

20574



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

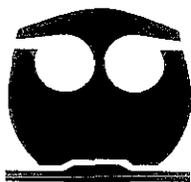
FACULTAD DE QUÍMICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

57

“EFECTO DEL ION $Ag(+)$ SOBRE LA BIOLIXIVIACIÓN DE
CALCOPIRITA CON MICROORGANISMOS MESÓFILOS Y
TERMÓFILOS MODERADOS”

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRÍA EN METALURGIA
P R E S E N T A :
ALFONSO LÓPEZ JUÁREZ.

22



México, D. F.

2001



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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. LENA RUIZ AZUARA.

Primer Vocal: M. en C. JORGE ORNELAS TABARES.

Secretario. Dr. JOSÉ LUZ GONZÁLEZ CHÁVEZ.

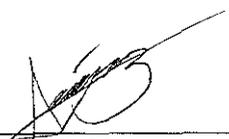
1er. Suplente: Dr. JORGE PÉREZ.

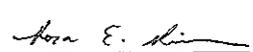
2do. Suplente: M. en C. ISABEL GRACIA MORA.

Sitio donde se desarrolló el tema:

Universidad Complutense de Madrid.
Facultad de Ciencias Químicas.
Departamento de Ciencia de Materiales e Ing. Metalúrgica.
Laboratorio de Metalurgia Extractiva.

Universidad Nacional Autónoma de México.
Facultad de Química.
Departamento de Ingeniería Metalúrgica.
Laboratorio de Metalurgia Extractiva.


Sustentante: I. Q. M. Alfonso López Juárez.


Asesor: Dra. Rosa Elva Rivera Santillán.

DEDICATORIAS.

A la Familia López Juárez con mucho cariño.

A dos personitas que hacen siempre agradable el llegar a casa:

Nadia

y

Montserrat

A la gente que ha estado a mi lado durante todo este tiempo.

AGRADECIMIENTOS.

A la Sección de Becas y Convenios de la Oficina de Relaciones Internacionales de la **Universidad Complutense de Madrid** por el apoyo económico para la realización de la estancia de investigación.

A la **Dirección General de Asuntos al Personal Académico, DGAPA- UNAM**, por la beca otorgada para la realización de la tesis a través del proyecto de PAPIIT (**Proyecto IN210000**).

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, **CONACyT**, por la beca crédito otorgada para la realización de los estudios de Maestría.

AGRADECIMIENTOS.

A nuestra **Máxima Casa de Estudios.**

A la **Facultad de Química.**

A la doctora **Rosa Elva Rivera Santillán** por la paciencia, los consejos y el tiempo dedicado a la revisión y corrección de este trabajo.

A los miembros del **Jurado** por el tiempo que se dieron para revisar y corregir esta tesis.

A la **Universidad Complutense de Madrid** por el apoyo económico para la realización de la estancia de investigación.

A la Sra. **Ana María Vaca** de la **Dirección General de Intercambio Académico** por conseguir la beca para la estancia de investigación en los momentos más difíciles de nuestra **Alma Mater.**

Al **Grupo de Investigación en Biohidrometalurgia** del Departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Facultad de Ciencias Químicas de la UCM.

A los doctores **Antonio Ballester Pérez** y **María Luisa Blázquez Izquierdo** de la UCM por todos los consejos

Al doctor **Jesús Ángel Muñoz Sánchez** por mostrarnos algunas de las muchas cosas hermosas que encierra la bella España.

A la Química **Laura C. Cancho Rodríguez** por ayudarme en todo momento a “zanjar” los problemas que se presentaron durante la experimentación

Esperando no omitir a alguna persona:

A mis grandes amigos y compañeros de la maestría: al casi M. en C. **Manuel Herrero**, al casi Dr. **Gerardo Farfán**, al recientemente nuevo M. en C. **José Trinidad Pérez** y finalmente al más antiguo M. en C. **Miguel A. Hernández**, por todos los momentos compartidos.

A todos los "vecinos" del laboratorio de Corrosión por los "ratos de sano esparcimiento" que hemos compartido. **Fernanda, Celia, Carmen, Edgar Onofre, Manuel Rojas, Alfredo Zavaia**.

Al super grupo de extractiva: **José Luis Alarcón Flores, Ventura Becerril**, por estar siempre unidos.

Apartado especial de agradecimiento merece **Miriam Enríquez Pimentel** por todos los años que llevamos de amistad y esperando que sea para la eternidad

A la casi IQ. **Iraís Quintero Ortega** por su gran amistad.

A mis amigos de toda la vida. **Israel Gómez, Juan Pablo Rojas, José Luis Durán, Noé Martínez, Roberto Fonseca, José Magno**.

A los señores **Gilberto López** y **Cristina Juárez** con la respectiva descendencia, gracias por permitirme formar parte de esta gran familia.

Y como los últimos siempre serán los primeros, al final quiero agradecer profundamente y de una forma especial a la gran persona que ha estado a mi lado en todo momento además de brindarme su cariño y apoyo de manera incondicional, gracias **Sandra P. Gómez Navarro**.

A **Dios**, por todo...

ÍNDICE GENERAL.

Objetivos e hipótesis.

Objetivo general.

Objetivos particulares.

Hipótesis

Resumen. i

Abstract. iii

1 Bases teóricas.

1.1 El cobre. 1

1.1.1 Minerales de cobre, su beneficio. 2

1.2 Biohidrometalurgia 5

1.2.1 Biolixiviación. 5

1.2.2 Biooxidación. 5

1.3 Pasado, presente y futuro de la biohidrometalurgia. 5

1.3.1 Pasado 5

1.3.2 Presente. 6

1.3.2.1 Extracción de cobre 6

1.3.2.2 Pretratamiento de minerales refractarios de oro 6

1.3.3 Futuro. 8

1.3.3.1 Extracción de cobre. 8

1.3.3.2 Pretratamiento de minerales refractarios de oro. 8

1.3.3.3 Recuperación de otros metales. 8

Contenido.

1.4 Métodos de biolixiviación.	9
1.4.1 <i>In Situ</i>	9
1.4.2 En escombreras.	9
1.4.3 Lixiviación en montones	9
1.4.4 Lixiviación dinámica.	9
1.5 Ventajas de la biolixiviación.	10
1.6 Desventajas de la biolixiviación	11
1.7 Mecanismos de biolixiviación.	12
1.7.1 Mecanismo de ataque directo.	12
1.7.2 Mecanismo de ataque indirecto.	12
1.7.3 Mecanismo de ataque mixto.	13
1.7.4 Lixiviación de contacto.	15
1.7.5 Lixiviación cooperativa.	17
1.7.6 Nuevos mecanismos de ataque indirecto	17
1.7.6.1 Mecanismo de ataque indirecto vía tiosulfato.	17
1.7.6.2 Mecanismo de ataque indirecto vía polisulfuro.	18
1.8 Microorganismos utilizados en hidrometalurgia.	20
1.8.1 Los mesófilos:	21
1.8.1.1 <i>Thiobacillus ferrooxidans</i> .	21
1.8.1.2 <i>Leptospirillum ferrooxidans</i> .	22
1.8.1.3 <i>Thiobacillus thiooxidans</i> .	22
1.8.2 Los termófilos moderados:	22
1.8.2.1 <i>Sulfobacillus thermosulfidooxidans</i> .	23
1.8.3 Los termófilos extremos:	23
1.8.3.1 <i>Sulfolobus acidocaldarius</i> .	23

Contenido.

1.8.3.2 <i>Sulfolobus brierleyi</i> .	23
1.9 Calcopirita.	24
1.9.1 Biolixiviación de calcopirita, su problemática.	25
1.9.2 Factores que afectan la disolución de la calcopirita.	25
1.9.2.1 Estructura cristalina.	25
1.9.2.2 Estructura electrónica.	26
1.10 Efecto catalítico de la plata en la biolixiviación de calcopirita.	29

2 Experimental.

2.1 Reactivos y materiales	32
2.1.1 Reactivos.	32
2.1.2 Mineral de partida.	32
2.1.3 Microorganismos.	32
2.2 Equipos de experimentación.	33
2.3 Técnicas de control, monitoreo y caracterización.	33
2.4 Metodología de trabajo	35
2.4.1 Caracterización de la muestra mineral.	35
2.4.1.1 Caracterización química	35
2.4.1.2 Caracterización mineragráfica.	36
2.4.1.3 Caracterización granulométrica.	36
2.4.2 Selección y adaptación de microorganismos.	36
2.4.2.1 Selección de microorganismos.	36
2.4.2.2 Adaptación de los microorganismos al concentrado de cobre.	37
2.4.2.3 Adaptación de microorganismos al ion Ag^+	37
2.4.3 Estudios de biolixiviación	37

2.4.4 Efecto de la concentración de H^+ sobre la disolución del concentrado.	38
2.4.5 Caracterización de residuos.	38
2.4.5.1 Difracción de rayos X, DRX.	38
2.4.5.2 Microscopía electrónica de barrido, MEB.	38
3 Resultados y discusión.	
3.1 Caracterización de la muestra mineral	39
3.1.1 Caracterización química.	39
3.1.2 Caracterización mineralográfica.	39
3.1.3 Caracterización granulométrica.	42
3.2 Selección y adaptación de microorganismos.	44
3.2.1 Selección de microorganismos.	44
3.2.2 Adaptación de los microorganismos al concentrado de cobre.	48
3.2.3 Adaptación de microorganismos al ion Ag^+ .	50
3.3 Estudios de biolixiviación.	58
3.3.1 Estudios de biolixiviación con microorganismos mesófilos.	58
3.3.2 Estudios de biolixiviación con microorganismos termófilos moderados.	63
3.4 Efecto de la concentración de H^+ sobre la disolución del concentrado.	70
3.5 Caracterización de residuos.	75
3.5.1 Microscopía electrónica de barrido, MEB.	75
3.5.2 Difracción de rayos X, DRX.	86
4 Conclusiones.	91
5 Bibliografía.	93

OBJETIVOS E HIPÓTESIS.

Objetivo General.

- I Estudiar la lixiviación de la Calcopirita en presencia de microorganismos mesófilos y termófilos moderados.

Objetivos particulares.

- i. Determinar la cinética de biolixiviación de Calcopirita con microorganismos mesófilos y termófilos moderados.
- ii. Determinar el efecto del ion Ag^+ en la lixiviación de Calcopirita con microorganismos mesófilos y termófilos moderados.
- iii. Determinar el efecto de la temperatura sobre la cinética de disolución de la Calcopirita.
- iv. Determinar el efecto del pH en la disolución de la Calcopirita.
- v. Determinar las condiciones para alcanzar la máxima recuperación de cobre.

Hipótesis de trabajo.

La disolución biológica de la Calcopirita, en presencia de microorganismos acidofílicos, depende de la temperatura de trabajo. A mayor temperatura la cinética de extracción y la disolución aumentan

La disolución microbiológica de la Calcopirita se ve influenciada por la adición de pequeñas cantidades de ion Ag^+ .

El efecto del ion Ag^+ se ve modificado por la temperatura de trabajo.

Introducción.

Resumen.

De los sulfuros minerales de cobre, la Calcopirita, es el más común y la principal fuente comercial de dicho metal. Aproximadamente el 90% del cobre en el mundo se obtiene a partir de sulfuros minerales, de los cuales la Calcopirita, CuFeS_2 , llamado sulfuro primario de cobre, es el mineral más importante. Los sulfuros secundarios de los que también se extrae cobre son la Covelita, CuS , Calcocita, Cu_2S ; y la Bornita, Cu_5FeS_4 .

La recuperación de cobre de estos minerales se realiza, principalmente, mediante procesos pirometalúrgicos en los que el sulfuro es sometido a una fusión, previa concentración por procesos convencionales de flotación. El problema de las emisiones de SO_2 en estos procesos, debido a legislaciones ambientales cada vez más enérgicas, paralelamente a la disminución de las reservas de minerales de alta ley con yacimientos cada vez más pobres y complejos, ha provocado el surgimiento y desarrollo de nuevos procesos más simples y económicos, como las técnicas hidrometalúrgicas, para el tratamiento de los concentrados. El porcentaje de cobre extraído por vías hidrometalúrgicas a nivel mundial se estima en un 34%.

Hasta la fecha se han investigado diversos procesos hidrometalúrgicos para la recuperación de cobre a partir de sus concentrados. Varios de estos procesos oxidan el sulfuro a azufre elemental evitando así la contaminación atmosférica. Sin embargo, estos procesos no pueden competir con los procesos pirometalúrgicos.

Dentro de los procesos hidrometalúrgicos, el interés de los procesos biológicos radica en su bajo costo y la eliminación de emisiones de SO_2 . Sin embargo, aunque las bacterias aceleran considerablemente la lixiviación, la cinética del proceso en condiciones estáticas es lenta, con períodos que van desde los 3 hasta los 20 años y con recuperaciones que oscilan entre el 20 y el 60%.

Introducción.

La biolixiviación de sulfuros metálicos se lleva a cabo por bacterias tales como *Thiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*, entre otras, a través de la generación de iones Fe(III) y la oxidación de azufre.

La oxidación de la Calcopirita por efecto del ion férrico en soluciones ácidas produce azufre elemental, el cual tiende a cubrir las partículas de sólido y de este modo interfiere con el transporte de electrones y con el flujo de reactivos y productos entre la fase sólida y la solución.

Investigaciones previas han demostrado el efecto catalítico de la plata sobre la lixiviación de Calcopirita en medios ácidos de Fe(III). El mismo fenómeno ocurre durante la biolixiviación.

Al parecer, la presencia de microorganismos hierrooxidantes acelera la oxidación de Fe(II) a Fe(III) generando las condiciones necesarias para disolver tanto a la Calcopirita como a una película, al parecer de Ag_2S , formada sobre la superficie del sustrato sólido, lo cual acelera la disolución química debido además al efecto galvánico de oxidación de la Calcopirita. En resumen, el ion ferroso y el azufre elemental formados al ser oxidados por ciertos microorganismos regeneran el ion Ag^+ que cataliza la disolución de la Calcopirita.

En este trabajo se estudió la biolixiviación de un concentrado de Calcopirita utilizando cultivos de bacterias mesófilas y termófilas moderadas en presencia de iones plata. Los resultados obtenidos de las pruebas muestran que la adición de pequeñas cantidades de plata en la solución (0.3 g de Ag^+ /kg. de concentrado) incrementa la extracción de cobre en presencia de microorganismos mesófilos; en el caso de microorganismos termófilos moderados la presencia de Ag^+ no tiene un efecto importante. El aumento en la temperatura de lixiviación acelera la cinética de disolución de la Calcopirita.

Introduction.

Abstract.

Of the sulphide minerals of copper, the Chalcopyrite, is the most common and the main commercial source of this metal. Approximately 90% of the copper in the world is obtained from sulphide minerals, of those which the Chalcopyrite, CuFeS_2 , named primary sulphide of copper, is the most important mineral. The secondary sulphides of those that copper is also extracted are the Covelite, CuS ; Chalcocite, Cu_2S ; and the Bornite, Cu_5FeS_4 .

The recovery of copper from these minerals is carried out, mainly, by means of pyrometallurgical processes in those that the concentrate is subjected to a smelting. previous concentration for conventional processes of flotation. The problem of the emissions of SO_2 in these processes, due to more and more strict environmental legislations, parallelly to the decrease of the reserves of minerals of high law with more and more poor and complex deposits, it has caused the emergence and development of new simpler and more economic processes, as the hydrometallurgical techniques, for the treatment of concentrate. The copper extracted by hydrometallurgical routes at the world is considered the 34%.

So far diverse hydrometallurgical processes have been investigated for the copper recovery from its concentrates. Several of these processes oxidize the sulphide to elementary sulfur avoiding this way the atmospheric pollution. However, these processes cannot compete with the pyrometallurgical processes.

Inside the hydrometallurgical processes, the interest of the biological processes resides in its low cost and the elimination of emissions of SO_2 . However, although the bacterias accelerate considerably the leaching, the kinetics of the process in static conditions is slow, with periods that they go from the 3 to the 20 years and with recoveries that oscillate between the 20 and 60%.

Introduction.

The metal sulphide bioleaching is carried out by bacteria such as *Thiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*, among other, through the generation of ions Fe(III) and the oxidation of sulfur.

The Chalcopyrite oxidation by the ferric ions in acid solutions produces elementary sulfur, which spreads to cover the particles of solid and this way it interferes with the transport of electrons and with the flow of reagents and products between the solid phase and the solution.

Previous investigations have demonstrated the catalytic effect of the silver on the Chalcopyrite leaching in acid environments of Fe(III). During the bioleaching, the same phenomenon happens.

Apparently, the presence of ferrooxidans microorganisms accelerates the oxidation of Fe(II) to Fe(III) generating the necessary conditions to dissolve as the Chalcopyrite as a film, apparently of Ag_2S , formed on the surface of the solid substrate, which accelerates the chemical dissolution and also the galvanic effect of oxidation of the Chalcopyrite. In summary, the ferrous ion and the elementary sulfur formed when being oxidized by certain microorganisms regenerate the ion Ag^+ which accelerates the Chalcopyrite dissolution.

In this work, the bioleaching of a concentrate of Chalcopyrite using strains of mesophiles and moderate thermophiles microorganisms in presence of silver ions was studied. The obtained results of the tests show that the addition of small quantities of silver in the solution (0.3 g of Ag^+ /kg of concentrate) increases the copper extraction in presence of mesophiles microorganisms; in the case of moderate thermophiles microorganisms the presence of Ag^+ doesn't show an important effect. The increase in the leaching temperature accelerates the kinetics of Chalcopyrite dissolution.

I
BASES TEÓRICAS.

1.1 El cobre.

El cobre fue el primer metal utilizado por el hombre y actualmente es el tercero en consumo mundial, después del hierro y el aluminio¹. La figura 1.1 muestra el consumo mundial de cobre a finales del siglo XVIII y hasta el siglo XX en relación con algunos eventos históricos.

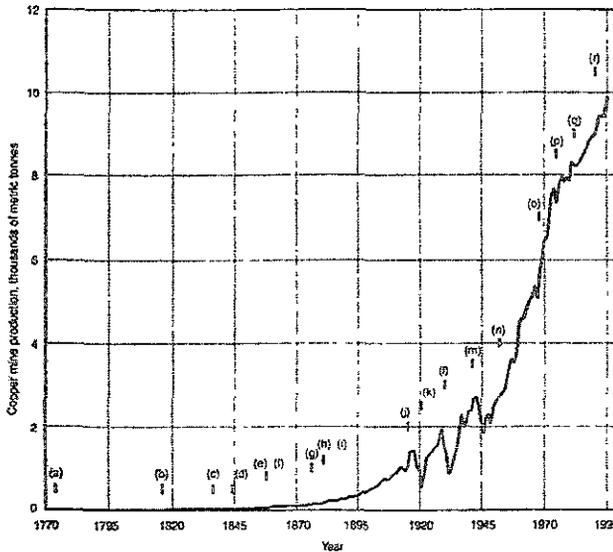


Figura 1.1 Consumo mundial de cobre de 1770 a finales del siglo 20¹.

(a) Primer telégrafo eléctrico demostrado por Georges Le Sage, 1774. (b) Telégrafo eléctrico de 8 millas de longitud mostrado en Inglaterra por Francis Ronalds, 1816. (c) Samuel F. B. Morse muestra el telégrafo eléctrico, 1836; primera línea de telégrafo de tipo Morse instalada entre Washington y Baltimore, 1844. (d) Primer cable bajo el Canal de la Mancha por Jacob y Walkins Brett, 1845. (e) Primera instalación de un generador eléctrico para alumbrado de un edificio en Inglaterra, 1858. (f) Primer cable de telégrafo transatlántico, en operación sólo de agosto 5 a agosto 28, 1858. (g) Alexander Graham Bell inventa y demuestra el teléfono, 1876. (h) Primer prototipo eléctrico de una locomotora construida por los hermanos Siemens, 1881. (i) Thomas Alva Edison instala la primera estación de generación pública en Nueva York, 1881. (j)

Primera Guerra Mundial, 1914 – 1918. (k) Invención de la concentración de minerales por flotación, 1921. (l) La gran depresión, 1929. (m) Segunda Guerra Mundial, 1939 – 1945. (n) Guerra de Corea, 1951- 1953. (o) Fundación de CIPEC, reemplazada en 1991 por GIEC. (p) Crisis petrolera, 1975. (q) Recesión económica, 1982. (r) Recesión económica. 1990.

1.1.1 Minerales de cobre, su beneficio.

Los minerales de cobre se presentan en la naturaleza en forma de menas sulfuradas, menas oxidadas y en asociaciones con otros sulfuros metálicos.

Dentro del primer grupo, los más abundantes son los sulfuros primarios. Calcopirita, y los sulfuros secundarios, Calcocita, Covelita y Bornita^{2,3}. Todas estas especies mineralógicas se encuentran asociadas en mayor o menor proporción con Pirita. En la figura 1 2 se presenta una panorámica global de los mayores yacimientos de cobre en el mundo.

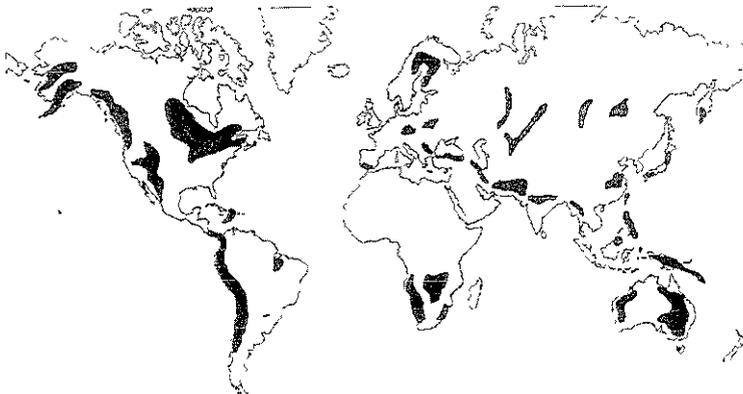


Figura 1.2 Distritos mineros y mayores reservas de cobre en el ámbito mundial¹.

