

00580

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO



FACULTAD DE QUIMICA

INFLUENCIA DEL TRATAMIENTO
MICROBIOLOGICO DE LA PIRITA CON *Thiobacillus*
ferrooxidans SOBRE SU FLOTABILIDAD.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

**MAESTRO EN INGENIERIA QUIMICA
(M E T A L U R G I A)**

P R E S E N T A :

JOSE LUIS ALARCON FLORES



MEXICO, D.F.

2004

0342058



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

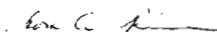
JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dra. Gretchen Terri Lapidus Lavine (UAM I).
Vocal: Dra. Silvie Leborgne Le Gall (IMP).
Secretario: Dr. José Antonio Barrera Godínez (UNAM).
1er. Suplente: Dr. Jorge Pérez (IPN).
2o. Suplente: M en C. Antonio Huerta Cerdán (UNAM).

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

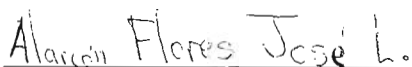
Laboratorio de Metalurgia Extractiva. Departamento de Ingeniería
Metalúrgica. Edificio D. Facultad de Química. UNAM

DIRECTOR DE TESIS:



Dra. Rosa Elva Rivera Santillán.

SUSTENTANTE:



I.Q.M. José Luis Alarcón Flores.

AGRADECIMIENTOS :

A la Universidad Nacional Autónoma de México.

A la Facultad de Química.

Al CONACYT por el otorgamiento de la beca que me ayudo a concluir mis estudios de maestría.

A la DGAPA (Dirección General de Asuntos del Personal Académico) por el Financiamiento al Proyecto de investigación IN210000.

A todo el grupo del Laboratorio de Metalurgia Extractiva donde trabaje muy a gusto.

A toda mi familia que me apoyo a lo largo de todo este tiempo y sin lo cual no estaría aquí.

A la Dra. Gretchen Terri Lapidus Lavine, a la Dra. Silvie Leborgne Le Gall, al dr. José Antonio Barrera Godínez, al Dr. Jorge Pérez y al M en C. Antonio Huerta Cerdán, por sus consejos para el mejoramiento de este trabajo.

Y muy especialmente a la Dra. Rosa Elva Rivera Santillán por todo su apoyo durante el tiempo que trabajamos juntos.

DEDICATORIAS :

Este trabajo esta dedicado a las dos personas más importantes en mi vida,

mis padres:

CLAUDIO ALARCÓN MOLINA
1911 – 1991

Y

GUADALUPE FLORES DOMÍNGUEZ
1923 - 1998

Sin los cuales además de que yo no estaría aquí, no hubiera podido encontrar

la motivación para estudiar y poder superarme.

¡MUCHAS GRACIAS POR TODOS LOS MOMENTOS QUE PASAMOS
JUNTOS!

Y HASTA SIEMPRE.

INDICE

RESUMEN
INTRODUCCIÓN
OBJETIVOS
HIPÓTESIS

CAPITULO I: ANTECEDENTES

- 1.1 Microorganismos biolixiviantes
- 1.2 Interacciones microorganismo-mineral
- 1.3 Biolixiviación
- 1.4 Biooxidación
- 1.5 Flotación de pirita
- 1.6 Potencial zeta

JUSTIFICACIÓN

CAPITULO II: TÉCNICA EXPERIMENTAL

- 2.1 Materiales
 - 2.1.1 Mineral
 - 2.1.2 Microorganismos
 - 2.1.3 Reactivos
- 2.2 Desarrollo Experimental
 - 2.2.1 Preparación y caracterización de la muestra
 - 2.2.2 Técnicas de monitoreo de parámetros de biolixiviación
 - 2.2.3 Metodología de biooxidación de pirita
 - 2.2.3.1 Biolixiviación en incubador orbital
 - 2.2.3.2 Biolixiviación en reactor agitado
 - 2.2.3.3 Biooxidación en reactor agitado
 - 2.2.4 Determinación de potencial zeta de pirita
 - 2.2.4.1 En ausencia de xantato
 - 2.2.4.2 En presencia de xantato

CAPITULO III: RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 Caracterización del mineral

3.1.1 Caracterización granulométrica

3.1.2 Caracterización química

3.1.3 Difracción de rayos X, DRX

3.1.4 Microscopía electrónica de barrido, MEB

3.2 Biolixiviación de pirita

3.2.1 En incubador orbital

3.2.2 Adaptación a los reactores agitados

3.3 BIOOXIDACION DE PIRITA

3.3.1 En reactores agitados

3.4 CARACTERIZACIÓN DE RESIDUOS DE BIOOXIDACIÓN

3.4.1 MEB

3.4.2 DRX

3.5 POTENCIAL ZETA

3.5.1 En ausencia de xantato

3.5.2 En presencia de xantato

3.6 FLOTACIÓN

3.6.1 Flotabilidad de pirita en ausencia de xantato

3.6.2 Flotabilidad de pirita en presencia de xantato

CONCLUSIONES

APÉNDICE

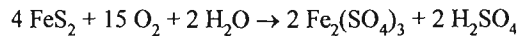
Bibliografía

Resumen

Actualmente la disolución microbiológica de minerales sulfurados es una tecnología alternativa aplicada a la lixiviación de minerales de baja ley de cobre y uranio, y en el beneficio de minerales de metales preciosos.

Estos procesos involucran la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} y/o de S^{2-} a S^0 a SO_4^{2-} usando microorganismos oxidantes de hierro y/o azufre.

La oxidación biológica de la pirita produce iones Fe(III) y ácido sulfúrico, los cuales contribuyen a la disolución de diferentes sulfuros metálicos:



Además del ataque de los microorganismos al mineral, la adhesión de microorganismos, de metabolitos secretados y/o de productos biológicos formados sobre la superficie de las partículas minerales, cambia considerablemente su hidrofobicidad. Estas interacciones microorganismo-mineral pueden causar la floculación o la dispersión del mineral en la suspensión, así como, la flotación selectiva de minerales. Sin embargo, es necesario conocer el papel de dichas interacciones para lograr aplicaciones industriales amigables con el medio ambiente, resultado del proceso biológico, y por tanto, natural.

En este contexto, en el presente trabajo se analizó el efecto del tratamiento microbiológico de la pirita sobre su flotabilidad. Se estudió la flotabilidad y el potencial electrocinético de la pirita pura y de la pirita tratada con microorganismos mesófilos (*Tf*), en ausencia y en presencia de xantato amílico de potasio, en función del pH, con el objeto de encontrar alguna relación existente entre el tratamiento microbiológico de biooxidación de la pirita y su flotabilidad.

Se efectuaron una serie de experimentos previos: obtención de microorganismos, adaptación de microorganismos al mineral y estudios cinéticos de biolixiviación de la pirita para optimizar las condiciones de trabajo y posteriormente realizar el tratamiento de biooxidación del mineral a diferentes tiempos.

Los resultados obtenidos muestran que el tratamiento microbiológico del mineral aumenta la flotabilidad de la pirita en ausencia y en presencia de xantato, debido probablemente a que la adhesión de microorganismos, metabolitos o productos formados, provee cierta hidrofobicidad al mineral, y contribuye con el xantato aumentando la hidrofobicidad dada por éste. A medida que transcurre el tiempo de biotratamiento el grado de oxidación de la pirita aumenta, disminuyendo su flotabilidad. La flotabilidad de la pirita también disminuye en medio básico debido probablemente a la formación de complejos férricos sobre su superficie.

Los estudios de potencial electrocinético muestran la adsorción del xantato sobre la superficie de la pirita, ya que el potencial zeta de la pirita obtenido en este estudio presenta valores negativos y en presencia de xantato dicho potencial se vuelve más negativo. El potencial de la pirita tratada también es más negativo que el de la pirita sin tratar, evidenciando la presencia de especies negativas en la superficie del mineral. El valor del potencial aumenta, es menos negativo, con el tiempo de tratamiento, debido quizás a un depósito gradual de productos de carga superficial menos negativa (más positiva).

INTRODUCCIÓN

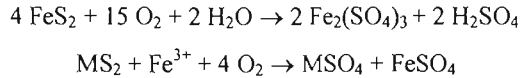
La disolución microbiológica de sulfuros minerales utilizando microorganismos como *Thiobacillus ferrooxidans* y *Thiobacillus thiooxidans*, entre otros, ha sido aplicada a nivel comercial en el tratamiento de minerales pobres durante la extracción de uranio y de cobre debido a los bajos costos de operación, y a partir de la década de los 90's como pretratamiento de biooxidación en minerales y concentrados de metales preciosos refractarios al proceso convencional de cianuración. Estas aplicaciones se basan en la capacidad de ciertos microorganismos, oxidantes de especies reducidas de hierro y de azufre, para oxidar a la pirita generando iones Fe(III) y ácido sulfúrico, los cuales al formar una mezcla fuertemente oxidante, contribuyen a la disolución de diferentes sulfuros metálicos:

Los resultados obtenidos muestran que el tratamiento microbiológico del mineral aumenta la flotabilidad de la pirita en ausencia y en presencia de xantato, debido probablemente a que la adhesión de microorganismos, metabolitos o productos formados, provee cierta hidrofobicidad al mineral, y contribuye con el xantato aumentando la hidrofobicidad dada por éste. A medida que transcurre el tiempo de biotratamiento el grado de oxidación de la pirita aumenta, disminuyendo su flotabilidad. La flotabilidad de la pirita también disminuye en medio básico debido probablemente a la formación de complejos férricos sobre su superficie.

Los estudios de potencial electrocinético muestran la adsorción del xantato sobre la superficie de la pirita, ya que el potencial zeta de la pirita obtenido en este estudio presenta valores negativos y en presencia de xantato dicho potencial se vuelve más negativo. El potencial de la pirita tratada también es más negativo que el de la pirita sin tratar, evidenciando la presencia de especies negativas en la superficie del mineral. El valor del potencial aumenta, es menos negativo, con el tiempo de tratamiento, debido quizás a un depósito gradual de productos de carga superficial menos negativa (más positiva).

INTRODUCCIÓN

La disolución microbiológica de sulfuros minerales utilizando microorganismos como *Thiobacillus ferrooxidans* y *Thiobacillus thiooxidans*, entre otros, ha sido aplicada a nivel comercial en el tratamiento de minerales pobres durante la extracción de uranio y de cobre debido a los bajos costos de operación, y a partir de la década de los 90's como pretratamiento de biooxidación en minerales y concentrados de metales preciosos refractarios al proceso convencional de cianuración. Estas aplicaciones se basan en la capacidad de ciertos microorganismos, oxidantes de especies reducidas de hierro y de azufre, para oxidar a la pirita generando iones Fe(III) y ácido sulfúrico, los cuales al formar una mezcla fuertemente oxidante, contribuyen a la disolución de diferentes sulfuros metálicos:



Otra de las aplicaciones importantes de las técnicas biológicas en metalurgia extractiva es en el procesamiento de minerales. En el proceso de concentración por flotación, la separación se basa principalmente en la diferencia de propiedades superficiales de las partículas minerales. Al paso de un flujo ascendente de burbujas de aire a través de una pulpa mineral, las partículas hidrofóbicas, naturalmente o por adición de colectores o surfactantes, se adhieren a éstas y son llevadas a la superficie permitiendo su separación, mientras que las partículas hidrofílicas permanecen en el seno de la pulpa. La adhesión de microorganismos, de metabolitos secretados y/o de productos biológicos formados en la superficie de las partículas minerales, puede cambiar la hidrofobicidad de los minerales de manera importante. El papel de los cambios generados por los microorganismos en las propiedades superficiales de los minerales debido a las interacciones microorganismo-mineral ha sido poco estudiada y necesita conocerse para lograr una aplicación industrial amigable con el medio ambiente dado que, estas interacciones pueden causar la floculación o la dispersión del mineral en la suspensión (biofloculación), así como la flotación selectiva de minerales (bioflotación), en cuyo caso quizás sea posible eliminar el uso de reactivos de flotación, tan dañinos al medio ambiente.

Objetivos

OBJETIVO GENERAL

Estudiar la relación existente entre el tratamiento microbiológico de la superficie de la pirita y su flotabilidad, en presencia y en ausencia del colector de flotación amilxantato de potasio.

OBJETIVOS PARTICULARES

1. Desarrollar una técnica experimental para estudiar el biobeneficio de minerales, así como la metodología para desarrollar y utilizar las bacterias biolixivantes.
2. Realizar estudios de biooxidación de pirita en función del tiempo para provocar cambios en las propiedades superficiales del mineral.
3. Observar por medio del microscopio electrónico los cambios superficiales en las partículas del mineral, generados por los diferentes períodos de tratamiento.
4. Determinar la relación entre la flotabilidad y el potencial zeta del mineral tratado con las bacterias y del mineral sin tratar, para estudiar como afectan los diferentes períodos de tratamiento sus propiedades superficiales, así como, determinar cual es el período de tratamiento que produce mejores resultados de flotabilidad.

Hipótesis

Al someter a la pirita a un tratamiento de biooxidación con microorganismos mesófilos, tipo *Thiobacillus ferrooxidans*, la superficie de ésta cambia y consecuentemente su flotabilidad. Los cambios en las propiedades superficiales de la pirita debidos al tratamiento microbiológico se reflejarán en la curva de evolución del potencial zeta .

CAPÍTULO I: ANTECEDENTES

1.1 Microorganismos biolixiviantes [1]

El estudio de la ecología microbiana envuelve el estudio de la relación de los microorganismos con sus alrededores y con los otros microorganismos. Estos ambientes clasificados como “extremos” (en términos de temperatura, salinidad, presión, pH, etc.) han sido el foco de considerable investigación.

La investigación dentro del área de la ecología microbiana en ambientes extremadamente ácidos ha revelado que la biodiversidad de microorganismos los cuales pueden ser clasificados como “acidófilos” (definidos aquí como aquellos que crecen en un pH óptimo ≤ 3.0) es considerable.

La gran mayoría de los microorganismos acidófilos conocidos han sido aislados de ambientes de los mismos sitios industriales. Esto incluye al más ampliamente estudiado de todos los acidófilos, el *Thiobacillus ferrooxidans* (*T.f.*), el cual fue aislado por el enriquecimiento de cultivos utilizando sustratos tales como el hierro ferroso, azufre y pirita, para el aislamiento de varios acidófilos.

1.2 Interacciones microorganismo-mineral[2]

Para atacar a las partículas sólidas, la bacteria debe primero establecer contacto con ellas, un proceso complejo controlado por muchos factores biológicos y físico-químicos. El mecanismo de interacción de los microbios con el sólido no es bien conocido, principalmente debido al hecho de que los microorganismos pueden sufrir cambios en sus propiedades superficiales durante las interacciones. Estos cambios pueden reflejarse tanto en su hidrofobicidad y/o en la carga superficial. En el caso del *T.f.*, el flagelo posee diferente composición de proteínas dependiendo de las condiciones de cultivo y puede entonces influenciar su adhesión. Por ejemplo, las células de *T.f.* con crecimiento sulfuroso muestran mayor adhesión al azufre que las que crecen en un medio con hierro(II). Hay muchos casos que muestran la importancia de los cambios en las propiedades de la superficie de los microorganismos como una consecuencia de las interacciones con los

minerales y su ambiente de crecimiento. Las proteínas asociadas con la membrana celular, tales como muchas proteínas de moléculas simples, muestran cambios estructurales sobre la adsorción de las partículas sólidas sugiriendo la importancia de las proteínas en la adhesión.

Las investigaciones sobre el efecto de los cambios en el potencial redox en la superficie de la célula que se presentan por la aplicación de potenciales muestran un incremento del crecimiento, así como de la actividad, medidas indirectamente por la disolución de sulfuros. Esto muestra que también el potencial redox de la superficie bacteriana puede ser influenciado por la naturaleza del ambiente de crecimiento. Todos estos estudios sugieren la importancia de las propiedades de la superficie de la bacteria, así como los cambios en ella y también en las partículas sólidas, determinando los mecanismos de interacción.

1.3 Biolixiviación

La lixiviación bacteriana o biolixiviación de sulfuros metálicos a sulfatos metálicos solubles y ácido sulfúrico, es efectuada por bacterias especializadas. Tres especies de bacterias mesoacidofílicas, quimiclotróficas están principalmente involucradas: *Thiobacillus ferrooxidans*, *Thiobacillus thiooxidans* y *Leptospirillum ferrooxidans*. El *T. ferrooxidans* oxida compuestos de azufre reducidos a sulfato y iones de hierro(II) a hierro(III). El *T. thiooxidans* es capaz de solamente oxidar compuestos de azufre reducidos, mientras el *L. ferrooxidans* puede oxidar solamente iones de hierro(II).

1.4 Biooxidación

Los procesos biológicos son atractivos debido a que los microbios o la grasa microbiana así como los metabolitos secretados pueden tener interacciones específicas con los minerales. La interacción de los microbios y sus agentes con los minerales puede ser indirecta, los productos biológicos actúan como agentes activadores de superficie; o directa, debido a la adhesión microbiana o al ataque a las partículas minerales, quienes modifican su superficie externa.

1.5 Flotación de pirita [3]

La pirita es el principal material estéril o ganga en la flotación de menas de sulfuros de cobre, plomo y zinc. Para producir concentrados de alta ley en el metal de interés y de baja ley en azufre y hierro, es deseable deprimir a la pirita. Cuando la pirita está asociada a metales valiosos (oro y plata diseminados en ésta) es importante su recuperación para la obtención de concentrados de pirita con altos contenidos de estos metales para su posterior procesamiento por medios pirometalúrgicos o hidrometalúrgicos correspondientes.

La adsorción de colectores sulfhídricos tipo xantato sobre la pirita ha sido estudiada extensivamente para establecer las reacciones que pueden ocurrir en los sistemas de flotación. Las condiciones para lograr una adsorción selectiva del colector se obtienen usando como colectores xantatos con altos valores positivos de potenciales estándar redox. En referencia a los iones xantato, se han propuesto varios mecanismos de adsorción:

- Quimisorción
- Interacción específica en la superficie
- Adsorción de ácido xántico
- Interacción específica de iones xantato y oxidación a dixantógeno
- Oxidación a dixantógeno
- Formación de xantato férrico
- Adsorción de dixantógeno sobre xantato férrico

Fuerstenau et. al. [4], han demostrado que el grado de oxidación de la superficie de la pirita determina su hidrofobicidad y el mecanismo de adsorción de los iones xantato. La pirita es naturalmente hidrofóbica cuando se fractura en ausencia de oxígeno. Bajo estas condiciones, la adsorción se lleva a cabo a través de la interacción específica de los iones xantato. Sobre superficies oxidadas, la adsorción toma lugar a través de la oxidación de los iones xantato a dixantógeno. Estos dos diferentes mecanismos propuestos por Fuerstenau et. al., han sido confirmados recientemente por Miller et. al. [5].

Justificación [2]

Mientras el FeS_2 es el más abundante sulfuro metálico sobre la tierra no es uno de los más valiosos. Consecuentemente, los experimentos fueron realizados para evaluar si el mecanismo de tiosulfato es válido también para otros sulfuros metálicos. Una revisión de datos mineralógicos sobre los sulfuros metálicos indican que la estructura de la pirita es casi única.

El desarrollo de reactivos y técnicas eficientes para los procesos minerales han adquirido gran importancia en todo el mundo debido al incremento en la demanda de minerales. Esto ha incentivado la aplicación de los procesos biológicos también en el beneficio de minerales, siendo el procesamiento de minerales otra de las aplicaciones importantes de las técnicas biológicas a la metalurgia extractiva.

Es claro que los microbios y sus productos metabólicos causan cambios en la superficie no solamente de los mismos microorganismos sino también pueden alterar marcadamente las propiedades de la superficie de las partículas de mineral. Los procesos biológicos tales como la flotación y la biofloculación, toman ventaja de tales alteraciones de la superficie para activar la separación selectiva.

