

Biohidrometalurgia, una tecnología emergente

Luis Alberto Meza S.

Profesor Asociado Universidad Nacional - Facultad de Minas - Cimex A.A. 1027 Medellín, Colombia

RESUMEN

La Biohidrometalurgia es una tecnología de desarrollo reciente aplicada principalmente a la extracción de cobre, uranio y metales preciosos. Las bacterias involucradas en estos procesos catalizan las reacciones de extracción metálica. Esos microorganismos son muy versátiles y tienen extraordinaria adaptabilidad a altas concentraciones ácidas (pH 1.5-3) y de iones de metales pesados.

Este proceso es relativamente barato, bajo consumo energético y brinda seguridad al medio ambiente.

ABSTRACT

The Biohydrometallurgy is a technology of recent development which is applied to extraction of copper, uranium and precious metals, mainly. The bacterias involved in this process accelerate the reactions of metallic extractions. Those microorganisms have adapted themselves to live and grow in strongly acidic environments (pH 1.5-3) and in presence of many heavy metal ions.

This process is relatively cheap, low energy consumptions and offers safety to the environment.

PALABRAS CLAVES:

Biohidrometalurgia, Hidrometalurgia, Lixiviación Bacteriana, Biotecnología, Oxidación Biológica.

KEY WORDS:

Biohydrometallurgy, Hydrometallurgy, Bacterial Leaching, Biotechnology, Biological Oxidation.

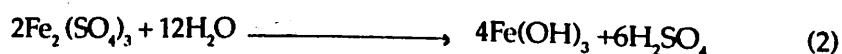
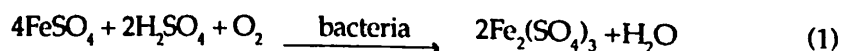
1. INTRODUCCION

El creciente desarrollo de la civilización y con los continuos avances tecnológicos, se ha incrementado en forma apreciable el consumo de diversos productos metálicos. Esto ha llevado al agotamiento de los depósitos minerales conocidos de alta ley. Una consecuencia de este hecho es que la producción metálica mundial se ha encaminado hacia la menas de baja ley o hacia menas complejas. Así, por ejemplo, durante el siglo pasado, las menas de cobre con un contenido de 10% Cu o más pudieron extraerse y procesarse económicamente. En los años 20, los minerales de cobre con 1-2% Cu, pudieron procesarse para la producción metálica con el advenimiento del proceso de concentración por flotación espumante. Normalmente, el tenor crítico de las minas de cobre apropiadas para la concentración por flotación

es cerca de 0.3%-Cu. Por debajo de este nivel, la concentración de menas de Cu no es económica. Sin embargo, con la lixiviación bacteriana, el cobre puede recuperarse económicamente de menas de baja ley o desechos mineros de menos de 0.3%. En 1971, se estimó que cerca del 5% de la producción mundial de Cu fue mediante lixiviación bacteriana. Para los Estados Unidos representó un 18%.

Así, en la recuperación de valores metálicos se ha desarrollado un nuevo campo de la metalurgia extractiva denominado Biohidrometalurgia el cual estudia la extracción acuosa de metales a partir de sulfuros minerales en la presencia de micro-organismos que catalizan el proceso de disolución. Hasta años recientes el papel de los micro-organismos en la metalurgia extractiva fue un fenómeno poco conocido. Sin embargo, desde finales de 1950 la actividad investigativa en la lixiviación bacteriana fue ampliamente impulsada y desarrollada hasta llegar a ser una alternativa comercial viable para el tratamiento de minerales de bajo tenor o para materiales de desecho. Especialmente en el procesamiento de minerales de cobre y uranio.

