

LIXIVIACION BACTERIAL DE CALCOPIRITA

Por I. Palencia; M.J. García y F. Carranza.
Dpto. Ingeniería Química. Universidad de Sevilla.

INTRODUCCION

La calcopirita es el sulfuro de cobre más abundante en la naturaleza y a la vez el más difícil de lixiviar, tanto química como bacteriamente.

La biolixiviación requiere bacterias específicamente adaptadas a los sustratos a lixiviar, pero aún así la cinética de estos procesos es muy lenta (1). En 1974, el B.C. Research Council (Canada), patentó un proceso de biolixiviación rápido utilizando Ag^+ como catalizador.

La cinética de la lixiviación de calcopirita con sulfato férrico sigue una función parabólica, debido a la formación de una capa de producto. Este producto podría ser un sulfuro polimetálico que pasiva la superficie del mineral (2), impidiendo la transferencia de electrones entre el sólido y la solución férrica (3,4), necesario para que se produzcan las reacciones redox:



La presencia de Ag^+ , induce un fuerte efecto catalítico explicado por la formación del par galvánico $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CuFeS}_2$, actuando el Ag_2S como catodo y la calcopirita como anodo, disolviéndose esta durante el proceso (5).

En la biolixiviación férrica de calcopirita catalizada con plata, la bacteria no ataca directamente el mineral, siendo su papel la regeneración continua del ión férrico como agente lixivante (mecanismo de ataque indirecto).

Existe una bacteria denominada *Thiobacillus Ferrooxidans*, que posee la singular propiedad de obtener la energía para su desarrollo a partir del proceso de oxidación del ión ferroso a férrico (6).

Con objeto de mejorar la cinética del proceso de biolixiviación, se han separado la reacción electroquímica entre la calcopirita y el ión férrico y la de regeneración biológica de este agente lixivante.

En el proceso de oxidación bacterial se empleó un Contactor Biológico Rotatorio (C.B.R.), en el que la población bacterial se encuentra adherida a una capa de oxihidróxidos formada sobre discos de PVC (7,8).

MATERIALES Y METODOS

- Mineral.

La calcopirita utilizada en este estudio proviene de las Minas de Riotinto (Huelva), con una composición química que se recoge en la Tabla I:

<u>Cu(%)</u>	<u>Fe(%)</u>	<u>Zn(%)</u>	<u>S(%)</u>
25.3	31.3	0.51	33.6

Tabla I: Análisis químico del mineral.

El mineral se molió y tamizó, para separar una fracción de tamaño medio de partícula de 40.5 μm , que fue la empleada en todas las pruebas de lixiviación.

- Bacteria.

Se utilizaron dos cepas diferentes de Thiobacillus Ferrooxidans, denominadas RT y RTB. Las dos fueron aisladas de aguas de drenaje de las Minas de Riotinto. La cepa RTB se obtuvo por un proceso de adaptación de la RT a un pH de 1.25. Las cepas se mantuvieron en los dos casos en el medio

modificado 9K (9), la RT a pH=2 y la RTB a pH=1.25.

MATERIALES Y MÉTODOS

- Reactores de lixiviación.

Las pruebas de lixiviación en discontinuo, se realizaron en reactores de vidrio de 1L de capacidad, con agitación mecánica y una temperatura de 35°C. Como medio de cultivo se utilizó medio modificado 9K exento de ión ferroso.

- Contactor biológico rotatorio.

La oxidación bacterial del ión ferroso tuvo lugar en un C.B.R. construido de PVC, con cinco compartimentos en cada uno de los cuales giran siete discos de 8.5cm de diametro. La superficie total de película adherida a los discos fue de 0.15m² y el volumen de reacción de 4.2L.

- Proceso en semicontinuo.

En la biolixiviación en semicontinuo, se conectó el C.B.R. a un reactor de lixiviación de 5L de volumen, idéntico a los usados en las pruebas de lixiviación en discontinuo. Del reactor se extraía una pulpa, separandose un licor que se bombea al C.B.R. para la regeneración de Fe³⁺ y una pulpa espesada que se devuelve al reactor. (Figura 1). La temperatura en este proceso se mantuvo a 31°C, realizando

las experiencias en el interior de una cámara termostada.