Trabajos relativamente recientes sobre los procesos biológicos [1,2,15] que involucran microorganismos para el procesamiento de minerales en el área de flotación muestran que las BSR (Bacterias Sulforeductoras), *Thiobacillus ferrooxidans* (*Tf*), la grasa microbiana y otras biomasas pueden influenciar la respuesta de flotación en minerales sulfurados y no sulfurados. La mayoría de las veces la galena está mezclada con esfalerita: Las BSR pueden proporcionar flotación selectiva de la galena en esas mezclas. El acondicionamiento con *Thiobacillus ferrooxidans*, modifica significativamente la superficie de la esfalerita y de la galena, permitiendo la recuperación selectiva de la esfalerita.

En el área de floculación algunos microorganismos floculan selectivamente la fina capa de carbón que cubre a la pirita y a las cenizas, debido a que los abundantes grupos “ $-\text{CH}_2-$ ” de la superficie bacteriana se adhieren selectivamente a las partículas hidrofóbicas de carbón que cubren pirita y cenizas. Partículas finas de carbón también pueden ser floculadas usando biopolímeros derivados de microorganismos debido a que la adsorción de éstos hace la superficie del carbón más hidrofóbica y la floculación eficiente.

Además de los microorganismos hay otras biomásas que también pueden ser buenos floculantes. Las bio-macromoléculas extracelulares de algunas especies de cianobacterias son heteropolisacáridos sulfatados cargados negativamente. Estos biopolímeros en presencia de CaCl_2 son buenos floculantes de la bentonita, debido a la activación de la bentonita por el CaCl_2 y a la adsorción de biomoléculas.

Aunque por medio de estudios preliminares se ha demostrado el potencial de los procesos biológicos en aplicaciones en procesamiento de minerales, muy pocos de ellos son llevados a la práctica en procesos comerciales. En general existe muy poca información disponible sobre los mecanismos de ataque de los microbios y sus productos. Existen ejemplos donde los microorganismos, dependiendo de la naturaleza del sustrato, se adaptan a ellos para facilitar la adsorción, activada por la secreción de metabolitos los cuales pueden mediar o ayudar en el ataque bacteriano en las superficies. Además, los microorganismos, dependiendo de su ambiente de crecimiento y adaptación, pueden exhibir adhesión preferencial. Estas fascinantes diferencias, aún cuando no son del todo conocidas, sugieren medios posibles para activar la selectividad en aplicaciones prácticas. Claramente, existe la necesidad de desarrollar tal conocimiento y utilizarlo en varios procesos biológicos para la separación de minerales.

CAPÍTULO II: TÉCNICA EXPERIMENTAL

2.1 MATERIALES

2.1.1 Mineral

Como material de prueba se utilizó Piritita masiva de alta pureza (FeS_2) proveniente del estado de Zacatecas (mina la Concepción), México.

2.1.2 Microorganismos

Se utilizaron 3 cepas de microorganismos mesófilos, a) cepa pura de bacterias provenientes de la mina Nochebuena, b) cepa mixta de bacterias provenientes de aguas de una mina de Taxco y c) cepa mixta de las bacterias propias del mineral.

2.1.3 Reactivos

Para preparar el cultivo fue requerido un medio salino llamado 9K [6], el cual consta de las siguientes sales: Sulfato de Amonio, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; Fosfato de Potasio, K_2HPO_4 ; Sulfato de Magnesio Heptahidratado, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; Cloruro de Potasio, KCl ; y Nitrato de Calcio $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Se utilizaron también Ácido Sulfúrico, H_2SO_4 e Hidróxido de Sodio, NaOH , para el ajuste del pH; y Xantato Amílico de Potasio, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COS}_2\text{K}$, en los estudios de potencial zeta y flotación. Todos los reactivos utilizados fueron grado reactivo analítico, excepto el xantato que fue grado Q.P.

2.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.2.1 Preparación y caracterización de la muestra

La muestra fue molida y preparada a dos fracciones de tamaño, la fracción PyF de +100 a -325 mallas (150 a 45 μm) para los estudios de flotación y la fracción Pypz de +325 a -400 mallas (65 a 38 μm) para los estudios de potencial zeta. Para la obtención y adaptación de microorganismos en incubador orbital, estudios de biolixiviación, se utilizó pirita (Py) molida a 100 mallas.

El contenido de hierro en las muestras fue determinado mediante análisis químico por espectrometría de absorción atómica en las soluciones resultantes (100 mL) del ataque previo con $\text{HNO}_3\text{-HCl}$, a sequedad de 1 g de pirita.

Las muestras fueron caracterizadas por difracción de rayos X, DRX, y por microscopía electrónica de barrido, MEB. Las muestras se lavaron con agua destilada, se filtraron, se dejaron secar a temperatura ambiente, se disgregaron y se enviaron a la USAI (Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación, Edificio B, Facultad de Química) para su análisis por DRX y por MEB.

2.2.2 Técnicas de monitoreo de parámetros de biolixiviación

Las determinaciones de **pH** y **ORP** fueron realizadas empleando un potenciómetro y electrodos combinados para medir pH y ORP, respectivamente. El potenciómetro se calibró a 35°C a pH 7.0 y a pH 4.0 con las soluciones estándares correspondientes.

El **número de bacterias/mL** se determinó por conteo directo en una muestra de sobrenadante en una celda Neubauer en un microscopio óptico marca Leica modelo DME equipado con cámara de video y monitor.

La **concentración de hierro total** en la solución se determinó por espectrometría de absorción atómica en un espectrómetro marca Perkin Elmer modelo 3100. La muestra para análisis se preparó con 1 mL de alícuota, se filtró en un papel filtro previamente humedecido y acidulado con 1 mL de solución de H₂SO₄ al 10% y se aforó a 100 mL con agua destilada. Una vez extraído el mililitro de muestra para el análisis de Fe(total), éste era retribuido al cultivo con 1 mL de medio 9K a pH 2.0.

2.2.3 Metodología de biooxidación de pirita

Para obtener la pirita tratada microbiológicamente, biooxidada, se realizaron cultivos de bacterias biolixivantes en incubador orbital con las cepas Nochebuena y Taxco y se obtuvieron los microorganismos propios de mineral. Las 3 cepas se adaptaron al mineral mediante el método convencional de pases sucesivos. La cepa de mejores resultados de biolixiviación en incubador fue adaptada a la agitación mecánica en reactores agitados. Finalmente se realizó la biooxidación de las muestras Pypz y PyF a diferentes tiempos de tratamiento microbiológico.

2.2.3.1 Biolixiviación en incubador orbital

Los cultivos en incubador se hicieron en matraz erlenmeyer de 250 mL, inoculando al 10% en volumen, una pulpa mineral preparada con medio salino 9K al 0.5 % en sólidos. La pulpa mineral una vez inoculada y ajustado el pH a un valor de 2.0, se mantuvo a 35°C y a 120 rpm, monitoreando periódicamente el pH, potencial redox, #Bacterias/mL y Fe(total) en solución.

2.2.3.2 Biolixiviación en reactor agitado

La cepa que dio los mejores resultados de biolixiviación en incubador (microorganismos propios del mineral o autóctonos) se adaptó a la agitación mecánica inoculando al 0.4% en volumen 2.6 L de pulpa mineral preparada al 0.6% en sólidos. Durante la adaptación se monitorearon los mismos parámetros que en incubador orbital.

La adaptación se realizó en un reactor de acrílico de aproximadamente 3.0 litros de volumen, agitado mecánicamente. La temperatura fue mantenida a 35°C mediante una resistencia eléctrica inmersa en el reactor.

2.2.3.3 Biooxidación en reactor agitado

El tratamiento de biooxidación se realizó por separado sobre las muestras de pirita a utilizar en los experimentos de potencial zeta (Pypz) y sobre las muestras de pirita a utilizar en los experimentos de flotabilidad (PyF).

Una vez que las bacterias autóctonas estuvieron adaptadas a la agitación mecánica se realizó el tratamiento de biooxidación de los minerales a diferentes tiempos. El mineral para las pruebas de potencial zeta fue sometido a 5, 10, 15 y 19 días de tratamiento y el mineral para las pruebas de flotación fue sometido a 5, 10, 16 y 21 días de tratamiento.

Los estudios de biooxidación para obtener el mineral tratado necesario para la determinación de potencial zeta y de flotabilidad, se realizaron también en el reactor agitado, monitoreando periódicamente los mismos parámetros.

A los reactores de biooxidación para estudios de potencial zeta se les colocaron 15 gramos de mineral (+325 a -400 mallas, 65 a 38 μm), 10 mL de inóculo y 2.50 L de medio 9K a pH 2.0. A los reactores de biooxidación para estudios de flotabilidad se les colocaron 80 gramos de mineral (+100 a -325 mallas, 150 a 45 μm), 10 mL de inóculo y 2.50 L de medio 9K a pH 2.0.

Los residuos de biooxidación fueron caracterizados también por MEB y DRX. En este caso los residuos fueron lavados con medio 9K a pH 2.0, filtrados, secados a temperatura ambiente y disgregados.

2.2.4 Determinación de potencial zeta de pirita

Un punto de particular interés es el potencial donde se unen la capa difusa y la de Stern. Este potencial es conocido como el potencial zeta.

Las mediciones de potencial zeta se realizaron en un zetámetro marca Zetameter modelo 3+. Primero con el mineral de pirita sin tratamiento Py, y con el mineral Pypz tratado con bacterias durante 5, 10, 15 y 19 días (Pypz5, Pypz10, Pypz16 y Pypz21). Posteriormente se midió el potencial zeta de los minerales, pero en presencia de xantato amílico de potasio ($5.0E-4$ M,).

2.2.4.1 En ausencia de xantato

En un vaso de precipitados de 100 mL se colocaron 50 mL de agua y 0.2 g de mineral, se ajustó el pH al valor deseado en el intervalo de 2.0 a 11.0 con soluciones de diferentes concentraciones de ácido sulfúrico o de hidróxido de sodio. Una vez ajustado el valor de pH de la solución, se dejó acondicionar durante 10 minutos y se reajustó el pH en los casos necesarios. Finalmente la solución se transfirió a la celda de medición y se realizaron las lecturas de potencial zeta aplicando a las partículas un voltaje de acuerdo a su conductividad eléctrica.

2.2.4.2 En presencia de xantato

En presencia de xantato una vez preparada la pulpa mineral y antes de ajustar el pH se le adicionaron 0.25 ml de solución 0.1 M de xantato (0.113 g/L, 28.262 Kg X/Ton mineral).

2.2.5 Estudios de flotabilidad de pirita

Las pruebas de flotabilidad fueron realizadas en una Celda Hallimond de 110 mL de capacidad, también en presencia y en ausencia de xantato amílico de potasio (5×10^{-4} M).

Los ensayos en ausencia de xantato se realizaron con el mineral sin tratar (Py) y con los minerales tratados durante 5 y 10 días (PyF5 y PyF10). En presencia de xantato se realizaron con el mineral sin tratar (Py) y con los minerales tratados durante 5, 10, 16 y 21 días (PyF5, PyF10, PyF16 y PyF21).

2.2.5.1 En ausencia de xantato

En un vaso de precipitados de 120 mL se colocaron 2 g de mineral y 110 mL de agua destilada. Se dejó acondicionar 5 minutos bajo agitación suave y se ajustó el pH al valor deseado en el intervalo de 2.0 a 11.0.

La pulpa fue transferida a la celda de flotación. La flotación se llevó a cabo durante un minuto y medio, colectando el material flotado en un recipiente y dejando el no flotado en la celda. Se filtró el material flotado en un papel filtro previamente pesado, lo mismo que el material no flotado, se dejaron secar a temperatura ambiente y se determinó el peso del flotado y del no flotado.

2.2.5.2 En presencia de xantato

Una vez preparada la pulpa mineral se le agregaron 0.6 mL de solución de xantato 0.1 M, se dejó acondicionándose 5 minutos antes de ajustar el pH.

CAPÍTULO III: RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 Caracterización del mineral

3.1.1 Caracterización granulométrica

Para la caracterización granulométrica del mineral a utilizar se tomó una muestra de pirita para las pruebas de Flotación (PyF) y una muestra de pirita para Potencial Zeta (PyPZ) obteniéndose los siguientes resultados:

Granulometría de la Muestra de Pirita Utilizada para las pruebas de Flotación:

Tamaño De Criba	Tamaño de partícula (μm)	Cantidad Retenida(g)	% de Retenido	% de Ac. (+)	% de Ac. (-)
+100	150	4.4	4.39	4.39	95.61
-100 +120	De 150 a 125	8.3	8.28	12.67	87.33
-120 +140	De 125 a 106	8.3	8.28	20.95	79.05
-140 +200	De 106 a 75	24.3	24.25	45.2	54.8
-200 +250	De 75 a 65	17.1	17.06	62.26	37.74
-250 +325	De 65 a 45	23.3	23.25	85.51	14.49
-325	Menor a 45	14.5	14.47	99.98	0

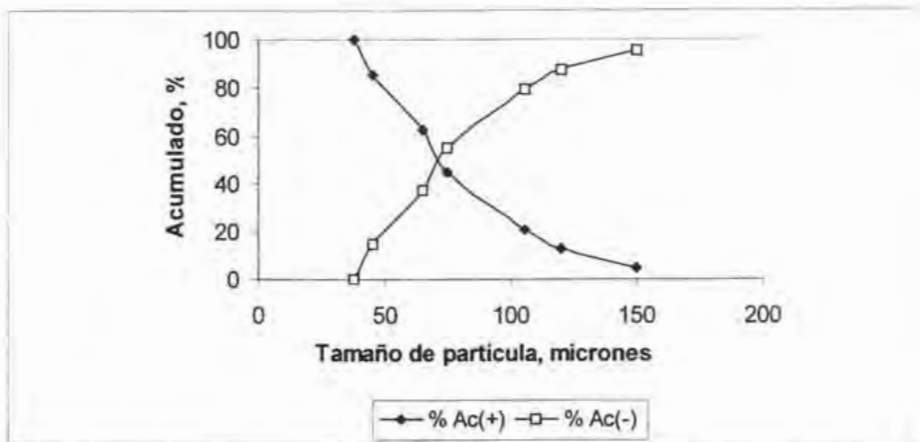


Figura 1. Distribución granulométrica de la pirita usada para flotación

Granulometría de la Muestra de Pirita Utilizada para las pruebas de Potencial Zeta:

Tamaño de Criba	Tamaño de partícula (μm)	Cantidad Retenida(g)	% de Retenido	% de Ac. (+)	% de Ac. (-)
+325	45	1.6	1.6	1.6	98.4
-325 +400	De 45 a 38	5.2	5.19	6.79	93.21
-400	Menor a 38	93.3	93.21	100	0

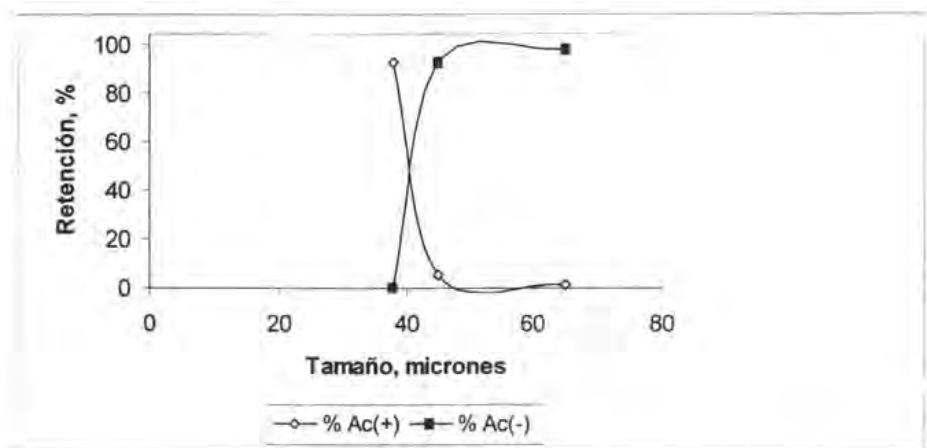


Figura 2. Distribución granulométrica de la pirita usada para potencial zeta.

3.1.2 Caracterización química

El análisis químico del mineral mostró los siguientes resultados:

Metal	Incubador (Py)	React. Flot.(PyF)	React. P.Z.(Py pz)
Fe	44.6	45.13	43.6
Zn	1.069	-	-
Cu	0.335	-	-
Si	2.462	1.492	0.520
S	28.961	30.31	38.702
O	10.830	4.768	7.018

3.1.3 Difracción de rayos X, DRX

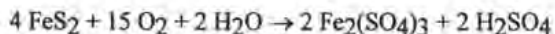
El difractograma del mineral de partida PyF, difractograma 1, muestra la presencia de pirita (Fe_2S) como fase mayoritaria, así como, de Eta-óxido de hierro (Fe_3O_4) y Cuarzo (SiO_2) como impurezas.

3.1.4 Microscopía electrónica de barrido, MEB

Los estudios de microscopía electrónica de barrido de la pirita a 500X muestran homogeneidad en el tipo de partícula (la muestra es bastante pura), y cierta heterogeneidad en el tamaño de partícula. Se observan algunas partículas brillantes muy pequeñas, probablemente productos de oxidación, óxidos o sulfatos (micrografía 1).

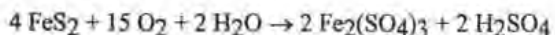
3.2 Biolixiviación de pirita

La oxidación biológica de la pirita produce iones Fe(III) y ácido sulfúrico, los cuales contribuyen a la disolución de diferentes sulfuros metálicos:

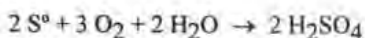
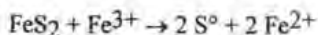


de acuerdo con los siguientes mecanismos:

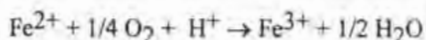
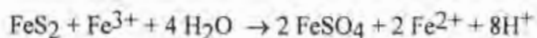
1. Mecanismo directo



2. Mecanismo indirecto incompleto



3. Mecanismo indirecto completo



3.2.1 En Incubador Orbital

En lo concerniente a los cultivos de pirita en el incubador orbital, se probaron cepas de dos minas diferentes, Nochebuena (NB) y Taxco (Tx) además de las bacterias autóctonas del mineral de pirita utilizado (Aut). Se hicieron varios pases sucesivos de adaptación de los microorganismos, los resultados de Fe en solución, pH, B/mL y ORP presentados corresponden al último pase.

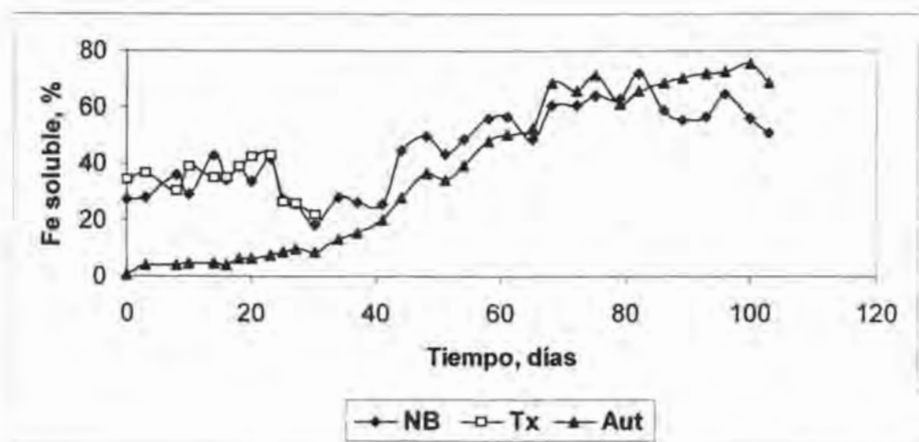


Figura 3: Extracción de Hierro en la pirita con las tres cepas de bacterias. (Último pase).

