



## CUBANIQUEL

Empresa Cubana Exportadora de Minerales  
y Metales

CUBANIQUEL  
Cuban Mineral and Metal  
Exporting Enterprise

El aprovisionamiento de níquel se realiza desde los puertos cubanos y por los barcos cubanos que llevan el níquel desde Cuba hacia el mundo a solicitud de los clientes de CUBANIQUEL y de las agencias comerciales en el exterior.

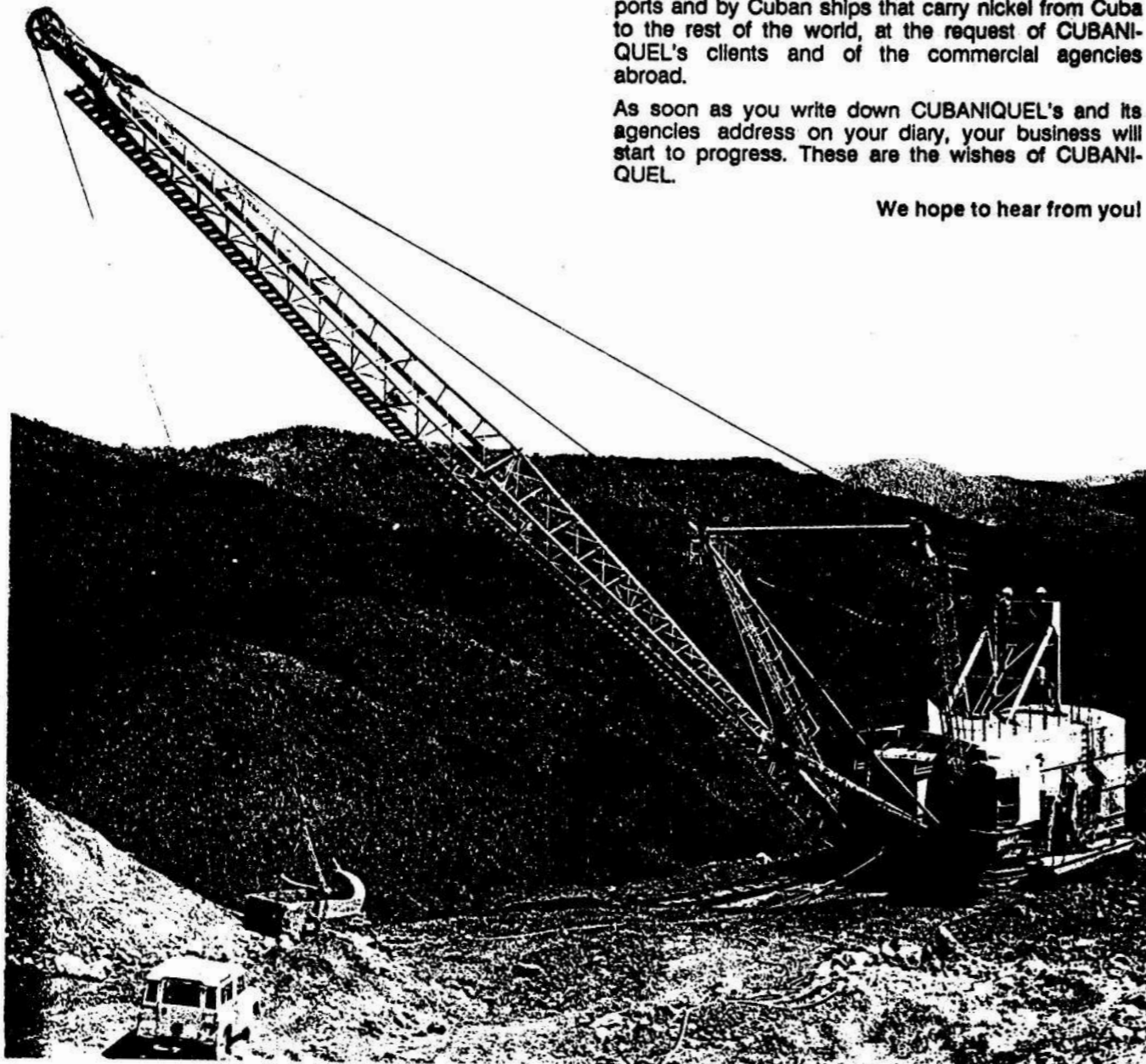
Quando las señas de CUBANIQUEL y de sus agencias estén en su agenda de trabajo sus negocios comenzarán a marchar bien. Estos son los deseos de CUBANIQUEL.

