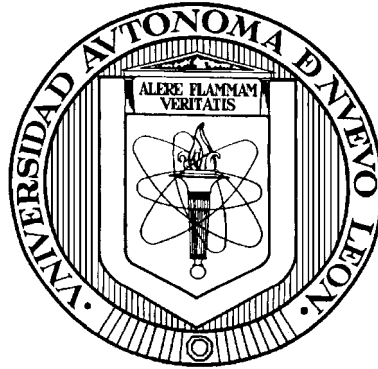


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**ESTUDIO DE OXIDACIÓN BIOLÓGICA DE Fe^{2+} EN REACTORES
AGITADOS Y EMPACADOS PARA LA LIXIVIACIÓN
DE CALCOPIRITA**

Por

IXCHEL XIOMARA SÁNCHEZ TORRES

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRIA EN CIENCIAS con Orientación en
Procesos Sustentables**

Noviembre, 2006

**ESTUDIO DE LA OXIDACIÓN BIOLÓGICA DE Fe²⁺ EN REACTORES
AGITADOS Y EMPACADOS PARA LA LIXIVIACIÓN
DE CALCOPIRITA**

Aprobación de la Tesis:

Dr. Felipe de Jesús Cerino Córdova

Asesor de Tesis

Dr. Juan Manuel Barbarín Castillo

Jefe de la División de Estudios de Postgrado o
Secretario de Postgrado o
Subdirector de Estudios de Postgrado

RESUMEN

Ixchel Xiomara Sánchez Torres Fecha de Graduación: Noviembre, 2006

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: **ESTUDIO DE OXIDACIÓN BIOLÓGICA DE Fe^{2+}
EN REACTORES EMPACADOS Y AGITADOS
PARA LA LIXIVIACIÓN DE CALCOPIRITA**

Número de páginas: 68

**Candidato para el grado de Maestría
en Ciencias con especialidad en
Procesos Sustentables**

Área de Estudio: Procesos Sustentables

Propósito y Método del Estudio:

Estudiar la oxidación de Fe^{2+} en reactores agitados y empacados en presencia de bacterias aisladas de un efluente ácido de mina para la lixiviación directa e indirecta de calcopirita.

Contribuciones y Conclusiones:

En las pruebas experimentales de lixiviación férrica se extrajo la mayor cantidad de cobre, $2.01 \text{ mg L}^{-1} \text{ h}^{-1}$, seguida de la biolixiviación, $1.81 \text{ mg L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ y de la lixiviación ácida, $1.11 \text{ mg L}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Sin embargo en la lixiviación biológica, los microorganismos oxidantes regeneran los iones férricos creando un ciclo que evitará los costos asociados con la reposición continua de materia prima.

Con respecto a las pruebas de inmovilización, la formación de un biofilm estable es inversamente proporcional al flujo de nutrientes empleado. Y en las pruebas de oxidación la interacción entre el flujo bajo de nutrientes, $83.65 \text{ mL min}^{-1}$ y el flujo bajo de aire, 570 mL min^{-1} da como resultado la oxidación del 89.6% de iones Fe^{2+} en 12h. Este efecto de interacción puede ser utilizado en el escalamiento a nivel industrial. El tiempo de duración promedio de vida del biofilm fue de 36 días. Finalmente, los resultados demostraron que es posible oxidar iones Fe^{2+} en las columnas empacadas e inmovilizadas con un consorcio acidofílico microbiano y que los iones férricos producidos en este proceso pueden ser empleados como materia prima en la lixiviación de la $CuFeS_2$, generando de esta manera un proceso sustentable que provea beneficios económicos y ambientales.

FIRMA DEL ASESOR: _____

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 La Industria del Cobre	1
1.2 Biolixiviación	5
1.3 Características de las Bacterias Biolixiviantes	7
1.4 Química de la Biolixiviación	9
1.5 Biolixiviación de Cobre	10
1.6 Estudios Experimentales de Biolixiviación de Cobre	13
1.7 Descripción del Proyecto	15
1.7.1 Relevancia del Proyecto	15
1.7.2 Objetivo General	16
1.7.3 Objetivos Particulares	16
1.7.4 Hipótesis	16
2. MATERIALES Y MÉTODOS	17
2.1 Descripción de Equipos y Materiales	17
2.1.1 Inóculo	17
2.1.2 Concentrados de Cobre	18
2.1.2.1 Composición Mineralógica	18
2.1.2.2 Tamaño de Partícula	20
2.1.3 Reactor de Lixiviación	21
2.1.4 Columna Empacada	22
2.2 Metodología Experimental	26
2.2.1 Estudios Experimentales de Lixiviación	26
2.2.2 Estudios Experimentales de Regeneración	
Biológica de Iones Fe³⁺	28
2.2.2.1 Formación del Biofilm en el Soporte Inerte	29

2.2.2.2	Estudios Experimentales de Oxidación Biológica de Iones Fe ²⁺	30
2.2.3	Muestreo y Métodos Analíticos	31
2.2.3.1	Medición de Iones Fe ²⁺	31
2.2.3.1.1	Potencial de Óxido Reducción.....	31
2.2.3.1.2	Método de o-fenantrolina	31
2.2.3.2	Determinación de Metales en Solución.....	32
2.2.3.3	Caracterización de Residuos	32
3.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS	33
3.1	Lixiviación	33
3.1.1	Potencial de Óxido-Reducción	33
3.1.2	Estudios de Iones Fe ²⁺ y Fe ³⁺	35
3.1.2.1	Lixiviación Ácida	37
3.1.2.2	Lixiviación Férrica	38
3.1.2.3	Lixiviación Biológica.....	38
3.1.3	Cobre en Solución	40
3.2	Estudios Experimentales de Regeneración Biológica de Iones Fe ³⁺	41
3.2.1	Formación del Biofilm en el Soporte Inerte: Prueba I.....	41
3.2.2	Formación del biofilm en el Soporte Inerte: Prueba II.....	43
3.2.3	Estudios Experimentales de Oxidación Biológica de Iones Fe ²⁺ con el Biofilm Formado en la Prueba I.....	49
3.2.4	Estudios Experimentales de Oxidación Biológica de Iones Fe ²⁺ con el Biofilm formado en la Prueba II.....	52
4.	CONCLUSIONES	55
5.	RECOMENDACIONES.....	59

REFERENCIAS	60
A P É N D I C E S	65
APÉNDICE I. Curva de Calibración para Mediciones del Potencial de Óxido-Reducción	66
APÉNDICE II. Método de o-fenantrolina	67

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
1.	Características de Procesos Hidrometalúrgicos en la Lixiviación de Calcopirita	2
2.	Plantas de Biolixiviación en Montón de Cobre Comercial.....	10
3.	Resumen de Parámetros Evaluados en la Biolixiviación de Calcopirita.....	14
4.	Concentración de Reactivos en el Medio 9K.....	17
5.	Composición Mineralógica del Concentrado de Cobre.....	18
6.	Distribución de Tamaño de Partícula del Concentrado.....	20
7.	Soluciones Utilizadas en los Estudios de Lixiviación.....	27
8.	Condiciones Experimentales	34
9.	Comparación de Potencial de Redox	35
10.	Composición Mineralógica de Diferentes Muestras de un Concentrado de Cobre Lixiviado.....	37
11.	Tasa Promedio de Cobre Lixiviado (84 h de estudio).....	40
12.	Oxidación de iones Fe^{2+} en Columnas Empacadas Contra Tiempo.....	46
13.	Parámetros Evaluados en el Procedimiento de Formación del Biofilm.....	48
14.	Condiciones Experimentales para los Estudios de Oxidación Biológica Prueba I	49

Tabla		Página
15.	Comparación del Medio de Cultivo 9K vs el Utilizado por Kim y col.	51
16.	Condiciones Experimentales para los Estudios de Oxidación Biológica Prueba II.....	52
17.	Porcentaje de Iones Fe^{2+} Final Obtenido en Cada Experimento al cabo de 12 h de Estudio.....	53

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1. Mineral de Calcopirita (CuFe_2S).....	1
2. Esquema del Proceso de Extracción de Minerales Oxidados.....	4
3. Análisis por Difracción de Rayos X del Concentrado de Cobre.....	19
4. Distribución del Tamaño de Partícula del Mineral.....	20
5. Esquema del Equipo de Lixiviación.....	22
6. Material Cerámico utilizado como Soporte Bacteriano.....	22
7. Esquema de la Columna Empacada utilizada en los Estudios de Oxidación Biológica.....	24
8. Esquema del Equipo de Oxidación Biológica.....	25
9. Esquema de Metodología Experimental Desarrollada.....	26
10. Comparación de Potencial Redox de las Pruebas.....	33
11. a) Cantidad de Cobre Extraído vs. Oxidación de Iones Fe^{2+} , b) Variación de Iones Fe^{3+} con respecto al Tiempo.....	36
12. Etapa de Inmovilización en Prueba I.....	42
13. Etapa de Inmovilización en Prueba II	44
14. Etapa de Inmovilización en Prueba I	49
15. Efecto de la Velocidad de Flujo de Alimentación y Aire.....	52
16. Estudio Comparativo entre Diferentes Concentraciones de Iones Fe^{2+} ...	54

NOMENCLATURA

PVC	Policloruro de vinilo
a.C.	Antes de Cristo
NR	No reportado
ORP	Potencial de oxido - reducción
° C	Grados Celsius
y col.	Y colaboradores
pH	Potencial de hidrógeno
CIDT	Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico
MO	Microorganismo
rpm	Revoluciones por minuto
V	Volumen
% v/v	Porcentaje volumen - volumen
mL	Mililitros
L	Litros
W	Peso
% w/v	Porcentaje peso - volumen
mg	Miligramos
g	Gramos
kg	Kilogramos
min	Minutos
h	Horas
Lpm	Litros por minuto

NOMENCLATURA (continuación)

μm	Micrómetros
cm	Centímetros
\emptyset	Diámetro
kWh	Kilowatt hora
P_{80}	Pasa el 80%
d	Diámetro de partícula
mV	Milivolts
Ref.	Referencia
ACFM	Pies cúbicos por minuto actuales
M	Concentración molar
mol	Cantidad de materia
Ton	Tonelada
%	Porcentaje

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 La industria del cobre

La calcopirita (CuFeS_2) es el mineral sulfurado con contenido de cobre más abundante en el mundo, por lo cual; representa un alto interés económico para las empresas del sector minero metalúrgico. Sin embargo, la mayor parte de éste se encuentra disperso en grandes áreas, lo que dificulta su explotación mediante procesos pirometalúrgicos disminuyendo de esta manera su factibilidad económica (Romero y col., 2003, Third y col., 2002).



Figura 1. Mineral de calcopirita (CuFe_2S). Fuente: <http://www.uned.es>

Los métodos para la extracción de cobre corresponden a procesos de flotación, purificación, fundición y procesos hidrometalúrgicos. El 20% de los métodos utilizados para la extracción de cobre corresponden a procesos hidrometalúrgicos, en los cuales, los metales son obtenidos a partir de

minerales mediante reacciones químicas que se efectúan en soluciones acuosas y a temperaturas relativamente bajas (Acevedo, 2000).

En la Tabla 1, se presentan diferentes procesos hidrometalúrgicos, siendo el de oxidación a presión el que representa menos impacto ambiental, y donde se obtiene el mayor porcentaje de extracción de cobre con un bajo nivel de molienda del mineral (una de las operaciones más costosas de los procesos de lixiviación), sin embargo el requerimiento de altas temperaturas y presiones representan consumos de energía elevados (Jansen, 2000).

TABLA 1
CARACTERÍSTICAS DE PROCESOS HIDROMETALÚRGICOS EN LA LIXIVIACIÓN DE CALCOPIRITA.

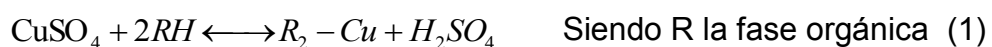
Proceso nombre comercial	Trituración de mineral	Temperatura (°C)	Presión	Tecnología	%Extracción de Cobre	Impactos ambientales
Oxidación a presión	e	220	Altas ^d	CCD ^a /SX ^b /EW ^c	99	Mínimos
Oxidación bacterial	Variable depende tipo de bacteria	d	e	SX/EW	e	Posibles por azufre y sulfuros
CESL	45 µm	150	200 psi	SX/EW	99	Posibles por azufre elemental
Intec	e	80-85	atmosférica	EW	98	Posibles por oxidación de azufre y sulfuros
NSC ^g	10 µm	125-155	e	SX/EW	99	Posibles por oxidación de azufre

a: Decantación, b: Extracción de solventes, c: electrodepositación, d: Temperaturas por debajo del punto de fusión del azufre, e: No especificada, g: Catálisis por especies de nitrógeno. **Fuente:** Jansen, 2000

En la Figura 2, se muestran las 3 principales etapas de los procesos hidrometalúrgicos:

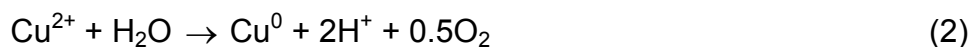
1. **Lixiviación del mineral.** Es la solubilización del metal a partir del mineral mediante el empleo de agentes químicos.
2. **Extracción por solventes.** Es el proceso en el cual una solución acuosa, se pone en contacto con una fase orgánica, inmisible, que contiene un reactivo selectivo que es capaz de extraer hacia esa fase el metal de la fase acuosa. Esta reacción es reversible, de modo que el metal puede ser reextraído subsecuentemente hacia otra fase acuosa más concentrada y pura respecto del metal, mientras paralelamente el reactivo orgánico es regenerado para ser utilizado nuevamente. La mezcla se produce por agitación, se deja sedimentar separándose en dos capas. En la capa orgánica, llamada orgánico cargado; queda retenido el ion metálico en forma de un complejo órgano-metálico. La fase acuosa (refino) es la solución libre del metal extraído.

La reacción general es la siguiente:



3. **Recuperación del metal vía-electroquímica.** En esta etapa, la solución metálica obtenida del proceso de extracción por solventes es sometida a un diferencial de potencial, provocando la descomposición de la solución y el depósito de la especie metálica en el cátodo. El consumo normal de energía es función directa del cobre depositado, generalmente 2000 kWh/ton. Este proceso se efectúa en celdas de electrodeposición.

La reacción neta que ocurre es la siguiente:



El cobre obtenido por este proceso es de una pureza del 99.99% de Cu y sus impurezas más relevantes son el azufre y el oxígeno.

