

Aplicaciones en la biometalurgia

Biometalurgical applications

Delia Ho Lock

Departamento de Ingeniería, Sección Ingeniería de Minas,
Pontificia Universidad Católica del Perú, Lima 32, Perú
e-mail: dho@pucp.edu.pe

Resumen

El presente trabajo experimental tuvo dos partes: La primera, fue la biolixiviación de tres minerales sulfurados utilizando como agente de biolixiviación microorganismos pertenecientes al género de los *Acidithiobacillus*. El objetivo primordial es mostrar la capacidad lixiviativa de la bacteria y su aplicación comercial.

En la segunda parte se utilizó un mineral refractario de oro para realizar un estudio de liberación del oro de su matriz.

Palabras clave: Biolixiviación, *Acidithiobacillus*

Abstract

The present work had two parts: First, it was the bioleaching of three sulfide minerals using *Acidithiobacillus* microorganism as a bioleaching agent. The main goal is to show the leaching capacity of the bacteria and its commercial application. In the second part, a refractory gold sulfide ore was used to study the release of gold from its matrix.

Keywords: *Bioleaching*, *Acidithiobacillus*

Introducción

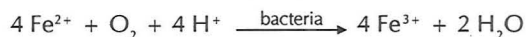
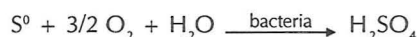
La biolixiviación es una metodología de solubilización de minerales a partir de matrices complejas utilizando la acción directa o indirecta de microorganismos¹.

Lo que lo hace más interesante aún, es que la disolución de los minerales puede ocurrir a velocidades que pueden considerarse que tengan un potencial comercial en el procesamiento y en las aplicaciones de la metalurgia extractiva.

El uso de estas especies de bacterias en aplicaciones industriales de esta metodología, está asociado directamente a su ca-

rácter de acidófilo y a los escasos requerimientos de nutrientes e infraestructura necesarios, lo que permite que el proceso sea económicamente factible para la recuperación de diferentes metales a partir de minerales.

Los microorganismos que pertenecen al género de los *Acidithiobacillus* son capaces de catalizar la oxidación de hierro (II) y de compuestos reducidos de azufre (como sulfuros, azufre elemental) generando hierro(III) y ácido sulfúrico.



El proceso de lixiviación bacteriana puede ser representado globalmente por la siguiente reacción:



Características de las bacterias

La biolixiviación de los minerales ocurre naturalmente por la presencia de un grupo de bacterias.

En el caso de minerales sulfurados de metales, los microorganismos utilizados con mayor frecuencia, son las bacterias que pertenecen al género de las *Acidithiobacillus*, entre las que destacan las *Acidithiobacillus ferrooxidans* y *Acidithiobacillus thiooxidans*. Estas especies tienen similitudes fisiológicas y ambientales, es fácil observar la coexistencia simultánea de todas ellas en ambientes naturales.

Elas obtienen su energía de la oxidación de los compuestos de azufre (ejemplo, sulfuros) y en el caso de las *Acidithiobacillus ferrooxidans* además de la oxidación del hierro (II) al hierro(III).

Son bacterias acidófilas, autótrofas, aeróbicas, quimiolitotróficas y mesófilas. Tienen forma de bastones muy pequeños (0.5-2 micras), son gram negativas, y su reproducción es binaria.

La preparación de un cultivo o conjunto de bacterias requiere de un medio de cultivo, que es una solución nutritiva sobre la que se cultivan las bacterias en laboratorio. El medio utilizado en nuestro caso es el 9K⁷.

Las bacterias utilizadas en este trabajo provienen de un mineral de mina oxidado. A un erlenmeyer de 300 mL con 200 mL de solución 9K se le agregó 10 gramos de Fe²⁺ por litro de solución 9K, en nuestro caso se utilizó sulfato ferroso heptahidratado (sustrato o fuente de energía) y una cantidad aproximada de 30 g de mineral, se llevó el pH de esta mezcla a aproximadamente 1.9, se colocó sobre un agitador orbital a una velocidad media de 180 rpm. El objetivo es que las bacterias presentes en el mineral salgan de él en busca de nutrientes de mejor calidad.

