

Efecto del tiempo de residencia sobre la biooxidación de un mineral aurífero refractario

Katherine I. Jaramillo M., Paulina I. Aguirre Ch.

Ingeniería de Procesos, Departamento de Química, Universidad Técnica Particular de Loja, San Cayetano Alto, Loja, Ecuador, 11-01-608.

Autor para correspondencia: kijaramillo@utpl.edu.ec

Fecha de recepción: 21 de septiembre de 2014 - Fecha de aceptación: 17 de octubre de 2014

RESUMEN

El proceso de biooxidación es un pretratamiento para la extracción de metales (oro) a partir de minerales sulfurados utilizando microorganismos nativos. A nivel industrial el proceso de biooxidación es aplicado de manera continua, ya que la productividad volumétrica es alta y los volúmenes del reactor pueden mantenerse bajos. En este tipo de sistemas el tiempo de residencia es un indicador de la conversión que se alcanzará, es por ello que el objetivo de este estudio fue evaluar el efecto del tiempo de residencia sobre un sistema continuo de biooxidación con la finalidad de obtener la mejor solubilización del mineral. Los ensayos de biooxidación se realizaron en reactores de tanque agitado experimentando con 2, 4, 6, 8 y 10 días, manteniendo constante variables como: velocidad de agitación (400rpm), flujo de aire (3vvm), altura del rotor (3.5cm), temperatura (30°C), pH (1.8), tamaño de partícula (-200 mallas) y densidad de pulpa (15%p/v). El proceso fue controlado midiendo la concentración de Fe^{2+} , Fe total, sulfatos, proteína plantónica, proteína total, conteo microbiano, pH y Eh. Los resultados mostraron que la mejor solubilización del mineral se consiguió en un tiempo de residencia de 6 días, obteniendo un Qp Fe^{3+} de 6.64 g/Ldía, Qp SO_4^{2-} de 6.89 g/Ldía y una recuperación de oro del 17%.

Palabras clave: Biooxidación, sistema continuo, solubilización del mineral, recuperación de oro.

ABSTRACT

Biooxidation is a pretreatment process for extraction of metals (gold) from sulfides ores using native microorganisms. Industrially, the biooxidation process is continuously applied since the volumetric productivity is high and the volume of the reactor can be kept low. In this type of system, the residence time is an indicator of conversion to be achieved; that is why, the objective of this study was to evaluate the effect of residence time on a continuous biooxidation system in order to get the best solubilization ore. Biooxidation tests were carried out in stirred tank reactors, thus experimenting with 2, 4, 6, 8 and 10 days; maintaining the next variables constant: speed of agitation (400rpm), air flow (3vvm), height of the rotor (3.5cm), temperature (30°C), pH (1.8), particle size (-200 mesh) and pulp density (15% w/v). The process was monitored by measuring the concentration of Fe^{2+} , total Fe, sulfates, plantonic protein, total protein, microbial counting, pH and Eh. The results showed that the best mineral solubilization was obtained with a residence time of 6 days, obtaining Qp Fe^{3+} of 6.64 g/Lday, Qp SO_4^{2-} of 6.89 g/L day and gold recovery of 17%.

Keywords: Biooxidation, continuous system, solubilization of mineral, gold recovery.

1. INTRODUCCIÓN

La biooxidación en reactores de tanque agitado es un método que se ha aplicado a nivel mundial para la recuperación de los metales como el oro, actualmente es una tecnología establecida para el

pretratamiento oxidante de menas refractarias, como una alternativa a los procesos de tostación y oxidación por presión. Esta tecnología se caracteriza por los bajos costos de operación, menor impacto ambiental, simplicidad de operación y mantenimiento de la planta (Sekhar *et al.*, 2012; Simate *et al.*, 2013). Gracias a la acción de las bacterias mesófilas como *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans* entre otras, las cuales favorecen la recuperación del metal de interés a través de la degradación de la matriz mineral (Donati, 2006), dando paso a la liberación del oro ocluido para los procesos subsecuentes, como la cianuración (Ospina *et al.*, 2012).