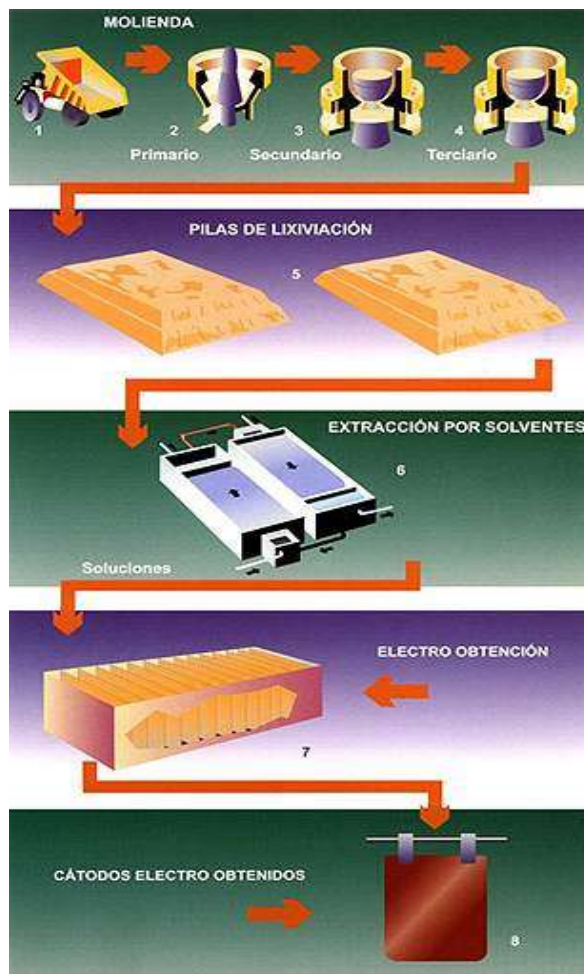


Figura 2. Esquema del proceso de extracción de minerales oxidados.
Fuente: Codelco, Chile, 2000

Para elegir adecuadamente el proceso de lixiviación es necesario considerar diferentes aspectos como son las condiciones de operación, la máxima recuperación de metales así como la minimización de impactos ambientales.

En la etapa de lixiviación de la calcopirita (CuFeS_2) se utilizan varios agentes químicos, tales como el oxígeno (O_2), ozono (O_3), ácido nítrico (HNO_3), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), iones Ag^{1+} , Cu^{2+} , Cr^{6+} , Fe^{2+} , y los iones Fe^{3+} siendo estos los más utilizados por su economía y capacidad de ser regenerado (Antonijević y Bogdanović, 2004).

La mayoría de los minerales con contenido de cobre se encuentran presentes en la naturaleza en forma de sulfuros. Se ha comprobado a nivel operacional que la utilización de procesos tradicionales de lixiviación es poco eficiente (bajo % de extracción).

Una de las vías de investigación que se encuentra en desarrollo es la lixiviación de minerales sulfurados de baja ley utilizando procesos hidrometalúrgicos fundamentados en principios biológicos, como es el caso de la biolixiviación. Ésta ha adquirido una enorme importancia dentro de la industria minera, debido a sus bajos requerimientos energéticos, mínima contaminación y máxima recuperación de metales (Rahman y Gul, 2003).

1.2 Biolixiviación

El término biolixiviación se refiere a la tecnología de disolución selectiva de metales como el cobre, hierro y zinc entre otros; a partir de minerales. Esto se logra utilizando componentes de la naturaleza, como el agua, aire y

microorganismos. La biolixiviación se fundamenta en la actividad que presentan los microorganismos autotróficos y quimiosintéticos pertenecientes al género *Thiobacillus*. Estos microorganismos actúan como catalizadores en el proceso de oxidación de minerales con sulfuro, provocando así la regeneración de los iones Fe^{3+} (responsables de la solubilización del metal) [Rahman y Gul, 2003; Madigan y col., 1999; Grishin y col., 1988]. El rol de los microorganismos en el proceso de biolixiviación de sulfuros metálicos es el de generar ácido sulfúrico para proveer protones en el medio y mantener al hierro en su máximo estado de oxidación (Fe^{3+}) logrando de esta manera la oxidación del mineral (Rodríguez, 2003).

Los procesos hidrometalúrgicos basados en principios biológicos han tenido un gran auge en los últimos años debido principalmente a sus ventajas sobre las tecnologías convencionales, dentro de las cuales podemos citar las siguientes (Guerrero Rojas, 1998; Poulin, 1996):

1. Relativa ausencia de contaminación ambiental.
2. No existen emisiones de SO_2 en las extracciones de sulfuros metálicos.
3. Bajos costos de producción en comparación con los procesos convencionales.
4. Es de operación simple, ya que se utiliza baja presión y temperatura.
5. Recuperación de metales a partir de materiales de desecho o de baja ley.

6. Requieren de poca inversión de capital (las bacterias pueden ser aisladas a partir de agua ácida de minas) y condiciones de operación de moderadas a bajas.
7. Es posible procesar concentrados con alto contenido de arsénico.

Los principales problemas para lograr un proceso de biolixiviación óptimo los presentan las velocidades de reacción lentas (tiempos de residencia altos), inadecuada transferencia de masa gaseosa y la precipitación de iones férricos. El incremento en la velocidad de lixiviación microbiana dependerá del uso de catalizadores, tipo de reactor y la adaptación de los microorganismos a las condiciones del sistema. (Rubio, 2002; Witne, 2001)

1.3 Características de las bacterias biolixiviantes

Los microorganismos utilizados generalmente en el proceso de biolixiviación son autótrofos y aeróbicos. Las principales funciones metabólicas de estos microorganismos son la oxidación de iones ferrosos, la oxidación de azufre y la fijación de bióxido de carbono. Generalmente se clasifican como bacterias aerobias quimiolitotróficas, las cuales se encuentran en ambientes ácidos y termófilos (Nemati M. y col., 1996).

Con base en el intervalo de temperatura en el que se desarrollan óptimamente se pueden clasificar como:

- ***Bacterias mesófilas:*** Temperatura óptima de desarrollo de 20 a 35°C. Se utilizan para lixiviación de mineral en pilas. Tiempo de residencia requerido para la disolución de mineral de 23 días.
- ***Bacterias moderadamente termófilas:*** Se desarrollan mejor a temperaturas de 45 a 60° C. Son usadas para lixiviación de concentrados de flotación. Tiempo de residencia requerido para la disolución de mineral de 15 días.
- ***Bacterias termófilas extremas:*** Crecen óptimamente a altas temperaturas en el intervalo de 60 a 80° C; estas se encuentran raramente en operaciones de lixiviación natural. Tiempo de residencia requerido para la disolución de mineral de 6 días.

La capacidad para disolver minerales que tienen las bacterias depende de varios factores, entre los más importantes esta el tipo de mineral; por ejemplo en la biolixiviación de cobre los minerales secundarios como la covelita (CuS) y la calcocita (Cu₂S) se oxidan con mayor facilidad en presencia de iones Fe³⁺, sin embargo la calcopirita (CuFeS₂) es un mineral recalcitrante y su velocidad de lixiviación es lenta (Rahman y Gul, 2003; Antonijevic y col., 2004).

Aunque las bacterias termófilas extremas presentan una mayor disolución en menor tiempo que las demás, éstas presentan una limitante muy importante; la pared celular de este tipo de bacterias es muy sensible a la concentración de sólidos lo cual provoca que su tasa de crecimiento sea mucho menor a la de

muerte. Otra desventaja de su utilización a escala industrial, es el constante peligro que representan debido al empleo de soluciones ácidas a temperaturas elevadas.

1.4 Química de la biolixiviación

En el proceso de biolixiviación ocurren reacciones químicas entre el oxígeno suministrado al sistema acuoso y los sulfuros minerales; este proceso es asistido por los microorganismos utilizados para lograr la oxidación del concentrado y obtener el metal en poco tiempo. Este mecanismo se puede englobar en las siguientes etapas:

1. Disolución del oxígeno del aire en el medio donde se encuentran los sulfuros.
2. Actividad biológica de la mezcla específica de bacterias para acelerar la reacción entre el oxígeno disuelto y el hierro en solución. El ion férrico ataca los sulfuros minerales rompiendo enlaces en las moléculas, lo cual genera iones de las especies en disolución.
3. Generación de azufre elemental en el proceso, que se convierte en ácido sulfúrico debido a la actividad metabólica de las bacterias sulfooxidantes presentes.
4. Al estar las especies de interés en la solución se separa el residuo sólido y el licor rico en metales.

1.5 Biolixiviación de cobre

La biolixiviación de cobre comenzó en China en el siglo III a.C. en donde se recuperaba el metal con el uso de bacterias. Fue hasta el siglo XX cuando se constató que la acción bacteriana tenía una gran incidencia en la extracción de metales al descubrirse y aislarse una bacteria sulfooxidante y ferrooxidante del drenaje ácido de una mina de carbón. Esta bacteria aislada resultó ser la responsable de acelerar la lixiviación de cobre de los depósitos rocosos.

En la actualidad existen varias plantas dedicadas a la biolixiviación por montón de minerales de cobre las cuales se enlistan en la Tabla 2.

**TABLA 2
PLANTAS DE BIOLIXIVIACIÓN EN MONTÓN DE COBRE COMERCIAL.**

Planta	Capacidad (t/día)	Años en operación
Lo Aguirre, Chile	16,000	1980-1996
Gunpowder's Mammoth Mine, Australia	In situ ^a	1991-Presente
Mt. Leyshon, Australia	1370	1992-Cerrado
Cerro Colorado, Chile	16,000	1993-Presente
Girilambone, Australia	2000	1993-Presente
Ivan-Zar, Chile	1500	1994-Presente
Quebrada Blanca, Chile	17,300	1994-Presente
Andacollo, Chile	10,000	1996-Presente
Dos Amigos, Chile	3,000	1996-Presente
Cerro Verde, Perú	15,000	1996-Presente
Zaldivar, Chile	~ 20,000	1998-Presente
S&K Copper Project, Myanmar	15,000	1998-Presente

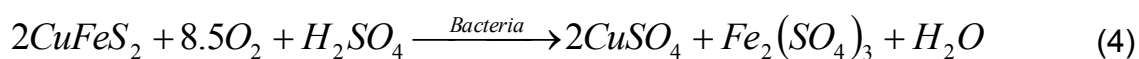
^a ~ 1.2 millones de toneladas de mineral en el sitio. **Fuente:** CODELCO, Chile

El proceso de biolixiviación de calcopirita ha sido explicado por tres diferentes mecanismos:

1. Biolixiviación directa, en este mecanismo los microorganismos se adhieren a la superficie del mineral y lo atacan a través del uso de iones Fe^{3+} que se encuentran presentes en sustancias poliméricas extracelulares. Este mecanismo es descrito de manera general por la siguiente reacción (Rodríguez, 2003; Guerrero Rojas, 1998):

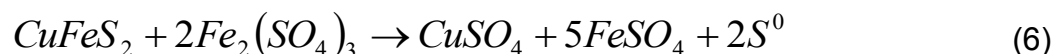
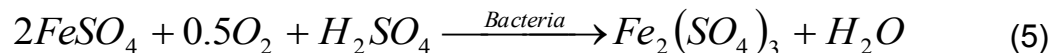


En el caso particular de la calcopirita se ha propuesto que el mecanismo es descrito por la siguiente reacción (Guerrero Rojas, 1998):



Como podemos observar en la reacción, el metal lixiviado se encuentra en forma de sulfato y generándose además los iones Fe^{3+} .

2. Biolixiviación indirecta, en este mecanismo las bacterias quimiolitotróficas libres en solución son responsables de la oxidación de los iones Fe^{2+} (ecuación 5). Como producto de esta reacción se obtienen iones Fe^{3+} cuya función es solubilizar el metal presente en el mineral (ecuación 6) produciéndose en esta reacción iones Fe^{2+} que son nuevamente utilizados por la bacteria para llevar a cabo su actividad metabólica y regenerar iones Fe^{3+} (Hiroyoshi y col., 1999). De esta forma se crea un ciclo que elimina la necesidad de agregar más agente oxidante a la reacción de lixiviación del metal.



Con el objetivo de mejorar la velocidad de reacción de la calcopirita, se han realizado numerosos estudios con bacterias del género *ferrooxidans*, las cuales presentan una tendencia natural a crecer en superficies, convirtiéndolas en organismos ideales para ser inmovilizados. Esta ventaja permite la creación de biorreactores con concentraciones altas y estables de microorganismos, que posteriormente generarán iones férricos, principales agentes oxidantes en los procesos de oxidación de minerales sulfurados. Se han utilizado diversos soportes para la inmovilización por adhesión de *Thiobacillus ferrooxidans*, entre los cuales podemos mencionar al vidrio, resinas de intercambio iónico, carbón activado, alginato de sodio, PVC, tierra, partículas de poliestireno, sílice, agar, y poliuretano (Mazuelos y col., 2001 ; Wood y col., 2001; Nemat, M. y col., 1999; García, M. y col., 1989)

3. Biolixiviación cooperativa, en este mecanismo se presenta tanto la biolixiviación indirecta como directa (Rodríguez, 2003).

Sand (2001) enfatiza la similitud de los mecanismos directos e indirectos estableciendo que no es fácil diferenciarlos y establecer cual de ellos se esta efectuando. Por su parte Rahman y col. (2003) estudiaron la solubilización del cobre a partir de calcopirita en presencia de *Thiobacillus ferrooxidans*

analizando por separado el mecanismo directo e indirecto; el porcentaje de cobre lixiviado fue 28.52% en 70 días y 87.57% en 192 horas respectivamente.

Los resultados obtenidos en este estudio demostraron que:

1. El mecanismo de lixiviación indirecta es más eficiente que el directo.
2. El mecanismo indirecto permite la optimización por separado de los dos procesos involucrados en la bio- recuperación del cobre.
3. El uso de temperaturas elevadas en el ataque químico de Fe^{3+} a la calcopirita en el mecanismo indirecto permite la reducción de tiempo en el proceso.

Finalmente, podemos concluir que del análisis bibliográfico realizado se determina que el tipo de mecanismo por el cual se lleva a cabo la lixiviación microbiana no ha sido totalmente esclarecido y actualmente es objeto de estudio e investigación a nivel mundial.

1.6 Estudios experimentales de biolixiviación de cobre

Las condiciones y parámetros físicos, químicos y biológicos que permitan lograr la extracción del Cu^{2+} en un alto porcentaje han sido estudiados en la literatura y se presentan en la Tabla 3. Como podemos observar el mayor porcentaje de lixiviación (98%) es obtenido al utilizar microorganismos termofílicos. Además del uso de bacterias termofílicas y termofílicas extremas quienes dan como resultado elevados porcentajes de cobre extraído, se han realizado diversos estudios con la finalidad de aumentar los porcentajes de oxidación de la calcopirita. Tal es el caso de Sadowski y col. (2003), quienes

demonstraron que la adición de 3% de pirita en el proceso de lixiviación microbiana en presencia de *T. ferrooxidans*, producía un incremento en la extracción de cobre y al elevar el porcentaje de pirita en solución se inhibía la actividad microbiana.