Después de aproximadamente 10 días, se filtró y, a la solución naranja que contiene las bacterias se le realizó un conteo, arrojando 7 x 10⁷ bacterias/mL, bacterias pertenecientes al género de las Acidithiobacillus (conteo efectuado en la Peruana Universidad Cayetano Heredia).

Parte Experimental

Primera Parte: Biolixiviación de minerales sulfurados

Se utilizaron tres minerales: pirita, calcopirita y esfalerita.

| Contenido en peso | % Cu | % Fe | % Zn | % S | Au (g/TM) | % As | % S |
|---------------------|------|-------|------|------|-----------|------|------|
| Pirita | | 45.5 | | 49.2 | | | 49.2 |
| Calcopirita | 27.9 | 29.0 | | 32.6 | | | 32.6 |
| Esfalerita | | 5.1 | 54.0 | 31.0 | | | 31.0 |
| Mineral refractario | | 25.74 | | | 4.68 | 4.82 | |

Los tres minerales utilizados (pirita, calcopirita y esfalerita) fueron llevados a un tamaño de partícula menor que malla 200.

Para estas pruebas se utilizaron frascos erlenmeyers de 250 mL, a los que se añadieron 180 mL de solución 9K como medio nutritivo y 20 mL de cultivo bacteriano (7x10⁷ Bacterias/mL). Nuestro cultivo creció a temperatura ambiente en medio 9K y con ión Fe²⁺ como sustrato, sin período de adaptación a los minerales de trabajo.

El pH inicial se ajustó a 1.9 y, una vez iniciadas las pruebas, este pH no se ajustó nuevamente.

La densidad de pulpa en gramos de mineral en 200 mL de solución se fijó en 1%.

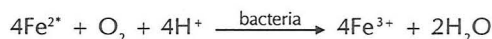
Paralelamente se prepararon frascos idénticos con 9K como nutriente, a los que se añadió una solución de timol (2% w/v) (solución estéril) en lugar del cultivo, fijando el pH igualmente a 1.9.

Los frascos fueron agitados a 180 rpm a temperatura ambiente y a condiciones aireadas. Cada vez que se retiraba una alícuota de muestra para ser analizada, se le reemplazaba con solución 9K de pH 1.9.

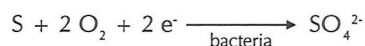
Existe una creciente aceptación de que la biolixiviación de minerales sulfurados involucra una reacción oxidativa férrica con el mineral, que puede ser representada como²:



El que además de disolver los iones metálicos sulfurados, produce iones ferroso y algún compuesto de azufre primario, ambos constituyen el sustrato para el crecimiento bacteriano de acuerdo a las siguientes reacciones:



y



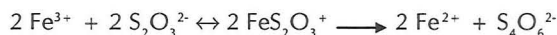
La formación de este azufre primario y su subsiguiente transformación química o biológica en sulfato o azufre dependerá del tipo de mineral sulfurado a lixiviar².

Se ha propuesto dos mecanismos:

- a) El mecanismo del tiosulfato, aplicable a la pirita, molibdenita y tungstenita, se puede representar con las siguientes reacciones simplificadas:



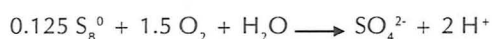
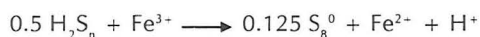
También puede ocurrir la siguiente reacción de oxidación



El compuesto S₄O₆²⁻ llevará a la formación de azufre elemental a través de una serie de reacciones complejas.

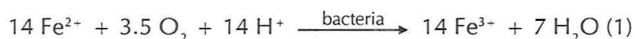
- b) El mecanismo del polisulfuro aplicable al resto de los minerales sulfurados, como el sulfuro de zinc y calcopirita, puede representarse mediante las siguientes reacciones²:





El Acidithiobacillus juega un importante rol en los ciclos bioquímicos del azufre y el hierro, debido a la habilidad que posee para oxidar estos elementos. La forma más común de encontrar el hierro y el azufre en la naturaleza es la pirita. Paralelamente habrá que recordar que la oxidación bacteriana de la pirita genera ácido, que conlleva a la formación de Drenaje Ácido de Mina.