La biooxidación en tanque agitado consta de tres fases: gaseosa, líquida y sólida, cada una tiene un propósito fundamental. La fase gaseosa, suple la cantidad de oxígeno necesario para que los microorganismos oxiden los sulfuros. En la fase líquida se da el crecimiento microbiano y es el enlace de las partículas sólidas con los microorganismos además da una distribución uniforme y efectiva de los nutrientes para la oxidación bacteriana. Y por último la fase sólida que es el mineral refractario que los microorganismos solubilizarán y utilizan como su fuente de energía (Arroyave, 2008; González *et al.*, 2003).

Debido a los grandes volúmenes de mineral a procesar, la biooxidación se realiza de mejor manera en sistema continuo (González, 1999). El cual consiste en alimentar nutrientes y retirar productos continuamente de un biorreactor (Levenspiel, 2012). Generando una productividad volumétrica alta y manteniendo volúmenes de reactor bajos. Si se desea un alto grado de conversión, un solo tanque con agitación requeriría un enorme volumen, de manera que un arreglo de reactores en paralelo seguido de reactores en serie es más adecuado, siendo esta la configuración óptima para un proceso de biooxidación con un mínimo volumen de operación y consecuentemente mínimo tiempo de residencia (Acevedo, 2000; Canales *et al.*, 2003; González *et al.*, 2004).

El tiempo de residencia es el tiempo promedio que los reactivos, en este caso los sulfuros presentes en el mineral refractario y los microorganismos, van a permanecer en el interior del sistema en condiciones de régimen estacionario antes de ser expulsadas, por lo tanto el tiempo de residencia indica la conversión que se alcanzará en el sistema (Rawlings & Johnson, 2007; Scott, 2008). Es por ello que el objetivo de este trabajo es llevar a cabo un sistema continuo a escala laboratorio para la biooxidación de un mineral aurífero refractario y determinar el mejor tiempo de residencia y su influencia en el proceso para obtener la mejor solubilización del mineral

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Se evaluó un diseño experimental por bloques en donde se probó 5 tiempos de residencia (2, 4, 6, 8 y 10 días) en el sistema continuo de biooxidación. Las variables de respuesta utilizadas en el análisis estadístico fueron: la productividad volumétrica de ión férrico ($Q_p \text{Fe}^{3+}$) y de ión sulfato ($Q_p \text{SO}_4^{2-}$) puesto que cuantifican la solubilización del mineral luego del proceso. Las productividades fueron calculadas en función de la cantidad de hierro y sulfato producido en el tiempo.

2.1. Mineral

Se tomó una muestra representativa de relaves del sector Portovelo y se concentró gravimétricamente. El concentrado fue molido a un tamaño de partícula -200 mallas (74 μm). La caracterización mineralógica se la realizó por DRX, donde existe 5% de sulfuros de hierro y la determinación de oro se realizó mediante ensayo al fuego y espectroscopia de absorción atómica obteniendo una ley de 6,21 g/ton.

2.2. Microorganismos

El consorcio microbiano conformado principalmente por *Acidithiobacillus ferrooxidans* y *Leptospirillum ferrooxidans* se aisló de drenajes ácidos del sector. El consorcio fue cultivado y adaptado al 2% p/v de mineral para ser utilizado como inóculo en el sistema continuo de biooxidación.

2.3. Ensayos de biooxidación

Para llevar a cabo los ensayos de biooxidación en el sistema continuo, se configuró el sistema con dos reactores en paralelo seguido de dos reactores en serie, estos reactores de tanque agitado de 5 litros tuvieron un volumen de trabajo de 3 litros (medio 9K modificado + mineral aurífero refractario + 2% de ión ferroso). El medio de cultivo tuvo una densidad de pulpa de 15% (p/v) con un tamaño de partícula de -200 mallas y 10% (v/v) de inóculo. Las condiciones de operación constantes fueron: velocidad de agitación de 400 rpm, flujo de aire de 3 vvm, altura del rotor desde el fondo del tanque de 3.5cm, pH de 1.8 y temperatura de 30°C, mientras que se varió el tiempo de residencia en 2, 4, 6, 8 y 10 días. Para cada tiempo evaluado se verificó el estado estacionario y el nivel de solubilización del mineral mediante determinaciones analíticas.