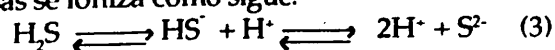
Históricamente los primeros conocimientos del papel de la actividad microbiana en los recursos minerales se relaciona con la formación y degradación de depósitos minerales. El microbiólogo Winogradsky comprobó que el azufre puede ser producido por oxidación bacteriana a partir de ácido sulfídrico. Posteriormente se demostró sin lugar a dudas el origen bacteriano de azufre nativo en los depósitos epigenéticos más grandes del mundo. En el período de los años 40, la actividad microbiana se relacionó solamente a la formación de depósitos sedimentarios de hierro, manganeso y fosfato. Para el hierro se mencionaron *Spirophyllum Ferrugineum*, *Gallionella Ferruginea*, *Leptothrix* y *Cladothrix dichotoma*. Pero la bacteria para hierro más representativa es *THIOBACILLUS FERROXIDANS*. Las condiciones de crecimiento óptimo para esa bacteria están en el rango de pH 2 a 3.5. *THIOBACILLUS FERROXIDANS* cataliza la oxidación de hierro de acuerdo a las siguientes reacciones:



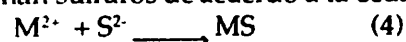
También se ha creído que *THIOBACILLUS FERROXIDANS* desempeñó un papel importante en la formación de los depósitos de hierro más grandes encontrados en varias partes del mundo: en Norteamérica en las Montañas Rocosas, Brasil, Rusia, Mauritania, China, India, Australia y Sur-Africa.

Aunque sería algo aventurado proponer exclusivamente la génesis bacteriana para sulfuros de metales básicos o depósitos minerales oxidados. La actividad bacteriana es uno de los varios procesos que pueden explicar la poligénesis de depósitos minerales.

Una reacción de probable significancia en la geoquímica de la formación de sulfuros minerales es la precipitación de metales en la forma de sulfuros, como un resultado de la reducción biológica de sulfato. Varios investigadores han encontrado que micro-organismos de las especies *DESULFOVIBRIUM* o *DESULFOTOMACULAM* pueden reducir sulfatos para producir H_2S , el cual en soluciones acuosas se ioniza como sigue:



Eventualmente, si están presentes iones metálicos (M^{2+}), se forman sulfuros de acuerdo a la ecuación:



Por otra parte, se ha indicado que cualquier micro-organismo que requiera iones de metales pesados para sus funciones vitales desplazará a aquellos elementos llevando a la formación de un complejo organo-metálico y subsecuentemente a la precipitación de elementos minerales insolubles, causando una mineralización de sulfuros en un ambiente sedimentario. Estudios geomicrobiológicos han demostrado que micro-organismos pueden también desempeñar un papel significativo en la formación de carbonatos, sílice, silicatos y minerales de arsénico, antimonio, mercurio y manganeso.

La acción microbiana sobre sulfuros minerales explica la presencia de cobre en las aguas efluentes de las minas. Este hecho fue reconocido en la segunda mitad de este siglo. En 1922 Rudolfs y Helbronner reportaron el descubrimiento de micro-organismos capaces de oxidar sulfuro de hierro y zinc, y propusieron la explotación industrial para la producción de fosfatos minerales. En 1940 Waksman y Joffe aislaron un micro-organismo conocido como *THIOBACILLUS THIOOXIDANS*.

En 1950 Temple y Colmer describieron una bacteria capaz de oxidar ión ferroso a férrico y la denominaron *THIOBACILLUS FERROXIDANS*. En 1954 Leathen y Bråley describen un micro-organismo capaz de oxidar ión ferroso a férrico pero no podría oxidar soluciones ácidas de tiosulfato y azufre elemental. Esta bacteria fue llamada *FERROBACILLUS FERROXIDANS*. En 1960 Kinsel aisló un micro-organismo a partir de las aguas efluentes de las minas la cual llamó *FERRO-BACILLUS SULPHOOXIDANS*. Esta bacteria oxida al ión ferroso como también al azufre elemental.

El descubrimiento de *THIOBACILLUS FERROXIDANS* el cual oxida hierro y azufre elemental, resultó no solo en la revisión de ciertas hipótesis de geología y geología económica, sino que llevó a un re-examen crítico de las tecnologías semi-empíricas empleadas hasta los primeros años del siglo xx en ciertos procesos hidrometalúrgicos, particularmente en lixiviación mineral.