- Análisis.

En todas las muestras se analizó Cu y Fe_{total} por espectroscopia de Absorción atómica, y el Fe^{2+} por valoración standard con dicromato-potásico.

RESULTADOS Y DISCUSION

Para determinar la influencia de Ag^+ y del pH en el proceso, se realizaron varias pruebas preliminares. Dos pruebas se realizaron sin Ag^+ y pH de 1.25 y 2.50 respectivamente, y otras dos con 116mg de Ag_2SO_4 y pH de 1.25 y 2.50, respectivamente. La densidad de pulpa se mantuvo constante al 8%. En la Figura 2 se muestran los resultados obtenidos en este conjunto de pruebas. Los resultados muestran un fuerte efecto catalítico del Ag^+ , sobre todo a valores bajos de pH. Este hecho se puede explicar asumiendo, que el proceso de lixiviación transcurre a través de un mecanismo de contacto indirecto. El Ag_2S se forma sobre la superficie de la calcopirita, estableciéndose así un par galvánico, donde la calcopirita actúa como ánodo y se disuelve.

La función del T.F. es la regeneración del ión férrico como

agente lixiviante, a partir de la oxidación del ión ferroso producido.

Los mejores rendimientos obtenidos a $\text{pH}=1.25$ se deben a que, dado que el mecanismo de reacción es indirecto, es esencial el uso de un pH bajo, para evitar las pérdidas por precipitación del Fe^{3+} .

A partir de los ensayos preliminares, se eligieron como variables más influyentes del proceso: pH , concentración inicial de Fe^{3+} y la adición de Ag^+ .

Las pruebas de lixiviación en discontinuo, se realizaron siguiendo un diseño factorial de experiencias con tres variables y dos niveles (10), en la Tabla II se reflejan las condiciones experimentales y los resultados obtenidos.

X_1	X_2	X_3	Y
1.25	2	76	61.2
1.75	2	76	32.0
1.25	8	76	98.1
1.75	8	76	34.4
1.25	2	156	69.1
1.75	2	156	31.7
1.25	8	156	93.7
1.75	8	156	33.7

X_1 = pH

X_2 = concentración de Fe^{3+} (g/L)

X_3 = Ag_2SO_4 añadido (mg)

Y = Extracción de Cu en 38 días (%)

Tabla II: Diseño factorial 2³.

Se realizaron tres pruebas idénticas con 5g/L de Fe^{3+} , pH=1.50 y 116 mg de Ag_2SO_4 , para determinar el error experimental. Los rendimientos obtenidos fueron de 54.8, 54.8 y 53.0 %.

Como variable respuesta (Y) se eligió el porcentaje de extracción de cobre en 38 días de reacción.

Por medio de una regresión lineal y un análisis de varianza, los resultados obtenidos se ajustaron a la siguiente ecuación:

$$Y=106.8 - 47.6*X_1 + 18.5*X_2 + 0.07*X_3 - 9.5*X_1*X_2 + 0.01*X_2*X_3$$

Esta ecuación indica que las variables más significativas en el proceso son el pH y la concentración inicial de férrico. La presencia de Ag^+ es esencial, pero no se alcanzan mejores rendimientos aumentando la cantidad de Ag^+ presente.

Los mejores resultados se obtienen a pH bajo, pero existe un límite inferior impuesto por el crecimiento de la bacteria, el cual se inhibe fuertemente a pH cercanos a 1.0. Existe una cepa (RTB) adaptada a pH=1.25, por lo que se puede considerar este valor como el óptimo.

A partir de las consideraciones anteriores, y para determinar las condiciones óptimas del proceso, se desarrolló un segundo diseño factorial con dos variables y

tres niveles. Las variables estudiadas fueron: concentración inicial de ión férrico y densidad de pulpa (gr mineral en 100mL de disolución). La variable respuesta elegida fue el cobre extraído a los 14 días de reacción.

