por un convertidor para oxidarla y obtener un óxido de níquel de alrededor de un 98% de pureza.

Según Szczygiel ^[6], el óxido de níquel es fácilmente reducible y es un metal metalúrgicamente noble. A escala industrial el níquel se obtiene en estado líquido lo cual, requiere temperaturas superiores a su punto de fusión (1455°C). El proceso de reducción se realiza en horno eléctrico de arco, en el cual se carga el producto de la tostación de la mata junto con carbón como reductor.

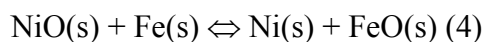
Las reacciones más importantes del proceso son la reacción de Boudouard ^[6] y la de reducción:



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



Los yacimientos de níquel se caracterizan por presentar alto contenido de hierro, y debido a esto, los minerales oxidados ricos en níquel se utilizan para producción directa de ferroníquel en hornos eléctricos, en los cuales el reductor empleado es fino de coque. Durante este proceso parte del hierro puede pasar a la escoria debido a la siguiente reacción:



Cuando el mineral posee una ley menor o cercana al 1% de níquel, entonces resulta económicamente inviable la realización del proceso anteriormente descrito. Cuando se necesita mayor grado de pureza del níquel (alrededor de 99,4%), se emplea la refinación electrolítica.

El níquel más puro, de un contenido de alrededor 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 entre 180-200 °C, de acuerdo a la reacción:



Debido a que el cobre no forma el compuesto carbonilo se logra la fácil separación del níquel del resto de los elementos presentes, aunado a la diferencia de temperatura y a las destilaciones fraccionadas que se aplican para separar este carbonilo de los otros que sí se puedan formar. Este proceso requiere de aparatos e instalaciones complicadas, debido a la alta toxicidad del monóxido de carbono empleado y a la formación del tetra carbonilo de níquel, y no se ha hecho muy extendido el uso de estos procesos en el ámbito industrial ^[6].

2.4.2 Proceso hidrometalúrgico

La hidrometalurgia es la rama de la metalurgia extractiva que se basa en el tratamiento de minerales, a través de métodos en fase acuosa que producen la disolución selectiva de alguno de sus componentes y su posterior recuperación a partir de las soluciones resultantes. La hidrometalurgia se aplica a minerales de bajo tenor que no se pueden tratar por vía seca, logrando una recuperación del metal de interés con una alta selectividad y alto grado de separación en las reacciones químicas y en algunos casos entra en competencia con la pirometalurgia en el tratamiento de minerales ricos, trabaja a temperaturas relativamente bajas con lo cual se reducen los consumos energéticos. ^[7]

La hidrometalurgia contempla las siguientes etapas

- **Lixiviación:** en esta operación tiene lugar el ataque químico del metal contenido en la mena mineral y según el agente lixivante utilizado puede ser ácida, básica o neutra.
- **Purificación y/concentración:** se realiza sobre la solución obtenida en la etapa de lixiviación. En la purificación suelen emplearse métodos químicos de precipitación, por cementación o utilizando cualquiera de las reacciones de la química convencional. Cuando el licor de lixiviación es muy diluido, se realizan operaciones

de concentración que por su alta selectividad son también purificadoras. Se utilizan métodos como la extracción con solventes e intercambio iónico utilizando resinas adecuadas

- **Precipitación:** se aplica con la finalidad de separar el metal de interés en forma elemental o formando algún compuesto.

2.4.2.1 Lixiviación

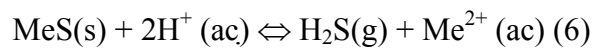
Consiste en el ataque químico de un determinado mineral para disolver algún metal valioso por medio del uso de un agente lixivante, el cual puede ser ácido o básico, orgánico o inorgánico, el cual se encarga de disolver al mineral de manera selectiva para obtener otro compuesto que pueda ser tratado posteriormente de manera efectiva. Para un mejor desempeño del agente lixivante, es indispensable un tamaño óptimo de partícula que permita la máxima separación del útil de la ganga. La termodinámica se usa para comprobar las limitaciones de los procesos, además de ser útil en la selección, planificación y evaluación de un proceso, es importante no solo para explicar la lixiviación de minerales sino también para definir las condiciones de precipitación de los metales a partir de los licores de lixiviación. Ésta se estudia a través de los diagramas potencial-pH o diagramas de Pourbaix, los cuales indican las regiones de estabilidad de las especies iónicas disueltas en la solución, así como también las fases sólidas que puedan existir. Estos diagramas representan el potencial de reducción en función del pH de la solución. ^[8]

La termodinámica solo indica la tendencia de una reacción de ocurrir o no y no provee información sobre la velocidad de reacción., es necesario conocer la cinética de la(s) misma(s). Este proceso depende de las etapas 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.

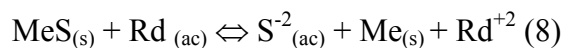
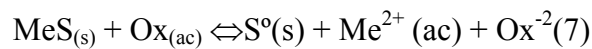
La cinética total se ve regida por la etapa más lenta, que generalmente es la etapa de transporte de los productos. [9]

El tipo de lixiviación depende de la reacción química que la provoca, es decir, el ataque químico de un mineral solo se puede realizar mediante cualquiera de las reacciones siguientes: ácido-base, redox y complejante. La primera corresponde a la siguiente ecuación general:



Para el ataque del sulfuro citado se debería utilizar un reactivo como el ácido sulfúrico, clorhídrico, nítrico, etc., dependiendo del mineral, o reactivos básicos como el hidróxido de sodio, carbonato de sodio, cal, amoníaco, etc. La elección del reactivo adecuado dependerá del tipo de ganga que acompañe a la mena ya que las gangas ácidas requieren reactivos de la misma naturaleza y las gangas básicas reactivos básicos, buscando siempre un consumo mínimo del agente lixivante.

La segunda reacción es la redox, que se puede representar de la siguiente forma:



Donde Ox significa el elemento oxidante y Rd significa el elemento reductor El sulfuro del metal se puede oxidar a azufre elemental o a sulfato dependiendo de las condiciones de trabajo. También es posible utilizar una acción complejante que requiere de la utilización de agentes tales como cianuro, amoníaco, entre otros. La reacción queda de la siguiente manera:



Los métodos de lixiviación requieren de la combinación de estas reacciones para aumentar la efectividad del proceso. Este puede ser de carácter físico, químico y/o electrolítico. [7]

Cuando el proceso es de carácter físico, no hay transformación química. Mientras mayor sea la agitación en la solución, mayor será la tasa de disolución del sólido en el líquido. En los procesos intervienen reacciones químicas de intercambio de iones y depende de la estructura de los minerales, es decir, si son iónicos y covalentes o nada más covalentes. Los primeros compuestos mencionados corresponden a óxidos, hidróxidos, sulfuros, sulfatos y algunos haluros y carbonatos; mientras que los sólidos covalentes corresponden a los silicatos.

Los procesos electroquímicos indican la presencia de un sólido conductor, con una transferencia de electrones de la fase sólida en múltiples reacciones de óxido- reducción. La cinética de estos procesos es influenciada por la presencia de defectos cristalinos en el sólido y/o por la presencia de impurezas que incrementan o decrecen la conductividad del sólido. La tasa de disolución se incrementa cuando se aumenta la concentración del agente y con el aumento de la temperatura. [10]

2.4.2.2 Tipos de lixiviación

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

- ***Lixiviación estática o por percolación.***

Se caracteriza por no existir un movimiento relativo entre el mineral y el agente lixivante. El mineral permanece inmóvil y la solución pasa a través del lecho del mismo, es

decir, percola a través del sólido. A nivel comercial puede desarrollarse en dos modalidades: lixiviación *in situ* y lixiviación *por pilas*.

Lixiviación in situ: En este caso las especies mineralógicas valiosas existentes en la mena, son solubilizadas mediante la inyección del agente lixivante directamente sobre la zona mineralizada, sin necesidad de mover el mineral del lugar donde se encuentra. El licor obtenido es recogido en pozos de recuperación y luego se envía a una planta de tratamiento de líquidos para recuperar el metal contenido.

Para la aplicación de esta técnica se requiere que la mena cumpla con ciertas condiciones específicas:

- El mineral debe encontrarse entre capas impermeables para poder retener la solución.
- La localización del yacimiento debe situarse en un nivel inferior al freático de forma que la solución pueda circular. También se requiere información sobre la dirección y velocidad de las aguas subterráneas.
- Las reservas del yacimiento deben ser suficientes para compensar los costos de operación.

Esta técnica requiere menor inversión en comparación con otros métodos, por lo que se emplea en menas ya explotadas con mineral de bajo tenor. Sin embargo, la velocidad de lixiviación de este método es muy lenta de acuerdo a Ballester. ^[7,10]

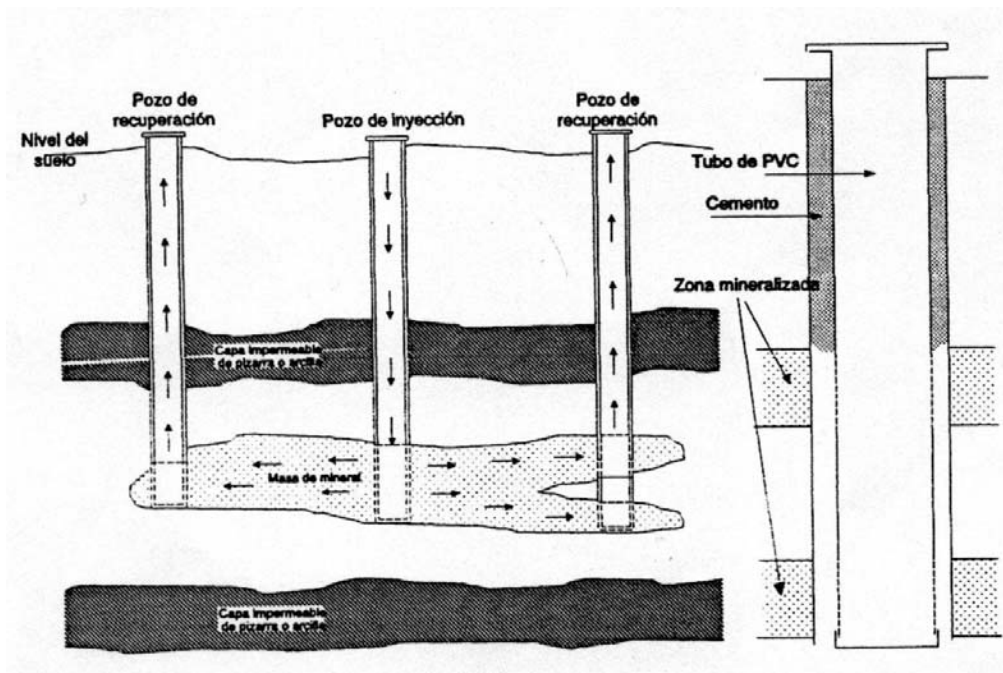


Figura 2.1. Lixiviación "In situ"

Lixiviación en pilas: En esta técnica el mineral triturado hasta un tamaño adecuado, e incluso sin triturar se apila en montones formando un lecho estático a través del cual percola el agente lixivante, requiere una previa preparación del terreno, se necesita desforestar, compactar y cubrir al terreno con una capa de asfalto u otro material impermeable antes de realizar la lixiviación. Luego se colocan tuberías de drenaje, para recoger el licor producto del proceso, las cuales desembocan en depósitos de almacenamiento. Posteriormente se transporta al mineral ya triturado al terreno y se le coloca formando varias pilas o montones con una cierta altura dependiendo de las características del mineral. Finalmente, se rocía a las pilas con el agente lixivante desde la parte superior, donde el proceso puede ser de manera continua o discontinua. El licor obtenido en los depósitos de almacenamiento es llevado a la planta de procesamiento para su posterior tratado. En este proceso se toma en cuenta la naturaleza de la ganga del mineral, el tamaño de partícula, la distribución del agente lixivante en los montones y el tiempo de lixiviación.

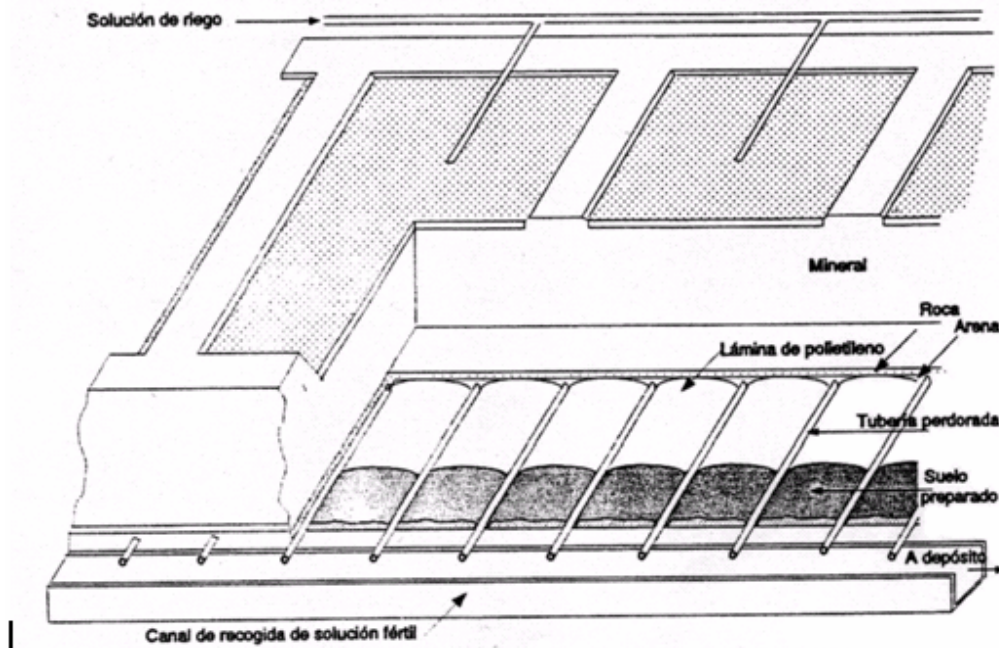


Figura 2.2. Lixiviación en pilas

- ***Lixiviación dinámica o por agitación.***

En la lixiviación dinámica el mineral y el agente lixivante están en movimiento relativo. En este caso el tamaño de partícula depende del grado de liberación de la mena, se debe lograr una granulometría muy fina de manera tal que se aumente el área superficial de contacto con el agente y formar una pulpa en un tanque de agitación. La lixiviación con agitación es el método más utilizado a escala industrial. La agitación se puede realizar utilizando medios mecánicos o a través de medios neumáticos mediante la inyección de aire. ^[10]

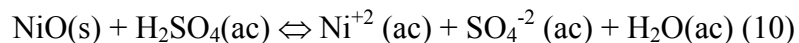
En la lixiviación mediante agitación mecánica es imprescindible el contacto íntimo entre el mineral y el agente lixivante ya que el sólido tiende a depositarse en el fondo del reactores por ello que se requiere de un motor que haga girar un eje cuyo extremo posee una hélice o propela para realizar la agitación. El otro método es el neumático, donde se usa aire comprimido o vapor a alta presión para realizar la agitación. Este método posee un bajo costo de mantenimiento.

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. ^[11]

Lixiviación ácida a presión: En este caso se trabaja a temperaturas superiores a los 60°C por medio del uso de reactores a presión, llamados autoclaves, con lo cual se logra evitar una excesiva evaporación

Estos reactores permiten trabajar en condiciones extremas, aumentando la presión y la temperatura y pueden trabajar en ausencia de aire u oxígeno o con presencia de éstos. Este método es el más costoso de los que se utilizan en lixiviación por las condiciones extremas y por lo sofisticado de los reactores lo cual incide en el aumento de los gastos de instalación y operación.

Para minerales de tipo lateríticos se utiliza ácido sulfúrico como agente lixivante, cuando en la mena existe un bajo tenor de sílice y magnesio ^[12]. Este método no es muy selectivo y requiere de un alto consumo de reactivos por la elevada presencia de hierro y carbonato en el mineral. La formación del níquel en solución puede ser descrita de la siguiente manera: ^[13]



Lixiviación amoniacal:

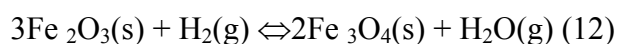
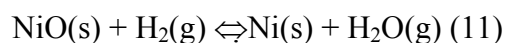
El proceso está basado en la patente americana 1.487.145 publicada el 18 de marzo de 1924, siendo el autor de esta M. H. Caron. En el proceso la mena se somete a una tostación reductora seguida de un enfriamiento en condiciones no oxidantes, lixivando

luego en una solución amoniacal y después calentando la solución fértil para recuperar el níquel y el cobalto como precipitado.

El mineral proveniente de la mena se encuentra en forma de óxidos complejos como la Gentita ($2\text{NiO} \cdot 2\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Garnierita ($(\text{Ni},\text{Mg})\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Napolita ($3(\text{Ni},\text{Mg}) \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), entre otros.

La mena sufre una operación de reducción de tamaño con una granulometría de 90% pasante malla 200, luego es tostada en una atmósfera reductora para reducir el óxido de níquel a metal para que pueda ser tratable por lixiviación amoniacal. La rata de calentamiento es mantenida lo suficientemente baja para permitir completar la reducción de óxido de níquel a metal después que la mena alcanza 760°C . A esta temperatura y en atmósfera reductora la fracción de serpentina de la mena experimenta una transformación exotérmica a la fase olivino ($(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$), algo de óxido de níquel presente en la mena sustituye parte del óxido de magnesio. El hecho de calentar la mena a esa temperatura, limita la cantidad de magnesio soluble en el producto que va a ser lixiviado.

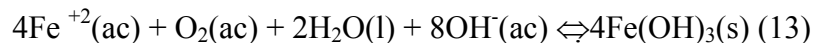
El proceso de reducción de la mena es realizado por el tiempo de 90 minutos y las reacciones idealizadas son las siguientes:



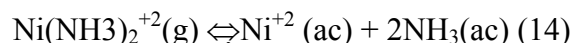
Como quiera que el óxido de níquel esté presente en la mena en solución sólida, el producto final de la reducción contiene níquel como una aleación hierro-níquel. Una vez reducida, la mena es enfriada en atmósfera inerte para evitar la reoxidación de ésta al contacto caliente con el agua.

Luego se aplica la lixiviación amoniacal en una solución que contiene 6,5% de amonio, 3,5% de CO y 1% de Ni. La densidad de la pulpa es de 20% en sólido para un

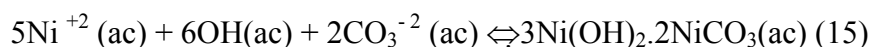
tratamiento óptimo de aireación. El ión ferroso es luego oxidado al estado férrico y sale de la solución como un precipitado gelatinoso según la siguiente reacción:



El producto, llamado licor, es vaporizado de tal manera que el amoníaco en la solución es gradualmente eliminado de la solución y recuperado por hidrólisis y a medida va descendiendo, el níquel precipita. La precipitación ocurre a una concentración total de amoníaco al 2%. Con el níquel presente en solución como diamina compleja, la pérdida de amoníaco es guiada por la reacción:



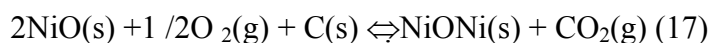
El ión de níquel producido se combina con los iones hidróxidos y carbonatos en solución para formar el carbonato básico de níquel insoluble según la reacción:



A este producto se le somete a una calcinación a una temperatura de 1090°C. Quedando la siguiente reacción:



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 reacción siguiente:



2.4.2.3 Parámetros que afectan la lixiviación

Para controlar el comportamiento de los metales en solución acuosa se deben manejar dos parámetros fundamentales, los cuales son el pH y el potencial de oxidación de la solución, estos están relacionados respectivamente con la reacción ácido-base y la redox en primer lugar y segundo con la concentración-actividad de las especies.

El pH define el carácter ácido o básico de la solución y es el factor principal en la solubilidad de las especies metálicas oxidadas o hidrolizadas. Esto puede ser controlado añadiendo ácido o base durante la reacción para consumir los iones hidroxilo o hidrógeno producidos por la propia reacción. El potencial de oxidación determina las valencias o estado de oxidación de las especies metálicas lo cual influye en que las especies sean solubles o no.

Existen ciertas condiciones necesarias para realizar la lixiviación dinámica y obtener los mejores resultados en el procesamiento del mineral ^[7,10] Estos factores son:

Recuperación: Es el mayor parámetro a considerar en un proceso de lixiviación. Se determina por medio del balance de material sólido en la solución. Dependerá de la cantidad de mineral y agente lixivante.

Tasa de disolución: Se halla conociendo el porcentaje de recuperación como función del tiempo. Esta medida representa la cantidad de metal recuperado por unidad de tiempo y de manera gráfica, es la pendiente de la curva obtenida en la gráfica de porcentaje de recuperación vs. tiempo de lixiviación. Esta tasa de disolución depende de algunas variables:

Tamaño de partícula: La tasa de disolución se incrementa cuando decrece el tamaño de partícula del sólido. Cuando el mineral es finamente molido tendrá mayor área superficial y por ende mayor contacto con el agente lixivante. Desde luego, si el mineral es muy fino se hace más difícil el proceso de filtrado posterior a la lixiviación.

Concentración del agente: Al incrementar esta variable se aumenta la tasa de disolución del mineral en el agente hasta un cierto punto donde disminuye o permanece

constante la recuperación del mineral. Esto indica que tanto el sólido deseado como las impurezas dentro del mineral se disuelven aumentando el consumo de agente.

Agitación: Si se incrementa la agitación dentro de la solución, se aumenta la tasa de recuperación en la lixiviación, pero trae como consecuencia un mayor costo de operación para mantener la agitación. Para evitar esto, es necesario conocer o determinar la velocidad mínima que impida la sedimentación de las partículas en el tanque de lixiviación. A esta velocidad se la denomina velocidad crítica de agitación, la cual depende a su vez del diámetro del tanque, diámetro del agitador y de la distancia de éste al fondo del tanque. Experimentalmente se ha determinado que si la altura del agitador es superior al 30% de la altura del líquido esto implica que el sólido se concentra en el centro del fondo del tanque, mientras que si la altura del agitador es inferior al 10% de la altura del líquido, entonces el sólido se sitúa en la periferia del reactor. En cuanto al diámetro óptimo del agitador, se tiene que éste debe ser aproximadamente 0,45 veces el diámetro del reactor.

Densidad de la pulpa: La tasa de disolución se incrementa al disminuir la densidad de pulpa. Si la densidad de pulpa es grande, aumenta la erosión de los equipos y se hace más difícil su manejo. De igual manera, al haber mucho sólido y poco agente la recuperación del útil disminuye.

Temperatura: La tasa de disolución se incrementa con el aumento de la temperatura. Sin embargo, el aumento de la misma conlleva a que los minerales no deseados se disuelvan junto con el útil y haya un mayor consumo del agente lixivante en la disolución. La temperatura siempre tiene que estar por debajo del punto de ebullición de los agentes lixivantes empleados.

2.5 Agentes lixiviantes

Los reactivos de lixiviación o agentes lixiviantes son todos aquellos compuestos químicos que se usan durante el proceso de la lixiviación y que deben cumplir con una serie de características:

- Deben disolver a los minerales que contienen al útil con la rapidez suficiente para hacer comercialmente utilizable la reacción química correspondiente. Pero al mismo tiempo, deben ser inertes a los componentes de la ganga.
- Deben ser baratos para facilitar su obtención en grandes tonelajes.
- De ser posible, deben poder regenerarse en etapas posteriores para ahorrar el consumo de ácido y disminuir el impacto ambiental que provocan al medio.^[7]

Existe una clasificación de los reactivos dependiendo del tipo de mineral en la mena y de los equipos disponibles en la planta.

- **Reactivos ácidos:** Los mas usados son los ácidos, sulfúrico, clorhídrico y nítrico, estos son capaces de ceder protones al combinar se químicamente .El ácido sulfúrico es el menos costoso pero presenta algunos problemas asociados a su uso y eliminación.
- **Reactivos básicos:** Comprenden los reactivos de origen básico, es decir, aquellas sustancias capaces de aceptar protones al combinar se químicamente. Resultan de la unión de un metal más un grupo hidroxilo. Entre los reactivos más comunes en la lixiviación se encuentran el hidróxido de amonio y el hidróxido de sodio. Se usa para extraer cobalto, níquel y cobre.
- **Reactivos salinos:** Comprenden a los reactivos cuya composición química es una sal. Están formados por la unión de ácidos con bases, por ejemplo se tiene el cloruro férrico, carbonato de sodio y el cloruro de sodio. Se usan fundamentalmente en concentrados de cobre, tungsteno, oro y plata.
- **Reactivos gaseosos:** Son todos aquellos gases que tienen capacidad reductora como el dióxido de carbono y el hidrógeno. Se usa en algunos casos para la extracción de oro.

2.5.1 Ácido cítrico

El ácido cítrico es un sólido blanco, cuya fórmula química es $C_3H_4(OH)(COOH)_3$. Es soluble en agua y ligeramente soluble en disolventes orgánicos. El ácido cítrico se

encuentra en diferentes proporciones en plantas y animales, ya que es un producto intermedio del metabolismo. En mayores cantidades se encuentra en el jugo de las frutas cítricas, de las que se obtiene por precipitación, añadiendo óxido de calcio. El citrato de calcio producido se trata con ácido sulfúrico para regenerar el ácido cítrico.

Al disociarse en agua, este ácido es capaz de ceder tres iones hidrógenos, por esta razón entra en el grupo de los ácidos tripróticos, pero se le considera un electrolito débil, es decir, al disolverse en agua la molécula de ácido cítrico no se disocia por completo sino que tiende al equilibrio, volviendo a la formación de la molécula en vez de la formación del ión. Además, este ácido posee un grupo carbonilo (CO) y otro hidroxilo (OH), por esta razón se le llama en química orgánica ácido tricarbóxico por poseer tres enlaces (COOH) de esta naturaleza. Algunas de sus propiedades fisicoquímicas más importantes son las siguientes:

Tabla 2.3. Propiedades fisicoquímicas del ácido cítrico ^[14].

Peso molecular (g/mol)	192,12
Temperatura de ebullición (°C)	153
Solubilidad en agua a 20°C (g/100ml)	169
Gravedad específica	1542
Constante de acidez 1 (K ₁)	7,4x 10 – 4
Constante de acidez 2 (K ₂)	1,7x 10 – 5
Constante de acidez 3 (K ₃)	4,0x 10 – 7

En ácido cítrico se produce mediante una sucesión de reacciones químicas que ocurren dentro de la célula, las cuales realizan la descomposición final de las moléculas de los alimentos y en las que se producen dióxido de carbono, agua y energía. A este proceso se le llama ciclo de los ácidos tricarbóxicos o ciclo de Krebs, gracias al bioquímico británico H. Krebs ^[15], que descubrió esta descomposición en 1937.