TABLA 3
RESUMEN DE PARÁMETROS EVALUADOS EN LA BIOLIXIVIACIÓN DE CALCOPIRITA

MO	% CuFeS ₂	Densidad de pulpa (%w/v)	pH	Temp. (°C)	Tamaño de partícula (µm)	Tiempo de extracción (horas)	Vel. de Agitación (rpm)	Extracción de cobre (%)	Ref.
MTC ^a	e	1	1.3	65	20	165	130	98	Rubio y García Frutos, 2002
MTCE ^d	66	7.5	2.2 ^c	70	10	e	220	>98	Gericke y col., 2001
<i>T. ferrooxidans</i> <i>Sulfobacillus acidophilus</i> <i>Sulfolobus</i>	e	3	1.5-1.8	30±2 50±2 70±2	112	e	80 160 160	76.4 78.1 85.3	Witne y Phillips, 2001
MC ^{f,g,h}	40.4	5	1.8	30	30	800	160	e	Gómez y col., 1999
<i>Acidianus Brierleyi</i>	e	5	1.2	65	38-53	240	500	90	Konishi, Y. y col., 2001

a: Mezcla de bacterias termofílicas, c: valor inicial, d: Mezcla de bacterias termofílicas extrema, e: No reportado, f: Thiobacillus ferrooxidans, g: T. thiooxidans, h: Leptospirillum ferrooxidans

Por otro lado, Dave y col. (1987) estudiaron la influencia de la temperatura, pH, densidad de pulpa y tamaño de partícula en la lixiviación de cobre en presencia de *T. ferrooxidans* a partir de una mezcla de minerales (Calcopirita / Esfalerita / Galena / Pirita). Los resultados obtenidos para la extracción del cobre muestran un mayor porcentaje de extracción al disminuir el tamaño de partícula y el porcentaje de densidad de pulpa, la temperatura óptima fue de

35° C y pH 2 para el metal cobre. Otro fenómeno observado en este estudio fue la formación de jarosita a valores de pH mayores de 2.5, lo cual causa una disminución en la actividad de los microorganismos debido a la formación de una capa inerte en el mineral. López (2005) considera que para disolver más del 90% de los metales contenidos en los minerales sulfurosos es necesario trabajar con tamaños de partículas (d80) de 10 a 30 μm .

Del análisis bibliográfico, podemos observar que se han realizado numerosos estudios analizando los posibles factores que mejoran la oxidación de la calcopirita, por ejemplo: tamaño y forma de partícula del mineral, densidad de pulpa (concentración de sustrato), tipo, geometría y tamaño de reactor, cantidad de ácido, luz, potencial redox (ORP), velocidad de agitación, temperatura, concentración de agente oxidante y presencia de catalizadores (Gómez y col., 1999; Antonijević y col. 2004).

El estudio experimental de esta tesis se enfocará en la lixiviación directa en un reactor agitado y la lixiviación indirecta en la cual se utilizará una columna empacada con material inerte (cerámica), con la finalidad de crear un biofilm capaz de regenerar iones Fe^{3+} .

1.7 Descripción del proyecto

1.7.1 Relevancia del proyecto

La búsqueda de procesos sustentables que provean de beneficios económicos y ambientales hace que surja este proyecto, el cual se basa en el

uso de microorganismos nativos libres e inmovilizados para la lixiviación de minerales.

1.7.2 Objetivo general

Estudiar la oxidación de Fe^{2+} en reactores agitados y empacados en presencia de bacterias aisladas de un efluente ácido de mina para la lixiviación directa e indirecta de calcopirita.

1.7.3 Objetivos particulares

- Analizar el efecto de tres diferentes tipos de lixiviación: ácida (H_2SO_4), férrica y biológica utilizando un consorcio microbiano nativo.
- Evaluar parámetros tales como pH, temperatura, flujo volumétrico de aire y nutrientes en reactor empacado para lograr la mayor producción de Fe^{3+} en presencia de un cultivo de bacterias mesófilas.

1.7.4 Hipótesis

El proceso de biolixiviación de calcopirita es factible técnicamente mediante la oxidación de Fe^{2+} en reactores agitados y empacados utilizando bacterias aisladas de un efluente ácido de mina.

CAPÍTULO 2

MATERIALES Y METODOS

2.1 Descripción de equipos y materiales

En esta sección se describen los equipos y materiales utilizados en los estudios de lixiviación ácida, férrica y biológica de concentrados de cobre. Así como, los materiales y métodos empleados en los estudios experimentales de oxidación biológica de iones Fe^{2+} en columnas empacadas.

2.1.1 Inóculo

En la realización de los estudios de oxidación y lixiviación biológica se utilizó un consorcio acidofílico microbiano proporcionado por una empresa minera de México. Esta cepa fue sucesivamente inoculada en matraces erlenmeyer a 30°C y agitados a 300 rpm en un shaker. Se empleó un medio de cultivo 9K con la composición indicada en la Tabla 4 y con un ajuste del pH a 1.6 con una solución de ácido.

TABLA 4
CONCENTRACIÓN DE REACTIVOS EN EL MEDIO 9K

Reactivo	Concentración (g L⁻¹)
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	3.0
KCl	0.1
K_2HPO_4	0.5
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.5
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0.01
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	44.0

2.1.2 Concentrados de cobre

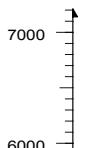
El concentrado de cobre utilizado en este estudio fue proporcionado una Industria Minera Mexicana. Estos concentrados se caracterizaron para determinar su composición y tamaño de partículas

2.1.2.1 Composición mineralógica

La caracterización del concentrado de cobre utilizado en los estudios de lixiviación se realizó mediante un análisis por difracción de Rayos X (ver Figura 3). Con base en el análisis se determinó el porcentaje de las diferentes especies minerales presentes en el concentrado; encontrándose que la calcopirita (CuFeS_2) es el mineral con mayor presencia (69 %). Posteriormente se realizó un análisis químico de la muestra y se determinó que contiene 27.9% de azufre (S), 25.13 % de hierro (Fe), 21.07 % de cobre (Cu) y porcentajes menores al 6% de Zn, Pb, Ca, Cl, F, K, Mg, Na, Ag, As, Au, Bi, Cd, Co, Mn, Mo y Sb.

TABLA 5
COMPOSICIÓN MINERALÓGICA DEL CONCENTRADO DE COBRE

Especie mineral	%
CuFeS_2 (Calcopirita)	69
Cu_5FeS_4 (Bornita)	3
CuFe_2S_3 (Cubanita)	5
ZnS (Esfalerita)	5
PbS (Galena)	5
Fe_{1-x}S (Pirrotita)	4
MoS_2 (Molibdenita)	1
Fe_3O_4 (Magnetita)	5



Concentrado de Cobre



2.1.2.2 Tamaño de partícula

La determinación del tamaño de partícula se realizó con el equipo Coulter Modelo LS230, mediante la técnica de difracción de rayos láser, partiendo de una muestra homogénea y dispersa (Tabla 6 y Figura 4). El dato que se toma de referencia es el P_{80} (d_{80}), es decir el tamaño al cual pasó el 80% del concentrado total. El tamaño promedio de partícula P_{80} (d_{80}) obtenido para el concentrado utilizado en el estudio fue de 44.26 μm .

TABLA 6
DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA DEL CONCENTRADO

Tamaño de partícula (μm)				
d_{10}	d_{25}	d_{50}	d_{80}	d_{90}
1.24	4.016	11.68	44.26	69.40

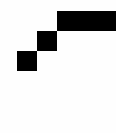


Figura 4. Distribución del tamaño de partícula del mineral.

2.1.3 Reactor de lixiviación

Los estudios de lixiviación de concentrados de cobre se realizaron en un reactor tanque agitado de acero inoxidable con baffles internos, con capacidad de 4 L (Figura 5). El aire necesario para el proceso fue suministrado a la solución por un compresor libre de aceite (marca Goni), conectado a un regulador de presión junto a un tren de filtrado (marca Festo) de 5 a 0.01 μm con el fin de purificar el aire evitando la incorporación de agentes que pudieran inhibir la actividad metabólica. El reactor cuenta con difusores localizados en un serpentín colocado en la parte inferior para aumentar la transferencia de oxígeno en la solución. El flujo de alimentación de aire fue regulado por un medidor de flujo (marca Key Instrument) con capacidad de 0.5 a 5 litros por minuto (Lpm). El mezclado mecánico de la solución fue realizado utilizando un agitador mecánico (tipo RZR50 marca Caframon) de velocidad variable de 300 a 1300 rpm con una propela de 5 cm de largo.

La temperatura constante (30° C) en el reactor fue mantenida utilizando un baño de calentamiento conectado a un termostato digital (marca PolyScience).

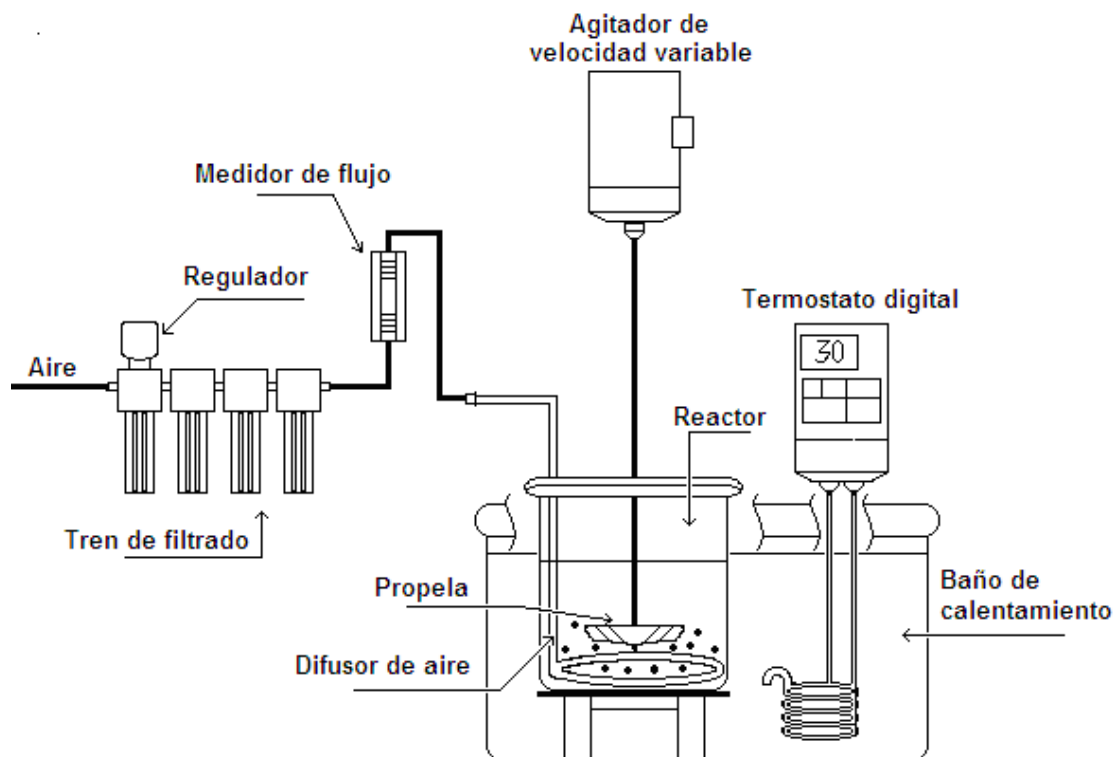


Figura 5. Esquema del equipo de lixiviación.

2.1.4 Columna empacada

Los estudios de regeneración biológica de iones Fe^{3+} se realizaron en una columna empacada conteniendo 1.4 kg de material cerámico (anillos rashing) el cual funciona como soporte bacteriano (Figura 6).

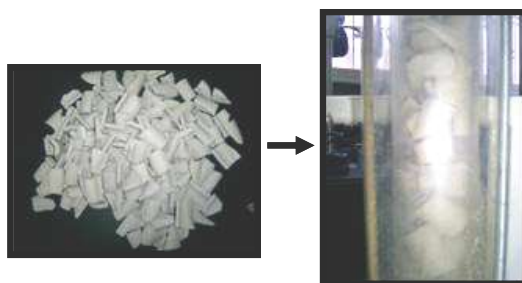


Figura 6. Material cerámico utilizado como soporte bacteriano.

La columna utilizada fue construida con polimetilmetacrilato con 90 cm de alto, 3.5 cm de diámetro interno y 10 cm de diámetro externo. En la Figura 7 se muestran los diferentes accesos para la entrada y salida del aire, la alimentación al medio de cultivo que contiene la solución ferrosa y la alimentación de agua de calentamiento. La columna empacada fue operada a recirculación continua del medio de cultivo 9K, alimentado vía el acceso A mediante una bomba peristáltica (marca Cole Parmer Instrument), con la succión conectada al tanque de almacenamiento de alimentación, el medio de cultivo fue recirculado vía la salida E. Para el suministro de aire (acceso B) se empleó un compresor libre de aceite marca Goni, conectado a un regulador de presión junto a un tren de filtrado de 5 a 0.01 μm , cuya finalidad era purificar el aire para evitar la incorporación de otros microorganismos y/o sustancias que pudiesen inhibir la actividad metabólica de los microorganismos en la oxidación de iones ferrosos. En el biorreactor empacado el flujo de aire alimentado por el acceso B fue regulado por un medidor de flujo (marca Key Instrument) con capacidad de 0.5 a 5 litros por minuto (Lpm). La temperatura constante (30°C) en el reactor fue mantenida por medio de la recirculación continua de 3.2 L de agua (30° C) a través de la chaqueta de calentamiento vía el acceso C. El agua utilizada fue alimentada con una bomba sumergible localizada en el baño térmico. En la Figura 8, se muestra el esquema del equipo empleado en los estudios de oxidación biológica.

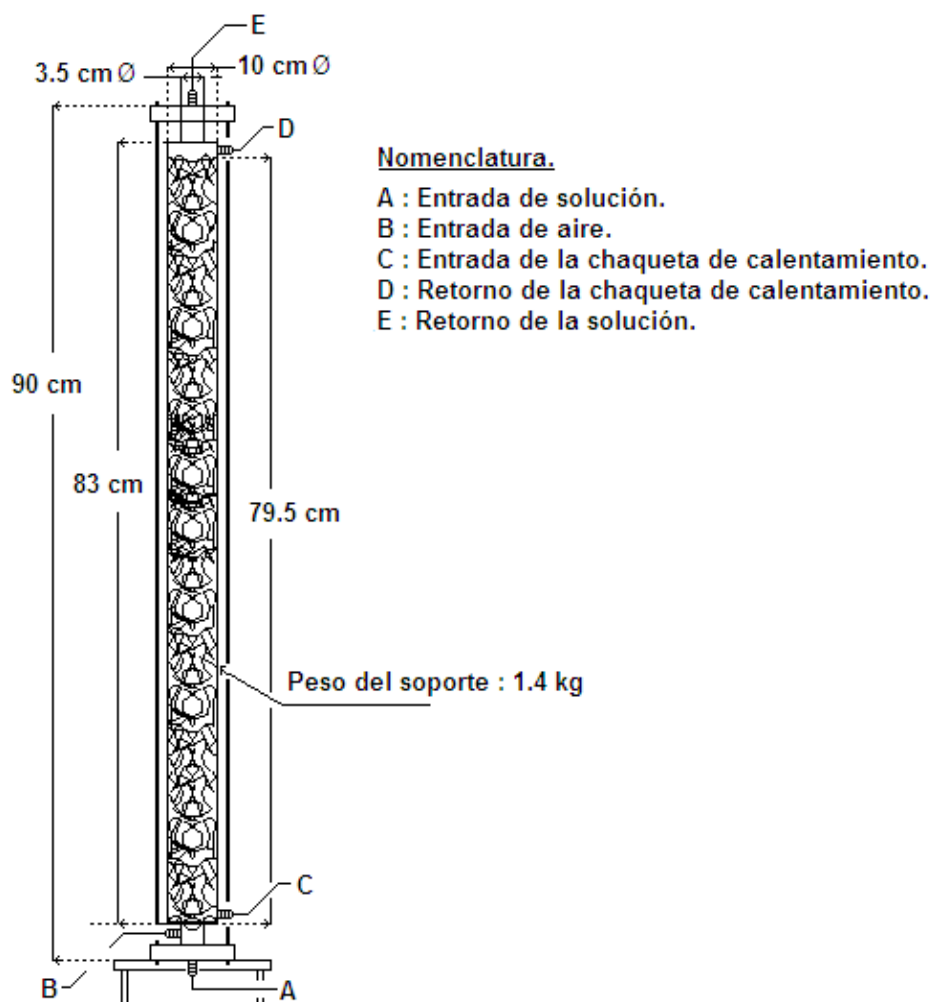


Figura 7. Esquema de la columna empacada utilizada en los estudios de oxidación biológica.