Las condiciones experimentales y los resultados obtenidos se presentan en la Tabla III:

X_1	X_2	Y
2	2	1.81
8	2	2.76
14	2	2.35
2	8	2.57
8	8	3.95
14	8	3.55
2	14	2.50
8	14	4.97
14	14	4.46

X_1 = densidad pulpa (%)

X_2 = concentración Fe^{3+} (g/L)

Y = cobre extraído en 14 días (g)

Tabla III: Diseño factorial 3^2 .

Mediante el análisis de los resultados se estableció la siguiente ecuación:

$$Y = 0.59 + 0.47 * X_1 + 0.15 * X_2 - 0.03 * X_1^2 - 0.006 * X_2^2 + 0.01 * X_1 * X_2$$

Los valores óptimos para la densidad de pulpa y la concentración inicial de ión férrico fueron de 11.5% y 22.1 g/L, respectivamente, con un máximo de extracción de Cu^{++} de 5.3 gr.

En la Figura 3, se muestra la superficie de respuesta obtenida de la anterior ecuación cuadrática. Se observa que el máximo de esta superficie, 8% densidad de pulpa y 14g/L de Fe^{3+} , se encuentra muy cercano de algunos resultados experimentales.

Durante todas las pruebas se observó una alta relación de concentraciones $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ en los reactores, lo que indica una baja capacidad oxidativa del Fe^{2+} producido, siendo este el factor limitante de la velocidad del proceso.

Para mejorar la cinética de la oxidación bacteriana, se estudió la aplicación de un contactor biológico rotatorio a soluciones similares a las obtenidas en los procesos de lixiviación. Este modelo de película soportada evita en gran medida la mayoría de los fenómenos inhibitorios que se dan en sistemas de suspensión bacteriana, donde la abrasión con las partículas sólidas y la inhibición por sustrato y producto impiden la existencia de una alta densidad bacteriana activa.

En la Figura 4 se representa el porcentaje de oxidación

obtenido a diferentes caudales de alimentación en un C.B.R. de 2.7L de volumen. La concentración de la alimentación se fijó en 4g/L de Fe^{2+} . Se observa que hasta caudales de 2.6 L/h (aproximadamente 1h de tiempo de residencia), se obtienen porcentajes de oxidación superiores al 80%.

Una vez asumido que la biolixiviación de la calcopirita transcurre a través de un mecanismo indirecto y atendiendo al buen comportamiento exhibido por los modelos de película soportada en la oxidación del Fe^{2+} , se realizó una prueba en semi-contínuo, donde se separó la acción biológica de la bacteria de la química del sulfato férrico. Comparando los resultados obtenidos con este nuevo dispositivo y los obtenidos en los reactores discontinuos, (Figura 5), se comprueba una considerable mejora en los rendimientos del sistema semi-contínuo.

Finalmente, la cinética de este proceso podría ser mejorada en estos sistemas, por una activación térmica durante la etapa de lixiviación química.

Figura 2: Influencia del pH y la presencia de Ag

BIBLIOGRAFIA

- 1 - MacGoran, C.J.; Duncan, D.W.; Walden, C.C., CANADIAN J. OF MICROBIOL., 15, 135-38, (1969).
- 2 - Miller, J.D.; Portillo, H.Q., PROC. OF XIII INT. MINERAL PROC. CONGR., Warsaw, Polonia, 691-742, (1979).
- 3 - Parker, A.J.; Paul, R.L.; Power, G.P., ELECTROANAL. CHEM., 118, 305-16, (1981).
- 4 - Palencia, I., Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla, (1986).
- 5 - Barriga, F.; Palencia, I.; Carranza, F., HYDROMETALLURGY, 19, vol 2, 159-67, (1987).
- 6 - Ingledew, W.J., BIOCHIM. ET BIOPHYS. ACTA, 683, 89-117 (1982).
- 7 - Groudev, S.N., DOKL. BOLG. AKAD. NANK., 34, 10, 1437-40, (1981).
- 8 - Nakamura, K.; Noike, T.; Matsumoto, J., WATER RES., vol 20, 73-77, (1986).
- 9 - Silverman, M.P.; Lundgren, D.S., J. BACTERIOL., 77, 642-45, (1959).
- 10 - Box, G.E.; Wilson, K.B., J. OF ROYAL STATISTICAL SOC., XIII, 1, 1-45, (1959).