De esta forma, la Biohidrometalurgia es una subdivisión de la hidrometalurgia y está relacionada con todos los procesos de extracción en la cual intervienen microorganismos. Algunas de las principales áreas de los procesos biohidrometalúrgicos son los siguientes:

- Oxidación directa o indirecta de sulfuros metálicos en la presencia de bacterias.
- Extracción de metales a partir de óxidos, silicatos y/o aluminosilicatos mediante micro-organismos produciendo ácidos orgánicos los cuales degradan la roca matriz y mantienen los iones metálicos en solución por acción quelatante.
- Adsorción de iones metálicos a partir de soluciones acuosas mediante celdas bacterianas, a partir de los cuales, después del desarrollo del cultivo bacteriano, pueden recuperarse los metales.

2. TIPOS DE BACTERIAS

Conocida la importancia de las bacterias en los procesos químicos en general, es de interés conocer que son las bacterias. Así, las bacterias son organismos diminutos microscópicos unicelulares de 0.5 -2 micras de tamaño, que se reproducen por fisión binaria. Están ampliamente distribuidas en el suelo, aire y agua. Se dividen en dos clases:

a- Autotróficas: Organismos que viven en la materia inorgánica.

b- Heterotróficas: Organismos que viven en la materia orgánica.

Las bacterias autotróficas emplean CO_2 atmosférico como su única fuente del C necesario para la generación del tejido celular. Más bien que utilizar materia orgánica tales como grasas, carbohidratos o proteínas como una fuente de energía, estos organismos no pueden tolerar su presencia. Ellas no son capaces de crecer y obtener su energía exclusivamente por la oxidación de los materiales inorgánicos. Estos organismos se adaptan a vivir y a crecer en medios fuertemente ácidos (pH 1.5-3) y en la presencia de muchos iones de metales pesados, los cuales son extremadamente tóxicos para la mayoría de las otras formas de vida. Sin embargo, como todo material viviente, debe necesitar oxígeno para vivir. Así, en la escala evolucionaria, estos organismos deben tener gran desarrollo antes del advenimiento de forma de vidas superiores de plantas y animales. En la tabla 1 se muestran las bacterias de mayor importancia en la hidrometalurgia.

3. MECANISMO DE ACCION BACTERIANA

La actividad fisiológica de las bacterias en la extracción de metales a partir de sulfuros minerales puede resumirse mediante las siguientes reacciones:

TABLA 1. Micro-organismos de importancia en biohidrometalurgia

| BACTERIA | FUENTES DE ENERGIA |
|-----------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| <i>Thiobacillus Thiooxidans</i> | Oxidación de S, SO_2 , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ |
| <i>Thiobacillus Ferrooxidans</i> | Oxidación de Fe^{2+} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ |
| <i>Ferrobacillus Ferrooxidans</i> | Oxidación de Fe^{2+} |
| <i>Ferrobacillus Sulfooxidans</i> | Oxidación de S, Fe^{2+} |

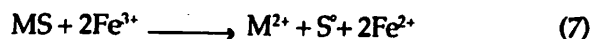




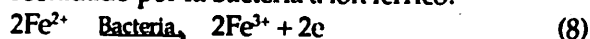
y



donde M es un metal divalente. El ión férrico es un agente oxidante, el cual contribuye a disolución efectiva de otros sulfuros metálicos:

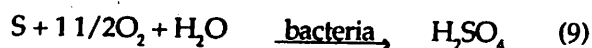


El ión ferroso producido en la reacción (7) puede ser reoxidado por la bacteria a ión férrico:



La figura 1 muestra la extracción de Cu a partir de calcopirita en la presencia y en la ausencia de bacterias.

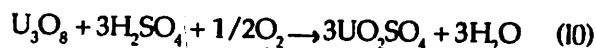
Además, las bacterias pueden actuar directamente sobre S elemental convirtiéndolo a ácido sulfúrico:



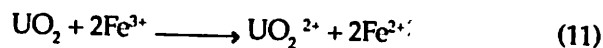
Esta reacción es extremadamente lenta a temperatura ambiente en ausencia de bacterias. El ácido sulfúrico formado ayuda a mantener el pH requerido para la vida de los microorganismos.