2.4. Determinaciones analíticas

El ión ferroso y el hierro total se determinaron con el método de Muir & Andersen (1977). El ion sulfato se determinó por el método turbidimétrico, basado en la formación cristales uniformes de sulfato de bario en solución (González, 1999). La determinación de proteína plantónica y proteína total se la realizó mediante el método espectrofotométrico de Lowry *et al.* (1951). El conteo celular se lo realizó por cámara de Neubauer y además se determinó el pH y Eh

2.5. Ensayos de cianuración

El mineral biooxidado se sometió a un proceso de cianuración para cuantificar la recuperación de oro. La lixiviación se realizó utilizando 33% de sólidos en un tiempo de 13 horas, se determinó cianuro libre y mediante análisis de absorción atómica el oro presente en solución.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1. Análisis estadístico

Con el fin de analizar el efecto del tiempo de residencia sobre la solubilización del mineral aurífero refractario se realizó un análisis ANOVA para comparar la variabilidad de las medias que hay entre los cinco grupos (tiempos de residencia: 2, 4, 6, 8 y 10 días) y la que existe dentro de cada grupo (repeticiones). La Tabla 1 muestra los niveles de significancia de la productividad volumétrica tanto de ión férrico y de sulfatos, de tal manera que existe un efecto significativo del tiempo de residencia sobre la biooxidación del mineral. Para determinar el mejor tiempo de residencia se llevó a cabo un análisis de comparación de medias entre los diferentes grupos, obteniéndose un mejor resultado con un tiempo de residencia de 6 días.

Tabla 1. ANOVA de un factor (tiempo de residencia: 2, 4, 6, 8 y 10 días) respecto a Qp Fe³⁺ y Qp SO₄²⁻ para un proceso de biooxidación en sistema continuo.

VARIABLES DE RESPUESTA	UNIDADES	TIPO DE GRUPO	SUMA DE CUADRADOS	GRADOS DE LIBERTAD	MEDIA CUADRÁTICA	F	SIG.
Qp Fe ³⁺	g/L día	Inter-grupos	4.060	4	1.015	20.39	0.00
		Intra-grupos	0.498	10	0.050		
		Total	4.558	14			
Qp SO ₄ ²⁻	g/L día	Inter-grupos	3.666	4	0.917	16.77	0.00
		Intra-grupos	0.546	10	0.055		
		Total	4.212	14			

Los resultados obtenidos coinciden con diferentes estudios y modelos de plantas piloto utilizando el sistema BIOX como por ejemplo en la planta de Tamboraque - Perú el tiempo de residencia

utilizado fue de 5 días (Acevedo & Gentina, 2005), mientras que Rawlings & Johnson (2007) indican que en la planta BIOX de Fairview - Sudáfrica el tiempo de residencia con el que operaban en un inicio fue de 7 días, pero en un periodo de 3 años se redujo a 4 días, debido a que los microorganismos se fueron adaptando mejor a las condiciones del mineral.

3.2. Ensayos de biooxidación

En la Fig. 1 y 2 se indican la productividad volumétrica de ión férrico ($Q_p \text{Fe}^{3+}$) y ión sulfato ($Q_p \text{SO}_4^{2-}$) por cada tiempo de residencia, se observa que existe una concentración alta ión férrico y de ión sulfato a los 6 días de llevado a cabo el proceso, los valores obtenidos fueron para $Q_p \text{Fe}^{3+}$ de 6.641 g/l día y $Q_p \text{SO}_4^{2-}$ de 6.893 g/l día. Estos resultados son análogos a los obtenidos por Canales *et al.* (2003) en el cual las más altas productividades se generaron a un tiempo de residencia de 5.5 días con valores de 1.36 y 2.27 g/l día para $Q_p \text{Fe}^{3+}$ y $Q_p \text{SO}_4^{2-}$, respectivamente operando en tanques de 6 L.

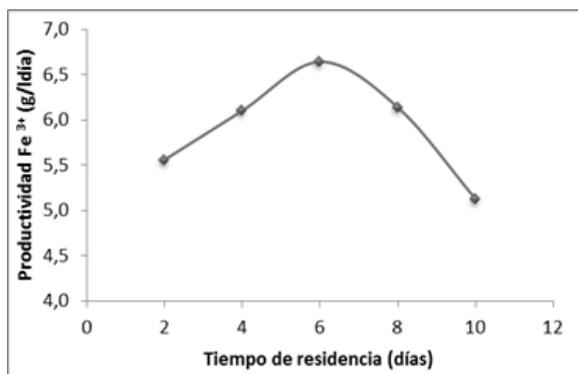


Figura 1. Productividad volumétrica de ión férrico ($Q_p \text{Fe}^{3+}$) para cada tiempo de residencia evaluado en el sistema continuo.