El ciclo de Krebs empieza y acaba con la combinación de la acetil coenzima A (acetil Co A) y el oxalacetato, molécula con cuatro átomos de carbono, para formar ácido cítrico. Este compuesto ácido tiene seis átomos de carbono y experimenta una serie de reacciones químicas catalizadas por enzimas, las cuales separan dos de estos átomos de

carbono desprendidos en forma de dióxido de carbono. Las enzimas también modifican la estructura del compuesto, que se transforma en oxalacetato al final del ciclo. Éste se combina a continuación con la acetil Co A para iniciar de nuevo la cadena de reacciones. Cada ciclo genera una molécula de ATP rica en energía, la cual se forma por la liberación de cuatro electrones que viajan dentro de la célula, y otra molécula de gran contenido energético llamada GTP. El ciclo completo se puede observar en la figura siguiente:

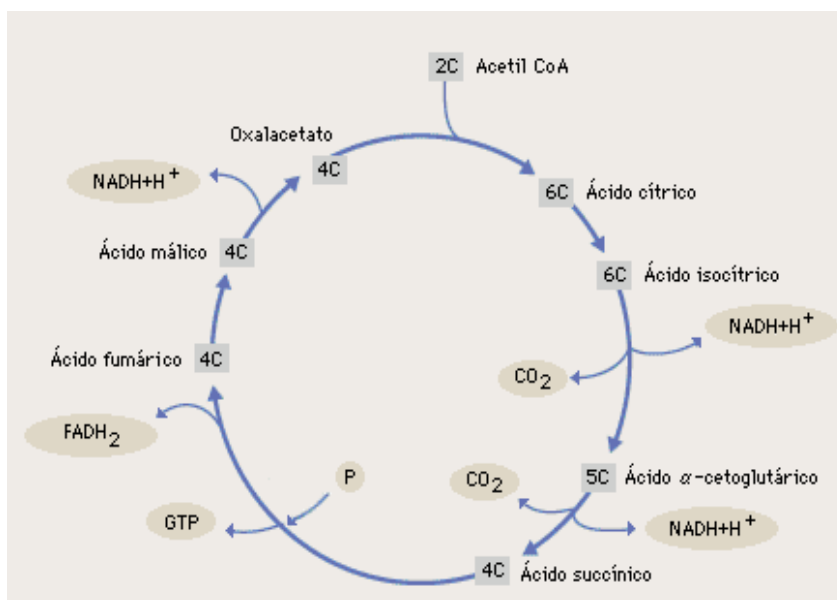


Figura.2.3 Ciclo de Krebs de los ácidos tricarboxílicos. ^[3]

La principal fuente de obtención comercial del ácido es la fermentación del azúcar por la acción del hongo *Aspergillus Níger* ^[16]. Este hongo en su metabolismo, excreta al ácido cítrico, y necesita de varios factores para su producción. Algunos de estos factores son los siguientes:

- **Fuente de carbono:** Los microorganismos producen altos valores de ácidos sólo si crecen en exceso de fuente carbonada, como son los azúcares (glucosa, sacarosa).
- **Aireación:** Si se aumenta la concentración de oxígeno se incrementa la producción del ácido.

- **Control de pH:** Un buen control de pH mejora la producción del ácido durante el metabolismo del hongo.

El ácido cítrico tiene un doble efecto en la disolución de metales, suministra los iones hidronios, por su condición de ácido, al disociarse en agua para favorecer la acidólisis del mineral y permite el acomplejamiento de los metales debido a su capacidad de formar quelatos.^[16] Estos quelatos resultan de la combinación de iones metálicos con la base del ácido orgánico o agente acomplejante, a través de las fuerzas electrostáticas entre los iones metálicos y los ligandos o quelatos en los orbitales de energía de los átomos.

Su formación origina los ligandos polidentados o agentes quelantes, que son cadenas de quelatos en una misma estructura. Los cuales dependiendo del grado de covalencia de los iones metálicos forman geometrías octaédricas o tetraédricas planas y confinan a los mismos al interior del agente quelante. Estos quelatos pueden ser usados en la agricultura como fertilizantes, en la industria farmacéutica como cosméticos, en la industria química como antiespumantes, en la industria alimenticia en jugos y dulces y en la industria metalúrgica como agentes lixiviantes.

2.6 Biolixiviación

La biolixiviación o lixiviación bacteriana consiste en la solubilización o ataque de materias primas, esencialmente naturales, por la acción directa o indirecta de los microorganismos^[7]. Esta técnica es un método novedoso aplicado a la recuperación selectiva de níquel y cobalto.

Los microorganismos que participan en la degradación de los minerales se caracterizan por su capacidad de resistir ambientes extremos. Los habitats donde se desarrollan y reproducen poseen un bajo pH, altas concentraciones de metales pesados y en algunos casos, elevadas temperaturas. Estos microorganismos, por su capacidad lixivante, juegan un papel importante en la solubilización de metales valiosos. Algunos de los microorganismos importantes, que poseen esta característica, están los autótrofos que pueden tratar minerales en forma de sulfuros y en forma de óxidos, y los heterótrofos que

sólo tratan minerales oxidados ^[17].El uso de esta técnica permite obtener varias ventajas y desventajas para su aplicación en la recuperación del útil requerido.

2.6.1 Ventajas y desventajas de la biolixiviación

A continuación se describen las ventajas y desventajas de los procesos de biolixiviación:

Ventajas de la biolixiviación:

- Ausencia de contaminación ambiental por gases sulfurosos. Las emisiones de SO₂ que se producen los procesos de lixiviación, son eliminadas totalmente.
- Se reducen las necesidades energéticas, ya que no se necesita secar los minerales y las temperaturas de los procesos pueden reducirse desde los 1500 °C a menos de 100°C.
- Reducción del consumo de ácidos, sobre todo ácido sulfúrico, ya que este ácido es producido por las bacterias.
- Bajo costo de operación.
- Posibilidad de tratamiento de metales pobres y productos residuales que de otra forma no podrían beneficiarse.
- Flexibilidad en las instalaciones lo que conlleva a la rentabilidad económica.

También existen desventajas en este proceso que limitan su producción a escala industrial, las cuales se nombran a continuación:

Desventajas de la biolixiviación:

- Las velocidades de reacción son lentas, el crecimiento de los microorganismos es bastante lento, se encuentra en el orden de días.
- Se obtienen soluciones muy diluidas lo cual imposibilita la recuperación del metal a partir de ellas.
- El tratamiento de las aguas ácidas que se generan en el proceso antes de su vertido en la naturaleza.

2.6.2 Biolixiviación de lateritas

Recientemente Valix y Malik ^[18] demostraron la aplicabilidad de los microorganismos en la recuperación de níquel y cobalto a partir de minerales lateríticos de bajo grado. En su estudio utilizaron los hongos *Aspergillus niger* y *Penicillium funiculosum*, comprobando la recuperación selectiva de níquel y cobalto con respecto al hierro en la biolixiviación con ácidos orgánicos. Más tarde Coto y colaboradores optimizaron un medio de cultivo para la biolixiviación directa de estos metales a partir de serpentinita niquelífera de Cuba.^[19] Posteriormente Villafañe y Castillo ^[16] determinaron que el cobalto y el níquel son altamente susceptibles a la biolixiviación directa, mediante el estudio de la recuperación de estos elementos de laterita ferruginosa a través de la biolixiviación con cultivos de *Aspergillus Níger*.

2.7 Tratamiento de los licores de lixiviación

La lixiviación es la primera etapa del proceso hidrometalúrgico y su resultado es la producción de un licor de lixiviación el cual puede estar diluido o concentrado y para llegar al metal en estado elemental es necesario tratarlo en varias etapas, las cuales son la de *purificación y/o concentración* y la de *precipitación*. En la figura siguiente se muestran las distintas posibilidades de tratamiento de los licores de lixiviación en función de que estos sean diluidos o concentrados.

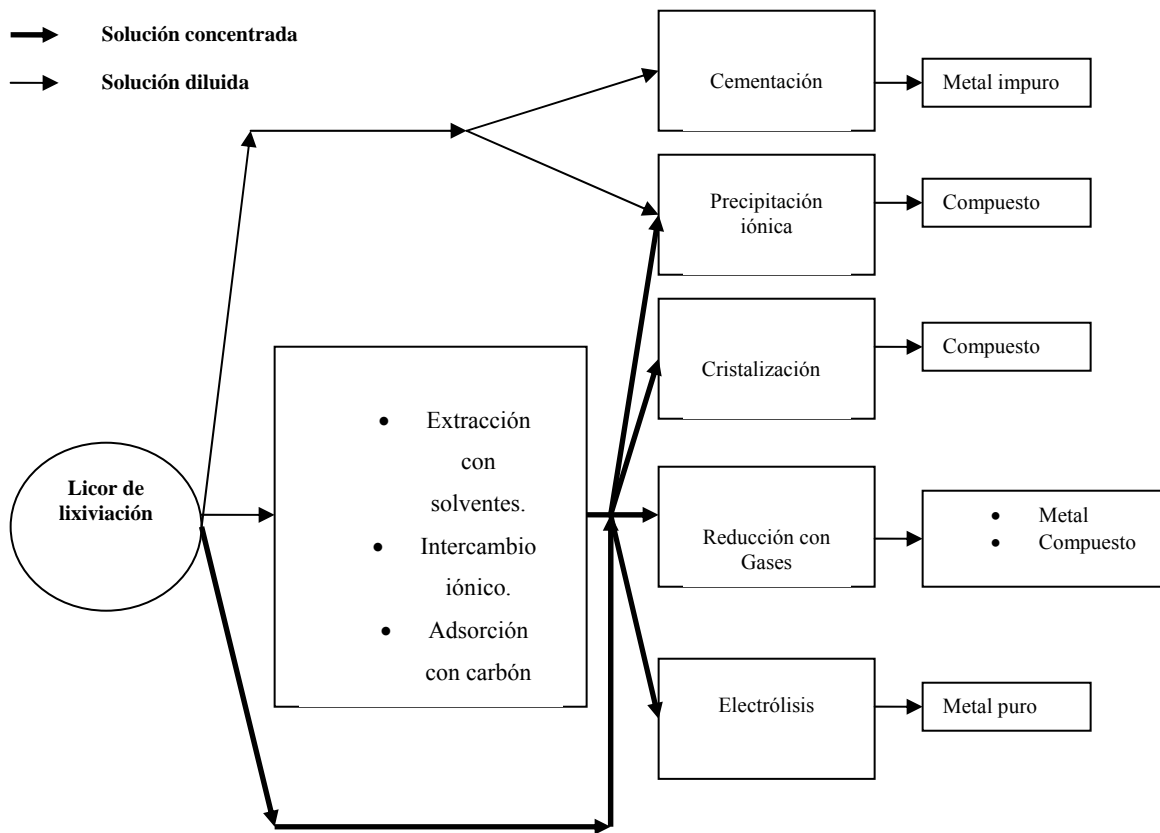


Figura.2.4 Métodos de tratamientos de licores de lixiviación ^[7]

- Cementación:** este método se basa en añadir a la solución un metal más activo para desplazar de ella a otro metal menos activo, este proceso es de naturaleza esencialmente electroquímica y se puede utilizar tanto en la etapa de purificación de las soluciones como en la precipitación del metal. Se debe tomar en cuenta que si la cementación se incluye en un proceso hidrometalurgico que utiliza una lixiviación ácida, el reactivo no se regenera durante la etapa de precipitación. La cementación no se suele aplicar en procesos de ciclo cerrado que contemplan una lixiviación ácida de la materia prima, sin embargo presenta ciertas ventajas como lo son: efectividad en la precipitación sobre todo cuando se aplica a soluciones diluidas que son difíciles de tratar por otros métodos; simplicidad en la operación; poco sensible a la presencia de impurezas en la solución.

- ***Precipitación iónica***: en este método un reactivo iónico se agrega a la solución para que se combine con el catión metálico y así formar un complejo insoluble, los compuestos formados son de baja solubilidad por lo que el proceso suele ser rápido.
- ***Cristalización***: este método se logra mediante evaporación hasta que la concentración del soluto sobrepase la concentración de saturación. Las solubilidades de la mayoría de las sales metálicas disminuye drásticamente al aumentar la temperatura por encima de 200°C con lo que la cristalización se puede realizar a temperaturas y presiones elevadas. Metales químicamente parecidos se pueden separar con esta técnica si sus solubilidades en solución acuosa son distintas.
- ***Reducción con gases***: en la precipitación metalúrgica de metales, el hidrógeno juega un papel muy importante. El hidrógeno a alta presión y temperatura permite la precipitación de metales u óxidos. El producto de esta técnica es de alta pureza. ^[10] La reducción con hidrógeno puede considerarse como un proceso electroquímico que supone la existencia simultánea de reacciones anódicas y catódicas.
- ***Reducción electrolítica (electrólisis)***: la electroganancia de metales a partir de licores de lixiviación, con o sin tratamiento previo de purificación, constituye el proceso de precipitación que cuantitativamente tiene mayor importancia en hidrometalurgia. La electrólisis se basa en la descomposición de un compuesto iónico en fase acuosa por el paso de una corriente eléctrica continua. La celda electrolítica es exactamente igual a la celda electroquímica o galvánica, como las que se generan en los fenómenos de corrosión, aunque con la polaridad de los electrodos invertida. La reacción en el ánodo durante la corrosión es siempre la disolución del metal. En la electrólisis esta reacción es solo una de las varias posibles, incluyendo el desprendimiento de un gas, la absorción de un gas y la oxidación de un ión metálico. El campo de aplicación de esta técnica incluye a un gran número de metales que van desde los más nobles, como el oro, hasta los más activos como el manganeso. Por electrólisis se precipitan metales tan importantes como el cobre, cinc, oro, plata, níquel, etc. ^[10]

2.7.1 Extracción con solventes orgánicos:

Mediante esta técnica una solución acuosa que contiene el metal de interés en baja concentración y acompañado de impurezas se mezcla con un solvente orgánico que contiene un reactivo de la misma naturaleza. El metal de interés reacciona con este reactivo para formar un complejo químico que es más soluble en la fase orgánica. La solución que contiene el metal de interés es llamada *solución fértil*. Las fases resultantes se denominan respectivamente: *refinado*, que es la solución acuosa que contiene el metal de interés en baja proporción y *extracto orgánico*, que es el disolvente que contiene la mayor parte del metal valioso. En la etapa de reextracción, el metal se lleva de nuevo a una fase acuosa, recirculándose la fase orgánica. El resultado es que se obtiene un producto final que contiene al metal con un mayor grado de pureza y con una concentración más elevada.

Para el tratamiento cuantitativo de estos procesos se requiere el conocimiento de los datos de equilibrio del soluto en ambas fases y la velocidad con que tiene lugar la transferencia de masa hasta alcanzar las condiciones de equilibrio.

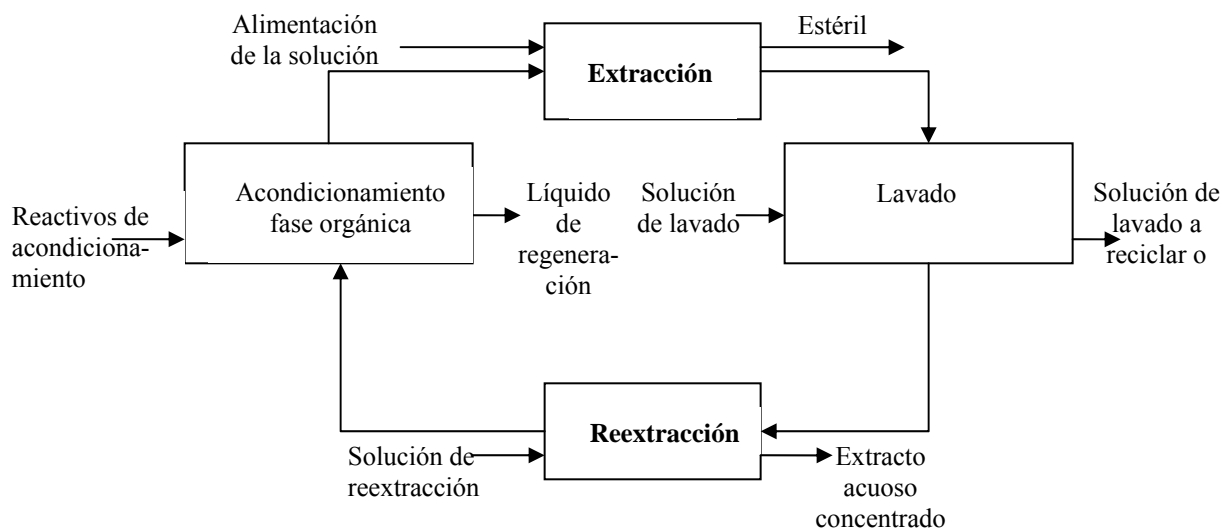


Figura 2.5 Esquema de un proceso de extracción con solventes orgánicos. [7]

2.7.2 Adsorción con carbón activado

El principio de los procesos de adsorción se basa en utilizar la capacidad de ciertas sustancias sólidas para retener selectivamente a especies iónicas o moleculares a partir de una solución. La principal característica del carbón activado es su gran área superficial por unidad de masa y el proceso se define como la adsorción de determinados aniones metálicos sobre los lugares de cambio iónico de la superficie del carbón cuando se pone en contacto con una solución fértil. Este proceso es ampliamente utilizado en hidrometalurgia para la recuperación de metales preciosos a partir de soluciones cianuradas. ^[8]

2.7.3 Intercambio iónico

El intercambio iónico es una reacción química reversible, que tiene lugar cuando un ion de una disolución se intercambia por otro ion de igual signo que se encuentra unido a una partícula sólida inmóvil ^[20]. Un intercambiador iónico se define como un material que contiene posiciones fijas cargadas positiva o negativamente, las cuales están neutralizadas por los correspondientes contraiones. Los contraiones son iones lábiles y en una disolución electrolítica pueden intercambiarse por una cantidad estequiométricamente equivalente de iones de carga de igual signo. Por otro lado, los co-iones, que son iones del mismo signo que los iones fijos del intercambiador, pueden intervenir en el proceso global.

2.7.3.1 Clasificación de los intercambiadores iónicos:

Los intercambiadores iónicos forman un grupo de materiales heterogéneos, donde la característica común es que contienen una carga eléctrica fija capaz de unir a iones de carga opuesta. Se clasifican en dos grupos: por su origen en intercambiadores orgánicos e inorgánicos y por su composición química en naturales y sintéticos. ^[21]

➤ **Intercambiadores iónicos inorgánicos:**

Intercambiadores inorgánicos naturales: Dentro del grupo de los naturales se encuentran los aluminosilicatos como zeolitas, arcillas minerales y feldespatos ^[22]. Las zeolitas y las arcillas son minerales de aluminosilicatos ampliamente distribuidos en la corteza terrestre. Algunas proceden de la erosión de las rocas, otras aparecen como depósitos sedimentarios y, por último, algunas tienen origen volcánico.

Intercambiadores inorgánicos sintéticos: se pueden subdividir en las siguientes categorías:

- Óxidos metálicos hidratados
- Sales insolubles de metales polivalentes
- Sales complejas basadas en hexacianoferratos insolubles
- Zeolitas sintéticas.

➤ **Intercambiadores iónicos orgánicos**

Intercambiadores orgánicos naturales

Existen varios polímeros naturales que actúan como intercambiadores iónicos, como celulosa, ácido algínico, chitina, chitosan, dextrano y agarosa, y también derivados de éstos. Chitina y chitosan son dos polisacáridos naturales que han mostrado excelentes propiedades en la fijación de metales. La chitina es un polímero lineal de alto peso molecular de la N-acetil-D-glucosamina, que abunda en las paredes celulares de algunos hongos y en el caparazón de crustáceos como cangrejos, langostas y langostinos. El chitosan es un derivado de la chitina que se obtiene por hidrólisis de esta última, y consiste en uniones de D-glucosamina. La presencia de nitrógeno en su estructura hace que sean susceptibles de emplearse como polímeros quelatantes de metales.

Resinas orgánicas sintéticas

Los intercambiadores sintéticos consisten en una matriz polimérica reticulada por la acción de un agente entrecruzante y derivatizada con grupos inorgánicos que actúan como grupos funcionales. Son los materiales más habituales en las aplicaciones de intercambio iónico en la industria.

2.7.3.2 Resinas de intercambio iónico

Los intercambiadores iónicos más ampliamente usados son los intercambiadores iónicos poliméricos sintéticos, sólidos orgánicos llamados normalmente *resinas de intercambio iónico*. Las resinas de intercambio iónico son estructuras tipo gel o macrorreticulares basadas principalmente en una red irregular, macromolecular y tridimensional de hidrocarburos.

La caracterización de las resinas requiere del estudio del material utilizado para la construcción del esqueleto o matriz de la misma, de los agentes entrecruzantes utilizados para su insolubilización y el entrecruzamiento de las cadenas hidrocarbonadas y, por último, del número y tipo de grupos ionogénicos o sitios activos. El comportamiento de las resinas como intercambiadores iónicos depende de la naturaleza y concentración de los grupos iónicos que se hallan fijos en la matriz. Su concentración en la resina determina la capacidad de ésta. Por otra parte, los grupos funcionales de la resina pueden tener propiedades ácido-base, por lo que según el pH pueden estar en su forma ácida o básica, lo cual afecta al equilibrio del proceso. El grado de entrecruzamiento de la matriz de las resinas depende de la concentración del agente entrecruzante utilizado en la preparación de las mismas. ^[23]

2.7.3.3 Preparación de las resinas de intercambio iónico

Las rutas sintéticas más utilizadas para preparar las matrices poliméricas son la polimerización por condensación y la polimerización por adición, siendo esta última la más utilizada debido a la mayor estabilidad química y térmica de la matriz obtenida. La mayoría

de las resinas comerciales están basadas en la estructura estireno-divinilbenceno, debido a su buena resistencia química y física y a su estabilidad en todo el rango de pH y a la temperatura. [22]

La polimerización por adición: se realiza añadiendo cantidades variables de divinilbenceno (DVB) dependiendo del grado de entrecruzamiento que se quiera alcanzar. El grado de entrecruzamiento, se mide según la cantidad de DVB puro (el producto comercial contiene del 40 al 55% de isómeros de DVB y del 45 al 60% de etilestireno, el cual también se incorpora a la matriz). En el proceso de polimerización por adición, el estireno y divinilbenceno, que son insolubles en agua, se mezclan mediante un agitador a una velocidad que rompe la mezcla en pequeñas esferas. Estas esferas a medida que transcurre la reacción se endurecen formando perlas esféricas, que es la forma en la que se suelen presentar estas resinas. En este punto, el copolímero no está funcionalizado, este proceso también es llamado polimerización de perlas.

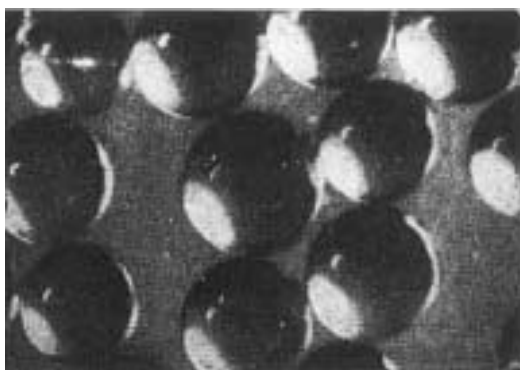


Figura.2.6 Polímero de estireno divinilbenceno en forma de perlas esféricas [23]

En la figura siguiente se observa una representación esquemática del proceso de polimerización.

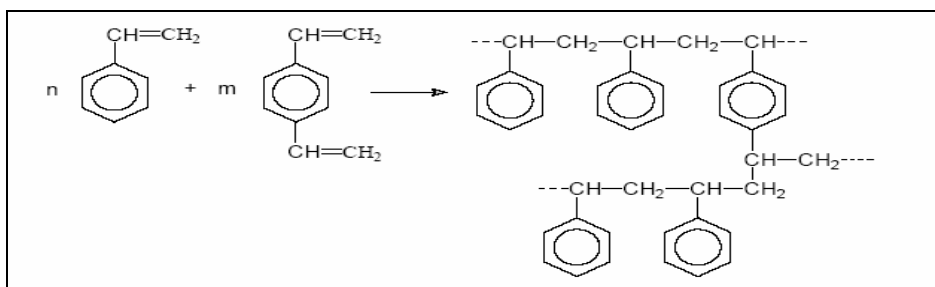


Figura.2.7 Polimerización del estireno en presencia de divinilbenceno ^[23]

Por otro lado, en las resinas de *polimerización por condensación*, la matriz suele construirse a partir de fenol y formaldehído, en este proceso la estructura que se obtiene no depende sólo de la mezcla de reactivos, sino también de las condiciones experimentales.

Los métodos para introducir grupos iónicos en la estructura son similares a los mencionados anteriormente en las técnicas de polimerización por adición. Existen dos formas de obtener una resina de intercambio iónico funcionalizada:

1. Incorporar el grupo funcional durante la polimerización, por ejemplo empleando monómeros ya funcionalizados.

2. Primero se lleva a cabo el proceso de polimerización y después se introducen los grupos funcionales sobre la matriz polimérica mediante las reacciones químicas como sulfonación o cloración-aminación. Este es el proceso utilizado más ampliamente. Según el grupo funcional introducido en la matriz las resinas se pueden clasificar en básicas (aniónicas) y en ácidas (catiónicas), que a su vez, se pueden subdividir según el carácter ácido –básico, en débiles o fuertes. ^[6,19]

Clasificación de las resinas de intercambio iónico según el grupo funcional:

- **Resinas catiónicas de ácido fuerte** : Se producen por sulfonación del polímero con ácido sulfúrico . El grupo funcional es el ácido sulfónico, -SO₃H

- **Resinas catiónicas de ácido débil:** El grupo funcional es un ácido carboxílico -COOH, presente en uno de los componentes del copolímero, principalmente el ácido acrílico o metacrílico.
- **Resinas aniónicas de base fuerte:** Se obtienen a partir de la reacción de copolímeros de estireno-divinilbenceno clorometilados con aminas terciarias. El grupo funcional es una sal de amonio cuaternario, R_4N^+ .
- **Resinas aniónicas de base débil:** Resinas funcionalizadas con grupos de amina primaria, $-NH_2$, secundaria, $-NHR$, y terciaria, $-NR_2$. Suelen aplicarse a la adsorción de ácidos fuertes con buena capacidad, pero su cinética es lenta.
- **Resinas quelantes:** En estas resinas el grupo funcional tiene las propiedades de un reactivo específico, ya que forman quelatos selectivamente con algunos iones metálicos. Los átomos más frecuentes son azufre, nitrógeno, oxígeno y fósforo, que forman enlaces de coordinación con los metales. Sus ventajas sobre las demás es la selectividad que muestran hacia metales de transición y que el carácter de ácido débil del grupo funcional facilita la regeneración de la resina con un ácido mineral. No obstante son poco utilizadas en la industria por ser más caras que las anteriores y por tener una cinética de absorción más lenta. La resina quelante más conocida tiene como grupo funcional el ácido iminodiacético.^[7,8]

Las resinas convencionales no son reactivos específicos y tienden a cargarse con todas las especies presentes en la solución en mayor o menor grado dependiendo de sus características químicas, lo cual hace que metales que se recuperan por vía húmeda no puedan ser tratados con esta técnica. En estos casos y para mejorar la selectividad se emplean las resinas quelantes.

En el siguiente cuadro se resumen las resinas de intercambio iónico más utilizadas en hidrometalurgia:

Tabla 2.4 Resinas de intercambio iónico mas utilizadas en hidrometalurgia ^[7]

Tipo	Clase	Nombre Comercial	Fabricante
Intercambio cationico	Fuertemente ácidas	Amberlite 200 Lewatit SP-120	Rohm&haas Bayer Chem. Co.
	Débilmente ácidas	Amberlite IRC-84, IRC-50,IRC-172	Rohm&haas
	Quelantes	Dowex A1, XF-4195, XF-4196, y XFS-43084, Duolite ES-63 y CS-346 Lewatit TP-207	Dow Chem. Co Bayer Chem. Co.
Intercambio aniónico	Fuertemente básicas	Amberlite IRA-400 Deacidite FF-530 Ionac A-580	Rohm&haas Permutit Co. Ionic Chem. Co
	Débilmente básicas	XE-270 XE-299	Rohm&haas

2.7.3.4 Propiedades de las resinas de intercambio iónico

Las resinas de intercambio iónico que provienen del proceso de polimerización por adición, presentan las siguientes propiedades:

Características físicas: el color de las perlas depende del grado de entrecruzamiento, del tipo de grupo funcional, pureza de los reactivos de síntesis, retención de disolventes, etc. pudiendo ser desde marrón a blanco.

Estabilidad: diversos factores afectan a la estabilidad: temperatura, corrosión química o resistencia mecánica. La temperatura puede provocar la disminución del grado de entrecruzamiento o de grupos ionogénicos. Por lo que respecta a la corrosión química, las resinas resisten el ataque de ácidos y bases fuertes, así como de agentes redox débiles. Sin embargo, son atacadas por agentes reductores u oxidantes más potentes. Por último, las resinas se ven también dañadas por efectos mecánicos, así ocurre con el deterioro externo de las perlas debido al uso continuado y a la presión a la que son sometidas durante los procesos de aplicación correspondientes.

Capacidad: la capacidad de una resina hace referencia al número de grupos ionogénicos o sitios activos por unidad de masa o volumen de intercambiador. Esta propiedad es independiente del tamaño de partícula, de la naturaleza del ion o de las condiciones experimentales.