Al inicio la cepa nochebuena dio los mejores resultados de extracción, pero conforme las bacterias autóctonas se adaptaron mejor al mineral, éstas dieron la mayor extracción (Figura 3). Esto se debió a que estas bacterias solo necesitaban tiempo para crecer y adaptarse a las condiciones de trabajo (Figura 6). Y una vez que alcanzaron las condiciones óptimas superaron a las otras cepas puesto que tenían la ventaja de que ya estaban adaptadas al mineral; además también presentaron cultivos más limpios y generaron menor cantidad de metabolitos y de desechos.

En la figura 3 se puede apreciar que las dos cepas NB y Tx comienzan con altos valores de hierro y esto se debe a que los inóculos de líquido utilizados ya traen consigo una cantidad de hierro. Ahora el hecho de porque bajan los valores es debido a que las bacterias presentan una baja actividad durante algunos periodos de tiempo pero siempre vuelven a retomar su actividad normal y vuelven a recobrar su actividad normal.

En lo que respecta al pH (Figura 4) aunque se presentaron oscilaciones siempre se mantuvo alrededor de 2, que fue el valor inicial, puesto que es en ese grado de acidez donde las bacterias crecen mejor. Del mismo modo el potencial presentó en algunos casos un comportamiento un poco irregular (Figura 5). Estas oscilaciones tanto de pH como de potencial pueden explicarse como una baja actividad de las bacterias, lo cual hasta cierto punto es natural porque al tratarse de seres vivos podría darse el caso que presentarán en cualquier momento diferente capacidad de respuesta a las condiciones del medio.

Además el pH se mantiene cercano siempre a 2 debido a que ese es el pH al que se prepara el medio 9K, el cual se mantiene sin bajar mucho ya que la bacteria que se encarga de la producción de ácido es el *thiobacillus thiooxidans*, pero como en este trabajo la bacteria que predominaba era el *thiobacillus ferrooxidans* el cual se mantiene a valores de pH de entre 2 y 2.5, esa es la razón por la cual el pH nunca descendió tan marcadamente.

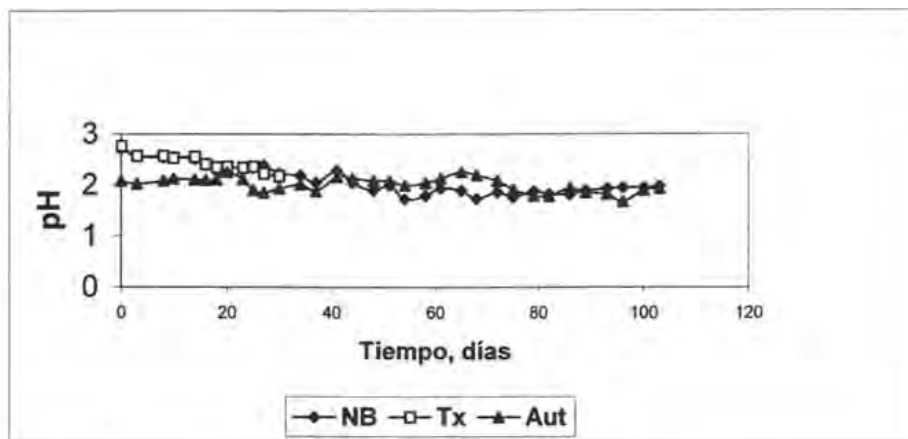


Figura 4: pH de las tres diferentes cepas utilizadas (Último pase).

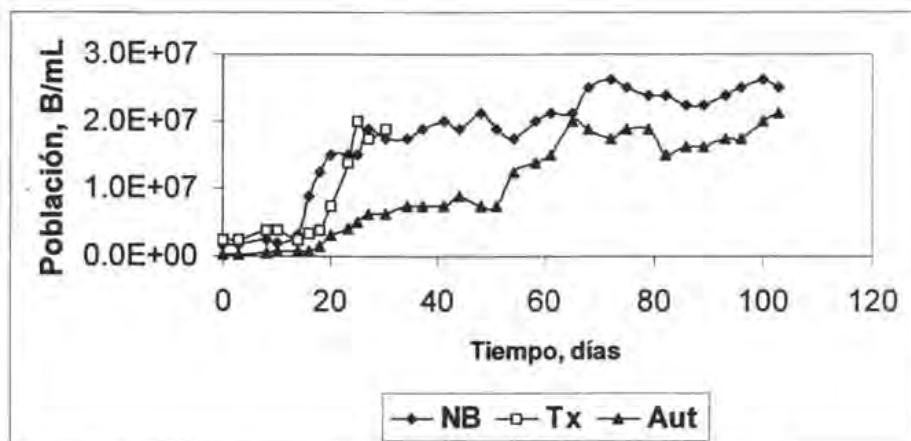


Figura 5: Crecimiento bacteriano de las tres cepas utilizadas (Último pase).

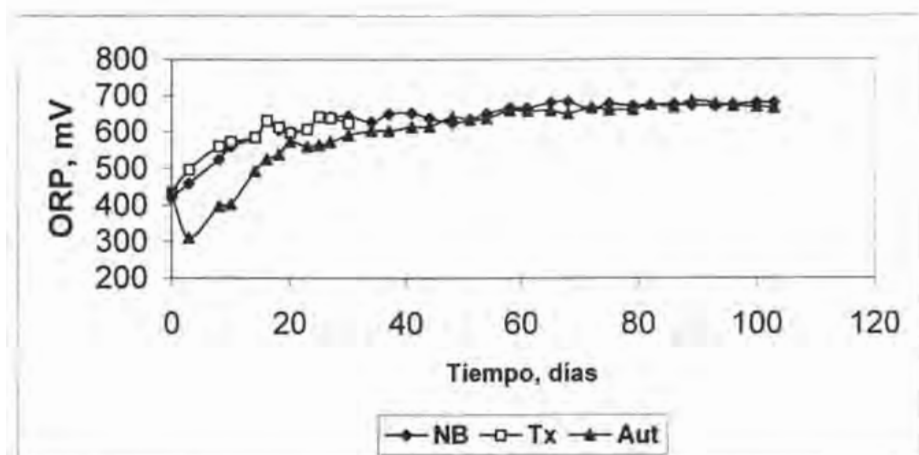
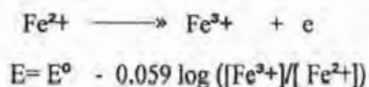


Figura 6: ORP de las tres cepas utilizadas (Último pase).

En lo que respecta a los resultados de ORP que se vuelven prácticamente constantes es debido a que la proporción de producción de Fe(III) con respecto al Fe(II) también es constante y esto puede verse por medio de la ecuación de Nerst:



3.2.2. Adaptación a los reactores agitados

De acuerdo a los resultados obtenidos en los ensayos de biolixiviación en incubador orbital, se seleccionaron a las bacterias propias del mineral. Estas bacterias fueron adaptadas a un reactor bajo agitación mecánica para su posterior utilización en las pruebas de flotación y potencial zeta de pirita en dichos reactores agitados. Las figuras 7 a 10 muestran los resultados obtenidos en dicha adaptación para Fe en solución, pH, B/mL y ORP.

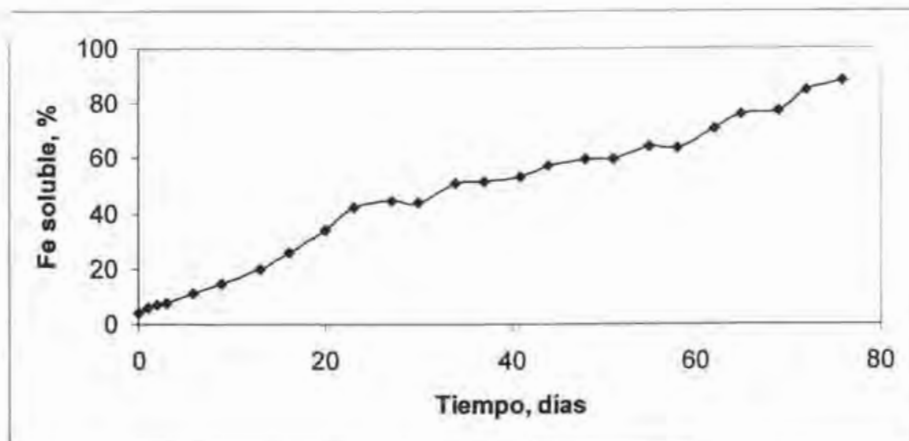


Figura 7. Resultados de extracción de Hierro en pirita y en reactor agitado con bacterias autóctonas (Adaptación).

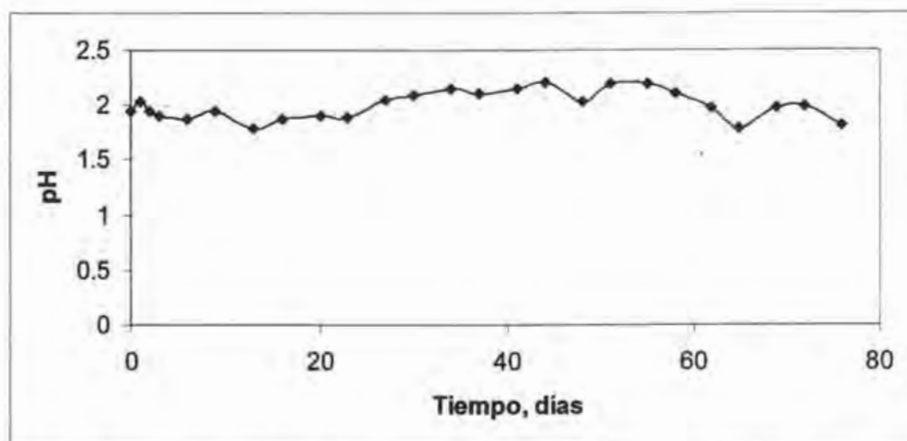


Figura 8. Resultados del pH de pirita en reactor agitado con bacterias autóctonas (Adaptación).



Figura 9. Resultados de crecimiento bacteriano en pirita y en reactor agitado con bacterias autóctonas (Adaptación).

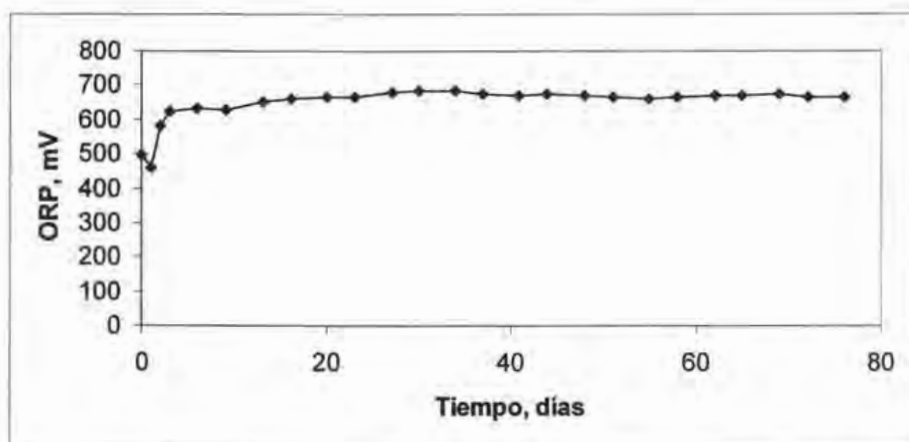


Figura 10. Resultados de ORP en pirita y en reactor agitado con bacterias autóctonas (Adaptación).

3.3 BIOOXIDACIÓN DE PIRITA

3.3.1 En Reactores Agitados

Los resultados de biooxidación de pirita obtenidos en los reactores agitados, para los estudios de flotación y de potencial zeta, de Fe en solución, pH, B/mL y ORP, dejaron claro que mientras menos días de tratamiento biológico se le aplicaba al mineral los valores de los parámetros eran menores, puesto que las bacterias todavía no alcanzaban sus valores de crecimiento más altos pues apenas estaban en proceso de adaptación (Figuras 11-14).

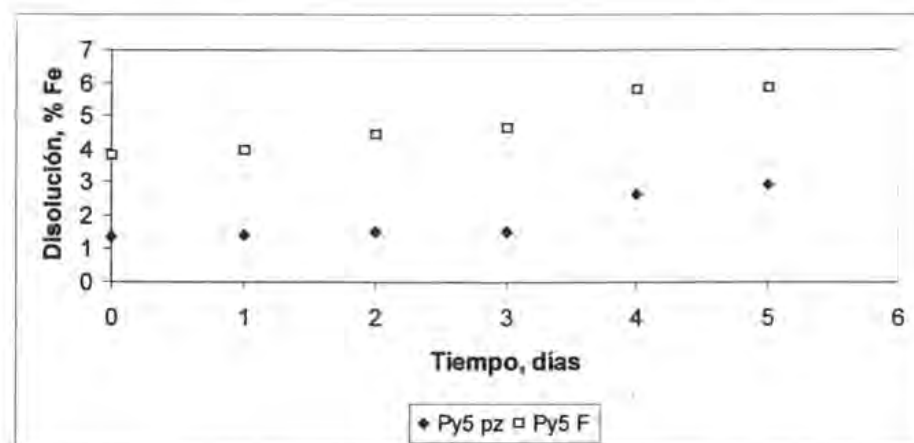


Figura 11. Extracción de Hierro en pirita y en reactor agitado durante 5 días.

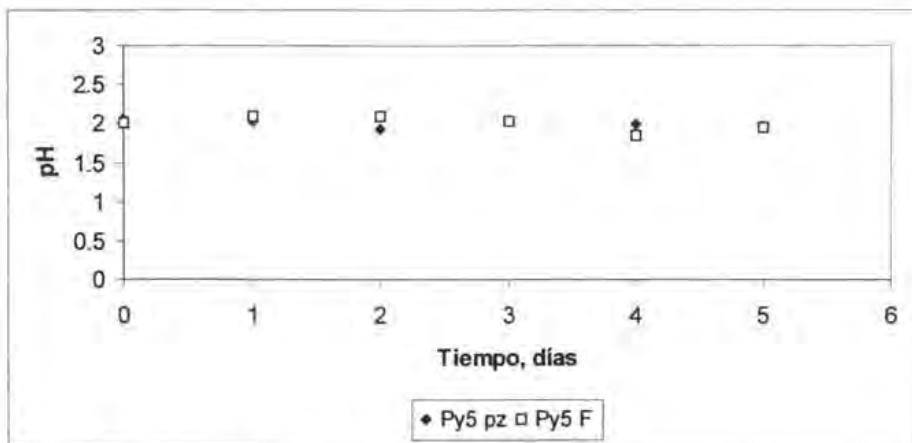


Figura 12. pH en pirita y en reactor agitado durante 5 días.

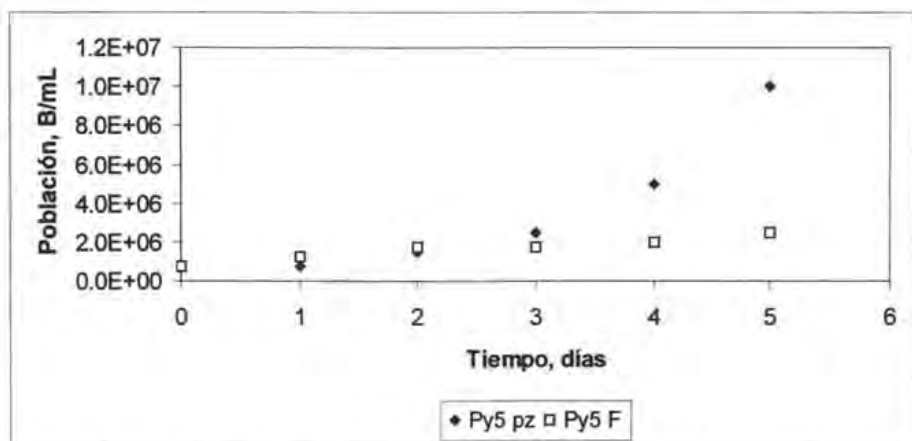


Figura 13. Crecimiento bacteriano en pirita y en reactor agitado durante 5 días.

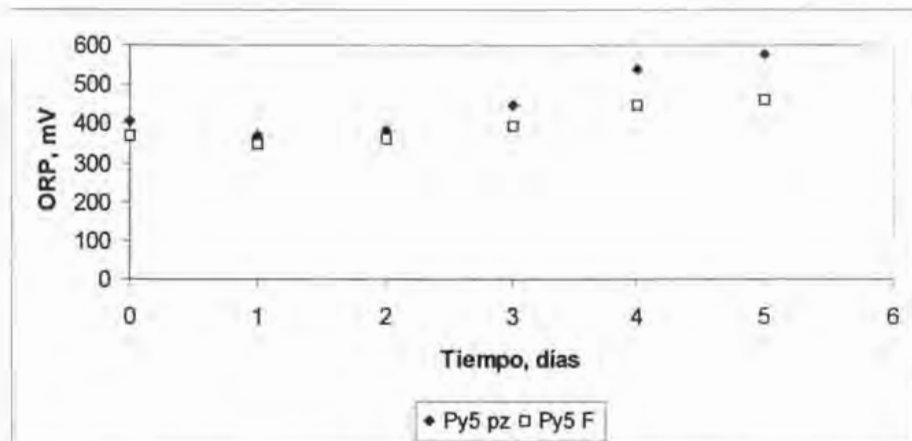


Figura 14. ORP en pirita y en reactor agitado durante 5 días.

Es lógico esperar que en el reactor de 5 días la actividad bacteriana apenas iniciaba y por ello los valores de Fe en solución, pH, B/mL y ORP fueran bajos y no estuvieran bien estabilizados. Apenas presentaba una tendencia de crecimiento en el número de bacterias (Figura 13) que contenía y el potencial (Figura 14). La disolución de hierro (Figura 11) apenas comenzaba a crecer, lo cual era de esperarse puesto que en tan pocos días no era posible alcanzar los valores más altos. Solamente el pH (Figura 12) presentó valores prácticamente constantes.

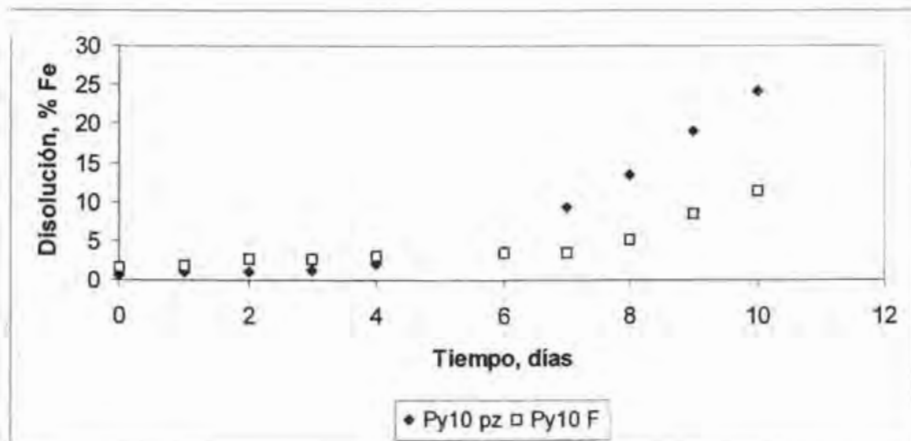


Figura 15. Disolución de hierro en pirita y en reactor agitado durante 10 días.