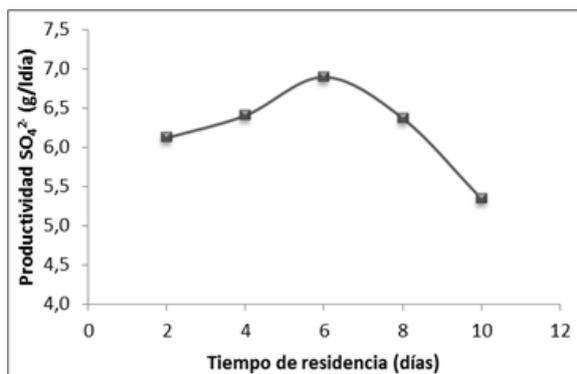


Figura 2. Productividad volumétrica de ión sulfato ($Q_p \text{SO}_4^{2-}$) para cada tiempo de residencia evaluado en el sistema continuo.

Los niveles bajos de productividad de sulfatos se justifica, ya que la población dominante en sistemas continuos de biooxidación son *Leptospirillum ferrooxidans* y su único mecanismo es oxidar el Fe^{2+} a Fe^{3+} , consecuentemente se deduce que los sulfatos producidos fueron por la acción de las *Acidithiobacillus ferrooxidans* (Rawlings *et al.*, 1999).

3.3. Análisis del pH y el potencial redox (Eh)

En la Fig. 3 se muestra una disminución continua del pH y aumento del potencial de redox (Eh) para un tiempo de residencia de 6 días. El valor inicial de pH fue de 1.8; durante los primeros días del proceso existió un aumento en el mismo, debido a que en este periodo existe una acción buffer de los exopolisacaridos celulares en la superficie del mineral, a partir de ahí se dio la disminución a un valor de 1.46, interpretado como una producción bacteriana de ácido sulfúrico a partir del azufre contenido en el mineral y por hidrólisis de Fe^{3+} en solución acuosa (Muñoz *et al.*, 2003).

A la par el potencial redox (Eh) incrementa en el tiempo a medida que el mineral se va oxidando, lo cual provoca el aumento de la relación $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ en solución (Meruane & Vargas, 2003), el Eh máximo obtenido fue de 302mV, resultados análogos a los obtenidos por Díaz (2012), ya que obtuvieron un Eh máximo de 308mV en un 15% de densidad de pulpa y 10% de inóculo.

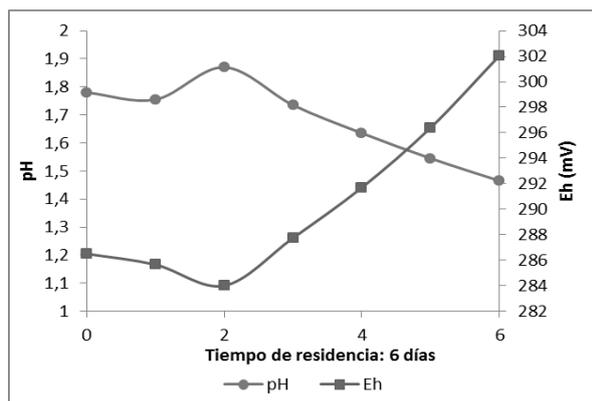


Figura 3. Variación de pH y Eh durante el proceso de biooxidación a la salida del sistema continuo en un tiempo de residencia de 6 días.

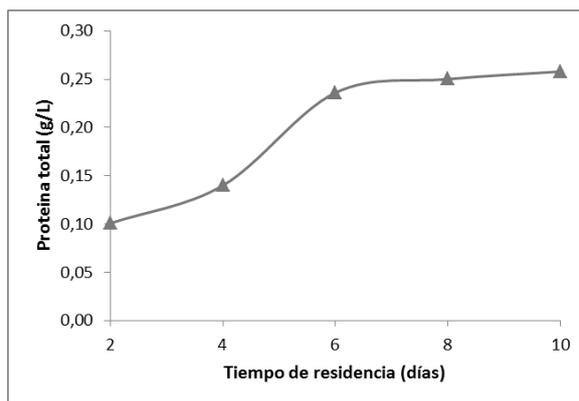


Figura 4. Proteína total (biomasa) producida a la salida del sistema continuo de biooxidación en cada tiempo de residencia evaluado.