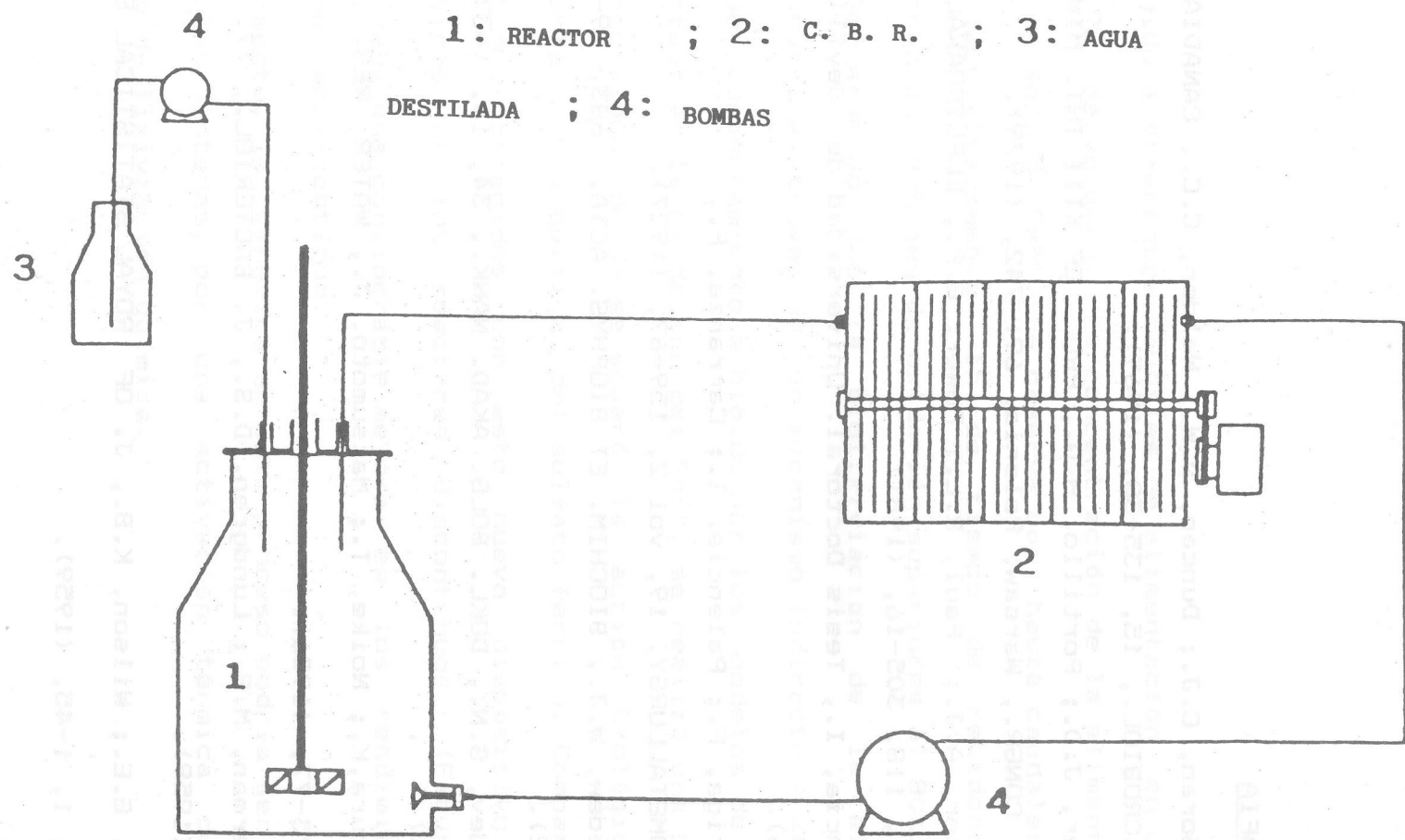


Figure 1.- Esquema del dispositivo semi-contínuo.

