

## CONCLUSIONES

En las condiciones actuales, es inminente la aplicación de medidas ingeniero-ecológicas que eviten la paulatina degradación de las condiciones ambientales, en las áreas aledañas a la fábrica "Comde. Pedro Sotto Alba".

El método calcáreo o calizo puede ser utilizado para la purificación de los gases de desechos que contengan dióxido de azufre.

Entre las medidas que se toman para evitar la contaminación ambiental, juega un papel fundamental la puesta en marcha y ejecución de planes prospectivos de mejoramiento tecnológico y de esquemas con desechos mínimos: la utilización del proceso de doble contacto con interabsorción (DC-IA) cumple con tales exigencias.

## REFERENCIAS

1. AMELIN, A. G.: *Tecnología del ácido sulfúrico*. Moscú, Ed. Química, 1983 (en ruso).
2. CASTILLO, R. N.: Consideraciones sobre la contaminación ambiental en la producción de ácido sulfúrico de la empresa "Comde. Pedro Sotto Alba". Trabajo de Diploma, Moa, 1986.
3. DOBROSELSKAIA, N. P. N. V. GUDIMA et al.: *Utilización de gases sulfurosos en fábricas metalúrgicas*, Moscú, Ed. Metalurgia, 1976 (en ruso).
4. MALIN, K. M.: *Manual de ácido sulfúrico*. Moscú, Ed. Química, 1971 (en ruso).
5. NOVOSHILOV, N. V. Y G.F. LAVRENTIEV: *Aparatos de absorción en la producción de ácido sulfúrico*, Moscú, Ed. Química, 1984 (en ruso).
6. TOROCHESNIKOV, N. S. et al.: *Técnica de protección del medio ambiente*. Moscú, Ed. Química, 1981 (en ruso).

# ecimetal

## EMPRESA COMERCIAL PARA LA INDUSTRIA METALURGICA Y METAL-MECANICA

### EMPRESA COMERCIAL PARA LA INDUSTRIA METALURGICA Y METAL-MECANICA

Dedicada a la atención de las ramas del desarrollo metal-mecánico y geológico-minero ECIMETAL es una institución que brinda sus servicios en la realización de proyectos, estudios, suministros de equipos y materiales, así como asistencia técnica para la instalación de plantas industriales, líneas tecnológicas, completamiento de plantas y entrenamiento de personal.

### COMMERCIAL ENTERPRISE FOR METAL-MECHANIC AND METALLURGICAL INDUSTRY

Specialized in the development of geological-mining and Metal-Mechanic branches, ECIMETAL is an institution offering its services in the preparation of projects and studies, as well as in the supply of equipment, materials and technical assistance for the installation of industrial plants, technological lines, completion of plants and training of personnel.

### ENTREPRISE COMMERCIALE POUR L'INDUSTRIE METALURGIE ET METAL-MECANIQUE

ECIMETAL est une institution consacrée au développement métal-mécanique: et géologique-minier qui offre ses services dans la réalisation de projets, d'études, de fourniture des matériels et matériaux. D'autre part, ECIMETAL offre de l'assistance technique dans le montage des installations industrielles, les procédés technologiques, les compléments d'usines et les stages pour le personnel.

## CARACTERISTICAS DE LA CEPA TF-MG QUE INFLUYEN EN LA BIOLIXIVIACION DE MINERALES MEZCLADOS DE COBRE

L. Giralдино; C. Márquez

Centro de Investigaciones para la Industria Metalúrgica

**RESUMEN:** Se estudian las características fisiológicas en medio sintético de la cepa TF-MG aislada a partir de las aguas de drenaje ácido del yacimiento Mina Grande y su interacción con un mineral fuera de balance, mezcla de óxidos y sulfuros perteneciente a las escombreras de este yacimiento.

Las experiencias demuestran que esta cepa posee alta tolerancia a iones metálicos y una buena capacidad oxidativa que la distingue para ser empleada en la biolixiviación de cobre.

Se presentan los resultados de la tolerancia a diferentes iones metálicos, velocidad de oxidación del hierro, producción de proteínas, tiempo de duplicación en medio sintético y los resultados de su actividad en mineral; empleando percoladores que simulan el proceso de las escombreras en el laboratorio.

**ABSTRACT:** A TF-MG strain was isolated from acidic drain waters of "Mina Grande" copper mine. The physiological characteristics and the behaviour of the strain in a synthetic medium.

The results of the tests demonstrated the strain to be highly tolerant to metallic ions as well as having a high oxidation capacity which makes it suitable for copper ore leaching.

In this paper are presented the results obtained on tolerance levels for metallic ions, iron oxidation rates, protein production rates and duplication time of the strain in a synthetic medium. Also shown are the laboratory results of copper ore percolation tests simulating industrial off-grade ore head leaching.

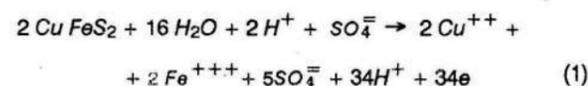
## INTRODUCCION

Existen grandes diferencias en la forma de ataque del Thiobacillus ferrooxidans a los minerales sulfurosos, siendo peculiar de cada cepa la interacción de ella con la estructura cristalina del mineral.

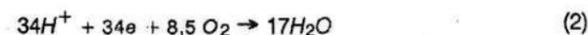
Las formas de oxidación del Thiobacillus en la calcopirita son ampliamente discutidas y aún existen puntos muy oscuros. Lo que si es evidente que esa interacción está determinada genéticamente en cada cepa (1) y que ella oxida el hierro ferroso y los sulfuros simultáneamente (2). En la calcopirita, al parecer primero se realiza la oxidación de los sulfuros y posteriormente el hierro ferroso.