Grado de entrecruzamiento: depende de la cantidad de DVB presente en la polimerización. Un grado de entrecruzamiento pequeño permite que la resina se pueda hinchar mucho, llegando, incluso, a disolverse por el contrario, un grado de entrecruzamiento elevado proporciona mayor resistencia y solidez a la resina, así como mayor selectividad, baja porosidad y poca capacidad de hinchamiento.

Hinchamiento: las resinas tienden a absorber solvente del medio en el que están, aumentando su volumen gracias a su estructura de gel elástico. El hinchamiento se debe principalmente a la presión osmótica o diferencia de presión con la disolución externa creada por la alta concentración iónica interna. Esta presión, que tiende a disminuir la concentración iónica interna tomando solvente del medio e hinchando la resina, está en equilibrio con las fuerzas de flexibilidad de la resina. El equilibrio de hinchamiento depende de:

- *Naturaleza de la resina*: mientras una resina de tipo gel tiende a absorber mucha cantidad de disolvente, una resina macroreticular absorbe mucho menos
- *Naturaleza del grupo ionogénico*: cuanto más disociados están estos grupos y mayor es su tendencia a solvarse mayor es el hinchamiento.
- *Naturaleza de los iones lábiles*: el volumen de la resina aumenta cuanto mayor es el tamaño de los iones hidratados y disminuye al aumentar la carga del ion.
- *Capacidad o número de grupos ionogénicos*: al aumentar la capacidad, aumenta también el hinchamiento, como consecuencia de un mayor gradiente osmótico con la solución externa.
- *Concentración de la disolución externa*: consecuentemente a lo indicado anteriormente, la concentración de la disolución externa afecta a la diferencia de concentraciones interna y externa y, por tanto, a la presión osmótica. Este factor es más importante en resinas poco reticuladas. ^[20,23]

2.7.3.5 Clasificación de las resinas según su estructura de red polimérica

Respecto a la parte orgánica de la resina, según la estructura de su red polimérica, aquéllas pueden clasificarse en:

- **Resinas microporosas o tipo gel:** son resinas con una red macroscópicamente homogénea y elástica. Este tipo de resinas se caracteriza por presentar una matriz sin poros. En su lugar presenta canales a través de su estructura que provienen del .hinchamiento. o del gel. El tamaño de estos canales será mayor cuanto menor sea el porcentaje de DVB utilizado en la síntesis.
- **Resinas macroporosas o macroreticulares.** Son resinas con un grado de entrecruzamiento más elevado que las anteriores. Dentro de su estructura coexisten macroporos y microporo lo cual proporciona a la resina una elevada área superficial interna.
- **Resinas isoporosas.** Las resinas isoporosas constituyen un grupo en el que su estructura se modifica durante la síntesis de tal manera que se obtienen polímeros con un tamaño de poro relativamente uniforme. Así, estas resinas presentan una baja sensibilidad al envenenamiento orgánico; tienen una mayor capacidad, eficacia de regeneración y menores costes de producción.

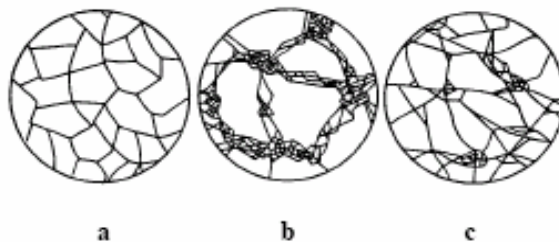
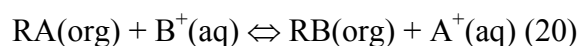


Figura 2.8 Modelos estructurales de resinas tipo gel (a), macroporosas (b), isoporosas (c) ^[24]

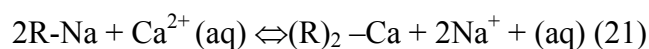
2.7.3.6 Equilibrio del intercambio iónico:

Una resina se puede visualizar como una red tridimensional de cadenas de polímeros unidas unas a otras, a determinados intervalos, por otras moléculas. Los grupos funcionales introducidos en la red sufren ionización para producir cationes (o aniones) que son capaces de intercambiarse con otros iones presentes en la solución en la cual se encuentra inmersa la resina. La resina se comporta como un electrolito del cual solo los cationes o aniones están disponibles para reaccionar químicamente.

Si la cantidad de resina de intercambio iónico se encuentra en contacto con un volumen limitado de solución diluida que contiene iones B^+ , entonces se puede producir el intercambio de iones A^+ , por iones B^+ y la reacción se puede ilustrar en la siguiente ecuación:



Esta reacción se puede ilustrar con la siguiente ecuación tomando como ejemplo el intercambio entre el ion sodio, Na^+ , que se encuentra en los sitios activos de la matriz R, y el ion calcio, Ca^{2+} , presente en la disolución que contacta dicha matriz.



Una representación simplificada de lo que está sucediendo en los sitios activos de la resina se puede ver en esta figura:

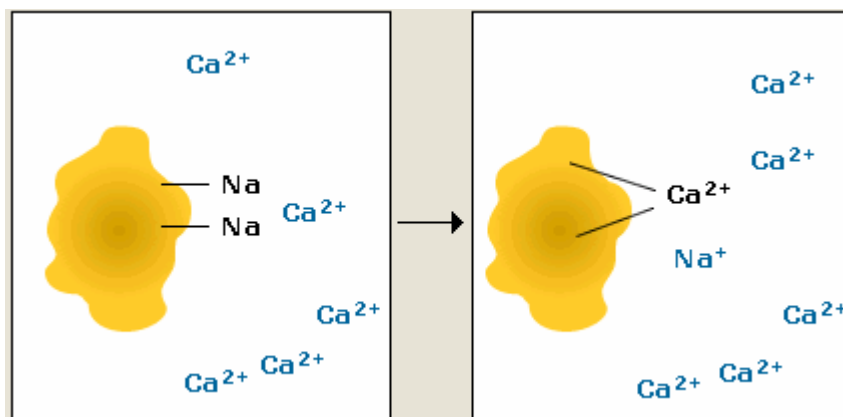


Figura 2.9 Interacción de una resina de intercambio iónico con una solución de iones calcio.^[23]

Cuando solución pasa a través de la resina, los iones presentes en dicha solución desplazan a los que estaban originariamente en los sitios activos. La eficiencia de este proceso depende de factores como la afinidad de la resina por un ion en particular, el pH de la disolución si el grupo activo tiene carácter ácido y básico, la concentración de iones o la temperatura. Para que tenga lugar el intercambio iónico, los iones deben moverse de la disolución a la resina y viceversa. Este movimiento se conoce como proceso de difusión. La difusión de un ion está en función de su dimensión, carga electrostática, la temperatura y también está influenciada por la estructura y tamaño de poro de la matriz. El proceso de difusión tiene lugar entre zonas de distinta concentración de iones, de más concentrado a menos, hasta que tengan la misma concentración.^[21]

2.7.3.7 Coeficiente de selectividad

El coeficiente de selectividad se define como la relación de equilibrio que se obtiene por la aplicación formal de la ley de acción de masas al proceso de intercambio iónico, caracterizando cuantitativamente la capacidad relativa del intercambiador iónico para escoger uno de los dos iones presentes en la misma solución.

La relación que caracteriza el equilibrio de intercambio iónico no es propiamente una constante de equilibrio, ya que es un coeficiente que depende de las condiciones

experimentales y no representa las actividades de las especies. Se representa generalmente con la letra K y se define como: [8]

$$K_A^B = \frac{\bar{C}_B * C_A}{C_B * \bar{C}_A}$$

siendo C la concentración de los iones en fase acuosa y \bar{C} la concentración en la fase resina. Cualquier coeficiente estequiométrico se vería reflejado en la expresión del coeficiente de selectividad como exponente. La constante termodinámica daría una expresión en función de las actividades muy difícil de calcular, por lo que a efectos prácticos, se usa el coeficiente de selectividad en función de las concentraciones. En definitiva, el coeficiente de selectividad predice el comportamiento, la afinidad o la selectividad de la resina respecto a un ion determinado en unas condiciones experimentales concretas. De esta manera, según la expresión I-1, valores de K por encima de 1, indican que la resina es más afín a la especie B; cuando es inferior a 1 indica que es selectiva a la especie A, mientras que si es igual a la unidad, el intercambiador iónico no muestra preferencia por ninguno de los iones en concreto. No obstante, en general, el coeficiente de selectividad se define de manera que su valor sea mayor que la unidad.

Factor de separación

El factor de separación guarda cierta similitud con el coeficiente de selectividad. Se representa con la letra α con un subíndice y un superíndice relativos a las dos especies que participan en el proceso de intercambio iónico: [8]

$$\alpha_A^B = \frac{X_A * Y_B}{X_B * Y_A} = \frac{Y_B * (1 - X_B)}{X_B * (1 - Y_B)}$$

donde, X corresponde a la fracción equivalente de los iones en fase acuosa e Y a la fracción equivalente de los iones en fase resina. El factor de separación indica la preferencia del intercambiador iónico por uno de los iones presentes en la disolución, diferenciándose respecto al coeficiente de selectividad en que el factor de separación no incluye los factores estequiométricos en su definición, por lo que sólo serán equivalentes cuando la relación estequiométrica entre los iones sea de 1:1.^[8]

2.7.3.8 Factores que determinan la selectividad

De manera general, para una resina de intercambio iónico de naturaleza orgánica, la selectividad depende de los siguientes factores:

Características de los iones. La tendencia de un ion a ser retenido por la resina depende de su carga y tamaño:

- Cuanto mayor es la carga del ion, mayor es la selectividad del ion en la resina. Esto se debe al efecto conocido como electroselectividad, por el que un intercambiador iónico tiene más afinidad por el ion de mayor carga, viéndose acentuado este efecto con la dilución de la solución.
- Cuanto mayor es el radio iónico del ion, mayor será la retención, ya que el ion estará menos hidratado. Esto se debe a que iones muy solvatados provocan un hinchamiento de la resina excesivo, por lo que la presión que esto provocaría desestabilizaría la estructura de la resina. Por tanto, en presencia de un ion con radio de hidratación inferior al que inicialmente está en la resina, ésta tiende a relajarse (contrayéndose) favoreciendo la entrada de un ion poco hidratado. Es necesario señalar que el intercambio iónico sólo se ve afectado por el tamaño del ion intercambiable.

Características de la resina. Las características del intercambiador iónico también condicionan la afinidad de éste hacia los iones:

- El grado de entrecruzamiento no afecta al orden de afinidad sino a los valores absolutos del coeficiente de selectividad. En general, éste aumenta cuando el grado de entrecruzamiento aumenta.

- Las características del grupo intercambiador: una resina de ácido débil de tipo carboxílico tiene mayor afinidad por el protón que por otros iones aunque éstos sean divalentes, ya que el grupo carboxílico tiene poca tendencia a disociarse. Otro ejemplo es que resinas aniónicas pueden presentar un orden de selectividad diferente para iones como el hidroxilo, acetato o fluoruro, según sea el grupo intercambiador. Estas desviaciones de la idealidad pueden ser debidas a interacciones específicas del intercambiador como, por ejemplo, formación de pares iónicos, formación de complejos estables, o por otro lado, a la presencia de iones cuya estructura sea similar a la de la matriz.^[23]

Características de la disolución externa. La disolución externa condiciona en un alto grado la tendencia a la retención de un ion en la resina. Los factores más relevantes son:

- El pH determina la existencia o no de aniones procedentes de ácidos débiles. Este efecto es realmente espectacular en el caso de los aminoácidos: diferencias de 0.1 unidades de pH permiten la separación cromatográfica de los mismos.
- Formación de complejos en la disolución. Por norma general, el intercambiador iónico prefiere el ion más débilmente asociado con el co-ion. De la misma forma, el ion que pasa a la disolución es el que forma un par iónico o un complejo más estable con el co-ion.
- La captura de un ion se puede favorecer eliminando el contraion de la disolución por precipitación. Sin embargo, este método no es muy utilizado ya que puede obturar los poros de la resina.

2.7.3.9 Técnicas generales para el tratamiento de soluciones mediante resinas de intercambio iónico.

Intercambio iónico en discontinuo

En las operaciones en discontinuo, se mezcla la resina y la solución en un recipiente hasta que el intercambio de iones alcanza el equilibrio. Esta configuración no puede

aplicarse para devolver la resina a su forma iónica original, ya que el proceso de regeneración en discontinuo no es químicamente eficiente. Es necesario recuperar la resina por decantación y transferirla a una columna para proceder a su regeneración. Este método, a pesar de ser muy eficiente, tiene pocas aplicaciones industriales ^[21]

Intercambio iónico en columna

Esta configuración es la que se emplea más a menudo en los procesos de intercambio iónico. La resina se coloca en el interior de una columna vertical, a través de la cual fluye la solución a tratar. El proceso consta de varias etapas que se describen brevemente a continuación:

Etapas del proceso de intercambio iónico en columna

- **Empaquetamiento de la columna:** Consiste en introducir la resina en el interior de la columna,
- **Acondicionamiento del intercambiador:** Muchas resinas comerciales se venden en una forma iónica que puede no ser la adecuada para el tratamiento que se desea realizar. Por ejemplo, una resina básica fuerte que tenga como contraion un grupo OH⁻ y que, por necesidades del proceso, sea deseable tener un ion Cl⁻. En la etapa de acondicionamiento se procede a cambiar el contraion de la resina colocandola en contacto con una disolución concentrada del ion que se desea tener. Una vez se ha conseguido este objetivo y la resina está en la forma iónica deseada debe eliminarse el exceso de esta disolución lavando la resina con agua destilada.

Etapa de carga: en esta etapa tiene lugar el intercambio de iones entre la solución a tratar y el intercambiador. La disolución a tratar se introduce en la columna y fluye gradualmente a través del intercambiador. Las condiciones de operación (velocidad de flujo, pH de la disolución etc) dependerán del tipo de intercambiador utilizado, y es importante optimizarlas para obtener un buen rendimiento en cuanto a capacidad y selectividad. Cuando el intercambiador comienza a estar saturado con los iones de la

disolución que entra, se observa un aumento de la concentración de dichos iones en la disolución que sale de la columna. Esta descarga de iones se conoce como “*breakthrough*” o capacidad de ruptura, e indica que el tratamiento de la disolución por el intercambiador ya no está siendo efectivo. Una vez la concentración de estos iones en la disolución de salida iguala a la de la concentración de entrada, el intercambiador ha agotado toda su capacidad de intercambio en las condiciones de operación.

La siguiente figura muestra una curva típica de capacidad de ruptura de una resina

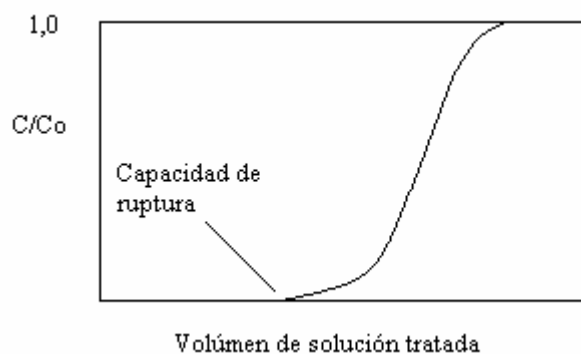


Figura 2.10 Curva de ruptura en adsorción [7]

Etapa de regeneración la resina o de elución: la etapa de regeneración consiste en devolver a la resina saturada a su forma iónica inicial, desplazando de esta manera los iones del metal de interés retenidos en ella empleando un exceso de un determinado electrolito llamado regenerante o eluyente, por ejemplo un ácido mineral. Esta etapa es importante en el proceso de intercambio iónico ya que el buen funcionamiento del intercambiador en sucesivos procesos de carga depende de una regeneración eficiente.

Para obtener el máximo rendimiento de esta etapa es importante optimizar parámetros como la concentración y volumen de disolución regenerante así como la velocidad de flujo. Una representación de la concentración del ion metálico frente al volumen de solución que abandona la columna, también llamado eluido, es lo que se

denomina curva de elución. Los agentes de elución más utilizados son ácidos, bases y sales complejantes.

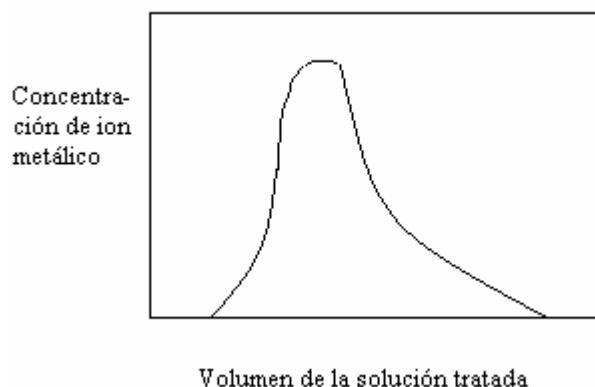


Figura 2.11 Curva de elución de una resina de intercambio iónico ^[7]

Recientemente Mendez y Martin ^[1], corroboraron que las resinas de intercambio iónico con grupo funcional iminodiacético son adecuadas para la recuperación de níquel y cobalto a partir de soluciones de lixiviación con ácido sulfúrico de minerales lateríticos, presentando alta selectividad hacia los metales de transición

Intercambio iónico en pulpas de lixiviación.

En esta operación se mezcla la resina de intercambio iónico directamente con la pulpa proveniente del proceso de lixiviación con la finalidad de eliminar las operaciones de separación sólido-líquido, las cuales resultan muy costosas, además de evitar pérdidas de productos valiosos en la etapa de separación de la pulpa. ^[2]

Mediante la técnica de resina en pulpa Mendez y Martin ^[2], lograron obtener recuperaciones de 99,8% de níquel y 99,7% de cobalto.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Recolección del mineral

La recolección de la muestra se realizó en un depósito de laterita niquelífera ubicado en Tinaquillo estado Cojedes y para conocer el tenor general del mineral a lo largo de toda la extensión del depósito, se extrajo una muestra en diferentes puntos ubicados en distintas posiciones y alturas, estos lugares se clasificaron en dos frentes llamados Damica y Arnesen y las muestras tomadas fueron analizadas químicamente a fin de tener una composición general del depósito.

El frente Damica fue dividido en tres niveles para recolectar las muestras a utilizar. Al nivel más bajo se le dio el nombre de cota 0, al nivel intermedio se le dio el nombre de cota 1, éste se encuentra ubicado 10 metros por encima de la cota 0, y al nivel más alto se le dio el nombre de cota 2, este se encuentra ubicado 25 metros por encima de la cota 0. Las muestras fueron tomadas de los diferentes niveles ^[25].



Figura 3.1. Vista de los tres frentes de la mina estudiada (Damica): (a) Cota superior (T2) y Cota intermedia (T1). (b) Cota intermedia (T1) y Cota inferior (T0).

3.2 Caracterización del mineral

El mineral fue caracterizado de forma visual (color, tamaño, consistencia) y por medio de la técnica de análisis Difracción de Rayos X, la cual permite identificar compuestos o fases presentes en el mineral y así establecer la factibilidad del proceso de extracción de manera rentable.

La determinación de las fases que se encuentran presentes en las muestras del mineral tomadas de los frentes fue llevada a cabo por Betancourt E. y Vivas R. ^[25], en su estudio de extracción de níquel y cobalto en lateritas por medio de lixiviación ácida en columnas.

3.2.1 Homogeneización

Para la homogeneización de las muestras se realizó el siguiente procedimiento: primero se tomaron las muestras de los diferentes puntos en cantidades iguales para preparar una mezcla fina y homogeneizarla por medio del método del cono, luego la mezcla se pasó a través de una cuarteadora Jhonson para así garantizar su homogeneidad. A esta muestra homogeneizada proveniente de las tres cotas se le dio el nombre de todo en uno. Con estas muestras posteriormente se realizaron las lixivitaciones.

3.2.2 Caracterización visual

La muestra homogeneizada fue analizada visualmente determinando características como color del mineral, partículas de otros colores presentes, su forma y su tamaño. En este proceso se toma en cuenta cualquier otra característica particular que presente el mineral.

3.2.3 Caracterización por Difracción de Rayos X

El análisis por difracción de rayos X es de gran importancia ya que permite determinar las fases presentes en el mineral, aunque, esta técnica tiene la limitación de que

no es capaz de determinar fases que se encuentren presentes en bajas concentraciones ya que el espectro de las fases presentes en altas concentraciones crea una interferencia que se solapa con el de las especies que se encuentran en menor concentración.

Para realizar el ensayo el mineral es molido hasta obtener la granulometría adecuada. Las condiciones se fijaron para el cátodo en 40Kv y 30mA. Se emplea un cátodo de cobre con su respectiva longitud de onda. El goniómetro se fija con una velocidad de barrido de ángulo en 1,5°/min, midiendo cada 0,1°. El difractor usado es el modelo D8 ADVANCE, construido por la casa Siemens bajo el nombre de la marca Broker AXS.

3.2.4 Caracterización mediante Microscopía Electrónica de Barrido

La caracterización utilizando Microscopía Electrónica de Barrido consiste en hacer pasar un haz de electrones a través de la muestra, para excitar los electrones presentes en los elementos de la muestra, produciendo un desprendimiento de energía a diferentes niveles el cual es captado por un equipo especial electrónico que produce imágenes de la superficie de la muestra.

El equipo utiliza unas lentes magnéticas para crear campos magnéticos con el fin de dirigir y enfocar el haz de electrones. También utiliza una cámara de vacío donde se introduce la muestra que evita que el haz de electrones sea desviado por las moléculas de aire. Las condiciones del microscopio electrónico se fijaron en 20 Kv a distintas ampliaciones para visualizar la morfología de las muestras.

Mediante esta técnica se pretende determinar la morfología y estructura tridimensional de los elementos presentes en el mineral todo en uno.

3.3 Preparación del mineral

La preparación del mineral es de suma importancia para realizar los ensayos de lixiviación, en esta parte se evaluó la reducción de tamaño y la clasificación granulométrica del mineral.

3.3.1 Reducción de tamaño

La reducción de tamaño se llevo a cabo en dos etapas de manera de alcanzar un tamaño de partícula 80% pasante malla 200. La primera etapa consistió de una trituración, en la cual primero se utilizó una trituradora de mandíbula para reducir de tamaño los terrones, y luego se utilizó una trituradora de doble rodillo.

La segunda etapa fue una molienda utilizando un molino de bolas, que se llevó a cabo en dos fases: la primera fase de 20 minutos de permanencia del mineral en el molino, con una relación de carga moledora (bolas) de 12 Kg para moler 0,7 Kg de mineral. Se realizaron varias cargas que luego fueron homogeneizadas en la cuarteadora Jhonson, de esta se tomaron muestras que fueron llevadas a la segunda fase de molienda.

La segunda fase de molienda utilizó una carga equivalente a un tercio de la altura del molino, con un tiempo de molienda de 2 horas. Estas condiciones fueron encontradas por Betancourt E. y Vivas R. ^[25], en su estudio de extracción de níquel y cobalto en lateritas por medio de lixiviación ácida en columnas.



(a)



(b)

Figura 3.2. (a) Trituradora de doble rodillo y en (b) Molino de bolas.

3.3.2 Clasificación granulométrica

En la clasificación granulométrica se utilizaron los métodos de tamizaje en húmedo y tamizaje en seco. Estos métodos permiten asegurar el rango óptimo de tamaño de partícula del mineral a utilizar en el proceso de lixiviación.

Para el tamizaje en seco se utilizó un equipo vibrador Rop-Tap, con una serie de tamices de la serie ASTM. Se utilizaron tamices desde la malla 40 hasta la malla 325.



Figura 3.3. Máquina de tamizaje Rop-Tap en conjunto con la serie de Tamices.

3.4 Lixiviación del mineral

Las soluciones a tratar mediante la técnica de intercambio iónico para la extracción de Ni y Co fueron obtenidas realizando la lixiviación agitada del mineral utilizando ácido cítrico como agente lixivante a una concentración de 0,1M, una relación de pulpa de 20% en peso, es decir, 20 gramos de mineral por cada 100 ml de ácido, una temperatura de 80°C

y un tiempo de 4 horas. La cantidad de revoluciones utilizadas para la agitación fue ajustada según el volumen de la lixiviación utilizando desde 900rev/min hasta 1100rev/min de manera que el lecho se mantuviese fluidizado. Estas condiciones fueron determinadas como las de mayor selectividad por Rangel C. ^[26] mediante su estudio de lixiviación dinámica de níquel y cobalto a presión atmosférica de laterita utilizando ácido sulfúrico y cítrico con posterior precipitación selectiva.

El procedimiento para realizar los ensayos de lixiviación fue el siguiente: en primer lugar se preparó el ácido cítrico a una concentración de 0,1M, se agregó en un erlenmeyer y se sometió a calentamiento bajo agitación, luego al instante en que el ácido cítrico alcanzó la temperatura de 80°C se agregó el mineral previamente pesado en una balanza electrónica.



Figura 3.4. Ensayo de lixiviación

3.5 Ensayos de intercambio iónico

Los ensayos de intercambio iónico fueron realizados como paso siguiente al proceso de lixiviación, en éstos se utilizaron dos tipos de procedimientos:

- La técnica de resina en columna
- La técnica de resina en pulpa.

Estos ensayos son los que permiten determinar la recuperación de níquel y cobalto de los licores y pulpas de lixiviación según sea el procedimiento. La resina de intercambio iónico usada durante los ensayos fue la resina quelante con grupo funcional ácido iminodiacético, Lewatit TP207, suministrada por Bayer AG, cuya descripción general y propiedades físicoquímicas se muestran en anexo A.1. La resina fue acondicionada de tres formas distintas cuyas explicaciones se detallan más adelante.



Figura 3.5. Resina de intercambio iónico Lewatit TP207.

3.5.1 Resina en columna

Para los ensayos de resina en columna en primer lugar se filtró el licor proveniente de las lixiviaciones para separarlo de los sólidos utilizando filtrado al vacío con filtros MFS No.2. A fin de obtener un volumen significativo de solución a concentrar mediante intercambio iónico se realizaron varias lixiviaciones, cada una de 1,75 Lt de ácido cítrico

bajo las condiciones ya mencionadas en el procedimiento de lixiviación, este volumen de solución varió desde 3,5 Lt hasta 4,5 Lt. Los licores obtenidos fueron mezclados y homogeneizados.

Paralelamente la resina fue empaquetada en el interior de una columna de vidrio de 22 mm de diámetro y 450 mm de altura, evitando la formación de bolsas de aire entre las partículas de resina y así obtener un lecho uniforme. Los ensayos fueron realizados utilizando 50 ml de resina los cuales representan 1 BV (volumen del lecho de resina) y seguidamente, se procedió al acondicionamiento de la misma mediante el procedimiento que se explica a continuación:

- **Forma ácida:** Caracterizada por que el 100% de los lugares disponibles para el intercambio están ocupados por iones hidrogeno. Para acondicionar la resina de ésta forma se procedió de la siguiente manera: luego de que la resina fue empaquetada se hizo pasar una cantidad de 2,5 BV de ácido sulfúrico al 10% (almacenado en un recipiente alimentador) a través del lecho de resina a una velocidad de 4 BV/h que se reguló a la salida de la columna. La velocidad de la alimentación se mantuvo igual a la de la salida de la columna, de manera que la resina siempre permaneciera sumergida y en constante contacto con el ácido. Posterior al ácido, la resina fue enjuagada con una cantidad de 5 BV de agua destilada.
- **Forma mono-sódica:** el 50% de los lugares disponibles para el intercambio están ocupados por iones hidrogeno y el otro 50% está ocupado por iones sodio. Para acondicionar la resina de forma mono-sódica se realizó el mismo procedimiento para acondicionar la resina de forma ácida solo que posterior a este, la resina fue transferida a un beaker (recipiente de agitación) donde se agitó en un volumen de 1,2 BV de hidróxido de sodio durante 2 h. La agitación se realizó con una propela a bajas revoluciones de manera que el lecho se mantuviera fluidizado, ya que no se recomienda utilizar un agitador magnético. Posterior a la agitación con el hidróxido la resina fue lavada con 5 BV de agua destilada ^[27].

