

## OXIDACION BIOLÓGICA EN CONTINUO DE DISOLUCIONES DE ION FERROSO. AGUAS DE MINA

Por, M.J. García; J. Pereda; F. Carranza  
Dpto. Ingeniería Química. Universidad de Sevilla.

### INTRODUCCION

Aunque durante siglos se ha estado haciendo uso involuntario de procesos de oxidación bacteriana, hasta 1947 no fue descrita por Cólmer y Hinkle (1) una bacteria oxidante del hierro. Posteriores estudios (2,3), indicaron que la acidez producida en las aguas ácidas de drenaje de minas de carbón, era debida a la actividad de bacterias oxidantes de Fe.

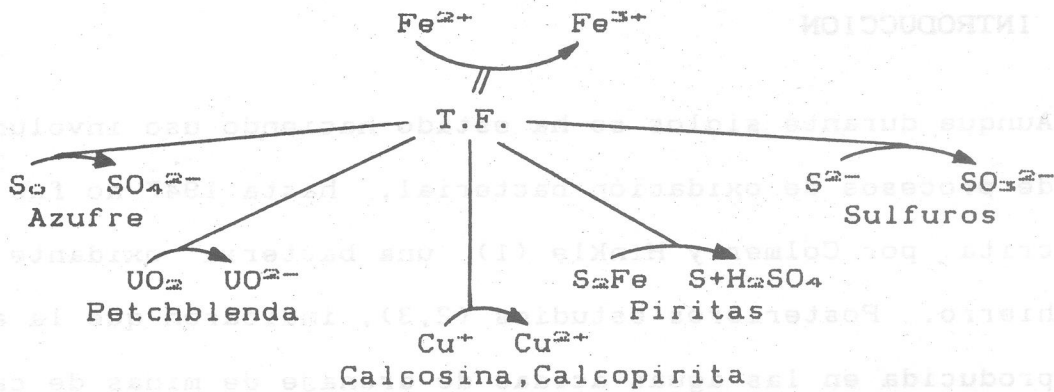
En 1951 se comprueba, que la bacteria aislada de estas aguas, no sólo utiliza como fuente de energía la oxidación del hierro ferroso, sino también la del azufre (4).

Temple y Delchamps (5), empleando pirita finamente dividida, demostraron que esta bacteria puede oxidar sulfuros metálicos.

Se le dio la denominación de *Thiobacillus Ferrooxidans*, y es un bacilo corto gramnegativo, aerobio y autotrófico. Obtiene todo el C necesario para el proceso de biosíntesis del CO<sub>2</sub> atmosférico.

La energía obtenida en los procesos de oxidación la almacena en forma de ATP, forma energía metabólica, lo que convierte al TF en un microorganismo quimiolitotrófico (6).

Los procesos en los que interviene el TF, se resumen en:

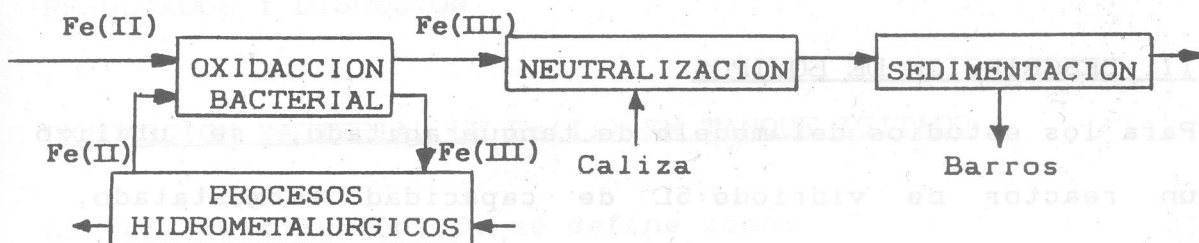


Esquema I: Procesos catalizados por la bacteria TF.

De todos estos procesos la oxidación del Fe(II) es el de mayor importancia, ya que la lixiviación de algunos de estos minerales no tiene lugar por contacto directo entre la bacteria y las partículas de mineral, sino por un mecanismo indirecto donde el Fe(III) actúa como agente lixiviante.

La utilización de un procedimiento de oxidación del hierro ferroso, que no precisa de reactivos químicos ni aporte externo de energía, puede ser una solución muy atractiva

tanto para la regeneración del Fe(III) como agente lixiviante, como para el tratamiento de vertidos de disoluciones ferrosas (Esquema II):



Esquema II: Oxidación bacteriana de Fe(II). Aplicaciones.