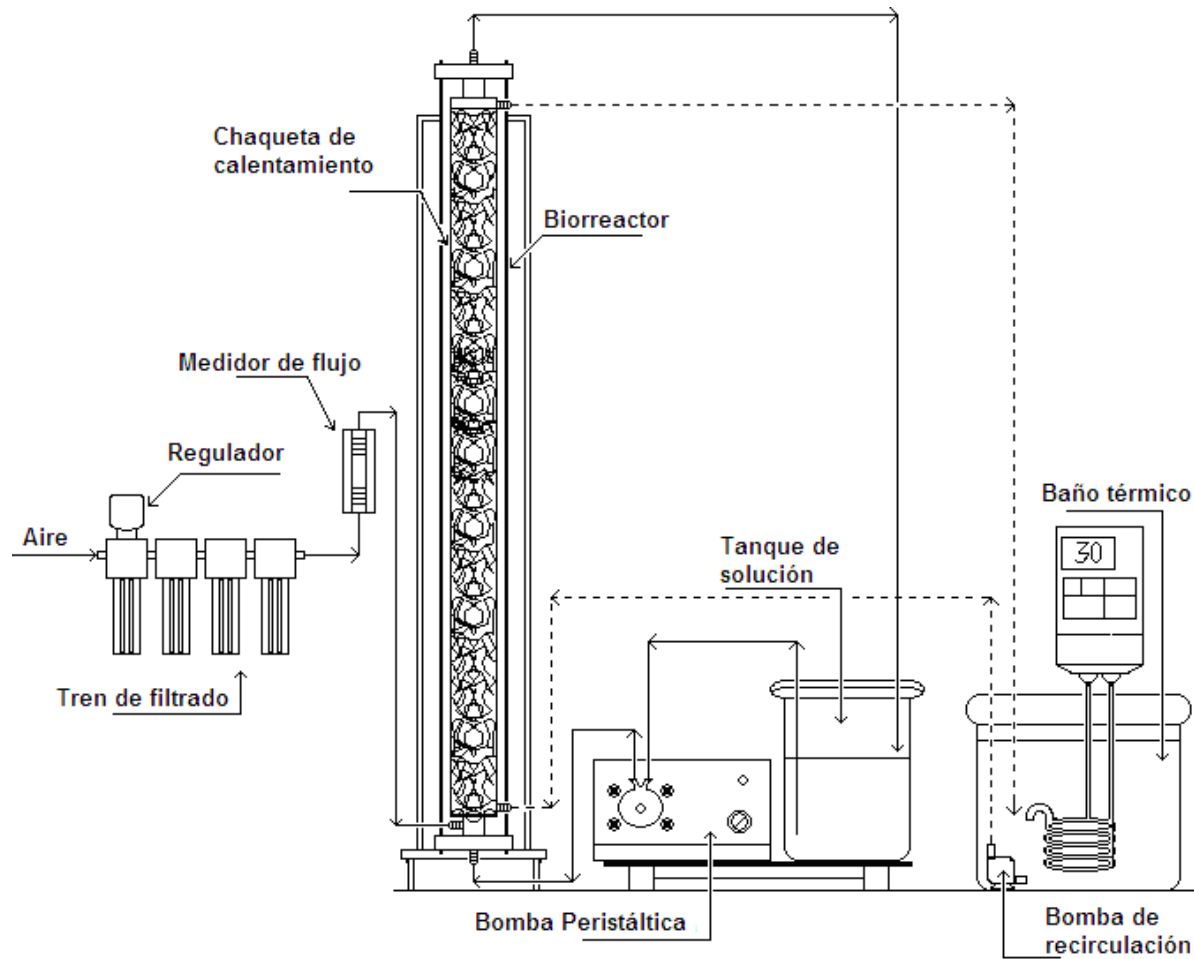


Figura 8. Esquema del equipo de oxidación biológica.

2.2 Metodología experimental

En la Figura 9, se muestra un esquema de la metodología experimental desarrollada en esta tesis. Como primer parte se llevaron a cabo los estudios experimentales de lixiviación de concentrados de cobre, en donde se realizó una comparación entre lixiviación ácida, férrica y biológica. En la segunda etapa, se efectuaron estudios de regeneración biológica de iones férricos, realizándose en primer lugar la formación del biofilm en la columna empacada, seguido de las pruebas de oxidación biológica. Por último se muestran los métodos analíticos utilizados para la obtención de resultados.

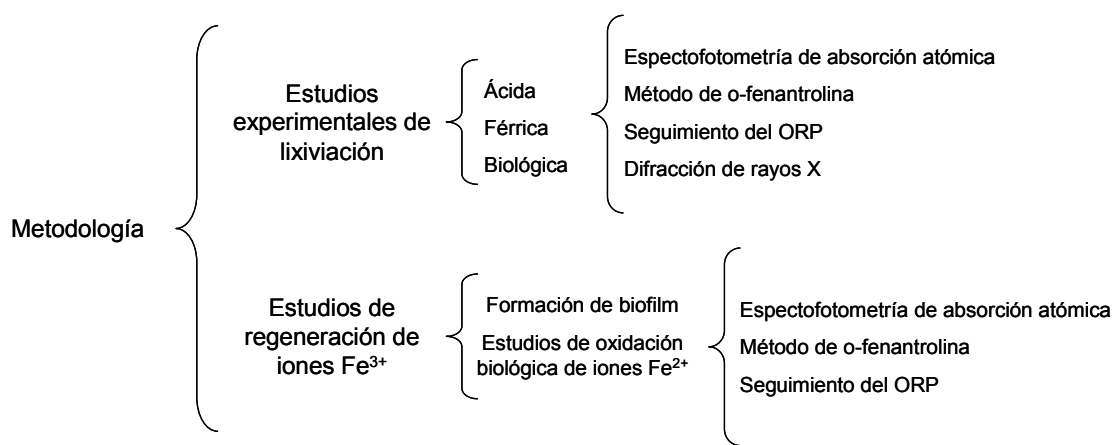


Figura 9. Esquema de la metodología experimental desarrollada.

2.2.1 Estudios experimentales de lixiviación

Como se mencionó anteriormente, en esta parte del estudio se hizo un análisis comparativo entre 3 diferentes tipos de lixiviación: ácida, férrica y biológica. Todas las pruebas experimentales fueron realizadas en un reactor agitado conteniendo una solución ácida (pH = 1.6) a 30° C con 1% w/v de

mineral. La solución fue mezclada con una velocidad de agitación de 300 rpm y un flujo de aire alimentado de 2 L min^{-1} .

En la Tabla 7, se observan las soluciones utilizadas para cada corrida experimental de lixiviación.

TABLA 7
SOLUCIONES UTILIZADAS EN LOS ESTUDIOS DE LIXIVIACIÓN

Reactivo	Tipo de lixiviación		
	Ácida	Férrica	Biológica
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (Sulfato Férrico)	--	0.03 M	--
Concentrado de cobre ^b (%w/v)	1	1	1
Medio 9K	--	--	A

a: Medio de cultivo formado por $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (2.25 g), K_2HPO_4 (0.375 g), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.375 g), KCl (0.075 g), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (0.0075 g) y $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (33 g); **b:** Caracterización de concentrados de cobre en la sección 2.1.2.

Los diferentes pasos seguidos en el desarrollo de las pruebas experimentales de lixiviación son descritos a continuación:

1. Se colocó el reactor con la solución ácida en un baño de calentamiento hasta alcanzar los 30° C .
2. Una vez que la temperatura dentro del reactor fue la deseada, se agregó el mineral a la solución y añadieron los reactivos correspondientes para cada tipo de lixiviación según la prueba (Tabla 7).

3. En el caso de la lixiviación biológica el reactor fue inoculado con el consorcio acidofílico microbiano al 5% v/v.
4. Se enciende el motor de agitación variable para obtener una mezcla homogénea y permitir que el mineral y la bacteria (en caso de biolixiviación) estén en contacto con los iones Fe^{3+} .
5. Cada 12 horas, durante 84 horas de estudio, se realizó un muestreo, el cual consistió en obtener una alícuota de la solución dentro del reactor y filtrarla para obtener una muestra líquida.
6. Las pérdidas por evaporación durante cada estudio fueron compensadas con la adición de agua acidificada al reactor.
7. Las concentraciones de metales e iones ferrosos y férricos en la solución fueron evaluados por absorción atómica, método de o-fenantrolina y ORP, respectivamente.

2.2.2 Estudios experimentales de regeneración biológica de iones Fe^{3+}

Para la realización de los estudios de regeneración biológica, fue necesario inmovilizar el consorcio bacteriano al soporte inerte, es decir formar el biofilm y después llevar a cabo los estudios de oxidación biológica, mediante la variación de parámetros como la velocidad de flujo de alimentación y de aire.

2.2.2.1 Formación del biofilm en el soporte inerte

El material cerámico utilizado como soporte bacteriano fue previamente lavado con agua desionizada y una solución 1.0 M de ácido sulfúrico para remover los compuestos solubles que pudiera contener.

El proceso de formación del biofilm del consorcio acidofílico microbiano sobre el soporte inerte dentro de la columna empacada se realizó de la siguiente manera:

1. La columna de aireación fue empacada con 1.4 kg de soporte bacteriano inerte e introducido al azar para alcanzar una altura final de 79.5 cm.
2. Posteriormente, se reguló el flujo de aire a 1000 mL min^{-1} a la entrada de la columna, alimentando después al biorreactor la solución ferrosa inoculada con el consorcio acidofílico microbiano. El fin de suministrar aire como primer paso fue el de obtener la presión necesaria para que al momento de alimentar la solución a la columna esta no se introdujera a la línea de suministro de aire.
3. Todas las corridas experimentales fueron realizadas bajo un sistema de recirculación total, para aumentar el tiempo de residencia de la solución dentro de la columna empacada y aumentar así la oxidación de los iones ferrosos.
4. Una vez que la mayoría o la totalidad de los iones Fe^{2+} eran oxidados por los microorganismos, la solución del biorreactor en cada prueba

era sustituida por un medio de cultivo fresco, con el fin de aumentar la cantidad de biomasa adherida al soporte y asegurar la formación del biofilm en las paredes del soporte cerámico.

5. La inmovilización de la cepa se llevó a cabo completamente una vez que el tiempo de oxidación en el biorreactor disminuyó conforme el paso del tiempo.

2.2.2.2 Estudios experimentales de oxidación biológica de iones Fe^{2+}

Una vez efectuada la inmovilización del consorcio microbiano sobre el soporte del biorreactor, se procedió a realizar los estudios de oxidación biológica de FeSO_4 . Durante 12 horas, se tomaron muestras en un intervalo de 2 horas y se operó el sistema a recirculación total. En esta etapa del estudio, ninguna inoculación adicional fue realizada. En la Prueba I de oxidación biológica, se analizó el efecto de la velocidad de flujo de alimentación (25.86 y 100 mL min^{-1}) y del aire (570 y 2000 mL min^{-1}) sobre el porcentaje de oxidación de iones Fe^{2+} utilizando una solución de 7.4 g/L de Fe^{2+} en soluciones a pH 1.8. En la prueba II, se estudió el efecto de la variación en la velocidad de flujo de alimentación de la solución ferrosa (83.65 y $252.81 \text{ mL min}^{-1}$), de aire (570 y 2000 mL min^{-1}) así como el efecto de la concentración de iones Fe^{2+} (20 , 15 , 11 y 9 g/L) en soluciones ácidas a pH 1.8, para analizar su influencia sobre la bio-oxidación.

2.2.3 Muestreo y métodos analíticos

2.2.3.1 Medición de iones Fe^{2+}

2.2.3.1.1 Potencial de óxido reducción. En las pruebas de lixiviación y oxidación biológica, se evaluó el cambio en el potencial de óxido reducción (ORP), el cual es consecuencia de la variación en la relación de iones $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ obtenidos en los procesos de lixiviación y bio-oxidación a lo largo del estudio. El potencial de óxido reducción (ORP) fue medido con un electrodo de Ag/AgCl en un equipo marca Rosemount Analytical, Irving modelo 1054BORP-01. Los valores de ORP obtenidos se correlacionaron con la curva de calibración obtenida a diferentes concentraciones de iones férricos y ferrosos en solución (Apéndice I).

2.2.3.1.2 Método de o-fenantrolina. La concentración de iones Fe^{2+} presente en solución, tanto en los estudios de lixiviación como en los de oxidación biológica; fue determinada con el método de 1,10 o-fenantrolina. La cantidad de iones Fe^{total} se analizó reduciendo los iones Fe^{3+} a Fe^{2+} mediante la adición del 20% de hidroxilamina hidrociorada a la solución antes de aplicar la solución de 1,10 o-fenantrolina y la concentración de iones Fe^{3+} se obtuvo mediante la sustracción de los iones Fe^{2+} a los iones Fe^{total} (Apéndice II).

2.2.3.2 Determinación de metales en solución

La cantidad de cobre y hierro disuelto durante los estudios de lixiviación fue determinada por medio de espectrofotometría de absorción atómica con un equipo marca GBC Scientific modelo 932 AA. Para el análisis de cada muestra, se tomaron muestras de 10 ml de solución, las cuales fueron posteriormente filtradas, con el fin de remover el mineral y evitar la continuidad en el proceso de solubilización. Sucesivas diluciones se llevaron a cabo en algunas muestras para poder medir el contenido de metal disuelto.

2.2.3.3 Caracterización de residuos

La caracterización de los residuos de lixiviación fue realizada mediante el análisis de rayos X, con la ayuda de un difractómetro de Rayos X Marca BRUKER D8 Advance; identificándose así la composición mineralógica del concentrado de cobre lixiviado al final de las 84 horas de estudio en el reactor.

CAPÍTULO 3

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1 Lixiviación

3.1.1 Potencial de óxido-reducción

De los experimentos realizados en el reactor agitado, se compararon los resultados obtenidos para los 3 tipos de lixiviación de calcopirita (férrica, ácida o biológica). En la figura 10 se muestran los potenciales redox (ORP) contra el tiempo durante las 84 horas de experimentación.