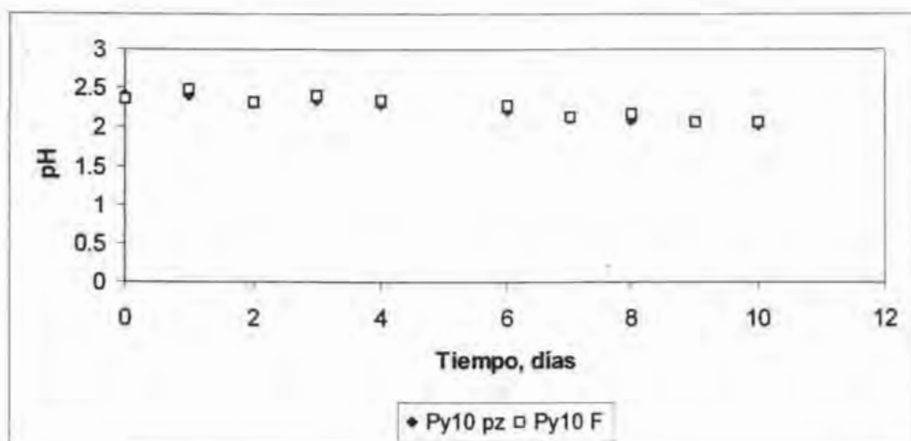


Figura 16. pH en pirita y en reactor agitado durante 10 días.

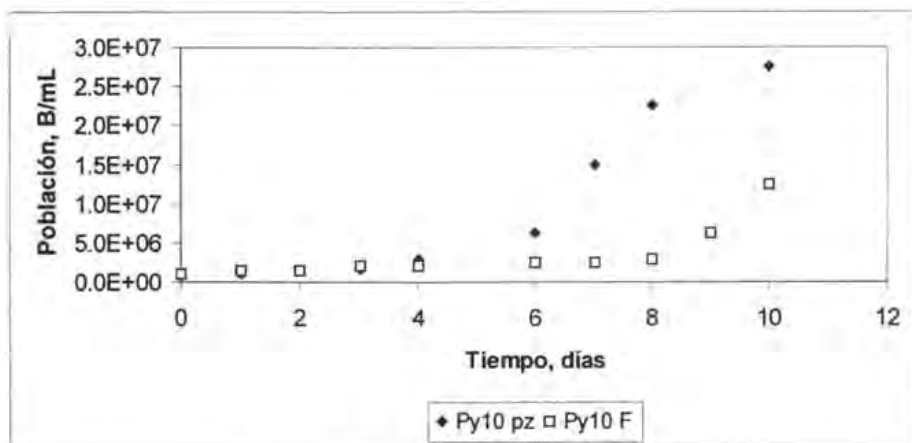


Figura 17. Crecimiento bacteriano en pirita y en reactor agitado durante 10 días.

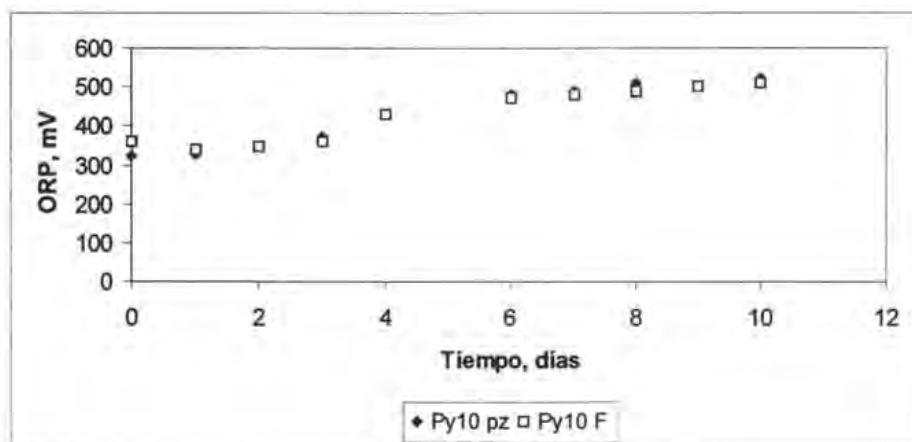


Figura 18. ORP en pirita y en reactor agitado durante 10 días.

En los reactores de 10 días de tratamiento ya se observan mayores valores en la extracción de hierro (Figura 15), B/ml (Figura 17) y ORP (Figura 18) lo cual es bastante lógico debido a una mayor actividad de las bacterias y que se están adaptando favorablemente al medio. En los valores de pH (Figura 16) se ve que éstos se mantienen cercanos al valor de 2.

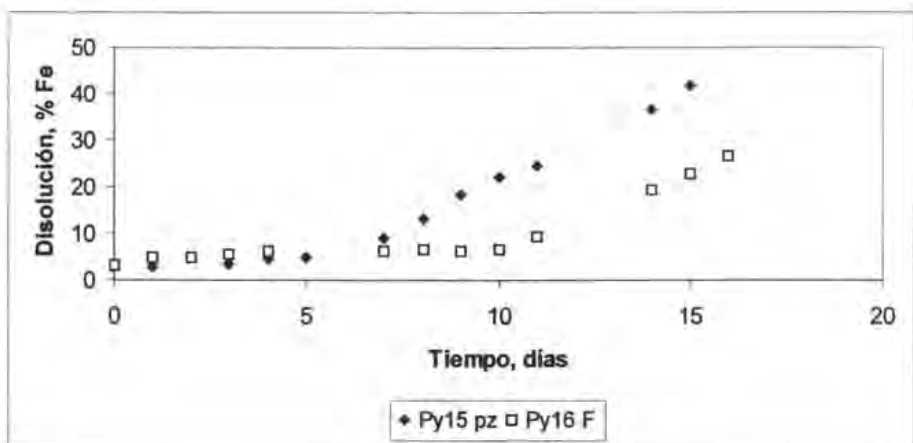


Figura 19. Disolución de hierro en pirita y en reactor agitado durante 15 días (para PZ) y 16 días (para Flotación).

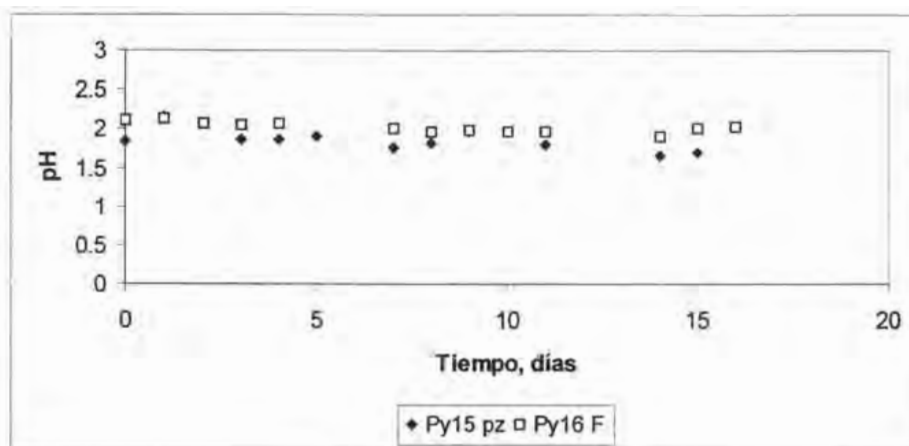


Figura 20. pH en pirita y en reactor agitado durante 15 días (para PZ) y 16 días (para Flotación).

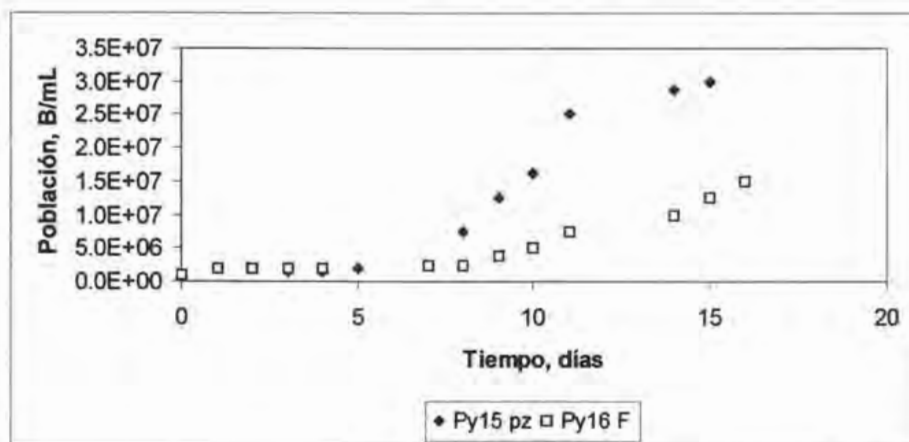


Figura 21. Crecimiento bacteriano en pirita y en reactor agitado durante 15 días (para PZ) y 16 días (para Flotación).

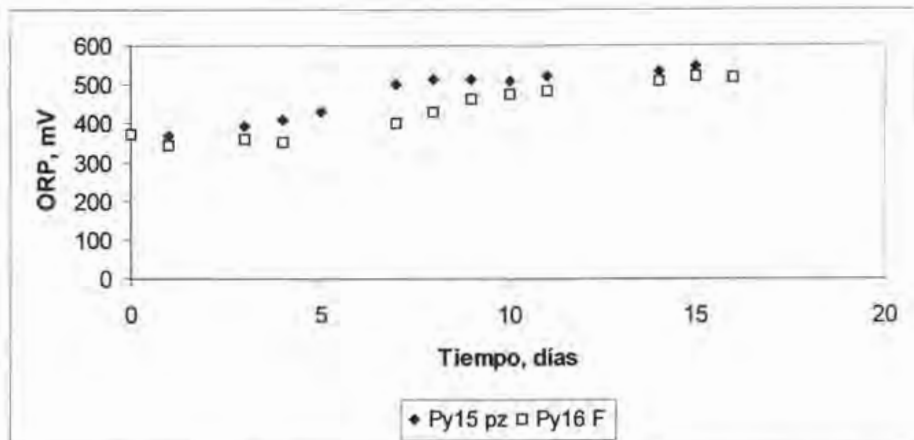


Figura 22. ORP en pirita y en reactor agitado durante 15 días (para PZ) y 16 días (para Flotación).

Nuevamente se observa que la actividad bacteriana va en aumento puesto que los valores de extracción de hierro (Figura 19), B/ml (Figura 21) y ORP (Figura 22) aumentan con respecto a los de los reactores con 10 días de tratamiento lo que es indicativo de que la actividad bacteriana continúa en aumento. Los valores de pH (Figura 20) de nuevo se encuentran cercanos al valor de 2.

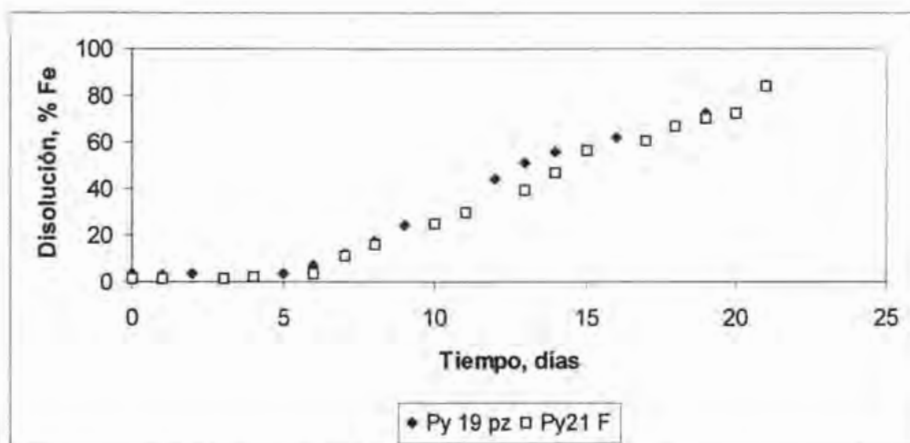


Figura 23. Disolución de hierro en pirita y en reactor agitado durante 19 días (para PZ) y 21 días (para Flotación).

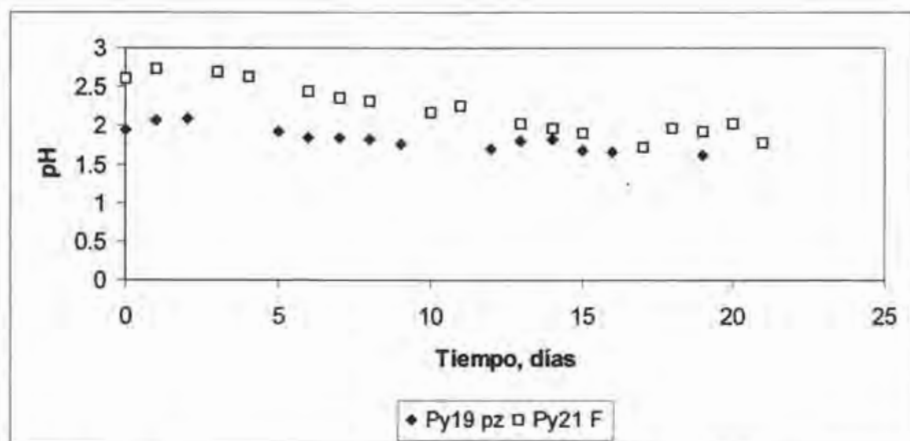


Figura 24. pH en pirita y en reactor agitado durante 19 días (para PZ) y 21 días (para Flotación).

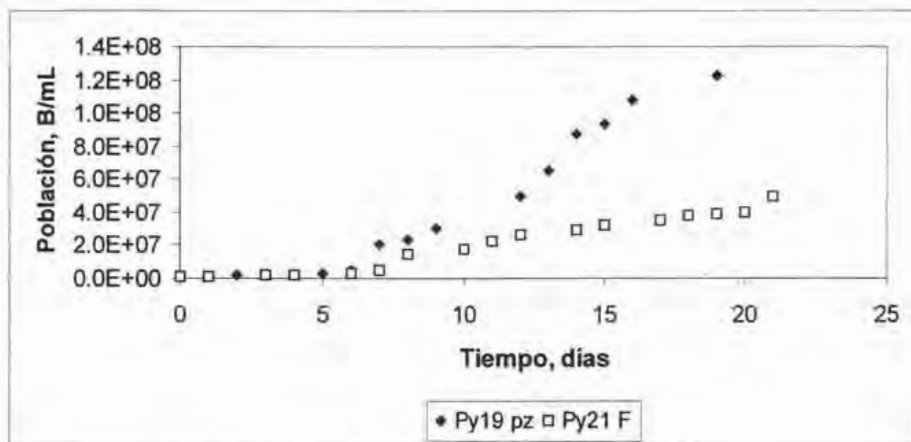


Figura 25. ORP en pirita y en reactor agitado durante 19 días (para PZ) y 21 días (para Flotación).

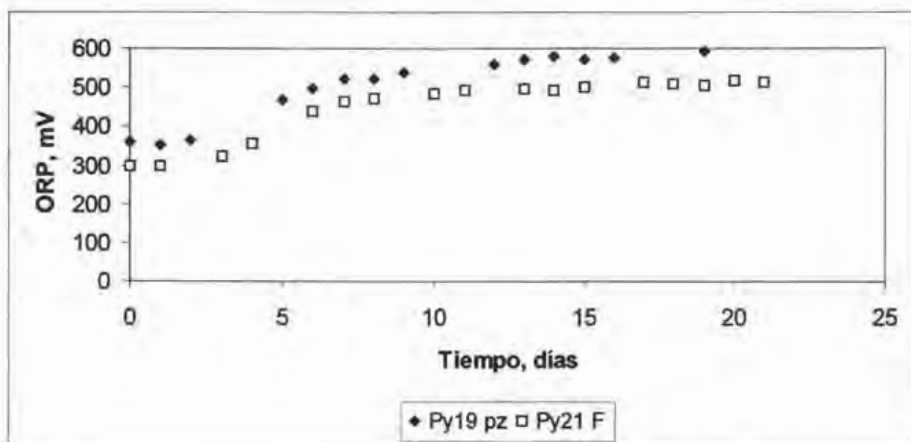


Figura 26. ORP en pirita y en reactor agitado durante 19 días (para PZ) y 21 días (para Flotación).

Por último en estas figuras, siguen aumentando los valores de disolución de hierro (Figura 23), B/ml (Figura 25) y ORP (Figura 26), obteniéndose los más altos puesto que también fue el mayor tiempo de tratamiento que se trabajó y por tanto la mayor actividad bacteriana. El pH (Figura 24) nuevamente se mantuvo cercano a 2.

Comparando los resultados de biooxidación del mineral para potencial zeta y del mineral para flotación en general se observa que los parámetros de biooxidación que alcanzan mejores valores son en el caso del mineral para estudios de potencial zeta (reactores de 10, 15 y 19 días), debido a la mayor área específica y por tanto a la mayor superficie disponible para la reacción de oxidación. Los reactores de 5 días presentan resultados inestables debido al corto tiempo de tratamiento, etapa en la cual las bacterias se están adaptando al medio y al mineral.

Los resultados pobres e inestables de los reactores de 5 días se debieron al corto tiempo de tratamiento, etapa en la cual las bacterias se están adaptando al medio y al mineral comparado con los resultados de los reactores de 19 días en el caso del potencial zeta y 21 días en el de flotación, cuya transformación fue considerable.

3.4 CARACTERIZACIÓN DE RESIDUOS DE BIOOXIDACIÓN

3.4.1 MEB

Las micrografías de los residuos muestran la evolución del grado de oxidación por ataque bacteriano: picaduras y estrías cada vez más profundas, desaparición de las partículas más pequeñas, disminución de la cantidad de partículas metálicas FeS_2 y aumento de las partículas amorfas SiO_2 , disminución del tamaño de las partículas y aparición de productos de oxidación (oxi-sulfatos).

Pirita tratada 5 días (Py5 pz)

Las micrografías a 500X muestran heterogeneidad en el tamaño de partícula y mayor homogeneidad en el tipo de partículas (micrografía 2). Las partículas brillantes ya no aparecen debido a su solubilización en el medio ácido durante el tratamiento. El ataque de la superficie por las bacterias no es aún perceptible.

Pirita tratada 10 días (Py10 pz)

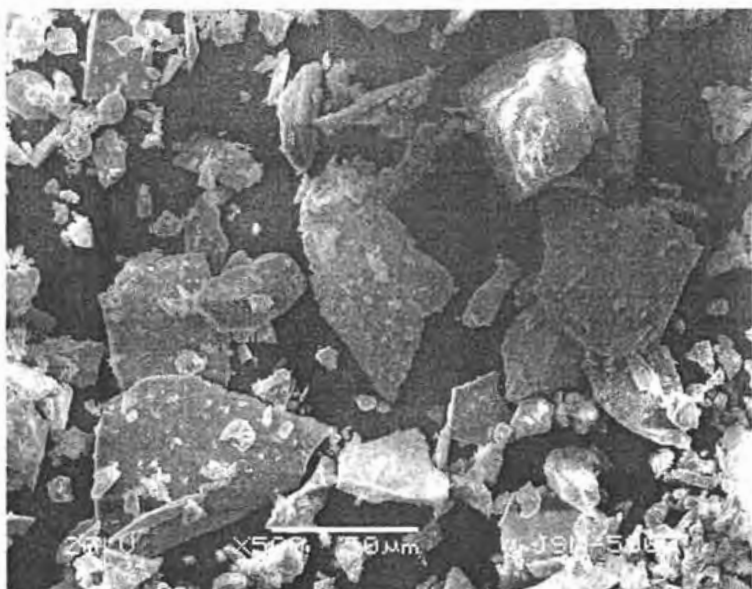
La muestra es homogénea en tipo de partículas y menos heterogénea en el tamaño de éstas. A 500X se observa que la cantidad de partículas pequeñas disminuyó y que hay ataque preferencial sobre las partículas más grandes (micrografía 3). A 2500X se observa el ataque superficial, se aprecian con gran claridad “pequeñas picaduras” y “estrias” en la superficie de la pirita debidas al ataque bacteriano (micrografía 4).