% Extracción de Cobre

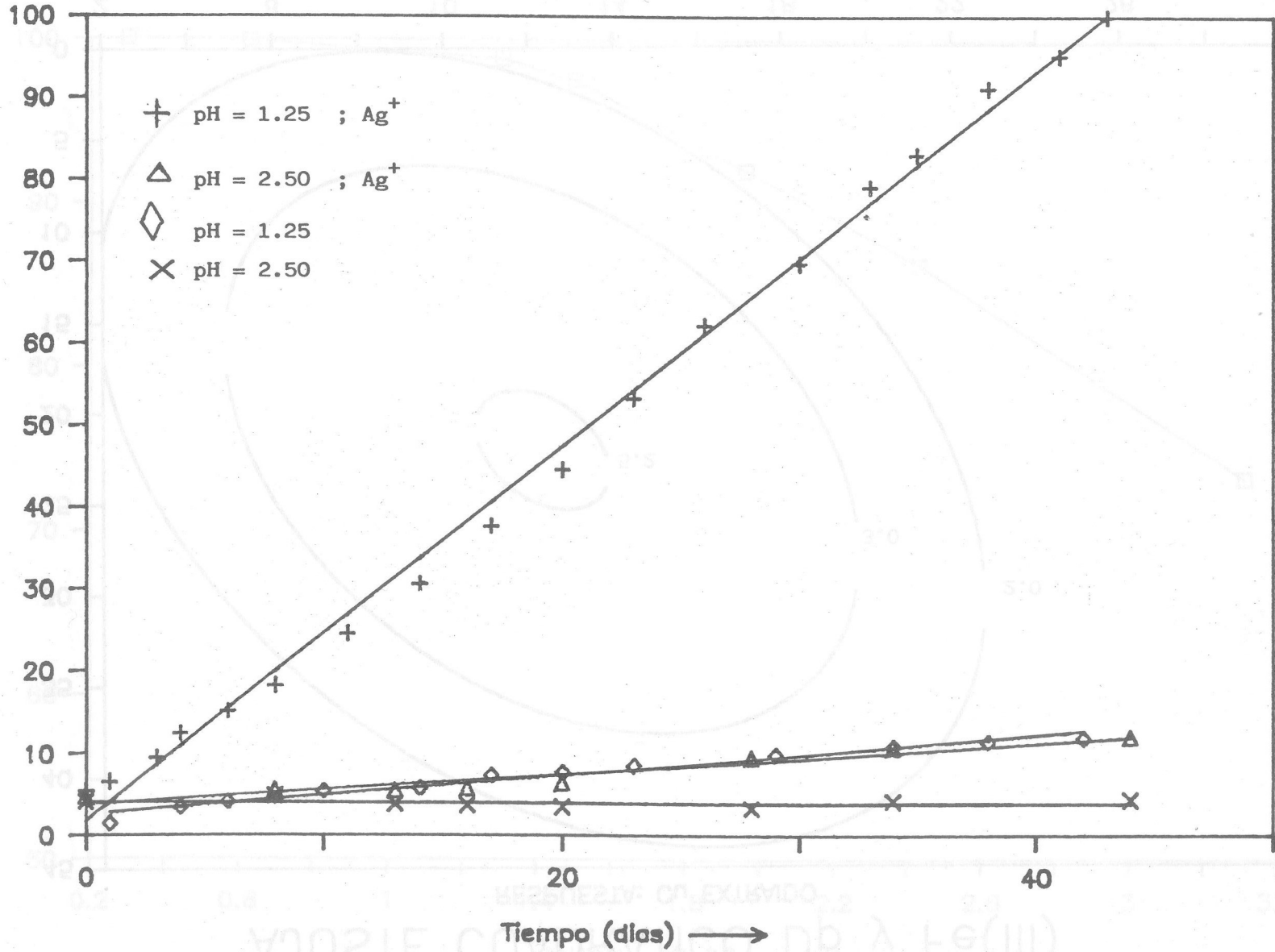


Figura 2: Influencia del pH y la presencia de Ag⁺.