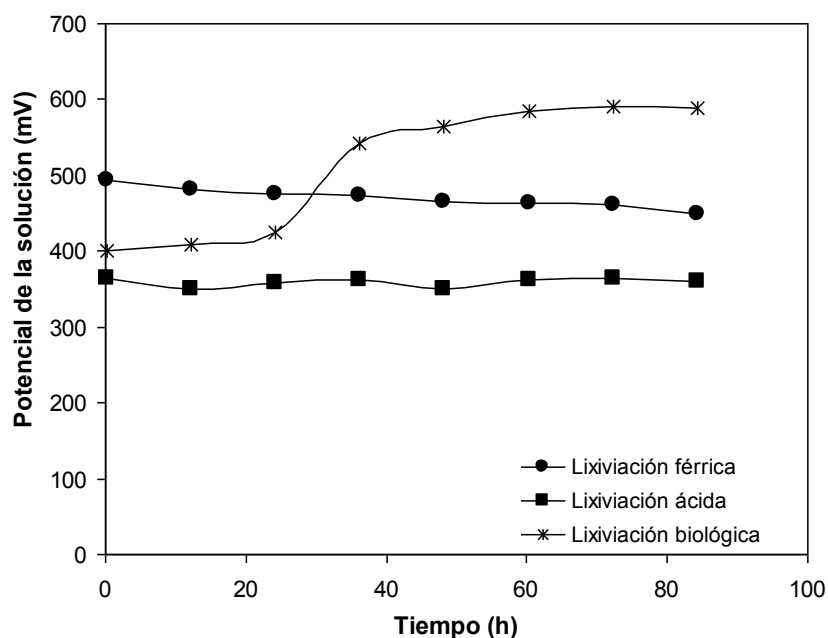


Figura 10. Comparación de potencial redox de las pruebas.

Durante la lixiviación férrica el valor de ORP disminuye ligeramente variando de un valor inicial de 520 a un valor final de 450, lo cual significa que los iones

Fe^{3+} inicialmente presentes reaccionaron con la calcopirita presente en el concentrado formando iones Fe^{2+} . En el caso de la lixiviación ácida el potencial redox (ORP) permaneció constante con un valor promedio de 359, como resultado de la presencia constante promedio del 88% de iones Fe^{2+} a lo largo del estudio (Figura 10). Con respecto a la lixiviación biológica, es posible observar que el ORP se mantiene constante (400 mV) durante las primeras 24 h, lo cual significa la ausencia de iones férricos ya que inicialmente en solución sólo se encuentran presentes los iones ferrosos incorporados en el medio de cultivo, este período de estabilidad es atribuido a la adaptación del consorcio bacteriano. Después de esta etapa, los iones Fe^{2+} comienzan a ser oxidados a iones férricos, obteniéndose un valor de ORP al final del experimento de aproximadamente 600 mV. Third y col. (2002) realizaron pruebas similares por más de 200 horas para establecer una comparación entre la lixiviación ácida, férrica y biológica, en la Tabla 8 se muestran la diferencias entre los dos estudios. El comportamiento de las curvas obtenidas en su estudio son similares a las nuestras y los valores de ORP iniciales y finales para cada estudio son presentados en la Tabla 9.

TABLA 8
CONDICIONES EXPERIMENTALES

Referencia	Third y col. (2002)	Estudio de tesis
% w/v	4	1
Lixiviación ácida (pH)	1.5	1.6
Lixiviación férrica [$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$]	0.1	0.03
Lixiviación biológica [FeSO_4]	0.1	0.2

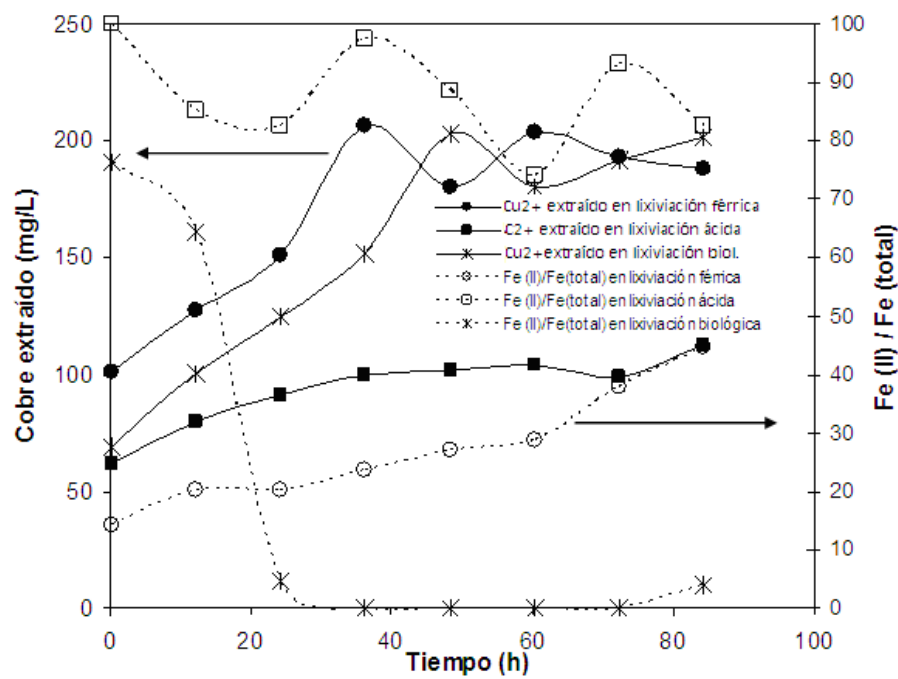
TABLA 9
COMPARACIÓN DE POTENCIAL DE REDOX

Estudio	Tipo de lixiviación					
	Férrica ORP (mV)		Biológica ORP (mV)		Ácida ORP (mV)	
	INICIAL	FINAL	INICIAL	FINAL	INICIAL	FINAL
Datos Obtenidos	520	450	400	508	364	360
Third y col. 2002	540	380	280	380	280	340

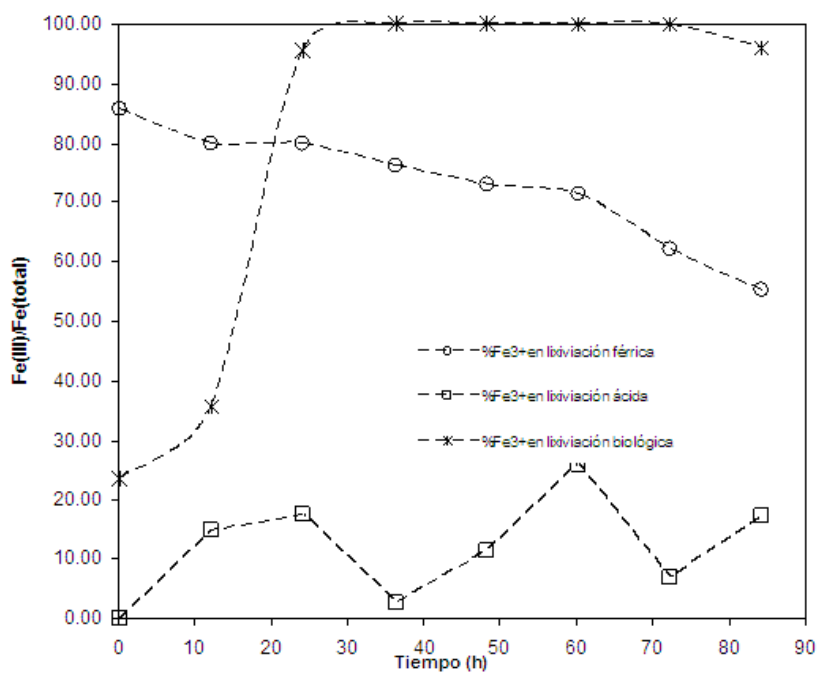
Las diferencias observadas entre ambos estudios radican en el empleo de diferentes concentraciones de reactivos y del tiempo de estudio empleado para cada uno.

3.1.2 Estudios de iones Fe^{2+} y Fe^{3+}

En la figura 11 se representa la concentración de cobre lixiviado, así como el porcentaje de oxidación de iones ferrosos y férricos contra el tiempo obtenido en los experimentos de lixiviación.



(a)



(b)

Figura 11. a) Cantidad de cobre extraído vs. Oxidación de iones Fe²⁺, b) Variación de iones Fe³⁺ con respecto al tiempo

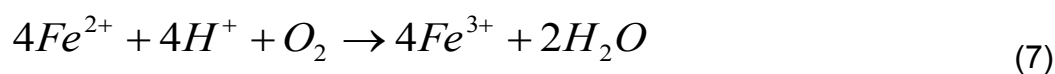
3.1.2.1 Lixiviación ácida

En el caso de la lixiviación ácida se observan ligeras variaciones en el porcentaje de iones Fe^{2+} en solución (Figura 11a), los valores obtenidos fluctúan entre el 80 al 90%. Es importante mencionar que la solución utilizada al inicio del experimento se encontraba libre de hierro, por lo tanto la cantidad detectada de este elemento es debida a la disolución de la calcopirita (CuFeS_2) por la acción del ácido. En la Tabla 10 se observa que la calcopirita es el único mineral que aportó iones Fe^{2+} a la solución. Por el contrario la cubanita no se disolvió a estas condiciones de pH y al tiempo de estudio. Rahman y Gul (2003), realizaron un estudio similar en un concentrado con contenido de calcopirita (CuFeS_2), óxido de cobre (CuO), pirita (Fe_2S) y dióxido de sílice (SiO_2) como constituyentes principales, sin embargo en su caso las especies disueltas fueron la pirita (Fe_2S) y pirrotita (Fe_{1-x}S).

TABLA 10
COMPOSICIÓN MINERALÓGICA DE DIFERENTES MUESTRAS DE UN
CONCENTRADO DE COBRE LIXIVIADO

Especie mineral identificada	Inicial	Férrica	Ácida	Biológica
CuFeS_2 (Calcopirita)	69%	65%	65%	45%
CuFe_2S_3 (Cubanita)	5%	5%	5%	5%
PbSO_4 (Anglesita)	NR	10%	10%	10%
PbS (Galena)	5%	2%	3%	3%
ZnS (Esfalerita)	5%	8%	9%	NR
Fe_{1-x}S (Pirrotita)	4%	4%	4%	5%
MoS_2 (Molibdenita)	1%	1%	1%	1%
SiO_2 (Cuarzo)	NR	5%	3%	3%
$(\text{K,H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (Jarosita)	NR	NR	NR	28%

La presencia de iones Fe^{3+} (figura 11) en la lixiviación ácida es debido a la oxidación de iones Fe^{2+} en presencia del oxígeno (Ecuación 7) tal como lo demuestra Hiroyoshi y col. (2001) y lo cual se comprueba con la variación en los valores de ORP entre 350 y 365 (figura 10).



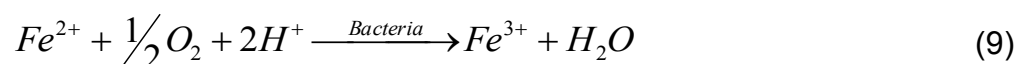
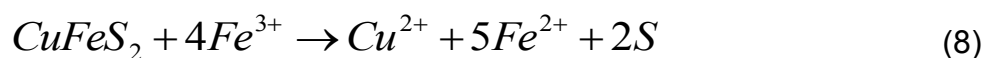
3.1.2.2 Lixiviación férrica

La lixiviación férrica se efectuó añadiendo un agente oxidante: Sulfato Férrico y sin agregar iones ferrosos a la solución. Durante las primeras 36h la cantidad de iones Fe^{2+} se mantuvo constante (14%). Al final del estudio se obtuvo que el 45% de iones Fe^{2+} se encuentra en solución, y que aún se tiene el 55% del hierro total correspondientes a iones Fe^{3+} , los cuales son capaces de reaccionar con la calcopirita presente en el sistema.

3.1.2.3 Lixiviación biológica

En el caso de la lixiviación biológica, la variación en la relación Fe^{3+}/Fe^{2+} es un indicativo de la presencia de actividad metabólica del consorcio microbiano. Durante la realización de esta prueba se observó un período de adaptación microbiano de aproximadamente 12 horas durante el cual no hubo una variación significativa en la cantidad de iones Fe^{2+} en solución. Posteriormente, se observa un incremento en la conversión de iones Fe^{2+} a Fe^{3+} provocando un aumento en la extracción de iones Cu^{2+} con valores de 125 a 201 mg L⁻¹. A diferencia de la lixiviación férrica, en la biolixiviación la cantidad de iones Fe^{3+}

disponibles aumenta conforme transcurre el tiempo (figura 11a), incrementándose la concentración de cobre disuelto a mayor tiempo de residencia. Este comportamiento puede ser explicado por la reacción entre los iones férricos y la calcopirita (Ecuación 8), produciéndose iones ferrosos los cuales serán re-oxidados por las bacterias (Ecuación 9) regenerándose de esta manera a los iones Fe^{3+} y creando un ciclo típico de bacterias oxidantes de hierro (Mazuelos y col., 2000).



En este estudio de lixiviación biológica, se observó una disminución en la cantidad de fierro total durante el transcurso del tiempo, debido probablemente a la precipitación de los iones férricos. Para comprobar esto, se llevó a cabo un análisis de rayos X a los sólidos residuales de mineral en el reactor. Encontrándose al final del estudio un 28% de precipitados de hierro en forma de jarosita $((K,H_3O)Fe_3(SO_4)_2(OH)_6)$. Un comportamiento similar había sido observado por Gómez y col. (1999) al utilizar un medio de cultivo 9K con un cultivo microbiano formado por *Thiobacillus ferrooxidans* y *Leptospirillum ferrooxidans*, concluyendo que el uso de este tipo de medio promueve la formación de precipitados.

3.1.3 Cobre en solución

La Tabla 11 enlista las tasas promedio de cobre lixiviado obtenidas en los diferentes procesos; observándose que en la lixiviación férrica se extrajo en promedio la mayor cantidad de cobre, logrando detectar al final del estudio un 45% de iones Fe^{2+} presentes en la solución de estudio.

TABLA 11
TASA PROMEDIO DE COBRE LIXIVIADO (84 H DE ESTUDIO)

Tipo de lixiviación	Cobre extraído ($\text{mg L}^{-1} \text{ h}^{-1}$)
Férrica	2.01
Acida	1.11
Biológica	1.81

La figura 11a y 11b muestra la concentración de cobre extraído y el porcentaje de iones Fe^{3+} , contra el tiempo, al final del estudio se observa que en la lixiviación biológica el 96% del fierro total corresponde a iones Fe^{3+} obteniéndose una cantidad de cobre disuelto de 201.3 mg L^{-1} mientras que en la lixiviación férrica solo existía el 55% de Fe^{3+} en solución y una concentración de 187.7 mg L^{-1} de Cu^{2+} ; es decir después de las 84 horas de estudio se contaba con un 41% más de iones Fe^{3+} en la biolixiviación que en la lixiviación férrica, lo cual podría significar una posible mayor extracción de cobre debido a la presencia de estos iones responsables de la solubilización.

La tasa promedio de cobre lixiviado obtenida en la biolixiviación es de aproximadamente el 10% menor a la obtenida en la lixiviación férrica, esta velocidad lenta podría atribuirse a los siguientes factores:

- 1) Difusión del oxígeno a través del sistema,
- 2) Oxidación microbiana de iones Fe^{2+} utilizando el oxígeno disuelto,
- 3) Difusión de los iones Fe^{3+} a través de las partículas del mineral y
- 4) Velocidad de reacción de los minerales sulfurados con los iones Fe^{3+} producido anteriormente.

3.2 Estudios experimentales de regeneración biológica de iones Fe^{3+}

En esta sección, se muestran los resultados obtenidos en la etapa de inmovilización (tiempos y porcentajes de oxidación), así como los estudios de bio-oxidación de iones Fe^{2+} realizados en la columna empacada y el análisis de los parámetros, tales como: velocidad de flujo de alimentación y aire y variación en las concentraciones de FeSO_4 .