Pirita tratada 15 días (Py15 pz)

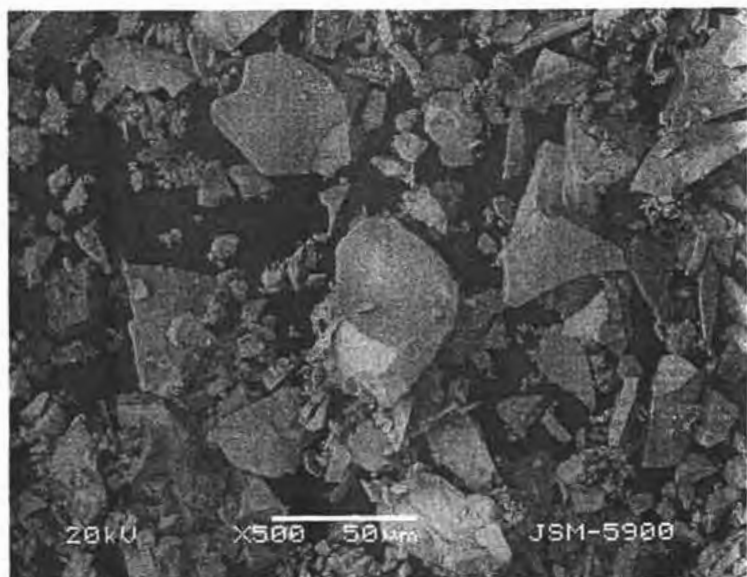
La muestra es menos heterogénea en tamaño y más heterogénea en tipo de partícula. Se aprecia la existencia de partículas claras, grises y oscuras amorfas y porosas. El microanálisis de las partículas observadas a 500X muestra la presencia de S y Fe en las blancas, de S, Fe y Ca en las grises y de Al, Si y Ca en las oscuras (micrografía 5). A 2500X se observa mayor profundidad en el ataque de las partículas claras (pirita), hay huellas superficiales y picaduras profundas.

Pirita tratada 19 días (Py19 pz)

La muestra es heterogénea tanto en tamaño de partícula como en tipo de partícula. Hay diferentes partículas blancas, grises y grises amorfas (micrografía 6). A 11000X se observa la superficie amorfa con algunos productos de oxidación (micrografía 7).



Micrografia 1. Micrografia electrónica de barrido de Py 500X.

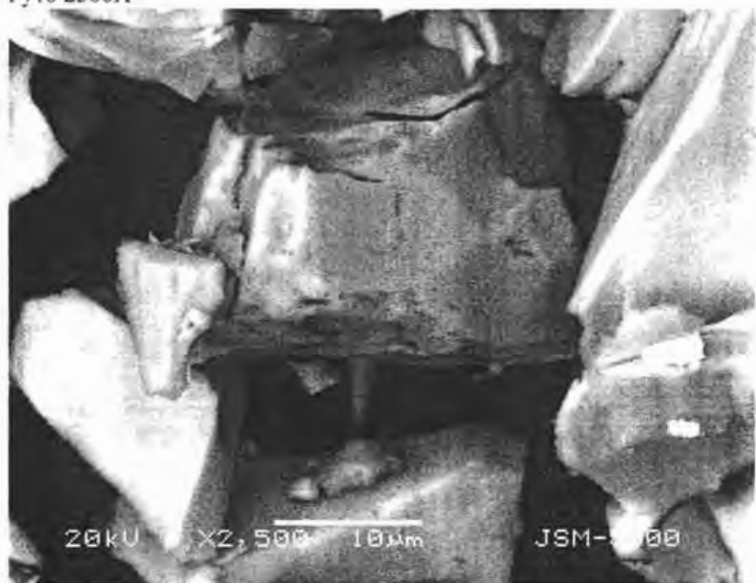


Micrografia 2. Micrografia electrónica de barrido de Py5 500X.



Micrografía 3. Micrografía electrónica de barrido de Py10 500X.

Py10 2500X

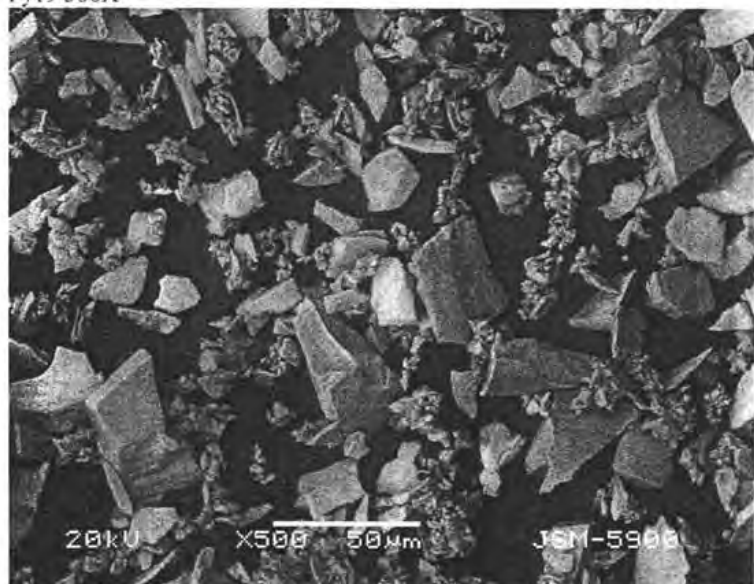


Micrografía 4. Micrografía electrónica de barrido de Py10 2500X.

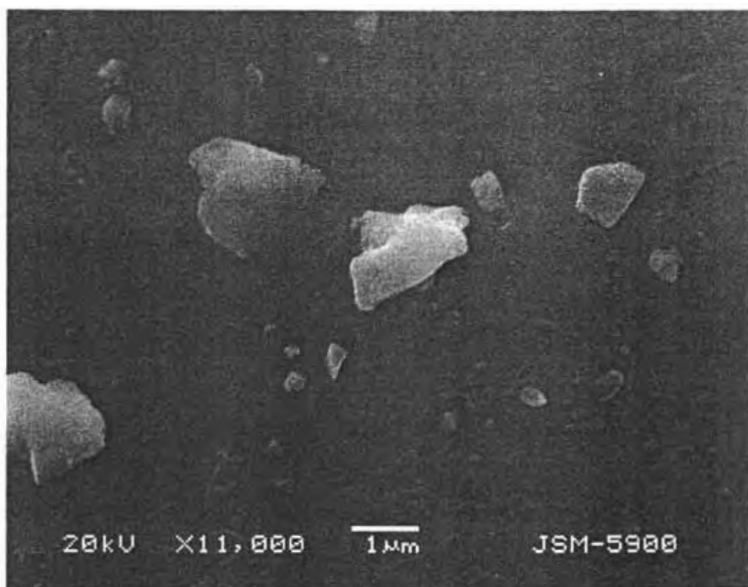


Micrografía 5. Micrografía electrónica de barrido de Py15-I 500X.

Py19 500X



Micrografía 6. Micrografía electrónica de barrido de Py19 500X.



Micrografía 7. Micrografía electrónica de barrido de Py19 11000X.

3.4.2 DRX

Los difractogramas del mineral de partida y de los minerales biooxidados muestran los siguientes resultados:

Tabla 1. Resultados de difracción de rayos X de los residuos.

Mineral	Especies identificadas	Difractograma
Py	Fe ₂ S Pirita Fe ₃ O ₄ eta-Óxido de hierro SiO ₂ Cuarzo	1
Py5	Fe ₂ S Pirita	2
Py10	Fe ₂ S Pirita	3
Py15	Fe ₂ S Pirita FeO(OH) Akaganeita-M FeO(OH) Lepidrocrocita	4
Py19	Fe ₂ S Pirita SiO ₂ Cuarzo Fe ₃ O ₄ eta-Óxido de hierro KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ Jarosita	5

Para los difractogramas se utilizó la siguiente nomenclatura:

P: Representa a la Pirita. FeS₂ (Pyrite).

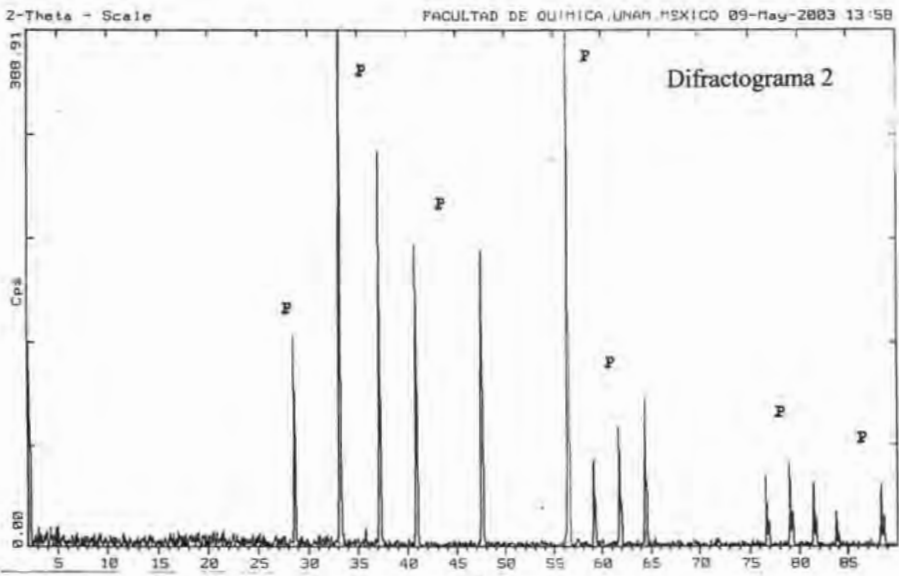
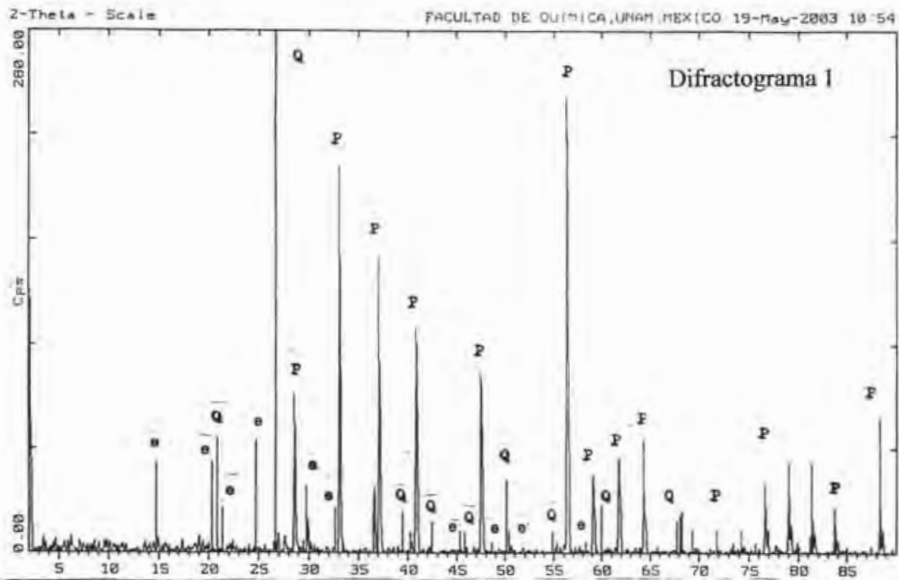
Q: Representa al cuarzo SiO₂ (Quartz).

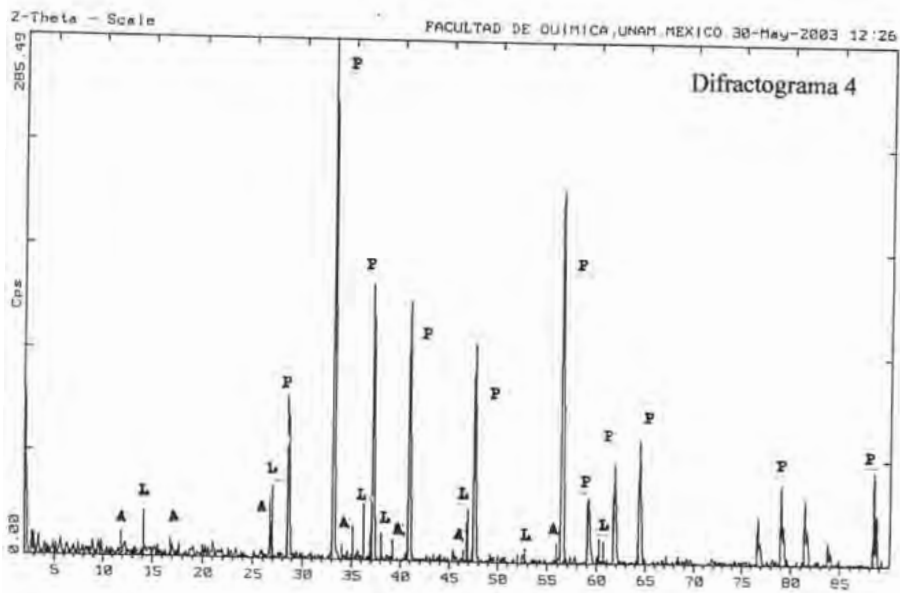
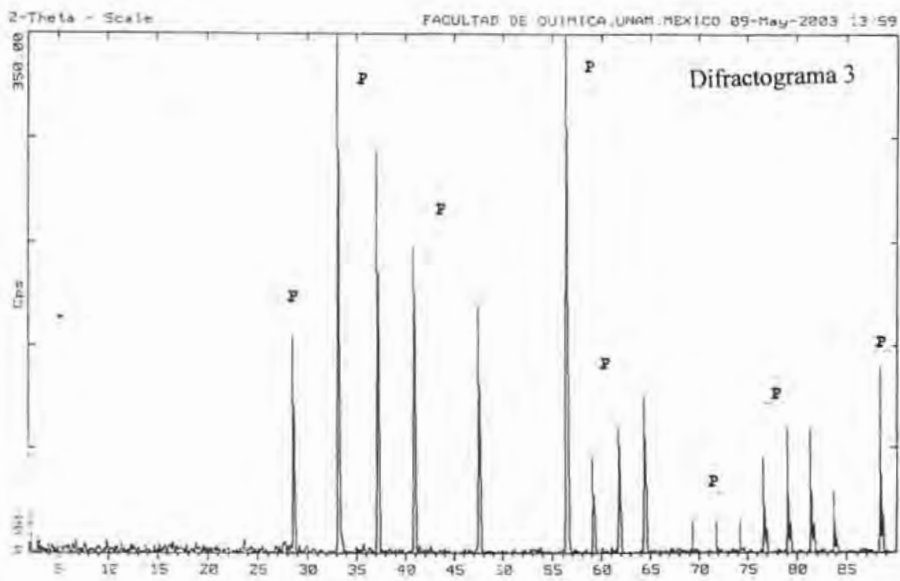
e: Representa al óxido de hierro-eta Fe₂O₃ (eta-iron Oxide).

J: Representa a la Jarosita KFe₃(SO₄)₂(OH)₆ (Jarosite).

A: Akaganeite-M FeO(OH).

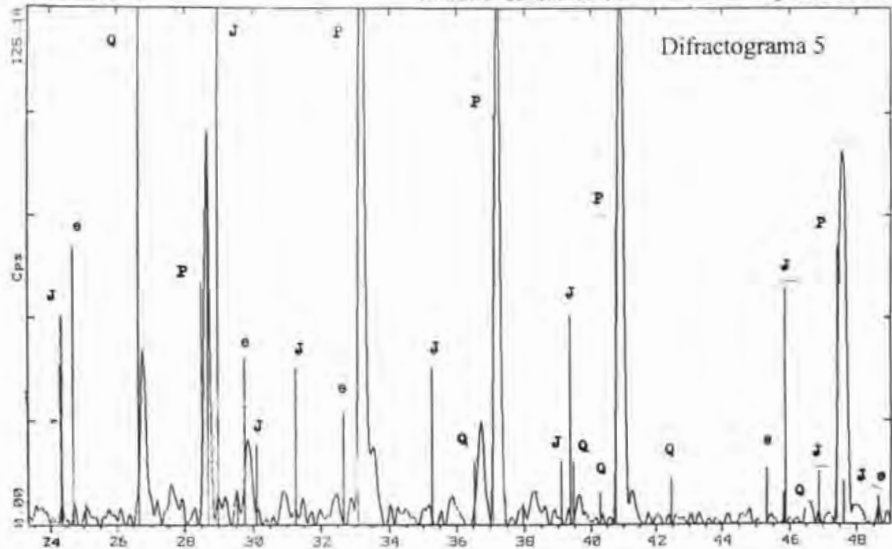
L: Lepidocrocite FeO(OH).





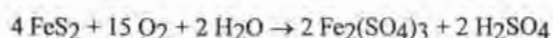
2-Theta - Scale

FACULTAD DE QUIMICA, UNAM MEXICO 30-May-2003 13:48

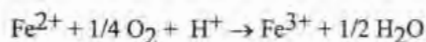
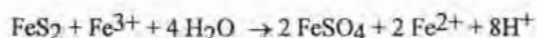


La difracción de rayos X (difractogramas 2 y 3) permitió identificar en los residuos poco oxidados, 5 y 10 días de tratamiento, básicamente pirita; en el residuo de 15 días de tratamiento (Py15) además de pirita se identificaron oxi-hidróxidos de hierro, FeO(OH) (difractograma 4); y en el residuo más oxidado (Py19) además de la presencia de pirita, se encontraron óxidos de hierro y hidroxisulfatos o jarositas de potasio, $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$.

Con los resultados de MEB y DRX se puede proponer la existencia tanto del mecanismo indirecto completo como del mecanismo directo (sulfatos, oxi-hidróxidos y hidroxisulfatos detectados). Las concentraciones altas de Fe^{3+} en los licores de biooxidación (solución amarilla) también son indicativos de la existencia de estos mecanismos.



mecanismo directo



mecanismo indirecto completo

3.5 Potencial zeta

Dada la gran importancia industrial de la flotación de minerales, el estudio de la interfase pirita/solución-acuosa por electroforesis permite determinar el potencial zeta y consecuentemente permite establecer los mecanismos de adsorción de colectores y del estado de oxidación de la superficie.

Los cambios en el potencial zeta revelan la naturaleza de la adsorción de especies en la superficie. Los minerales pueden presentar potencial zeta positivo en medio ácido, un punto isoeléctrico ($PI = pH_{\zeta=0}$) y potencial zeta negativo a partir del pH correspondiente al PI. La naturaleza positiva del potencial zeta en medio ácido puede explicarse por la adsorción de especies H^+ y por la formación superficial del ion metálico y sus hidroxocomplejos, y la naturaleza negativa es ocasionada por la hidrólisis del mineral, durante la cual los enlaces $-M-OH$ formados generan especies superficiales $-M-O^-$ cargadas negativamente. En algunos casos se pueden presentar varios puntos isoeléctricos.

3.5.1 En ausencia de xantato

La curva de potencial zeta en función del pH de la pirita sin tratar y en ausencia de xantato, muestra varios puntos isoeléctricos. Presenta valores positivos para pH 2 y 3, y valores ligeramente negativos a partir de pH 4, a pH 8 el potencial es positivo, debido a la formación de especies superficiales $Fe(OH)_3$ positivas; a pH 9 nuevamente negativo mostrando de nuevo un cambio de signo en medio básico (Figura 27).

De los resultados obtenidos puede decirse que para 5 días de tratamiento biológico (ζ_{Py5}) la adsorción de las especies negativas disminuye el $Fe(OH)_3_{sup}$ a pH 8.0 cambiando el potencial positivo de la pirita a negativo debido a la disminución de la densidad de cargas eléctricas positivas del $Fe(OH)_3$. Para 10 días de tratamiento ($Py10$) a pH 5-6 el incremento negativo del potencial (ζ_{Py10}) es menor que para 5 días (ζ_{Py5}), esto puede atribuirse a la mayor oxidación de la pirita, es decir, a la mayor formación de $Fe(OH)_3$, y el mayor incremento en el potencial zeta negativo a partir de pH 8.0 indica la adsorción de una especie diferente. Este comportamiento se favorece con el tiempo de tratamiento biológico debido al mayor grado de oxidación, reflejando la mayor adsorción de estas dos especies, llegando incluso el ζ_{Py19} a ser más positivo a $pH < 5$ que el ζ_{Py} debido a la presencia de $Fe(OH)_3$ positivo, y a partir de este valor de pH, menos negativo que el de los demás minerales tratados, debido también a la mayor presencia de otra especie de oxidación positiva, probablemente jarosita.