Los yacimientos de este tipo de asociaciones minerales son numerosos, destacando países como Australia, Chile, Estados Unidos, México, entre otros⁴. Fig. 2.

En el segundo grupo, minerales oxidados, tienen importancia industrial la Azurita, Malaquita, Crisocola y Cuprita, minerales típicos de Chile. En este grupo se suele incluir al cobre nativo, que aunque químicamente no es un mineral oxidado, si lo es desde el punto de vista metalúrgico.

El tercer grupo, de los sulfuros complejos, son asociaciones de sulfuros primarios con otros sulfuros metálicos, principalmente Pirita, Blenda y Galena. Por su abundancia y las dificultades de tratamiento (minerales finamente diseminados), constituyen una materia prima de gran interés como fuente de cobre y otros metales.

Los minerales sulfurados constituyen actualmente la principal fuente de suministro de cobre en el mundo. La mayoría de éstos se tratan por el proceso convencional de concentración por flotación y fusión de los concentrados. Un serio problema del procesado pirometalúrgico de los concentrados sulfurados es la contaminación medioambiental a causa de las plantas de tostación y fundición, cuyos gases generados contienen vapores de metales tales como antimonio, bismuto, arsénico, estaño y otros; además de óxidos de nitrógeno y azufre. Por tal motivo, en las últimas décadas, se han investigado alternativas hidrometalúrgicas para el beneficio de los concentrados de Cu, Zn y Pb^{5, 6, 7}.

Tradicionalmente, se han utilizado soluciones lixiviantes de Fe^{3+} en medio ácido, $Fe_2(SO_4)_3$, para la mayoría de los procesos hidrometalúrgicos. En los últimos años, sin embargo, la atención ha ido dirigida al tratamiento en medio $FeCl_3$ ⁶. También se han realizado estudios de procesos en autoclaves que consisten en oxidar los sulfuros en reactores sometidos a presiones y temperaturas elevadas⁵.

El principal inconveniente de la aplicación industrial de estos últimos procesos hidrometalúrgicos es el elevado costo asociado a una lixiviación a temperatura y presión elevadas. En el caso de la lixiviación en medio cloruro, los costos se incrementan debido a la necesidad de usar equipos resistentes a la acción corrosiva del Cl⁻. Por tal motivo, estos procesos sólo se han desarrollado a nivel planta piloto y no son competitivos industrialmente con los procesos pirometalúrgicos. En el marco de este contexto, los procesos biológicos de beneficio de minerales sulfurados para la recuperación de metales surgen como una alternativa a las técnicas de ataque químico dentro de la metalurgia extractiva de los metales no ferrosos

Actualmente, los métodos de biolixiviación y biooxidación para extraer cobre a gran escala de sus minerales y sus concentrados son comercialmente aplicados. Las operaciones comerciales han demostrado de forma convincente que las cualidades – beneficios medioambientales y de salud, operaciones simples, ventajas en costos operacionales, de capital y desempeño – han hecho de estos procesos, alternativas viables para la industria minera.

1.2 Biohidrometalurgia.

1.2.1 y 1.2.2 Biolixiviación y biooxidación.

Aunque los términos biolixiviación y biooxidación son a menudo usados indistintamente, existen diferencias técnicas entre ambos procesos³. Biolixiviación se refiere al uso de bacterias, principalmente *Thiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans* y especies termofílicas de *Sulfobacillus acidianus* y *sulfolobus*, para lixiviar el metal de interés, por ejemplo, cobre o zinc de sus minerales. La biolixiviación consiste en poner el valor metálico de interés en solución durante la oxidación. Esas soluciones son manejadas para una máxima recuperación del metal y el residuo sólido es desechado. La biooxidación se refiere a un proceso de pretratamiento que utiliza los mismos microorganismos que la biolixiviación, para catalizar la degradación del mineral sulfurado, Piritita o Arsenopiritita comúnmente, el cual contiene Ag, Au o ambos, finamente diseminados. La biooxidación deja el valor metálico en la fase sólida y la solución es desechada.

1.3 Pasado, presente y futuro de la biohidrometalurgia.

1.3.1 Pasado.

En el contexto histórico, se menciona que la biolixiviación de cobre de sus minerales fue practicada muchos siglos antes del descubrimiento de las bacterias. En aquellos tiempos el proceso era puramente empírico y no había relación alguna entre éste y la parte biológica. Parece que en China, la biolixiviación fue empleada al menos 100 ó 200 años antes de Cristo y en Europa por lo menos desde el siglo II. De acuerdo a algunos autores, más de 2 millones de toneladas de cobre han sido biolixiviadas de depósitos de cobre de la mina Falun en Suecia Central desde 1867. La biolixiviación de cobre de minerales parcialmente oxidados en la mina Río Tinto en España fue

documentada en 1752. El cobre disuelto en todos estos casos fue precipitado de la solución cargada con hierro metálico⁹.

1.3.2 Presente.

Los primeros reportes que demuestran la acción de las bacterias en la biolixiviación de cobre datan de los años 1950's. L. C. Bryner y J. V. Beck junto con sus estudiantes en la Universidad de Brigham Young en Provo Utah encontraron las mismas bacterias, *Thiobacillus ferrooxidans(Tf)* y *Thiobacillus thiooxidans(Tt)*, en drenajes de minas de cobre de la mina a cielo abierto Kennecott en Bingham Canyon, Utah, las que habían sido halladas en drenajes ácidos de minas de carbón. Ellos demostraron experimentalmente que la bacteria *Tf* es capaz de lixiviar varios minerales sulfurados de cobre así como también Molibdenita, pero esta última sólo en presencia de Pirita¹⁰.

1.3.2.1 Extracción de cobre.

Las primeras aplicaciones comerciales de la biolixiviación fueron para tratar minerales marginales de bajo contenido metálico por el método de lixiviación "dump". Aplicaciones recientes de esta tecnología utilizan el método de lixiviación "heap". Actualmente se encuentran en operación 10 plantas comerciales que utilizan métodos biológicos, es decir, involucran algún microorganismo vivo para acelerar la solubilización de metales a partir de sus minerales sulfurados¹⁰. Tabla 1.1.

1.3.2.2 Pretratamiento de minerales refractarios de oro.

En la actualidad se encuentran operando seis plantas para el pretratamiento de biooxidación de concentrados sulfurados de Au y Ag que son refractarios a métodos convencionales de extracción Tabla 1.2. Estas plantas utilizan grandes reactores

Bases teóricas.

agitados y aireados para la biooxidación de minerales de Pirita y Arsenopirita buscando recuperar los valores de oro y plata¹¹.

Planta.	Ton/día	Años en operación.
Lo Aguirre, Chile	16,000	1980 - 1996.
Gundpowder's Mammoth Mine, Australia	<i>in situ</i> ^a	1991 -
Mt. Leyshon, Australia	1,370	1991 - en cierre
Cerro Colorado, Chile	16,000	1993 - ...
Girilambone, Australia	2,000	1993 -
Ivan- Zar, Chile	1,500	1994 - ...
Quebrada Blanca, Chile	17,300	1994 -
Andacollo, Chile	10,000	1996 -
Dos Amigos, Chile	3,000	1996 -
Zaldivar, Chile	≈ 20,000	1998 -

Tabla 1.1 ^a ≈ 1.2 millones de toneladas¹⁰.

Planta	Ton/día.	Años en operación.
Fairview, Sudáfrica.	35	1986, 1991 -
Sao Bento, Brasil.	150	1990 - ...
Harbour Lights, Australia.	40	1992 - 1994.
Wiluna, Australia	115	1993 - ...
Ashanti, Ghana.	1,000	1994 - ...
Youanmi, Australia	120	1994 - 1998.

Tabla 1.2¹⁰.

1.3.3 Futuro.

1.3.3.1 Extracción de cobre.

En un futuro inmediato los tanques agitados de biolixiviación para el procesamiento de concentrados sulfurados de cobre serán una realidad. Una prueba en planta piloto de un año de duración, en Tasmania Australia, ha demostrado la viabilidad técnica y comercial del empleo de microorganismos moderados en la solubilización y recuperación de cobre a partir de un concentrado sulfurado finamente molido a través del proceso de extracción por solventes, Sx, y electrodeposición, Ew¹⁰.

1.3.3.2 Pretratamiento de minerales refractarios de oro.

Demostraciones comerciales de la tecnología de biooxidación para el pretratamiento de minerales sulfurados de bajas leyes en metales preciosos refractarios han revelado la factibilidad de aplicar técnicas biológicas para la liberación de los metales de interés utilizando microorganismos extremos (60 a 75 °C)⁹.

1.3.3.3 Recuperación de otros metales.

El futuro de la biohidrometalurgia está dirigido hacia el beneficio de minerales oxidados, silicatos y carbonatos. Además, la biooxidación de concentrados de oro y plata en tanques agitados está teniendo un avance cada vez mayor para tratar de optimizar los procesos y de abatir costos de capital y operación. Así, en un futuro cercano hay que esperar un gran desarrollo de los procesos biohidrometalúrgicos en tanques agitados de una amplia variedad de sulfuros: Co, Ga, Mo, Ni, Zn y Pb.

Billiton ha desarrollado el proceso BioNIC[®] como una tecnología para la biolixiviación de níquel a partir de minerales de baja ley¹¹. La biolixiviación de cobalto a partir de concentrados piríticos es ya una realidad en este año.

1.4 Métodos de biolixiviación.

La lixiviación bacteriológica hoy en día, es una de las principales operaciones de la biotecnología aplicada a la industria de la metalurgia extractiva. La biolixiviación puede llevarse a cabo de diferentes maneras.

1.4.1 *In Situ*.

Lixiviación aplicada a minerales de muy baja ley, <0.1%. Esta técnica consiste en irrigar las paredes de la mina con una solución lixivante. El mineral debe haber sido fisurado o fracturado con anterioridad o bien debe ser un material poroso. Este proceso se utiliza en las minas donde las reservas convencionales del mineral ya han sido agotadas.

1.4.2 En escombreras.

Las escombreras son montones de mineral de grandes dimensiones en los que se acumulan minerales muy pobres, 0.1 a 0.5%. Se utilizan terrenos adecuados en los que la solución lixivante con la que se irriga el mineral pueda ser colectada, normalmente por la parte inferior del montón, para posteriores tratamientos, generalmente extracción por solventes, seguida de una reducción electrolítica, en los que se recupera el metal. La solución lixivante (rafinado), es reciclada para atacar más mineral.

1.4.3 Lixiviación en montones.

En este método, el mineral a tratar tiene una ley superior al caso anterior. El tamaño de partícula es más uniforme y la lixiviación es más rápida. El material a lixiviar se amontona sobre una superficie impermeabilizada y especialmente preparada para ello

1.4.4 Lixiviación dinámica.

Este proceso se lleva a cabo en grandes reactores agitados mecánica o neumáticamente generando un movimiento continuo de la pulpa. Se tienen condiciones del proceso más controladas y por tanto un rendimiento de la lixiviación mayor. En la actualidad se han realizado numerosos estudios para la aplicación de este proceso a

concentrados de sulfuros metálicos, aunque su aplicación comercial aún no es una realidad.

1.5 Ventajas de la biolixiviación.

Los argumentos que Miller¹² expone a favor de la biolixiviación de minerales refractarios de oro y plata, también aplican al beneficio de los minerales sulfurados de cobre:

1. Se generan productos finales estables desde el punto de vista ecológico. Por ejemplo, durante el tratamiento de menas de Arsenopiritas refractarias que contienen Au, el arsénico se estabiliza mediante precipitación como arsenato férrico, en lugar de arsenito impuro, subproducto de tostación, difícil de eliminar, de purificación costosa y sin mercado.
2. El tiempo necesario para obtener los permisos ecológicos al adoptar esta tecnología pueden acortarse, lo que se traduce en una reducción global de explotación de la zona.
3. Menor costo y tiempo de legalización de los productos de desecho.
4. Los costos de capital y operación son menores para el caso de minerales de baja ley. El costo energético está limitado al bombeo de las soluciones.
5. Ausencia de contaminación por dióxido de azufre.
6. Las plantas de biolixiviación utilizan equipos sencillos, por lo que esta tecnología es apropiada para empresas que no cuentan con un gran soporte, ni de personal calificado, ni de mantenimiento.
7. Selectividad del ataque microbiológico. Consecuencia, fácil separación de los subproductos del proceso.
8. Bajo consumo de reactivos, especialmente ácidos, ya que los mismos microorganismos se encargan de acidificar el medio.

- 9 La biolixiviación es tan versátil que permite que haya variaciones en los principales parámetros de operación a lo largo del tiempo. Por ejemplo, cantidad de sulfuros, composiciones mineralógicas, etc.

1.6 Desventajas de la biolixiviación.

Contrario a todo lo anteriormente descrito, existe una serie de desventajas que, en muchos casos, han impedido la comercialización de la biolixiviación y que deberán ser superadas para que el proceso sea económicamente competitivo con los métodos actuales de explotación:

1. Cinética lenta. Pese a que las bacterias aceleran notablemente distintas reacciones de oxidación, el proceso de biolixiviación es todavía muy lento, del orden de días e incluso meses y hasta años.
2. Las aguas ácidas generadas en este proceso deben también ser tratadas antes de verterlas a la naturaleza. Problema presente en prácticamente todos los procesos de *metalurgia extractiva*.
3. Dificultad de implantación a partir de los procesos actuales en funcionamiento.
4. La industria extractiva está deprimida y con graves problemas de capital, por lo que dispone de muy poco margen de maniobra para la industrialización y adaptación de nuevos procesos.

1.7 Mecanismos de biolixiviación.

Hasta la fecha existe una controversia generalizada acerca del papel que desempeñan los microorganismos en los procesos de biolixiviación y biooxidación.

De una exhaustiva revisión realizada por M. Boon¹³ se puede decir que los modelos que a la fecha se proponen son básicamente dos. Algunos autores plantean un mecanismo de ataque de los microorganismos directo¹⁴. Otros plantean el mecanismo de ataque indirecto que supone que el proceso se lleva a cabo por medio de una reacción química sobre la superficie del mineral a través de un agente oxidante, que en la mayoría de los casos es Fe(III). El papel de los microorganismos, en este ataque, es sólo el de oxidar el Fe(II) a Fe(III)^{15, 16}, es decir, reciclar el oxidante.

1.7.1 Mecanismo de ataque directo.

En el mecanismo de ataque directo se considera que la bacteria está asociada íntimamente con la superficie del sustrato sólido y que el sulfuro es biológicamente oxidado¹⁴. Sin embargo, el mecanismo específico, enzimático o electroquímico, por el cual ocurre esta oxidación no ha sido totalmente develado. En este caso se considera como un prerrequisito indispensable un contacto entre la bacteria y la superficie del mineral. Fig. 1.3.

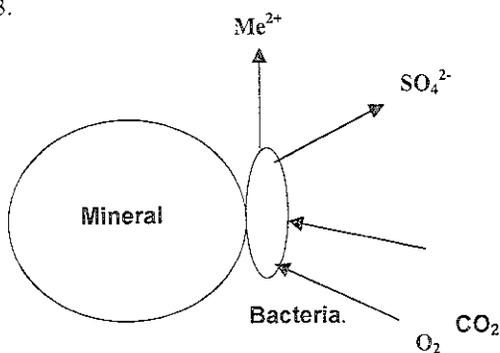
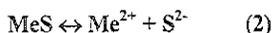


Figura 1.3 Mecanismo de ataque biológico directo¹³.

Así, los compuestos de azufre inorgánico son oxidados a sulfatos en varias etapas intermedias catalizadas por la acción de los microorganismos presentes:



Donde el proceso está controlado por el siguiente equilibrio:



Esta reacción se encuentra muy desplazada hacia la izquierda, por ello a medida que los microorganismos oxidan los sulfuros a sulfatos, la reacción anterior se desplaza hacia la derecha según el principio de LeChatelier.

1.7.2 Mecanismo de ataque indirecto.

En contraparte, en el mecanismo indirecto se considera que el sulfuro es oxidado químicamente por acción de algún agente oxidante, comúnmente Fe(III), y la función de los microorganismos es sólo la de (re)generar a esta especie. En este caso no es necesario un contacto físico entre la bacteria y el sustrato sólido. La reacción de oxidación química puede ser completa, en cuyo caso se producen Fe(II) e iones sulfatos,

Fig. 1.4.

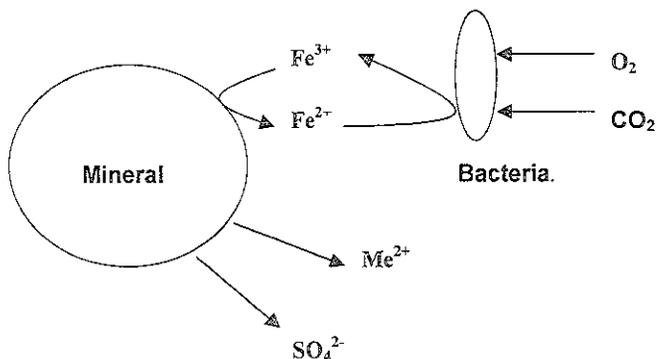


Figura 1.4 Mecanismo de ataque biológico indirecto. Oxidación química completa¹³.

La reacción de oxidación puede también ser incompleta, en este caso se producen S° y Fe(II). Fig. 1.5.

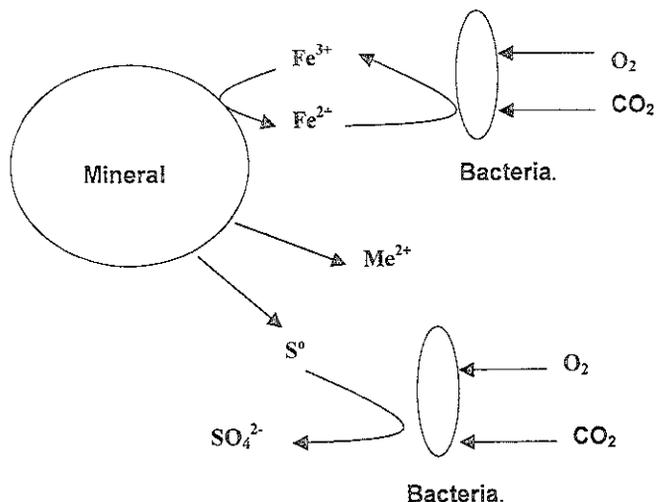


Figura 1.5 Mecanismo de ataque biológico indirecto. Oxidación química incompleta¹³.

En la tabla 1.3 se enlistan ejemplos de las reacciones de oxidación para el caso de la Calcopirita de acuerdo a los mecanismos anteriormente descritos.

Mecanismo	Estequiometría.	Reacción.
Directo	$\text{CuFeS}_2 + 4.25\text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + \text{Fe}^{3+} + 0.5\text{H}_2\text{O}$	Biológica
Indirecto Completo	$\text{CuFeS}_2 + 16\text{Fe}^{3+} + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 17\text{Fe}^{2+} + 16\text{H}^+$ $17\text{Fe}^{2+} + 17/4\text{O}_2 + 17\text{H}^+ \rightarrow 17\text{Fe}^{3+} + 17/2\text{H}_2\text{O}$	Química Biológica
Indirecto Incompleto	$\text{CuFeS}_2 + 4\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{S}^0 + 5\text{Fe}^{2+}$ $5\text{Fe}^{2+} + 5/4\text{O}_2 + 5\text{H}^+ \rightarrow 5\text{Fe}^{3+} + 5/2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{S}^0 + 3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2\text{SO}_4$	Química Biológica Biológica

Tabla No1.3¹³.

1.7.4 Lixiviación de contacto.

Diversos estudios para aclarar el proceso interfacial de degradación de los sulfuros metálicos desde los puntos de vista químico y físico^{17,18}, han omitido la importancia y consideración de sustancias poliméricas extracelulares (EPS), excretadas por las bacterias. Sin embargo, dado que distintos mecanismos electroquímicos, bioquímicos y de superficie están interactuando, se necesita considerar la función de éstas. Para que exista un ataque biológico en la superficie del sulfuro, la presencia de EPS entre la bacteria y la partícula sólida es un prerequisite, esto es, una capa de compuestos orgánicos entre la bacteria y el mineral. Por lo anterior, a últimas fechas se ha redefinido el término de lixiviación directa como lixiviación de contacto. Existen evidencias suficientes para considerar el papel de la formación de la película orgánica en las interacciones bacteria/sustrato¹⁹. Tales películas han sido observadas con bacterias *Thiobacillus ferrooxidans* en un medio conteniendo Pirita como sustrato²⁰

Figura 1.6.

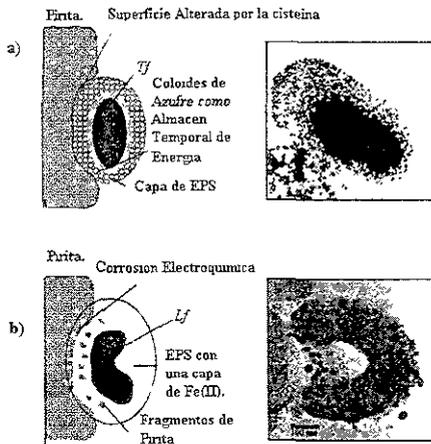


Figura 1.6 Lixiviación de contacto: a) *Tf* durante la extracción de S y b) *Lf* atacando FeS_2 ¹⁶.