3.2.1 Formación del biofilm en el soporte inerte:

Prueba I

Para la inmovilización del consorcio acidofílico microbiano en el soporte cerámico se utilizó un flujo de medio de cultivo de 26 mL min^{-1} y 1.41 L min^{-1} de aire. En la Figura 12, se muestra el % de iones Fe^{2+} restantes en solución contra el tiempo durante el proceso de formación del biofilm en la columna empacada. Para la realización del primer ciclo de oxidación se utilizaron 2.23 L de medio de cultivo inoculado al 12% v/v, obteniéndose un porcentaje de oxidación del 37% en 93 horas.

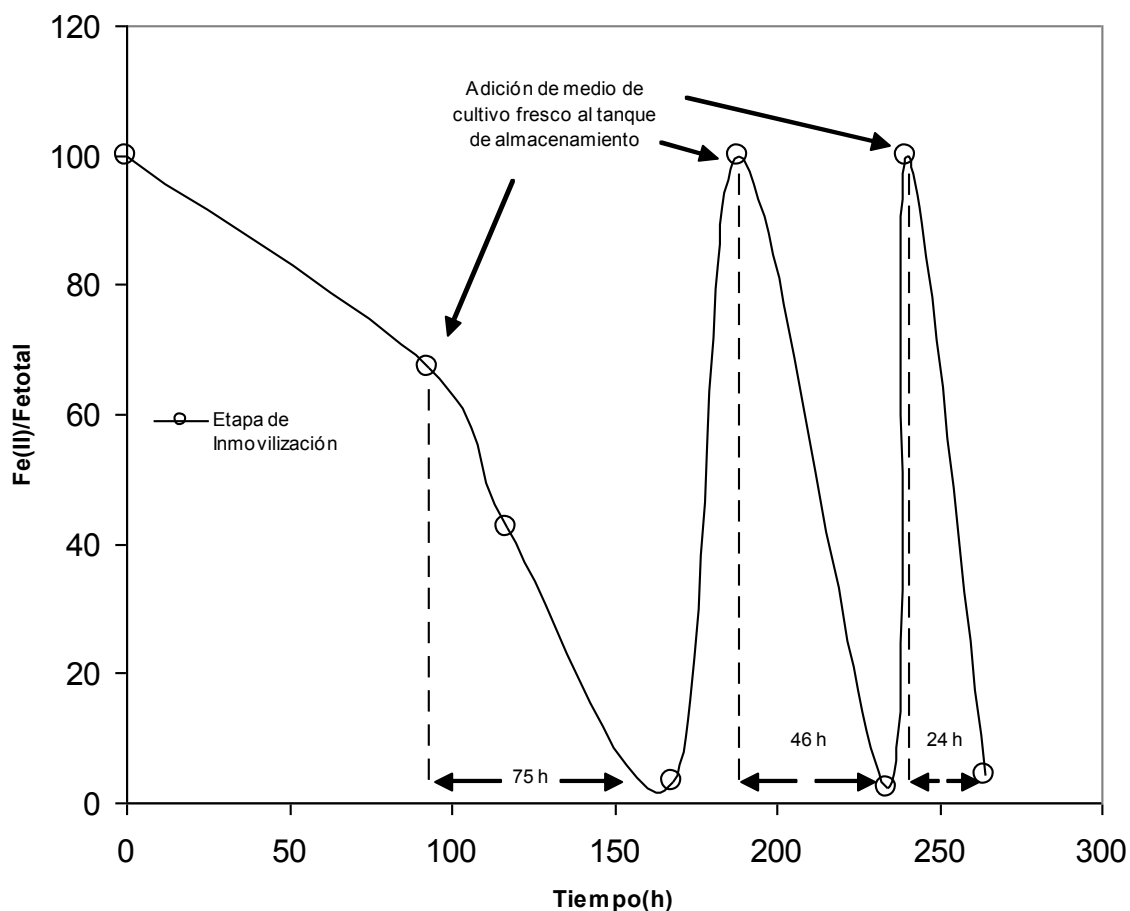


Figura 12. Etapa de inmovilización en Prueba I.

El bajo porcentaje de oxidación obtenido se atribuye a una falla en la instalación del equipo que interrumpió la entrada de aire al sistema provocando la inhibición metabólica del microorganismo por disminución de O_2 disuelto. Debido a esto se prosiguió a añadir 5 L de medio de cultivo 9K fresco sin inocular lográndose el 96.6% de oxidación de iones Fe^{2+} en 75 h horas después de haber comenzado la recirculación. Una vez que los iones Fe^{3+} predominaron en la solución, se alimentaron 4 L de medio fresco inoculados al 2.5% v/v lográndose en 46 horas una oxidación del 97.7% de los iones Fe^{2+} inicialmente presentes.

Como podemos observar en la figura 12, del primer al segundo ciclo de oxidación hay una disminución en los tiempos de oxidación, lo que significa que la bacteria se encuentra adherida en el soporte y en etapa de crecimiento. Con la finalidad de corroborar la formación del biofilm se decidió recircular 2.2 L de medio de cultivo fresco sin inocular a una concentración de 44 g L^{-1} a pH 1.6, determinándose que el 95.6% de oxidación de iones Fe^{2+} es alcanzado en 24 horas, lo que confirma que las bacterias se encontraban adheridas al soporte. El tiempo total para la formación del biofilm estable fue de 264 h.

3.2.2 Formación del biofilm en el soporte inerte:

Prueba II

En la etapa de formación del biofilm para la prueba II se utilizó una velocidad de flujo de nutrientes de 83 mL min^{-1} y de aire de 1.41 L min^{-1} . En la figura 13 se muestran las sucesivas inoculaciones de medio de cultivo así como los tiempos de oxidación para cada corrida experimental en la columna empacada. Como primer paso para llevar a cabo la inmovilización en el biorreactor se inoculó el medio de cultivo a un 36% con el consorcio microbiano y se recirculó a través de la columna. Después de 19 horas de estudio se alcanzó el 91% de oxidación de iones Fe^{2+} ; el tiempo corto de oxidación puede explicarse por la cantidad de bacteria libre en solución.

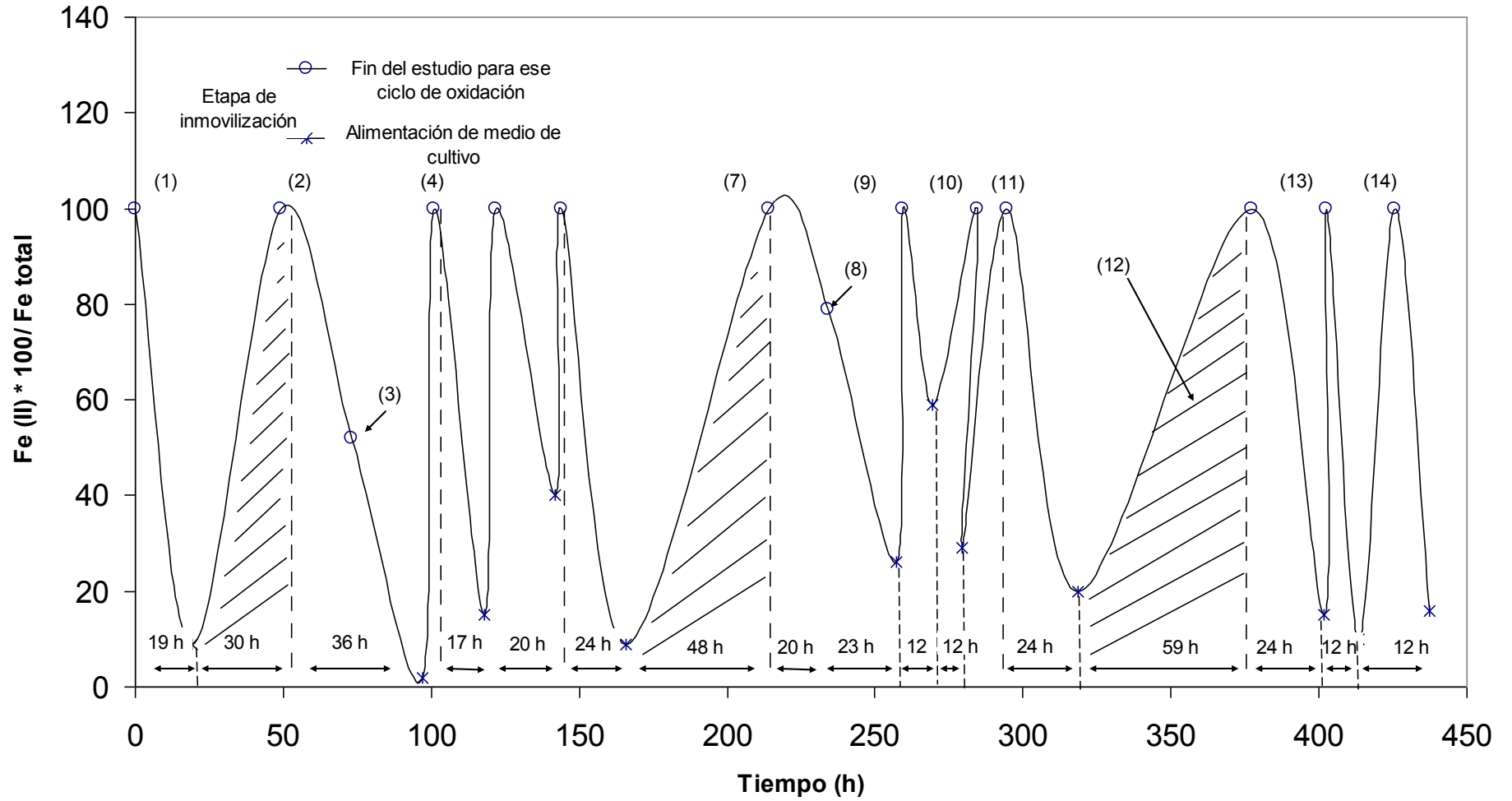


Figura 13. Etapa de inmovilización en Prueba II.

En el segundo ciclo se observa un incremento en el tiempo de oxidación, 36 horas, la explicación de este comportamiento se debe a la falta de medio de cultivo durante 30 horas (fin de semana). Continuando con la inmovilización se observó que en el punto (3) después de 24 h de iniciado el segundo ciclo de oxidación se encontraban presentes el 52% de iones Fe^{2+} iniciales, así que se decidió inocular ese mismo medio al 9% con el consorcio microbiano, obteniéndose que en 12 h se habían oxidado el 50% de los iones Fe^{2+} restantes en la solución. En el ciclo 4 se llevó a cabo la alimentación de solución ferrosa inoculada al 9% obteniéndose en 17 horas el 85% de oxidación de iones Fe^{2+} . Debido a la disminución en los tiempos de oxidación, se decidió realizar una recirculación de medio de cultivo fresco sin inocular obteniéndose que después de 20h el 60% de los iones Fe^{2+} habían sido oxidados. Nuevamente se recirculó el medio 9K sin inocular determinándose que en 24h se encontraban presentes el 9% de los iones Fe^{2+} iniciales en solución. Con el análisis de estos tiempos se comprobó que las bacterias inmovilizadas efectivamente eran las responsables de la oxidación. El medio oxidado se dejó recircular en la columna durante 48h (fin de semana), después de este tiempo se volvió a alimentar solución ferrosa sin inocular, sin embargo se observó un decremento considerable en el porcentaje de oxidación (sólo el 21% en 20h), concluyendo que las bacterias adheridas al biofilm se inactivaron por falta de solución ferrosa. Por lo cual fue necesario inocular al 9% el medio de cultivo, con el fin de aumentar la cantidad de biomasa viva, obteniéndose que el 79%

de los iones ferrosos fueron oxidados después de 23 h (ver ciclo 8 de la Figura 13).

Con el objetivo de asegurar que la mayor cantidad de bacteria se inmovilizara al soporte se realizaron dos recirculaciones sucesivas de solución ferrosa (inoculadas al 4.5%) obteniéndose que el 41% y 71% de oxidación de iones Fe^{2+} fue alcanzado en 12 h. Debido a la disminución en el tiempo de oxidación se prosiguió a realizar 4 pruebas de inmovilización (ciclos 11, 12, 13 y 14 de la Figura 13) sin presencia de bacteria, los resultados de estas 4 pruebas se observan en la Tabla 12.

El punto (a) de la Figura 13 indica que durante 59 horas (fin de semana) se recirculó el medio oxidado sin ninguna incorporación de solución ferrosa a la columna.

TABLA 12
OXIDACIÓN DE IONES Fe^{2+} CONTRA TIEMPO OBTENIDOS DURANTE LOS
CICLOS a: 11, b: 12, c: 13 Y d: 14

Tiempo (h)	%Oxidación de iones Fe^{2+}
24 ^a	80
24 ^b	85
12 ^c	90
12 ^d	85

De la Tabla 12 observamos que en dos estudios sucesivos se obtuvo en promedio el 82% de oxidación de iones Fe^{2+} en 24 h, después los tiempos de oxidación disminuyeron alcanzándose los mismos porcentajes de oxidación en

la mitad del tiempo. Considerando todas las etapas de estudio tenemos que el biofilm fue formado en 437 horas de estudio.

En la Tabla 13 se muestran diversos parámetros empleados y evaluados en literatura para el procedimiento de formación del biofilm, así como la comparación existente entre las dos pruebas de inmovilización realizadas en este estudio.

Con las dos inmovilizaciones realizadas en nuestro estudio a diferentes condiciones se observa que el tiempo de formación del biofilm es 3 y 2 veces más rápido que en el PVC y a su vez es de 11 a 18 veces más lento que la operación batch realizada en poliuretano.

Esta tabla muestra los diferentes estudios realizados en los procesos de inmovilización, observándose que existen diferentes tipos de soporte, dimensiones de reactor, flujos de aire y alimentación así como consorcios microbianos que afectan directamente a los porcentajes de oxidación y con ello la efectividad de la columna.

TABLA 13

PARÁMETROS EVALUADOS EN EL PROCEDIMIENTO DE FORMACIÓN DEL BIOFILM

Cultivo bacterial	Material de soporte	pH	T(°C)	Dimensiones de reactor altura × diámetro (cm)	Velocidad de flujo de aire (l min ⁻¹)	Velocidad de flujo de nutrientes (ml L ⁻¹ h ⁻¹)	Tiempo requerido (horas)	[Fe ²⁺ _{inicial}] (g L ⁻¹)	Referencia
<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	PVC	1.9	26±1	69 ^b	a	a	720-840	3-4	Nikolov y col., 1988
<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	Mineral con 0.19%Cu	1.5	31	40 × 5	a	a	600	9	García y col., 1989
<i>Thiobacillus ferrooxidans</i> , <i>Leptospirillum ferrooxidans</i> , <i>A. organovororum</i> , <i>A. cryptum</i> y <i>A. facilis</i>	Carbón activado, lava volcánica, piedras de sílice, vidrio, polietileno, policloruro de vinilo y poliestireno expandido y extruido, en cada uno de estos soportes se llevo a cabo la formación del biofilm en forma independiente	1.25	31	10 y 30 × 8.4	0.5	100	a	7	Mazuelos y col., 2001
<i>Thiobacillus ferrooxidans</i> , <i>Leptospirillum ferrooxidans</i>	Poliuretano	1.8	A	51.5 × 5	a	Operación batch	24	5	D. Park y col., 2005
<i>Thiobacillus ferrooxidans</i> , <i>Leptospirillum ferrooxidans</i>	Partículas de sílice	1.25	31	124.9 × 8.4	0.5	450	142	8	Mazuelos y col., 2000
c	Pedazos de anillos rashing	1.8	30	79.5 × 10	1	1560	264	8	d
c	Pedazos de anillos rashing	1.8	30	79.5 × 10	1	4980	437	8	d

a: No especificado, b: Diámetro de reactor, c: Consorcio acidofílico microbiano, d: Este estudio

3.2.3 Estudios experimentales de oxidación biológica de iones Fe^{2+} con el biofilm formado en la Prueba I

En la figura 14 y Tabla 14 se observa el efecto de la velocidad de flujo de alimentación y de aire sobre el porcentaje de oxidación de iones Fe^{2+} en el biorreactor empacado.