¡La esperamos!

The nickel supply is accomplished from the Cuban ports and by Cuban ships that carry nickel from Cuba to the rest of the world, at the request of CUBANIQUEL's clients and of the commercial agencies abroad.

As soon as you write down CUBANIQUEL's and its agencies address on your diary, your business will start to progress. These are the wishes of CUBANIQUEL.

We hope to hear from you!



## REMOCION DE METALES PESADOS EN EFLUENTES LIQUIDOS EMPLEANDO EXTRACTOS TANICOS DE *PINUS CARIBAEA*

Jorge Isaías Barroto Portels  
Francisco Martínez Luzardo

Instituto Superior de Ciencias y Tecnología Nucleares  
Centro Nacional de Investigaciones Científicas

**RESUMEN:** Se plantea una solución al problema de la contaminación de las aguas de la bahía de Moa por el licor residual WL que se genera en la lixiviación ácida del mineral laterítico, durante la producción del concentrado de sulfuros de Ni y Co.

Se estudia un esquema de tratamiento basado en la neutralización con productos naturales empleando un floculante obtenido a partir de corteza de la especie *Pinus caribaea* (Griseb) que crece y se explota al noroeste de las provincias orientales de Cuba. El empleo combinado de los radiotrazadores Mn y Co, además las técnicas de análisis espectrofotométrico para hierro y níquel, permitió cuantificar el porcentaje de remoción de estos metales del licor y definir las principales variables para el escalado. Se comprobó la presencia de cuatro fases:  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$ ,  $Fe_2O_3$  y  $Fe_3O_4$  en los precipitados obtenidos y la posibilidad de separar el 80 y 85 % del manganeso y el hierro respectivamente.

**ABSTRACT:** This paper offers a solution to a pollution problem produced by waste liquors (WL) in Lavis bay.

A treatment plan based in neutralization with natural products is studied using a flocculant obtained from the bark of the *Pinus caribaea* specie (Griseb). The compound use of Mn and Co radiotracers and the Fe and Ni spectrophotometric analysis permitted to account the removing percent of these metals. In the precipitate obtained it's proved the existence of four phases:  $Mn_2O_3$ ;  $Mn_3O_4$ ;  $Fe_2O_3$  and  $Fe_3O_4$ , such as the possibility of obtaining 80 % of Mn and 85 % of Fe.

El combinado de sulfuros de níquel y cobalto "Comandante Pedro Soto Alba" vierte diariamente al mar un volumen de aproximadamente 12 000 metros cúbicos de residuales líquidos (licor WL) con una alta carga contaminante. Por las afectaciones que este problema puede provocar al ecosistema de la zona, necesita de una solución urgente.

**TABLA 1.** Rango de variación de la concentración de las principales sustancias y metales presentes en el licor WL

Sustancia	C, mg/L	Sustancia	C, mg/L
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1 000 - 8 000	Mn	1 100 - 1 500
H <sub>2</sub> S	100 - 200	Fe	400 - 800
Mg	2 000 - 2 500	Ni	20 - 50
Al	2 500 - 5 000	Co	2 - 10
Cr	200 - 800	Cr	200 - 800

Distintos autores han enfocado la solución de este problema desde diferentes puntos de vista. Por ejemplo, Sobol (1977), propone dirigir el licor de desecho de la planta de precipitación de sulfuros y el rechazo de los espesadores directamente a la planta de neutralización. Esta variante tiene como inconveniente que no permite la remoción del níquel y cobalto del efluente al precipitar conjuntamente todos los cationes mayoritarios. Gafárov y López (1987), investigaron el lavado de las colas sustituyendo el 60 % del agua de proceso por el licor WL obteniéndose con ello una buena extracción de níquel y cobalto, además una disminu-

ción del consumo de agua y del caudal vertido. Sin embargo, la concentración de hierro, aluminio y otros metales se incrementa debido a la recirculación. Granda (1986) estudió la acción neutralizante del óxido de magnesio activo que se forma al calcinar la serpentinita. Esta alternativa posibilita la eliminación casi total de la acidez mineral libre, hierro, aluminio y cromo, pero aún es necesario tomar decisiones ingenieriles adecuadas para lograr la dilución necesaria durante el vertimiento. Otra alternativa de tratamiento es el intercambio iónico (E. Alfonso, 1976), pero su empleo sólo es eficiente en residuales con baja carga metálica.