Para conocer la función de la EPS en los procesos de biolixiviación, fue analizada la composición química de la película producida por las bacterias *Tf* desarrolladas en FeS_2 . Para lograr la disolución de la Pirita, las células atacan la superficie del mineral por medio de la EPS (lipopolisacáridos), y oxidan la superficie del mineral a ácido sulfúrico y Fe(III) . El primer ataque a la Pirita es debido a los iones complejos exopoliméricos de Fe(III) debido a una interacción electroquímica con la superficie del sustrato cargada negativamente. Figura 1.7.

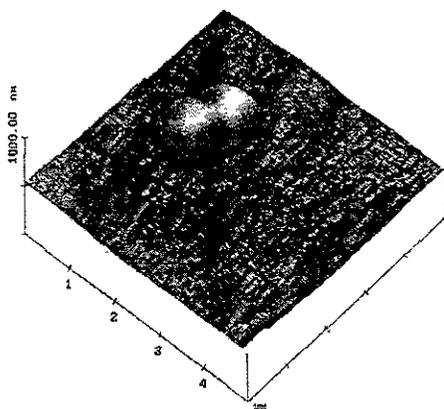


Figura 1.7 *T. ferrooxidans* sobre una falla superficial. Microscopio de Fuerza Atómica¹⁵.

Considerando las propiedades superficiales hidrofóbicas de los microorganismos, el ataque a los sulfuros es presumiblemente dominado por fuerzas de atracción (fuerzas de Van der Waals). En el caso de la Pirita se involucran también interacciones electrostáticas. Este tipo de interacciones es corroborado por estudios recientes sobre la estructura molecular de la Pirita¹⁴

1.7.5 Lixiviación cooperativa.

Recientemente se ha propuesto un mecanismo en el que la lixiviación se lleva a cabo de una forma simbiótica, esto es, el proceso en el cual las bacterias adheridas atacan la superficie del mineral, mientras que las bacterias libres contribuyen al ataque indirecto de éste¹⁶. Figura 1.8.

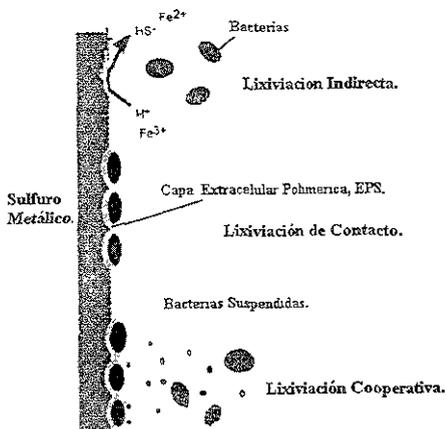


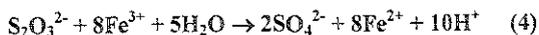
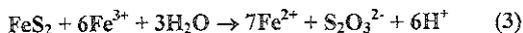
Figura 1.8 Esquema representativo de la biolixiviación indirecta, la de contacto y la biolixiviación cooperativa de sulfuros metálicos¹⁶.

1.7.6 Nuevos mecanismos de ataque indirecto.

Estudios más recientes proponen dos mecanismos de ataque indirecto de biolixiviación: mecanismo de ataque indirecto vía tiosulfato y mecanismo de ataque indirecto vía polisulfuro¹⁵.

1.7.6.1 Mecanismo de ataque indirecto vía tiosulfato.

En el mecanismo de ataque vía tiosulfato se propone que es el Fe(III) contenido en el EPS el que ataca de forma indirecta al sulfuro según las siguientes reacciones:

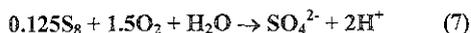
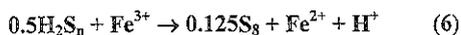
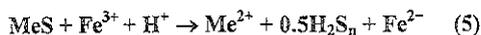


En este mecanismo se propone que, una vez que la bacteria está adherida a la superficie del mineral, el ion férrico contenido en la capa del exopolímero extracelular comienza a atacar al sulfuro metálico de forma indirecta, según (3), produciendo ion ferroso y tiosulfato. Este último reacciona con el ion férrico generando otros productos intermediarios como los tetratiónatos, tritiónatos, hasta llegar al sulfato de acuerdo a (4).

De acuerdo a este mecanismo, los sulfuros que se degradan a través de esta ruta son la Pirita, FeS_2 , la Molibdenita, MoS_2 , y la Tugstenita, WS_2 . El ion Fe(III) es el agente oxidante exclusivamente. Figura 1.9.

1.7.6.2 Mecanismo de ataque indirecto vía polisulfuro.

En el segundo caso se propone que, de acuerdo al enlace que presenta el mineral, los protones pueden atacar primeramente la red cristalina según las reacciones:



donde ($n \geq 2$).

Según este mecanismo el papel que las bacterias desempeñan durante la biolixiviación es el de producir ácido sulfúrico, abasteciendo al medio de protones para la hidrólisis del mineral y manteniendo el pH del sistema en un valor tal que los iones Fe(III) puedan estar presentes en solución para realizar el ataque químico del mineral. Dentro de los minerales que son susceptibles de disolverse a través de este mecanismo están la Calcopirita, CuFeS_2 ; la Esfalerita, ZnS y la Galena, PbS . Figura 1.9.

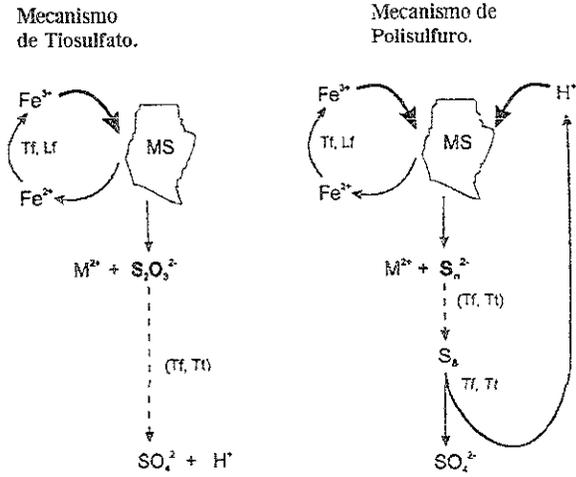


Figura 1.9. Esquema representativo de los mecanismos indirectos vía tiosulfato y polisulfuro en la (bio)lixiviación de sulfuros metálicos. MS=sulfuro metálico; M^{2+} =ion metálico; $S_2O_3^{2-}$ =tiosulfato; S_n^{2-} =polisulfuro con cadena larga (n); S_8 =azufre elemental; Tf, Lf, Tt=*Thobacillus ferrooxidans*, *Leptosprillum ferrooxidans* y *Thiobacillus thiooxidans*¹⁵, respectivamente.

1.8 Microorganismos utilizados en hidrometalurgia.

Los seres humanos, las lombrices de tierra, los caracoles y los hongos tienen mucho en común ya que animales, plantas y organismos más elementales (hongos, levaduras y algas verdes), están todos formados por células eucariontes cuyo núcleo contiene, entre otras cosas, el DNA que determina su constitución genética. En cambio las bacterias son diferentes²¹

Las bacterias junto con las cianobacterias (algas verde azuladas), son protistas unicelulares inferiores conocidos como procariontes. Las células procarióticas no tienen un núcleo verdadero, sino que el DNA de la bacteria está presente como una molécula simple en el interior de la célula. La forma y estructura de los procariontes son relativamente limitadas: las bacterias pueden ser esferas (cocos), varillas rectas (bacilos), o varillas curvas (espirales). Sin embargo, la falta de variedad de forma está *más que compensada por la inmensa diversidad de características metabólicas y por su adaptabilidad.*

Para poder comprender por completo el fenómeno de oxidación bacteriana, es necesario familiarizarse con términos tales como quimiolitóautotróficos obligados y autótrofos facultativos, en combinación con el sistema que clasifica a las bacterias en mesófilas, termófilas moderadas y termófilas extremas. Sin embargo, para fines más prácticos es suficiente conocer que algunos organismos obtienen su energía mediante la oxidación de materiales inorgánicos tales como los minerales (los quimiolitótrofos) y algunos utilizan el bióxido de carbono del aire como única fuente de carbono (los autótrofos). En efecto, algunos organismos, los quimiolitóautotróficos, obtienen su energía de materiales inorgánicos y utilizan CO₂ como fuente de carbono (están obligados a hacerlo así). Por otra parte, las bacterias heterotróficas utilizan compuestos orgánicos como fuente de carbono. Hay aún otras bacterias que aunque pueden obtener su carbono por metabolización de compuestos orgánicos, tienen la facultad de ser autotróficas en determinadas condiciones (autótrofas facultativas)

Hay especies de bacterias que se desarrollan mejor en determinados intervalos de temperatura. Algunas, las criófilas, en frío (menos de 20°C) Las mesófilas, en caliente (20°C - 40°C); otras, las termófilas moderadas, en un medio más caliente (40°C - 55°C) y algunas, las termófilas extremas, necesitan un ambiente muy caliente (más de 55°C). Ninguna de las bacterias criófilas participa en la oxidación de minerales²².

Los microorganismos importantes en biohidrometalurgia pueden clasificarse en tres grupos:

- Mesófilos de los géneros *Thiobacillus* y *Leptoespirillum*.
- Termófilos moderados del género *Sulfobacillus*
- Termófilos extremos de los géneros *Sulfolobus acidanus*, *Metallosphaera* y *Sulfurococcus*.

1.8.1 Los mesófilos:

Thiobacillus ferrooxidans, *Tf*. Esta bacteria es el microorganismo dominante en la oxidación de minerales sulfurados y es la que se desarrolla en el medio más ácido. Tiene una forma de bastoncillo con un tamaño de célula de 0.3 a 0.5 μm de diámetro y de 1.0 a 1.7 μm de longitud. Sus fuentes de energía son el Fe^{2+} y el azufre reducido; oxida prácticamente todos los minerales sulfurados conocidos. Crece en un intervalo de pH de 1.0 a 6.0, siendo el pH óptimo para alcanzar la máxima velocidad de crecimiento entre 2.0 y 2.5. Sobrevive en un intervalo de temperatura de 2°C a 40°C, pero el más favorable es de 28°C a 35°C. El *Tf* prolifera en cuestión de horas, dividiéndose en dos bastoncillos idénticos. Estos, a su vez, aumentan de tamaño y vuelven a dividirse y así continúa la proliferación en forma exponencial. Normalmente, en un sistema en actividad, las poblaciones bacterianas alcanzan cifras de 10^9 a 10^{10} células por mL de

pulpa. Sin embargo, incluso con esta elevada densidad no hay pruebas de su presencia a simple vista²³.

Generalmente estas bacterias trabajan en ambientes de calor y acidez tan hostiles que no se produce contaminación por otros microorganismos.

Leptospirillum ferrooxidans, *Lf* Estas células tienen forma de espiral de diferentes longitudes, son fácilmente diferenciables de la *Tf*; son ligeramente más delgadas y tienen un movimiento mucho más frecuente realizado con un largo flagelo polar. Su fuente de energía es el Fe^{2+} .

Esta bacteria crece en medios donde hay Pirita, pero la carencia de la capacidad de oxidar al azufre restringe su crecimiento en algunos otros minerales sulfurados, incluyendo a los concentrados de Calcopirita.

Thiobacillus thiooxidans, *Tt*. Se parece a la *Tf* por el medio ácido en el que se desarrolla y en su morfología, aunque en ésta los bastoncillos usualmente poseen un flagelo polar dando una movilidad mayor en comparación con la *Tf*; su crecimiento óptimo es a una temperatura cercana a los 30° C.

Esta bacteria se diferencia también de la *Tf* porque no presenta la capacidad para oxidar al hierro.

1.8.2 Los termófilos moderados:

Entre los cultivos de bacterias que presentan la capacidad de oxidar hierro y minerales sulfurados alrededor de los 50°C existen distintos géneros.

Todas ellas presentan una tinción Gram positiva, y también tienen en común una versatilidad de nutrientes mucho más amplia que las autotróficas obligadas, *Thiobacillus ferrooxidans* y *Leptospirillum ferrooxidans*, que presentan una tinción Gram negativa²³.

Sulfobacillus thermosulfidooxidans. Estas bacterias han sido aisladas de medios geotérmicos de menas de minerales sulfurados y sobre los depósitos de carbón en el este de Europa. Su forma ha sido descrita como esporas sin movilidad.

Estas especies de bacterias pueden tener una variedad de formas, con tamaños de 0.8 a 6 μm . Las bacterias son generalmente más pequeñas cuando crecen autotróficamente en Fe^{2+} , en ausencia de extractos de levaduras.

La temperatura óptima de crecimiento de estas bacterias asociada con la oxidación de Fe^{2+} está generalmente entre los 45°C y 50°C, aunque están activas dentro de un amplio rango de temperaturas.

1.8.3 Los termófilos extremos:

Las morfologías similares de las termófilas extremas, esféricas aproximadamente, y la oxidación de hierro y/o azufre que ha sido estudiado encubre una diversidad de tipos en términos de sus taxonomías y de su actividad en la oxidación bacterial. Los cultivos que oxidan S^0 fueron clasificados como *Sulfolobus acidocaldarius*²³.

Sulfolobus acidocaldarius. Su morfología es de forma esférica, extremadamente termofílica y oxida al hierro y/o al azufre. Su temperatura óptima de crecimiento en medio rico en Fe^{2+} es de alrededor de 70°C.

A partir de esta bacteria se adaptaron algunos cultivos para que su crecimiento sólo fuera heterotrófico y para que no pudiera oxidar al hierro o al azufre. Para el crecimiento de la bacteria *Sulfolobus acidocaldarius* en medio que contenga azufre, la temperatura óptima es de 65°C a 80°C.

Sulfolobus brierleyi. Para el crecimiento de esta bacteria se requiere la presencia de extractos de levadura en medios que contengan minerales piritosos y/o Fe^{2+} en la solución. La oxidación de minerales es más lenta que cuando se está en contacto con la

especie anterior. La capacidad de crecimiento autotrófico de esta bacteria ha sido desarrollada adaptándola en un medio que contiene azufre, pero se ha llegado a encontrar que la agitación inhibe el crecimiento de bacterias.

1.9 Calcopirita.

Aproximadamente el 90% del cobre en el mundo se obtiene a partir de sulfuros minerales²⁴, de los cuales la Calcopirita, CuFeS_2 , es el mineral más importante²⁵. Los sulfuros secundarios de los que también se extrae cobre son la Covelita, CuS ; Calcocita, Cu_2S ; y la Bornita, Cu_5FeS_4 ³.

La recuperación de cobre de estos minerales se realiza, fundamentalmente, mediante procesos pirometalúrgicos en los que el sulfuro es sometido a una fusión, previa concentración por procesos convencionales de flotación. Sin embargo, el problema de las emisiones de SO_2 en estos procesos, debido a legislaciones ambientales cada vez más enérgicas, ha provocado el surgimiento y desarrollo de nuevos procesos más simples y económicos, técnicas hidrometalúrgicas, para el tratamiento de los concentrados. El porcentaje de cobre extraído por vías hidrometalúrgicas se estima en un 34%²⁶

Paralelamente, la disminución de las reservas de minerales de alta ley, con yacimientos cada vez más pobres y complejos, ha restringido el uso de métodos de lixiviación dinámicos, en favor de procesos estáticos. El interés de los procesos de biolixiviación radica en su bajo costo y la eliminación de emisiones de SO_2 . Sin embargo, pese a que las bacterias aumentan considerablemente el proceso de disolución, la cinética de este proceso en condiciones estáticas es lenta, con períodos que van desde los 3 hasta los 20 años y con recuperaciones que oscilan entre el 20 y el 60%²⁷.

1.9.1 Biolixiviación de calcopirita, su problemática.

La Calcopirita, CuFeS_2 , es el mineral más importante. Desde el punto de vista industrial, la biolixiviación de la Calcopirita presenta mayor interés debido a que su ataque hidrometalúrgico es muy difícil. Este problema está directamente relacionado al mecanismo de ataque el cual es un fenómeno electroquímico^{28,29}.

Los estudios realizados en este campo están dirigidos a mejorar la cinética de disolución a través de alguno de los siguientes factores:

- Utilización de un mayor número de microorganismos lixiviantes, lo que involucra microorganismos que viven a temperaturas más elevadas (termófilos moderados y termófilos extremos).
- Estudio de la influencia de factores físico-químicos (tamaño de partícula, temperatura, pH, agentes catalizadores, etc.).

1.9.2 Factores que afectan la disolución de la Calcopirita.

1.9.2.1 Estructura cristalina.

La Calcopirita cristaliza en el sistema tetragonal, estructura tipo esfalerita. En una celda unitaria los átomos de azufre se disponen en un empaquetamiento cúbico con los átomos metálicos ocupando los intersticios del tetraedro, de forma que los átomos de cobre y hierro ocupan posiciones alternas a lo largo del eje C. Cada átomo metálico es coordinado por un tetraedro de átomos de azufre y cada átomo de azufre por uno de átomos de cada metal (dos de cobre y dos de hierro), con un ligero desplazamiento de los átomos de azufre hacia los vértices Fe-Fe. Fig. 1.10. Esto produce una distorsión de la red cristalina que según algunos autores, puede afectar al proceso de disolución³⁰.

Por otra parte, la anisotropía de la conductividad eléctrica de la calcopirita, mayor a lo largo del eje tetragonal (C), que en la dirección perpendicular, también influye en su disolución, según planos cristalinos preferentes³¹.

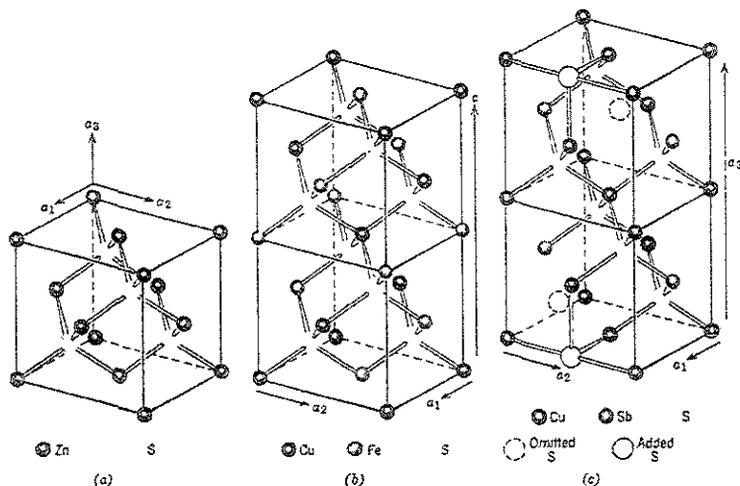


Figura 1.10 Estructuras cristalinas de (a) esfalerita, (b) calcopirita y (c) tetrahedrita³⁴.

1.9.2.2 Estructura electrónica.

El enlace entre los átomos de la Calcopirita es esencialmente covalente fluctuando entre dos estados iónicos: Cu^+ , Fe^{3+} , $(\text{S}^{2-})_2$ y Cu^{2+} , Fe^{2+} , $(\text{S}^{2-})_2$, representando los extremos de una serie en la cual la mayoría de las Calcopiritas serían intermedias entre ambos. Sin embargo, estudios de espectroscopia Mössbauer han demostrado que todas las Calcopiritas son esencialmente idénticas⁵, aunque la cuestión de que diferentes Calcopiritas se lixivien a distinta velocidad continúa siendo objeto de controversia.

De acuerdo a Teranishi³², los cristales naturales de Calcopirita tienen el comportamiento típico de un semiconductor. Su conductividad a temperatura ambiente varía entre 8 y $20 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

La combinación de los orbitales atómicos para formar orbitales moleculares da por resultado el desdoblamiento de los niveles de energía de los orbitales atómicos originales³³. En un mineral, la combinación de orbitales atómicos n de un tipo determinado, originará una serie de orbitales moleculares de energías espaciadas que constituyen la banda de energía³⁴. La banda de valencia está asociada a los aniones y la banda de conductancia a los cationes³⁵. Fig. 1.11.

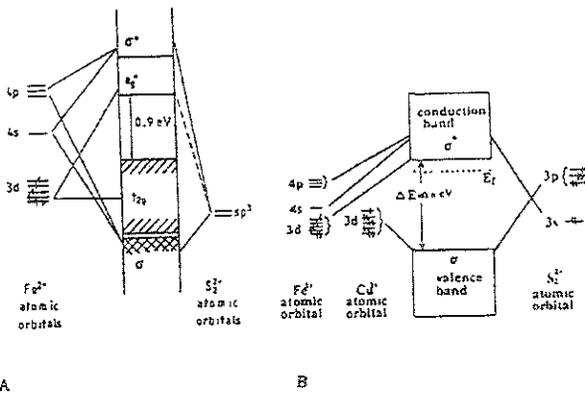


Figura 1.11 Modelos de estructuras electrónicas para (a) pirita y (b) calcopirita¹⁵.

El espacio y la ocupación de las bandas determinan que una sustancia sea conductor, aislante o semiconductor. Si las bandas están completamente ocupadas o vacantes y la energía entre bandas es grande, la sustancia será un aislante. Una sustancia que tiene una banda parcialmente ocupada será un conductor.

En un semiconductor (Calcopirita), con una distribución electrónica en bandas semiocupadas, algunos electrones pueden excitarse térmicamente desde la banda casi completa a la banda casi vacante. El número de electrones excitados aumentará con la temperatura, por lo que la conductividad de un semiconductor se incrementará con el

incremento de la temperatura³⁵. Dependiendo de si son predominantes los electrones, en la banda semivacía, o las vacantes en la banda semiocupada, se habla de semiconducción tipo n o tipo p respectivamente.