TABLA 14
CONDICIONES EXPERIMENTALES PARA LOS ESTUDIOS DE OXIDACIÓN BIOLÓGICA PRUEBA I

Experimento	Flujo de alimentación (mL min^{-1})	Flujo de aire (mL min^{-1})	% de iones Fe^{2+} en 12 horas
I	25.86	570	30
II	100	570	50
III	25.86	2000	31
IV	100	2000	10

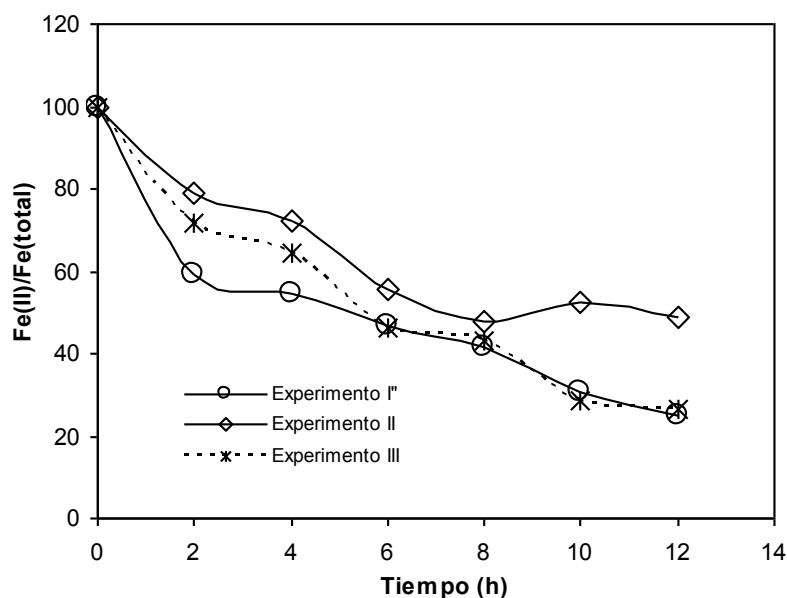


Figura 14. Etapa de inmovilización en Prueba I

Como podemos observar la velocidad de oxidación de iones Fe^{2+} más lenta fue obtenida en la prueba II (flujo de alimentación alto y flujo de aire bajo) oxidándose el 50% de la cantidad inicial en 12 h. En lo que respecta a los experimentos I y III se muestran resultados semejantes de porcentajes de oxidación de iones Fe^{2+} (alrededor del 69-70%) indicando que el aumento en el flujo de aire no es significativo cuando se utiliza el mismo flujo de alimentación. Finalmente en el experimento IV se obtuvo el mejor porcentaje de oxidación alcanzándose un 90% de iones férricos en solución debido a la interacción de flujo de aire alto con un flujo de alimentación de nutrientes también alto.

Mazuelos y col. (2000), también estudiaron la influencia de la velocidad de flujo del líquido y aire sobre la bio-oxidación de los iones ferrosos, encontrando que la productividad de los iones férricos aumentaba conforme se incrementaba el flujo de aire. Las condiciones óptimas que encontraron en su estudio fueron 47.75 mL de nutrientes min^{-1} como la velocidad de nutrientes y 1.28 L de aire/min. Sin embargo, es posible notar en su estudio que un aumento en las dos variables estudiadas provocaba la disminución de los porcentajes de oxidación; es decir la cantidad de iones férricos formados en los estudios de bio-oxidación depende de la relación existente entre el flujo de nutrientes y de aire en la columna empacada.

Es importante mencionar que después de 30 días se observó una disminución en la actividad de oxidación del biofilm formado, obteniéndose en

12 h solamente la oxidación del 60% de iones ferrosos inicialmente presentes. Esta disminución se atribuye a la formación de jarosita en el biorreactor (Das, T. y col., 1998; Mesa, M. y col., 2002). Por lo tanto, el biofilm formado para este estudio tuvo una duración de 40 días.

Tae Wan y col. (2002) eliminaron la formación de jarosita durante 17 días empleando un medio de cultivo a pH 1.8 y basado en el medio 9K pero con las modificaciones mostradas en la tabla 15 (eliminación del fosfato ácido de potasio (K_2HPO_4) y del nitrato de calcio ($Ca(NO_3)_2$) y la disminución del sulfato de magnesio en un 40%).

TABLA 15
COMPARACIÓN DEL MEDIO DE CULTIVO 9K VS. EL UTILIZADO POR TAE WAN Y COL (2002).

Reactivo	Concentración Medio 9K (g L⁻¹)	Concentración Medio 16 (g L⁻¹)
$(NH_4)_2SO_4$	3.0	3.0
KCl	0.1	0.1
K_2HPO_4	0.5	--
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	0.5	0.2
$Ca(NO_3)_2$	0.01	--
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	44.0	45

3.2.4 Estudios experimentales de oxidación biológica de iones Fe^{2+} con el biofilm formado en la Prueba II

En la Figura 15 y Tabla 16, se observa el efecto de la velocidad de flujo de alimentación y aire sobre el porcentaje de oxidación de iones Fe^{2+} en el biorreactor.

TABLA 16
CONDICIONES EXPERIMENTALES PARA LOS ESTUDIOS DE OXIDACIÓN BIOLÓGICA PRUEBA II

Experimento	Flujo de alimentación (mL min^{-1})	Flujo de aire (mL min^{-1})	% de iones Fe^{2+} en 12 horas
1	83.65	570	10.38
2	252.81	570	20
3	83.65	2000	48.23
4	252.81	2000	0.01

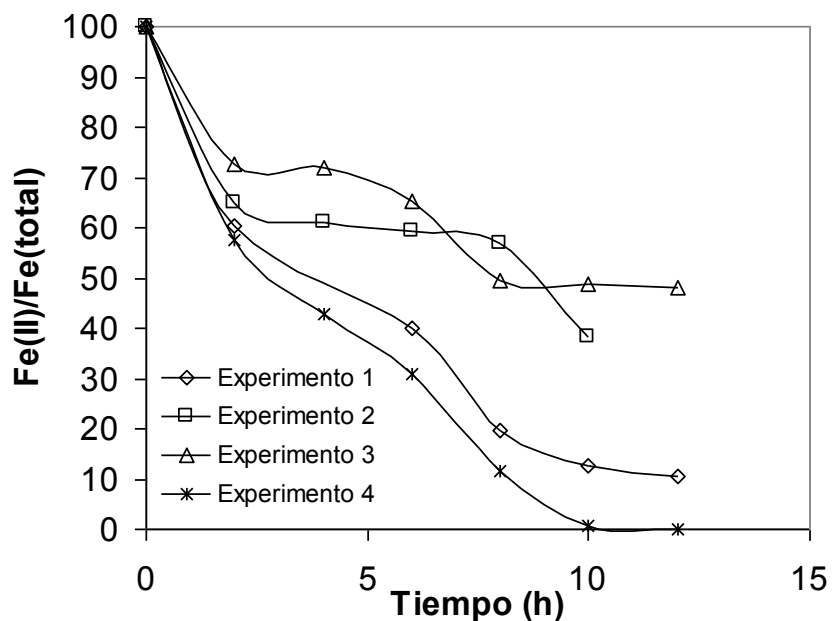


Figura 15. Efecto de la velocidad de flujo de alimentación y aire.

De los resultados mostrados en la Tabla 16, es posible aseverar que la interacción de las dos variables estudiadas en los niveles altos causa un incremento en el porcentaje de oxidación (se obtuvo un 99.9% de oxidación en 12 horas de estudio). Por otra parte se observó un efecto inverso sobre el porcentaje de oxidación; mientras que con un flujo de alimentación de 83.65 mL min⁻¹ el porcentaje de oxidación disminuyó a medida que el flujo de aire aumento para un flujo de alimentación de 252.81 mL min⁻¹ éste se vio incrementado.

De igual manera se analizó la influencia de la concentración de iones Fe²⁺ en el medio de cultivo. En la Tabla 17 y Figura 16 se observan los cambios en el porcentaje de oxidación en las 12 h de estudio.

TABLA 17
PORCENTAJE DE IONES FE²⁺ FINAL OBTENIDO EN CADA EXPERIMENTO AL CABO DE 12 H DE ESTUDIO

Experimento	[Fe²⁺] (g L⁻¹)	% Iones Fe²⁺ 12 horas
5	4.4	6.38
6	5.5	5.41
7	7.7	10.38
8	9.9	13.51

Los resultados demuestran que en la prueba 8 (9.9 g L⁻¹) se obtuvo el menor porcentaje de oxidación, alcanzándose el 86.5% en 12 h. Durante las primeras 6 horas de estudio la tasa de oxidación más lenta se obtiene con la prueba 5 (7.7 g/L).

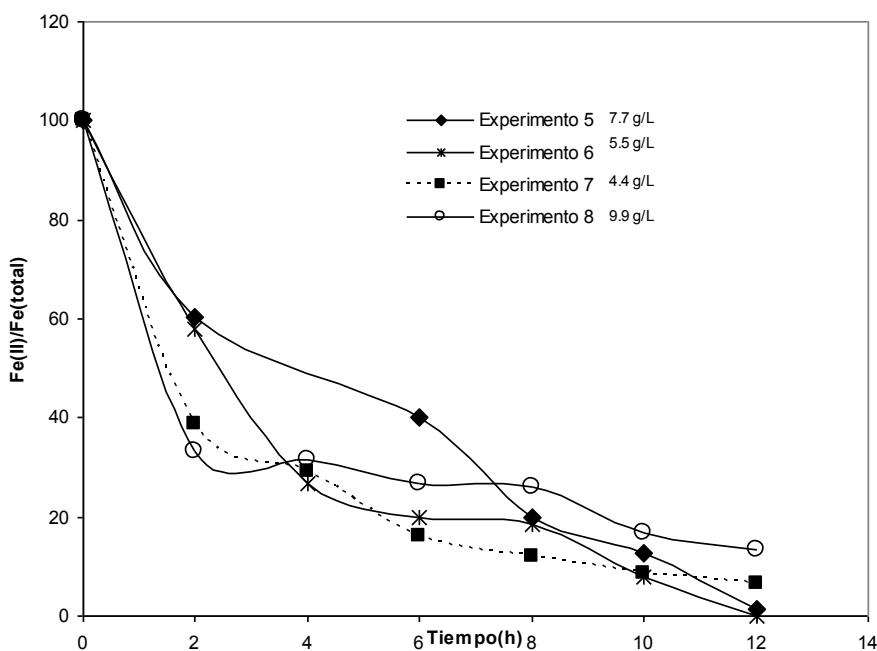


Figura 16. Porcentaje de iones Fe^{2+} obtenidos durante 12 h de estudio

Los porcentajes de oxidación obtenidos no varían significativamente en el rango de concentraciones de 4.4, 5.5 y 7.7 g L^{-1} . Sin embargo, con el uso de una concentración de 7.7 g L^{-1} se tendrá mayor disponibilidad de iones Fe^{3+} en solución, aumentando así la posibilidad de formación de jarosita, quien es causante de la obstrucción de la tubería de la columna empacada. La formación de este precipitado causará un decremento en la vida del biofilm, debido al inadecuado contacto entre la solución ferrosa y el cultivo microbiano.

La vida promedio del biofilm formado en esta prueba II y bajo las condiciones estudiadas es de 42 días.

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este estudio, demuestran que es técnicamente factible realizar el proceso de biolixiviación del mineral y la oxidación de iones Fe^{2+} mediante el uso de microorganismos aislados de un efluente ácido de mina.

En las pruebas experimentales de lixiviación se obtuvo que la lixiviación férrica presenta la mayor tasa de extracción de cobre, $2.01 \text{ mg L}^{-1} \text{ h}^{-1}$, seguida del proceso de biolixiviación, $1.81 \text{ mg L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ y de la lixiviación ácida, $1.11 \text{ mg L}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

En el estudio de lixiviación férrica se extrajo la mayor cantidad de cobre disuelto (206 mg/L) con un valor de potencial de óxido reducción (ORP) de 473 mV . Una cantidad similar de cobre extraído (203 mg/L) fue obtenido durante la biolixiviación, presentando un valor de ORP de 564 mV . Los valores finales de ORP obtenidos de las pruebas de biolixiviación indican un aumento de iones férricos en la solución, mismo que fue comprobado mediante el método de o-fenantrolina. En la lixiviación férrica los iones Fe^{3+} se agotan con el paso del tiempo al transformarse en iones Fe^{2+} debido a la reacción con el mineral, por el contrario, en la biolixiviación, los microorganismos oxidantes logran la

regeneración de los iones férricos creando un ciclo que evitará los costos asociados con la reposición continua de materia prima.

Durante las pruebas de biolixiviación se observó que a pesar de la existencia de una cantidad mayor de iones férricos en solución y valores altos de ORP, los porcentajes promedio de extracción de cobre fueron menores a los obtenidos en el proceso de lixiviación férrica; este comportamiento puede ser atribuido a dos efectos: el primero es que la velocidad de oxidación biológica de los iones ferrosos a férricos es mayor que la velocidad de reacción de los iones férricos con la calcopirita, creando así un excedente de iones férricos en solución; el segundo efecto es la pasivación del mineral debido a la precipitación de compuestos férricos en forma de jarosita, lo que pudiese causar la velocidad lenta de extracción de cobre. La presencia de jarosita al final de este estudio fue comprobada con un análisis de Rayos X y no fue detectada durante los estudios de lixiviación ácida y férrica.

Con respecto a las pruebas de inmovilización de bacterias realizadas en las columnas empacadas con soporte inerte (anillos rashing de cerámica), manteniendo el flujo de aire constante; se concluye que a menor flujo de nutrientes (26 mL min^{-1}), el tiempo de inmovilización es 2 veces menor con respecto al flujo alto de nutrientes (83 mL min^{-1}), es decir; la velocidad de formación de un biofilm estable es inversamente proporcional al flujo de nutrientes empleado.