En el presente trabajo se ha estudiado la cinética de la oxidación bacteriana del sulfato ferroso en continuo, utilizando los modelos de tanque agitado y película soportada.

## MATERIALES Y METODOS

### I. MICROORGANISMOS Y CONDICIONES DE CULTIVO

Se empleó una cepa de *Thiobacillus Ferrooxidans* aislada de las aguas de drenaje de las Minas de Riotinto (Huelva). La composición de las disoluciones utilizadas en este trabajo, coincide con el medio de cultivo 9K modificado (7), que contiene:  $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$ , 3gr;  $\text{H}_2\text{KPO}_4$ , 0.5gr;  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 0.5gr;  $\text{ClK}$ , 0.1gr;  $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$ , 0.01gr;  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , variable;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10N, 1mL para un litro de disolución.

El pH final de este medio, 2.2, se modificó hasta 1.5 para evitar precipitados de Fe(III). La cepa bacteriana se adaptó a este pH por resiembras continuadas a pH decreciente.

## II. DESCRIPCION DE EQUIPOS

Para los estudios del modelo de tanque agitado, se utilizó un reactor de vidrio de 5L de capacidad termostataado, provisto de agitación mecánica, salida lateral y depositos de alimentación y recogida (Figura 1a). En el modelo de película soportada, se utilizaron una columna de relleno y un contactor biológico rotatorio. La columna de relleno fabricada de metacrilato y termostatada, se relleno de 40gr de carbón activo (Merck), de granulometría 1.5mm y un volumen de líquido retenido de 30mL (Fig. 1a). El contactor biológico rotatorio (C.B.R.) se construyó de PVC, con un volumen de reacción de 3250mL, discos de diámetro 380mm, y una superficie total de disco en contacto con la disolución de 1120mm<sup>2</sup> (Fig. 1b).

## III. ANALISIS Y CONTROL

Para seguir el proceso de oxidación, se analizó la concentración de Fe(II) del medio a lo largo del tiempo, utilizando un valorador potenciométrico automático de punto final. Los reactivos utilizados fueron de calidad para análisis.

## RESULTADOS Y DISCUSION

### OXIDACION BACTERIAL DE Fe(II) EN TANQUE AGITADO

La tasa de dilución,  $D$ , se define como:

$$D = F/V \quad (1) \quad \text{donde, } F - \text{caudal de entrada (mL/h)} \\ V - \text{volumen de reacción. (mL)} \\ D - \text{tasa de dilución (h}^{-1}\text{).}$$

En la Figura 3, puede observarse que en la primera zona de las curvas,  $D$  disminuye linealmente con la conversión  $\text{Fe(II)}$ . Esto indica que ningún otro factor es limitante de la conversión. Al seguir aumentando la tasa de dilución las pendientes de las curvas caen gradualmente, siendo entonces la cantidad total de células bacterianas el factor limitante. Al final, las curvas tienden asintóticamente hacia el 0 de conversión. Esta tendencia puede ser explicada por la existencia de un cierto número de bacterias adheridas a las paredes y paleta del reactor, que no son arrastradas a elevados caudales y continúan oxidando  $\text{Fe(II)}$ .

Para el estudio cinético se han considerado las primeras zonas de las curvas donde este efecto de oxidación residual por bacterias no es significativo. Para dichas zonas se ajusta muy bien una expresión modificada de la ecuación de Michaelis-Menten para reacciones enzimáticas:

$$D = \frac{\mu_{\max} * S}{k + S} \quad (2) \quad \text{donde,}$$

$\mu_{\max}$  - velocidad específica  
máxima de oxidación ( $h^{-1}$ )  
S - concentración Fe(II) (g/L)  
k - constante saturación (g/L)

Mediante la representación de Lineaweaver-Burk (8), se han calculado los valores de  $\mu_{\max}$  y k (Tabla I). Comparando estos resultados con los obtenidos por Carranza y col. en discontinuo (9), se observa que la cinética de este proceso en continuo es mucho más rápida que en discontinuo.

Tabla I: Parámetros cinéticos de la ecuación de Michaelis-Menten para cada concentración inicial de Fe(II).

Fe(II) inicial (gr/L)	$\mu_{\max}$ ( $h^{-1}$ )	K*10-2 (gr/L)
1.0	0.566	7.1
2.0	0.318	3.9
4.0	0.097	1.3
6.0	0.078	0.7
8.0	0.060	1.3

Este aumento de velocidad de oxidación es debido a una eliminación continua de productos del metabolismo bacterial, que ejercen fenómenos inhibitorios.