La alternativa más perspectiva es la neutralización del licor WL con pulpa de sedimentos coralinos y la recuperación de los metales presentes para su empleo en otras industrias del país. El esquema de tratamiento propone una batería de 4 reactores para, en una primera etapa, eliminar a pH 3 la acidez mineral libre, y en una segunda etapa, precipitar a pH 4,2 los cationes mayoritarios. En la tercera etapa se propone eliminar los cationes manganeso y hierro y el licor (ya libre de los metales mayoritarios) reincorporarlo al proceso.

En trabajos recientes (Nakajima & Sakaguchi, 1987; Antoine et al., 1989; Shiratu & Kamei, 1991; Braeckman & Maurice, 1991), se reporta la capacidad de los bioflavonoides (y en general de los taninos) para reaccionar con los metales pesados. Esto es el resultado de la presencia en los anillos aromáticos A y B de dos o más grupos fenólicos o carboxílicos adyacentes, lo cual le confiere a estas macro-

moléculas marcadas propiedades quelatantes. En este trabajo se investiga la remoción de los metales presentes en el

## MATERIALES Y METODOS

El floculante utilizado para la remoción de los metales se extrae de la corteza de la especie forestal *Pinus cubensis* (Griseb), variedad que se explota comercialmente para la producción de madera en el aserradero de Mayarí y otros de la región oriental de Cuba.

El licor WL empleado en los experimentos se preparó artificialmente utilizando sulfatos de manganeso, hierro, níquel y cobalto puros, a la concentración reportada para los respectivos cationes, después de la neutralización con pulpa de coral a pH 4,2 (Nakajima y Sakaguchi, 1987). Adicionalmente al sistema se añadió una pequeña cantidad de sulfito de sodio para evitar la oxidación del  $Fe^{2+}$ .

En un diseño fraccionario saturado  $2^{7-4}$  con 2 réplicas en cuatro puntos se estudió la influencia de las variables independientes: relación de volúmenes floculantes:licor R (0,1 y 0,25), neutralización (pH 6 y 8), temperaturas durante la floculación  $T_1$  (25° y 60°) y la neutralización  $T_2$  (25° y 60°). Para determinar la relación de volúmenes floculantes:licor R óptima, se ajustaron las curvas de remoción de cada catión en el rango de 0,1 a 0,5.

Para cada corrida experimental se utilizó un volumen de 50 mL de licor WL sintético. La temperatura del sistema en los recipientes de reacción se controló con un baño termostático y las mediciones de pH se realizaron en un pH-metro PRACITRONIC MV88. El sólido formado se sepa-

licor residual WL después de la neutralización con pulpa de coral, utilizando un floculante rico en taninos condensados.

ró por filtración al vacío con papel para precipitados finos, se secó a los  $105 \pm 2^\circ$  y se calcinó a  $800 \pm 50^\circ$  para eliminar todo vestigio de materia orgánica. Finalmente se pesó cuidadosamente en una balanza analítica digital METTLER AE50 y se conservó en una desecadora para los análisis.

En la cuantificación de la remoción de cada catión se combinó el análisis radiométrico con la espectrofotometría. Como radiotrazadores se utilizaron disoluciones de  $^{54}MnSO_4$  y  $^{60}CoSO_4$  en 0,1 mol/L de  $H_2SO_4$  de la firma IZOTOP con una concentración de aproximadamente 10 cpm/L. Para la detección se utilizó un detector de centelleo con cristal de NaI(Tl) y una eficiencia de 8 % para  $E_\gamma = 662$  keV acoplado al radiómetro NUCLEAR ENTERPRISES SR7.

Los análisis de hierro y níquel en los licores se realizaron en el espectrofotómetro SPEKOL-11 con 1,10-fenantrolina y dimetilgloxima, respectivamente. Los valores de actividad del isótopo y concentración del ion en disolución se corrigieron con el factor  $\Delta = (V_L + V_F)/V_L$ , donde  $V_F$  es el volumen del floculante añadido,  $V_L$ : volumen del licor.