3.4. Análisis de la proteína total (biomasa) del sistema

En la Fig. 4 se muestra la cantidad de biomasa producida en términos de proteína total (g/L) en función de cada tiempo de residencia, se puede verificar que ésta aumenta a medida que aumenta el tiempo de residencia, la curva presenta un brazo a los 6 días para posteriormente estabilizarse y permanecer constante. Esto es debido a que la cantidad de azufre y el hierro solubilizado disminuyó a altos tiempos de residencia, altas concentraciones ión férrico (Fig. 1) y de ión sulfato (Fig. 2).

3.5. Ensayos de cianuración

Finalmente se evaluó la recuperación de oro a partir del pretratamiento oxidativo, en la Fig. 5 se muestra el oro obtenido en el sistema continuo en función del tiempo de residencia, se comprueba que la mayor recuperación de oro se dio en un tiempo de residencia de 6 días alcanzando tan solo un 17%.

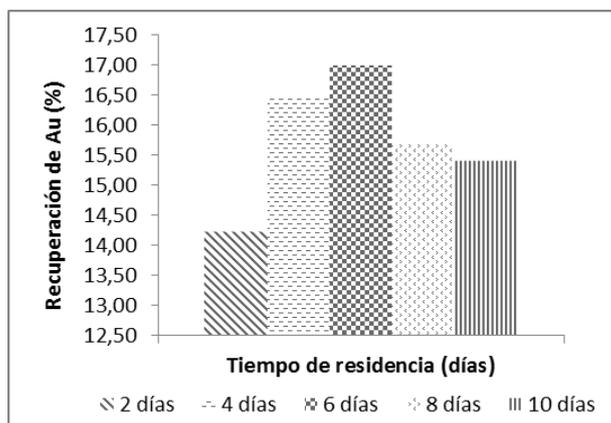


Figura 5. Porcentaje de recuperación de oro para cada tiempo de residencia evaluado en el sistema continuo.

Las bajas recuperaciones de oro se originaron al cianurar el mineral biooxidado sin extraer el Fe^{3+} y el SO_4^{2-} que se generó en el pretratamiento oxidativo. Al alcalinizar el mineral previo al proceso de cianuración se produjo la formación de jarositas y consecuente pasivación del mineral, este fenómeno se ocasionó por el cambio brusco de pH, lo que dio paso a la impermeabilidad superficial de la pirita por precipitación de $KFe_3^{3+}(SO_4)_2(OH)_6$ o azufre elemental, lo que dificulta el contacto del cianuro con el oro para su lixiviación (Kaksonen *et al.*, 2014). A nivel comercial, para evitar ese tipo de inconvenientes utiliza un floculante catiónico en una serie de espesadores a contracorriente para

lavar el mineral, de esta manera se garantiza la extracción de hierro, arsénico y azufre, que son los principales precursores en la formación de jarositas, obteniendo así mayores recuperaciones de oro que las obtenidas en este estudio (Acevedo & Gentina, 2005).

4. CONCLUSIONES

En el sistema continuo de biooxidación la mejor solubilización del mineral se dio en un tiempo de residencia de 6 días, obteniendo un $Q_p \text{ Fe}^{3+}$ de 6.641 g/l día y un $Q_p \text{ SO}_4^{2-}$ de 6.893 g/l día, con una recuperación de oro del 17%.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad Técnica Particular de Loja por los fondos destinados para la realización de este proyecto, al Departamento de Química por el apoyo en la participación de cada uno de los concursos y en especial a todos los integrantes del Laboratorio de Biotecnología Microbiana y Biominería que participaron directa e indirectamente en el proyecto.