La velocidad de oxidación, V, se define como la concentración de Fe(II) oxidado por unidad de tiempo:

$$V = D*[Fe(II)_{ent} - Fe(II)_{sal}] = D*Fe(II)_{oxid} \quad (3)$$

$$V = D*Fe(III)_{prod} \quad (4)$$



En la Figura 4, se representa la velocidad de oxidación frente a la tasa de dilución, se observa que existe un máximo de velocidad para cada concentración inicial de Fe(II), y que a medida que ésta aumenta, aumenta la velocidad de oxidación máxima, dándose estos máximos a tasas de dilución cada vez mayores.

#### MODELOS DE PELICULA SOPORTADA

Durante el desarrollo de las pruebas en Tanque agitado, se observa diferencias en la concentración del Fe(II) dentro y a la salida del reactor, así como la aparición de un precipitado de aspecto gelatinoso que se depositaba en el canal de salida. Observado al microscopio, dicho precipitado estaba constituido por glóbulos esféricos translúcidos de tamaño uniforme, que servían de soporte a una gran cantidad de bacterias, este fenómeno que está en concordancia con varias bibliográficas (7,8).

#### - COLUMNA DE RELLENO.

Para confirmar la extraordinaria capacidad oxidativa de la película bacterial, se procedió al montaje de una columna

rellena de carbón activo, el cual serviría de soporte para las bacterias. Se realizó un barrido a diferentes tasas de dilución, a una concentración fija de Fe(II) igual a 4gr/L, concentración a la cual se obtenía un buen rendimiento en el reactor tanque agitado.

En la Figura 5, se representa la variación de la tasa de dilución frente a la conversión en la oxidación de Fe(II). Comparando los resultados de las pruebas de la columna de relleno y el tanque agitado, Tabla II, se observa que la velocidad de oxidación en la columna es del orden de 7 veces mayor.

Tabla II: Comparación de los parámetros cinéticos obtenidos con los sistemas de tanque agitado y columna de relleno.

[Fe(II)] inicial = 4 gr/L	
Conversión 100%.	
<u>Columna relleno</u>	<u>Tanque agitado</u>
D = 0.7 h <sup>-1</sup>	D = 0.1 h <sup>-1</sup>
T = 1.43 h	T = 10.0 h
V = 2.8 g/h/L	V = 0.4 g/h/L

#### -CONTACTOR BIOLÓGICO ROTATORIO.

Otro sistema de película soportada, es el contactor biológico rotatorio. En estos casos la población bacteriana se adhiere a unos discos rotatorios, que están semi-sumergidos en las disoluciones a tratar. Es un sistema más



versátil que las columnas de relleno, no tiene problemas de entrapo e inundaciones, y además permite el tratamiento de elevados caudales. En la bibliografía aparecen referencias sobre su utilización en aguas de drenaje en minas de carbón en la oxidación del Fe(II) disuelto (10,11). También son utilizados en el tratamiento de vertidos con alto contenido en materia orgánica (12).

Se hizo un estudio en una unidad de este tipo, con las mismas condiciones que en la columna de carbón activo, volviendo a fijar la concentración de entrada de Fe(II) en 4gr/L, que es muy similar a los efluentes de la planta de cementación de las Minas de Riotinto.

Tabla III: Parámetros cinéticos en la oxidación de Fe(II) en un Contactor biológico rotatorio.

D (h-1)	Oxidación (%)	V (g/h/L)
0.08	97.2	0.32
0.11	97.6	0.43
0.15	95.2	0.58
0.23	86.9	0.82
0.33	68.5	0.93
0.45	52.8	0.98
0.61	40.1	0.97
0.72	35.3	1.01
0.82	27.7	0.91
0.96	24.4	0.97
1.03	23.3	0.96
1.14	22.6	1.03

... para evitar en algunas de las columnas de relleno, no tiene problemas de ...  
 ... y además permite el tratamiento de ...  
 ... En la bibliografía aparecen referencias ...  
 ... sobre su utilización en aguas de drenaje en minas de carbón ...  
 ... También son ...  
 ... de vertidos con alto contenido ...  
 ... en la materia orgánica (12) ...  
 ... en una unidad de este tipo, con las ...  
 ... mismas condiciones que en la columna de carbón activo ...

En la Figura 6 se representa la variación de la tasa de dilución frente a la conversión. De la Tabla III, se deduce que:  $V_{max} = 1000 \text{ mg Fe(II)/h/L}$  a  $D = 0.45 \text{ h}^{-1}$  y también que la conversión total se obtiene a una tasa de dilución de  $0.1 \text{ h}^{-1}$ .