Las fases presentes en los precipitados después de la calcinación se evaluaron por difracción de rayos X.

## RESULTADOS Y DISCUSION

El floculante obtenido es un líquido de color rojo con pH 7,8. La concentración de sólidos solubles en su solución es de 19,43 g/L, el 60 % (11,68 g/L) son taninos.

La ecuación del modelo ajustado es la siguiente:

$$\hat{y} = 0,045 \cdot T_1 + 0,004 \cdot pH + 0,002 \cdot T_2 + 0,008 \cdot R + 0,024 \cdot T_1 \cdot pH - 0,001 T_1 \cdot T_2 + 0,0002 T_2 \cdot pH - 0,0002 \cdot T_1 T_2 \cdot pH$$

se subrayan los coeficientes significativos.

Del análisis de este modelo se puede concluir que sólo la temperatura  $T_1$  durante la floculación y la relación de volúmenes floculante: licor R tienen un efecto importante en la formación de precipitado. En ambos casos los rendimientos se favorecen con el incremento del valor.

Hasta cierto límite, el aumento de la temperatura favorece la velocidad de floculación, ya que se incrementa el tamaño de los flóculos y se facilita la separación del sólido en el licor. A temperaturas más elevadas los taninos se oxidan con facilidad y se condensan, por lo que la masa de precipitados se incrementa por la precipitación de partículas poliméricas (Martínez Luzardo, 1989).

El aumento de volumen de floculante trae consigo un incremento de la cantidad de taninos en el sistema y a su vez un incremento del número de grupos fenólicos o carboxílicos adyacentes y lógicamente, crece la probabilidad de formación de tanatos complejos con los metales de transición.

No se evidencia una influencia notable del pH en la precipitación. Se comprobó que con la adición del floculante

el pH del sistema se estabiliza en valores neutros y ligeramente ácidos (pH 6,1 - 7).

En la (Figura 1) se presentan las curvas de remoción que describen la proporción en que se precipitan los cationes de  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Co^{2+}$  para diferentes relaciones de volúmenes floculantes: licor R.

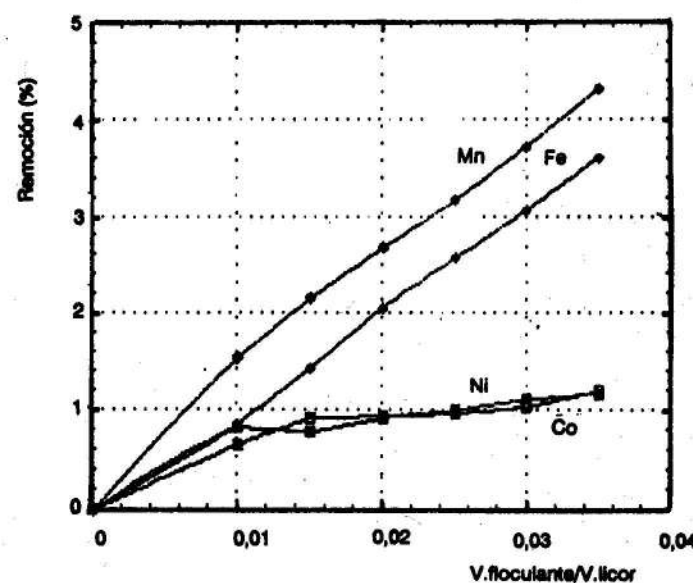


FIGURA 1. Comportamiento general de la remoción de cationes  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  y  $Ni^{2+}$  del licor WL.

La remoción (en %) se reporta en función de la actividad o concentración del ion remanente en el licor:

$$\%Remoción = \frac{X_0 - X}{X_0} \cdot 100$$

donde,  $X_0$  es la actividad o concentración inicial del ion.

La remoción de manganeso y hierro del licor aumenta con el incremento de la relación de volúmenes floculantes: licor R, mientras para el cobalto y níquel la concentración del ion en el licor permanece prácticamente invariable, o sea, es posible precipitar el par metálico manganeso y hierro prácticamente libre de cobalto y níquel. En estas condiciones el licor puede reincorporarse al proceso como plantearon Gafarov y López (1987) sin correr el riesgo de un incremento de la concentración de otros iones debido a la recirculación.