Para una configuración iónica Cu^+ , Fe^{3+} , $(\text{S}^{2-})_2$, el cobre sustituido por el hierro proporciona un defecto negativo y el hierro por el cobre un defecto positivo. Cabe esperar entonces que una Calcopirita rica en hierro sea relativamente conductora, tipo n, y una Calcopirita rica en cobre resistiva o tipo p. Un hecho que apoya esto es que las muestras de yacimientos ricos en hierro tienen menor resistividad que aquellas provenientes de yacimientos ricos en cobre³⁶.

Los átomos del metal y del azufre se enlazan en la red cristalina. De acuerdo a la teoría de orbitales moleculares y a la teoría de enlaces de valencia, la banda con el más alto nivel de energía, que está llena de electrones, es la banda de valencia. En el caso de sulfuros tales como la Pirita, Molibdenita y Tungstenita, las bandas de valencia provienen sólo de los orbitales de los átomos metálicos, mientras que las bandas de valencia de otros sulfuros como la Calcopirita y Esfalerita se derivan de ambos átomos, metálico y del azufre.

Debido a lo anterior los enlaces que se presentan en los sulfuros como la Pirita, Molibdenita y Tungstenita pueden ser destruidos sólo con agentes oxidantes tan fuertes como el Fe(III). En el caso de los otros sulfuros, además de los iones férricos, los protones pueden remover electrones de las bandas de valencia, causando el rompimiento entre el metal y el azufre del sulfuro. En resumen, sulfuros tales como la Calcopirita y la Esfalerita serán más o menos solubles en ácido, mientras que la Pirita, Molibdenita y la Tungstenita serán insolubles.

1.10 Efecto catalítico de la plata en la biolixiviación de calcopirita.

De los sulfuros minerales de cobre, la Calcopirita es el más común y la principal fuente comercial de ese metal. El cobre se recupera de los concentrados de Calcopirita principalmente por procesos pirometalúrgicos. En esos procesos el azufre se convierte a dióxido de azufre que a su vez se transforma en ácido sulfúrico para cumplir con las leyes ambientales de emisión de contaminante³⁷.

Hasta la fecha se han investigado diversos procesos hidrometalúrgicos para la recuperación de cobre a partir de sus concentrados^{5,38,39}. Varios de esos procesos reducen el sulfuro a azufre elemental evitando así la contaminación atmosférica. Sin embargo, estos procesos no pueden competir con los procesos pirometalúrgicos.

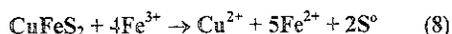
Se ha demostrado que la oxidación de la Calcopirita por efecto del ion férrico en soluciones ácidas produce azufre elemental, el cual tiende a cubrir las partículas de sólido y de este modo interfiere con el transporte de electrones y el flujo de reactivos y productos entre la fase sólida y la solución⁴⁰, deteniendo así el proceso de disolución.

Aunque no ha sido posible evitar o reducir la formación de azufre o, en su defecto, oxidarlo más rápidamente a través de ciertos microorganismos, se siguen realizando estudios para prevenir, remover o modificar el recubrimiento de azufre en la superficie de la Calcopirita. Estos estudios contemplan: (1) una molienda por fricción a partículas más pequeñas para obtener una mayor área superficial; (2) remolienda de los residuos de lixiviación para volver a exponer la superficie de la Calcopirita a la solución lixivante y por consiguiente a los microorganismos; y (3) el uso de agentes catalíticos para alterar la química del azufre elemental formado⁴¹.

Los dos primeros métodos físicos han tenido éxito pero tienen aplicaciones muy limitadas debido al alto costo asociado a la conminución del material. Una ruta de oxidación de la Calcopirita catalizada por ciertos iones parece acelerar considerablemente la velocidad de lixiviación de ésta.

Estudios anteriores han reportado el uso de diversos cationes como agentes catalíticos en la biolixiviación de calcopirita^{41 42 43}. De dichos estudios se concluyó que uno de los cationes que más incrementa la velocidad de disolución de la Calcopirita es la plata, Ag^+ .

En soluciones ácidas de sulfato férrico la Calcopirita se disuelve de acuerdo a la siguiente reacción⁴⁰:

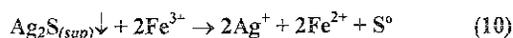


Investigaciones previas han demostrado el efecto catalítico de la plata sobre la lixiviación de Calcopirita en medios ácidos de Fe(III) ^{44,45}, esto es, la adición de iones plata a este sistema acelera de manera notable la velocidad de la oxidación de dicho mineral.

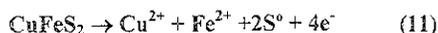
Se ha propuesto que la reacción de Calcopirita con el ion plata en ausencia de agentes oxidantes es⁴⁰:



La Calcopirita reacciona con iones Ag^+ formando un precipitado negro azulado sobre la superficie de ésta. Esta película de Ag_2S formada reacciona espontáneamente con el ion férrico de la solución:



El sulfuro de plata formado tiene un potencial de electrodo de 0.93V (vs ENH) y actúa como cátodo, mientras que la Calcopirita (0.43V, vs ENH)⁴⁶, hace la función de ánodo en el par galvánico formado, siendo esta última oxidada de acuerdo a la reacción:



El azufre elemental formado sobre la superficie de la Calcopirita es, en el caso de la reacción catalizada con plata (reacción 10) muy poroso, mientras que el azufre producido en la reacción 8 forma una capa más tenaz, lo que crea una barrera difusional más difícil de superar.

El ion plata generado en la reacción 10 reacciona con la Calcopirita de acuerdo a la reacción 9 regenerando el sulfuro de plata en la superficie de ésta. Es decir, ocurre un proceso cíclico (catalítico). de destrucción de pares galvánicos en la superficie de reacción y creación de otros pares nuevos en sitios diferentes, por lo que continuamente se están activando zonas nuevas de la superficie de la Calcopirita y por tanto su oxidación se está acelerando.

Inicialmente, una reacción de intercambio toma lugar en la superficie de la Calcopirita, tanto en ausencia como en presencia de microorganismos. Sin embargo, la presencia de microorganismos hierrooxidantes acelera la oxidación de Fe(II) a Fe(III) generando con esto las condiciones necesarias para disolver la película de Ag_2S y consecuentemente, acelerando el efecto galvánico de oxidación de la Calcopirita.

2

EXPERIMENTAL.

2.1 Reactivos y materiales.

2.1.1 Reactivos.

Todos los reactivos utilizados en este trabajo fueron grado reactivo analítico.

Los reactivos utilizados en la preparación del medio de cultivo Norris libre de cloruros⁴⁷, fueron:

- Sulfato de magnesio, ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).
- Sulfato de amonio, ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$).
- Fosfato monoácido de potasio, (K_2HPO_4).

En la determinación de Fe(II) fueron:

- Fluoruro de sodio, (NaF).
- Clorhidrato de ortofenantrolina, ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$).
- Ácido acético glacial, (CH_3COOH).
- Acetato de sodio trihidratado, ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

Se utilizaron también H_2SO_4 para el ajuste de pH y HNO_3 y HCl para la digestión de la muestra.

2.1.2 Mineral de partida

Se utilizó un concentrado de flotación de sulfuros de cobre conteniendo básicamente Calcopirita, procedente de la planta de beneficio de la Cía. Minera Mexicana de Cananea.

2.1.3 Microorganismos.

Los microorganismos utilizados fueron cepas mixtas de microorganismos mesófilos y cepas mixtas de microorganismos termófilos moderados, D2, así como cepas mixtas de microorganismos mesófilos y termófilos moderados obtenidos de la microflora del mineral.

2.2 Equipos de experimentación.

Los experimentos de selección y adaptación de microorganismos al mineral y a la presencia de Ag^+ , así como todos los estudios de biolixiviación y todos los estudios de efecto del pH, se realizaron en un incubador con movimiento orbital a temperatura y velocidad de agitación controlada. Los estudios con microorganismos mesófilos a 35°C se realizaron en un incubador marca *New Brunswick Scientific modelo G-25 R*, y los experimentos con microorganismos termófilos moderados a 45°C en un incubador *SANYO Modelo IOX400 XX2 C*.

En todas las pruebas de biolixiviación en orbital se utilizó como reactor un matraz Erlenmeyer de 250 mL de capacidad.

2.3 Técnicas de control, monitoreo y caracterización.

Para seguir la evolución de los sistemas de biolixiviación, se realizaron mediciones periódicas de pH y potencial electroquímico de los sistemas utilizando un potenciómetro marca *Crison modelo micropH 2001*, y electrodos combinados para medir pH y potencial redox, ambos con sistema de referencia de Ag/AgCl . El pH fue ajustado al valor necesario, 1.8 para microorganismos mesófilos y 1.5 para microorganismos termófilos moderados, mediante adición de una solución diluida de H_2SO_4 .

El seguimiento del crecimiento de la población bacteriana se realizó cuantificando la concentración celular directamente sobre muestras de sobrenadante de los sistemas de biolixiviación mediante el conteo de células al microscopio con una cámara *Thoma Brand* de 0,1 mm de profundidad de campo y con un área de $0,0025 \text{ mm}^2$. Para este fin se empleó un microscopio óptico *Olympus BX40*, equipado con sistema de contraste de fases.

El análisis de los valores metálicos en solución (Cu y Fe_{tot}), se hizo por espectrofotometría de absorción atómica, utilizando un equipo *Perkin-Elmer modelo 1100B*. El método utilizado para determinar la concentración fue la curva de calibración.

La concentración de $Fe(II)$ en solución se determinó mediante fotolorimetría empleando ortofenantrolina en medio acético como reactivo colorimétrico⁴⁸, en un fotómetro marca *Metrohm* modelo 662. La concentración de $Fe(III)$ se obtuvo por diferencia entre la concentración de hierro total determinado por absorción atómica y la concentración del ion ferroso determinado por colorimetría.

Las principales fases minerales presentes tanto en el concentrado de flotación como en los residuos de los experimentos de biolixiviación se identificaron mediante difracción de rayos X. Dichos análisis se realizaron con un difractómetro *Philips X'Pert-MPD* y la interpretación se hizo con el programa automático *PC-PDF Win* que incluye una base de datos con 100,000 fichas de sustancias cristalinas.

También se realizaron análisis de microscopía electrónica de barrido, MEB, tanto del concentrado como de los residuos de biolixiviación para determinar la magnitud del ataque y observar en el caso de los residuos la morfología de las bacterias. El microscopio electrónico de barrido utilizado es marca *JEOL* modelo *JSM-6400*.

2.4 Metodología de trabajo.

2.4.1 Caracterización de la muestra mineral.

2.4.1.1 Caracterización química.

La determinación de los elementos mayoritarios, cobre y hierro, se realizó por vía húmeda.

Análisis químicos vía húmeda.

Para realizar los análisis químicos del concentrado se hizo la digestión mediante un ataque ácido.

0.5 g de la muestra se atacaron durante 10 minutos con 0.5 mL de $\text{HNO}_3(\text{conc})$ a temperatura ambiente. A continuación se añadieron 10 mL de $\text{HNO}_3(\text{conc})$ se calentó a ebullición y se dejó evaporar aproximadamente el 50% del volumen total del líquido. Posteriormente, se añadieron 3 mL de $\text{HCl}(\text{conc})$ continuando el calentamiento hasta sequedad.

Una vez frío el recipiente, se enjuagaron las paredes con agua destilada y nuevamente se llevó a ebullición hasta sequedad.

El residuo sólido, una vez frío, se humedeció con 2 mL de $\text{HCl}(\text{conc})$ adicionando agua destilada y se filtró. El filtrado fue aforado a 100 mL con agua destilada. El análisis de valores metálicos en solución (Cu y Fe_{tot}), se hizo por espectrofotometría de absorción atómica.

Fluorescencia de rayos X, FRX.

La composición elemental del concentrado de Calcopirita fue determinada mediante la técnica de FRX. El mineral se molió a un tamaño de partícula de -150 mallas y se comprimió para formar una pastilla la cual se analizó, en un equipo de Fluorescencia de Rayos X, marca *Siemens Modelo 303*, utilizando un tubo de Rayos X de Rh y cristales de $\text{Li} - \text{F}_{100}$, PET y Ovo_{55} .

2.4.1.2 Caracterización mineragráfica.

La menografía y la difracción de Rayos X permiten conocer las relaciones mineralógicas y las fases minerales de la muestra

Minerografía

Para llevar a cabo el estudio minerográfico se obtuvo un concentrado por tentadura con el fin de eliminar los productos finos, menores a 1 μm aproximadamente, y obtener una mejor preparación.

El producto de la preparación por tentadura fue secado y montado en una briqueta de resina poliéster, la briqueta se desbastó y pulió y se observó en el microscopio óptico de luz reflejada con sistema de polarización.

Difracción de rayos X, DRX.

El polvo a -150 mallas se colocó en un portamuestra y se realizó el análisis en un difractómetro *Philips X'Pert-MPD* con el programa automático *PC-PDF Win*.

2.4.1.3 Caracterización granulométrica.

El estudio granulométrico de la muestra de concentrado permite conocer la distribución del tamaño de partícula. Se utilizó un equipo Rop Tap con cinco mallas, 100, 120, 140, 200 y 325, las cuales corresponden a los tamaños de partícula de 150, 120, 106, 75 y 45 μm respectivamente, durante 15 minutos.

2.4.2 Selección y adaptación de microorganismos.

2.4.2.1 Selección de microorganismos.

Se seleccionaron una cepa mixta de microorganismos mesófilos y una cepa mixta de microorganismos termófilos moderados, D2, previamente adaptados a la Calcopirita.

Por otra parte, la microflora del mineral fue desarrollada en medio Norris diluido libre de cloruros, a 35°C para las bacterias mesófilas y a 45°C para las bacterias termófilas moderadas, en incubador con agitación orbital a 150 r.p.m.

2.4.2.2 Adaptación de los microorganismos al concentrado de Cananea.

La adaptación de los microorganismos D2 y los autóctonos (obtenidos por la eutroficación del sistema de lixiviación al sustrato mineral), se llevó a cabo mediante la técnica convencional de pases sucesivos de adaptación⁴⁹.

Para las pruebas de biolixiviación se utilizaron los siguientes consorcios bacterianos:

- Un cultivo mixto de bacterias mesófilas autóctonas adaptadas al sustrato sólido en medio Norris libre de cloruros por pases sucesivos en incubador con movimiento orbital a 35°C, y 150 rpm.
- Un cultivo mixto de microorganismos termófilos moderados autóctonos aislados y adaptados al mineral en medio Norris libre de cloruros por pases sucesivos en incubador con movimiento orbital a 45°C, y 150 rpm.

2.4.2.3 Adaptación de microorganismos al ion Ag^+ .

Una vez adaptados al mineral, los microorganismos fueron adaptados a la presencia de diferentes concentraciones de plata, 0, 0.3 y 1.0 g de Ag^+ /Kg de concentrado.

2.4.3 Estudios de biolixiviación.

Los estudios de biolixiviación de Calcopirita con bacterias mesófilas y termófilas moderadas fueron realizados en presencia y ausencia de Ag^- . Ambos fueron comparados a un sistema control realizado en condiciones estériles. Los estudios de biolixiviación del mineral fueron realizados inoculando una pulpa de mineral al 5% en sólidos preparada con medio Norris libre de Cl^- , con microorganismos previamente adaptados al mineral. El pH de los sistemas fue de 1.8 para las bacterias mesófilas y 1.5 para las bacterias termófilas moderadas.

2.4.4 Efecto de la concentración de H^+ sobre la disolución del concentrado.

Se realizaron estudios de lixiviación del concentrado, previamente esterilizado a 126°C durante 20 minutos, en el medio Norris diluido libre de Cl^- , a diferentes valores de pH y en condiciones de esterilidad total.

2.4.5 Caracterización de residuos.

Los residuos fueron caracterizados por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.

2.4.5.1 Difracción de rayos X, DRX.

Los residuos sólidos de las pruebas de biolixiviación fueron filtrados, lavados con una solución diluida de ácido sulfúrico, secados y nuevamente pulverizados para realizar un análisis por DRX.

2.4.5.2 Microscopía electrónica de barrido, MEB.

Otra técnica empleada para la caracterización tanto de los residuos sólidos de las pruebas de biolixiviación como del material de partida fue la microscopía electrónica de barrido, MEB.

La MEB permite observar con detalle la superficie de las partículas. Realizando un microanálisis por EDX (energía dispersiva de rayos X) es posible identificar las partículas minerales así como los productos de biolixiviación. Secando las muestras a punto crítico se pueden observar las bacterias adheridas al sustrato sólido

3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de la muestra mineral.

3.1.1 Caracterización química.

Análisis químicos por vía húmeda.

En este trabajo se utilizó una muestra de concentrado de Calcopirita proveniente de la planta de beneficio de la Cia. Minera Mexicana de Cananea. El análisis químico es el siguiente: 23.2% de Cu y 20.6% de Fe, con cantidades menores de Au y Ag.

Fluorescencia de rayos X, FRX.

Los análisis de FRX permiten conocer cualitativamente la composición elemental de la muestra. Los resultados obtenidos son:

Elemento.	Proporción estimada.
Fe, Cu, S	Mediana.
Si, K, P	Menor.
Zn, Mo, Al	Escaso.
Ti, Ca, As, Pb	Mínimo.
Sb, Co	Trazas.

Nota:

Mayor, más del 25%.

Mediana, del 10 al 25%.

Menor, del 1.0 al 10%

Escaso, del 0.1 al 1 0%

Mínimo, del 0.01 al 0 1%

Trazas, menos de 0 01%

3.1.2 Caracterización mineragráfica.

Mineragrafía.

Se realizaron estudios mineragráficos del material de partida para tener información acerca de la situación en la que se encuentran distribuidos los valores. Los resultados son los siguientes:

Calcopirita ($CuFeS_2$)- Una gran cantidad de partículas se encuentran liberadas, el resto está intercrecida con Pirita, remplazada por Covelita y en mucho menor proporción intercrecida con Tetraedrita-Tenantita-Freibergita, Esfalerita y asociada a minerales transparentes (cuarzo, feldespatos, micas, etc.).

Pirita (FeS_2).- Se observa en partículas liberadas e intercrecidas con Calcopirita, y en menor proporción intercrecidas con Covelita, Digenita y escasamente con Tetraedrita-Tenantita-Freibergita y Esfalerita.

Molibdenita (MoS_2).- Sólo se observó una partícula intercrecida con Digenita, el resto liberadas.

Tetraedrita-Tenantita ($Cu_3(Sb As)S_{23}$.- Intercrecida principalmente con Calcopirita y Pirita, algunas partículas se encuentran liberadas, están en menor proporción que la Molibdenita.

Esfalerita (ZnS).- Se observan algunas partículas liberadas e intercrecidas con Calcopirita. Está en proporción similar a la Tetraedrita-Tenantita-Freibergita.

Galena (PbS).- Probablemente es la más escasa, se observó liberada e intercrecida con Tetraedrita-Tenantita-Freibergita.

Pirrotita (FeS).- Está en mayor proporción que la Galena, rellena huecos en la Pirita e intercrecida con Calcopirita, algunas partículas se encuentran liberadas.

Arsenopirita ($FeAsS$).- Se encuentra intercrecida con Pirita y Calcopirita, es escasa.

Digenita.- Se observan partículas liberadas y es remplazada por la Covelita, también está intercrecida con Pirita y llega a remplazar a la Calcopirita.

Calcocita (Cu_2S).- Se encuentra liberada y en ocasiones remplaza a la Pirita a través de sus bordes. Es más escasa que la Digenita.

Covelita (CuS).- Se encuentra en proporciones similares a la Molibdenita, existen bastantes partículas liberadas y remplazando a la Calcopirita y Digenita a través de su superficie y en ocasiones en huecos.

Difracción de rayos X, DRX

Resultados del análisis por difracción de rayos X demostraron que la fase mayoritaria presente fue Calcopirita y algunos sulfuros de cobre secundarios como Covelita, Calcocita y Digenita, además de Pirita.

Otras fases minerales de la muestra de concentrado analizada son: Molibdenita, Esfalerita, Cuarzo, Mica, Caolinita y Apatita.

En el difractograma se puede observar una cantidad de Calcopirita considerablemente mayor que las otras especies minerales, siendo la Pirita la segunda especie mineral en importancia, además de una gran cantidad de Covelita como sulfuro secundario de cobre.

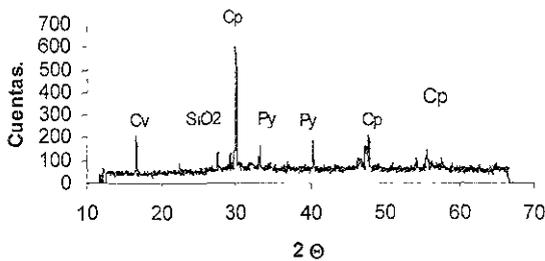
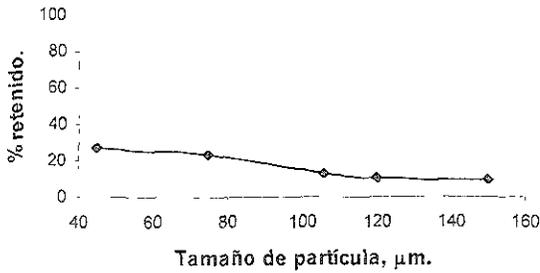


Figura 3.1. Difractograma del concentrado de cobre. Cp, Calcopirita; Py, Pirita y Cv, Covelita.