REFERENCIAS

- Acevedo, F., 2000. The use of reactors in biomining processes. *Electronic Journal of Biotechnology*, 3(3), 184-194.
- Acevedo, F., J. Gentina, 2005. *Fundamentos y perspectivas de las tecnologías biomineras*. Valparaíso: Ediciones Universitarias de Valparaíso.
- Arroyave, D., 2008. *Evaluación del proceso de biooxidación a escala de laboratorio del mineral aurífero de la mina el Zancudo, Titiribí, Antioquia*. Tesis de Maestría en Ingeniería de Materiales y Procesos, Universidad Nacional De Colombia, Medellín, Colombia.
- Canales, C., J. Gentina, F. Acevedo, 2003. *Biooxidation of pyrite by Acidithiobacillus ferrooxidans in single- and multi- stage continuous reactors*. 15th International Biohydrometallurgy Symposium, Biohydrometallurgy: a sustainable technology in evolution, 185-192.
- Díaz, E., 2012. *Optimización de parámetros para la biooxidación de minerales polimetálicos del distrito minero Portovelo*. Tesis de pregrado de Ingeniería Química. Loja, Ecuador: Universidad Técnica Particular de Loja.
- Donati, E., 2006. Biominería: Una tecnología alternativa - Fundamin. Disponible en <http://www.fundamin.com.ar/es/publicaciones/61-mineria-y-medio-ambiente/105-biomineria-una-tecnologia-alternativa.html>.
- González, R., 1999. *Biooxidación de un mineral concentrado refractario de oro en sistema continuo*. Tesis de Maestría en ciencias de la ingeniería con mención en ingeniería en bioquímica, Universidad católica de Valparaíso, Valparaíso, Chile.
- González, R., J. Gentina, F. Acevedo, 2003. Optimisation of the solids suspension conditions in a continuous stirred tank reactor for the biooxidation of refractory gold concentrates. *Electric Journal of Biotechnology*, 6(3), 233-243.
- González, R., J. Gentina, F. Acevedo, 2004. Biooxidation of a gold concentrate in a continuous stirred tank reactor: mathematical model and optimal configuration. *Biochemical Engineering Journal*, 19, 33-42.
- Kaksonen, A., B. Madhu Mudunuru, R. Hackl, 2014. The role of microorganisms in gold processing and recovery - A review. *Hydrometallurgy*, 142, 70-83.

- Levenspiel, O., 2012. *Ingeniería de las reacciones químicas* (3ª ed.). México D.F.: Limusa Wiley.
- Lowry, O., N. Rosebrough, A. Farr, R. Randall, 1951. Protein measurement with the folin phenol reagent. *The Journal of Biological Chemistry*, 193, 265-275.
- Meruane, G., T. Vargas, 2003. Bacterial oxidation of ferrous iron by *Acidithiobacillus ferrooxidans* in the pH range 2.5-7.0. *Hydrometallurgy*, 71, 149-153.
- Muir, M., T. Andersen, 1977. Determination of ferrous iron in copper-process metallurgical solutions by the o-phenanthroline colorimetric method. *Metallurgical Transaction*, B(8), 517-518.
- Muñoz, A., M. Márquez, O. Montoya, O. Ruiz, V. Lemehsko, 2003. Evaluación de oxidación bacteriana de sulfuros con *Acidithiobacillus ferrooxidans* mediante pruebas de FTIR y difracción de rayos X. *Revista Colombiana de Biotecnología*, 5(1), 73-81.
- Ospina, J., E. Mejía, L. Osorno, M. Márquez, A. Morales, 2012. Biooxidación de concentrados de arsenopirita por *Acidithiobacillus ferrooxidans* en erlenmeyer agitados. *Revista Colombiana de Biotecnología*, 14(1), 135-145.
- Rawlings, D., D. Johnson, 2007. *Bio-mining* (1ª ed.). New York: Springer- Verlag Berlin Heidelberg.
- Rawlings, D., H. Tributsch, G. Hansford, 1999. Reasons why '*Leptospirillum*'-like species rather than *Thiobacillus ferrooxidans* are the dominant iron-oxidizing bacteria in many commercial processes for the biooxidation of pyrite and related ores. *Microbiology*, 145, 5-13.
- Rawlings, D., B. Johnson, 2007. The microbiology of bio-mining: development and optimization of mineral-oxidizing microbial consortia. *Microbiology*, 153, 315-324.
- Scott, H., 2008. *Elementos de la ingeniería de las reacciones químicas* (4ª ed.). Estado de México: Pearson Educación.
- Sekhar, C., H. Srichandan, D. Kim, A. Akcil, 2012. Biohydrometallurgy and biomineral processing technology: A review on its past, present and future. *Research Journal of Recent Sciences*, 1(10), 85-99.
- Simate, G., S. Ndlovu, S. Iyuke, L. Walubita, 2013. Biotechnology and nanotechnology: A means for sustainable development in Africa. En: Gurib-Fakim, A., J. Eloff (Eds.). *Chemistry for Sustainable Development in Africa* (págs. 159-191). South Africa: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.