- **Forma di-sódica:** aquí el 100% de los lugares disponibles para el intercambio iónico están ocupados por iones sodio. Para acondicionar la resina de forma di-sódica el procedimiento fue similar al acondicionamiento en forma mono-sódica solo que en este caso el volumen de hidróxido de sodio a utilizar fue de 2,4 BV. ^[27]



Figura 3.6. Acondicionamiento de la resina con hidróxido de sodio

Después de tener la resina acondicionada en la forma iónica deseada y lavada con el agua destilada fue empaquetada de nuevo y el licor de lixiviación se almacenó en un recipiente de alimentación provisto de una llave de teflón que permitió regular el flujo de alimentación hacia la columna. Luego la resina se sumergió en el licor y éste se hizo pasar a una velocidad de 7 BV/h a través del lecho de resina. Igualmente que para el acondicionamiento en forma ácida la velocidad de flujo se reguló a través de la salida de la columna y también la velocidad de alimentación se mantuvo igual a la de salida. La forma de fijar la velocidad de flujo se realizó midiendo el volumen del efluente de la columna en un intervalo de tiempo. Al inicio del ensayo se tomó muestra del licor de la alimentación y de igual manera del licor que pasaba a través de la columna a la salida de la misma, estas muestras fueron analizadas mediante espectroscopia de absorción atómica y con estos resultados se construyeron las respectivas curvas de ruptura, donde se muestra la relación de concentración final e inicial como una función del volumen de solución que a través de

la resina, lo cual está expresado en función del volumen de lecho de resina. (BV). Se realizaron mediciones de pH tanto de la solución de alimentación como del efluente de la columna.

El muestreo del licor en la salida de la columna se realizó de la siguiente manera: se tomaron los primeros 5 BV de solución que pasaron a través del lecho y seguidamente se homogeneizó, de allí se tomó una alícuota de 30 ml para ser analizada. Para la segunda muestra, los siguientes 5 BV de solución que abandonaron la columna fueron una representación de la muestra de 10 BV de solución, de la misma forma se homogeneizó y se toma una alícuota de 30 ml para ser analizada. Así los próximos 5 BV representaron la muestra de 15 BV de solución que pasa a través del lecho, y así sucesivamente.



(a)



(b)

Figura 3.7. (a) Tanque de alimentación a la columna (b) Resina empaquetada en la columna sin presencia de aire.

Siempre se debe tener en cuenta al momento de empaquetar la resina en la columna que no existan burbujas de aire dentro del lecho de resina como se observa en la figura 3.7(b), debido a que se estarían formando rutas preferenciales en la circulación de la solución y zonas muertas en las que no existe el contacto entre la solución y la resina.

Una vez encontrada la forma iónica de la resina donde se obtuviera mayor porcentaje de recuperación de níquel y cobalto se procedió a realizar un ensayo exploratorio de resina en columna pero en este caso con soluciones biológicas provenientes de estudios previos de la biolixiviación de lateritas mediante el cultivo del hongo *Aspergillus niger* [28]. Dichas soluciones se encontraban esterilizadas y congeladas y solo fueron caracterizadas mediante análisis químico para determinar la composición inicial de Ni, Co y Fe. Para este ensayo se utilizó un volumen de biosolución de 650 ml la cual fue alimentada a una columna de vidrio de 11 mm de diámetro y 45 mm de altura, previamente empaquetada con 20 ml de resina ya acondicionada y a una velocidad de flujo de 7 BV/h. De igual modo a las pruebas realizadas con licores de lixiviación con ácido cítrico comercial se tomaron muestras a medida que la solución pasaba a través de la columna para construir la respectiva curva de ruptura.



(a)



(b)

Figura 3.8. (a) y (b) Ensayo de intercambio iónico en columna utilizando biosoluciones

3.5.2 Resina en pulpa

Los ensayos de resina en pulpa se realizaron utilizando las pulpas provenientes de la lixiviación con ácido cítrico comercial sin ser filtradas, ya que el principal propósito de este tipo de ensayos es eliminar las operaciones de filtrado. Para estos ensayos se realizaron lixivaciones de 500ml de ácido cítrico bajo las condiciones ya mencionadas en el procedimiento de lixiviación.

Estos ensayos fueron realizados utilizando 50ml de resina para intentar establecer comparaciones con los ensayos de resina en columna. Además representa el 10% del volumen del agente lixivante utilizado en el ensayo. En la práctica se utilizan relaciones resina pulpa entre 3 y 12% v/v (volumen/volumen) ^[9]

De forma análoga a los ensayos de resina en columna, la resina se acondicionó en las tres formas iónicas mencionadas. El acondicionamiento de la resina para los ensayos en pulpa se realizó siguiendo el mismo procedimiento utilizado para la resina en columna.

Una vez acondicionada la resina en la forma deseada, se agregó a la pulpa y se sometió a agitación durante 2 horas. Las condiciones a las que se realizaron los ensayos fueron: temperatura ambiente, velocidad de agitación de 600 rev/min con una propela que permitiera una fluidización del lecho (no se deben utilizar altas velocidades de agitación ya que puede ocasionar fracturas de las partículas de resina) ^[26].

Al instante inicial de contacto entre la resina y la pulpa se tomó una muestra utilizando una manguera provista de una propipeta como se observa en la figura 3.9(b), que permitió mantener la proporción pulpa-resina, luego fueron recolectadas muestras a los 40, 80 y 120 minutos. Las muestras tomadas fueron filtradas para separar el licor de los sólidos, y poder examinar mediante el análisis químico de los licores el proceso de absorción durante las 2 horas del ensayo. Con los resultados obtenidos en los análisis de las muestras tomadas en los tiempos mencionados se realizaron gráficas de la relación entre concentración final y concentración inicial como una función del tiempo de contacto. De

igual manera que para los ensayos en columna fue medido el pH de las muestras obtenidas. Al finalizar el ensayo la resina es separada de la pulpa utilizando un tamiz malla 50.

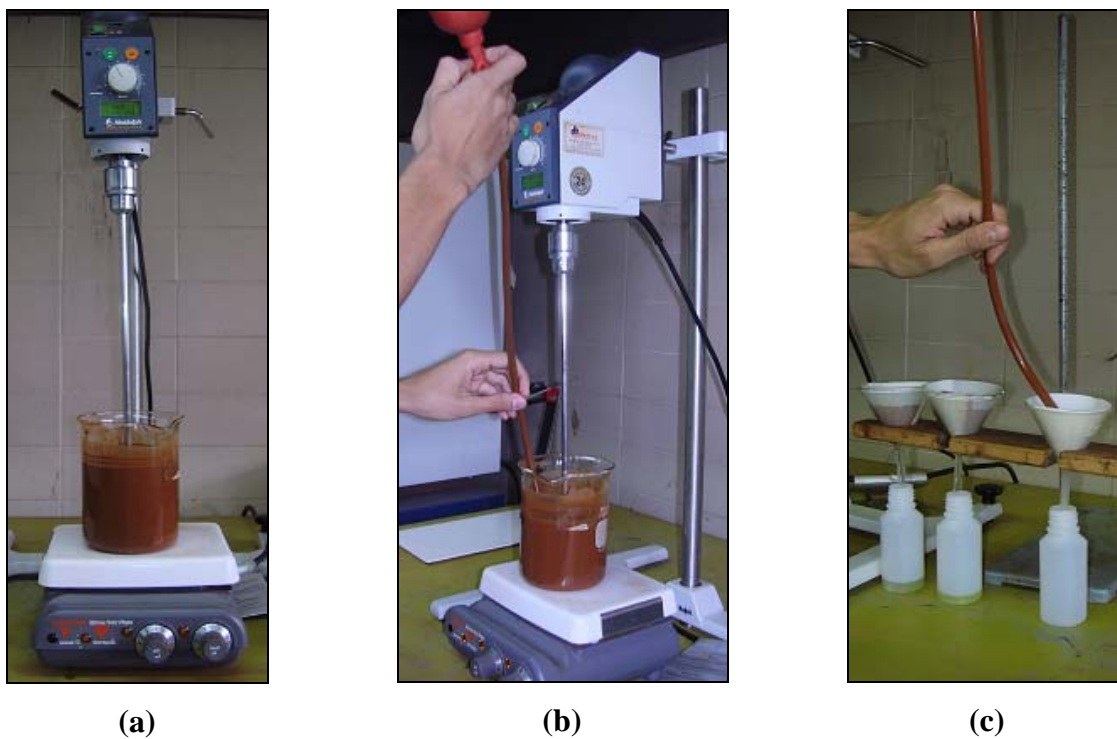


Figura 3.9. (a) Pulpa agitada con la resina, (b) y (c) Método de muestreo utilizado



Figura 3.10. (a) y (b) Separación de la resina de los sólidos.

3.5.3 Desorción del níquel y el cobalto de la resina

Una vez que la resina ha interactuado con el licor (resina en columna) o con la pulpa (resina en pulpa) y se encuentra cargada es sometida al proceso de desorción para recuperar los iones metálicos que hayan sido absorbidos por la resina y devolverla a su forma iónica inicial, es decir, regenerarla. Para ambos procedimientos de interacción de la resina, el proceso de desorción consistió en empaquetar la resina en la columna y hacerle pasar un volumen de ácido sulfúrico de 5 BV al 10% a través del lecho de resina a una velocidad de flujo de 3 BV/hr, para obtener un ácido cargado con una alta concentración de iones metálicos y posteriormente ser enviado a un proceso de precipitación o electrólisis. El proceso de desorción es similar al acondicionamiento de la resina en forma ácida.

3.6 Análisis químico cuantitativo

Para la medición de las muestras de los licores se utilizó el método de espectroscopia de absorción atómica. El método consiste en vaporizar la muestra líquida haciéndola pasar a través de una llama para llevarla al estado gaseoso en forma de átomos y medir la radiación emitida a través de un detector.

Antes de proceder a la medición de las muestras, es necesario realizar una curva de calibración que cumpla con la ley de Beer ^[29]. Para esto se utilizaron muestras patrones de cada uno de los elementos a medir en distintas concentraciones, además se hicieron disoluciones de las muestras, de manera que estas se encontraran dentro del rango de absorbancia. Las absorbancias son medidas por el equipo AAnalyst 300, que arroja los resultados en un computador al que se encuentra conectado en concentraciones de mg/Lt del elemento analizado.

3.7 Reutilización del efluente de la columna

Las soluciones que han sido pasadas a través de la columna de intercambio iónico fueron enviadas a un proceso de lixiviación utilizando mineral fresco y pulpas lixiviadas con el fin de estudiar la regeneración del ácido cítrico mediante la efectividad del mismo en la lixiviación.

Las lixiviaciones se realizaron con un volumen de 500 ml de solución lixivante con una densidad de pulpa de 20% durante un tiempo de 2 horas. Se realizaron mediciones de pH antes y después de la lixiviación, así como el análisis de la concentración de Ni, Co y Fe mediante espectroscopia de absorción atómica.

3.8 Circuito de resina en pulpa

Una vez encontrada la forma iónica de resina en pulpa que presentara un mejor desempeño, se realizó un ensayo exploratorio que consistió en poner en contacto una pulpa fresca en tres etapas con la misma resina en cada una de las etapas. El volumen de resina fresca utilizado fue de 50 ml, el cual fue puesto en contacto con un volumen de pulpa de 500 ml en un recipiente y agitado a 600 rpm durante 2 horas, luego se tomaron muestras de la pulpa durante tiempos de 40, 80 y 120 minutos para medir la concentración en la fase líquida. Posteriormente fue separada la resina de la pulpa y la resina cargada se puso en contacto de nuevo con otra pulpa fresca, repitiendo este procedimiento tres veces.

Este circuito fue realizado con la finalidad de estudiar la capacidad de absorción de la resina en cada una de las etapas y observar si se alcanza la capacidad máxima de carga o de saturación.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 Caracterización del mineral

Las características principales de las diferentes cotas del frente Damica se pueden observar en la tabla a siguiente:

Tabla 4.1 Caracterización visual del mineral ^[25]

Muestra	Color	Forma	Característica
Cota 0	Marrón	Terrones: Sub-angular. Aristas pronunciadas. Menores a 7cm Finos: Cantidad considerable.	Tamaños mixtos. Relativamente homogéneo. Alta humedad. Dureza baja-intermedia.
Cota 1 y 2	Rojizo	Terrones: Sub-angular. Aristas pronunciadas. Menores a 10cm Finos: Cantidad considerable.	Tamaños mixtos. Relativamente homogéneo. Alta humedad. Presencia de pocas zonas blancas. Dureza baja.

En la tabla 4.1 se observan las características físicas del mineral proveniente de los tres niveles seleccionados del frente Damica, donde se puede apreciar que presentan características físicas similares, sin embargo se encuentran algunas diferencias en cuanto al color y tamaño. También se puede apreciar que el mineral en los tres niveles presenta gran cantidad de finos debido a que los terrones son aglomeraciones de partículas finas, producto de la humedad y del contenido de arcilla de la mena.

4.2 Análisis químico cuantitativo

Una vez obtenida la caracterización visual del mineral, se procedió a realizar un análisis químico cuantitativo a fin de determinar la composición del mismo. La técnica empleada fue la disolución por digestión en agua regia, donde los valores fueron obtenidos en el trabajo realizado por Betancourt E. y Vivas R.^[25]. Estos resultados se están tomando en cuenta en el presente trabajo debido a que el mineral usado por estos autores y el usado en esta investigación proviene del mismo lote traído del frente Damica y se presentan a continuación:

Tabla 4.2 Composición porcentual de hierro, níquel y cobalto presente en las distintas muestras.

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

En la tabla anterior, se observa similitud en la composición química del mineral en las tres cotas en cuanto al níquel, sin embargo, el porcentaje de los otros dos elementos difiere considerablemente. Lo anterior evidencia una heterogeneidad química en el frente donde fueron tomadas las muestras. Estos resultados se ven afectados por la disolución de las muestras en agua regia, lo que convierte a este método en uno muy sensible y propenso a errores.

4.3 Difracción de Rayos X

En la caracterización por Difracción de Rayos X realizado por Betancourt E y Vivas R, se encontró que las posibles fases presentes encontradas en los difractogramas son las siguientes:

Tabla 4.3 Fase mineralógica de la muestra de la cota 0. ^[25]

Mineral	Fórmula química
Willemseita	(Ni,Mg)3Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂
Garnierita	(Ni,Mg)3Si ₂ O ₅ (OH) ₄
Cuarzo	SiO ₂
Montmorillonita	NaMgAlSiO ₂ (OH)H ₂ O
Caolinita	Al ₂ O ₃ .SiO ₂ .2H ₂ O
Ringwoodita, ferroan	(Mg,Fe)2SiO ₂
Goetita	Fe ₂ O ₃ .H ₂ O
Trevorita	NiFe ₂ O ₄

Tabla 4.4 Fase mineralógica de la muestra de la cota 1. ^[25]

Mineral	Fórmula química
Willemseita	(Ni,Mg)3Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂
Garnierita	(Ni,Mg)3Si ₂ O ₅ (OH) ₄
Cuarzo	SiO ₂
Oxido de níquel-Cobalto	NiCo ₂ O ₄
Ringwoodita, ferroan	(Mg,Fe)2SiO ₂
Goetita	Fe ₂ O ₃ .H ₂ O
Trevorita	NiFe ₂ O ₄

Tabla 4.5 Fase mineralógica de la muestra de la cota 2. ^[25]

Mineral	Fórmula química
Willemseita	(Ni,Mg)3Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂
Garnierita	(Ni,Mg)3Si ₂ O ₅ (OH) ₄
Cuarzo	SiO ₂
Montmorillonita	NaMgAlSiO ₂ (OH)H ₂ O
Caolinita	Al ₂ O ₃ .SiO ₂ .2H ₂ O
Ringwoodita, ferroan	(Mg,Fe)2SiO ₂
Hematita	Fe ₂ O ₃
Goetita	Fe ₂ O ₃ .H ₂ O
Trevorita	NiFe ₂ O ₄

Tabla 4.6 Fase mineralógica de la muestra todo en uno. ^[25]

Mineral	Fórmula química
Willemseita	$(\text{Ni},\text{Mg})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Garnierita	$(\text{Ni},\text{Mg})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Cuarzo	SiO_2
Montmorillonita	$\text{NaMgAlSiO}_2(\text{OH})\text{H}_2\text{O}$
Caolinita	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Ringwoodita, ferroan	$(\text{Mg},\text{Fe})_2\text{SiO}_2$
Goetita	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Trevorita	NiFe_2O_4

En las tablas anteriores se puede notar que las fases se repiten independiente mente del nivel donde fueron tomadas las muestras. Existen tres fases donde el níquel está presente, las cual es son Trevorita, Willemseita y Garnierita. Las fases mayoritarias son las de Hematita y Goetita. También se detectaron en los difractogramas arcillas en el mineral, tal es el caso de la Caolinita y la Montmorillonita.

Las fases de cobalto no son visibles en los difractogramas realizados para la muestra todo en uno, esto se debe a la poca cantidad de este elemento presente en el mineral. Es posible que las fases que contengan cobalto se vean opacadas por los picos de mayor intensidad que poseen las otras fases, y se deben encontrar en la parte baja de la curva que no presenta picos. Se sabe que está presente este elemento por la detección del mismo mediante análisis químico.

4.4 Clasificación granulométrica

A partir de la obtención del mineral adecuado para realizar el proceso de lixiviación, llamado todo en uno, se procedió a clasificarlo granulométricamente de acuerdo a la técnica del tamizaje en húmedo y en seco. Los resultados obtenidos se aprecian en la figura siguiente:

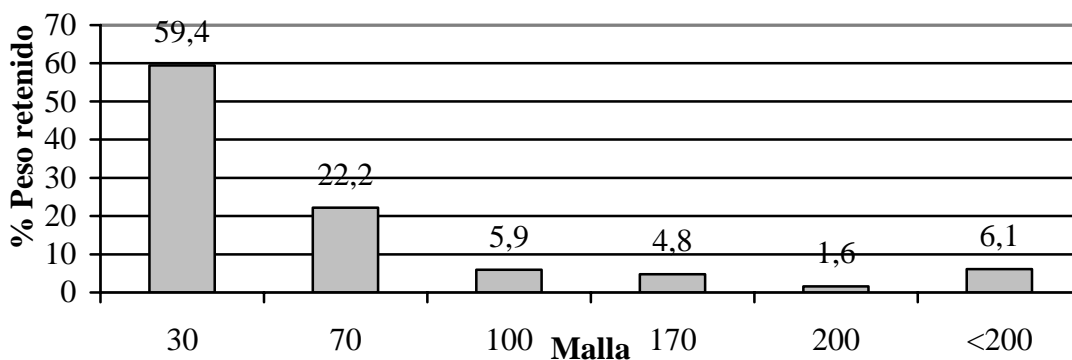


Figura 4.1 Distribución granulométrica obtenida mediante tamizaje en seco

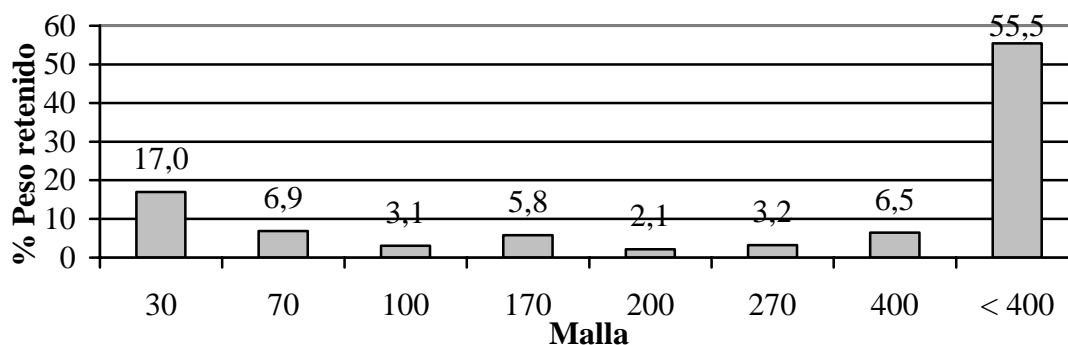


Figura 4.2 Distribución granulométrica obtenida mediante tamizaje en húmedo.

La diferencia entre las dos técnicas de tamizaje se puede apreciar en las figuras 4.1 y 4.2 donde se puede notar el efecto de las fuerzas de atracción entre las partículas en el tamizaje el seco en donde un 59.4% del material es retenido en la malla 30 y apenas un 6,1% es pasante de la malla 200. Este comportamiento es totalmente contrario al tamizar en húmedo en donde más del 55% es pasante de la malla 400. De las dos técnicas el resultado más confiable es el obtenido en el tamizaje en húmedo, ya que este método elimina las fuerzas electroestáticas que se generan entre las partículas más finas tal como sucede en el tamizaje en seco. Sin embargo el mineral es sumamente arcilloso, lo cual provoca obstrucción de los tamices.

Además, se determinó el contenido porcentual, tanto de níquel como de cobalto, de las muestra todo en uno a las diferentes granulometrías encontradas, la cual se muestra a continuación:

Tabla 4.7 Composición porcentual de níquel y cobalto de la muestra todo en uno.

Nº de malla	%Níquel	%Cobalto
16	0,560 ± 0,001	0,142 ± 0,005
30	1,176 ± 0,080	0,355 ± 0,006
70	1,189 ± 0,023	0,197 ± 0,002
100	1,039 ± 0,011	0,078 ± 0,001
150	1,006 ± 0,056	0,054 ± 0,007
270	0,982 ± 0,024	0,032 ± 0,009
400	1,085 ± 0,064	0,037 ± 0,011

En cuanto a la distribución química de los elementos en sus respectivos tamices, se tiene que el níquel se encuentra más o menos en la misma proporción en todas las granulometrías con excepción de la malla 16 donde el tenor de este baja a la mitad del promedio (0,56%). La mayoría del cobalto se encuentra en las fracciones de mayor tamaño (16, 30, 70 y 100 mallas) ocurriendo un empobrecimiento en las fracciones de partículas más finas.

De estos resultados se puede decir que no es viable concentrar el níquel por clasificación granulométrica ya que en líneas generales el tenor se mantiene en todos los tamaños de partículas. Pero para el cobalto esto es distinto ya que esta sería una excelente metodología de concentración para este elemento con una simple concentración granulométrica.

4.5 Curvas de molienda

El mineral fue molido con el fin de disgregar las partículas, las cuales se encontraban unida en forma de terrones y así aumentar la interfase sólido-líquido entre las partículas del mineral y el ácido.

La reducción se llevó a cabo con un molino de bolas a diferentes tiempos, para así, determinar el tiempo óptimo de molienda para la granulometría deseada. En la figura a continuación se puede observar la gráfica Gaudin-Schumann para el mineral tratado, obtenida en el trabajo realizado por Betancourt E. y Vivas R.^[25]

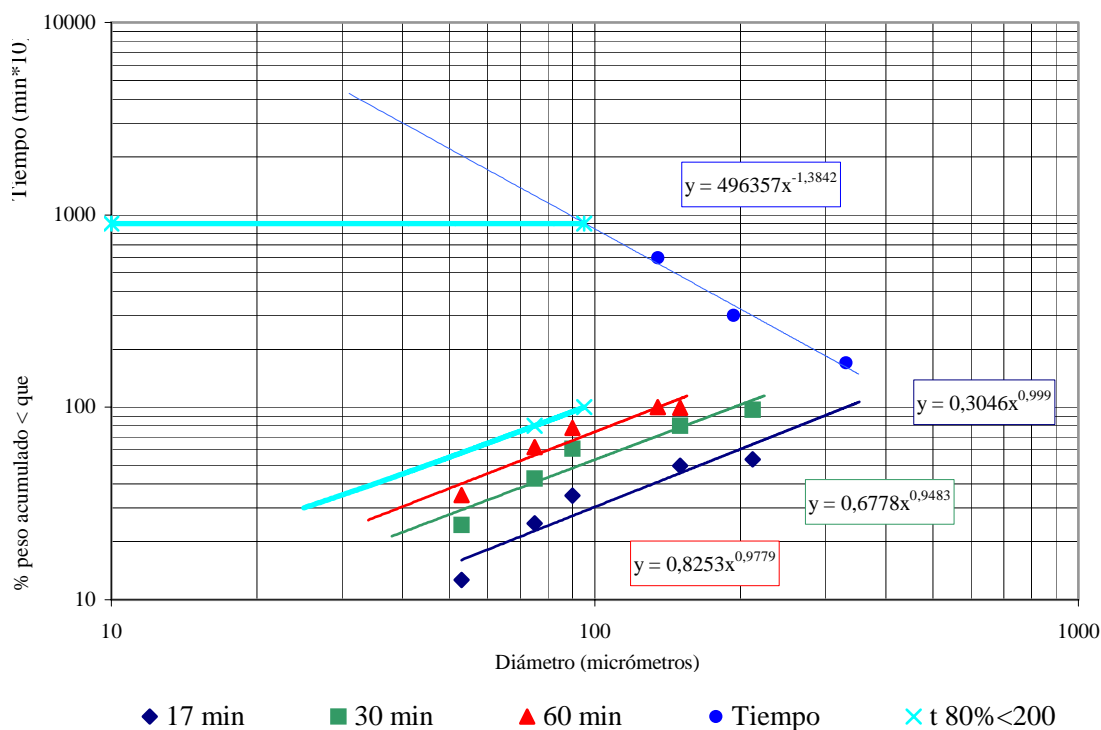


Figura 4.3 Curva de molienda para la muestra todo en uno usando molino de bolas.

En la Figura 4.3 se puede observar que para alcanzar la granulometría deseada, es decir 80% pasante malla 200 es necesario un tiempo de molienda de aproximadamente de 90 minutos.

4.6 Ensayos de lixiviación

Los licores de lixiviación utilizados para realizar los ensayos de intercambio iónico en columna presentaron la siguiente composición:

Tabla 4.8 Composición inicial del licor de alimentación para los ensayos de intercambio iónico en columna

Ensayo	ppm iniciales Ni	ppm iniciales Co	ppm iniciales Fe
Resina ácida	194,3	21,75	715,16
Resina mono-sódica	169,9	18,475	901,75
Resina di-sódica	194,1	23,43	677,4

Para los ensayos de intercambio iónico en pulpa se tienen las siguientes composiciones iniciales:

Tabla 4.9 Composición inicial de la alimentación para los ensayos de intercambio iónico en pulpa.

Ensayo	ppm iniciales Ni	ppm iniciales Co	ppm iniciales Fe
Resina ácida en pulpa	159,8	33,3	563,8
Resina mono-sódica en pulpa	140,1	14,795	548,4
Resina di-sódica en pulpa	151,2	18,35	497,6

4.7 Ensayos de intercambio iónico en columna

Para el estudio de la extracción de Ni y Co de los licores de lixiviación por medio el uso de resinas de intercambio iónico en columna se realizaron gráficas donde se evaluó:

- 1) La variación de la concentración de ambos metales (curvas de ruptura).
- 2) La selectividad con respecto al Fe.
- 3) El porcentaje de extracción como una función del volumen de solución que pasa a través del lecho de resina

4.7.1 Resina acondicionada en forma ácida:

A continuación se ilustra el comportamiento en la etapa de adsorción de níquel, cobalto y hierro en la resina de intercambio iónico bajo la forma ácida, la cual fue acondicionada con el procedimiento anteriormente descrito. (ver pág 53)

1) Curvas de ruptura:

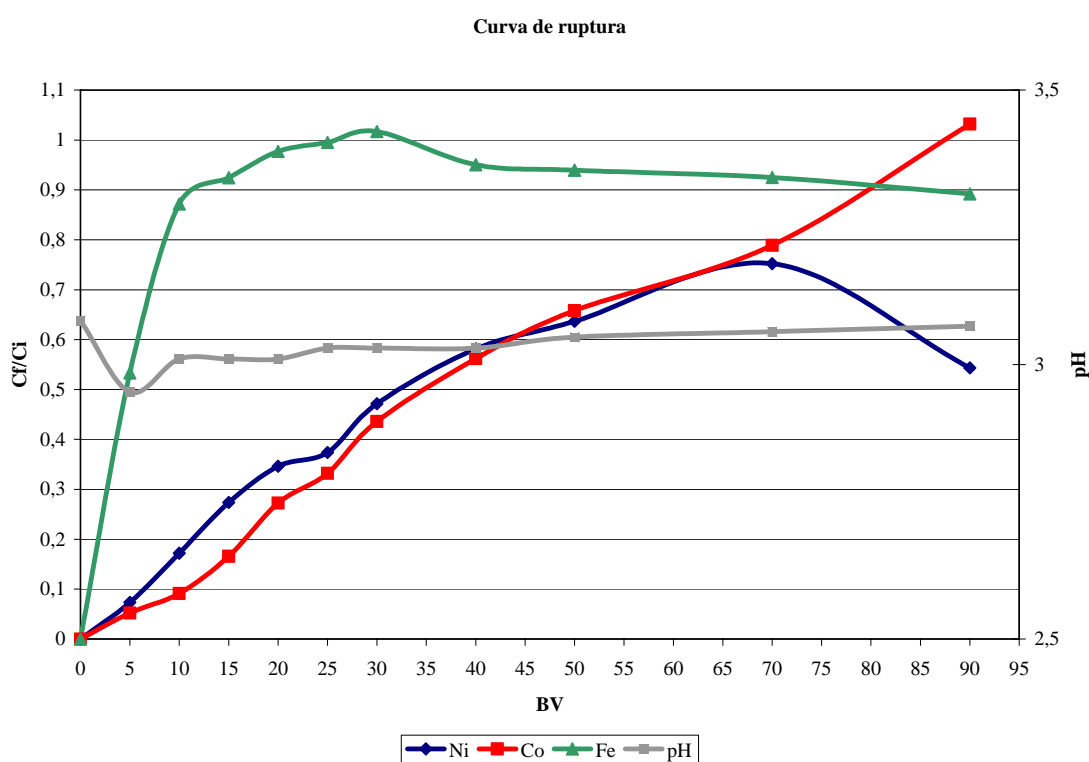


Figura 4.4 Curvas de ruptura de Ni, Co y Fe en la etapa de adsorción de la resina acondicionada bajo la forma ácida.