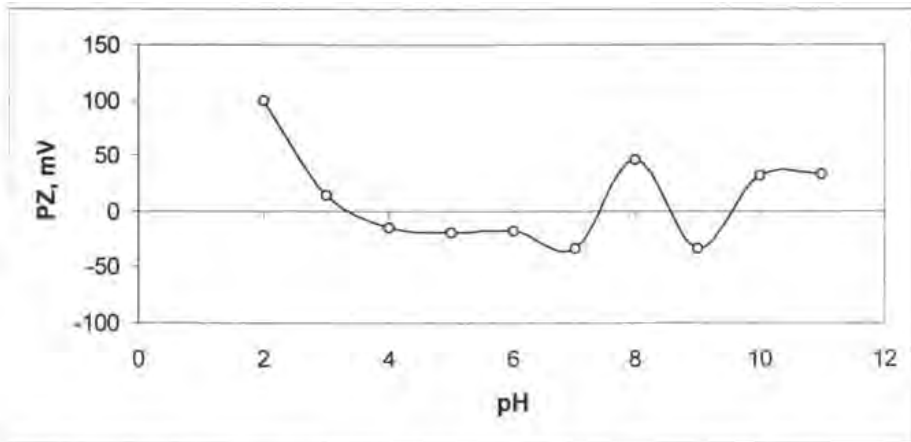


Figura 27. Potencial zeta de la pirita sin tratar y en ausencia de xantato.

La presencia de varios puntos isoeléctricos en el potencial zeta de la pirita, es decir, el aumento del potencial zeta negativo a positivo a pH 8.0 y 10.0, puede atribuirse a la formación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sobre la superficie de la pirita el cual aumenta el potencial zeta de negativo a positivo. Fuersteneau [7] reporta que la pirita exhibe dos PI en el rango de pH de 4 a 7, atribuyendo esta campana en la curva al hidróxido férrico formado sobre la superficie de la pirita, el cual incrementa el potencial zeta negativo a positivo. Parks [8], reporta el PI de los oxi-hidróxidos férricos alrededor de 5.2 a 8.6. En el caso de la pirita tratada 15 días el difractograma 4 muestra la presencia de oxi-hidróxidos férricos. Miller et. al. [5] y Hochela [9] han observado delgados parches de hidróxido férrico sobre la superficie de pirita oxidada a través de estudios de microscopio de fuerza atómica.

En el caso de los minerales tratados el potencial zeta es más negativo, lo cual indica la adsorción de especies negativas, microorganismos, metabolitos o productos de oxidación, sobre la superficie mineral. Los minerales tratados presentan un solo punto isoeléctrico en medio ácido (Figura 28).

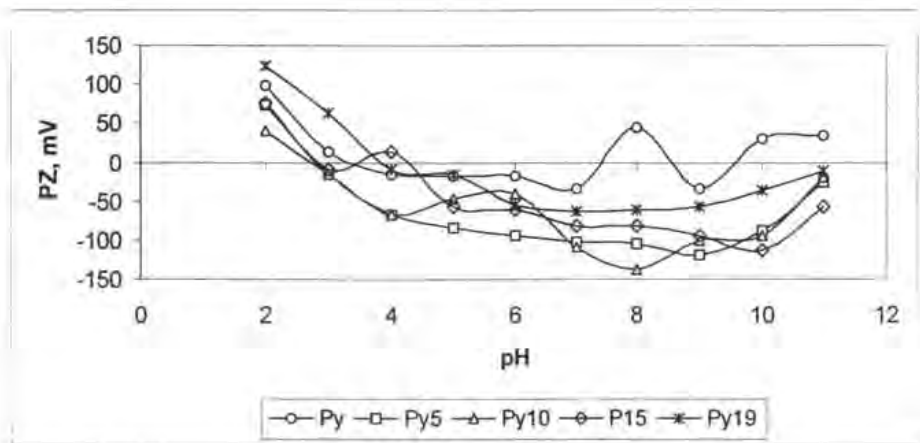


Figura 28. Potencial zeta de la pirita sin tratar y tratada 5,10,15 y 19 días en ausencia de xantato.

El tratamiento microbiológico de la pirita en función del tiempo provocó la oxidación gradual de su superficie. De acuerdo con los mecanismos que ocurren, la transformación de la superficie puede cambiar también en función del tiempo. El potencial zeta de los minerales tratados se incrementa negativamente indicando una mayor carga eléctrica negativa en la interfase pirita/solución acuosa y mostrando un solo punto isoelectrónico a pH ácido, sin embargo con el aumento en el tiempo de tratamiento aumenta el grado de biooxidación, y el potencial zeta se va tomando menos negativo que Pypz5 y Pypz10.

En la figura 28 se observa que el potencial de la pirita tratada 5 días es el más negativo hasta pH 7. El valor del potencial es indicativo de la adsorción o adherencia de microorganismos al mineral pues el tiempo de tratamiento es corto y corresponde a la fase de adaptación de las bacterias (aún no se presenta actividad bacteriana importante).

El potencial de la pirita tratada 10 días presenta un comportamiento muy similar al anterior hasta pH 4, a pH 5-6 éste aumenta (menos negativo), y a pH 8 disminuye siendo incluso el más negativo.

En el caso del mineral tratado 15 días el potencial es también más negativo que el de la pirita sin tratar, pero menos negativo que el de los dos anteriores. El mineral tratado 19 días presenta un comportamiento diferente, es ligeramente mayor que el de la pirita sin tratar hasta pH 5 y a partir de este valor es también más negativo que el de la pirita sin tratar, siendo mayor (menos negativo) que en los casos anteriores.

Los resultados anteriores (Figura 28) muestran también que el potencial zeta es menos negativo en medio ácido conforme aumenta el tiempo de tratamiento, es decir conforme el grado de oxidación del mineral es mayor, la carga superficial en medio ácido es menos negativa, debido probablemente al depósito de productos de oxidación positivos los cuales contrarrestan la carga superficial negativa desarrollada por la adhesión de las bacterias. La formación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ positivo sobre la superficie de la pirita ha sido reportada [5, 7-9] y puede explicarse trazando, a partir de datos termodinámicos [10, 11], los diagramas de solubilidad del $\text{Fe}(\text{III})$ el cual indica que su precipitación es posible a partir de pH 3.0 (Fig.29) y el diagrama de distribución de especies solubles del $\text{Fe}(\text{III})$ en el cual se observa que la formación del complejo soluble $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sobre la superficie de mineral (Fig. 30).

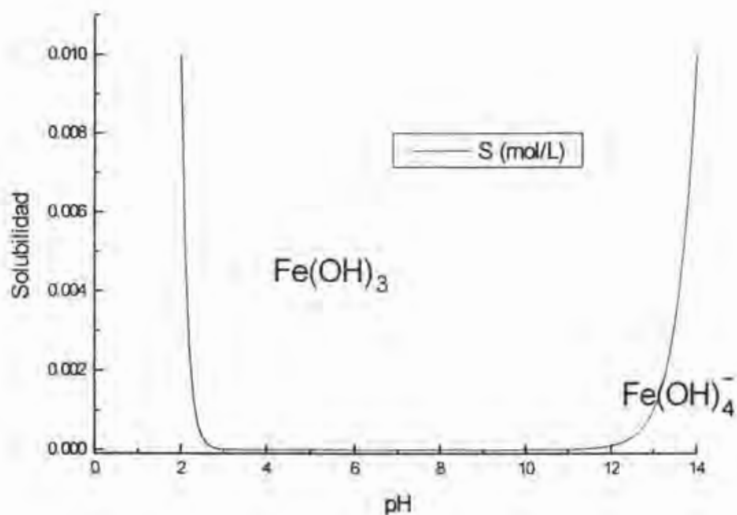


Figura 29. Diagrama de solubilidad de Fe(III).

En medio básico el potencial zeta es más negativo, excepto en el caso del mayor tiempo de tratamiento, 21 días, donde la transformación del mineral ya es importante. Esto puede explicarse también con el diagrama de distribución de especies solubles del Fe (III) en el que se observa que a partir de pH 8 se pueden formar sobre la superficie mineral especies Fe(OH)_4^- , lo que se reflejaría en un aumento de la carga negativa.

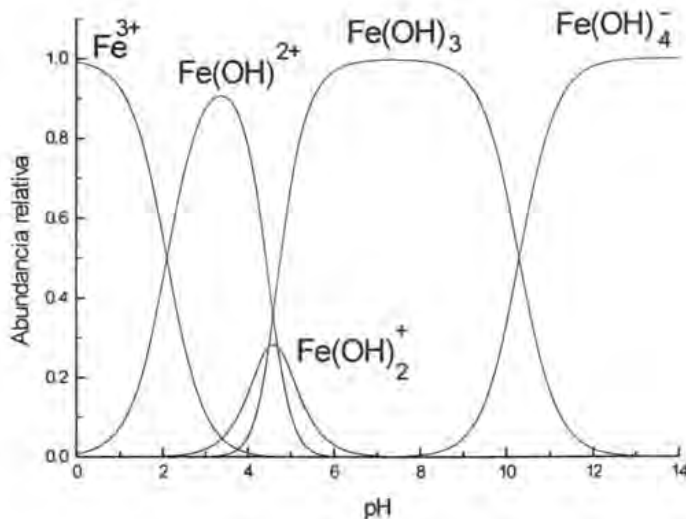


Figura 30. Diagrama de distribución de especies solubles de Fe(III).

En el caso del mineral con 19 días de tratamiento, la presencia de complejos de Fe(III) positivos, la jarosita de potasio identificada por DRX y otros compuestos de Fe(III), óxidos, disminuyen la carga negativa del mineral.

3.5.2 En presencia de xantato

Los resultados de potencial zeta muestran que en presencia de xantato el potencial zeta es más negativo que el del mineral solo, indicativo también de un cambio en las características superficiales de la pirita debido a la adsorción de especies cargadas negativamente, iones xantato, sobre su superficie (Figura 31).

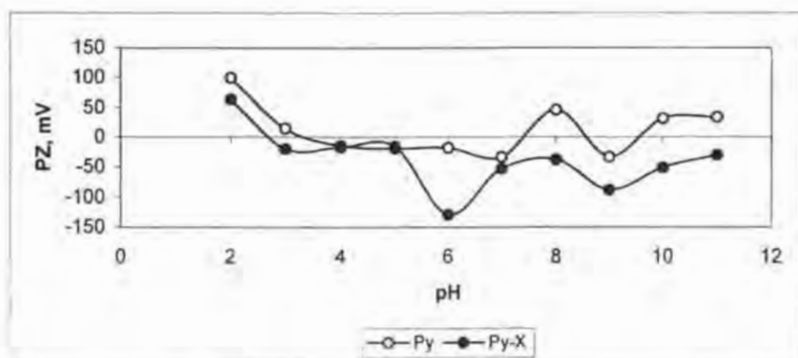


Figura 31. Potencial zeta de la pirita sin tratar, en presencia y ausencia de xantato.

Comparando las curvas de potencial zeta del mineral tratado 5 días en ausencia y presencia de xantato, éstas presentan comportamientos muy similares. El potencial zeta de los minerales tratados es más negativo que el de la pirita sin tratar ζ_{Py} ; las curvas de $\zeta_{(Py5)}$ y de $\zeta_{(Py5-X)}$ se sobrepone en todo el dominio de pH, excepto a pH 11, donde se observa una diferencia en los valores siendo mayor el potencial zeta del mineral tratado y en ausencia de xantato. (Figura 32).

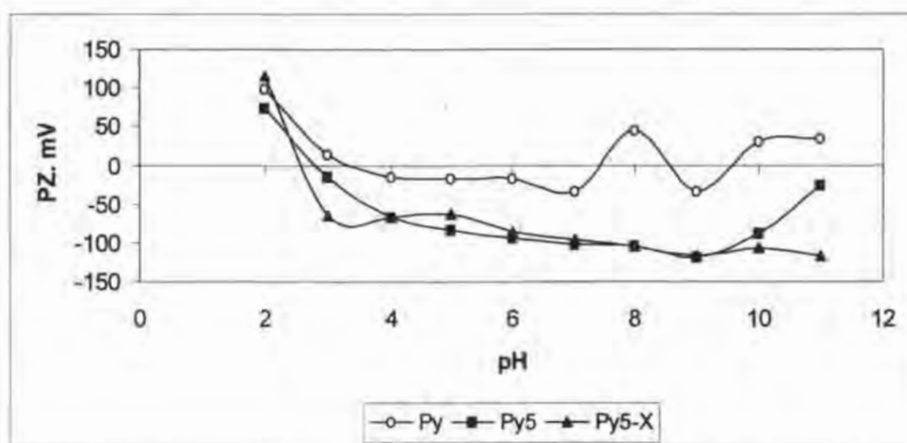


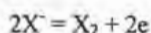
Figura 32. Potencial zeta de la pirita tratada por 5 días, en presencia y en ausencia de xantato.

En presencia de xantato el potencial negativo refleja también la adsorción de especies negativas, en este caso de iones xantato, directamente o a través de su solubilización en el dixantógeno formado en la superficie del mineral por la oxidación del xantato causada por la reducción de las especies férricas y/o del oxígeno [12].

Con 10 días se obtiene un comportamiento semejante al anterior, sólo en algunos puntos específicos, pH 5, 6, y 11, la pirita tratada y en presencia de xantato ζ_{Py10-X} presenta un potencial ligeramente más negativo que en ausencia de xantato ζ_{Py10} , indicativo de una adsorción de xantato mayor a la presentada por el mineral sin tratar ζ_{Py} (Figura 33).

La adsorción de iones xantato puede ser directa y por solubilización del grupo alquílico en la fase $X_{2(sup)}$. L. Valdivieso [3] ha demostrado que la adsorción de iones X^- sobre dixantógeno puede contribuir al incremento del potencial zeta negativo de la pirita.

De manera general se ha aceptado que la formación del dixantógeno se lleva a cabo por la oxidación anódica de los iones xantato sobre la superficie de la pirita de acuerdo a la ecuación:



se ha sugerido que la reducción del oxígeno o de las especies férricas, es la reacción catódica que acompaña a la oxidación anódica de iones xantato [13].

La casi superposición de las curvas de potencial zeta de los minerales tratados 5 días en ausencia (ζ_{Py5}) y en presencia presencia de xantato (ζ_{Py5-X}) indica una ligera adsorción de X^- , el potencial zeta de la pirita (ζ_{Py5-X}) es ligeramente más negativo que en ausencia de xantato (ζ_{Py5}). El aumento en el tiempo de tratamiento, es decir, en el grado de oxidación, muestra una adsorción de X^- un poco mayor, ligera divergencia de las curvas a pH 5-6 para pirita con 10 días de tratamiento y entre pH 3-5 para 15 días, debida a la reducción de $Fe(OH)_3$ positivo.

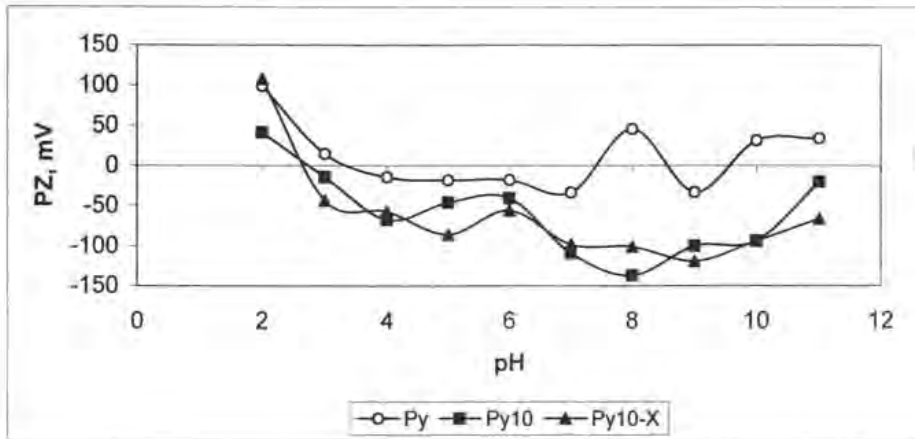


Figura 33. Potencial zeta de la pirita tratada por 10 días, en presencia y en ausencia de xantato.

Con 15 días de tratamiento el comportamiento también difiere entre pH 3 y pH 5, de la misma forma que el caso anterior, pero a partir de dicho pH el comportamiento es prácticamente el mismo (Figura 34).

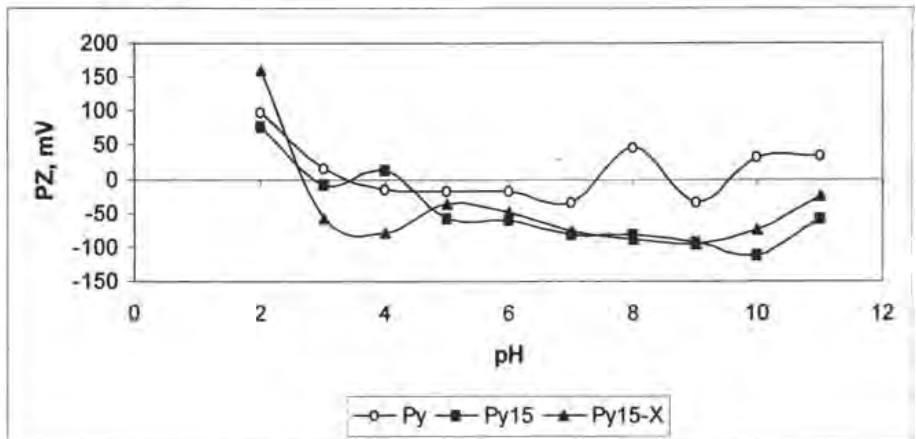


Figura 34. Potencial zeta de la pirita tratada por 15 días, en presencia y en ausencia de xantato.

Por último con 19 días de tratamiento el comportamiento difiere también. En presencia de xantato el valor del potencial zeta es un poco más negativo en todo el dominio de pH estudiado, indicativo también de una mayor adsorción de iones xantato (Figura 35).

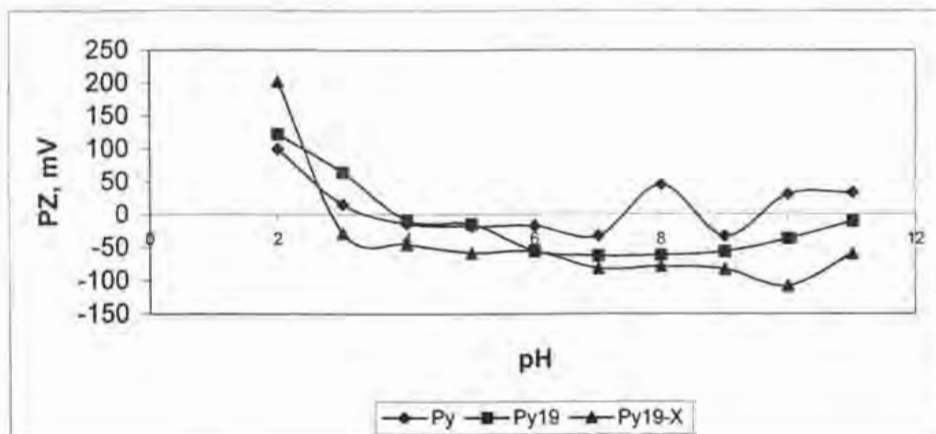


Figura 35. Potencial zeta de la pirita tratada por 19 días, en presencia y en ausencia de xantato.