Las figuras 2 y 3 muestran el efecto acelerante cuando se agrega pirita respectivamente a molibdenita y esfalerita. Las cantidades pequeñas lixiviadas en la ausencia de la pirita puede ser debido a trazas de piritas ya presentes.

El ácido sulfúrico generado en la reacción (9) puede también actuar como un agente lixivante para minerales oxidados que pueden estar presentes en la mena sulfurada:



También la extracción de uranio puede darse con el ión férrico, así:



Como puede notarse, la disolución metálica a partir de los sulfuros minerales puede lograrse en forma directa (reacciones 5 y 6) y en una forma indirecta (reacciones 7, 10, 11) mediante el metabolismo bacteriano. En la forma indirecta de la acción bacteriana, el papel del microorganismo es oxidar ión ferroso a

férrico. Se produce generalmente sulfato férrico por oxidación metabólica de pirita, la cual está siempre presente en cantidades variables en las menas de sulfuros metálicos. La extracción de uranio es con frecuencia señalada como un ejemplo típico de actividad bacteriana indirecta, sin embargo, investigaciones recientes sugieren la posibilidad de oxidación directa de menas de uranio producido por *thiobacillus ferrooxidans*.

El primer paso en la oxidación directa de sulfuros metálicos es que la superficie debe convertirse a una forma soluble antes de la reacción metabólica. Esto puede alcanzarse a través de la disociación del sulfuro metálico así:

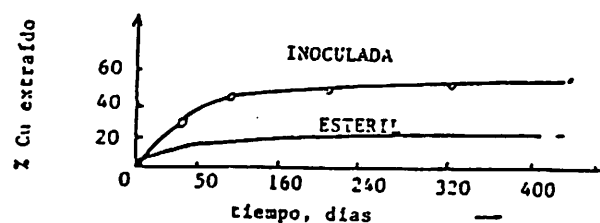
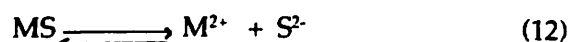


Figura 1. Velocidad comparativa de extracción de Cu desde calcopirita con solución bacteriana y solución estéril.

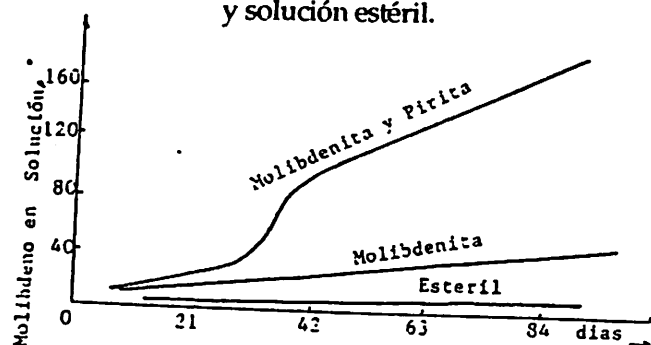


Figura 2. Efecto de Pirita sobre la lixiviación bacteriana de Molibdenita

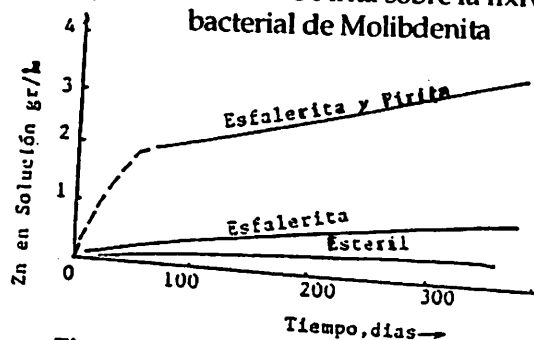
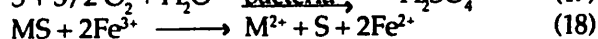
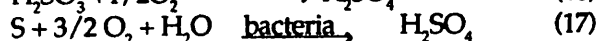
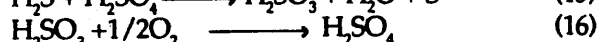
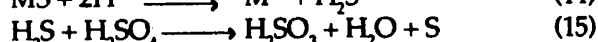
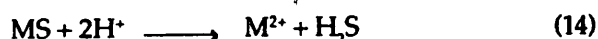