En las curvas de ruptura de la figura 4.4 se puede observar que la capacidad de ruptura de níquel, cobalto y hierro se presenta desde el instante inicial del experimento entre los 0 y 5 BV, por otro lado se muestra una disminución en el pH a consecuencia de los iones de H^+ que son liberados por la resina durante la reacción de intercambio con los iones Ni, Co y Fe. Al inicio de la curva se observa un rápido desplazamiento de iones de Fe

a la solución entre los 25 y 35 BV cuando la relación C_f/C_i es levemente mayor que 1. La adsorción de los iones de Ni y Co es más estable en comparación con el Fe, lo cual indica que la resina es más selectiva para Ni y Co ya que ambos metales presentan una relación C_f/C_i menor que 1 a lo largo de casi todo el ensayo siendo el cobalto el elemento que alcanza primero el punto de saturación de la resina, el cual se observa a los 85 BV de solución aproximadamente cuando la relación C_f/C_i se hace igual a 1. A partir de los 70 BV se observa un desplazamiento de los iones adsorbidos de Co por iones de Ni, lo cual se puede atribuir a que el Ni necesita sitios de intercambio ya que este elemento se encuentra en mayor proporción en comparación con el Co.

2) Curvas de selectividad

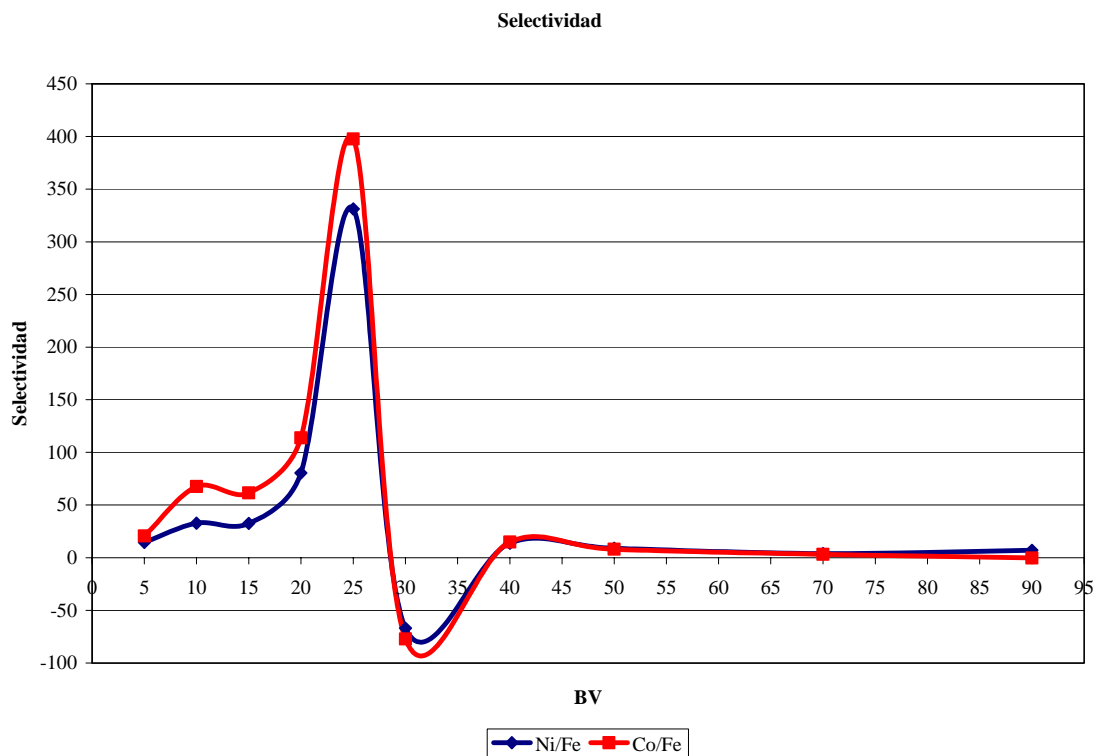


Figura 4.5 Selectividad de níquel y cobalto con respecto al hierro de la resina acondicionada bajo la forma ácida.

Tabla 4.10 Selectividad de Ni/Fe y Co/Fe para la resina acondicionada bajo la forma ácida.

BV	Selectividad Ni/Fe	Selectividad Co/Fe
5	14,469	20,657
10	32,765	67,609
15	32,516	61,631
20	80,454	113,887
25	331,172	397,795
30	-66,885	-77,183
40	13,839	14,965
50	8,883	8,088
70	4,053	3,286
90	6,946	-0,254

El comportamiento de la selectividad de Ni y Co con respecto al Fe es bastante similar a lo largo del ensayo como se puede observar en la figura 4.5. Por otro lado la tabla 4.10 muestra que los valores de selectividad para el cobalto son mayores a los del níquel hasta los 40 BV, luego a partir de los 50 BV ocurre lo contrario. Los valores de selectividad representan cuantas veces son adsorbidos los iones de níquel o cobalto con respecto a los iones adsorbidos de hierro. Los valores negativos de la selectividad que se observan a los 30 BV se deben a la desorción de Fe en ese punto y el mostrado a los 90 BV se debe a la desorción de Co.

3) Porcentajes de extracción:

En la figura 4.6 se observa que el máximo porcentaje de extracción de Ni y Co fue de 92% y 94% respectivamente alcanzado a los 5 BV decayendo luego casi linealmente hasta los 70 BV donde el Ni incrementa su porcentaje de extracción cuando sustituye los iones de Co que son desplazados a la solución. Por otra parte máximo porcentaje de extracción de Fe fue de 46% a los 5 BV decayendo rápidamente hasta 0% a los 25 BV y luego es extraído lentamente manteniéndose casi estable a partir de los 40BV lo cual puede ser producto de un comportamiento fluctuante del Fe, lo cual también fue observado en los estudios realizados por Mendes y Martins ^[1].

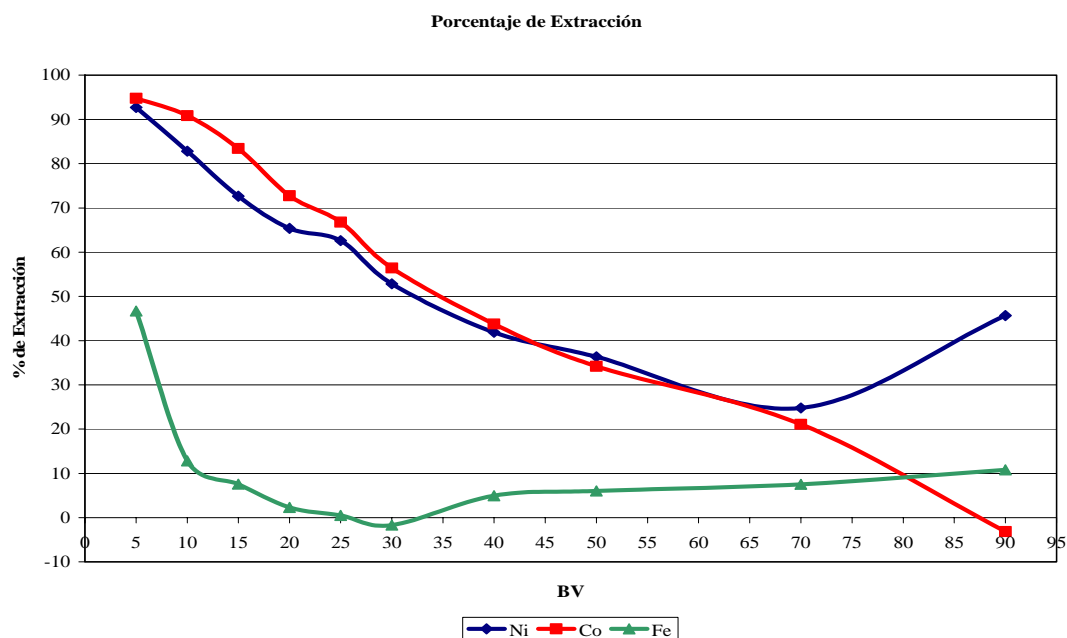


Figura 4.6 Porcentaje de extracción de níquel, cobalto y hierro de licor de lixiviación utilizando la resina acondicionada bajo la forma ácida

4.7.2 Resina acondicionada en forma monosódica

Para el caso de la resina de intercambio iónico acondicionada de forma monosódica con un volumen de Na(OH) como fue explicado anteriormente, se obtuvieron los resultados que se presentan a continuación:

1) Curvas re ruptura

En la figura 4.7 se observa que tanto para níquel como para el cobalto el punto de ruptura se alcanza a los 10 BV de la solución que ha pasado a través del lecho de resina mientras que para el hierro el punto de ruptura se encuentra al inicio del ensayo. Adicionalmente se puede observar un incremento del pH a los 5 BV de solución producto de los iones Na^+ que son liberados de los sitios de intercambio de la resina acondicionada 50% ácida y 50% sódica. Luego ocurre un rápido desplazamiento de los iones de Fe hacia la solución a partir de los 50 BV aproximadamente. A partir de los 60 BV

aproximadamente ocurre un desplazamiento de iones de cobalto adsorbido por iones de níquel y a los 65 BV el cobalto alcanza el punto de saturación de la resina. El Ni y el Co son adsorbidos establemente indicando la alta selectividad de la resina con estos iones manteniéndose la relación $C_f/C_i < 1$ durante casi todo el ensayo.

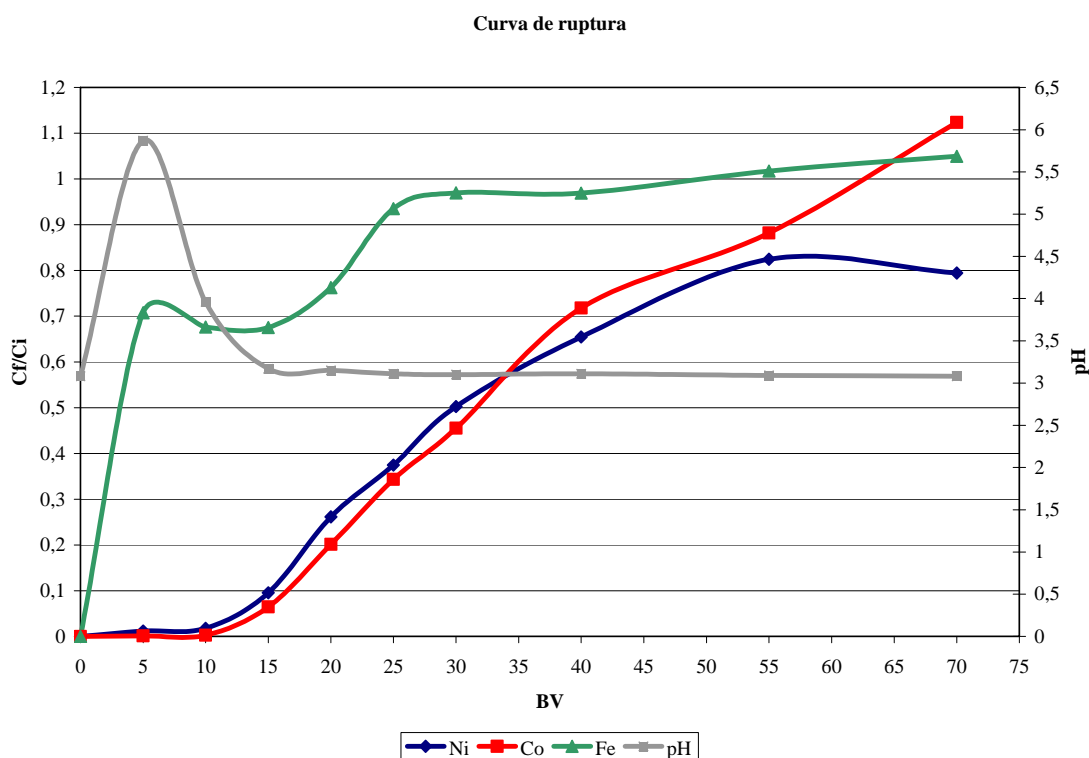


Figura 4.7 Curva de ruptura de Ni, Co y Fe en la etapa de adsorción de la resina acondicionada bajo la forma monosódica.

2) Curvas de selectividad:

La figura 4.8 muestra que el comportamiento de la selectividad del Ni y el Co con respecto al Fe solo se diferencia entre los 5 BV y los 15 BV, siendo mayores los valores de selectividad para el Co hasta los 30 BV ya que a partir de los 40 BV son mayores los valores de selectividad para el Ni como se puede observar en la tabla 4.11.

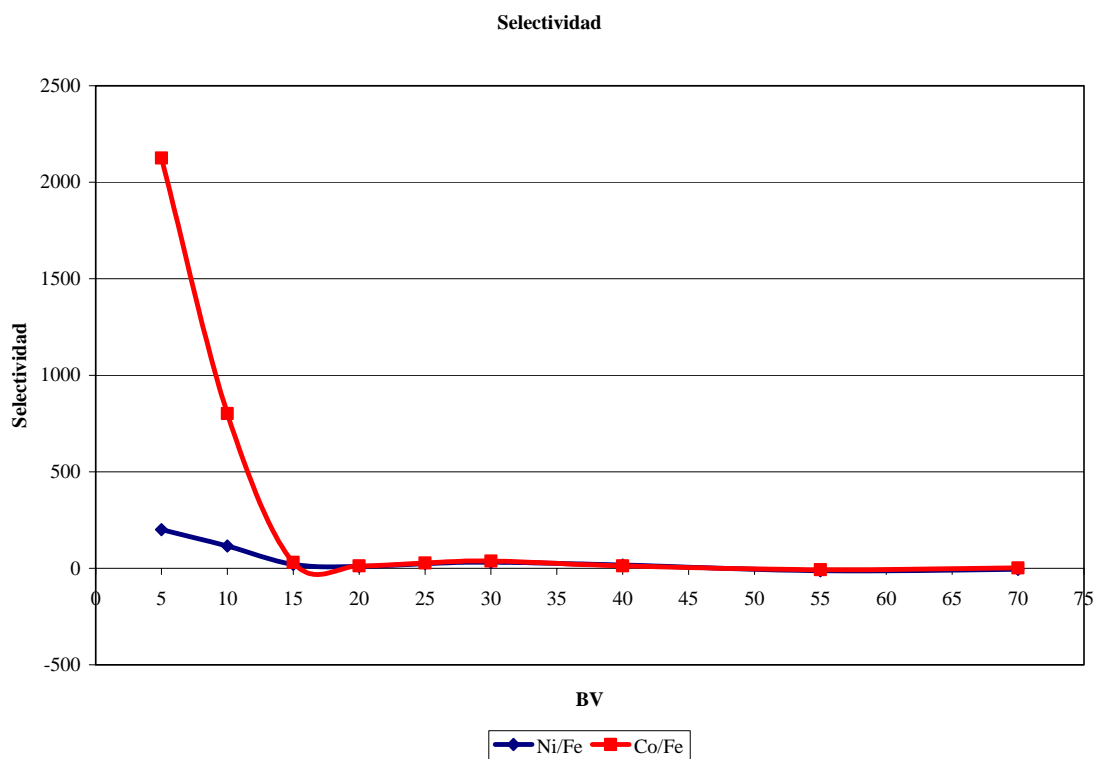


Figura 4.8 Selectividad de níquel y cobalto con respecto al hierro de la resina acondicionada bajo la forma monosódica

Tabla 4.11 Selectividad de Ni/Fe y Co/Fe para la resina acondicionada bajo la forma monosódica.

BV	Selectividad Ni/Fe	Selectividad Co/Fe
5	200,535	2125,688
10	115,108	801,849
15	19,750	30,112
20	9,080	12,755
25	24,040	27,565
30	31,397	37,976
40	16,451	12,273
55	-12,391	-7,793
70	-5,478	2,323

3) Curvas de extracción:

En la figura 4.9 se observa un extracción de Ni y Co superior al 90% durante los primeros 15 BV, seguidamente disminuye casi linealmente hasta los 55 BV y a partir de este punto el Ni se mantiene cerca del 20% hasta los 70 BV sustituyendo los iones de Co que son desplazados a la solución. También se evidencia una extracción de 30% de Fe al inicio del experimento, incrementándose levemente hasta los 15 BV a un 32% seguido de una disminución continua hasta llegar a 0% a los 50 BV, punto a partir del cual ocurre desplazamiento de los iones adsorbidos hacia la solución efluente.

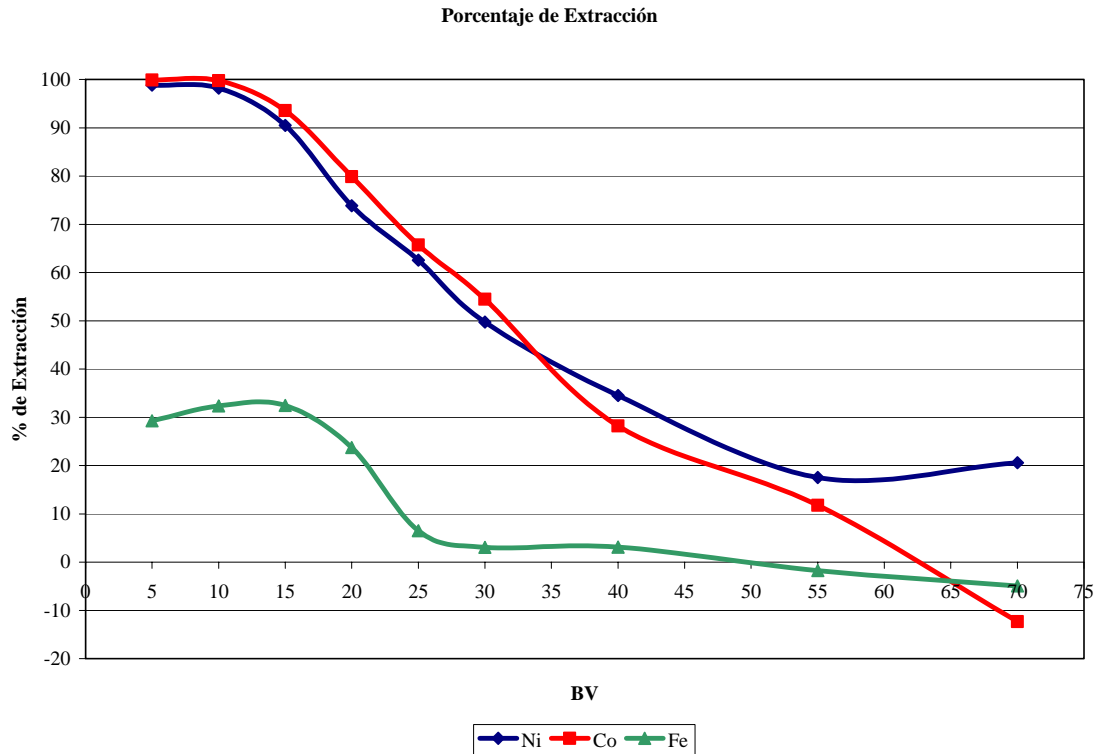


Figura 4.9 Porcentaje de extracción de níquel, cobalto y hierro de licor de lixiviación utilizando la resina acondicionada bajo la forma monosódica

4.7.3 Resina acondicionada en forma disódica

La resina acondicionada 100% sódica, arrojó los resultados siguientes:

En la etapa de adsorción de la resina acondicionada 100% sódica mostrada en la figura 4.10 se puede observar el perfil de ruptura de níquel, cobalto y hierro, donde se puede apreciar que de forma análoga a la figura 4.7 el níquel y el cobalto presentan su punto de ruptura a los 10 BV de solución y el hierro similarmente a los resultados anteriores rompe al inicio. Sin embargo, el aumento de pH es más pronunciado debido a que todos los sitios de intercambio están ocupados por iones Na^+ que son desplazados a la solución al instante de la reacción de intercambio. En esta figura se observa una rápida adsorción de Fe pero no ocurre desplazamiento de los iones hacia la solución, es decir se mantiene una mínima adsorción de iones de Fe a lo largo de todo el ensayo. El níquel y el cobalto se comportan de forma similar hasta los 25 BV y a partir de este punto la adsorción de iones de níquel se hace más lenta que la adsorción de cobalto, el cual alcanza el punto de saturación de la resina a partir de los 80 BV de solución. En esta figura también se aprecia la alta afinidad que presenta la resina hacia los iones Ni y Co

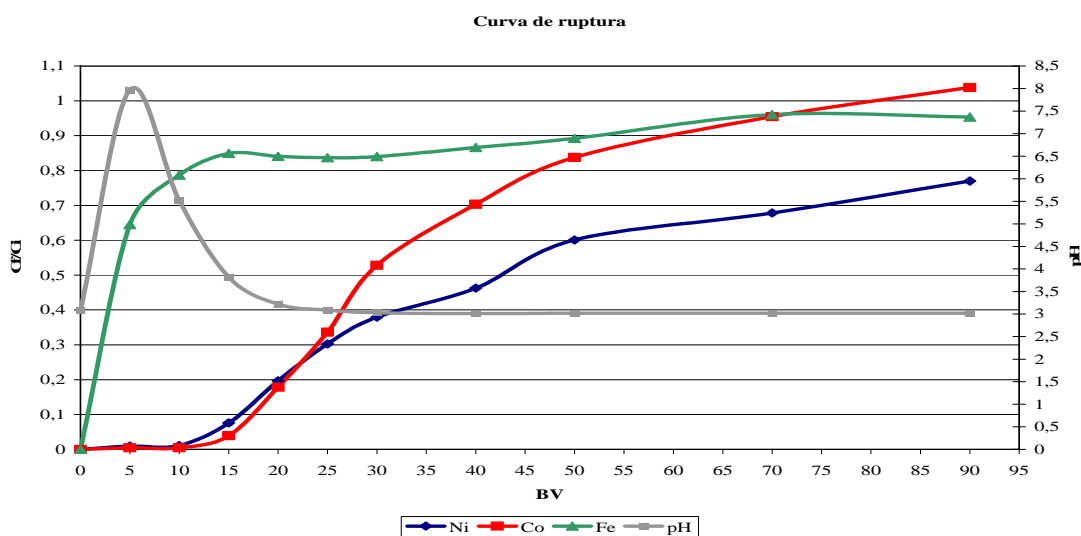


Figura 4.10 Curva de ruptura de Ni, Co y Fe en la etapa de adsorción de la resina acondicionada bajo la forma disódica

2) Curvas de selectividad:

En la figura 4.11 se observa una marcada diferencia en el comportamiento de la selectividad del Ni y el Co con respecto al Fe desde el inicio hasta los 15 BV de transcurso de la solución a través de la resina, luego a partir de este punto se comportan de forma similar hasta los 90 BV. Por otro lado la tabla 4.12 muestra que los valores de selectividad de Co/Fe son mayores a los de Ni/Fe hasta los 20 BV y a partir de los 25 BV la selectividad Ni/Fe es mayor, lo cual puede estar asociado a la concentración de estos metales en la alimentación, es decir el cobalto se encuentra en menor proporción que el níquel y por ello la resina lo adsorbe primero de manera que cuando se adsorbe la mayor parte del Co todavía quedan muchos sitios de intercambio disponibles para el Ni.

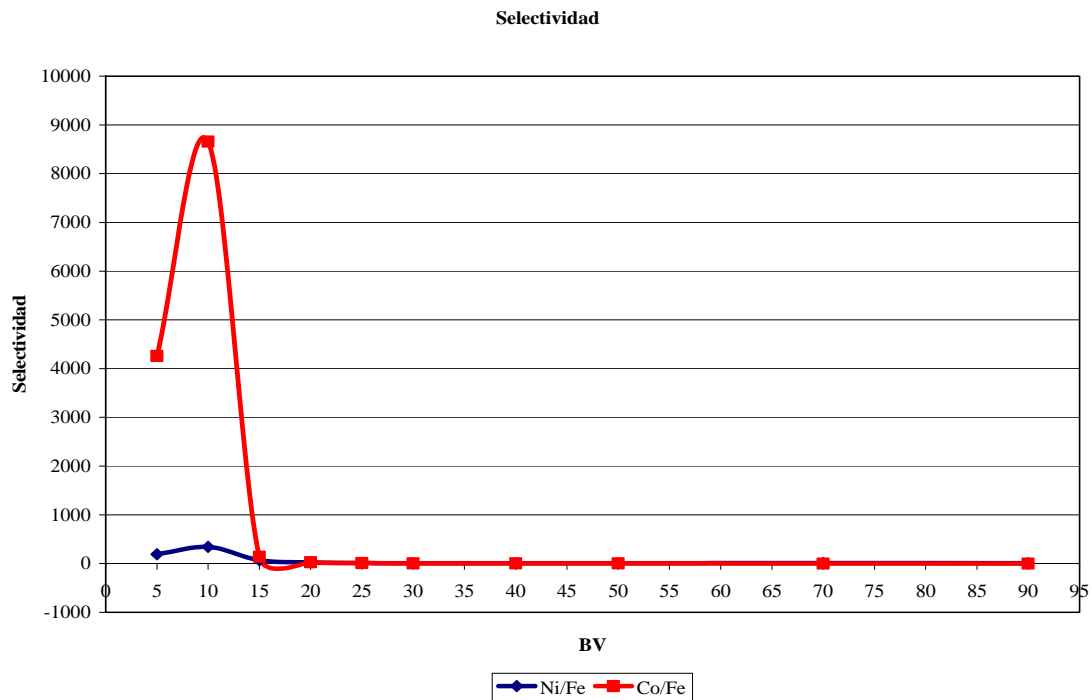


Figura 4.11 Selectividad de níquel y cobalto con respecto al hierro de la resina acondicionada bajo la forma disódica

Tabla 4.12 Selectividad de Ni/Fe y Co/Fe para la resina acondicionada bajo la forma disódica.