Es bien conocido que la pirita es disuelta por el sulfato férrico, formando sulfato ferroso, y que la bacteria cataliza la oxidación del sulfato ferroso para regenerar el sulfato férrico, esto viene a ser el mecanismo indirecto (reacciones 1, 2)



Algunos investigadores proponen que el rol del Acidithiobacillus no solo es éste, sino que también incrementa la velocidad de oxidación de la pirita por encima de la que se obtendría químicamente con sulfato férrico bajo las mismas condiciones. Este aumento en el grado de disolución, se ha propuesto que ocurre por acción directa del microorganismo, posiblemente por la excreción extracelular de un oxidante³. Este mecanismo directo se puede sintetizar con la reacción 3



La diferencia entre estas dos propuestas radica en el rol que desempeña los iones férricos en la disolución del mineral, en el mecanismo indirecto (reacciones 1 y 2) el mineral es lixiviado solamente por iones férrico en la solución, mientras que en mecanismo directo, el mineral es lixiviado por algún agente biológico.

Los investigadores no se ponen de acuerdo en cuanto a que sea necesario un contacto físico directo entre el sólido y el organismo vivo, de allí se ajustó la clasificación para incluir tres categorías: el mecanismo indirecto mencionado anteriormente, el mecanismo de contacto indirecto y el mecanismo de contacto directo. El mecanismo de contacto indirecto es aquel en el que la bacteria adherida a la superficie del mineral oxida los iones ferroso a férrico, y la lixiviación se realiza por acción de iones férrico y no por acción biológica³ (reacción 2). Estas tres categorías se ilustran en la Figura 1.

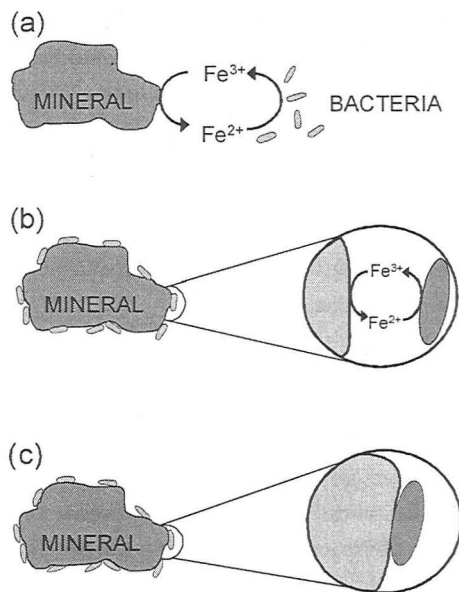


Figura 1.- Los tres mecanismos propuestos de la acción de la bacteria sobre minerales sulfurados. (a) Mecanismo indirecto, en la que la bacteria oxida iones ferroso a férrico, y estos iones lixivian el mineral. (b) El mecanismo de contacto indirecto, en la que la oxidación de los iones férrico la provocan las bacterias adheridas a la superficie del mineral y (c) El mecanismo de contacto directo en la que el mineral es directamente oxidado por la bacteria por medios biológicos³.

Existe aún mucha controversia de cuál es realmente el verdadero mecanismo de la lixiviación bacteriana³.

En la Figura 2 se puede observar que la extracción de fierro del mineral de pirita inoculado alcanza el 75%, mientras que en la muestra estéril (con timol) solo al 4.5 %. Por consiguiente, se podría concluir que el grado de disolución de la pirita es superior en presencia de la bacteria que en ausencia, bajo las mismas condiciones.