AJUSTE CUADRATICO Dp y Fe(III)

RESPUESTA: Cu EXTRAIDO

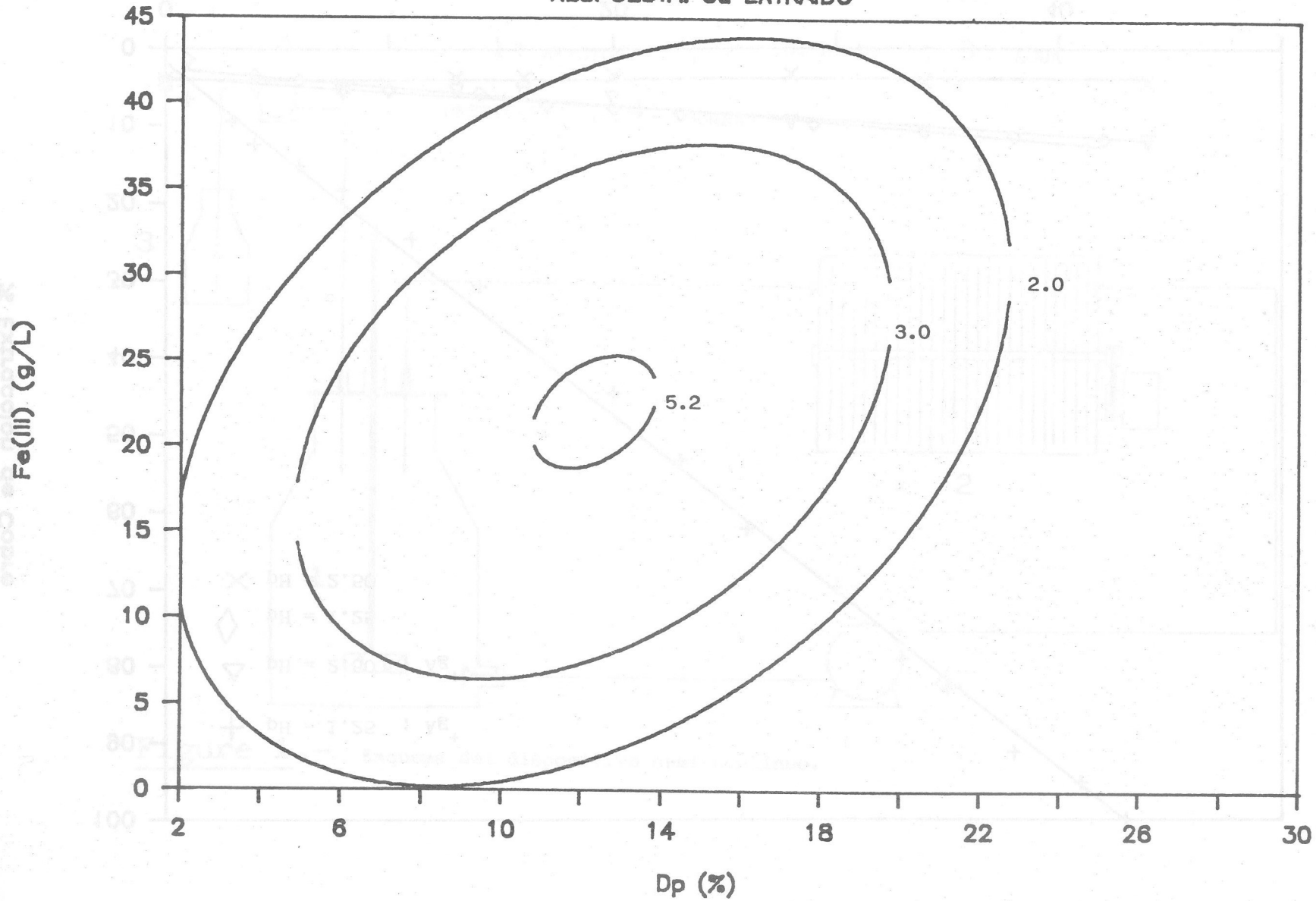