En la (Figura 2) se presenta el comportamiento de la remoción para un rango mayor de R. Adicionalmente en la figura se muestra la dependencia del pH con R. La remoción máxima de hierro (~85 %) se alcanza para  $R = 0,25$  y la de manganeso (~80 %) para  $R = 0,45$ .

Este comportamiento se debe a las diferencias en la concentración inicial de cada catión y no a la selectividad para formar tanatos.

Los difractogramas de los sólidos resultantes de la precipitación para los máximos de remoción demostraron la presencia de cuatro fases: fundamentalmente  $\alpha-Fe_2O_3$  y  $Fe_3O_4$  en el primero y  $Mn_2O_3$  y  $Mn_3O_4$  en el segundo.

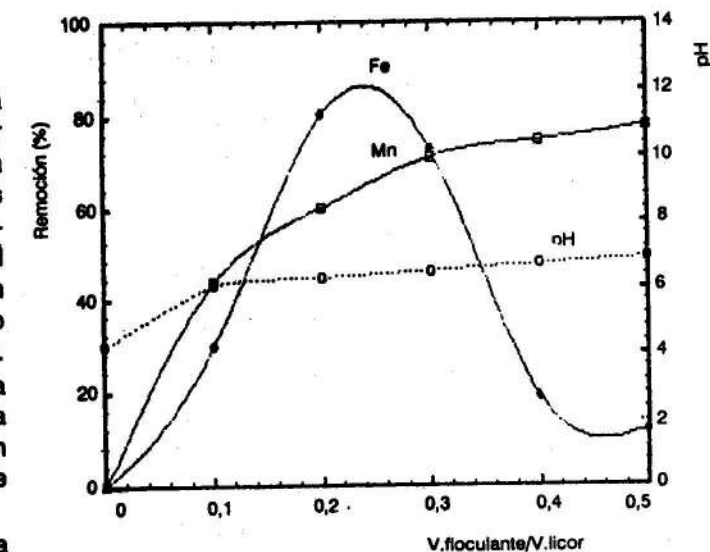


FIGURA 2. Comportamiento de la remoción de los cationes  $Mn^{2+}$  y  $Fe^{2+}$  y el pH en función de la relación de volúmenes floculantes: licor.

## CONCLUSIONES

El tratamiento del licor residual WL previamente neutralizado hasta pH 4,2 con el floculante obtenido de la

corteza de *Pinus cubensis* (Griseb) permite remover el 80 % del manganeso y el 85 % del hierro presentes.

## BIBLIOGRAFIA

- ALFONSO, E.: *Empleo de la resina de intercambio iónico en la hidrometalurgia*, CIPIMM, 1976.
- ANTOINE, J.; R. DUCKER; J. HOLMES et al.: *Proc. Am. Power Conf.* 51, 1083-1093, 1989.
- BRAECKMAN, F. & C. MAURICE: *Eur. Pat. Appl.* EP 439,866, 1991.
- GAFAROV, LOPEZ: "Descartaminación de la solución de desecho (WL) en la fábrica de Moa", CIPIMM, 1987.
- GRANDA, I.: "Aprovechamiento de la serpentina niquelífera en la neutralización de los licores de desecho de la empresa Pedro Soto Alba", Informe de investigación No. 40, CIPIMM, 1986.
- Informe científico técnico: Programa del níquel. Resultado No. 0111115, ISPJAE, ECPSA, 1990.
- MARTINEZ LUZARDO, F.: "Obtención, caracterización general y uso industrial de taninos vegetales contenidos en la corteza de cinco especies forestales que crecen en Cuba", Tesis Doctoral, CNIC, 1989.
- NAKAJIMA, A. & T. SAKAGUCHI: *Chem. Techn. and Biotechn.* 40, 223-232, 1987.
- SHIRATU, W. & Y. KAMEI: *Eur. Pat. Appl.* EP 438,776, 1991.
- SOBOL, S.: "Investigaciones en la fábrica de Moa. Precipitado del concentrado de sulfuro de níquel y cobalto" en *Minería en Cuba*, Vol.3, No.2, 1977.