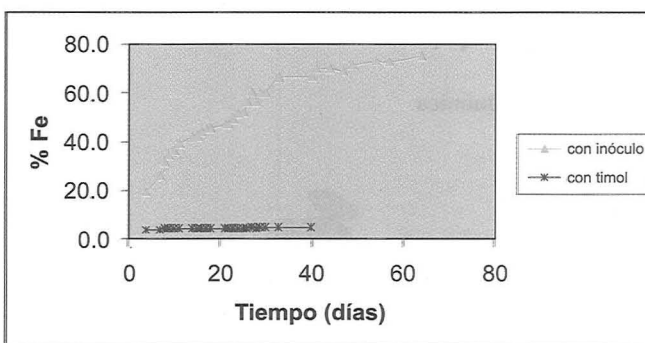


Figura 2.- Extracción del fierro en matraces

Algunos investigadores han encontrado que la velocidad de lixiviación de la esfalerita con o sin bacteria es la misma en presencia de bajas concentraciones de iones ferrosos.

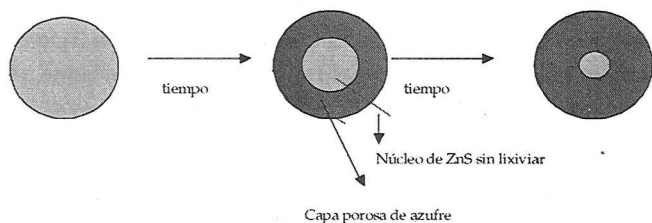
En cambio, a elevadas concentraciones la velocidad es significativamente superior en soluciones inoculadas. Esto se debe a

la formación de una capa porosa de azufre alrededor de las partículas lixiviadas. Un estudio utilizando el método SCM (*Shrinking Core Model*) ha demostrado que la lixiviación química de la esfalerita está limitada por la difusión de iones ferrosos a través de esta capa de azufre, mientras que esto no sucede en presencia de la bacteria. En el caso de la biolixiviación, esta capa de azufre es removida por la acción de las bacterias, por consiguiente la velocidad de lixiviación aumentará considerablemente⁴, como se muestra en la Figura 3.

El mecanismo de biolixiviación de la esfalerita y el rol de los microorganismos no está aún claro, algunos investigadores asumen que el grado de adhesión inicial de la bacteria con la fase pirítica del mineral de esfalerita está en relación directa con el grado de disolución del zinc durante el proceso, ya que la formación de iones ferrosos liberados de la pirita por biolixiviación es la llave de la lixiviación de la esfalerita.

La biolixiviación de la esfalerita se produce simultáneamente vía la biolixiviación de la fase pirítica a través del mecanismo indirecto con formación de tiosulfato, y el mecanismo de biolixiviación de la esfalerita a través del mecanismo del polisulfuro y azufre elemental⁵.

(a) Lixiviación Química



(b) Lixiviación Química

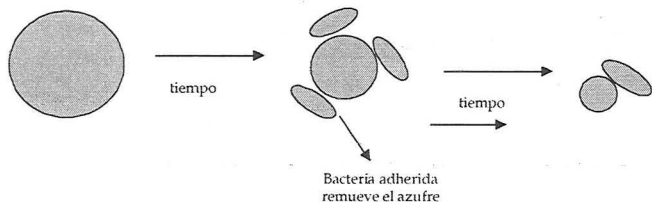


Figura 3.- Diagrama de una partícula de esfalerita (a) El mecanismo de lixiviación química, mostrando la formación de la capa de azufre porosa rodeando el núcleo de esfalerita no lixiviada, (b) El mecanismo de lixiviación en presencia de bacteria⁴.

En la Figura 4 podemos observar que la extracción de zinc por acción de las bacterias alcanza un 74%, mientras que el matraz sin inóculo solo alcanza a un máximo de 5%.