BV	Selectividad Ni/Fe	Selectividad Co/Fe
5	190,778	Indefinido
10	340,364	Indefinido
15	68,328	136,617
20	21,564	24,362
25	11,854	10,119
30	8,575	4,689
40	7,523	2,731
50	5,503	1,603
70	11,516	1,145
90	6,147	-0,761

3) Porcentaje de extracción:

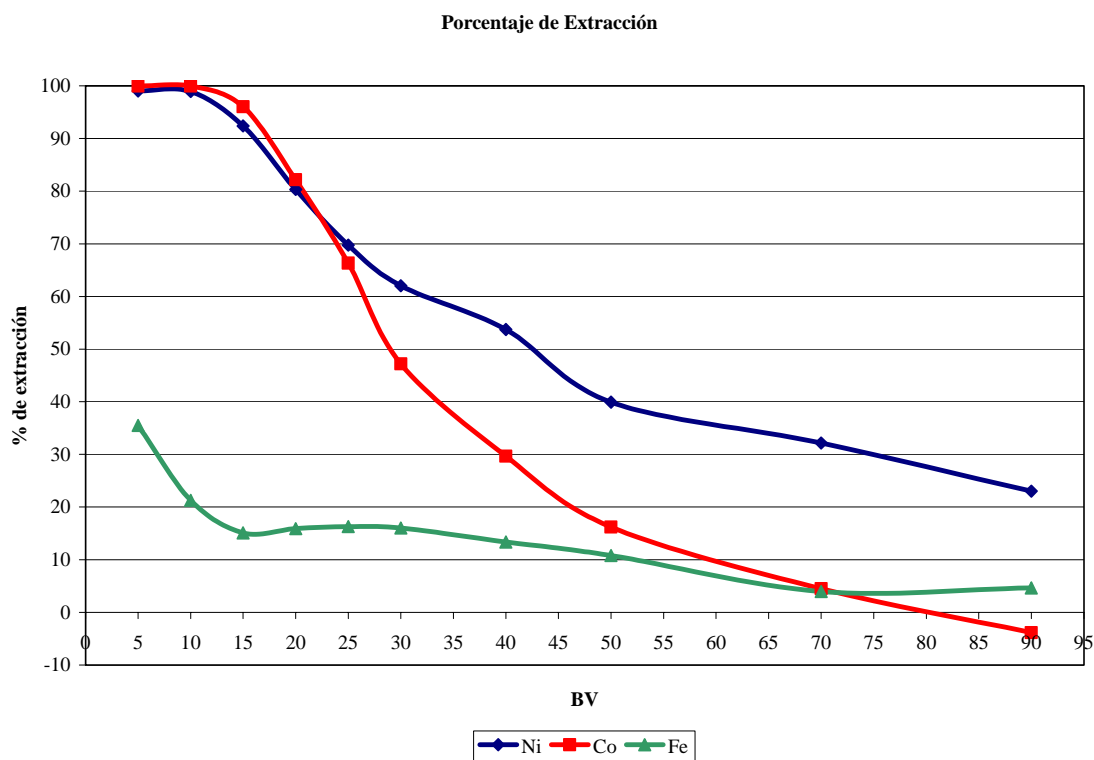


Figura 4.12 Porcentaje de extracción de níquel, cobalto y hierro de licor de lixiviación utilizando la resina acondicionada bajo la forma disódica

En la figura anterior se puede apreciar una elevada extracción de Ni y Co, superior al 98% durante los primeros 10 BV, donde la extracción de Ni disminuye de forma más lenta que la extracción de Co que continúa disminuyendo hasta llegar a 0% a los 80 BV de solución y a partir de este punto ocurre un leve desplazamiento de los iones adsorbidos de Co hacia la solución. A los 5 BV se extrae cerca de 35% de Fe, disminuyendo luego hasta los 15 BV y posteriormente se adsorbe de forma lenta hasta los 30 BV y continúa disminuyendo hasta los 70 BV para luego mantenerse casi constante

Para determinar la forma iónica más adecuada de la resina según el tipo de acondicionamiento empleado se pueden establecer comparaciones tomando como criterio para detener el proceso de adsorción, el punto donde el porcentaje de extracción de Ni y Co sea aproximadamente el 50%, debido a que a partir de este punto la concentración de los iones en el efluente es mayor a los iones adsorbidos en la resina

Según el criterio establecido anteriormente, si las resinas se encuentran bajo la forma ácida o monosódica se puede detener el proceso de adsorción entre los 30 BV y los 35 BV ya que ambas disminuyen su porcentaje de extracción al 50% dentro de ese intervalo, mientras que si la resina se encuentra acondicionada bajo la forma disódica se puede detener el proceso de adsorción entre los 25 BV y los 30 BV debido a que en este rango disminuye el porcentaje de extracción de Co al 50%.

Comparando las tres formas de acondicionamiento de la resina a los 25 BV se puede señalar que la resina acondicionada bajo la forma disódica es más eficiente para el proceso de extracción de Ni y Co ya que en este punto se tiene un porcentaje de extracción de 88% de Ni y 89% de Co del total alimentado, es decir 25 BV, con una selectividad de 28 veces más Ni adsorbido que Fe y 30 veces más Co adsorbido que Fe. Mientras que la resina bajo la forma monosódica a los 25 BV extrajo el 85% de Ni y 88% de Co del total alimentado, con una selectividad de 16 veces más Ni adsorbido que Fe y 21 veces más Co adsorbido que Fe. Por último, la resina bajo la forma ácida mostró un porcentaje de extracción de 75% de Ni y 82% de Co del total alimentado, con una selectividad de 18 veces más Ni adsorbido que Fe y 27 veces más Co adsorbido que Fe.

Posterior a la evaluación de la resina estudiada se realizó un ensayo exploratorio utilizando soluciones producto de la biolixiviación de lateritas mediante el cultivo de *Aspergillus Níger*, la resina fue acondicionada bajo la forma disódica ya que bajo esta forma la resina tuvo un mejor desempeño. Del análisis químico de la biosolución se obtuvo la siguiente composición inicial:

Tabla 4.13 Composición inicial de la biosolución

Muestra	ppm Ni	ppm Co	ppm Fe
Biosolución	59,08	9,36	24,625

Los resultados obtenidos se muestran seguidamente:

1) Curvas de ruptura:

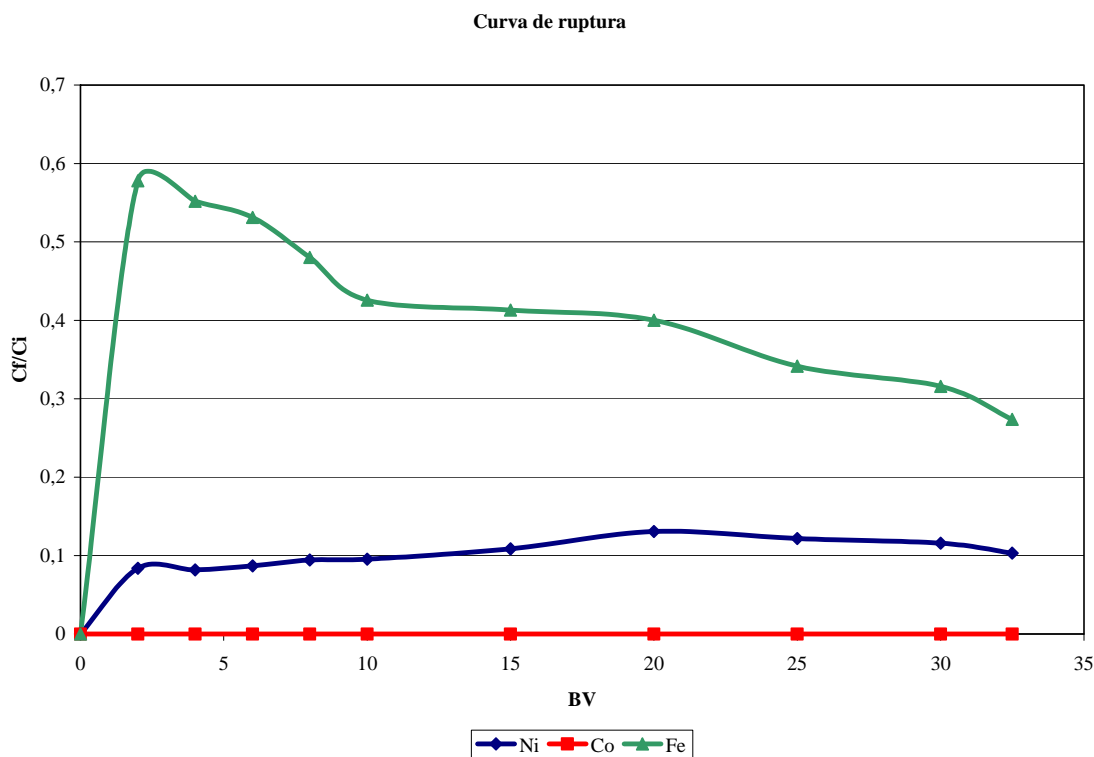


Figura 4.13 Curva de ruptura de Ni, Co y Fe en la etapa de adsorción de la resina acondicionada bajo la forma disódica utilizando biosoluciones.

La figura 4.13 muestra la alta selectividad de la resina hacia el cobalto donde a lo largo del experimento no se muestra punto de ruptura. El níquel por su parte rompe al inicio del ensayo manteniéndose una relación baja de C_f/C_i a lo largo del proceso, a diferencia del hierro que en los primeros 6 BV alcanza valores de C_f/C_i entre 0,5 y 0,6 disminuyendo lentamente hasta el final del experimento lo cual indica adsorción de Fe.

2) Curvas de selectividad:

El comportamiento de la selectividad de Ni con respecto a Fe se aprecia en la figura 4.14 donde se observa el decaimiento a lo largo del ensayo producto de la adsorción de Fe. Es de hacer notar que no se realizó el cálculo de la selectividad de Co con respecto al Fe debido a que el cobalto es adsorbido en un 100%

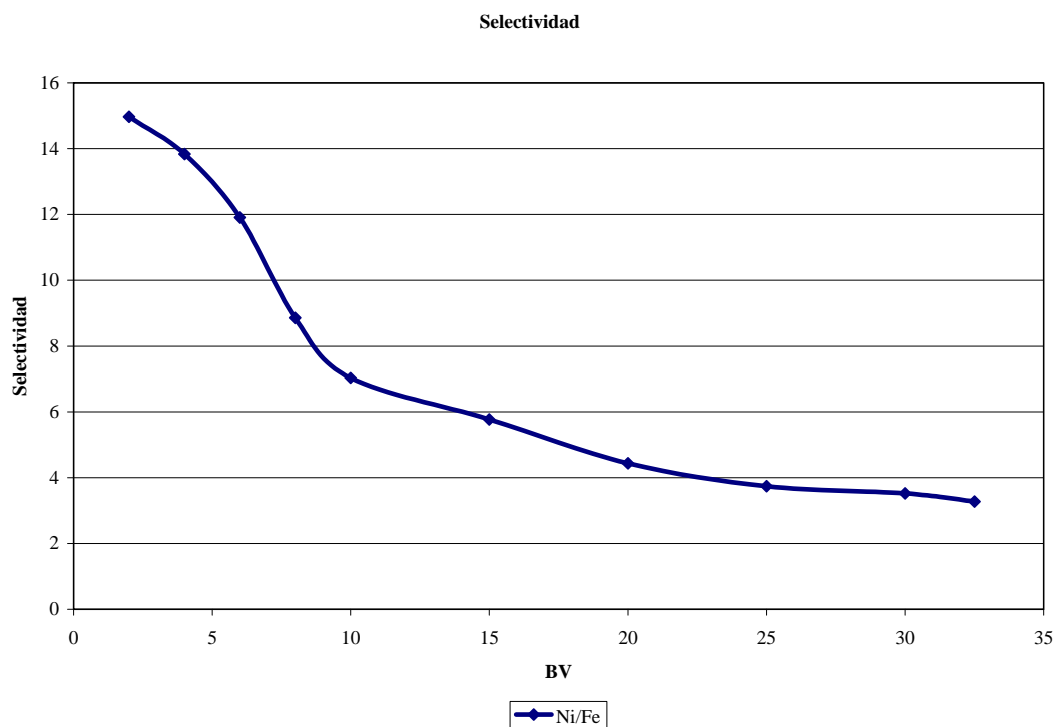


Figura 4.14 Selectividad de níquel con respecto al hierro de la resina acondicionada bajo la forma disódica utilizando biosoluciones.

4) Porcentaje de extracción:

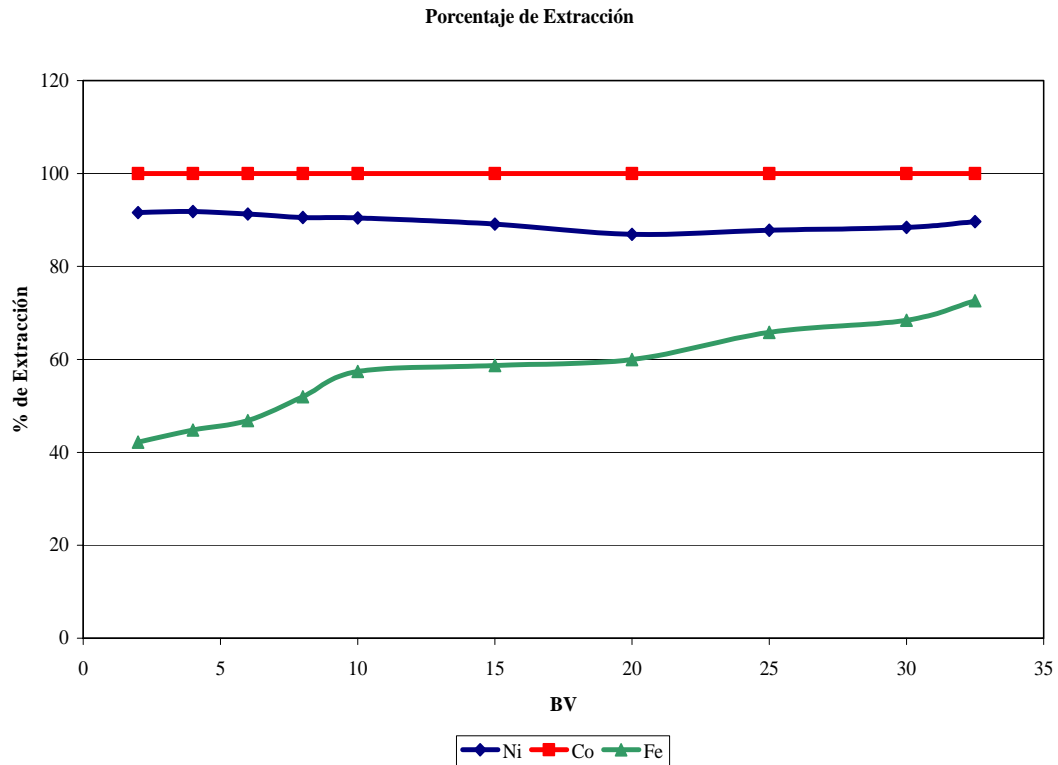


Figura 4.15 Porcentaje de extracción de níquel, cobalto y hierro de licor de biolixiviación utilizando la resina acondicionada bajo la forma disódica

En la figura 4.15 se observa que la extracción de Co se mantuvo al 100% y la de Ni al 90% durante todo el ensayo, mientras que la extracción de Fe fue una curva ascendente variando desde el 40 hasta el 70%. Estos altos porcentajes de extracción pueden estar asociados a la baja concentración de los iones en la biosolución, lo cual no se observó con los ensayos realizados con licores de lixiviación con ácido cítrico comercial donde siempre se mantuvo una baja extracción de Fe, demostrando la alta selectividad de la resina.

4.8 Ensayos de intercambio iónico en pulpa de lixiviación

Estos ensayos fueron realizados con la finalidad de eliminar las operaciones de filtrado realizadas para obtener los licores a tratar mediante intercambio iónico en columna.

Con los resultados obtenidos de la medición de la concentración de los iones en las muestras tomadas a los diferentes tiempos de contacto se realizaron gráficas como:

- 1) Curvas de adsorción.
- 2) Selectividad de níquel y cobalto con respecto al hierro.
- 3) Porcentaje de extracción.

Todo esto en función del tiempo de contacto.

4.8.1 Resina acondicionada en forma ácida:

Los resultados obtenidos para el ensayo de resina ácida en pulpa se muestran a continuación:

- 1) Curvas de adsorción:

Las curvas observadas en la figura 4.16 muestran un aumento de la adsorción de Ni, Co y Fe a lo largo del ensayo lo cual conduce a una baja selectividad de Ni y Co con respecto al Fe. En cuanto al pH se observa una mínima disminución hasta los 80 minutos de contacto, punto en el cual asciende hasta igualar el pH de la alimentación, lo cual es debido a que los sitios de intercambio se van agotando y la resina ya no libera protones H^+ .

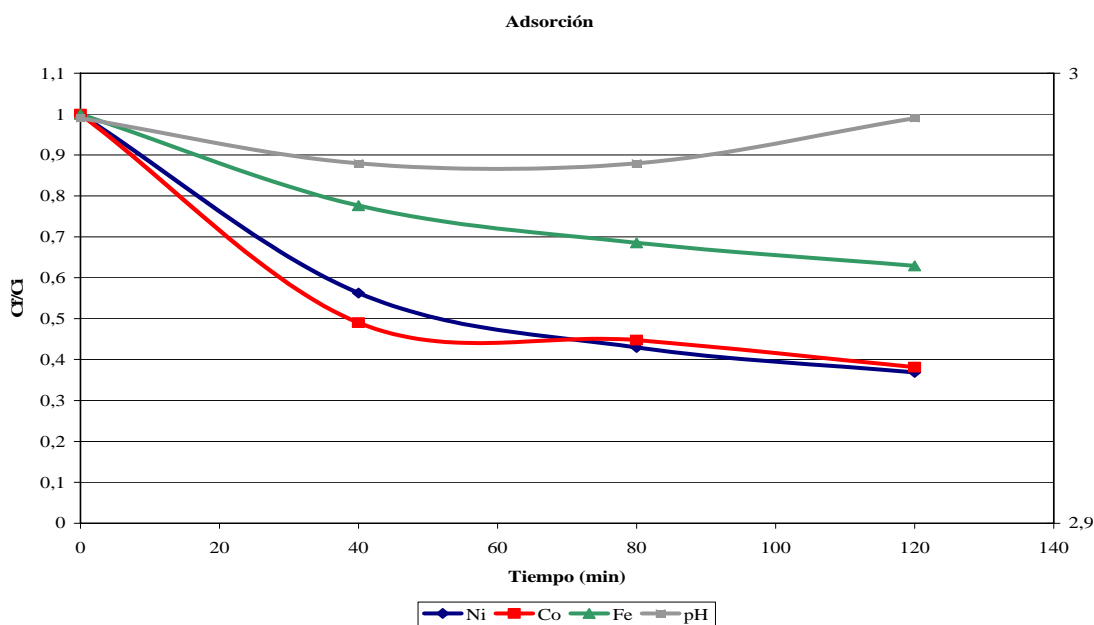


Figura 4.16 Curva de adsorción de resina ácida en pulpa con respecto al tiempo

2) Curvas de selectividad:

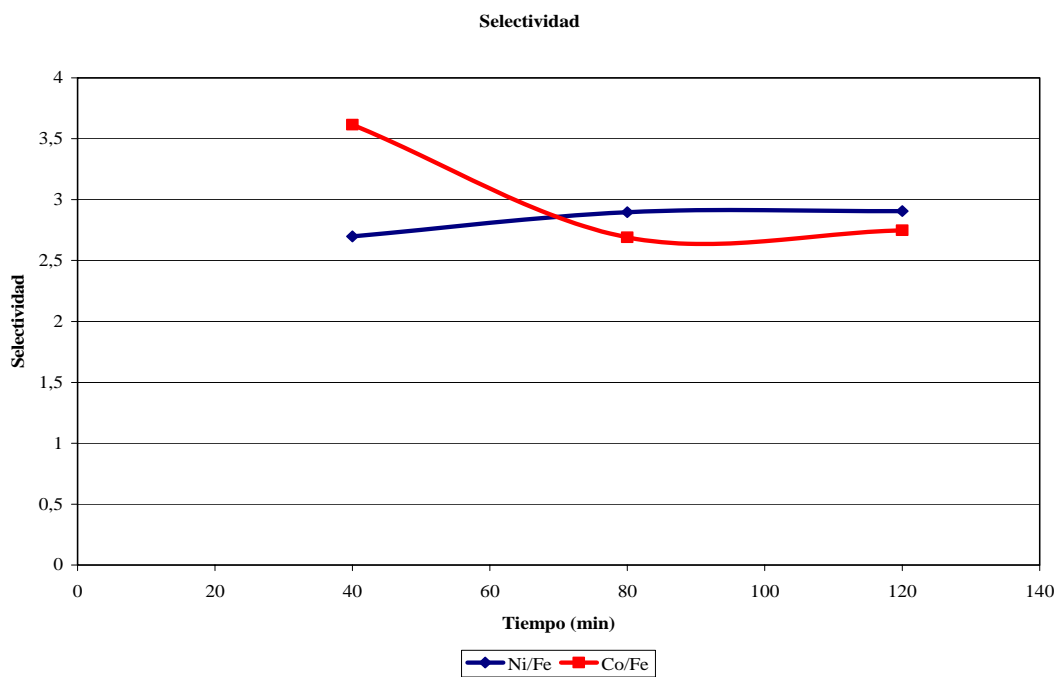


Figura 4.17 Selectividad de níquel y cobalto con respecto al hierro de resina ácida en pulpa

La selectividad del Co con respecto al Fe es mayor que la del Ni hasta aproximadamente los 70 minutos de estar en contacto la resina con la pulpa y a partir de este punto pasa a ser mayor la selectividad del Ni con respecto al Fe como se puede observar en la figura 4.17, lo que puede ser debido a la baja concentración de Co en la solución.

3) Porcentaje de extracción:

En la figura 4.18 se muestra que el porcentaje de extracción de Ni, Co y Fe aumenta en función del tiempo de contacto. A los 120 minutos se extrae el 63% de Ni, 61% de Co y 37% de Fe.

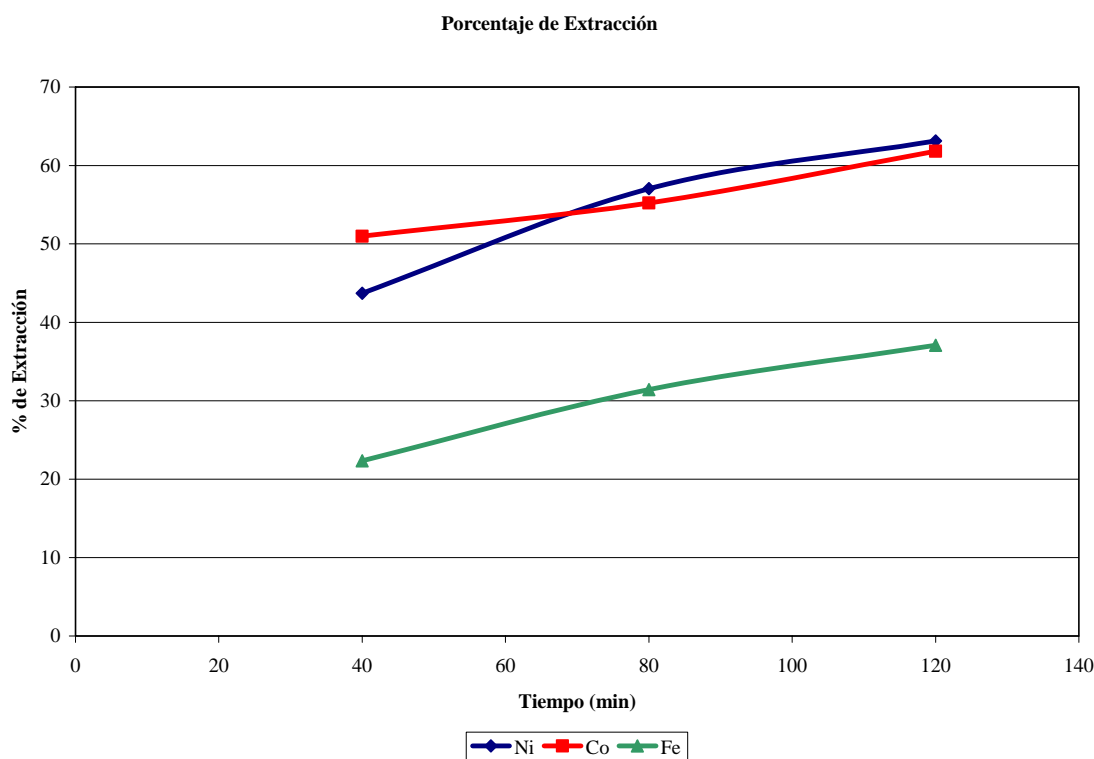


Figura 4.18 Porcentaje de extracción de níquel, cobalto y hierro de resina ácida en pulpa

4.8.2 Resina acondicionada la forma monosódica:

1) Curvas de adsorción:

Para los ensayos de resina monosódica en pulpa los resultados son los siguientes:

La adsorción de Ni y Co en este ensayo fue aumentando con el tiempo mientras que la adsorción de Fe permaneció constante desde los 40 hasta los 120 minutos de contacto manteniendo una relación de C_f/C_i de aproximadamente 0,9, tal como se nota en la figura 4.19, lo cual indica un mejoramiento de la selectividad comparado con la resina ácida en pulpa. Por otro lado el pH mostró un ascenso a los 40 minutos de contacto disminuyendo muy poco a los 120 minutos. Esta variación del pH es producto de la liberación de los iones Na^+ durante la reacción de intercambio iónico

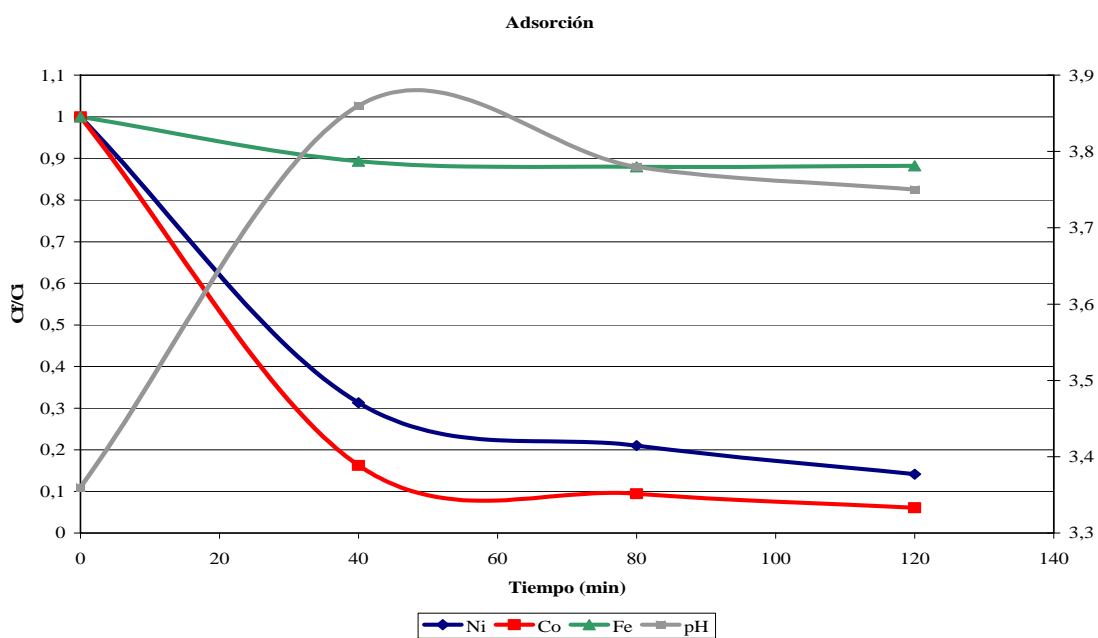


Figura 4.19 Curva de adsorción de resina monosódica en pulpa con respecto al tiempo

2) Curvas de selectividad:

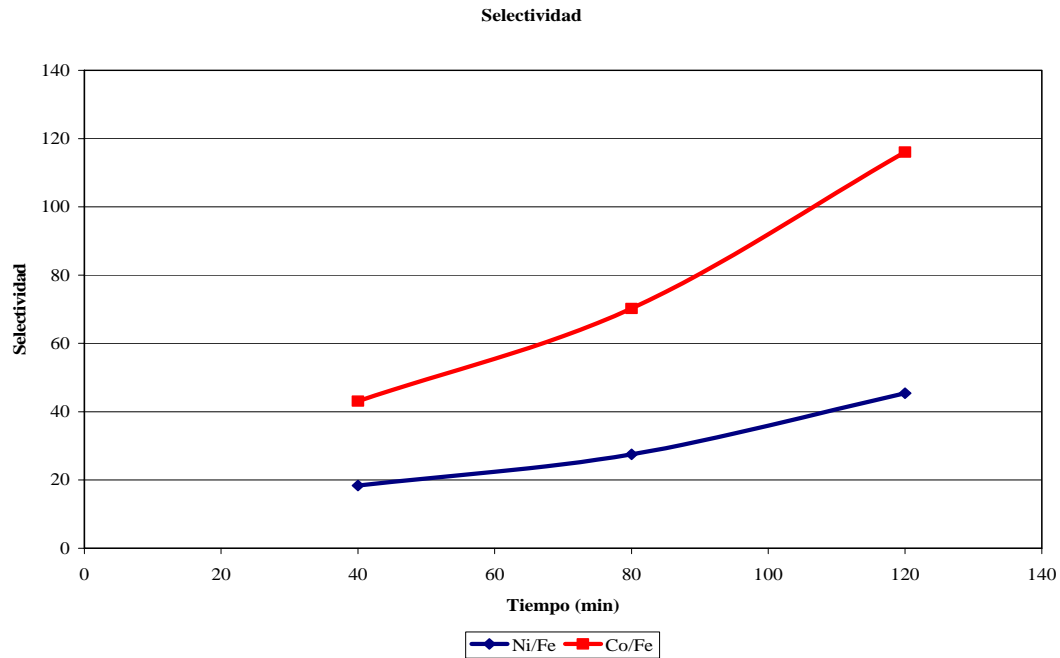


Figura 4.20 Selectividad de níquel y cobalto con respecto al hierro de resina monosódica en pulpa

En la figura 4.20 se observa el mejoramiento de la selectividad en comparación con los resultados observados en la resina acondicionada en forma ácida, obteniéndose valores de 40 veces más Ni adsorbido que Fe y casi 120 veces más Co adsorbido que Fe. La selectividad de Co con respecto al Fe es mayor que la del Ni con respecto al Fe durante los 120 minutos de contacto.