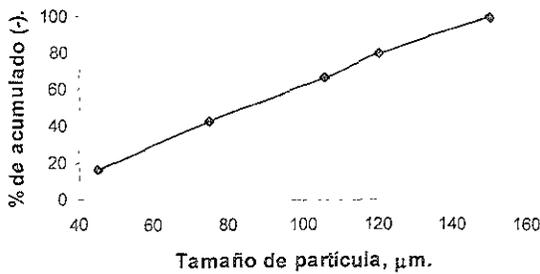
3.1.3 Caracterización granulométrica.

El análisis granulométrico es de gran importancia para la determinación de la calidad de la molienda y para establecer el grado de liberación de los valores de la ganga⁵⁰.

La función básica del análisis de partículas es obtener datos cuantitativos acerca de la distribución de tamaño de las partículas en el material.



(a)



(b)

Figura 3.2. Distribución granulométrica del concentrado de Cananea.

En la Figura 3.2(a) se observa la curva correspondiente al porcentaje retenido en función del tamaño de partícula. Se puede deducir de esta figura que el tamaño de partícula que más frecuentemente se presenta en el concentrado de la planta de beneficio es de 150 μm .

La Figura 3.2 (b) muestra el acumulado negativo en función del tamaño de partícula y se observa que el 80% de partículas está aproximadamente a -200 mallas, 75 μm .

3.2 Selección y adaptación de microorganismos.

3.2.1 Selección de microorganismos.

A continuación se presentan los resultados de los parámetros de biolixiviación más importantes, correspondientes al segundo pase de adaptación de los microorganismos al mineral. El desarrollo de estos parámetros permite seleccionar los microorganismos a utilizar en los experimentos posteriores.

➤ Crecimiento bacteriano.

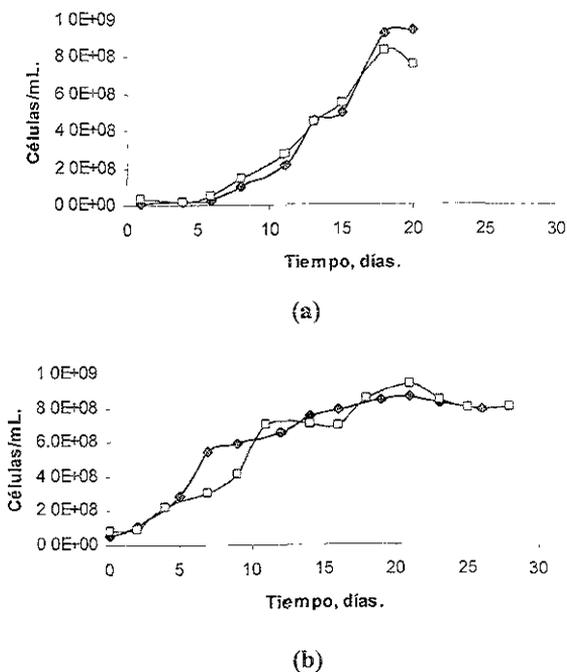


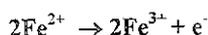
Figura 3.3 Crecimiento bacteriano de: a) mesófilos y b) moderados. ♦ Microorganismos autóctonos; □ Inóculo D2.

En la Figura 3.3 (a) y (b) se observa el crecimiento de la población bacteriana presente en solución en ambos casos, microorganismos mesófilos y termófilos moderados,

es semejante tanto para los microorganismos del inóculo D2, como para las bacterias autóctonas del concentrado de Cananea. Se puede observar una velocidad de crecimiento mayor en las bacterias termófilas moderadas que en las mesófilas.

► **Potencial redox.**

En el caso del potencial de óxido reducción de los sistemas. $E_{(Ag/AgCl)}$, variable de sumo interés, el valor que se alcanza es indicativo de la actividad bacteriana debido a que los microorganismos presentes catalizan en gran medida la siguiente reacción:



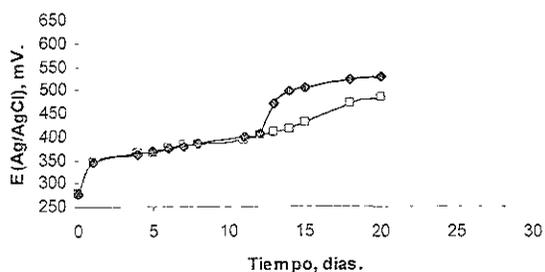
Dado que el $E_{(Ag/AgCl)}$ del sistema depende de la concentración de iones Fe(II) y Fe(III) según la ecuación de Nernst:

$$E_{sistema} = E^{\circ}_{Fe(III)/Fe(II)} + 0.059 \log(Fe(III)/Fe(II))$$

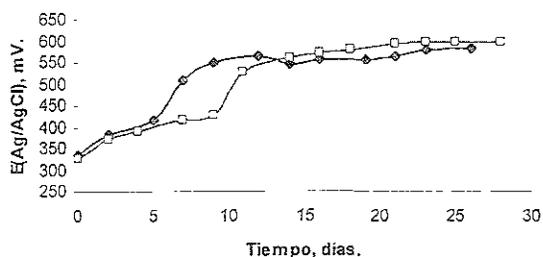
El potencial redox del sistema se verá incrementado con un aumento en la concentración de iones férricos, debido a un decremento en la concentración de iones ferrosos que están siendo oxidados por los microorganismos ferrooxidantes. Por tanto, el monitoreo de la concentración de iones ferrosos en los sistemas ayuda a seguir la evolución en un sistema de biolixiviación.

La Figura 3.4 muestra el progreso del potencial redox tanto en los cultivos con bacterias mesófilas como en los cultivos con bacterias termófilas moderadas. Como se observa, el comportamiento del potencial de óxido reducción entre los cultivos de *microorganismos mesófilos* y cultivos de *microorganismos termófilos moderados* es prácticamente el mismo en el transcurso de todo el experimento, lo que es una muestra directa de la existencia de distintos consorcios de bacterias sobre el concentrado de cobre utilizado.

Sin embargo, para el caso de los microorganismos mesófilos autóctonos se aprecia a partir de los 10 días una mayor actividad bacteriana que con el cultivo D2.



(a)



(b)

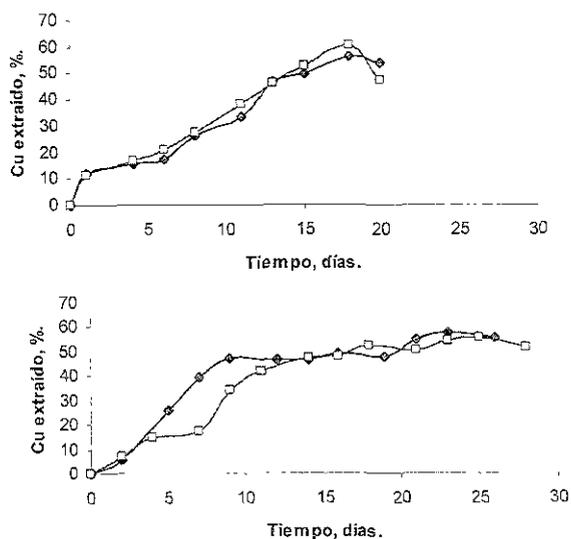
Figura 3.4 Evolución del potencial redox: a) mesófilos y b) moderados. ♦ Microorganismos autóctonos; □ Inóculo D2.

Para el caso de las bacterias termófilas moderadas se observa una actividad bacteriana también mayor en el caso de las bacterias autóctonas que las del inóculo D2, lo que significa una cinética de oxidación de Fe(II) a Fe(III) mayor en el caso de las primeras.

➤ Disolución de cobre.

La variable de mayor interés en los estudios realizados es la disolución de cobre. Ésta se reporta como el porcentaje de cobre extraído y corresponde al cobre en solución.

La Figura 3.5 muestra una mayor velocidad de extracción con las bacterias termófilas moderadas, aunque al final del experimento existe una diferencia mínima en la extracción de cobre, superada ligeramente por los microorganismos mesófilos. De cualquiera de los dos inóculos utilizados, D2 y autóctonos, se obtienen resultados similares tanto para el consorcio de mesófilas como para el consorcio de moderadas



(b)

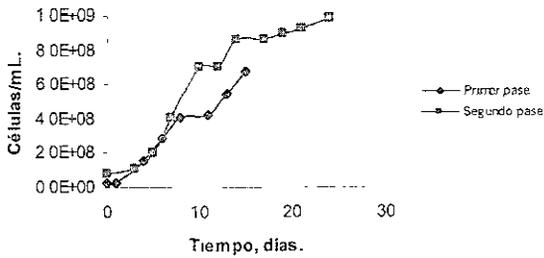
Figura 3.5 Extracción de cobre con microorganismos: a) mesófilos y b) moderados.

◆ Microorganismos autóctonos; □ Inóculo D2.

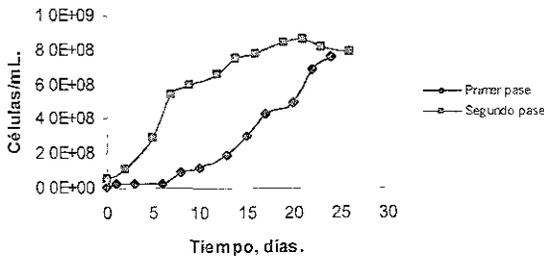
3.2.2 Adaptación de los microorganismos al concentrado de Cananea.

Se realizaron pases sucesivos de adaptación para obtener un cultivo de microorganismos autóctonos perfectamente adaptado al concentrado de Calcopirita. Los resultados de evolución de la población bacteriana así como la disolución de cobre se presentan.

➤ Crecimiento bacteriano.



(a)



(b)

Figura 3.6 Crecimiento bacteriano de: a) mesófilos y b) moderados.

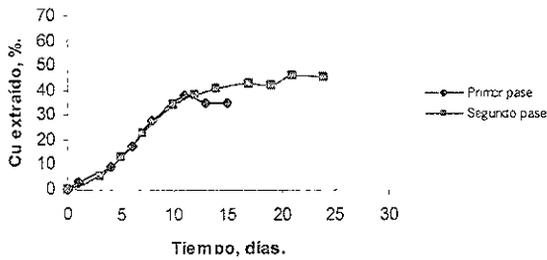
En la Figura 3.6 se observa una mejora de un pase de adaptación a otro. Se observa como del primer pase de adaptación al segundo existen diferencias en el crecimiento

bacteriano sobre todo en el caso de los sistemas con microorganismos termófilos moderados en el cual se acorta el tiempo de latencia.

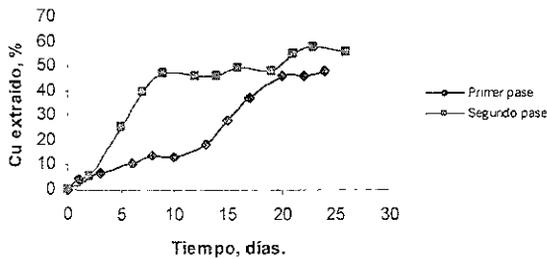
➤ Disolución de cobre.

En la Figura 3.7 al igual que en el caso de la población bacteriana anteriormente mencionado, se observa en las bacterias mesófilas una diferencia mínima en la extracción de cobre del primer pase de adaptación al segundo.

Para el caso de las bacterias termófilas moderadas la diferencia es mayor, éstas mejoran considerablemente al inicio de las pruebas, siendo al final muy semejante. Esto se observa también en el comportamiento del crecimiento de la población en el sistema.



(a)



(b)

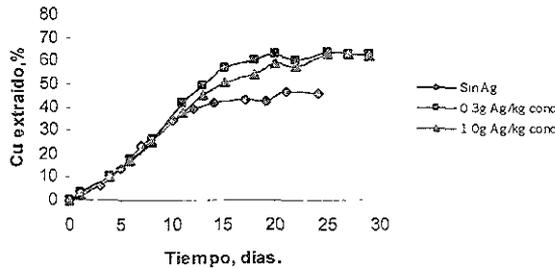
Figura 3.7 Extracción de cobre con microorganismos: a) mesófilos y b) moderados.

3.2.3 Adaptación de microorganismos a la presencia de plata.

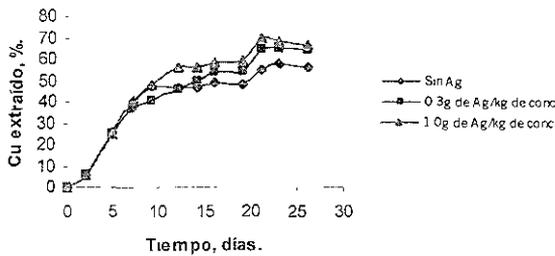
Algunos autores han publicado el uso de varios cationes como agentes catalíticos en la biolixiviación de Calcopirita^{44-45,51}. Dichos estudios aciertan que uno de los cationes que más incrementa la velocidad de disolución de la calcopirita es la plata, Ag⁺.

➤ Disolución de cobre.

La Figura 3.8 muestra el efecto catalítico de la plata, Ag⁺, en la disolución de Calcopirita en presencia de bacterias acidofílicas. La influencia es mayor en presencia de bacterias mesófilas que en presencia de bacterias moderadas. En ambos casos la extracción es más alta en presencia de plata que sin ésta. La concentración de 0.3 g de Ag⁺/kg de concentrado tiene prácticamente el mismo efecto que si se adiciona una cantidad mayor, 1.0g de Ag⁺/kg de concentrado.



(a)



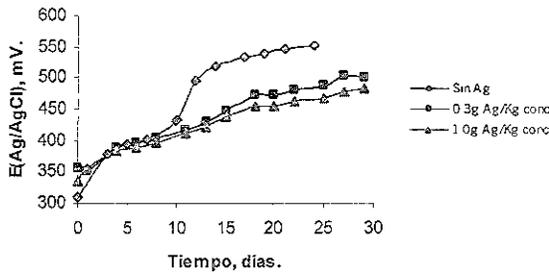
(b)

Figura 3.8 Extracción de cobre utilizando bacterias: a) mesófilas y b) moderadas.

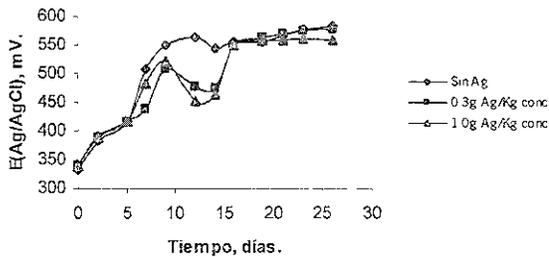
En ambas figuras se aprecia que el efecto de la plata es evidente sólo a partir de cierto tiempo, ya que en la primera etapa de extracción las curvas tienen el mismo comportamiento, tanto con bacterias mesófilas como con bacterias termófilas moderadas.

➤ Potencial redox.

En el caso del potencial de óxido reducción que los sistemas imponen, se observan tendencias bastante distintas. En primer lugar, se puede apreciar que en el caso de los sistemas que contienen bacterias mesófilas en presencia de Ag^+ , éstos desarrollan potenciales con valores menores que el sistema al que no se le ha adicionado plata, mientras que los tres sistemas que contienen microorganismos moderados muestran un valor de potencial muy similar



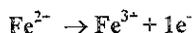
(a)



(b)

Figura 3.9 Potencial de óxido reducción, $E_{(Ag/AgCl)}$: a) mesófilas y b) moderadas.

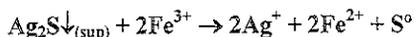
El valor del potencial redox de los sistemas está determinado por el cociente Fe(III)/Fe(II). Para los sistemas sin ion catalizador, el valor de $E_{(Ag/AgCl)}$ es mayor debido a la presencia de microorganismos hierrooxidantes, del tipo *Thiobacillus ferrooxidans*, que llevan a cabo la reacción de oxidación de hierro:



Se ha comprobado que en ausencia de agentes oxidantes, la Calcopirita interacciona con el ion plata formando rápidamente un precipitado negro azulado sobre la superficie de ésta de acuerdo a la siguiente reacción⁴³:



Una vez formada la película de $Ag_2S \downarrow$, ésta reacciona espontáneamente con el ion férrico de la solución:



Los sistemas catalizados con Ag^+ muestran un valor de $E_{(Ag/AgCl)}$ menor debido al consumo del poco Fe(III) formado, lo que ocasiona que el cociente Fe(III)/Fe(II) sea menor generando así un potencial menor. La plata liberada en la reacción anterior cataliza la reacción de oxidación del sulfuro de cobre.

En la Figura 3.9 (a) se puede observar este comportamiento. Sin embargo, en los sistemas que contienen bacterias moderadas el comportamiento es diferente, Figura 3.9(b). Quizás, sobre la superficie de la Calcopirita se lleve a cabo la reacción de precipitación de plata metálica por lo cual el ion Ag^+ ya no tendrá influencia para modificar el proceso de oxidación del sulfuro de cobre, lo cual se traduciría en un comportamiento similar del avance del valor de potencial redox en los tres sistemas bajo estudio.

Estos resultados llevan a pensar que son diferentes los mecanismos que toman lugar a cada temperatura o, tal vez, que las interacciones entre la superficie de la película formada por el ion Ag^+ , el Ag_2S , y la Calcopirita, son de distinta naturaleza.

En la literatura se publica la formación de una película sobre la superficie del sólido, Ag_2S , con microorganismos mesófilos, y un precipitado de características metálicas, plata metálica⁵², con microorganismos termófilos extremos.

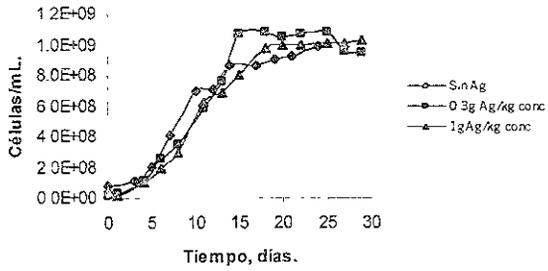
➤ Crecimiento bacteriano.

Debido a la toxicidad de la plata sobre los microorganismos acidofílicos, particularmente los termófilos moderados, es importante analizar el comportamiento de las curvas de crecimiento bacteriano en los reactores en función de la concentración de dicho catión.

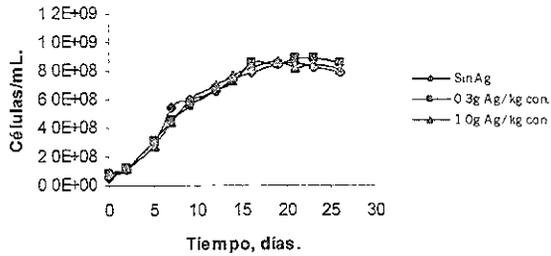
En la Figura 3.10 se muestran las curvas de crecimiento de población de los sistemas estudiados.

Con la figura es evidente que el efecto tóxico de la plata sobre las bacterias es casi despreciable, ya que se observa que prácticamente no existe inhibición del crecimiento de las bacterias en ninguno de los sistemas estudiados, los sistemas inoculados con microorganismos mesófilos y los sistemas inoculados con bacterias termófilas moderadas.

Es de mencionar que, en términos generales, el número de microorganismos presentes en solución, en los sistemas que contienen bacterias moderadas es menor que en el caso de los microorganismos mesófilos.



(a)



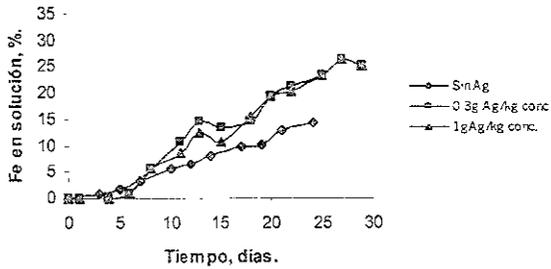
(b)

Figura 3.10 Crecimiento bacteriano utilizando bacterias: a) mesófilas y b) moderadas.

➤ Disolución de hierro.

Finalmente se presentan las figuras de las velocidades de disolución del hierro para los sistemas con bacterias mesófilas y los sistemas con termófilas moderadas en función de la cantidad de plata adicionada.

En la Figura 3.11 (a) se observa una etapa durante los primeros cinco días, en la cual, la disolución de hierro es prácticamente despreciable.



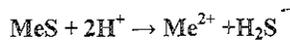
(a)



(b)

Figura 3.11 Extracción de hierro utilizando bacterias: a) mesófilas y b) moderadas.

Esta primera etapa de disolución de hierro, la cual coincide con la disolución primera de valores de cobre (Fig. 3.8), se debe básicamente, al ataque protónico del medio ácido a los sulfuros secundarios de cobre, de acuerdo a la reacción¹³:



Esta reacción ha sido propuesta recientemente por algunos autores^{53,54}. En esta etapa, en la cual se considera que los microorganismos se encuentran en un estado de latencia, parte de los valores de cobre disueltos, provienen, como se mencionó anteriormente, de sulfuros secundarios de cobre como Covelita, CuS , y Calcocita, Cu_2S , los

cuales no contienen hierro y por tanto en estos primeros días de ataque no se aprecia disolución de dicho metal

Esta etapa coincide perfectamente con la etapa que se observa durante los primeros cinco días de crecimiento de las bacterias (Fig. 3.10), en la cual la cantidad de éstas es despreciable como para considerar un ataque de tipo microbiológico. También aprecia una cierta correlación del comportamiento en las curvas de extracción de cobre (Figura 3.8) y de potencial redox (Figura 3.9), donde se observa que en estos primeros cinco días el incremento en el valor de estos parámetros es pequeño.

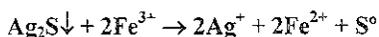
Después de este primer periodo de adaptación de los microorganismos y de disolución de los sulfuros secundarios de cobre, se presenta un incremento en todas las variables controladas, es decir, se aprecia un incremento en la disolución de valores tanto de cobre como de hierro en solución, así como en el número de bacterias en solución y en los potenciales redox de los sistemas estudiados.