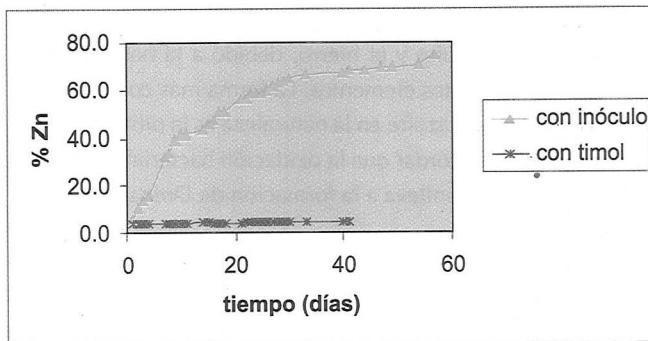


Figura 4.- Extracción de Zinc en matraces

La chalcopirita es conocida por ser un mineral particularmente recalcitrante hacia cualquier proceso metalúrgico. Investigadores siguen realizando estudios para encontrar las razones de esta lenta disolución en ambas lixiviaciones química y biológica, en comparación con las elevadas velocidades de biolixiviación de otros compuestos de cobre sulfurados tales como la covelita y chalcocita.

Se piensa que puede ser debido a la formación de una cubierta pasiva muy tenaz que evita la difusión de iones desde y hacia la superficie del mineral.

También se ha observado que un incremento en la concentración del agente oxidante, en este caso del ión férrico, no da como resultado un incremento en la velocidad de lixiviación. El rol de la bacteria en la lixiviación de la chalcopirita puede ser optimizado si es que se diseñan condiciones de lixiviación que limiten la oxidación del ión Fe^{2+} y por consiguiente la acumulación de ión férrico en la solución, mientras se mantiene la oxidación del azufre⁵ (formación de ácido).

Se ha podido observar que la biolixiviación de la chalcopirita no es típicamente un bioproceso ya que un incremento del principal oxidante (iones férricos) y un incremento en la concentración del catalizador (bacteria) no dan como resultado una mejora en la velocidad de reacción (extracción de cobre)⁶.

Algunos estudios se están inclinando hacia el uso de bacteria termófila, y aún más hacia termófilas extremas. El uso de temperaturas más elevadas provocarían una aceleración de la cinética de la lixiviación, eliminándose el efecto pasivador sobre la chalcopirita.

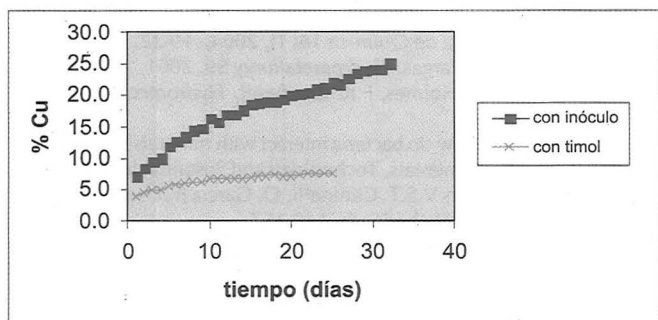


Figura 5.- Extracción de Cu en matraces

La Figura 5 nos muestra que en la extracción de cobre de la chalcopirita solo se pudo alcanzar un 25%.

Al margen del potencial que puede representar el uso de microorganismos en procesos de lixiviación se tendrá que recordar también el lado oscuro de estas bacterias, que se manifiesta en la generación de ácido y la posterior lixiviación de metales tóxicos desde desechos y desmontes de procesos mineros. Esto produce el llamado Drenaje Ácido de Mina. Ocurre frecuentemente a partir de desechos de minas abandonadas de carbón o de diferentes sulfuros metálicos y en el interior de los relaves. Se trata de una contaminación múltiple, ya que se producen drenajes fuertemente ácidos, con altas concentraciones de sulfato y de iones metálicos en solución y con precipitados de diferentes hidróxidos férricos.

Segunda Parte: Liberación del oro de su matriz

El mineral refractario se utilizó con el tamaño de partícula propio (relave), el 80% menor que malla 150.

Nuestro primer objetivo fue conseguir una elevada concentración de flora bacteriana adaptada a nuestro mineral, para lo cual se inoculó la bacteria utilizando como medio 100 mL de la solución 9K y como sustrato 3 g de mineral, ajustando el pH a 2.0. Este procedimiento se repitió tres veces a lo largo de tres meses, hasta conseguir una concentración de 8×10^7 bacterias/mL (conteo mediante cámara de Neubauer).