3) Porcentaje de extracción:

El porcentaje de extracción de Ni y Co mejoró notablemente alcanzándose un 93% de extracción del Co y un 85% de extracción de Ni de la pulpa. Por otra parte se obtuvo una menor extracción de Fe, manteniéndose en un 10% a lo largo del ensayo como se puede observar en la figura 4.21, esto puede estar asociado al pH de la solución el cual, en este caso fue mayor que el pH observado en la resina ácida, a consecuencia de los iones de Na^+ liberados por la resina en el momento de intercambio.

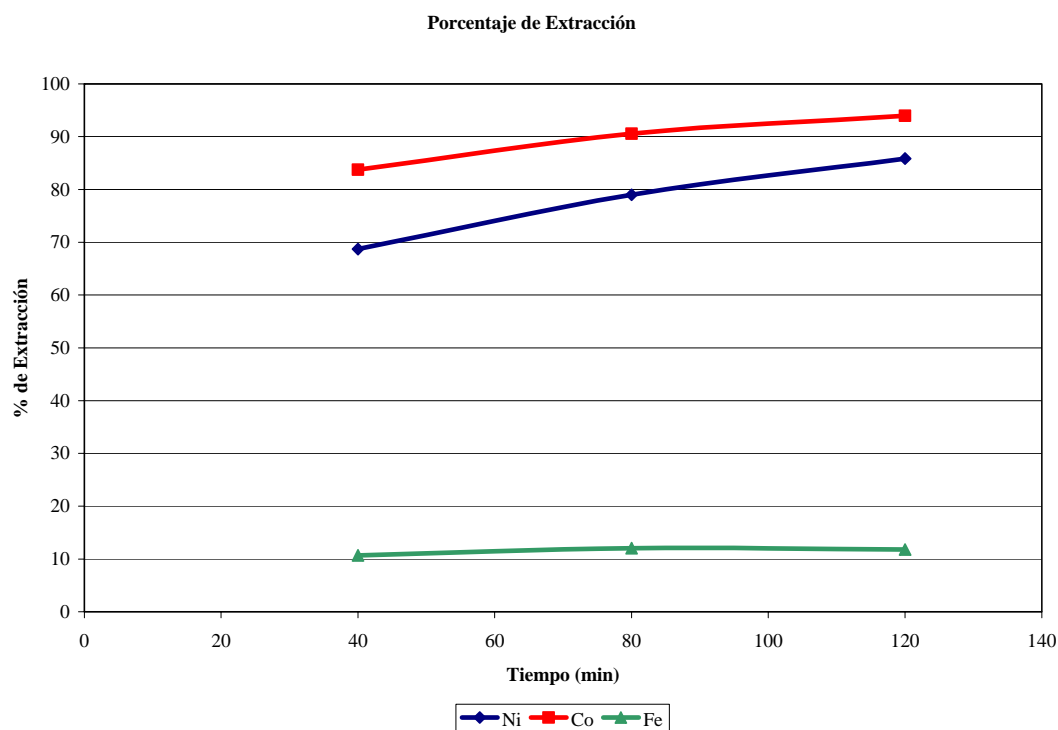


Figura 4.21 Porcentaje de extracción de níquel, cobalto y hierro de resina monosódica en pulpa

4.8.3 Resina acondicionada bajo la forma disódica:

1) Curvas de adsorción:

El ultimo ensayo de resina en pulpa se realizó acondicionando la resina bajo la forma disódica. Los resultados arrojados de este ensayo se muestran a continuación:

Las curvas de adsorción observadas en la figura 4.22 muestran que el Ni y el Co tienen un comportamiento muy similar al presentado en el ensayo de adsorción de resina monosódica en pulpa (figura 4.19). Por su parte el Fe no es adsorbido por la resina y el aumento en la relación C_f/C_i posiblemente este relacionado con el comportamiento adsorción-lixiviación que se presenta en el proceso de resina en pulpa, lo cual es una ventaja ya que el mineral continuo siendo lixiviado durante el proceso de adsorción. [2, 30]

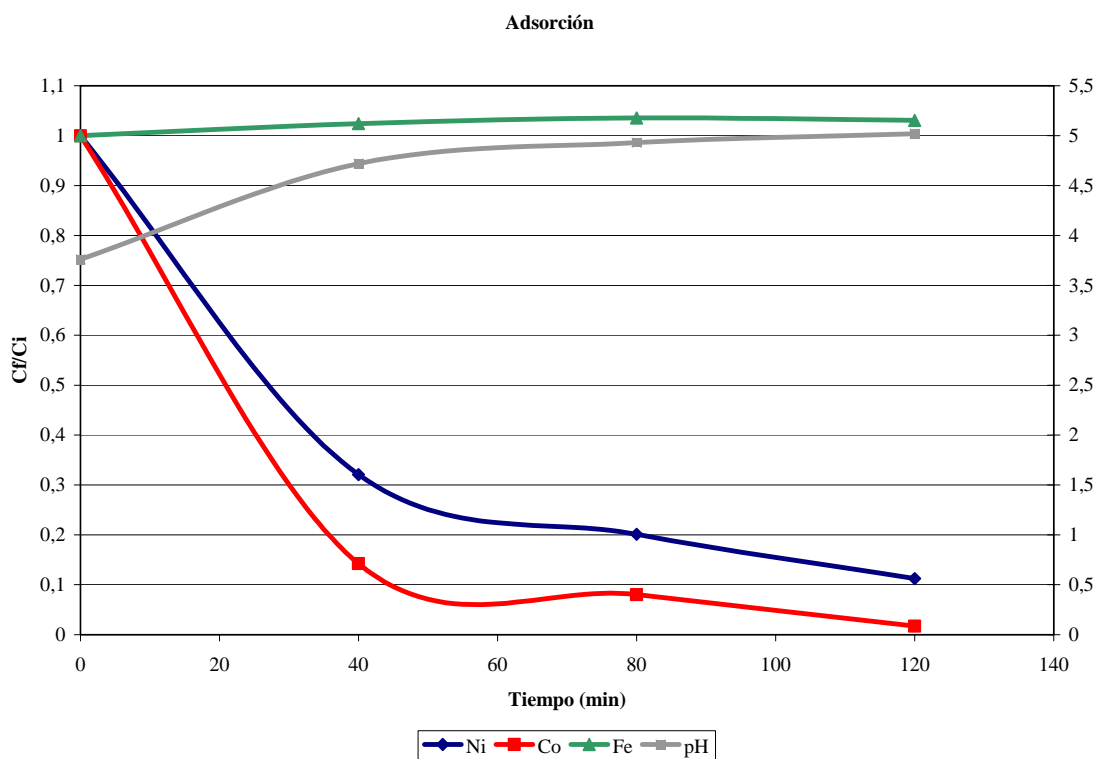


Figura 4.22 Curva de adsorción de resina disódica en pulpa con respecto al tiempo

El incremento en el pH que se observa en esta figura es producto del intercambio del los iones lábiles (iones débiles que son intercambiados por los iones en solución) de la resina, la cual se encontraba acondicionada 100% sódica por los iones Ni y Co presentes en la solución.

2) Curvas de selectividad:

Por otra parte la figura 4.23 muestra que la selectividad es mayor para el Ni que para el Co. En esto caso no se evalúa la selectividad del Ni y el Co con respecto al Fe debido a que durante el ensayo no hay adsorción visible de Fe.

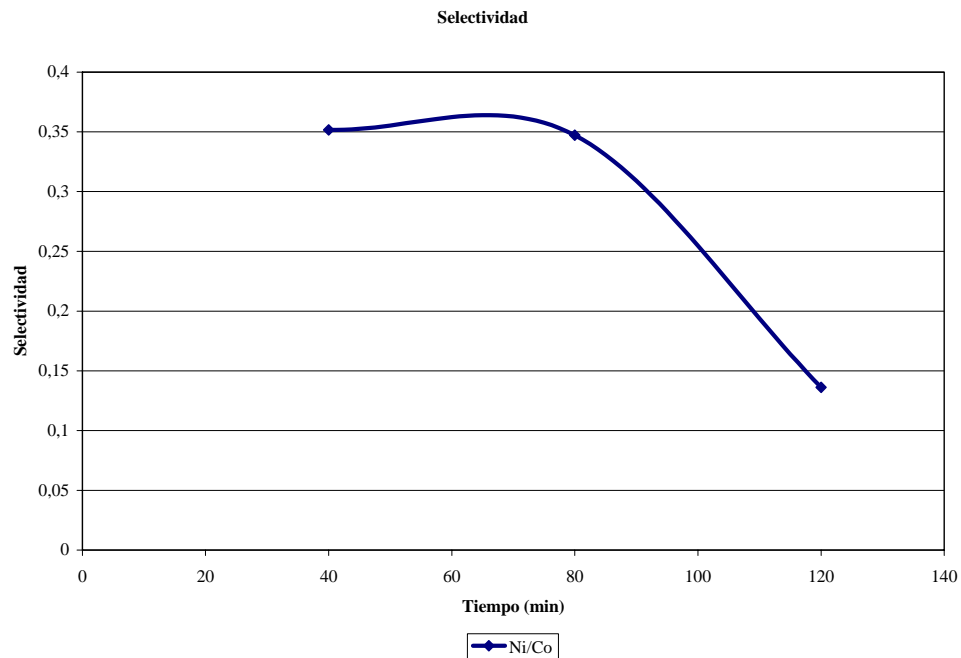


Figura 4.23 Selectividad de níquel con respecto al cobalto de resina disódica en pulpa

3) Porcentaje de extracción:

El comportamiento de las curvas de extracción de Ni y Co que se muestra en la figura 4.24 es similar y ascendente durante los 120 minutos del experimento, donde se logra un porcentaje extracción de 98% para el Co y 88% de Ni

De la comparación de los tres procedimientos de intercambio iónico en pulpas de lixiviación, se puede señalar que la resina mas eficiente es la acondicionada bajo la forma disódica debido a que se obtiene el mayor porcentaje de extracción de Ni y Co sin extracción de Fe

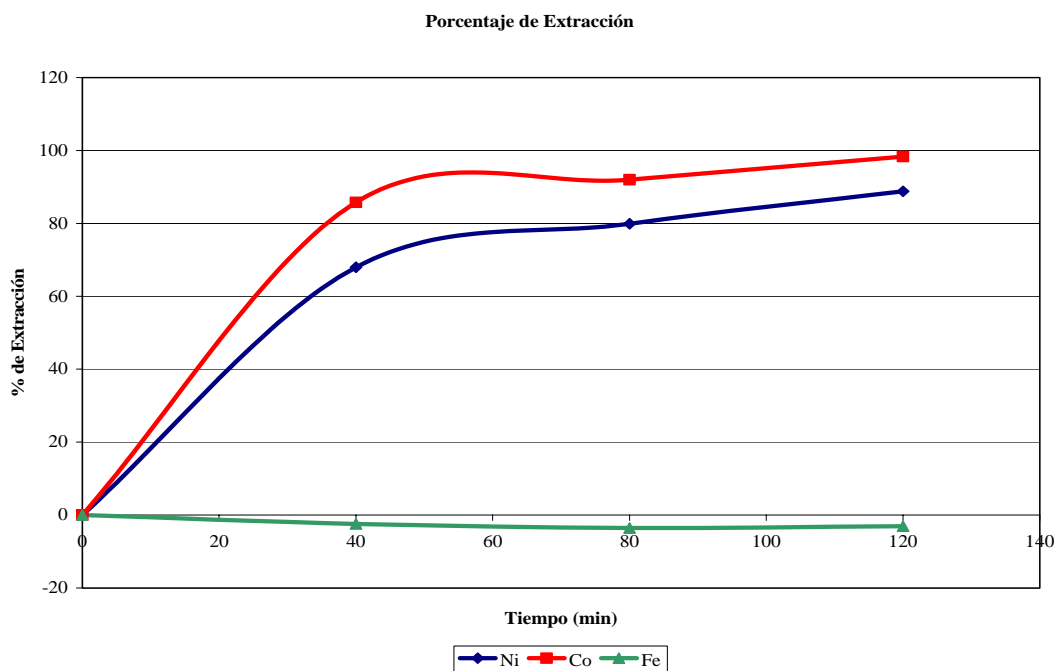


Figura 4.24 Porcentaje de extracción de níquel, cobalto y hierro de resina disódica en pulpa

4.9 Desorción del níquel y cobalto de la resina de intercambio iónico.

Durante esta etapa la resina cargada con los metales adsorbidos, es tratada con ácido sulfúrico concentrado al 10% con la finalidad de recuperar los iones de Ni y Co y regenerar la resina devolviéndola a su forma iónica inicial. El volumen de regenerante utilizado fue de 5 BV, el cual fue pasado a través de la resina a una velocidad de 3 BV/h. A partir del análisis químico de las muestras de regenerante cargado con los metales, se realizaron curvas de desorción donde se evalúa la concentración de metales desplazados de la resina en función del volumen de regenerante utilizado, las cuales se observan a continuación:

En la figura 4.25 se puede observar que el Ni y el Co presentan el máximo de desorción a los 0,5 BV de 6600 ppm para Ni y de 839 ppm para Co, lo cual dificulta una separación selectiva de ambos elementos, por otra parte el máximo de desorción de Fe es de 3260 ppm y se encuentra a 1 BV de solución regenerante. Al final del proceso se logró desorber el 90% del total de Ni adsorbido por la resina, 99% del total adsorbido de Co y 98% del Fe adsorbido por la resina.

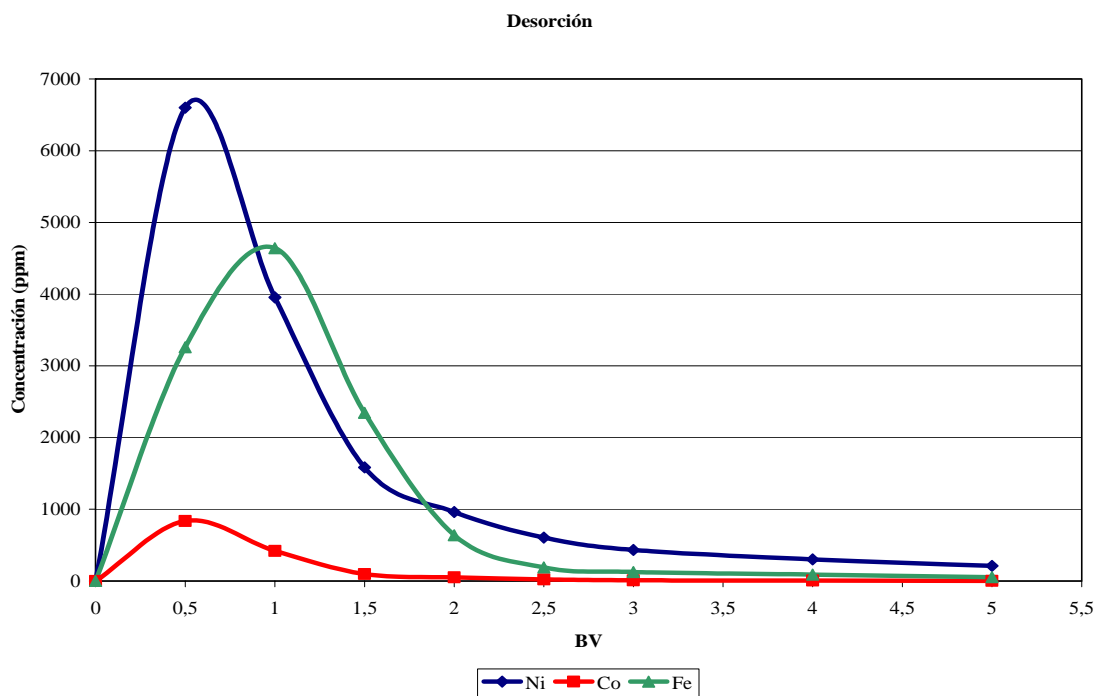


Figura 4.25 Curva de desorción de la resina acondicionada bajo la forma ácida.

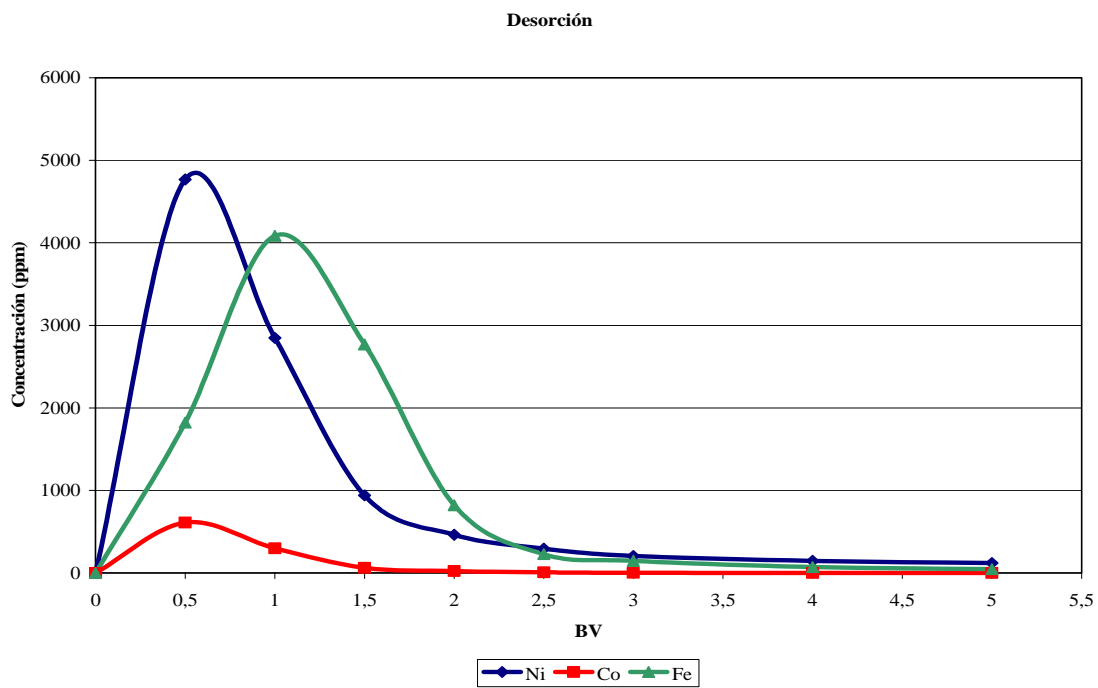


Figura 4.26 Curva de desorción de la resina acondicionada bajo la forma monosódica.

Las curvas de desorción de la figura 4.26 muestran que el Ni y el Co alcanzan su concentración máxima a los 0,5 BV de solución regenerante, logrando obtener concentraciones de 4768 ppm para el Ni y 611 ppm para el Co. El Fe logró alcanzar su concentración máxima de 4085 ppm a 1 BV de solución regenerante. Al concluir el ensayo se consiguió desorber 90% de Ni, 99% de Co y 98% de Fe del total adsorbido.

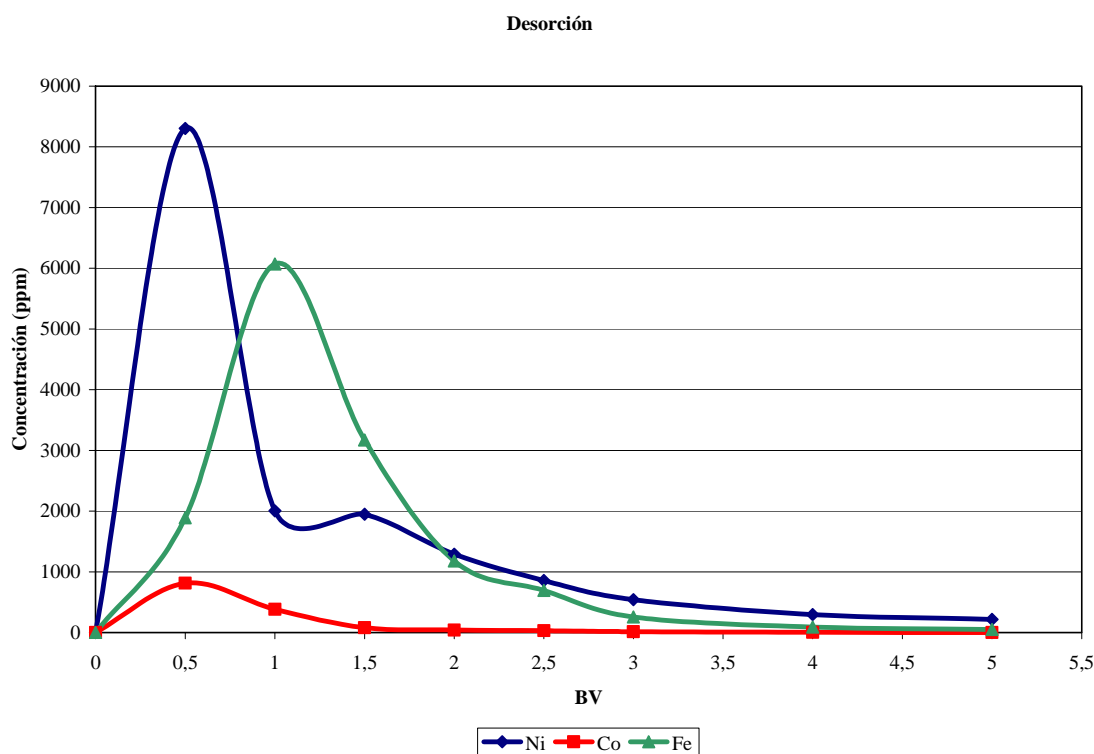


Figura 4.27 Curva de desorción de la resina acondicionada bajo la forma disódica.

La figura 4.27 presenta un comportamiento similar a las figuras 4.25 y 4.26 en que el Ni y el Co alcanzan una concentración máxima de 8300 ppm y 812 ppm respectivamente a los 0,5 BV, por su parte el Fe alcanza su concentración máxima de 1890 ppm a 1 BV de solución regenerante. Del total de adsorbido por la resina se logra desorber el 90% de Ni, 99% de Co y 98% de Fe al final del ensayo.

El comportamiento de los tres ensayos de desorción presenta un comportamiento similar, lo que permite afirmar que la etapa de desorción no depende del acondicionamiento

al que es sometida la resina para la etapa de adsorción. Debido a esto se supuso que la desorción de las resinas presentarían el mismo comportamiento.

Tomando en cuenta el criterio mencionado en los ensayos de resina en columna de detener el proceso de adsorción a los 25 BV de licor de lixiviación por el hecho de que a partir de este punto C_f/C_i se hace mayor a 0,5, se pueden establecer la eficiencia de todo el proceso que incluye adsorción y desorción. Para el caso de la resina acondicionada en forma ácida, se desorbió un 67.7% de Ni del total alimentado, un 80% de Co y un 13% de Fe del total que se alimentó a los 25 BV. En la desorción de la resina en forma monosódica se obtuvo un 76% de Ni, un 87% de Co y un 24% de Fe y por último con la resina disódica se desorbió 79% de Ni, 88% de Co y 20% de Fe del total alimentado a la columna, estos porcentajes son los que reflejan la eficiencia de proceso. Realizando comparaciones de estos resultados con los obtenidos con las resinas acondicionada en las formas ácida y monosódica, se confirma que la resina disódica es más eficiente para la extracción de Ni y Co.

A partir de asumir que el comportamiento de la desorción de las resinas en pulpa es igual al de las resinas en columna e independiente del acondicionamiento, se puede determinar la efectividad del proceso en pulpa. La resina en forma ácida en pulpa, desorbió 56% de Ni, 61% de Co y 36% de Fe, mientras que en la forma monosódica desorbió 77, 92 y 11% de Ni, Co y Fe respectivamente. En la forma disódica la resina en pulpa presentó una eficiencia de 79% de Ni, 97% de Co y 0% de Fe ya que no se adsorbió nada de Fe en este ensayo.

En la figura 4.28 se observa que de forma análoga a los ensayos de intercambio iónico con soluciones de lixiviación con ácido cítrico comercial, el Ni y Co tienen su máximo de metales desorbidos en el mismo punto a los 0,5BV pero la desorción en este caso es más lenta en lo cual puede estar influyendo la presencia de otros ácidos y de materia orgánica en las biosoluciones. La eficiencia en este proceso fue de 77,9% de Ni del total alimentado, 98% y 57% de Co y Fe respectivamente, no siendo tan eficiente como en el caso de los ensayos con licor de lixiviación con ácido cítrico comercial.

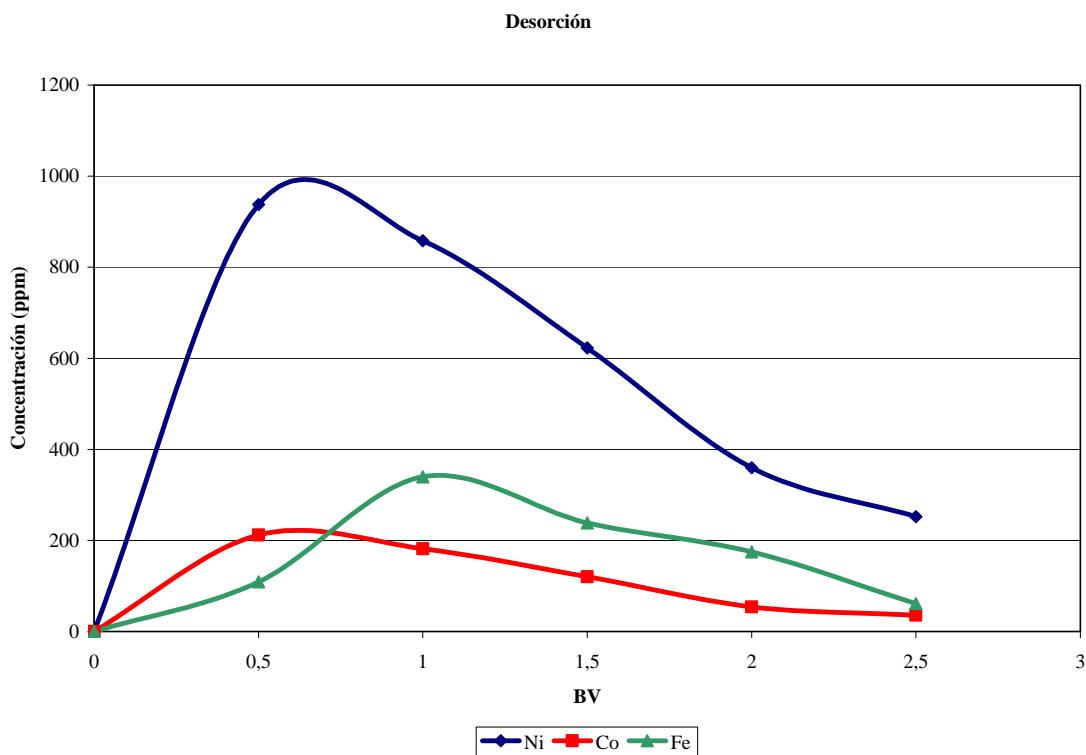


Figura 4.28 Curva de desorción de la resina disódica cargada de iones metálicos provenientes de biosoluciones.