Una comparación de los tres sistemas utilizados se muestra en la Figura 7, observándose el mejor comportamiento en la columna de relleno, pero teniendo en cuenta su limitación en el tratamiento.

	(g/L)	(h <sup>-1</sup> )	(h <sup>-1</sup> )
	0.38	0.75	0.08
	0.43	0.76	0.11
	0.52	0.82	0.15
	0.58	0.88	0.23
	0.63	0.93	0.33
	0.77	1.07	0.48
	0.97	1.27	0.61
	1.01	1.31	0.65
	1.07	1.37	0.68
	1.08	1.38	0.69
	1.09	1.39	0.70

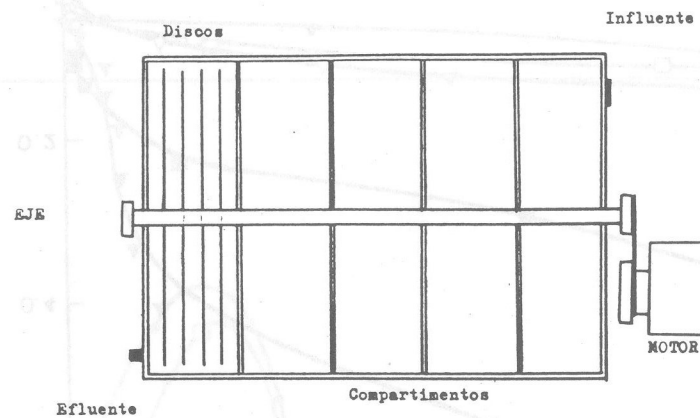
### CONCLUSIONES

- 1- La cinética en continuo, del proceso de oxidación biológica de Fe(II), es mucho más rápida que en discontinuo.
- 2- La utilización del modelo de película soportada, conduce a rendimientos muy superiores que los obtenidos en modelos de suspensión bacterial.
- 3- La columna de relleno presenta los mejores resultados desde el punto de vista cinético.
- 4- Por la capacidad de tratamiento y la versatilidad, el sistema de contactor biológico rotatorio, es el de más fácil aplicación.
- 5- Los resultados obtenidos en modelos de película soportada, hacen atractivo la utilización del proceso de oxidación bacterial a escala industrial, bien con cada tipo de reactor por separado ó asociados.

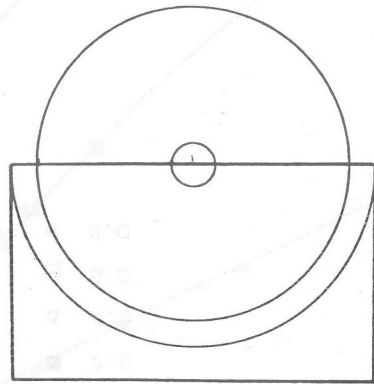


BIBLIOGRAFIA

- 1- Colmer, A.R.; Hinkle, M.E.. SCIENCE, 106, 253 (1947).
- 2- Colmer, A.R.; Temple, K.L.; Hinkle, E.. J. BACTERIOL., 59, 317, (1950).
- 3- Leathen, W.W.; Madison, K.M.. BACTERIOL. PROC., 64, (1949).
- 4- Temple, K.L.; Colmer, A.R.. J. BACTERIOL., 62, 605, (1951).
- 5- Temple, K.L.; Delchamps, W.. APPL. MICROBIOL., 1, 255 (1953).
- 6- Tuovinen, O.H.; Kelly, D.P., Z. ALLG. MIKROBIOL., 12, 311, (1972).
- 7- Silverman, M.P.; Lundgren, D.P. J. BACTERIOL., 77, 329, (1959).
- 8- Lineweaver, H.; Burk, D.. J. AMER. CHEM. SOC., 56, 658, (1943).
- 9- Carranza, F.; Moraga, J.M.; Pereda, J.. ING. QUIM., 176, 51, (1983).
- 10 - Wichlacz, P.L.; Unz, R.F.. BIOTECH. BIOENG. SYMP. n°11, 493, (1981).
- 11- Groudev, S.N.. DOLK. BULG. AKAD. NANK.. 34, 105, 1437 (1981).
- 12- Olem, H.; Unz, R.F.. BIOTECH. BIOENG., XIX, 1475, (1977).
- 13- Unz, R.F.; Olem, H.; Wichlacz, P.L.. PROC. BIOCHEM., 6, 2, (1979).
- 14- Duarte, A.C.; Oliveira, F.M.. ENVIR. TECH. LETTERS, 5, 283, (1984).