Para el caso de los sistemas con bacterias moderadas, el comportamiento de la disolución de hierro es distinto al de los microorganismos mesófilos ya que aquí se observa desde un principio, aunque no muy elevada, una disolución de este metal debida a la existencia de un menor tiempo de latencia de las bacterias moderadas (Fig.3.10 (b)), lo cual origina un ataque microbiológico más rápido o al hecho de que el potencial de óxido reducción de los sistemas es más elevado que el de los sistemas con bacterias mesófilas, lo cual causa, además de lo anterior, una disolución del concentrado de cobre debida al ataque químico del ion Fe^{3+} sobre la superficie del mineral.

Un aumento en la temperatura de trabajo de los sistemas se ve reflejado en un incremento en la velocidad de disolución del concentrado. En un semiconductor como la Calcopinta, con una distribución electrónica en bandas semi ocupadas, algunos electrones

pueden excitarse térmicamente desde la banda casi completa a la banda casi vacante. El número de electrones excitados aumentará con la temperatura, por lo que la conductividad de estos sulfuros se incrementará con el incremento de la temperatura¹⁵.

En la Figura 3.9 (b) se presenta una disminución en el potencial redox de los dos sistemas con Ag^+ después de 10 días de ensayo, lo cual es debido a un incremento en la concentración de Fe(II) o a una disminución de la concentración de Fe(III), que puede deberse al consumo de iones Fe(III) en la reacción:



Por tal motivo fue necesario realizar estudios sobre la concentración del ion Fe^{2+} para determinar si existía una correlación entre el decremento del potencial redox y la evolución de la concentración de Fe(II) en solución.

Los resultados obtenidos para los estudios realizados con bacterias moderadas, Figura 3.12, confirman que realmente hubo un incremento en el porcentaje de Fe(II) en solución debido quizá a una precipitación de Fe(III) puesto que en la Figura 3.11 se observa también una marcada disminución del Fe_{total} en la solución en el mismo tiempo.

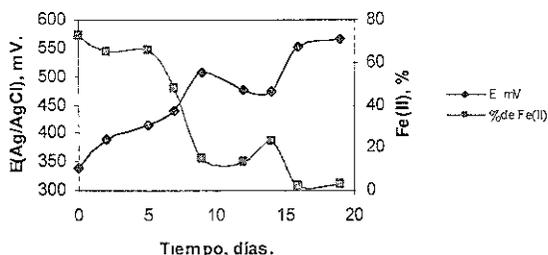


Figura 3.12 Potencial de óxido reducción, $E_{(Ag/AgCl)}$, y evolución de Fe(II) utilizando bacterias moderadas con 0.3 g de Ag^+ /Kg de conc.

3.3 Estudios de biolixiviación del concentrado.

3.3.1 Estudios de biolixiviación con microorganismos mesófilos.

En esta parte del trabajo se desarrollaron los estudios de disolución del mineral en ausencia y en presencia de bacterias mesófilas, en ausencia de ion $Ag(+)$ como catalizador y en presencia de $0.3g$ de Ag^+ /kg de concentrado.

➤ Crecimiento bacteriano.

En la Figura 3.13 se presentan las curvas de crecimiento de la población bacteriana en los tres sistemas de lixiviación

En esta gráfica se corrobora que el desarrollo de la población microbiana es similar en los sistemas inoculados.

Los resultados del conteo de bacterias en el sistema testigo, Figura 3.13, muestran que se logró prácticamente inhibir dicho crecimiento. Basándose en los resultados obtenidos se puede considerar que la disolución de valores en el sistema testigo, muy baja, se debe únicamente a la contribución por las condiciones ácidas del medio y que corresponde al ataque protónico sobre los sulfuros secundarios de cobre⁵⁴:

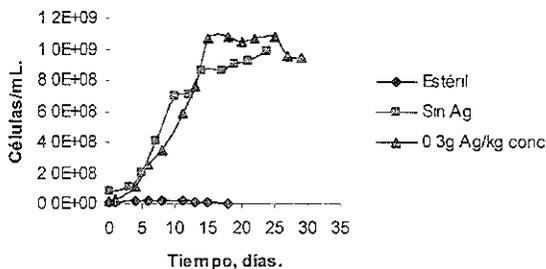
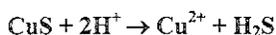


Figura 3.13 Curvas de crecimiento microbiano. Bacterias mesófilas.

La población de bacterias no se ve afectada por el efecto tóxico de la plata.

➤ Potencial redox.

El potencial de óxido reducción de los sistemas a 35°C, $E_{(Ag/AgCl)}$, Figura 3.14, muestran distintas tendencias.

Por una parte, el sistema control presenta el valor más bajo de potencial en todo el experimento debido a la ausencia de agentes (biológicos o químicos), que pudiesen llevar a cabo la oxidación del Fe(II) en solución proveniente del ligero ataque que los protones en solución puedan realizar sobre la estructura cristalina de la Calcopirita, por otra parte, no existe una concentración considerable de tal metal puesto que el ataque sólo se está llevando a cabo sobre sulfuros secundarios de cobre, que no contienen hierro, CuS, Cu₂S, etc.

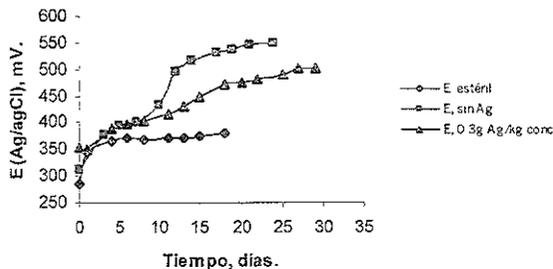


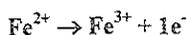
Figura 3.14 Potencial de óxido reducción. Bacterias mesófilas.

La reacción de oxidación del Fe(II):



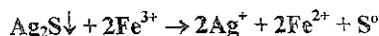
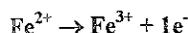
presenta una cinética muy lenta bajo condiciones normales de presión, temperatura y concentración de O₂, y puesto que el valor del $E_{(Ag/AgCl)}$, es debido principalmente a la presencia de Fe³⁺, dicho potencial es menor como lo muestra la figura anterior.

La curva con mayor valor de potencial redox registrado corresponde al sistema con microorganismos sin Ag^+ , debido a la contribución de las bacterias oxidantes de fierro, a la catálisis de la reacción:



La velocidad de esta reacción se ve acelerada de manera destacable en presencia de bacterias mesófilas y esto genera un cociente Fe(III)/Fe(II) mayor, lo que se refleja en un valor de potencial más alto.

Finalmente, la curva con un valor medio de potencial corresponde al sistema catalizado con Ag^+ debido posiblemente al consumo de iones férricos producidos por la bacteria:



Estas reacciones involucran, por un lado, el consumo de los iones plata que actúan como agentes catalíticos, y por otra, el consumo de los iones Fe^{3+} en el ataque que sufre el precipitado de plata sobre la superficie de la Calcopirita, ataque que genera la creación y destrucción continua de pares galvánicos⁴⁶, fenómeno que contribuye de manera notable a la cinética de disolución de la Calcopirita.

➤ Disolución de valores.

En lo que respecta a las cinéticas de extracción se presentan resultados para el Cu y Fe en los cuales se pueden observar claramente los efectos catalíticos de la plata

En la Figura 3.15 se observan las etapas de extracción de cobre que serán discutidas.

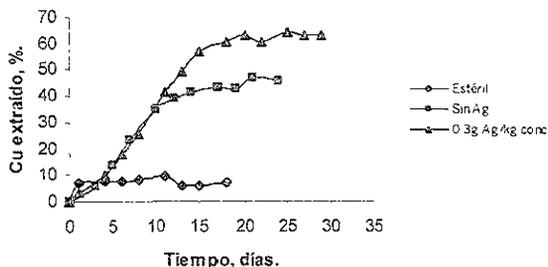


Figura 3.15 Curvas de extracción de cobre. Bacterias mesófilas.

En las tres curvas se presenta una primera etapa de disolución de los sulfuros más solubles en el medio ácido, y en los que se alcanzan extracciones hasta de un 10%. Esta disolución concuerda perfectamente con la primera etapa de adaptación de las bacterias al sustrato sólido mostrada en la Figura 3.10, etapa de aproximadamente 5 días⁵⁶. Esta disolución de valores de cobre se realiza incluso en un lapso de unas dos o tres horas posteriores al inicio del ensayo. Después de esta primera etapa la extracción del metal en el sistema control se mantiene constante debido a que han sido agotados todos los sulfuros secundarios y las condiciones de trabajo a las cuales está operando no permiten un ataque mayor al sulfuro principal que es la calcopirita.

La curva correspondiente al sistema inoculado sin plata muestra una disolución posterior a la etapa de adaptación bacteriana al medio y se ve reflejada en una extracción mayor de cobre proveniente de la Calcopirita. También esta curva tiene cierta similitud con la curva de crecimiento microbiano, Figura 3.10. Después de aproximadamente 18 días de residencia, el sistema sufre una pasivación, lo que origina que el proceso de disolución de cobre se estabilice.

En lo que respecta a la curva de extracción de cobre para el sistema con plata como agente catalítico se observa la mayor extracción de cobre, 63% en 20 días, y no así una aceleración en la velocidad de disolución de cobre puesto que representa prácticamente el mismo tiempo de residencia que el sistema sin plata. Esto es, una misma velocidad de disolución que el sistema sin Ag^- pero una mayor extracción de valores.

En el caso de la disolución de hierro se puede ver, Figura 3.16, que para el caso del sistema control se tiene una disolución de hierro prácticamente despreciable, lo que confirma la teoría que bajo estas condiciones de experimentación sólo se disolvieron los sulfuros secundarios de cobre con una incipiente disolución de Calcopirita debida al ataque protónico, hecho reflejado en la cantidad de hierro en solución.

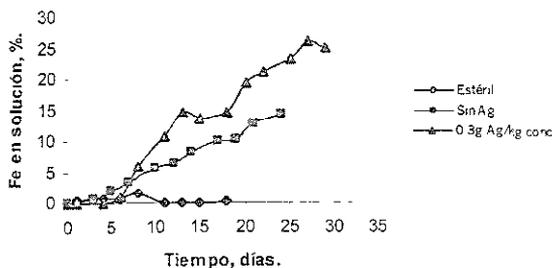


Figura 3.16 Curvas de extracción de hierro. Bacterias mesófilas.

La curva que representa al sistema inoculado sin Ag^+ muestra que efectivamente existe una etapa de latencia de los microorganismos sobre el sustrato sólido de alrededor de 5 días, pues no hay mayor presencia de hierro que la que pudo provenir de la alícuota utilizada como inóculo⁵⁷ Posterior a este tiempo de adaptación de los microorganismos, empieza a registrarse un incremento en el hierro en solución, lo que indica que se está llevando a cabo el ataque a la Calcopirita. Cabe destacar el hecho que esta curva presenta

un comportamiento ascendente aún después de que la disolución de cobre se ha estabilizado, atribuible al ataque de la Pirita contenida en el concentrado.

Para la curva del sistema con Ag^+ como catalizador se presenta un comportamiento muy similar al del sistema anteriormente analizado. Alrededor del día 15 se presenta una ligera etapa de estabilización y después continúa la disolución de hierro proveniente de la pirita. También se aprecia un comportamiento ascendente de dicha curva al final del experimento. Cabe mencionar que la concentración de Ag^+ en solución al final del experimento fue de 0.26 mg/L.

3.3.2 Estudios de biolixiviación con microorganismos termófilos moderados.

➤ Crecimiento bacteriano.

En la Figura 3.17 se presentan las curvas de crecimiento de la población bacteriana en los tres sistemas ensayados y que corresponden a los microorganismos termófilos moderados.

En los sistemas a 45°C se presenta una etapa de latencia de los microorganismos menor que en los sistemas con bacterias mesófilas siendo de apenas un par de días. El sistema control no presenta una población bacteriana considerable, lo que hace confiables los resultados de las variables controladas en dicho sistema.

En esta figura se puede observar que el desarrollo de la población microbiana en los sistemas inoculados es el mismo, prácticamente no hay inhibición del crecimiento bacteriano en el sistema con Ag^+ como agente catalítico. La población de bacterias no se ve afectada por el efecto tóxico de la plata.



Figura 3.17 Curvas de crecimiento microbiano. Bacterias termófilas moderadas.

➤ Potencial redox.

En la Figura 3 18 se presenta el comportamiento de los potenciales de óxido reducción.

Es importante hacer notar que en los sistemas inoculados el potencial redox, $E_{(Ag/AgCl)}$, presenta un comportamiento similar. Para el caso del sistema testigo se presenta nuevamente el valor más bajo de potencial redox.

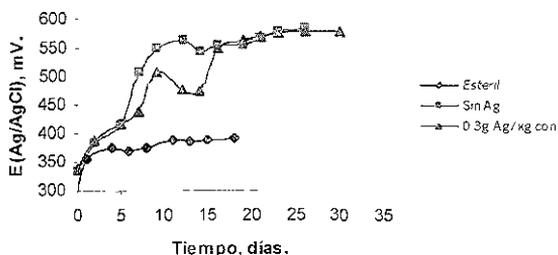


Figura 3.18 Potencial de óxido reducción. Bacterias termófilas moderadas.

Hasta la fecha existe gran controversia sobre el papel que desempeñan los microorganismos en el proceso de biolixiviación^{15,16}

Esto lleva a pensar que son varios los mecanismos que pueden tener lugar a cada temperatura o, tal vez, que las interacciones entre la superficie de la película formada por el ion Ag^+ y la Calcopirita pueden ser de distinta naturaleza.

La Figura 3.19 muestra las velocidades de extracción de cobre utilizando bacterias moderadas.

En estos sistemas la etapa de adaptación de las bacterias al concentrado de cobre es más corta, lo que resulta en una velocidad de disolución más rápida que con bacterias mesófilas.

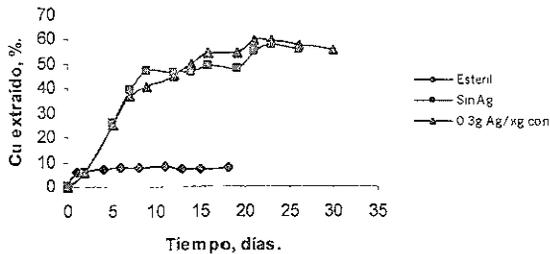


Figura 3.19 Curvas de extracción de cobre. Bacterias termófilas moderadas.

La curva de extracción del sistema control es prácticamente la misma que para los sistemas a 35°C y esto refuerza el argumento de que aproximadamente el 10% del total del cobre recuperado es contribución de los sulfuros secundarios de cobre.

En estos sistemas, la acción catalítica de la plata es prácticamente despreciable. El incremento de la temperatura de trabajo acelera la cinética de extracción puesto que se reduce el tiempo de residencia. En 9 días se extrae casi el 50% del cobre, y posteriormente a los 21 días se alcanza sólo un 10% más, 60% de extracción total.

La Figura 3.20 presenta las curvas de cinética para la disolución de hierro. De tal figura se aprecia que existe una nula disolución de hierro en el sistema testigo y que coincide perfectamente con los resultados de potencial de óxido reducción reportados para este sistema en la Figura 3.18. Las curvas de los sistemas inoculados con y sin agente catalítico muestran un comportamiento totalmente parecido, lo que demuestra que no existe ninguna contribución benéfica del catalizador al sistema que le fue adicionado con el fin de acelerar el proceso de disolución del concentrado.

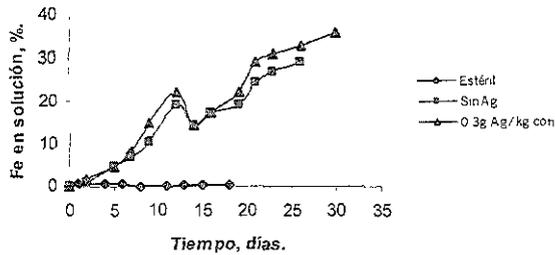


Figura 3.20 Curvas de extracción de hierro. Bacterias termófilas moderadas.

Como se mencionó anteriormente, hasta la fecha se encuentra en discusión el efecto de la plata como catalizador en los sistemas de biolixiviación con bacterias moderadas.

Estudios previos han demostrado que el efecto catalítico de la plata sobre la velocidad de disolución de la Calcopirita en presencia de bacterias mesófilas no tiene los mismos resultados en presencia de bacterias termófilas moderadas⁴⁷.

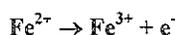
Con microorganismos mesófilos (35°C), se reporta la formación de una película sobre la superficie del sólido, Ag_2S ⁴⁸; mientras que con microorganismos termófilos extremos, la literatura reporta un precipitado de características metálicas, que puede ser plata metálica⁴⁷.

En esta última figura se puede ver que existe un ataque a la Calcopirita casi desde el tercer día de experimentación en los sistemas inoculados, puesto que la presencia de hierro en solución en ambos reactores empieza a ser considerable desde este periodo de tiempo proveniente de la Pirita.

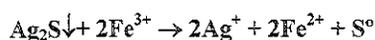
Estudios complementarios.

Para complementar el trabajo experimental con bacterias termófilas moderadas se realizaron, paralelamente a las pruebas de biolixiviación, análisis de Fe(II) en solución para corroborar la presencia de microorganismos hierrooxidantes en el sistema con Ag^+ .

Dado que la reacción de oxidación:



presenta una velocidad de conversión extremadamente lenta y debido a que la acción catalítica de la plata depende de la concentración de iones Fe(III) de acuerdo a las reacciones:



fue necesario comprobar la existencia de microorganismos hierrooxidantes en los sistemas de biolixiviación inoculados con bacterias termófilas moderadas, dados los resultados tan semejantes de extracción de cobre, y observando el efecto nulo del catalizador.

Para comprobar la presencia de microorganismos hierrooxidantes en los sistemas con bacterias termófilas moderadas, se estudió la evolución de la concentración de iones ferrosos en solución en el sistema de biolixiviación sin catalizador.

Los resultados son representados en las Figuras 3.21 y 3.22.

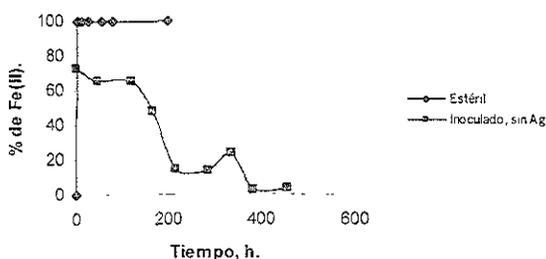


Figura 3.21 Consumo de ion ferroso. Sistemas a 45°C.

Se puede apreciar en la figura superior que el sistema utilizado como control, en el cual las condiciones del sistema fueron de esterilidad total, tiene un comportamiento diferente al sistema inoculado. Para el sistema inoculado, los valores de ion ferroso en solución muestran un decremento desde el primer día de lixiviación y después de 15 días este valor llega prácticamente a cero, mientras que en el sistema testigo, los iones ferrosos no fueron oxidados llegando a la conclusión de que en esas condiciones, dicho ion no puede ser oxidado por el oxígeno disuelto en el medio. El sistema testigo fue mantenido alrededor de 10 días pues se observó una estabilización de todas las variables controladas por lo que se decidió retirar al cabo de dicho periodo de tiempo.

Haciendo una comparación en la evolución del consumo de ion ferroso en los dos sistemas inoculados, con y sin Ag^+ , se observa un comportamiento prácticamente igual, Figura 3.22, por lo que se concluye con este estudio que no es la ausencia de bacterias moderadas hierrooxidantes la causa que ocasiona un efecto nulo de la plata como agente catalítico del proceso, sino que el mecanismo de acción es diferente al que ocurre a 35°C

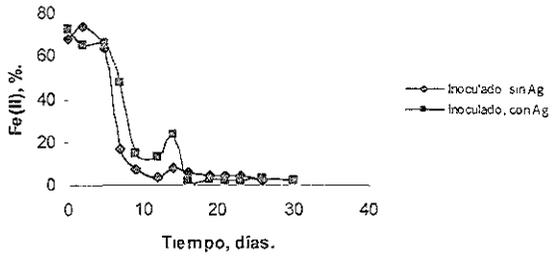


Figura 3.22 Consumo de ion ferroso. Sistemas inoculados a 45°C.

3.4 Efecto de la concentración de H^+ sobre la biolixiviación del concentrado.

Estudios recientes acerca del papel que desempeñan los microorganismos en los procesos de biolixiviación y biooxidación proponen dos mecanismos de ataques indirectos: el mecanismo de ataque indirecto vía tiosulfato y el mecanismo de ataque indirecto vía polisulfuro¹⁵, los cuales dependen del tipo de enlace que presentan los minerales

De acuerdo al mecanismo vía tiosulfato, los sulfuros que son degradados a través de esta ruta son la Pirita, FeS_2 , la Molibdenita, MoS_2 , y la Tungstenita, WS_2 . El ion $Fe(III)$ es el agente oxidante exclusivamente.

Dentro de los minerales que son susceptibles a disolverse a través del mecanismo vía polisulfuro están la Calcopirita, $CuFeS_2$; la Esfalerita, ZnS y la Galena, PbS .

➤ Ataque protónico.

Para tratar de comprender el mecanismo de ataque a la Calcopirita, se realizaron estudios para determinar la influencia de la concentración de protones del sistema sobre la disolución del concentrado de cobre, figuras 3.23 y 3.24.