Figura 3. Efecto de Pirita sobre la lixiviación bacteriana de Esfalerita

Entonces, el anión S^{2-} es capturado por el sistema enzimático de la bacteria y es oxidado a sulfato:

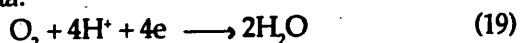


Como una consecuencia de la reacción (13), el equilibrio de disociación en la reacción (12) es dirigido hacia la derecha, produciendo mayor disolución. Otros investigadores reportaron los aspectos electroquímicos - semiconductores de la lixiviación bacteriana. Durante la oxidación de sulfuros metálicos por *thiobacillus ferrooxidans*, H^+ y Fe^{3+} catalizan el rompimiento de las uniones superficiales de acuerdo a las siguientes reacciones:

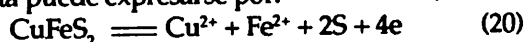


Cuando los sulfuros minerales están en contacto en una solución acuosa acidulada, el mineral situado más bajo en la serie electromatriz se disuelve rápidamente mientras el colocado más alto en la serie se protege galvánicamente. De acuerdo a esto, cuando la pirita y la calcopirita están en contacto eléctrico íntimo forman un par galvánico. La calcopirita se comporta como un ánodo mientras que la pirita se comporta como un cátodo. Cuando las curvas de potenciales catódicas y anódicas se interceptan se produce un potencial mixto. A este potencial mixto, las reacciones catódicas y anódicas son las siguientes:

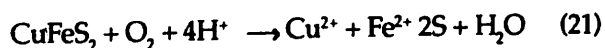
- Reducción del oxígeno sobre la superficie de la pirita:



- La reacción anódica sobre la superficie de la calcopirita puede expresarse por:



Consecuentemente la reacción galvánica para el potencial mixto puede expresarse por la ecuación global:



Cuando calcopirita y pirita se conectan por un simple circuito eléctrico, los electrones fluyen desde la calcopirita a la pirita. En la presencia de bacterias la densidad de corriente se incrementa varias veces con relación a los valores medidos a partir de un sistema químico puro.

La lixiviación bacteriana es ampliamente conocida por sus aplicaciones comerciales en operaciones de lixiviación en pilas (canchas) y botaderos para mineral de cobre y para la recuperación de uranio "in situ". Más recientemente, Lawrence y Gunn reportan la aplicación de la acción bacterial como un método de pretratamiento para menas auríferas refractarias y concentrados.

El pretratamiento de menas refractarias y concentrados comprende la liberación de metales preciosos atrapados en sulfuros tales como pirita y arsenopirita y se logra por disolución de la matriz mineral mediante oxidación biológica. Para pirita, las reacciones pueden representarse como sigue:

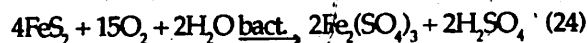
Inicialmente, la oxidación de pirita por *thiobacillus ferrooxidans* produce sulfato ferroso y ácido sulfúrico:



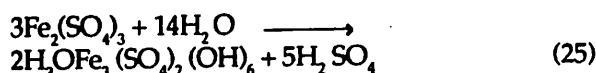
El ión ferroso soluble se oxida rápidamente por la bacteria para producir sulfato férrico:



Así, la reacción global es productora neta de ácido:



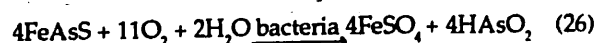
Dependiendo del pH, el sulfato férrico puede hidrolizarse y precipitarse como hidróxido férrico como un sulfato férrico básico o como jarosita. Empleando la formación de jarosita como un ejemplo:



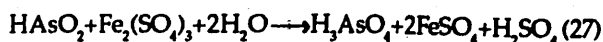
En el caso de concentrados piríticos, se genera suficiente ácido para producir valores bajos de pH. Así, la hidrólisis se minimiza y la mayoría del hierro permanece en solución.

La arsenopirita es también apropiada para oxidación biológica. En casos en donde el oro está principalmente asociado con arsenopirita, se ha encontrado que el mineral puede oxidarse preferencialmente en el dominio de la pirita. Así, la liberación de metales preciosos puede alcanzarse en un amplio rango de oxidación de sulfuros.