4.10 Reutilización del efluente de la columna

Cada solución efluente de la columna con la resina acondicionada en las tres formas mencionadas, fue caracterizada químicamente mediante espectroscopia de absorción atómica para determinar la concentración residual de Ni, Co y Fe. Posteriormente fueron llevadas a un proceso de lixiviación para estudiar si el ácido cítrico después de la reacción de intercambio puede mantener su capacidad lixivante.

En las tablas 4.14 y 4.15 se muestra que el efluente de la columna todavía tiene la capacidad de lixiviar tanto mineral fresco como pulpa lixiviada independientemente del pH, lo cual indica que el efluente no necesariamente tiene que ser acidificado para ser reutilizado en la lixiviación.

Tabla 4.14 Capacidad de lixiviación con mineral fresco del efluente de la columna de intercambio iónico

Forma iónica de la resina	Efluente sin lixiviar				Efluente después de la lixiviación			
	Concentración (ppm)			pH	Concentración (ppm)			pH
	Ni	Co	Fe		Ni	Co	Fe	
Acida	58,675	5,056	606,6	2,9	145,8	15,97	865	4,03
Monosódica	0,444	0	295,6	4,14	161,3	9,892	459,9	5,89
Disódica	69,325	7,176	531,4	3,56	227,5	17,31	830	5,12

Tabla 4.15 Capacidad de lixiviación con pulpa lixiviada del efluente de la columna de intercambio iónico

Forma iónica de la resina	Efluente sin lixiviar				Efluente después de la lixiviación			
	Concentración (ppm)			pH	Concentración (ppm)			pH
	Ni	Co	Fe		Ni	Co	Fe	
Acida	100,7	13,089	650,67	2,9	177,3	16,715	982,8	2,94
Monosódica	11,69	1,512	388,6	3,91	159,3	19,92	779,6	3,71
Disódica	69,325	7,176	531,4	3,56	171,55	17,24	950	3,41

4.11 Circuito de resina en pulpa

Luego de analizar la concentración de los metales en la fase líquida en cada una de las etapas de contacto de una misma resina con tres pulpas frescas, se realizaron las respectivas curvas de adsorción con respecto al tiempo.

En la figura 4.29 se observa claramente la rápida adsorción de los iones de Ni y Co en la primera etapa, con una alta selectividad hacia ambos metales con respecto al Fe que no es adsorbido durante los 120 minutos del ensayo. También se observa un incremento de pH producto de los iones Na^+ que libera la resina al intercambiarlos por el Ni y Co que toma de la solución.

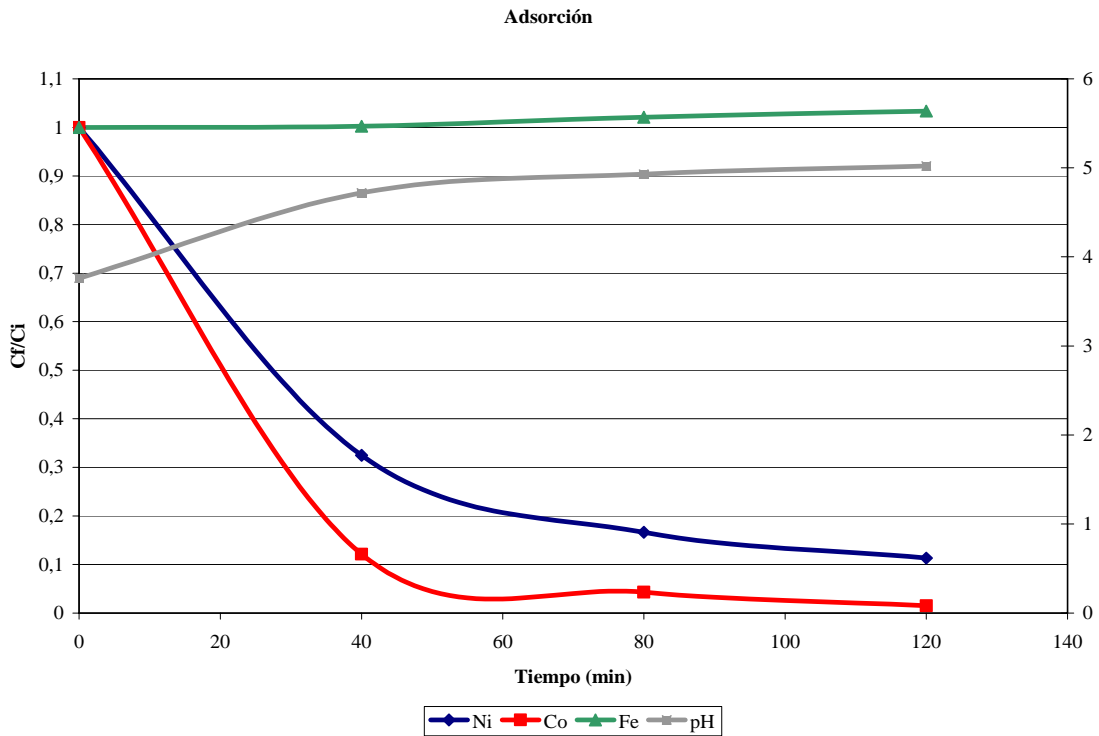


Figura 4.29 Curva de adsorción de resina disódica en pulpa con respecto al tiempo en la 1^{ra} etapa de recirculación

Por otra parte la figura 4.30 muestra que en la segunda etapa de recirculación disminuye la adsorción de Ni y Co debido a que los sitios activos de la resina en esta etapa se encuentran parcialmente ocupados, además se observa un leve incremento de la adsorción de Fe. En cuanto al pH de la solución, se puede notar un leve incremento ya que en esta etapa, el número de sitios disponibles para el intercambio había disminuido porque en la etapa anterior fueron liberados mayor cantidad de iones Na^+ .

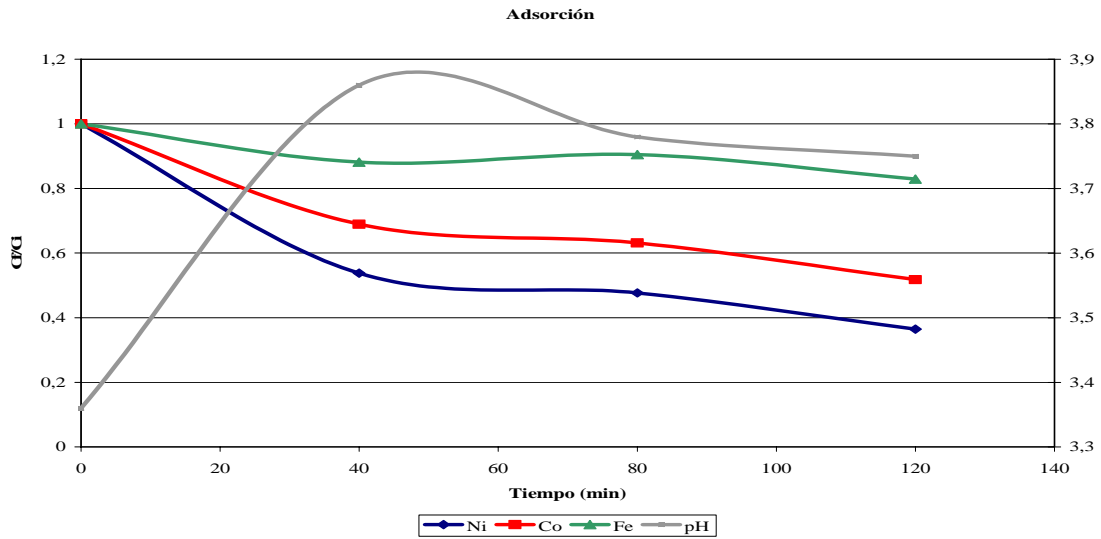


Figura 4.30 Curva de adsorción de resina disódica en pulpa con respecto al tiempo en la 2^{da} etapa de recirculación

De forma análoga se aprecia en la figura 4.31 que continúa disminuyendo la adsorción de los metales de interés y por otro incrementándose la adsorción de Fe con una mínima variación de pH

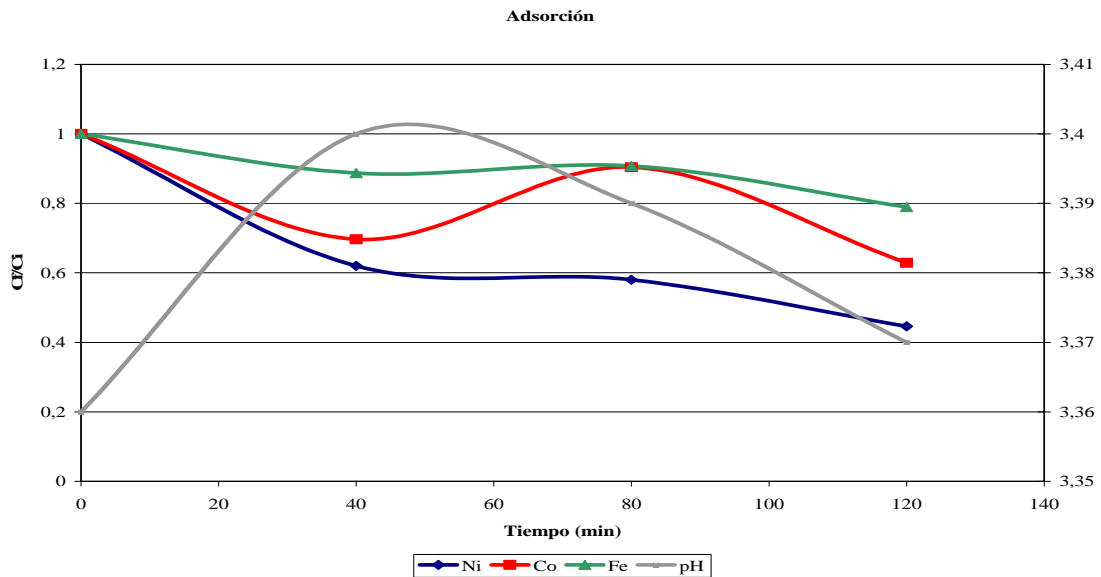


Figura 4.31 Curva de adsorción de resina disódica en pulpa con respecto al tiempo en la 3^{ra} etapa de recirculación

Tabla 4.16 Comparación de la selectividad en las tres etapas de recirculación de la resina

Tiempo	Selectividad 1ra etapa		Selectividad 2da etapa		Selectividad 3ra etapa	
	Ni/Fe	Co/Fe	Ni/Fe	Co/Fe	Ni/Fe	Co/Fe
40	-863,6982	-3010,876	6,3862662	3,3518277	4,8248182	3,4288351
80	-245,1641	-1092,972	10,465838	5,5582921	7,0934013	1,0408805
12	-242,9964	-2013,657	8,4704772	4,5234962	4,6518291	2,2100235

De la comparación de las tres etapas se puede decir que en la primera etapa se observa alta selectividad hacia el Ni y el Co disminuyendo con el número de recirculaciones, lo cual se puede apreciar en la tabla 4.16.

Tabla 4.17 Comparación del porcentaje de extracción en las tres etapas de recirculación de la resina

Tiempo	Porcentaje de extracción 1ra etapa			Porcentaje de Extracción 2da etapa			Porcentaje de Extracción 3ra etapa		
	Ni	Co	Fe	Ni	Co	Fe	Ni	Co	Fe
40	67,51	87,869	-0,241	46,195	31,064	11,851	37,996	30,338	11,27
80	83,386	95,722	-2,09	52,337	36,835	9,4955	41,968	9,5937	9,2518
120	88,694	98,485	-3,336	63,538	48,202	17,062	55,385	37,098	21,065

Por último en la tabla 4.17 se observa que el porcentaje de extracción aumenta con el tiempo de contacto pero disminuye con número de etapas de recirculación ya que en las últimas etapas de recirculación han disminuido los sitios de intercambio disponibles en la resina.

4.12 Flujograma operativo del proceso en columna

Tomando en cuenta los resultados obtenidos para la recuperación de Ni y Co utilizando resinas de intercambio iónico en columna, se presenta el flujograma propuesto:

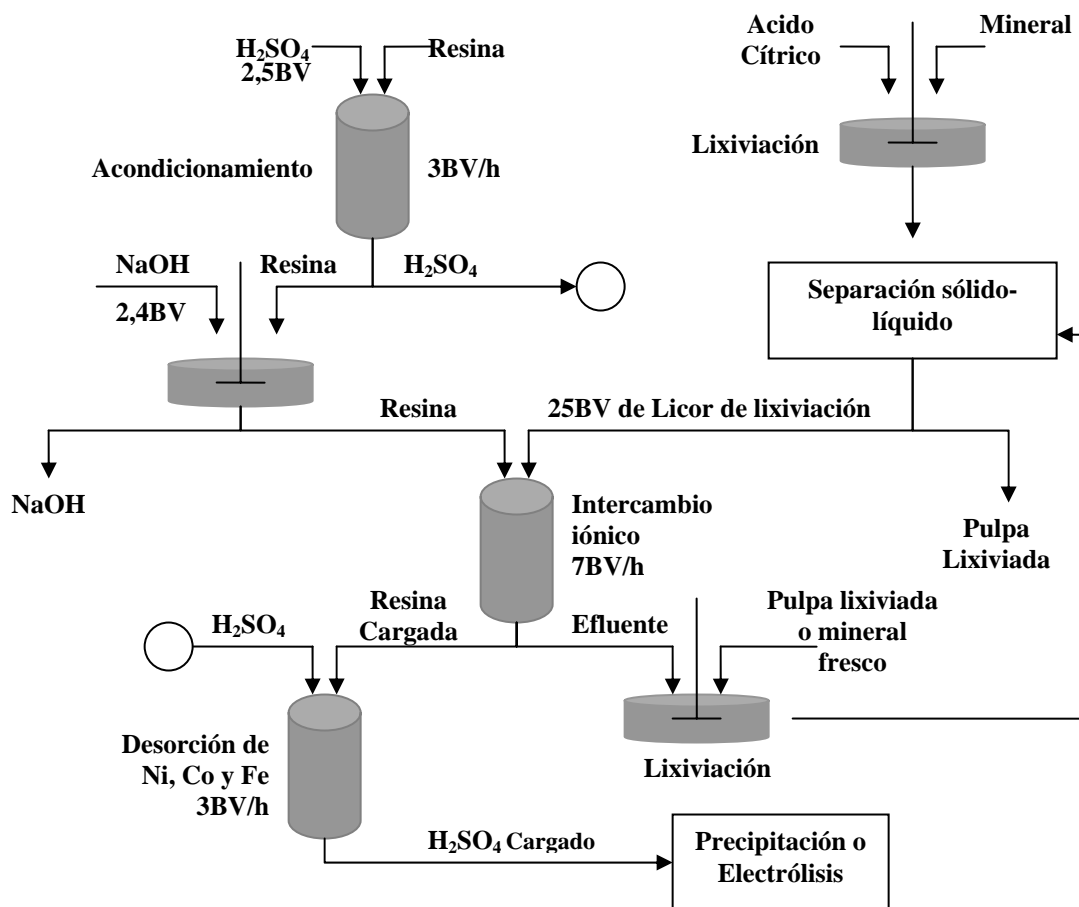


Figura 4.32 Flujograma de intercambio iónico en columna.

4.13 Flujograma operativo del proceso en pulpa

En la figura 4.33 se presenta el flujograma aplicable para la recuperación de Ni y Co utilizando resinas de intercambio iónico en pulpa:

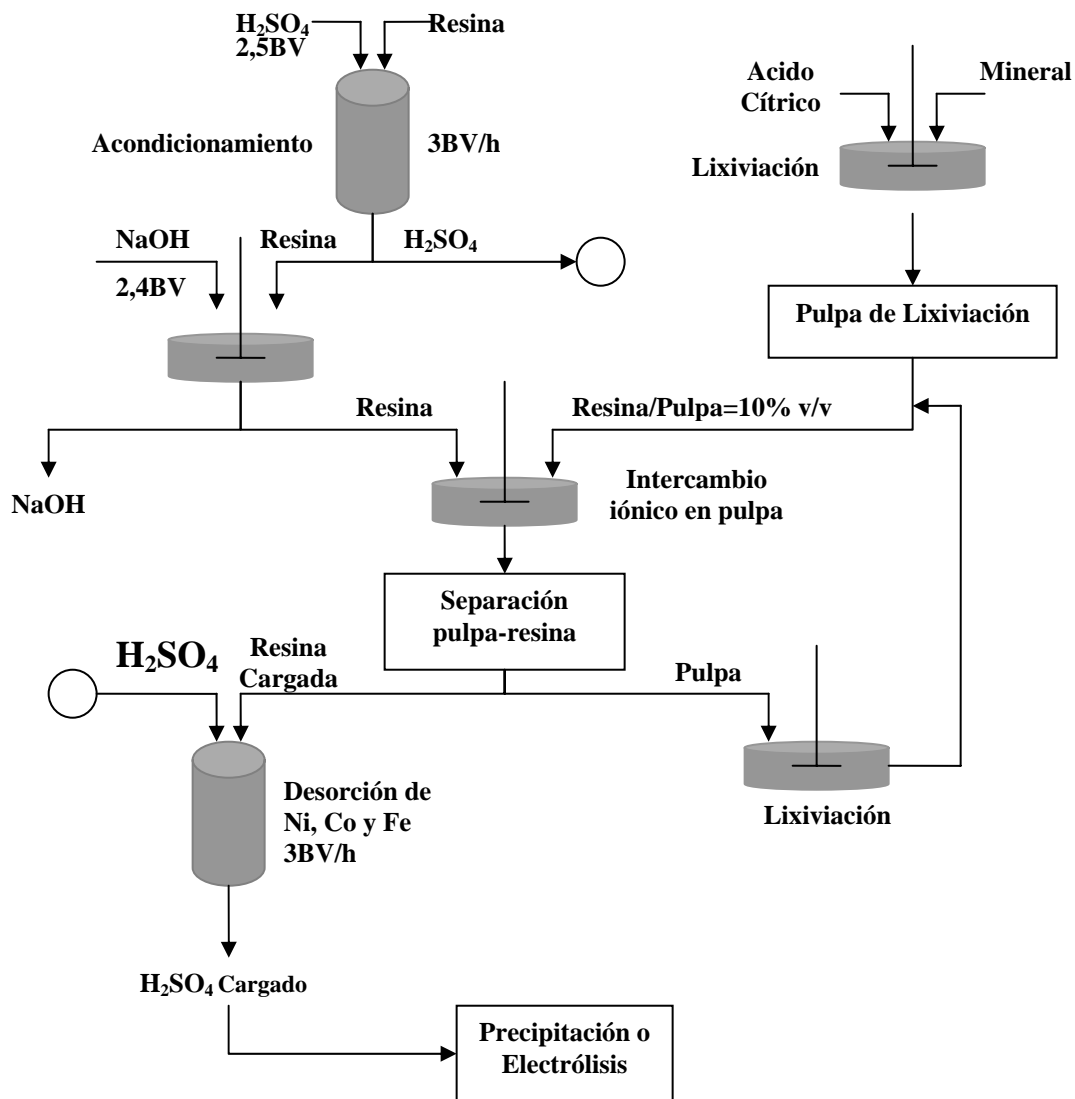


Figura 4.32 Flujograma de intercambio iónico en pulpa.

5. CONCLUSIONES

1. La extracción de Níquel y Cobalto mediante el uso de la resina de intercambio iónico TP 207 es altamente selectiva.
2. En el proceso de adsorción en columna a los 25 BV la resina bajo la forma disódica tiene la mayor eficiencia, lográndose un porcentaje de extracción de 88% de Ni y 89% de Co del total alimentado, con una selectividad de 28 veces más Ni adsorbido que Fe y 30 veces más Co adsorbido que Fe
3. En el proceso de adsorción en pulpa la resina bajo la forma disódica a los 120 minutos presenta la mayor eficiencia, alcanzándose un porcentaje extracción de 98% para el Co y 88% de Ni sin extraer Fe de la pulpa.
4. El proceso de resina en pulpa es más eficiente que el proceso en columna ya que en una primera etapa de contacto se logran porcentajes de extracción de Ni y Co similares pero en menor tiempo.
5. La mayor eficiencia del proceso de adsorción y desorción en columna utilizando licor de lixiviación con ácido cítrico comercial fue lograda por la resina acondicionada bajo la forma disódica.
6. El proceso de adsorción en columna, utilizando biosoluciones no es tan eficiente comparado con el proceso de adsorción con soluciones lixiviación con ácido cítrico comercial.
7. La mayor eficiencia del proceso de adsorción y desorción en pulpa fue lograda por la resina bajo la forma disódica.
8. La efectividad del proceso de desorción no depende del acondicionamiento al que es sometida la resina para la etapa de adsorción.

9. Un volumen de 5 BV de ácido sulfúrico al 10% tiene la capacidad de desorber el 90% de Ni, 99% de Co y 98% de Fe del total adsorbido por la resina.

10. El licor efluente de la columna mantiene la capacidad de lixiviar mineral fresco y pulpa lixiviada.

11. Del circuito de recirculación de una misma resina se concluye que tres etapas de recirculación no son suficientes para alcanzar el punto de saturación de la misma.

12. En el proceso aplicable a la recuperación de Ni y Co con resinas en columna se requieren etapas como: acondicionamiento de la resina con ácido sulfúrico e hidróxido de sodio, lixiviación del mineral con posterior separación sólido-líquido, etapa de carga o de intercambio iónico, desorción de los metales con ácido sulfúrico y precipitación o electrólisis.

13. En el proceso aplicable a la recuperación de Ni y Co de pulpas de lixiviación se requieren etapas como: acondicionamiento de la resina con ácido sulfúrico e hidróxido de sodio, lixiviación del mineral, etapa de carga o de intercambio iónico, desorción de los metales con ácido sulfúrico y precipitación o electrólisis

6. RECOMENDACIONES

1. Se recomienda estudiar la influencia de velocidad de flujo en el intercambio iónico en columna.
2. Es importante analizar la influencia de la temperatura en el proceso de intercambio en columna, utilizando columnas provistas de camisas térmicas.
3. Determinar la influencia de la temperatura en el proceso de intercambio iónico en pulpas de lixiviación.
4. Estudiar la influencia de la concentración inicial de los metales en la soluciones a tratar mediante intercambio iónico.
5. Estudiar la capacidad de desorción del ácido sulfúrico a distintas concentraciones.
6. Realizar ensayos de desorción con otros agentes regenerantes tales como, ácido clorhídrico y nítrico.
7. Estudiar el proceso de resina en lixiviación en el cual la resina es puesta en contacto con la solución al inicio del proceso de lixiviación.
8. Estudiar el acondicionamiento de la resina con soluciones que contengan iones distintos a H^+ y Na^+ , por ejemplo soluciones sintéticas que contengan Fe.
9. Estudiar la cinética del proceso de intercambio iónico.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. MENDES, F. MARTINS, A. “*Selective Nickel and Cobalt Uptake from Pressure Sulfuric Acid Leach Solutions Using Column Resin Sorption*”. International Journal of Mineral Processing, V 77(1), 2005, 53-63 p.
2. MENDES, F. MARTINS, A. “*Recovery of Nickel and Cobalt from Acid Leach Pulp by Ion Exchange Using Chelating Resin*”. Minerals Engineering, V 18(9), 2004, 945-954 p.
3. Microsoft Corporation. Enciclopedia Microsoft Encarta, 2004.
4. ASM Handbook. “*Properties Selection: Nonferrous Alloys and Special Purpose*”. V 2. 1990, 1328 p.
5. LEET, L. SHELDON, J. “*Fundamentos de Geología Física*”. Editorial Limusa, 2004, 310-312 p.
6. SZCZYGIEL, T. “*Metalurgia no Ferrosa*”. Editorial Limusa, Madrid. 1984, 452 p.
7. BALLESTER, A. VERDEJA, L. y SANCHO, J. “*Fundamentos de Metalurgia Extractiva*”. V 1. Editorial Síntesis, España, 2002, 385-396 p, 415 p, 427-460 p.
8. JACKSON, E. “*Hydrometallurgical Extraction and Reclamation*”. Editorial Jonh Wiley & Sons, New York, 1986, 266 p.
9. RUS, J. “*Clay Supported Extractans for Hydrometallurgical Applications*”. Tesis Doctoral. University of Hertfordshire, England. 1999, 3-34 p.
10. HABASHI, F. “*A textbook of Hydrometallurgy. Métallurgie Extractive*”. Québec, Enr. Canadá, 1993, 63-183 p, 351-405 p.

11. VAN ARSDALE, G. "*Hidrometalurgia de Metales Comunes*". Editorial Uteha, Mexico. 1965, 381 p.
12. WRIGHT, J. "*The Segregation Process*". Min. SCI. Engng. V 5(2), 1973, 17-21 p.
13. OPRATKO, V. y BELL, J. "*Acid Leaching of Lateritic Ore*". Canadian patent 922903, 1970.
14. Chemical Engineers Handbook. 5ta edición. Editorial Advisory Board. V 3, 1973, 250 p.
15. LEHNINGER, A. "*Bioquímica*". Ediciones Omega. Barcelona, 1978, 1071 p.
16. CASTILLO, G. y VILLAFANE, C. "*Recuperación de Ni y Co de Laterita Ferruginosa del Estado Cojedes a Través de la Biolixiviación con Cultivos de Aspergillus Níger*". Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Caracas, 2003.
17. COTO, O. y BLAS D. "*Perspectivas y Desafíos de la Biotecnología en la Industria Minera Metalúrgica*". PhD Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela. Caracas, 2002.
18. VALIX, M. USAI, F. MALIK, R. "*Fungal Bioleaching of Low Grade Laterite Ores*". Mineral Engineering, V 14(2), 2000, 197-203 p.
19. COTO, O. BRUGUERA, N. ABIN, L. GAMBOA, J. y GOMEZ, Y. "*Bioleaching of Cuban Nickeliferous Serpentinite*". Part 1. Biohidrometallurgy, 2001.
20. HELFFERICH, F. "*Ion Exchange*". Dover publications, 1962, 624 p.
21. KUNIN, R. "*Ion Exchange Resins*". Editorial John Wiley & Sons, New York. 1958, 466 p.

22. SAVIDAN, L. “*Resinas Cambiadoras de Iones*”. Editorial Alambra, Madrid, 1967,151 p.
23. MARGINEDA, J. “*Estudio de Procesos de Adsorción/deserción de Iones en Resinas Encapsuladas*”. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Barcelona, España, 2004
24. SALDADZE, K. “*Structure and Properties of Ion Exchangers*”. Artículo presentado en la Conferencia de Intercambio Iónico, Londres, 1969.
25. 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.
26. 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.
27. Lewatit Selective Ion Exchange Resins. “*Properties and Applications TP 207. Technical Information*”.
28. PEREZ I. MURILLO, G. “*Estudio de la Recuperación de Ni y Co de Lateritas Niquelíferas Mediante Lixiviación Ácida a Presión en Autoclave*”. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Caracas, 2005.
29. BRITO, O. Guía de Laboratorio Instrumental. Universidad Central de Venezuela. Caracas, 1999.
30. ZONTOV, N. “*Potential Benefits of Resin in Pulp for PAL Plants*”. Proceedings ALTA 2001, Australia.2001

ANEXO

Lewatit TP 207

General Description

Ionic form, as shipped	Na ⁺
Functional group	Iminodiacetic acid
Matrix	Crosslinked polystyrene
Structure	Porous beads
Appearance	Beige/opaque

Physical and Chemical Properties

Bead size (mm)	0,4-1,25
Effective size (mm)	0,55 (±0,05)
Uniformity coefficient max	1,7
Bulk weight (g/l)	800
Density approx. (g/l)	1,18
Water retention (%)	50 – 55
Total capacity H-Form min. (eq/l)	2,4
Volume change Na ⁺ > H ⁺ max. (%)	-35
Stability at temperature (°C)	-20 – 80
Stability in pH range	0 – 14
Storability of the product min. years	2
Storability at temperature (°C)	-20 – 40