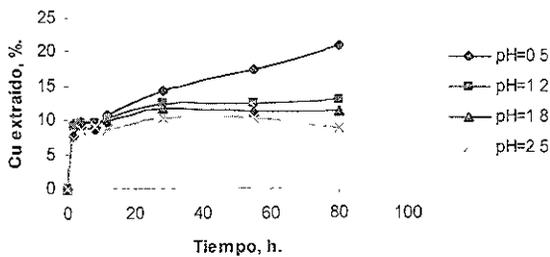


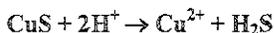
Figura 3.23 Efecto del pH en la disolución de calcopirita.

Los resultados obtenidos muestran un comportamiento similar a los reportados recientemente por Sand¹⁵, en los cuales propone que el mecanismo de ataque que sufre la Calcopirita, CuFeS_2 , es el mecanismo de ataque indirecto vía polisulfuros, es debido a la presencia de iones H^+ cuando no existe otro agente oxidante más fuerte en el sistema, y que, bajo ciertas condiciones, la Calcopirita, que muestra un tipo de enlace en el cual para la formación de las bandas de valencia del sulfuro contribuyen tanto los orbitales del metal como los del sulfuro⁵⁸, es susceptible a solubilizarse en un medio lo bastante ácido para poder atacar dicho enlace.

La Calcopirita es susceptible de disolverse parcialmente en un medio ácido. En la Figura 3.23 se observa una cantidad de cobre en solución mayor a la debida únicamente al ataque de los sulfuros secundarios de cobre.

En la gráfica anterior se puede observar que el sistema con mayor disolución de valores de cobre corresponde al que tiene un pH menor ($\text{pH} = 0.5$) y que el resto de los sistemas muestran una disolución de cobre prácticamente igual a la que se reporta debido al ataque de los protones a los sulfuros secundarios, alrededor de 10%, llevándose a cabo dicha disolución en los primeros momentos del experimento, 4 horas.

Los resultados de la evolución del pH de los sistemas, Figura 3.24, muestran claramente el ataque inicial de los sulfuros secundarios. El incremento en el valor del pH es debido al consumo de iones H^+ durante el ataque a los sulfuros secundarios presentes en el concentrado y estos incrementos son más evidentes en los sistemas de mayor pH, es decir, de menor concentración de protones:



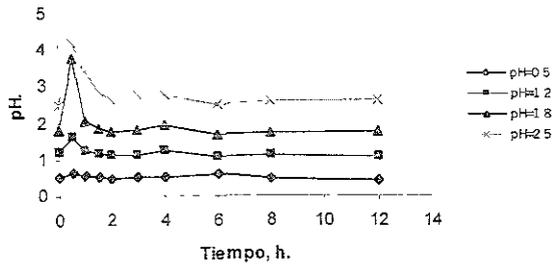


Figura 3.24 Evolución del pH.

Por lo anterior se reportan únicamente las primeras horas del experimento ya que a partir de las primeras 12, se estabilizan todas las curvas, lo que indica que se han atacado completamente los sulfuros secundarios.

➤ Evolución de Fe(III).

Para comprobar que sólo fuera el ataque protónico el causante de la disolución de la calcopirita, se realizaron análisis sobre la evolución de la concentración de iones ferrosos en los sistemas de lixiviación. Los resultados de Fe(II) se muestran en la Figura 3.25.

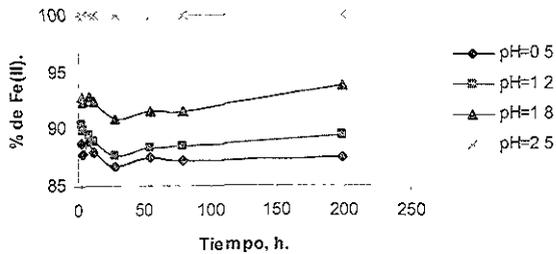
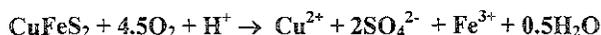


Figura 3.25 Evolución de la concentración de Fe(II).

La Figura 3.25 muestra una elevada concentración de Fe(II) en todos los sistemas, lo que corrobora que es despreciable el ataque que el ion Fe^{3+} pueda tener sobre la calcopirita:



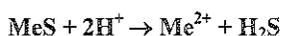
Y que en efecto, un medio ácido con la suficiente concentración de protones es capaz de atacar aunque de manera limitada a la estructura cristalina de la Calcopirita de acuerdo a la reacción:



De donde se observa que la presencia de Fe(III) en el medio es debida a esta reacción y por consiguiente, si se tiene una concentración de H^+ elevada, la reacción se desplazará hacia la derecha según el principio de LeChatelier.

Los resultados presentados en forma de porcentaje muestran la cantidad de Fe(III) y Fe(II) existentes con respecto al Fe_T en solución. Esto quiere decir que, a mayor porcentaje de Fe(II), se tiene una menor concentración de Fe(III), lo que lleva a descartar un ataque a la Calcopirita por este último ion. También es claro que una concentración mayor de H^+ , y en ausencia de otro agente oxidante, se tiene el ataque a la Calcopirita de acuerdo a la reacción anterior, lo que genera una cierta cantidad de Fe(III) y que se refleja en la figura anterior como un porcentaje menor de Fe(II).

De lo anterior se desprende que uno de los mecanismos de ataque de los sulfuros secundarios del concentrado es debido a la reacción:



El pH se ve afectado únicamente durante los primeros momentos de la prueba, esto es, al llevarse a cabo el ataque protónico a los sulfuros secundarios de cobre

Con base en los resultados obtenidos queda demostrado que la Calcopirita también es susceptible a un ataque protónico el cual depende de la concentración de H^+ y del tiempo de experimentación.

Esto contrasta con los resultados reportados por Tributsch¹⁶, quien aduce que la Calcopirita es un sulfuro que presenta el mismo tipo de enlace que la Pirita y por tanto sólo puede ser atacado por un fuerte agente oxidante como es el caso del Fe(III). Por todo esto queda aun como tarea pendiente la realización de estudios posteriores para tratar de determinar exactamente cuál es o cuáles son los mecanismos de ataque que actúan sobre la Calcopirita en un sistema de biolixiviación.

3.5 Caracterización de residuos.

3.5.1 Microscopía electrónica de barrido, MEB.

Para tener una visión del proceso de biolixiviación del concentrado de cobre lo más completa posible, se realizaron análisis de microscopía electrónica de barrido para caracterizar la muestra y observar el ataque sobre el concentrado, llevado a cabo tanto en los sistemas de biolixiviación como en los sistemas controles y, finalmente, en las pruebas de influencia del pH sobre la disolución de Calcopirita.

Se presentan también micrografías del concentrado con microorganismos, empleando el procedimiento de punto crítico para observar las bacterias adheridas al sustrato sólido.

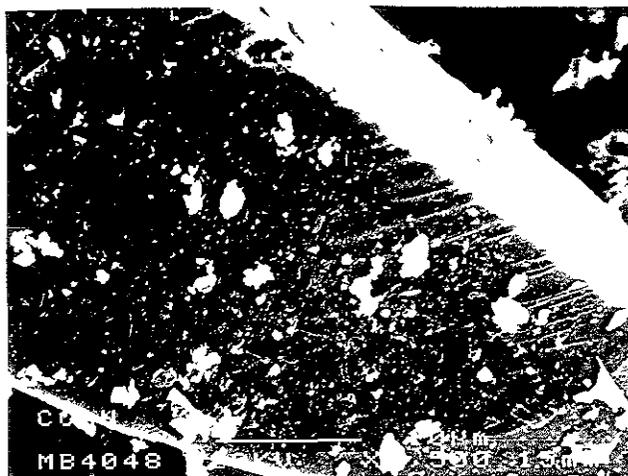
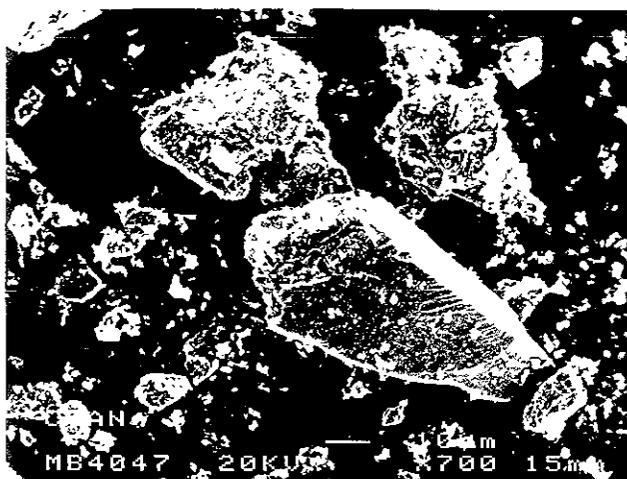
3.5.1.1 Concentrado de calcopirita y residuo de biolixiviación.

En la Micrografía 3.1 se muestra una partícula de Calcopirita del concentrado en la que se puede apreciar la geometría definida perfectamente de la partícula del mineral.

La Micrografía 3.2 muestra un detalle (mayor aumento) de la figura anterior. Inicialmente, el concentrado no presenta muchos defectos sobre su superficie, la cual se observa bastante uniforme, con pocas grietas e imperfecciones.

Varios autores confirman a través del análisis de microscopía electrónica que ciertos sulfuros secundarios de cobre son más solubles en medio ácido que la Calcopirita. Los resultados muestran que los sulfuros secundarios de cobre son mucho más fácil de lixiviar que la Calcopirita^{15,54}, e indican que el orden preferencial de biolixiviación de los minerales sulfurados de cobre con cultivos acidófilos es de la siguiente manera:

Calcocita>Bornita>Cubanita>Covelita>Calcopirita.

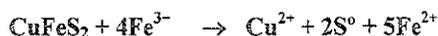


Micrografías 3.1 y 3.2. Superficie de Calcopirita sin ataque.

En las Micrografías 3.3 y 3.4. correspondientes a los residuos de biolixiviación, se presentan micrografías de una partícula de Calcopirita, CuFeS_2 , y de una de partícula de Covelita, CuS , respectivamente, en las que se observa que bajo las mismas condiciones de ataque (medio ácido, $\text{pH}=1.8$, 35°C y tiempo de residencia de 20 días), el sulfuro de cobre es más soluble que la Calcopirita.

Las micrografías muestran la estructura cristalina de la Covelita totalmente destruida en el mismo tiempo de residencia que la Calcopirita, mientras que esta última presenta un ataque ligero, sobre todo en las zonas que más defectos tiene como es el caso de las grietas.

Se observa también la presencia de residuos de biolixiviación sobre la superficie de la Calcopirita, los cuales de acuerdo al análisis químico puntual corresponden al azufre elemental proveniente de la reacción:

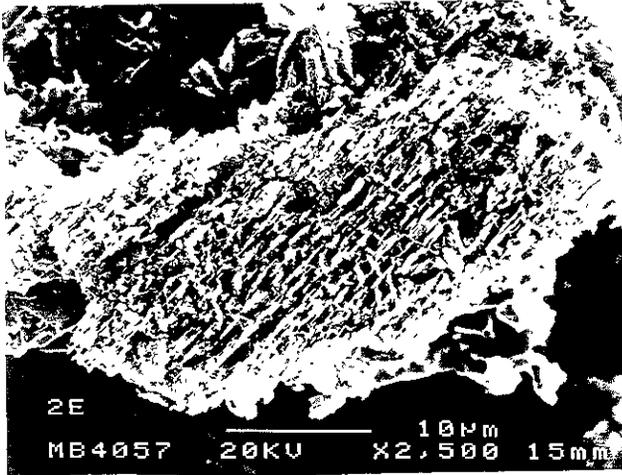


Existen también sobre la superficie de la Calcopirita algunas partículas que los análisis puntuales revelaron como partículas de cuarzo, SiO_2 , y que se encuentran prácticamente inalteradas. Conforme avanzó el proceso de disolución del concentrado, estas partículas se fueron presentando en mayor proporción, lo que se traduce en el avance del proceso de disolución de los sulfuros de cobre.

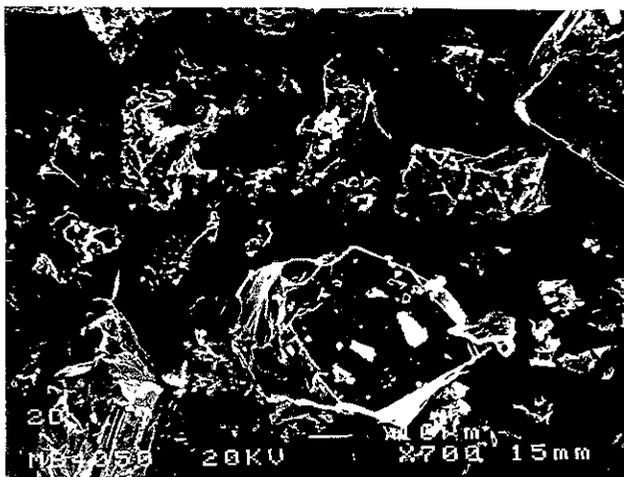
La presencia de partículas de Pirita, FeS_2 , Micrografía 3.5, revela que en estas condiciones de trabajo la disolución es muy difícil. En la Micrografía 3.5 se observa en un primer plano una partícula de Pirita después del proceso de biolixiviación.



Micrografia 3.3. Calcopirita atacada parcialmente.



Micrografia 3.4. Covelita atacada totalmente.



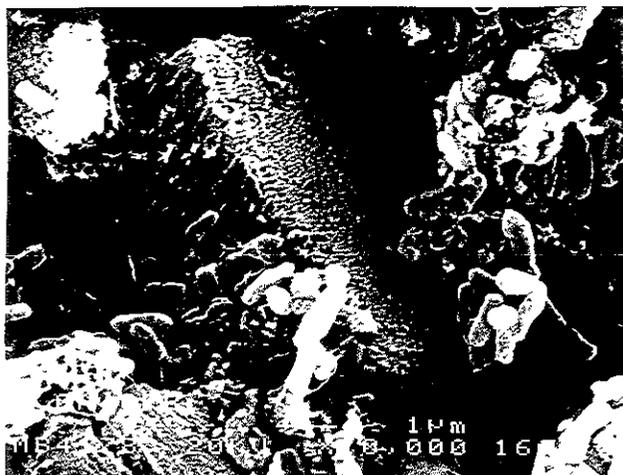
Micrografía 3.5. Pirita no atacada.

3.5.1.2 Ataque preferencial de la calcopirita.

En el proceso de ataque a la Calcopirita se observan una serie de factores que intervienen para que la estructura cristalina de dicho sulfuro se vea destruida.

Muestra de lo anterior es el tipo de ataque que se observa en la Micrografía 3.6 sobre la superficie de la partícula en la que se aprecia una cara de la Calcopirita atacada totalmente, mientras que la cara lateral de la partícula se observa inalterada.

En esta micrografía se puede apreciar también la morfología de los microorganismos involucrados en el proceso de biolixiviación del concentrado y que corresponden a un cultivo mixto de bacterias acidófilas mesófilas como *Thiobacillus ferrooxidans*, *Tf*, y *Thiobacillus thiooxidans*, *Tt*.



Micrografía 3.6. Calcopirita mostrando planos preferenciales de ataque.

Se puede comentar de estos análisis que el ataque de la Calcopirita toma lugar de acuerdo a diferentes planos de cristalización. Esto concuerda con los estudios realizados por varios autores, quienes observaron que la lixiviación biológica progresa en las regiones donde la superficie del mineral tiene defectos, o en zonas de heterogeneidad cristalográfica^{59,60}.

La Micrografía 3.7 muestra dos partículas de Calcopirita con distinto grado de ataque. Aún permanece como interrogante el qué para una misma muestra de mineral se presenta una velocidad de disolución de la Calcopirita distinta.

Se puede apreciar en un primer plano que la partícula de Calcopirita muestra un avance en el proceso de disolución prácticamente sólo en las zonas con mayores defectos,

mientras que en la partícula superior el ataque a la estructura cristalina es casi total. Se aprecian, cercana a la superficie de esta segunda Calcopirita, algunas pequeñas partículas de cuarzo y esto está en acuerdo a lo reportado por Gómez y colaboradores⁶¹, quienes observaron un ataque preferencial de la Calcopirita en las áreas que estaban muy cercanas a partículas de cuarzo. En la parte superior izquierda de la micrografía se observa una partícula de Pirita sin alteración de su superficie.

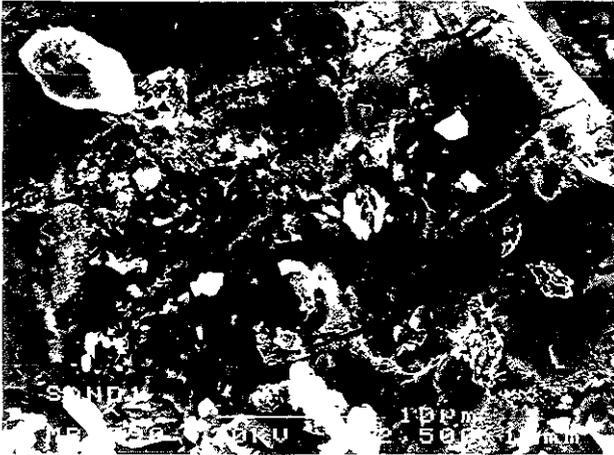


Micrografía 3.7 Calcopirita mostrando distintas fases de ataque.

Los estudios de MEB realizados sobre el concentrado sometido a ataque protónico mostraron que la Calcopirita presenta un ataque sobre su superficie, por pequeño que sea, éste aumenta con valores de pH más ácido.

La micrografía 3.8 muestra la micrografía de una partícula de Calcopirita parcialmente atacada, nótese el tipo de ataque que se presenta, en las condiciones de

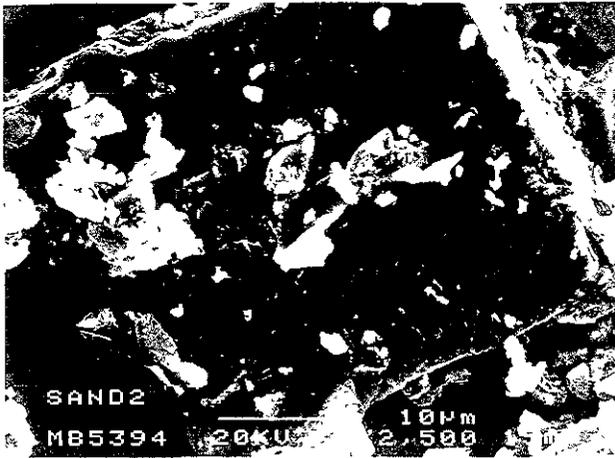
lixiviación más severas, $\text{pH} = 0.5$, y estos estudios refuerzan el hecho de que el ataque sobre la superficie de la Calcopirita tiene lugar en zonas preferenciales como lo son en este caso las grietas que se presentan del sustrato debido quizá al proceso previo de conminución.



Micrografía 3.8. Calcopirita atacada con H^+ , $\text{pH} = 0.5$.

En la Micrografía 3.9 se presenta la superficie de una partícula de Calcopirita sometida al ataque con la menor concentración de protones en el medio, $\text{pH} = 1.5$, y se puede ver que dicha partícula está prácticamente inalterada en su superficie por lo que se puede aseverar que la cantidad de iones H^+ en el medio de lixiviación influye en cierto grado en el proceso de disolución de la Calcopirita.

La partícula de la micrografía 3 9 muestra una gran cantidad de residuos de lixiviación que provienen de los sulfuros secundarios de cobre lixiviados por los protones presentes en el sistema.



Micrografía 3.9. Calcopirita atacada con H^+ , pH = 1.5.

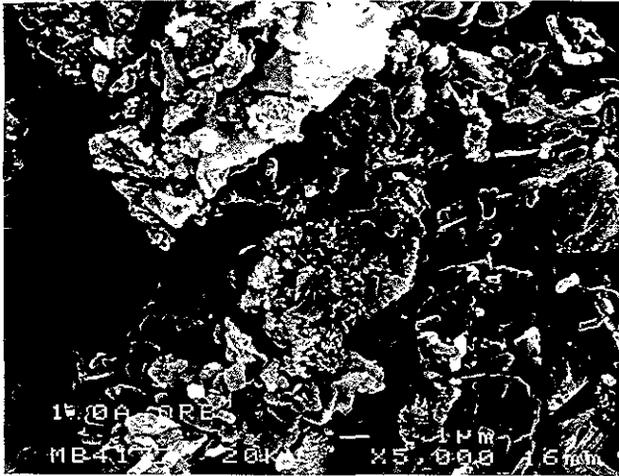
Se realizó también un estudio de MEB para determinar si la presencia de Ag^+ como agente catalítico pudiera tener algún efecto como el de seleccionar cierto tipo de microorganismos, Los resultados obtenidos muestran que no hubo tal selección. Las Micrografías 10, 11 y 12 confirman lo anteriormente mencionado. El orden de estas micrografías corresponde a 0g, 0.3g y 1.0g/Kg de concentrado de catalizador, Ag^+ , utilizado en los sistemas.



Micrografía 3.10. Calcopirita 0.0g Ag⁺/Kg de concentrado.



Micrografía 3.11. Calcopirita 0.3g Ag⁺/Kg de concentrado.



Micrografía 3.12. Calcopirita 1.0g Ag⁺/Kg de concentrado.

En las tres micrografías se observa la misma morfología de los microorganismos y salvo por el número de éstos se podría decir que son del mismo sistema. La cantidad de bacterias presentes en un sistema depende del tiempo de residencia. En la Micrografía 3.10, que corresponde al sistema que menos tiempo tenía al momento de realizar la micrografía, 7 días, se observan pocos microorganismos. Las otras dos micrografía sin embargo, muestran una cantidad de microorganismos presentes prácticamente igual, 15 días, por lo que también queda demostrado que no existe inhibición alguna debido a la presencia de una mayor cantidad de plata en el sistema.