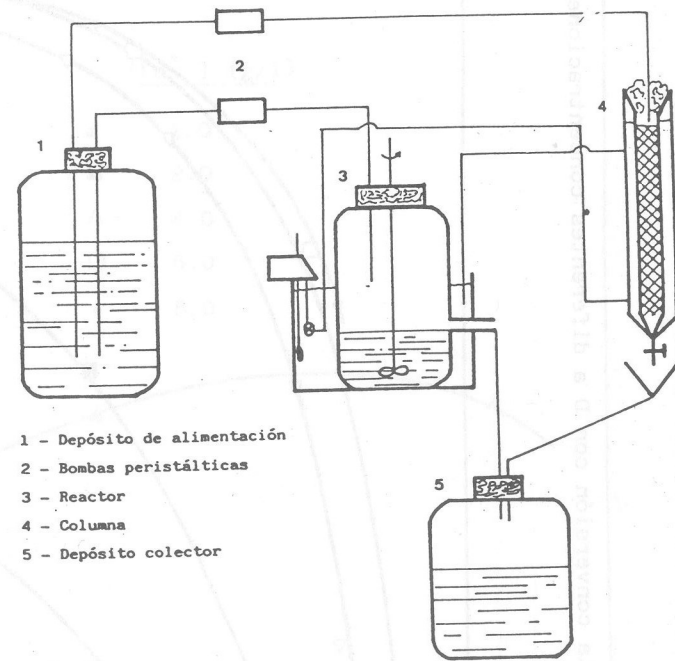


PLANTA



SECCION

Figura 1b.- Detalles del Contactador Rotatorio Biológico



- 1 - Depósito de alimentación
- 2 - Bombas peristálticas
- 3 - Reactor
- 4 - Columna
- 5 - Depósito colector

Figura 1a.- Dispositivo experimental

Figura 2: Variación de la conversión con D a diferentes concentraciones de Fe(II).