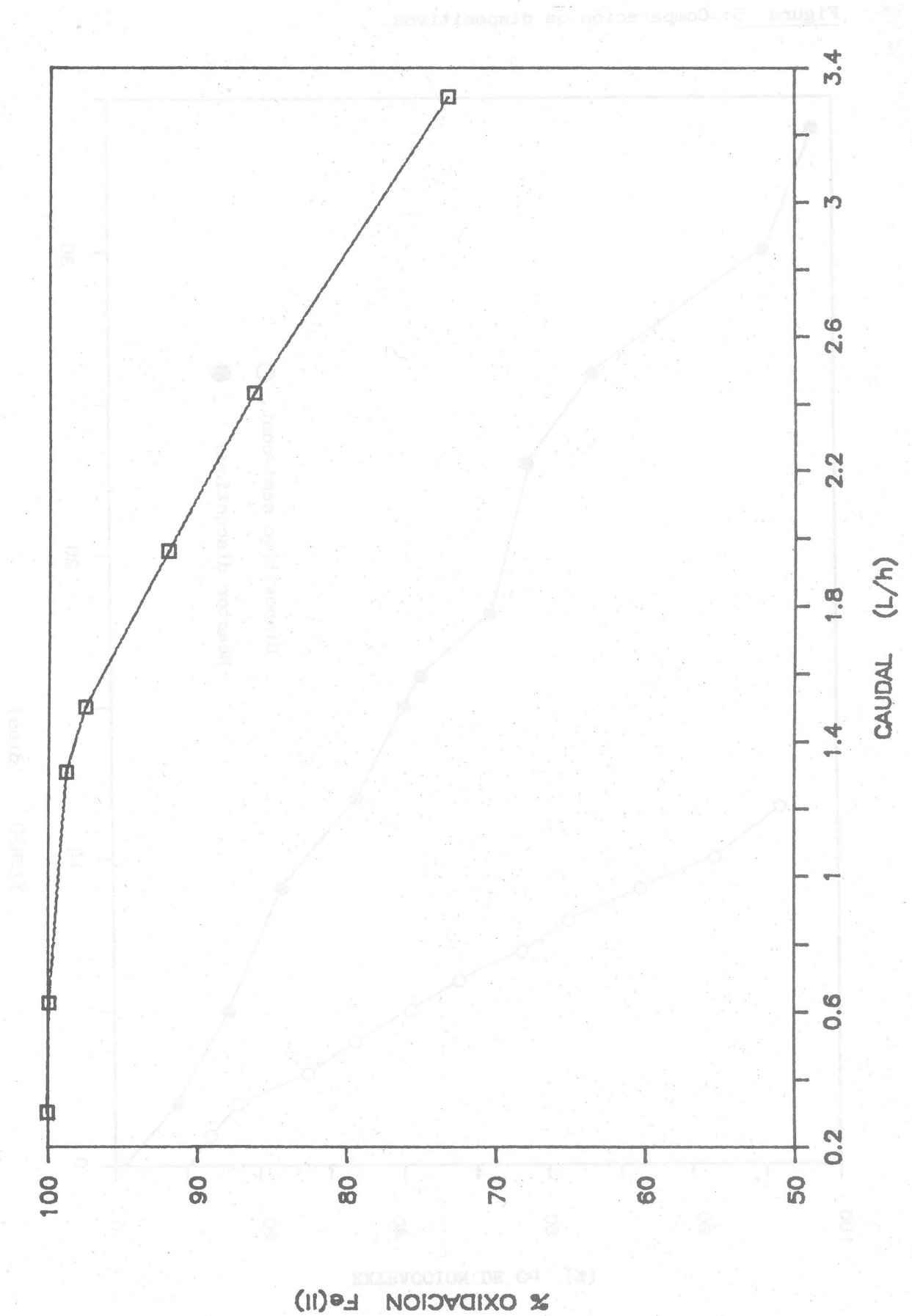


Figura 3: Superficie respuesta plan factorial 3^2 .