Posteriormente se procedió a trabajar con una cantidad cuantitativa de 10 g de mineral, a la que se le añadió 200 mL de solución 9K y 20 mL de inóculo de flora adaptada.

La muestra permaneció en constante agitación (agitador orbital), tomándose lecturas de concentraciones de arsénico y hierro a lo largo del estudio aproximadamente tres meses.

La Figura 6 muestra un gráfico de la tendencia de los valores de las concentraciones de hierro y arsénico determinados en la solución.

Después de 90 días de agitación continua se obtuvo una solución con el 100 % de arsénico y 74 % de hierro en solución. Esto confirma la acción del *Acidithiobacillus ferrooxidans* sobre el mineral, con la consiguiente liberación del oro.

Las Figuras 7 y 8 muestran los erlenmeyers al inicio del monitoreo y, 30 días después, la Figura 8 muestra el erlenmeyer a los 90 días. Se puede observar una coloración más intensa al final del monitoreo, debido a una mayor concentración de hierro en la solución.

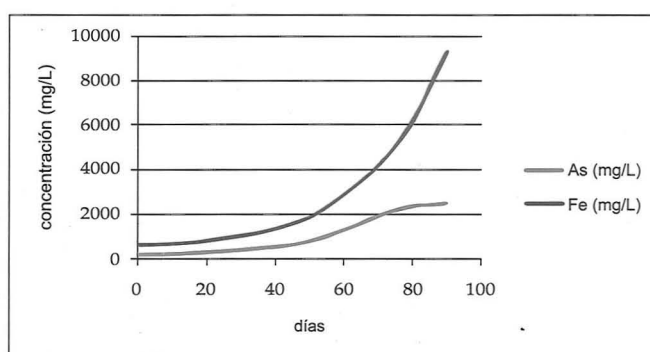


Figura 6.- Monitoreo de As y Fe



Figura 7.- Muestras al inicio y treinta días después

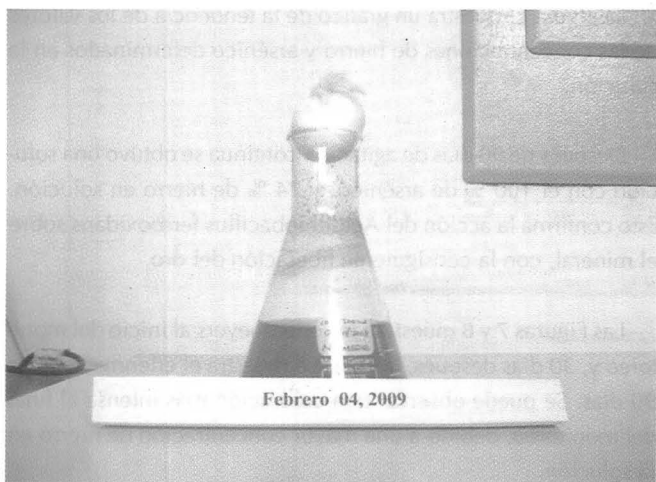


Figura 8. Muestra a los noventa días

Referencias

1. D. Ho Lock, *Revista de Química* 18(1), 2004, 19-22.
2. G.S. Hansford, T. Vargas, *Hydrometallurgy* 59, 2001, 135-145.
3. T.A. Foeleer, P.R. Holmes, F.K. Cundwell, *Hydrometallurgy* 59, 2001, 257-270.
4. F.K. Crundwell. How do bacteria interact with minerals? *Biohydrometallurgy: Fundamentals, Technology and Sustainable Development, Part A*, editors V.S.T. Ciminelli, O. Garcia Jr. Elsevier Science B.V., 2001, The Netherlands, 149-157.
5. Y. Rodriguez, A. Ballester, M.L. Blázquez, F. González, J.A. Muñoz, *Hydrometallurgy*, 71, 2003, 57-66.
6. K.A. Third, R. Cord-Ruwisch, H.R. Watling, *Hydrometallurgy*, 57, 2000, 225-233.
7. Giovanni Rossi. *Biohydrometallurgy*, McGraw-Hill Book Company GmbH, 1990, Hamburg, 137-148