3.5.2 Difracción de rayos X, DRX.

La difracción de rayos X, DRX, tiene como objetivo principal la determinación de la estructura cristalina y del arreglo atómico dentro de una celda unitaria.

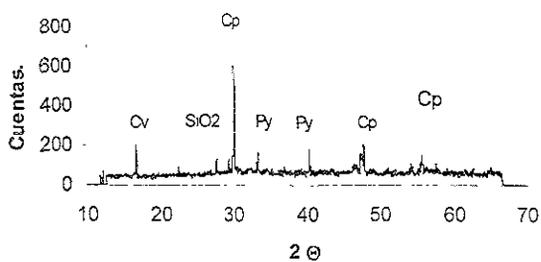
Las estructuras cristalinas son determinadas para identificar fases cristalinas. Esta determinación es la que se utiliza más frecuentemente en la caracterización cualitativa de minerales.

➤ Caracterización de residuos de biolixiviación.

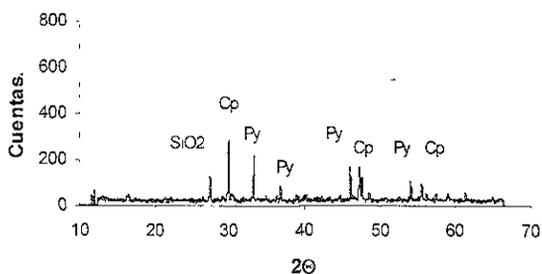
Los residuos de las pruebas de biolixiviación y de ataque protónico, una vez pulverizados, fueron analizados por DRX para identificar posibles nuevas fases y desaparición de las ya existentes.

Se presentan difractogramas a distintos tiempos de residencia para hacer una comparación de carácter cualitativo. Para poder comparar se presentan el difractograma del mineral de partida, a un tiempo de residencia de 18 días y el residuo de biolixiviación a 29 días de residencia en el reactor en presencia de 0.3 g de Ag^+ /kg de concentrado a 35°C.

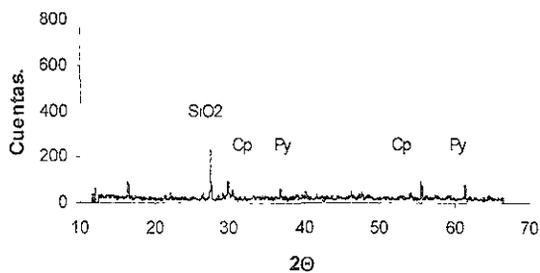
En la Figura 3.26 se presenta la evolución del proceso de disolución del concentrado en función del tiempo a través de los resultados de difracción de rayos X. Figuras 3.26 a, b y c.



a)



b)



c)

Figura 3.26. a) Concentrado de partida; b) Residuos a 18 días de biolixiviación y c) Residuos a 29 días de biolixiviación.

Se puede observar en las figuras anteriores el avance de la disolución de los distintos sulfuros presentes en el concentrado. En primer lugar, se disuelven los sulfuros secundarios presentes en el medio⁵⁴, e inicia un ataque menor a la estructura cristalina de la Calcopirita, resultando un decremento en el pico de esta última y un incremento en el de la Pirita, Py, y en el de la sílice, SiO₂.

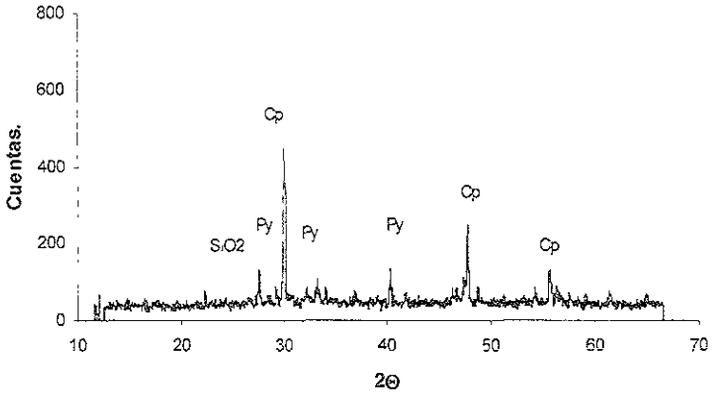
Posterior a este ataque, se presenta un ataque mayor a la estructura de la Calcopirita e incluso a la de la Pirita, reflejándose en la disminución de sus respectivos picos e incrementándose de manera importante el pico correspondiente a la sílice que permanece prácticamente inalterable.

➤ Caracterización de residuos de ataque protónico.

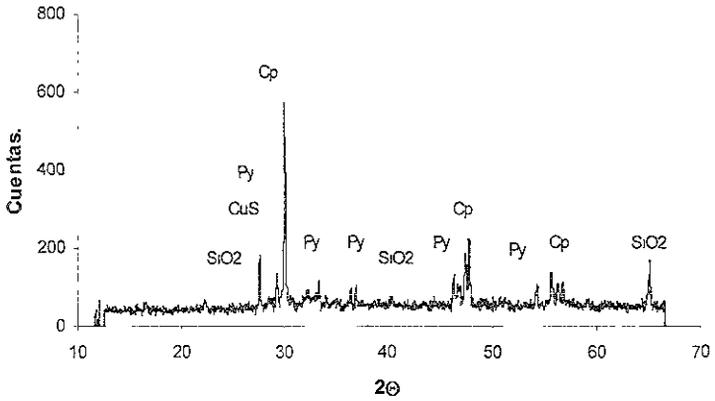
Los residuos sólidos del ataque protónico al concentrado fueron también analizados por DRX para poder establecer cuáles fueron las fases que se disolvieron y cuáles permanecieron después de dicho experimento.

Los resultados son presentados en la Figura 3.27. Dichos resultados corresponden *únicamente* a las pruebas de ataque a valores de pH = 0.5 y pH = 2.5.

La Figura 3.27 a) corresponde a los residuos de la prueba realizada a pH = 0.5, mientras que la Figura 3.27 b) representa a los residuos del sistema a pH = 2.5.



a)



b)

Figura 3.27. a) Sistema con pH = 0.5 y b) Sistema con pH = 2.5.

Se puede el sistema con mayor concentración de protones en solución, Figura 3.27 a), muestra un ataque más marcado a la Calcopirita lo que se observa en el tamaño del pico correspondiente a dicho sulfuro y que por otro lado, el sistema con menor concentración de H^+ presenta una mayor cantidad de Calcopirita.

En ambos sistemas se puede apreciar que han desaparecido en su totalidad los picos correspondientes a la Covelita, no así para otro tipo de sulfuros secundarios que aún aparecen para el caso del sistema con $pH = 2.5$ en el que las condiciones ácidas son menos severas.

4

CONCLUSIONES.

Conclusiones.

De los estudios de biolixiviación con microorganismos mesófilos y termófilos moderados:

- i. La mayor extracción de cobre con microorganismos mesófilos se alcanza a los 25 días de biolixiviación con un 63% de recuperación y 0.3 g de Ag^+ /Kg de concentrado, mientras que en ausencia de Ag^+ se alcanza sólo el 45% de recuperación de cobre en el mismo periodo de tiempo.
- ii. Con microorganismos termófilos moderados la mayor extracción de cobre se alcanza a los 21 días de biolixiviación con un 59% de recuperación, tanto en presencia (0.3 g de Ag^+ /Kg de concentrado) como en ausencia de Ag^+ .
- iii. Los consorcios de bacterias autóctonas fueron los que mejores resultados presentaron.
- iv. La adaptación de las bacterias autóctonas al concentrado estudiado se lleva a cabo en un periodo de entre 5 y 10 días con microorganismos mesófilos y en un periodo inferior a 5 días con microorganismos termófilos moderados.
- v. La concentración de Ag^+ como catalizador que presenta mejores resultados de extracción de cobre es la correspondiente a 0.3 g de Ag^+ /Kg de concentrado con microorganismos mesófilos. La concentración de Ag^+ no influye en la extracción en presencia de bacterias termófilas moderadas.

En general se puede concluir que:

- Existen diferentes mecanismos de ataque a la Calcopirita en presencia de bacterias mesófilas y en presencia de bacterias termófilas moderadas.
- La disolución de la Calcopirita con bacterias termófilas moderadas (45°C) presenta una cinética más rápida con respecto a las bacterias mesófilas.

Conclusiones.

- A 45°C (bacterias moderadas) la presencia de catalizador, Ag^+ , no influye en la extracción de cobre.
- La extracción de cobre en los sistemas ensayados es de 60% sólo que con bacterias moderadas el tiempo de residencia se reduce alrededor de 5 días con respecto a los reactores que contienen bacterias mesófilas, es decir, 21 días.
- En un mismo periodo de tiempo, 10 días, la diferencia en la extracción de cobre es del orden de 10 puntos porcentuales, siendo mayor la eficiencia con bacterias moderadas que con mesófilas.
- Existe una disolución de sulfuros secundarios de cobre debida únicamente al ataque protónico del medio ácido.
- La Calcopirita es susceptible de disolverse parcialmente en un medio ácido, esto es, presenta un mecanismo de ataque indirecto vía polisulfuro.

5

BIBLIOGRAFÍA

1. Gunter, J. Copper. Its Trade, Manufacture, Use and Envirometal Status. Konrad J. A. Kundig, Ed. ASM International. The Materials Information Society. Copper International Copper Asociation, Ltd. 1999. E. U. A. 1 – 6.
2. Subramanian, K. N., Jennings, P. H.. “Review of the Hidrometallurgy of Chalcopiryte Concentrates”. *Canad. Metall. Quart.* 11 [2] 387-400 (1972).
3. Rossi, G. Biohidrometallurgy. McGraw-Hill. Hamburgo, Alemania (1990).
4. Gunter J. Copper. Its Trade, Manufacture, Use and Envirometal Status. Konrad Kundig, J. A. Ed. ASM International. The Materials Information Society. Copper International Copper Asociation, Ltd. 1999. E. U. A. 7 – 10.
5. Habashi, F. Chalcopryite – Its Chemistry and Metallurgy. McGraw-Hill. New York. Dusseldorf, 1978.
6. McNamara, J. H. et al. “A Hydrometallurgical Process for the Extraction of Copper”. SME Annual Meeting, Denver Colorado 1978.
7. Swinkels, G. M. et al. “The Sherritt-Cominco Copper Process”. *Bull. Can. Inst. Min. And Met.* 71 [790] 105-139 (1978).
8. Brierley, C. L. Mining Biotechnology: Research to Commercial Development and Beyond. Biomining. Rawlings, D. E. Ed. Alemania. 1997.
9. Ehrlich, H. L. Past, Present and Future of Biohydrometallurgy. Biohydrometallurgy and the Environmet Toward the Mining of the 21st Century. R. Amils y A. Ballester. Eds. IBS 99. Elsevier. Holanda. 3-11 (1999).
10. Brierley, J. A. y Brierley, C. L. Present and Future Commercial Applications of Biohydrometallurgy. Biohydrometallurgy and the Environmet Toward the Mining of the 21st Century. R. Amils y A. Ballester. Eds. IBS 99. Elsevier. Holanda. 81-89 (1999).

Bibliografía.

11. Rawlings, D. E. Ed. *Biomining. Theory, Microbes and Industrial Processes.* Biotechnology Intelligence Unit. Alemania. 5-6 (1997)
12. Miller P. C. y Winby R. *The Potential Commercialization of Bioleaching for the Treatment of Chalcopyrite Ores and Concentrates.* SME Annual Meeting Denver, E. U. A. 94-97 (1997).
13. Boon, M. *A Literature Review of Chemical and Bacterial Oxidation Rates of Pure Sphalerite, Chalcopyrite and Pyrite, in: Theoretical and Experimental Methods in the Modelling of Bio-oxidation Kinetics of Sulphide Minerals.* Ph. D. Thesis. TU Delft, Holanda, 23-118 (1996).
14. Free, M. L. Oolman, T. Nagpal, S y Dahlstrom, D. A. *Bioleaching of Sulfide Ores-Distinguishing between Indirect and Direct Mechanisms.* *Mineral Bioprocessing.* Ross W. Smith and Manoranjan Misra Eds. The Minerals, Metals and Materials Society. 485-495 (1991).
15. Sand, W. Gerke, T. Jozsa, P.-G Schippers, A. *Direct versus Indirect Bioleaching. Biohydrometallurgy and the Environmet Toward the Mining of the 21st Century.* R. Amils y A. Ballester. Eds. IBS 99. Elsevier. Holanda. 27-49 (1999).
16. Tributsch, H. *Direct versus Indirect Bioleaching. Biohydrometallurgy and the Environmet Toward the Mining of the 21st Century.* R. Amils y A. Ballester. Eds. IBS 99. Elsevier. Holanda. 51-60 (1999).
17. Sand, W. Gehrke, T. Hallmann, R. y Schippers, A. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 43 961 (1995).
18. Tributsch, H. Citado en: Sand, W. Gerke, T. Jozsa, P.G. Schippers, A. *Direct versus Indirect Bioleaching. Biohydrometallurgy and the Environmet Toward*

Bibliografía.

- the Mining of the 21st Century. R. Amils y A. Ballester. Eds. IBS 99. Elsevier. Holanda. 40-41 (1999).
19. Luther, G. W. Citado en: Sand, W. Gerke, T. Jozsa, P.G. Schippers, A. Direct versus Indirect Bioleaching. Biohydrometallurgy and the Environment Toward the Mining of the 21st Century. R. Amils y A. Ballester. Eds. IBS 99. Elsevier. Holanda. 40-41 (1999).
20. Schippers, A y Sand, W. Appl. Environ. Microbiol., **65** 319 (1999).
21. A. P. Harrison. The Acidophilic Thiobacilic Bacteria that Share their Habitat. Ann. Rev. Microbiol. **38** 265-292 (1984).
22. Brewis Tony. Extracción de Metales por Acción Bacteriana. Mining en español. 35-41 (1996).
23. Ehrlich, H. L. y Brierley, C. L. Eds. Microbial Mineral Recovery. McGraw-Hill. USA 7-19 (1990).
24. Biswas, A. K. Davenport, W. G.. Extractive Metallurgy of Copper. Pergamon Press Oxford, 1976.
25. Gunter J. Copper. Its Trade, Manufacture, Use and Environmental Status. Konrad J. A. Kundig, editor. ASM International. The Materials Information Society. Copper International Copper Association, Ltd. 1999. E. U. A. 12 – 15.
26. Murr, L. E. "Theory and Practice of Copper Sulphide Leaching in Dumps and In Situ". Minerals Sci. Eng. **12** [3] 121-189 (1980).
27. Muñoz, J. A. Ballester, A. Blázquez, M. L. González, F. y Gómez, C. Studies on the Anodic Dissolution of Chalcopyrite at Constant Potential: Effect of a New Thermophilic Microorganism. Copper 95. W. C. Copper et al. Ed. The Metallurgical Society of CIM **III** 409-420 (1995).

Bibliografía.

28. Hackl, R. P. Dreisenger, D. B. Peters, E. y King, J. A. Passivation of Chalcopyrite During Oxidative Leaching in Sulfate Media. *Hydrometallurgy* **39** 25-48 (1995).
29. Zevgolís, E. N. y Cooke, S. R. B.. *Proc. Int. Mineral. Process. Cong.* 4th, 449-465 (1975).
30. Winterberger, M. "Mesures de la Conductibilité Électrique des Cristaux. Cas de la Chalcopyrite". *Compt. Rend.* **244** 1801-1803 (1957).
31. Teranishi, T. "Magnetic and Electric Properties of Chalcopyrite", *J. Phys. Soc. Japan*, **16** 1881-1887 (1961).
32. Bodie E. Darl H. McDaniel. "Conceptos y Modelos de Química Inorgánica". Reverté S. A. Barcelona (1970) 377
33. Idem. 379.
34. Idem. 380.
35. Harvey, P. D. "Electrical Conductivity and Polished Mineral Surfaces". *Econ. Geol.* **23** 778-803 (1928).
36. Lawrence, R. W. Vizsolyi, A. R. Vos, J. y Bruynesteyn, A. Continuous Bioleaching of Copper Concentrates. A. I. Ch. E. National Meeting. March 11-15, 1984. Atlanta, Georgia.
37. McNamara, J. H. "A Hydrometallurgical Process for the Extraction of Copper". SME Annual Meeting, Denver Colorado, 1978.
38. Swinkels, G. M. et al. "The Sherritt-Cominco Copper Process". *Bull. Can. Inst. Min. And Met.* **71** [790] 105-139 (1978).
39. Miller, J. D. Portillo, H. Q. Silver Catalysis in Ferric Sulphate Leaching of Chalcopyrite. En: Laskowwski, J. Ed. 13th International Mineral Processing Congress, Warsaw, Elsevier. Amsterdam 851-894 (1979).

40. Ballester, A. González, F. Blázquez, M. L. Gómez, C. Mier, J. L. The Use of Catalytic Ions in Bioleaching. *Hydrometallurgy* 29 151-160 (1992).
41. Mier, J. L. Ballester, A. Blázquez, M. L. González, F. Muñoz, J. A. Influence of Metallic Ions in the Bioleaching of Chalcopyrite by *Sulfolobus* BC: Experiments Using Pneumatically Stirred Reactors and Masive Samples. *Miner. Eng.* 8 [9] 949-965 (1995).
42. Mier, J. L. Ballester, A. Blázquez, M. L. González, F. Gómez, E. Influence of Metallic Ions in the Activity of *Sulfolobus* BC. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 65 272-280 (1996).
43. Blázquez, M. L. Álvarez, A. Ballester, A. González, F. Muñoz, J. A. Bioleaching Behaviour of Chalcopyrite in the Presence of Silver at 35° and 68°C. *Biohydrometallurgy and the Environmet Toward the Mining of the 21st Century.* R. Amils y A. Ballester. Eds. IBS 99. Elsevier. Holanda. 137-147 (1999).
44. Rivera-Santillán, R. E. Blázquez, M. L. Ballester, A. González, F. Bioleaching of a Copper Sulphide Flotation Concentrate Using Mesophilic and Thermophilic Microorganisms. *Biohydrometallurgy and the Environmet Toward the Mining of the 21st Century.* R. Amils y A. Ballester. Eds. IBS 99. Elsevier. Holanda. 149-158 (1999).
45. Barriga Mateos, F. Pereda Marin, J. y Palencia, I. Bacterial Leaching of a Bulk Flotation Concentrate of Chalcopyrite – Spharelite. *Biorecovery* 2 195-218 (1993).
46. 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.* 77 642 (1959).

Bibliografía.

47. Herrera, L. Ruiz, P. Aguillo, J. C. y Fehrmann, A. A New Spectrophotometric Method for the Determination of Ferrous Iron in the Presence of Ferric Iron. *J Chem. Tech. Biotechnol.* **44** 171 (1988).
48. Tuovinen, O. H. S. Niemela, II. y Gyllenberg, H. G. *J. Mic. Soc.* **37** 489 (1971).
49. Wills, B. A. *Tecnología de Tratamiento de Minerales. Tratamiento de Menas y Recuperación de Minerales.* Editorial Limusa. 2ª edición. México (1987) 87.
50. Ballester, A. Blázquez, M. L. González, F. Gómez., "Leaching Capacity of a New Extremely Thermophilic Microorganisms, *Sulfolobus Rivotincti*. *Hydrometallurgy.* **52** 349-366 (1999).
51. Mier, J. L. Ballester, A. Blázquez, M. L. González, F. Muñoz, J. A. *Mineral Eng.* **8** 849 (1995).
52. Ballester, A. González, F. Blázquez, M. L. Gómez, C. y Mier, J. L. *Hydrometallurgy* **29** 145 (1995).
53. Dew, D. W. Van Buuren, C. McEwan, K. y Bowker, C. *Bioleaching of Base Metal Sulphide Concentrates: A Comparison of Mesophile and Thermophile Bacterial Cultures.* IBS'99. *Biohydrometallurgy and the Environment Toward the Mining of the 21st Century.* R. Amils y A. Ballester. Eds. IBS 99. Elsevier. Holanda. 229-238 (1999).
54. Bodie E. Darl H. McDaniel. "Conceptos y Modelos de Química Inorgánica". Reverté S. A. Barcelona (1970) 380.
55. Barriga Mateos, F. Pereda Marin, J. y Palencia, I. *Bacterial Leaching of a Bulk Flotation Concentrate of Chalcopyrite - Spharelite.* *Biorecovery* **2** 195-218 (1993).

Bibliografía.

56. Cancho Rodríguez, L. C. Biolixiviación con Microorganismos Termófilos Moderados en Presencia de Plata. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Complutense de Madrid (1999).
57. Rodríguez Acuña, Y. M. Contribución al Estudio del Mecanismo de Biolixiviación de Distintos Sulfuros Metálicos con Bacterias Mesófilas y Termófilas. Tesis doctoral. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Complutense de Madrid (2000).
58. Schippers, Axel y Sand, Wolfgang. Bacterial Leaching of Metal Sulfides Proceeds by Two Indirect Mechanisms via Thiosulfate or via Polysulfides and Sulfur. *Appl. and Environ. Microbiol.* **65** [1] 319-321 (1999).
59. Rodríguez-Leyva, M. And Tributsch, H. Morphology of Bacterial Leaching Patterns by *Thiobacillus Ferrooxidans* on Synthetic Pyrite. *Arch. Microbiol.* **149** 401 (1988).
60. Claasen, R. Mineralogical Controls on the Bacterial Oxidation of Refractory Barberton Gold Ores. *FEMS Microbiol. Rev.* **11** 197 (1992).
61. Gómez, E. Blázquez, M. L. Ballester, A. y González, F. Study by SEM and EDS of Chalcopyrite Bioleaching Using a New Thermophilic Bacteria. *Min. Eng.* **9** [9] 985-999 (1999).