Figura 4: Comportamiento de un C.B.R. en la oxidación del Fe(II).



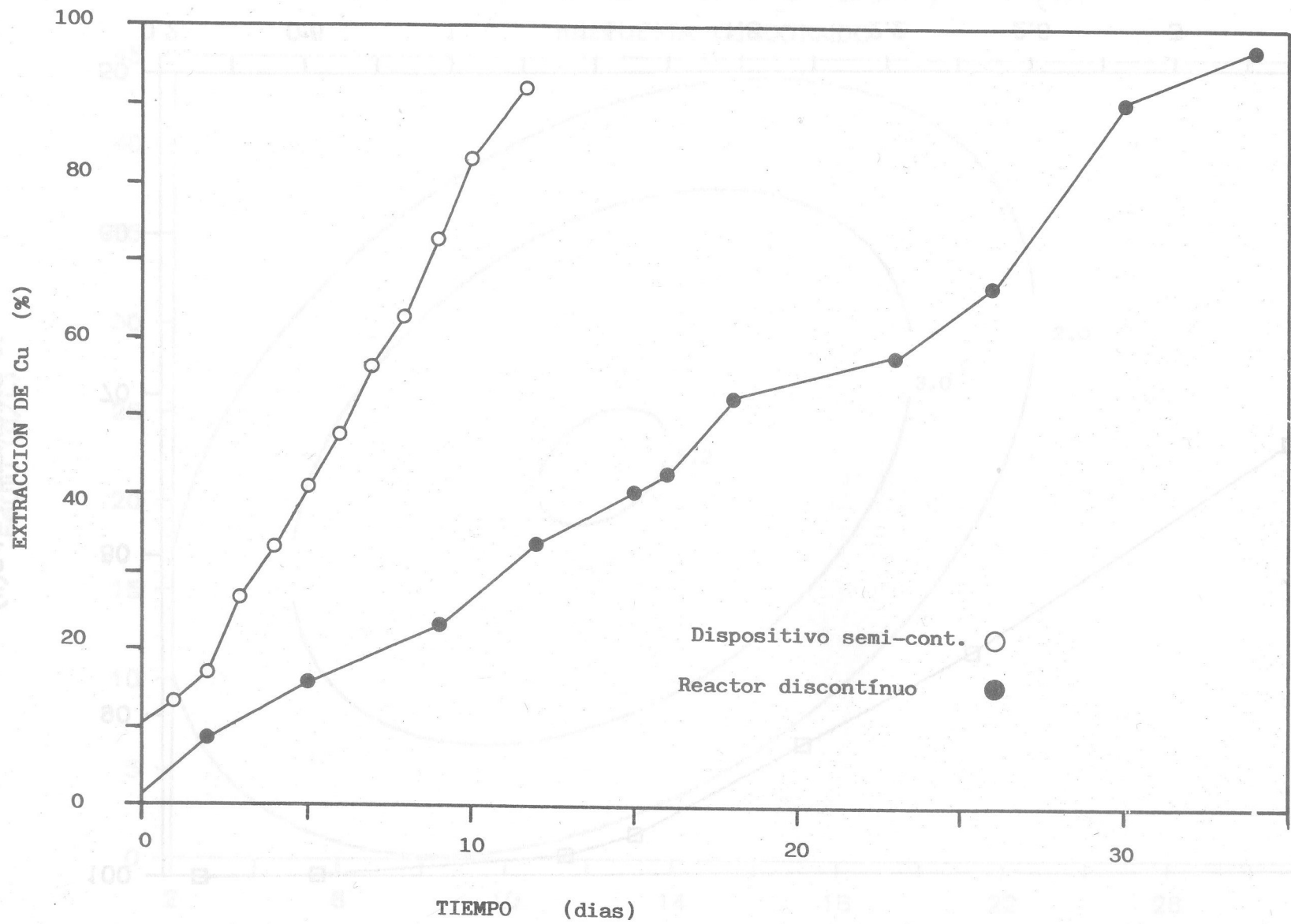


Figura 5: Comparación de dispositivos.