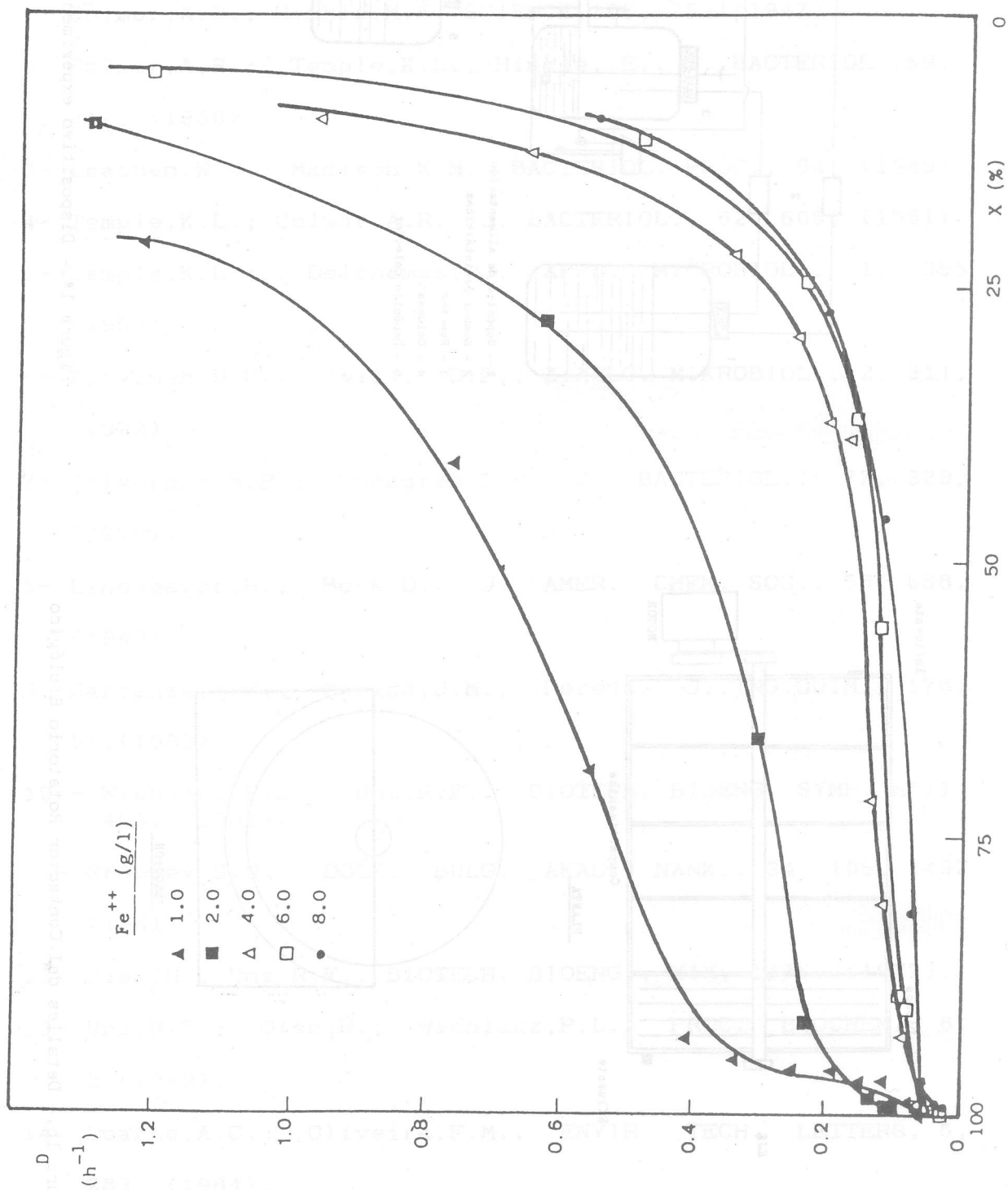




Figura 3: Variación de la velocidad de oxidación con D a diferentes concentraciones iniciales de Fe(II).