En las pruebas de oxidación de iones ferrosos; utilizando el biofilm formado sobre el soporte inerte, se obtuvieron resultados que demuestran que a bajo nivel de flujo constante de alimentación el porcentaje de oxidación disminuye a medida que el flujo de aire aumenta. Esto es atribuido a la existencia de zonas muertas creadas por la turbulencia del aire las cuales evitan el contacto entre el biofilm con el medio de cultivo. Cuando se mantiene constante a nivel alto el flujo de alimentación (100 y 252.81 mL min⁻¹), los porcentajes de oxidación de los iones ferrosos aumentan al aumentar el flujo de aire; este comportamiento es debido al desprendimiento del biofilm, aumentando con esto la cantidad de bacteria libre en el tanque de almacenamiento e incrementado la velocidad de oxidación de los iones ferrosos.

La interacción entre el flujo de aire y alimentación en sus niveles altos causa un incremento en el porcentaje de oxidación y se concluye que a 2000 mL min⁻¹ y 252.81 mL min⁻¹ respectivamente, se obtiene el 99.9% de oxidación en 12 h, resultando en el valor de conversión más alto a lo largo del estudio. Los segundos porcentajes de oxidación más altos surgen de la interacción entre el flujo bajo de nutrientes, 83.65 mL min⁻¹ y el flujo bajo de aire, 570 mL min⁻¹ obteniéndose valores de oxidación del 89.6%.

En las columnas inmobilizadas se estudió el efecto de la concentración de iones Fe²⁺ en el medio de cultivo sobre los porcentajes de oxidación. De los

resultados obtenidos se ha concluido que dentro del intervalo de estudio, 4.4 a 9.9 g L⁻¹ el comportamiento de los porcentajes de oxidación de iones ferrosos no cambia significativamente después de las 12 horas de estudio.

El tiempo de duración promedio de vida del biofilm formado fue de 36 días, la inactivación se debió a la formación de jarosita por el aumento del pH en solución, debido al metabolismo microbiano. La formación de jarosita en exceso podría ser evitada al mantener los niveles de pH en un rango de 1.6 a 2.

Finalmente, los resultados demostraron que es posible oxidar iones Fe²⁺ en las columnas empacadas e inmovilizadas con un consorcio acidofílico microbiano y que los iones férricos producidos en este proceso pueden ser empleados como materia prima en la lixiviación de la CuFeS₂, generando de esta manera un proceso sustentable que provea beneficios económicos y ambientales.

RECOMENDACIONES

Los resultados experimentales demuestran en las pruebas de biolixiviación los porcentajes de extracción de cobre son menores que en la lixiviación férrica, con el fin de analizar si éstos se ven afectados por las velocidades de reacción efectuadas en el bioreactor y/o por la pasivación del mineral es necesario realizar un estudio con una duración mayor a las 84h (tiempo empleado durante las pruebas), así como variar la concentración inicial de iones Fe^{3+} y analizar la cantidad máxima a la cual se inhibe la lixiviación del mineral.

Es posible aumentar los porcentajes de extracción de Cu^{2+} mediante la limitación de oxígeno al sistema para mantener constantes los valores de ORP controlando así la producción de iones Fe^{3+} y disminuyendo el tiempo de adaptación de la bacteria con un medio de cultivo que contenga el mineral que se utilizará en el proceso de lixiviación.

Para llevar a cabo un escalamiento a nivel industrial, es posible utilizar el efecto de interacción entre el flujo bajo de nutrientes y flujo bajo de aire, permitiéndonos generar un proceso con ahorro de energía.

REFERENCIAS

- Acevedo, F., "The use of reactors in biomining processes". *Electronic Journal of Biotechnology*, Vol. 3: 184-194 (2000).
- Antonijević, M. M., Jancović, Z.D., Dimitrijević, M.D., "Kinetics of chalcopyrite dissolution by hydrogen peroxide in sulphuric acid". *Hydrometallurgy*, Vol. 71: 329-334 (2004).
- Antonijević, M. M., Bogdanović, G.D., "Investigation of the leaching of chalcopyritic ore in acidic solutions". *Hydrometallurgy*, Vol. 73: 245-256 (2004).
- CODELCO Chile, Corporación Nacional del Cobre,
http://www.codelco.com/cu_zonacobre/fr_zona.html
- Das, T., Chaudury, G., Ayyappan, S., "Use of *Thiobacillus ferrooxidans* for iron oxidation and precipitation". *BioMetals*, Vol. 11: 125-129 (1998).
- Dave, S.R., Mathur, P., "Factors affecting multi-metal ore leaching by *Thiobacillus ferrooxidans*". *Indian Journal of Microbiology*, Vol. 27, No.1-4: 51-54 (1987).
- Deveci, H., "Effect of solids on viability of acidophilic bacteria". *Minerals Engineering*, Vol. 15: 1181-1189 (2002).
- García, M.J., Palencia, I., Carranza, F., "Biological Ferrous Iron Oxidation in Packed-bed Columns with Low-Grade Sulphide Mineral as Support". *Process Biochemistry*, Vol. 24: 84-87 (1989).

- Gericke, M., Pinches, A., van Rooyen, J. V., "Bioleaching of a chalcopyrite concentrate using an extremely thermophilic culture". *Int. J. Miner. Process.*, Vol. 62: 243-255 (2001).
- Gómez, C., Blázquez, M.L., Ballester, A., "Bioleaching of a Spanish complex sulphide ore bulk concentrate". *Minerals Engineering*, Vol. 12: 93-106 (1999).
- Grishin, Sergei I., Touvinen, Olli H., "Fast Kinetics of Fe²⁺ Oxidation in Packed-Bed Reactors". *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 54, No. 12: 3092-3100 (1988).
- Guerrero Rojas, J.J., "Biotecnología en la disolución y recuperación de metales". Instituto Nacional de Salud Pública (1998).
- Hiroyoshi, N., Miki, H., Hirajima, T., Tsunekawa, M., "Enhancement of chalcopyrite leaching by ferrous ions in acidic ferric sulfate solutions". *Hydrometallurgy*, Vol. 60: 185-197 (2001).
- Hiroyoshi, N., Hirota, M., Hirajima, T., Tsunekawa, M., "Inhibitory Effect of Iron-Oxidizing Bacteria on Ferrous-Promoted Chalcopyrite Leaching". *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 64, No. 4: 479-483 (1999).
- Jansen, M., Taylor, A., "Key elements in the selection of sulphide leach processes for copper concentrate leaching". International Project Development Services Pty. Limited (2000).
- Konishi, Y., Tokushige, M., Asai, S., Suzuki, T., "Copper recovery from chalcopyrite concentrate by acidophilic thermophile *Acidianus brierleyi* in

batch and continuous-flow stirred tank reactors". *Hydrometallurgy* Vol. 59: 271-282 (2001).

López, O., "Estudio del proceso de biolixiviación de concentrados de cobre en un bioreactor continuo de 30,000 litros". Tesis presentada como requisito parcial para obtener el grado académico de Maestro en Ciencias con especialidad en Biotecnología, ITESM, Monterrey, Nuevo León (2005).

Madigan, M.T., Martinko, J. M., Parker, J., "Brock Biología de los Microorganismos". Prentice Hall (1999).

Mazuelos, A., Carranza, F., Palencia, I., Romero, R., "High efficiency reactor for the biooxidation of ferrous iron". *Hydrometallurgy*, Vol. 58: 269-275 (2000).

Mazuelos, A., Palencia, I., Romero, R., Rodriguez, G., Carranza, F., "Ferric iron production in packed bed bioreactors: influence of pH, temperature, particle size, bacterial support material and type of fair distributor". *Minerals Engineering*, Vol. 14, No. 5: 507-514 (2001).

Mesa, M.M., Macías, M., Cantero, D., "Mathematical Model of the Oxidation of Ferrous Iron by a Biofilm of *Thiobacillus ferrooxidans*". *Biotechnology Progress*, Vol. 18: 679-685 (2002).

Nemati, M., Webb, C., "Combined biological and chemical oxidation of ferrous sulfate using immobilised *Thiobacillus ferrooxidans*". *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Vol. 74: 562-570 (1999).

- Nemati, M., Webb, C., "Effect of ferrous iron concentration on the catalytic activity of immobilized cells of *Thiobacillus ferrooxidans*". *Appl Microbiol Biotechnol*, Vol. 46: 250-255 (1996).
- Nikolov, L., Valkova-Valchanova, M., Mehochev, D., "Oxidation of high ferrous iron concentrations by chemolithotrophic *Thiobacillus ferrooxidans* in packed bed bioreactors". *Journal of Biotechnology*, Vol. 7, No. 2: 87-94 (1988).
- Park, D., Sung Lee, D., Youl Joung J., Park J., "Comparison of different bioreactor systems for indirect H₂S removal using iron-oxidizing bacteria". *Process Biochemistry*, Vol. 40: 1461-1467 (2005).
- Poulin, R., Lawrence, R. W., "Economic and environmental niches of biohydrometallurgy". *Minerals Engineering*, Vol. 9, No. 8: 799-810 (1996).
- Rahman, M., Gul S., "Biorecovery of Copper from Chalcopyrite Ore Using *Thiobacillus ferrooxidans*", *Pakistan Journal of Biological Sciences*, Vol. 6: 836-839 (2003).
- Rodríguez, Y., Ballester, A., Blázquez, M.L., González, F., Muñoz, J.A., "New information on the chalcopyrite bioleaching mechanism at low and high temperature". *Hidrometallurgy*, Vol. 71: 47-56 (2003).
- Romero, R., Mazuelos, A., Palencia, I., Carranza, F., "Copper recovery from chalcopyrite concentrates by the BRISA process". *Hydrometallurgy*, Vol. 70: 205-215 (2003).

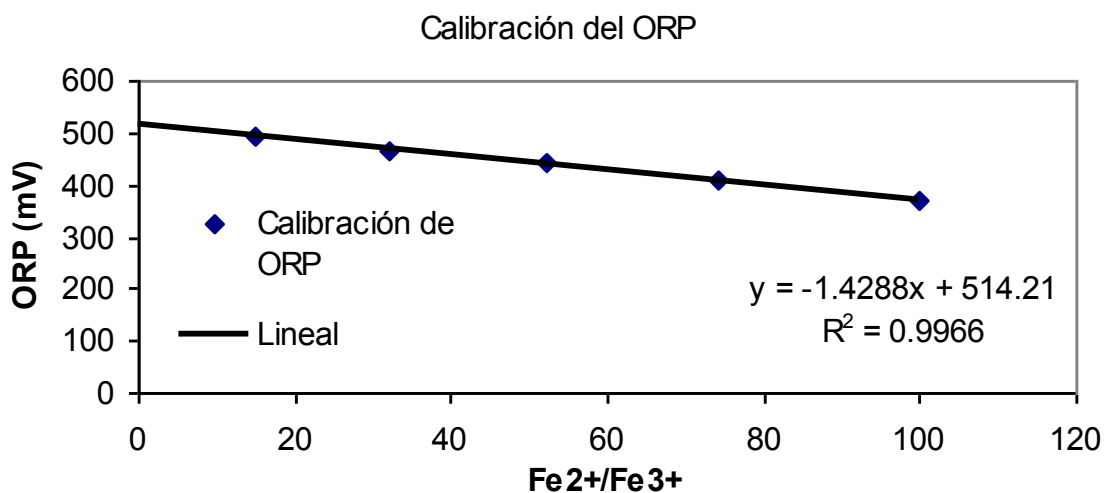
- Rubio, A., García Frutos, F. J., “Bioleaching capacity of an extremely thermophilic culture for chalcopyritic materials”. *Minerals Engineering*, Vol. 15: 689-694 (2002).
- Sadowski, Z., Jazdyk, E., Karas, H., “Bioleaching of copper ore flotation concentrates”. *Minerals Engineering*, Vol. 16: 51-53 (2003).
- Sand, W., Gehrke, T., Jozsa, P., Schippers, A., “Bio chemistry of bacterial leaching—direct vs. indirect bioleaching”. *Hydrometallurgy*, Vol. 59: 159-175 (2001).
- Tae Wan, K., Chang Joon, K., Yong Keun, C., Hee Wook, R., Kyung-Suk, C., “Development of an Optimal Médium for Continuous Ferrous Iron Oxidation by Immobilized *Acidithiobacillus ferrooxidans* Cells”. *Biotechnology Progress*, Vol. 18: 752-759 (2002).
- Third, K. A., Cord-Ruwisch, R., Watling, H.R., “Control of the Redox Potential by Oxygen Limitation Improves Bacterial Leaching of Chalcopyrite”. *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 78: 433-441 (2002).
- UNED, Universidad Nacional de Educación a Distancia, <http://www.uned.es>
- Witne, J. Y., Phillips, C. V., “Bioleaching of Ok Tedi copper concentrate in oxygen – and carbon dioxide - enriched air”. *Minerals Engineering*, Vol. 14: 25-48 (2001).
- Wood, T.A., Murray, K. R., Burgess, J.G., “Ferrous sulphate oxidation using *Thiobacillus ferrooxidans* cells immobilised on sand for the purpose of treating acid mine- drainage” . *Appl Microbiol Biotechnol*, Vol. 56: 560-565 (2001).

APÉNDICES

APÉNDICE I

Curva de calibración para mediciones del Potencial de Óxido-Reducción

Esta curva fue realizada con la finalidad de obtener una curva que relacionara los valores de ORP a diferentes concentraciones de iones Fe^{2+} . Las muestras utilizadas en la medición fueron preparadas con Sulfato ferroso al 100, 74, 52, 32, 15 y 0% y con Sulfato Férrico al 0, 26, 68, 85 y 100% en solución de pH 1.6.



Esta curva nos ayudará a determinar la cantidad de iones ferrosos presentes en solución con sólo determinar el ORP.

APÉNDICE II

Método de O-fenantrolina

Para determinar la cantidad de iones ferrosos en solución se forman complejos rojos-naranjas, los cuales absorben longitudes de onda de entre 380 a 580 nm. Los iones férricos presentes en solución son reducidos a iones ferrosos por una solución de hidroxilamina.

$$\%Sustrato = 100 - \%consumido = \frac{Fe^{2+}}{Fe^{total}} = \frac{Fe^{2+}}{Fe^{2+} + Fe^{3+}}$$

Las soluciones utilizadas para la determinación de la concentración de iones ferrosos se presentan a continuación:

O-fenantrolina: 2g de o-fentrolina

100 mL de agua destilada

Gotas de HCl concentrado (hasta dilución total)

Acetato: 250g de acetato de amonio

150 mL de agua destilada

750 mL de ácido acético Glacial

Solución reactiva:

Mezclar 50% de solución de o-fenantrolina y 50% de acetato.

Hidroxilamina:

100 g de hidroxilamina

1000 mL de agua destilada

RESUMEN AUTOBIOGRAFICO

Ixchel Xiomara Sánchez Torres

Candidato para el Grado de

Maestro en Ciencias con Especialidad en Procesos Sustentables

Tesis: ESTUDIO DE OXIDACION BIOLÓGICA DE Fe^{2+} EN REACTORES EMPACADOS PARA LA LIXIVIACION INDIRECTA DE CALCOPIRITA.

Campo de Estudio: Biotecnológica

Biografía:

Datos Personales: Nacida en Monterrey, Nuevo León el 21 de Septiembre de 1982, hija de Simón Sánchez Ahumada y María Zita Rosa Torres Casillas.

Educación: Egresada de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León, grado obtenido Ingeniero Químico en 2003.

Experiencia Profesional: Ingeniero de Innovación y Renovación de productos dentro del departamento de Investigación y Desarrollo en Gamesa-Quaker S.A. de C.V. desde 2006.