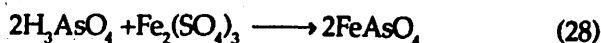
Inicialmente, la arsenopirita se oxida biológicamente para formar sulfato ferroso y ácido arsenoso:



En ión ferroso se oxida de acuerdo a la ecuación (23). El ión férrico producido oxidará el As(III) producido en la Ec. (26) para dar ácido arsénico:



Reacción adicional entre sulfato férrico y ácido arsénico puede resultar en la precipitación de arsenato férrico.



4. CONDICIONES DE LIXIVIACION BACTERIANA

Las mejores condiciones en un proceso de lixiviación bacteriana pueden sumarse así:

4.1 pH. El pH óptimo es 2.3. La bacteria, *T. Ferro-oxidans*, es más activa en el rango de pH de 1.5 a 3.5. Se inhibe su reproducción por debajo de pH = 10 y por encima de pH, 5.

4.2 Eh. El potencial redox debe mantenerse por debajo de 500 mv para evitar precipitación de Fe en la forma hidratada o como sulfatos básicos (tipo jarosita).

4.3 Temperatura. La temperatura óptima es 35°C. A temperaturas mayores de 45°C, la bacteria muere.

4.4. Nutrientes. La actividad bacteriana es marcadamente afectada por las variaciones en la concentración de sulfato de amonio y fosfato dipotásico. Las concentraciones óptimas son 3 gr/dm³ para sulfato de amonio y 0.5 gr/dm³ de fosfato dipotásico.

4.5 Efecto de CO₂ y O₂. Este efecto puede demostrarse por la reacción:



El CO₂ es muy importante como fuente de carbono para las bacterias. Para lixiviación bacteriana de sulfuros metálicos, la cantidad de oxígeno disuelto está alrededor de 0.2 a 0.5 mg/dm³. A concentraciones de oxígeno menores de 0.05 mg/dm³, se mueren las bacterias. También las bacterias mueren cuando se aplica lixiviación a presión donde las concentraciones de oxígeno son mayores a 60 mg/dm³.

4.6 Efecto del Área Superficial de Minerales. La tasa de extracción metálica se incrementa con el incre-

mento del área superficial mineral expuesta a la acción bacteriana.

5. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones que se pueden extraer del presente estudio son:

- La lixiviación bacteriana es un desarrollo tecnológico reciente en el tratamiento hidrometalúrgico de sulfuros metálicos.
- Actualmente se aplica a escala industrial para la recuperación de cobre y uranio a partir de menas de baja ley y desechos industriales.
- Aplicaciones futuras son la lixiviación bacteriana para la extracción de metales preciosos, Zinc, Cadmio, Cobalto, y Níquel.
- El interés de la industria minero-metalúrgica en los procesos biohidrometalúrgicos se basa en el hecho de que pueden producir valores metálicos a partir de minerales de baja ley con una tercera parte del costo de los métodos convencionales sin contaminación del medio ambiente.
- El interés en los procesos biohidrometalúrgicos se hará más acentuado cuando la ingeniería genética desarrolle micro-organismos más resistentes a altas concentraciones de metales pesados y de iones hidrogeniones.

REFERENCIAS

1. Torma, A. E. Introduction to Bacterial Leaching, Reunión Tecnológica sobre lixiviación Bacteriana, Universidad Católica de Valparaíso, Julio 22-26, 1985, pp. 1-28.
2. Habashi, F. Bacterial Leaching Hydrometallurgy, vol 2, Gordon and Breach, New York, 1970, pp. 119-124.
3. Lawrence, R. W. Gunn J. D. Biological Preoxidation of a Pyrite Gold Concentrate, Frontier Technology in Mineral Processing, Soc. of Min. Eng. of AIME, New York, 1985, pp. 13-17.
4. Spisak, J. F. Biotechnology and Minerals, Frontier Technology in Mineral Processing, Soc. of Min. Eng. of AIME, New York, 1985, pp. 3-12.