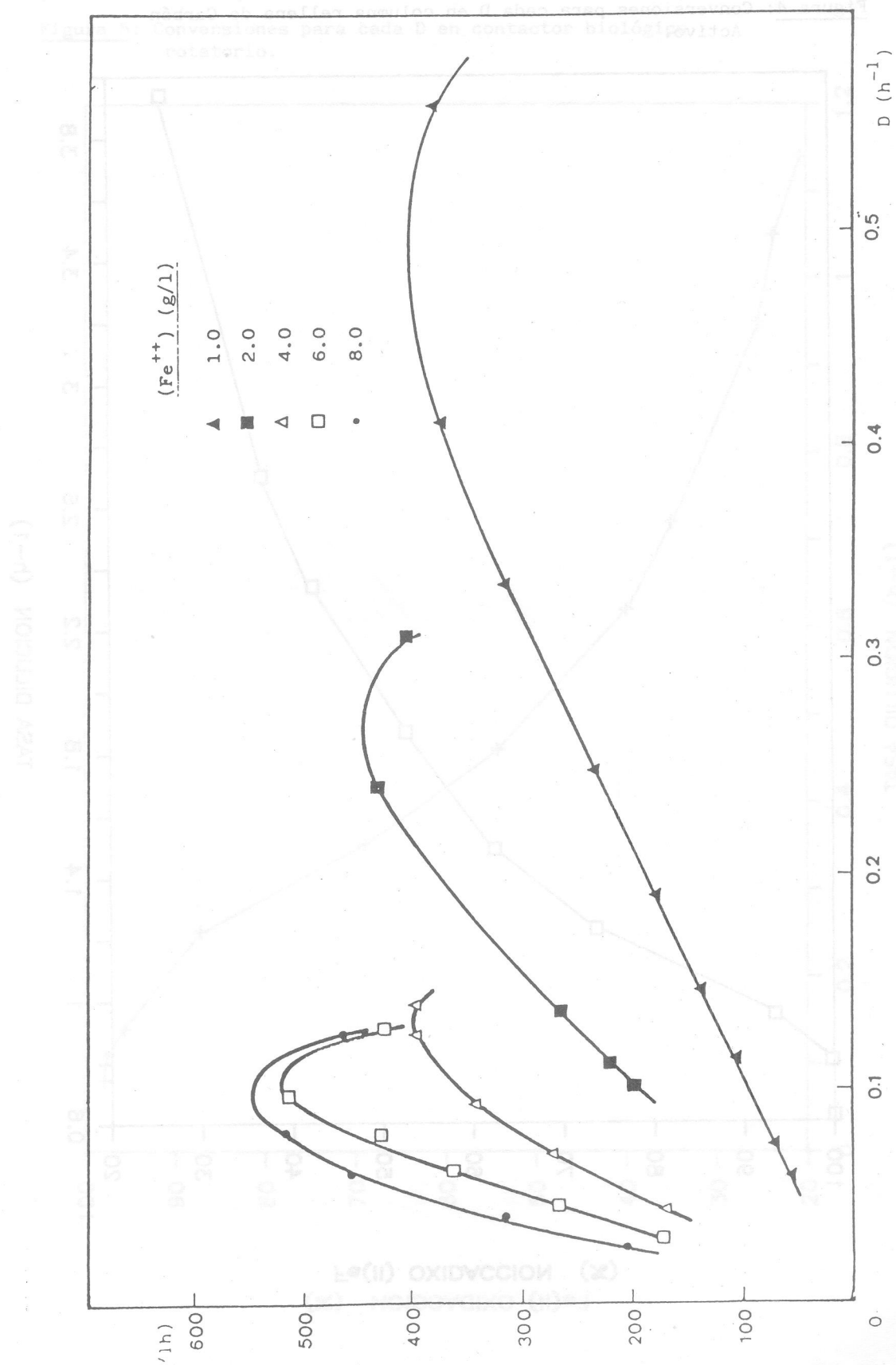


Figura 4: Conversiones para cada D en columna rellena de Carbón Activo.

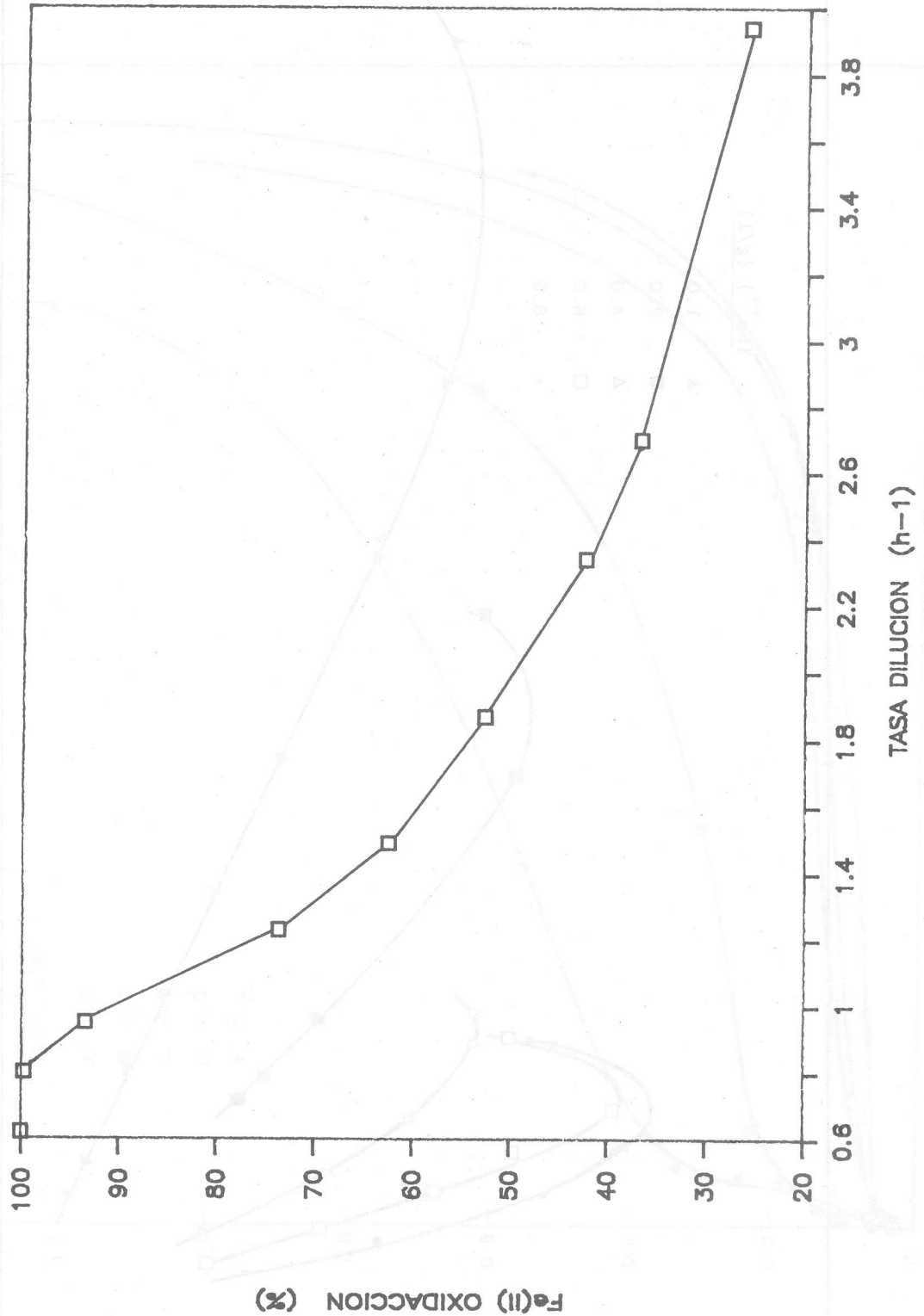


Figura 5: Conversiones para cada D en contactor biológico rotatorio.