De los resultados anteriores se puede decir que en general el tratamiento microbiológico disminuyó el potencial zeta de la pirita debido a la adsorción de especies negativas, metabolitos, bacterias adheridas o productos de oxidación (Figura 28).

La casi superposición de las curvas de potencial zeta de los minerales tratados 5 días en ausencia (ζ_{Py5}) y en presencia de xantato (ζ_{Py5-X}) indica una ligera adsorción de X^- , el potencial zeta de la pirita (ζ_{Py5-X}) es ligeramente más negativo que el obtenido en ausencia de xantato (ζ_{Py5}).

La presencia del xantato provocó que el potencial zeta se hiciera más negativo aunque en algunos casos la influencia no es tan marcada, esto puede ser causado porque como las bacterias cambian las propiedades superficiales del mineral, cuando el xantato es agregado al mineral tratado su efecto sobre éste ya no es tan notorio, es decir, los valores son cercanos entre sí y mayores a lo esperados, debido probablemente a una menor adsorción de colector causada por la ocupación o bloqueo de los sitios activos para la adsorción de xantato (Figura 36).

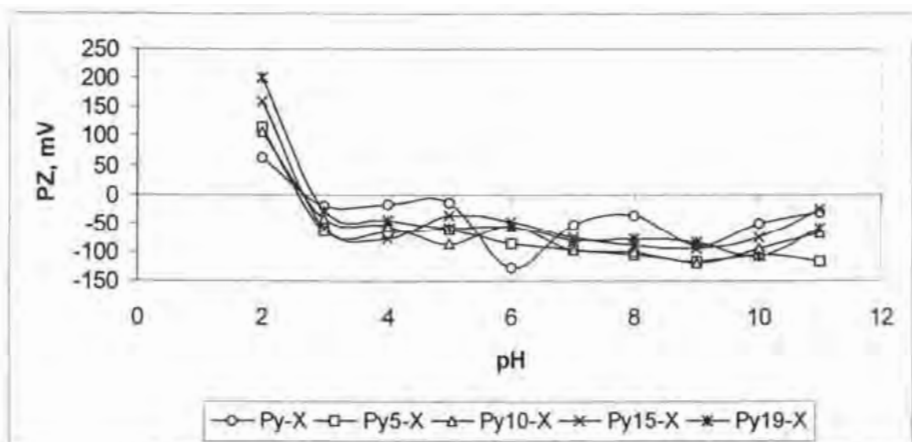
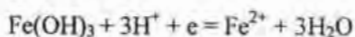
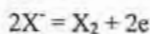
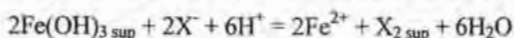


Figura 36. Potencial zeta de la pirita tratada y en presencia de xantato.

Feursteneau [7] y López-Valdivieso [3] han reportado que a $\text{pH} = 5$ la adsorción de X^- está acompañada de un incremento en la concentración de Fe^{2+} y de un incremento en el potencial zeta de la pirita, de positivo a negativo, debido a la oxidación de xantato a dixantógeno sobre la superficie de la pirita causada por la reducción de especies férricas $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a Fe^{2+} :



de donde la adsorción de iones X^- puede representarse como:



la presencia de $\text{Fe}(\text{OH})_{3 \text{ sup}}$ disminuye con la adsorción de xantato debido a la oxidación de éste, lo cual en el caso de los minerales tratados y en presencia de xantato explica el que el potencial zeta de la pirita con 10 y con 15 días de tratamiento alrededor de $\text{pH} 5-6$ y de $\text{pH} 3-5$, sea después más negativo ya que la densidad de cargas eléctricas positivas del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ disminuye.

3.6 FLOTACIÓN

En la concentración por flotación, la separación se basa principalmente en la diferencia de propiedades superficiales de las partículas minerales. Al paso de un flujo ascendente de burbujas de aire a través de la solución, las partículas hidrofóbicas interaccionan con éstas y son llevadas a la superficie permitiendo su separación, las partículas hidrofílicas permanecen en el seno de la solución. La adhesión de microorganismos, de metabolitos secretados y/o de productos de oxidación formados a la superficie de las partículas minerales, puede cambiar la hidrofobicidad de los minerales de manera importante [1].

3.6.1 Flotabilidad de pirita en ausencia de xantato

De las gráficas de flotabilidad se puede ver claramente que el mineral sin tratar y el mineral tratado por 10 días no presentan flotabilidad, mientras que el mineral tratado 5 días presentó una ligera flotabilidad (Figura 37).

En la gráfica se observa que la mejor flotación para el mineral tratado 5 días es a pH 2. Aunque la flotabilidad se mantiene prácticamente constante, se alcanza a apreciar un ligero aumento de ésta a pH 5 y a pH 10 (Figura 37).

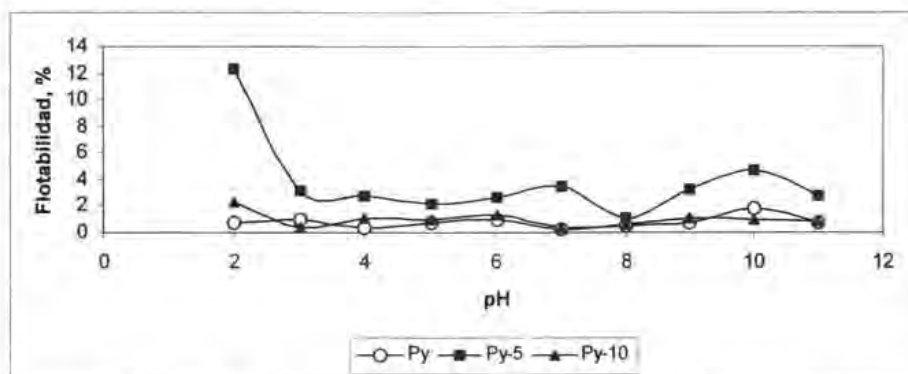


Figura 37. Flotabilidad en ausencia de xantato de pirita sin tratar y tratada 5 y 10 días.

La no flotabilidad de la pirita en ausencia de xantato se explica por el grado de oxidación que presenta su superficie, no es hidrofóbica. Con 5 días de tratamiento la adsorción de especies negativas mostrada por el incremento del potencial zeta negativo vuelve ligeramente hidrofóbico al mineral, éste presenta una ligera flotabilidad debido a la adsorción principalmente de microorganismos, pues trabajos realizados en el laboratorio demostraron que la adherencia de bacterias al mineral ocurre preferentemente durante las primeras 24 hs [14]. Con 10 días de tratamiento la mayor oxidación causada por los microorganismos provoca un depósito mayor tanto de metabolitos, como de productos de oxidación, haciendo la superficie hidrofílica y por tanto no flotable.

Aunque en algunos trabajos se ha encontrado que el depósito de azufre elemental sobre la superficie del mineral incrementa la hidrofobicidad y la flotabilidad tanto de esfalerita como de galena [12], sin embargo la posterior oxidación del azufre elemental a sulfato por *Thiobacillus ferrooxidans* ocasiona un decaimiento en la hidrofobicidad y en este estudio no se detectó la presencia de S⁰ ni por MEB ni por DRX.

3.6.2 Flotabilidad de pirita en presencia de xantato

Los minerales tratados 5, 10 y 16 días presentaron en presencia de xantato una flotabilidad alta alcanzando valores casi del 100% en los dos primeros casos y arriba del 90% en el último caso, mientras que el mineral tratado durante 21 días presentó un descenso bastante notorio en su capacidad de flotación incluso presenta menor flotabilidad que la pirita sin tratar, en medio ácido, y mayor flotabilidad que la pirita sin tratar, en medio básico (Figura 38).

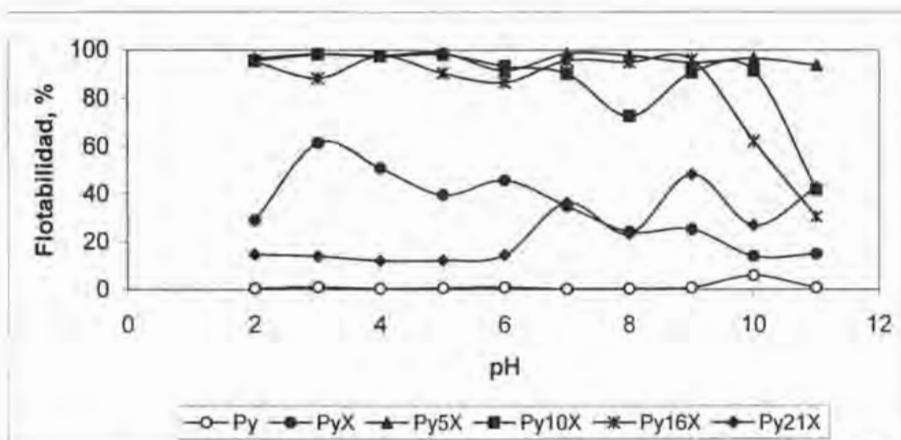


Figura 38. Flotabilidad en presencia de xantato de pirita sin tratar y tratada 5, 10 16 y 21 días.

En el caso de la pirita sin tratar en presencia de xantato se obtiene la mejor flotabilidad, 65%, a pH 3. A partir de este valor de pH la flotabilidad disminuye mostrando un comportamiento irregular.

La curva del mineral con 5 días de tratamiento presentó una tendencia uniforme en su comportamiento de flotabilidad, salvo que a pH 6 disminuye ligeramente, pH al cual existe el $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

En la curva de 10 días de tratamiento puede observarse un comportamiento más o menos regular en el rango de pH estudiado. A pH 8 la flotabilidad disminuye volviendo a aumentar en los valores de 9 y 10. A pH 11, pH al cual existe $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, se observa una caída importante en la flotabilidad, de 95 a 40%.

La curva de 16 días muestra buena flotabilidad de pH 2 a pH 9, pero a partir de ese valor la flotabilidad cae de una manera bastante notoria, de 95 a 60% a pH 10 y hasta 30% a pH 11, coincidiendo con el aumento del potencial zeta debido a la formación de especies positivas, probablemente jarosita.

Finalmente la curva del mineral con 21 días de tratamiento muestra una disminución de la capacidad de flotación bastante marcada con respecto de las anteriores puesto que incluso está por debajo de la del mineral sin tratar. A pH ácido la flotabilidad es constante y cercana al 15%, ésta aumenta a partir de pH 7 conforme el pH se hace más básico, contrariamente con las demás minerales que pierden su capacidad de flotación conforme la solución es más básica.

En presencia de xantato hay un aumento súbito en la flotabilidad de los minerales tratados durante 5 y 10 días, e incluso en el de 16, se deprime a pH 11 para 5 días, y a pH 10 para 10 y 16 días.

Para un tiempo corto de tratamiento la oxidación biológica favorece la flotación en presencia de xantato debido a la adsorción de éste. A tiempos de tratamiento más altos la flotabilidad disminuye debido al depósito de productos de oxidación que impiden la adsorción de xantato. A 21 días de tratamiento la transformación del mineral es importante por lo que los abundantes productos de oxidación presentes, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en medio ácido y probablemente jarositas en medio básico, afectan de manera importante la flotabilidad.

Además de los productos de oxidación depositados sobre la pirita biooxidada, la adsorción de la grasa microbiana sobre las superficies minerales puede influenciar sus características de flotación, la grasa microbiana no sólo proporciona una alta selectividad de flotación sino también expande el intervalo de pH operacional en varios casos[15].

Las mejores flotaciones se obtienen con 5 y 10 días de tratamiento, aunque a los 16 también son bastante aceptables hasta pH 9, sin embargo en este caso la transformación del mineral ya es importante. Y definitivamente no vale la pena realizar un tratamiento mayor a 16 días pues sus capacidades de flotación bajan considerablemente debido a un alto grado de transformación.

De todos los resultados anteriores se puede decir que la oxidación biológica del mineral favorece considerablemente la flotabilidad de la pirita en presencia de xantato, sin embargo la oxidación excesiva disminuye la flotabilidad.

CONCLUSIONES

- ◆ Los tres consorcios de bacterias utilizadas para este trabajo crecen adecuadamente en un medio con pirita y solución salina 9K.

- ◆ El grado de biooxidación de la pirita depende además del tiempo de tratamiento, del área superficial de las partículas y de la densidad de pulpa, entre menores son estas dos últimas más rápido es el ataque.

- ◆ Definitivamente la adherencia de las bacterias a la superficie de la pirita cambia las propiedades superficiales de este mineral, es decir, cambia su carga superficial, haciéndola más negativa ($\zeta < 0$).

- ◆ El tratamiento microbiológico de la pirita al cambiar sus propiedades superficiales influye en su flotabilidad (aumentándola), pero necesita la acción del xantato.

- ◆ Bajo las condiciones de trabajo aquí presentadas el tratamiento óptimo de pirita con bacterias para obtener flotación es de entre 10 y 16 días, o tal vez incluso menor a 10. Definitivamente un tratamiento mayor a 20 días no es para nada recomendable en ella.

- ◆ La adsorción de especies biológicas sobre la superficie de la pirita, favorece la adsorción de xantato y por tanto la flotabilidad del mineral. Sin embargo después de 10 días de tratamiento los productos biológicos probablemente compiten con el xantato por los sitios activos, disminuyendo la flotabilidad.

- ◆ El potencial zeta de la pirita sin tratar es mucho más negativo con xantato, indicativo de su adsorción sobre la pirita y el potencial zeta es menos negativo con el tiempo de tratamiento microbiológico.

- ◆ En presencia de xantato la hidrofobicidad y la flotabilidad de la pirita tratada 5, 10 y 16 días aumenta considerablemente con el tratamiento de biooxidación, debido a la presencia de especies biológicas, y finalmente para 21 días de tratamiento la oxidación y por tanto la transformación de la pirita fue importante, por lo que la flotabilidad del “mineral” disminuyó abruptamente.

- ◆ El potencial zeta de los minerales evidencia la adsorción de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ positivo en la pirita sin tratar a pH 8, y en la pirita tratada entre pH 3 y 6, así como la adsorción de microorganismos hasta pH 7 y de dos productos de oxidación a partir de pH 8, una especie negativa para los minerales tratados 10 y 16 días y una especie positiva o menos negativa para el mineral tratado 21 días. El xantato se adsorbe en todo el rango de pH estudiado.

- ◆ La oxidación biológica del mineral favorece considerablemente la flotabilidad de la pirita en presencia de xantato, sin embargo la oxidación excesiva disminuye la flotabilidad.

APÉNDICE

DEFINICIONES

La biooxidación [15] es un pretratamiento biológico en el que los sulfuros metálicos son oxidados metabólicamente por microorganismos, liberando paralelamente los metales preciosos atrapados en su interior. La aplicación de la biooxidación al tratamiento de las menas refractarias al proceso convencional de extracción de Au y Ag, cianuración, es un concepto relativamente nuevo, en comparación con la tostación y la oxidación química, viable en términos de recuperación del metal y de la economía del proceso.

Mecanismos [16]

La biolixiviación de los minerales sulfurosos es un proceso complejo ya que ocurren los procesos de oxidación galvánica, química y biológica simultáneamente. Un adecuado modelado de la cinética de la lixiviación bacteriana requiere que los roles específicos de las bacterias sean entendidos. Para la determinación sistemática de las etapas limitantes de velocidad en los procesos de lixiviación, se requieren modelos cinéticos basados en los mecanismos en los cuales la lixiviación bacteriana ocurre.

En la literatura, tres diferentes mecanismos de oxidación están envueltos en la lixiviación bacteriana de los minerales sulfurosos:

- 1.- Oxidación biológica directa de los minerales sulfurosos.
- 2.- Oxidación química de los minerales sulfurosos con hierro férrico. La oxidación química con el oxígeno es despreciada debido a que se asume que la oxidación con el hierro férrico es mucho más grande que la velocidad de oxidación con oxígeno.
- 3.- Oxidación galvánica de minerales menos nobles en mezclas de minerales sulfurosos (con FeS_2 más noble que CuFeS_2 más noble que ZnS).

En los procesos de lixiviación biológica estos tres mecanismos diferentes pueden ocurrir juntos.

Recientemente fue descrito para degradación de la pirita (FeS_2) un mecanismo de lixiviación mediada por un ion de hierro(III) vía tiosulfato y politionatos. En este mecanismo por tiosulfato, la unión Fe-S_2 es clave, después de que el grupo S_2 ha sido oxidado por iones de hierro(III) hexahidratado a un grupo tiosulfato. La hidrólisis produce tiosulfato y un ion de hierro(II). El tiosulfato es consecutivamente oxidado vía tetrionato, ácido disulfano-monosulfónico y tritionato, a sulfato. El azufre elemental aparece como un subproducto solamente. La función del *T. ferrooxidans* y *L. ferrooxidans* es suministrar o regenerar los iones oxidantes hierro(III).

Hierro [17]

Elemento químico de número atómico 26, masa atómica 55.8, configuración electrónica $(\text{Ar})3d^64s^2$, con diez isótopos, 4 de los cuales son estables. Elemento de transición, que actúa con estados de oxidación 2+ y 3+. Metal muy abundante en la corteza terrestre, se encuentra combinado en forma de óxidos (hematites, magnetita y limonita), carbonato (siderita) y sulfuro (pirita), forma parte de la composición de diversas metalproteínas, p.ej., las hemoglobinas. Metal de color negro lustroso, dúctil, maleable y muy tenaz, se oxida en contacto con el aire y tiene propiedades ferromagnéticas. Se conocen 4 formas alotrópicas del hierro, que se designan con las letras alfa, beta, gama y delta. Es el metal más empleado en la industria y, aleado con el carbono, forma aceros y fundiciones. Símbolo: Fe.

Hierro Dulce: Hierro de bajo contenido en carbono (menos del 0.02%) que, por la resistencia y tenacidad que le confiere su estructura fibrosa, se utiliza para fabricar objetos que han de soportar esfuerzos de tracción. También se usa en la industria eléctrica. Se obtiene por pudelaje del arrabio en los hornos de reverbero. Sinónimo: hierro forjado.

Pudelaje. Proceso de fabricación del hierro dulce a partir de fundición por adición de minerales con óxido de hierro, que disminuyen el contenido de carbono, sílice, fósforo y manganeso del producto fundido. La operación se realiza en los hornos de reverbero.

Horno. Dispositivo en el que se libera calor y se transmite directa o indirectamente a una masa sólida o fluida, con el fin de producir en ella una transformación física o química.

Alto Horno. Horno de elevada altura y diámetro, ensanchado en su parte central, para la reducción de minerales de hierro a hierro fundido. La reducción se consigue durante el descenso de los mismos con fundentes calcáreos o silíceos, según su naturaleza, junto con coque, circulando aire en contracorriente para facilitar la combustión del último.

Horno de Reverbero. Horno cuyo hogar está separado del material que se debe tratar, y en el que los gases de combustión se ponen en contacto con el material, sin peligro de que este se contamine por el combustible sólido.

Pirita [17]

Mineral del grupo de los sulfuros, de fórmula FeS_2 , que cristaliza en el sistema cúbico, en cubos de caras estriadas, en octaedros o en pentadodecaedros, formando también agregados masivos. Es muy pesado, tiene dureza entre 6 y 7 y presenta color amarillo dorado característico, con brillo metálico. Se altera fácilmente, pasando a limonita, y se encuentra en yacimientos de origen hidrotermal, asociado a galena y blenda; también en las rocas plutónicas, volcánicas y metamórficas, como mineral accesorio. Se emplea principalmente para la fabricación del ácido sulfúrico, y el óxido férrico residual, procedente de su tostación, puede utilizarse en la industria siderúrgica.

Limonita. Mineral del grupo de los hidróxidos, de fórmula $\text{FeO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, que en la mayoría de los casos da lugar a masas compactas o de aspecto terroso. Es frecuente la sustitución pseudomórfica en cristales de pirita, que conservan la forma externa, pero no la estructura. Tiene color amarillo pardo, es poco denso, blando y opaco. Constituye una mena importante de hierro.

Bacterias [18]

Nombre genérico de ciertos microorganismos unicelulares, unos parásitos y otros saprófitos, con muchas características de vegetales, pero hoy se clasifican más bien como protistos (Biol. Organismo generalmente microscópico formado por una masa indivisible de citoplasma. Los protistos son unicelulares. Comprenden bacterias, cianofíceas, protozoos, hongos y algas unicelulares. Tienen una función muy importante en la formación de los suelos, en las enfermedades del hombre, los animales y las plantas.); con excepción de los virus, son los seres más pequeños que se conocen (diámetro corriente de 3 a 5 micras), tienen la pared celular característica de los vegetales y algunas están provistas de flagelos; se reproducen por simple división de la célula, y la reproducción puede ser muy rápida: de 20 a 30 divisiones por minuto. Las formas principales son cocos y bacilos; los *cocos* son esféricos y pueden formar cadenas (estreptococos), racimos (estafilococos) o parejas (diplococos); y los *bacilos* son bacterias en forma de bastoncillo filiforme, recto o curvo; algunos causan enfermedades infecciosas, otros intervienen en la fermentación y en otros procesos químicos). Los bacilos son bastoncillos sueltos o en cadenas; los espirilos, bastoncillos doblados en espiral, y las espiroquetas, en forma de descorchador. Se encuentran en todas partes: en el cuerpo del hombre y los animales, en las plantas, en la tierra, el agua y el aire. Corresponde a las bacterias el papel clave en los ciclos orgánicos por los cuales cada generación de seres vivientes dispone de una constante provisión de carbono, nitrógeno y sales minerales indispensables para la vida; reduciendo los compuestos orgánicos a compuestos más simples, las bacterias liberan continuamente anhídrido carbónico para ser utilizado en el proceso de fotosíntesis. Las bacterias nitrificadoras toman nitrógeno del aire para hacer la proteína de sus células; algunas sintetizan amoníaco de las proteínas y otros compuestos que se encuentran en tejidos de organismos muertos; otras convierten el amoníaco en nitritos y nitratos que las plantas pueden utilizar. Algunas de estas nitrificadoras están en los suelos y otras sólo en los nódulos y raíces de plantas leguminosas (trébol, alfalfa, guisantes, etc.) y por eso los suelos empobrecidos se nitrogenan sembrando leguminosas. Las bacterias pueden ser cromógenas, cimógenas y patógenas, según produzcan pigmentos, fermentos o toxinas.

Algunas bacterias parásitas son patógenas: atacan los tejidos directamente o producen toxinas, y causan enfermedades como la tuberculosis, la tifoidea, el cólera, la sífilis y muchas más, pero la gran mayoría son saprófitas y no solamente inocuas, sino útiles para el hombre e indispensables para la vida. Intervienen en muchos procesos industriales, como la elaboración de quesos, vinagre, alcoholes, encurtidos, acetona, riboflavina y antibióticos, como bacitrina, polimixina, tirocidina, etc., lo mismo que en la eliminación de desperdicios y purificación de aguas negras. Pese a que la mayoría de los metales puede sufrir transformaciones microbiológicas, el potencial biotecnológico de las transformaciones de los metales y minerales no ha sido promocionado adecuadamente por los gobiernos, debido probablemente al número tan reducido de investigadores dedicados a ésta área y probablemente a que los mecanismos no han sido elucidados completamente, se trata de sistemas heterogéneos, con un diseño, ingeniería y control difíciles.

Flotación [19]

La Flotación, la cual se patentó en 1906, es indudablemente la técnica de procesamiento de minerales más importante y versátil y cada vez se usa y aplica más en el tratamiento de volúmenes cada vez más grandes.

La flotación es un proceso selectivo que se usa para llevar a cabo separaciones específicas a partir de menas complejas tales como plomo-zinc, cobre-zinc, etc. Inicialmente se desarrolló para tratar los sulfuros de cobre, plomo y zinc. Pero el campo de la flotación se ha extendido para incluir a los minerales oxidados y los no metálicos.

Para lograr una buena separación de las especies valiosas de la ganga, es necesario que dichas especies sean liberadas de la misma. Esto se logra tratando el mineral en circuitos de molienda. La separación se realiza en agua formándose una pulpa en la que las partículas sólidas se mantienen en suspensión por medio de agitadores especialmente diseñados para este caso.

La flotación en espuma aprovecha las diferencias en las propiedades físico-químicas de las superficies de las partículas minerales. Mediante el tratamiento con reactivos, las diferencias en las propiedades superficiales de los minerales que contiene la pulpa de flotación se amplían y así puede haber flotación. Una partícula de mineral se debe unir a una burbuja de aire se y esta última elevarla hasta la superficie de la pulpa. El proceso se aplica únicamente a partículas relativamente finas, ya que si son demasiado grandes, la adhesión entre el mineral y la burbuja será menor que el peso de la partícula y por lo tanto se separaran y no habrá flotación.

En la concentración por flotación, el mineral normalmente se transfiere a la espuma o fracción flotante, dejando la ganga en la pulpa, es decir las colas. Esta es la flotación directa opuesta a la flotación inversa, en la cual la ganga se obtiene en la fracción flotada.

Las partículas minerales solamente se adhieren a las burbujas de aire si el mineral repele en cierta medida al agua, es decir si es hidrofóbico. Una vez que las burbujas de aire alcanzan la superficie, únicamente pueden continuar sosteniendo la partícula mineral si forman una espuma estable; de otro modo revientan y cae la partícula mineral. Para alcanzar estas condiciones, es necesario usar los numerosos reactivos químicos conocidos como reactivos de flotación.

Técnicas Biológicas y Metalurgia [15]

Dentro de la **biohidrometalurgia** entra la **biolixiviación** la cual consiste de los procesos de lixiviación, extracción de metales contenidos en suelos y minerales debido a su solubilización, pero por medio de los microorganismos (que también pueden ser utilizados para acelerar la cinética de los procesos de lixiviación tradicional).

El **biobeneficio** de minerales se divide en dos partes 1) La **biofloculación/bioflotación** que consiste en la modificación de la superficie del mineral por medio de la acción de los microorganismos o de los metabolitos secretados, y 2) la **biooxidación** la cual representa a los procesos de oxidación (pretratamiento) de los minerales a causa de los microorganismos, en estos casos se oxida la matriz, que interfiere con el proceso convencional de extracción del metal. El metal de interés se recupera a partir de la matriz parcialmente oxidada.

La **biodecontaminación / biotecnología ambiental** es la eliminación de contaminantes ambientales por la utilización de microorganismos (levaduras, hongos o bacterias), vivos o muertos. Comprende los procesos de **biorremediación** y de **biodegradación**.

En la **biorremediación** entran los procesos de **biosorción** (absorción de contaminantes utilizando microorganismos que tienen la capacidad de absorberlos) y **bioacumulación** (acumulación de los metales pesados o tóxicos en algunos microorganismos) las cuales se aplican para purificar afluentes que contienen metales pesados. La biodegradación que como su nombre lo indica consiste de la degradación de compuestos orgánicos utilizados en la minería haciendo uso de los procesos biológicos.

El agotamiento de las reservas convencionales de oro y plata ha hecho que aumente considerablemente la investigación en los campos de exploración y metalurgia de estos metales. Así, minerales cuya explotación y procesamiento fueron en un tiempo rechazados, a la fecha presentan interés desde el punto de vista económico. Una mena refractaria de oro es aquella cuyo nivel de extracción de este metal por el proceso convencional de cianuración no supera el 80 %, incluso después de una molienda fina, lo que no permite la recuperación económica del metal [20]. Uno de los casos más frecuentes de refractariedad física o primaria en la naturaleza es cuando el oro se encuentra ocluido o finamente diseminado en una matriz de sulfuros, generalmente pirita y/o arsenopirita. En estos casos, ni siquiera una molienda muy fina hace posible la liberación del metal para su cianuración, debido a la imposibilidad de acceso de los iones cianuro a las partículas submicroscópicas de oro que están en el interior de la red cristalina de los sulfuros.

El método tradicional de pretratamiento de estos minerales y concentrados es la tostación. En el proceso de tostación de los sulfuros, se oxidan el arsénico y el azufre, y las partículas de oro quedan en el residuo. El objetivo de este método es la transformación de los sulfuros de hierro en óxidos de hierro de gran porosidad, para que los iones cianuro puedan penetrar por el calcinado y así aumentar la extracción de oro. El proceso de tostación es caro y tiene consecuencias negativas para el medio ambiente, puesto que genera gases que contienen azufre (SO₂), arsénico, antimonio y mercurio, y cuando el control no es adecuado, que es el caso más general, también hay pérdidas de plata. El tratamiento **biohidrometalúrgico de biooxidación** permite reducir estos problemas.

Potencial zeta [21]

Los coloides son muy abundantes, entre ellos pueden incluirse desde complejos sistemas biológicos como la sangre hasta sistemas funcionales como las pinturas, en los que la medición de su potencial zeta puede ser utilizada para su conocimiento y control.

Cada coloide contiene una superficie cargada eléctricamente que suele ser de naturaleza negativa, aunque también puede ser positiva. El modelo de la doble capa se usa para visualizar la atmósfera iónica en la proximidad del coloide cargado y explicar como actúan las fuerzas eléctricas de repulsión. Es posible entender este modelo considerando una secuencia de etapas que ocurren alrededor de un solo coloide negativo, si los cationes que neutralizan sus cargas son repentinamente retirados.

Es interesante considerar el efecto del coloide sobre los iones positivos en la solución. La atracción del coloide negativo hace que algunos iones positivos (llamados contra-iones) formen una capa adyacente alrededor de la superficie del coloide, esta capa de contra-iones es conocida como la capa de Stern. Otros iones positivos también son atraídos por el coloide negativo, pero al acercarse al coloide éstos son ahora rechazados por la capa de Stern y por otros iones positivos. Este equilibrio dinámico resulta en la formación de una capa difusa de contra-iones. Los contra-iones tienen una alta concentración cerca de la superficie, la cual disminuye gradualmente con la distancia, hasta que se logra un equilibrio con la concentración de los contra-iones en el seno de la disolución.

En la capa difusa hay un déficit de iones negativos (llamados co-iones por tener la misma carga que el coloide). Su concentración se incrementa gradualmente al alejarse del coloide, mientras que las fuerzas repulsivas del coloide son compensadas por los iones positivos hasta alcanzar nuevamente el equilibrio. Así la capa difusa puede ser visualizada como una atmósfera cargada rodeando al coloide. A cualquier distancia de la superficie, la densidad de carga está en función de la diferencia de concentración entre iones positivos y negativos. La densidad de carga es mucho mayor cerca del coloide y gradualmente disminuye a cero cuando las concentraciones de iones positivos y negativos se asemejan.

Los contra-iones de la capa de Stern y de la capa difusa juntos forman la llamada doble capa. El espesor de esta doble capa depende del tipo y concentración de los iones de la solución.

El coloide negativo y su atmósfera cargada positivamente producen un potencial eléctrico respecto al seno de la solución. Este tiene un valor máximo en la superficie y disminuye gradualmente con la distancia, aproximándose a cero fuera de la capa difusa. La caída del potencial y la distancia desde el coloide es un indicador de la fuerza repulsiva entre las partículas del coloide en función de la distancia a las cuales estas fuerzas entran en juego.

Un punto de particular interés es el potencial donde se unen la capa difusa y la de Stern. Este potencial es conocido como el potencial zeta, el cual es importante porque puede ser medido de una manera simple, mientras que la carga de la superficie y su potencial no pueden medirse. El potencial zeta puede ser una manera efectiva de controlar el comportamiento del coloide puesto que indica cambios en el potencial de la superficie y en las fuerzas de repulsión entre los coloides.

Teoría DLVO y comportamiento de los coloides.

La teoría DLVO (llamada así por Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek) se basa en el equilibrio entre las fuerzas opuestas de repulsión electrostática y atracción tipo van der Waals y explica por qué algunos coloides se aglomeran mientras que otros no lo hacen.

La repulsión electrostática llega a ser importante cuando los coloides se aproximan y la doble capa comienza a interferir. Se requiere energía para sobrepasar esta repulsión y forzar la unión entre las partículas. Esta energía aumenta fuertemente cuando las partículas se acercan. Se usa una curva de repulsión electrostática para indicar la cantidad de energía que hay que vencer para que las partículas puedan ser forzadas a juntarse. Esta energía llega a un valor máximo cuando las partículas están casi juntas y disminuye a cero fuera de la doble capa. Su valor máximo está relacionado con el potencial de la superficie.

La atracción de van der Waals entre los coloides es el resultado de las fuerzas entre las moléculas individuales de cada coloide. El efecto es aditivo; o sea, una molécula del primer coloide experimenta la atracción de van der Waals de cada molécula del segundo

coloide. Esto se repite para cada molécula del primer coloide y la fuerza total corresponde a la suma de todas ellas. Se usa una curva de energía de atracción para indicar la variación en las fuerzas de van der Waals con la distribución espacial entre las partículas.

La teoría DLVO explica la tendencia de los coloides a aglomerarse o permanecer separados al combinar la atracción de van der Waals y la curva de repulsión electrostática: la curva combinada es llamada la energía neta de interacción. A cada distancia el pequeño valor se resta del mayor valor para dar la energía neta. El valor neto se representa entonces arriba si es repulsivo o abajo si es atractivo, y así se forma la curva. La curva de interacción neta cambia siempre de atracción a repulsión y nuevamente a atracción. Si existe una zona repulsiva, entonces el punto de máxima energía de repulsión es llamado la barrera de energía. La altura de esta barrera indica que tan estable es el sistema. Para aglomerar dos partículas que van a chocar, estas deben tener suficiente energía cinética debido a su velocidad y masa, como para pasar por dicha barrera. Si la barrera desaparece, entonces la interacción neta es totalmente atractiva y consecuentemente las partículas se aglomeran. Esta región interna es referida como la trampa de energía, pues los coloides pueden considerarse como sistemas unidos por fuerzas de van der Waals.

Movilidad electroforética y potencial zeta [22].

Es posible alterar el entorno del coloide para aumentar o disminuir la barrera energética. Varios métodos pueden ser usados para este propósito, tales como cambios en la atmósfera iónica, en el pH o agregando compuestos activos para afectar directamente la carga del coloide. En cualquier caso, midiendo el potencial zeta se tendrá un indicativo el efecto de la alteración, principalmente en su estabilidad.

Uno de los principales efectos superficiales son los fenómenos electrocinéticos. La electroforésis es la inversa de la electroósmosis: en este caso, el líquido está inmóvil (sobre el plano de medida), las partículas se desplazan bajo el efecto de una diferencia de potencial entre los bornes de los electrodos, creando un campo eléctrico. Bajo el efecto de este campo, las partículas se desplazan hacia el ánodo o hacia el cátodo a través del líquido, según su carga.

La velocidad de desplazamiento o movilidad electroforética se convierte en potencial electrocinético a través de la fórmula de Smoluchowski. Y

$$V = D \zeta E / 4\pi\eta$$

donde:

V = Movilidad electroforética

D = Constante dieléctrica

ζ = Potencial electrocinético

E = Diferencia de potencial

η = Viscosidad

En este caso, el movimiento de las partículas se asocia a las fuerzas actuando sobre la doble capa. El cálculo de la movilidad electroforética puede deducirse de la relación precedente de Von Smoluchowski. Pero esta expresión tiene las restricciones siguientes:

- La partícula debe estar aislada en el líquido.
- El valor de la conductancia debe ser pequeño y no influenciar el campo externo.

Bibliografía

- [1] Johnson, D. B. Importance of microbial ecology in the development of new mineral technologies. *Proceedings of International Biohydrometallurgy Symposium 1999. Part A: Microbiology*. Elsevier. Holanda. (1999). 645-656.
- [2] Somasundaran, P., Ren, Y., Rao, M. Y. Application of biological processes in mineral processing. *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 133 (1998) 13-23.
- [3] Sánchez López, A. A., López Valdivieso, A., y Song, S. Mecanismos de adsorción de colectores xantato en la interfase pirita/solución acuosa y su efecto en flotación. *Memorias del XIV Congreso Internacional de Metalurgia Extractiva*. Pachuca, Hgo. México (2004).
- [4] Fuerstenau, M. C., Kuhn, M. C., Elgillani, D. A. The role of dixanthogen in xanthate flotation of pyrite. *TRANS AIME*, Vol 241 (1968) 148-156.
- [5] Miller, J. D., Du Plessis, R., Kotylar, D. G., Zuh, X., Simmons, G. L., The low-potential hydrophobic state of pyrite in amyl xanthate flotation with nitrogen. *Int. J. Mineral. Process.* Vol 67 (2002) 1-15.
- [6] Silverman, M. P. And Lundgren, D. G. Studies on the Chemoautotrophic Iron Bacterium *Ferrobacillus Ferrooxidans* I. An Improved Medium and a Harvesting Procedure for Securing High Cell Yields. *J. Bacteriol.* Vol. 77, 1959. 642 pp.
- [7] Fuersteneau, M. C., Miller, J. D., Kuhn, M. C. *Chemistry of flotation*, AIME, New York (1985).

- [8] Parks, G. A. The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides and aqueous hydrocomplex systems. *Chem. Rev.*, Vol. 65, (1965) 177-198.
- [9] Hochella, M. F. Nanoscience and Technology: The next revolution in the earth sciences. *Earth and planetary science letters*, Vol. 203, (2003) 593-605.
- [10] A. Ringbon, Formación de complejos en Química Analítica. Versión española de Carlos Montuenga, Alambra, Madrid 1979. 1ª. Versión en español. Complexation in Analytical Chemistry 1963. Jhon Wiley and Sons Inc.
- [11] Y. Lourié E.M.Hungrie, Aide-mémoire de chimie analytique, Editions Moscou, Traduction française, 1975.
- [12] López-Valdivieso, Ojeda-Escamilla, C., Song, S., Lázaro-Baéz, I., González-Martínez, I. Adsorption of isopropyl xanthate ions onto arsenopyrite and its effect on flotation. *Int. J. Miner. Process.* Vol. 69, (2003) 175-184.
- [13] Fuersteneau, M. C., Kuhn, M. C., Elgillani, D. A. The role of dixanthogen in xanthate flotation of pyrite. *Trans AIME*, Vol. 241, (1968) 148-156.
- [14] Modelo Matemático de Biolixiviación de Calcopirita. David Misael Mercado Peña. Tesis Facultad de Química. En Proceso.
- [15] Nagaoka, T., Ohmura, N. and Saiki, H. A novel mineral processing by flotation using *Thiobacillus ferrooxidans*. Proceedings of International Biohydrometallurgy Symposium 2001. Elsevier. Holanda. (2001) 335-342.
- [16] W. Sand, T.Gehrke, P.-G Jozsa and A. Schippers. Direct versus indirect bioleaching. pp27-49

[17] Diccionario Esencial de las Ciencias. Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. Editorial Espasa, Madrid (2001).

[18] Gran Diccionario Enciclopédico Ilustrado en XII Tomos. Tomo II. Selecciones del Reader's Digest. México (1986).

[19] Wills, B. A. Tecnología de procesamiento de minerales, tratamiento de menas y recuperación de minerales. Noriega Eds. Ed. Limusa. 1ª ed. en español. México (1987).

[20] Guay, W. J. Proceedings From the 110th AIME meeting on gold and Silver leaching, recovery and economics., Vol. III. Chicago, (1981) 22-26.

[21] ZETA-METER, Inc. Potencial Zeta: Un curso completo en cinco minutos.

[22] ZETA-METER, Inc. Manual del equipo Zeta Meter 3.0+.