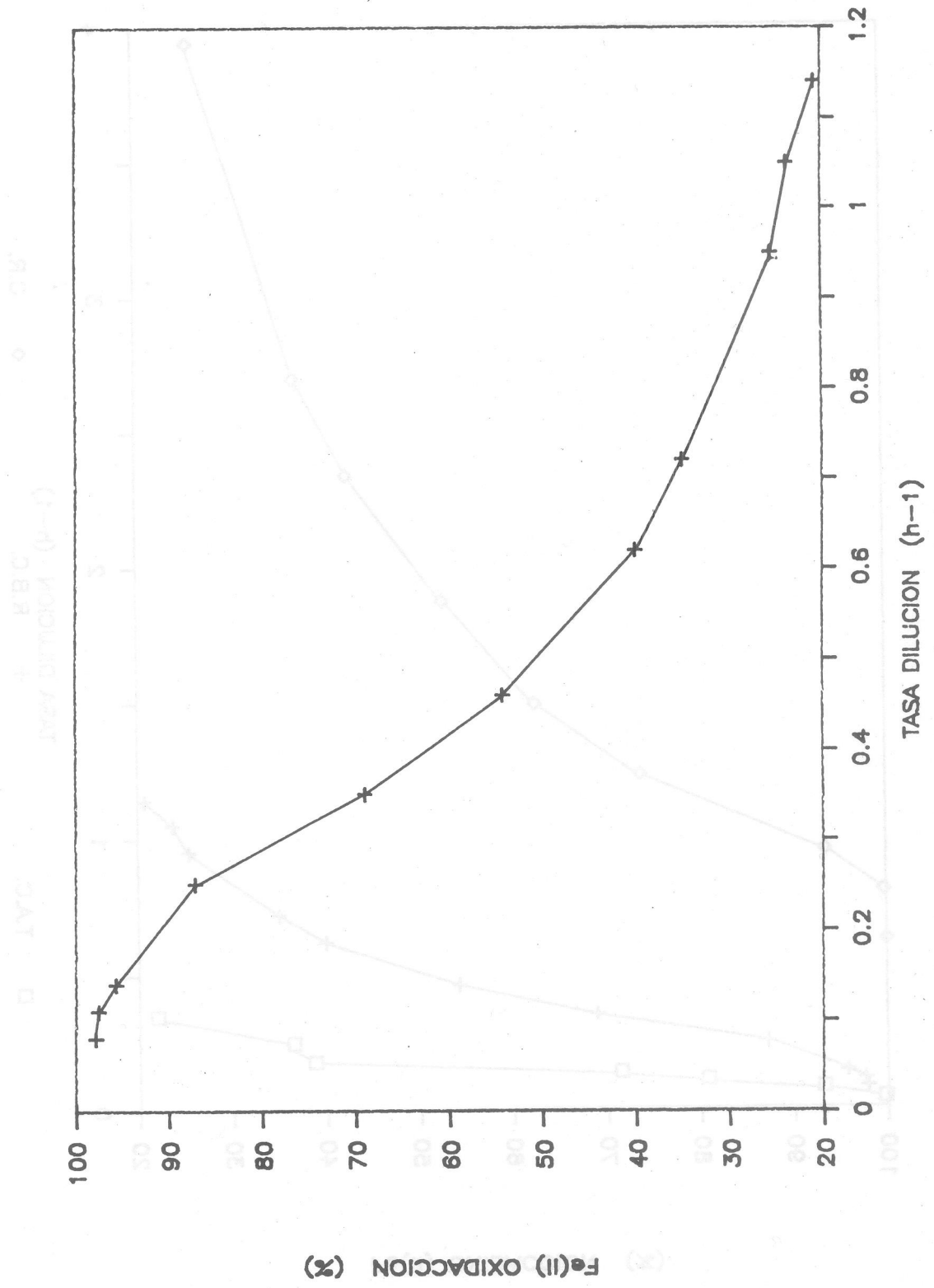


Figura 6: Comparación de reactores en la biooxidación de Fe(II).