Las reacciones que se describen caracterizan el proceso:

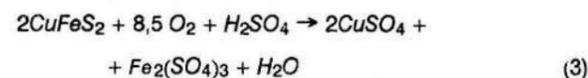
Anódica



Catódica



Suma



El objetivo de nuestro trabajo consiste en conocer como TF-MG interacciona con la muestra del mineral fuera

de balance del yacimiento Mina Grande El Cobre, cuyo contenido de cobre proviene principalmente de la calcopirita presente en él, de esta forma se crean las condiciones para elevar su eficiencia en la aplicación en la Planta Industrial de Lixiviación Químico-Biológica de este yacimiento.

La cepa Thiobacillus ferrooxidans TF-MG, aislada y purificada a partir de las aguas de drenaje del yacimiento Mina Grande El Cobre, Santiago de Cuba.

El mineral perteneciente a las escombreras del yacimiento, formado por sílice, cuarzo, clorita y calcopirita.

El mineral fue molido hasta obtener un tamaño de partícula de - 5 mm para las experiencias de percolación. El mineral finamente molido arrojó una composición de 4,85 % de Fe; 0,5 % de S y 0,40 % de Cu. Todos los experimentos de lixiviación fueron llevados a cabo a temperatura ambiente.

En la percolación se emplean percoladores de cristal de 50 cm de altura y 20 cm de diámetro y fueron cargados con 400 g de mineral.

Para la recirculación de los licores se emplea una manguera con un diámetro de 10 mm, ayudado por un compresor de aire de 0,05 L air/min.

Para alcanzar el pH adecuado el percolador se descarga diariamente y al licor se le mide el pH y la concentración de cobre, cargándose nuevamente con solución fresca. La inoculación se realiza semanalmente con un cultivo de TF-MG con la cantidad adecuada para obtener 10<sup>7</sup> cel/mL de solución lixivante. Cada semana se descar-

ga todo el licor y se mide el pH y la concentración de iones de cobre. Se esteriliza la solución de lixiviación, por autoclave a 120 °C y una atmósfera de presión antes de la inoculación.

En la percolación se emplean las variantes:

- 5 g/L  $SO_4H_2$  + 2 g/L  $Fe^{2+}$  (solución estéril) (1)  
 5 g/L  $SO_4H_2$  + 2 g/L  $Fe^{2+}$  (solución estéril) + TF - MG (2)  
 2 g/L  $LSO_4H_2$  (solución estéril) (3)  
 2 g/L  $LSO_4H_2$  (solución estéril) + TF - MG (4)

En la determinación de la actividad oxidativa del hierro se tomaron tres recipientes con una capacidad de 20 L cada uno, con 9 L de medio 9 K concentración de  $Fe^{2+}$  de 2 g/L y un pH inicial de 2,5.

Se inocula 1 L de cultivo activo de TF-MG, agitándose en una zaranda a 150 rpm.

Se toma la muestra cada 6 h durante 4 días, tomando 30 mL del sobrenadante. A esta muestra se le mide el pH y posteriormente se filtra por membrana Milipore de 0,45  $\mu$  donde quedan atrapadas las células. Al licor filtrado se le realiza la determinación de  $Fe^{3+}$ . El filtrado se introduce en una solución de NaOH 0,1 N, hasta que ebulla durante 10 min, con el objetivo de realizar la hidrólisis de la proteína para posteriormente determinar su concentración.

La determinación de la producción de proteínas se realizó por el método de Lowry [3]

La determinación de tolerancia a iones metálicos se realiza a través de la determinación de la actividad hierro-oxidativa en la presencia de diferentes concentraciones de iones metálicos.

La determinación del Fe se realiza por el método de  $\alpha$  -  $\alpha$  ' dipiridilo [4]. Los iones de cobre se determinaron por Absorción Atómica RX, ATD y DTG.

En el Análisis Térmico (AT) se empleó un Derivatógrafo Q-1 500 D de la Firma MOM con registro simultáneo de las curvas de Análisis Térmico Diferencial (ATD), Termogravimétrico (TG) y Termogravimétrico Derivativo (DTG), con una velocidad de 10 °/min, crisoles de cerámica y peso de muestra de 1 160 mg en todos los casos.

En difracción de Rayos X (DRX) se utilizó un Difractómetro Automatizado Phillips PW-1710 con radiación K Cu y filtro Ni.

Las características fisiológicas de la cepa TF-MG se resumen en la tabla 1, donde se demuestran las características fisiológicas básicas que permiten contar con criterios confiables de referencias cuando TF-MG es sometida a variaciones de los factores que puedan influir en su actividad, así como, al compararla con diferentes cepas de Thiobacillus. Estos valores se mueven dentro del rango reportado por la literatura.

TABLA 1. Parámetros cinéticos de la actividad oxidativa de TF - MG

Velocidad máxima de oxidación de $Fe^{2+}$	128 mg/L $h^{-1}$
Velocidad máxima de producción de proteína	300 mg/L $h^{-1}$
Concentración máxima de producción de proteína	23,9 mg
Constante aparente de Michaelis	1,2 g/L
Coefficiente de producción (YP)	12,08 mg/g
Tiempo de generación	4,2 h
pH	2

Es conocida la inhibición de la biolixiviación por la concentración de iones metálicos presentes en las

soluciones de lixiviación, y para ello se realizó un estudio frente a diferentes iones metálicos de interés, mostrándose en la tabla 2.

TABLA 2. Determinación de la tolerancia a diferentes iones metálicos de TF-MG

Ion/conc. g/L	5	10	15	20	25	30
Zn	+	+	+	+	+	+
Al	+	-	-	-	-	-
Ni	+	+	+	+	+	+
Co	+	-	-	-	-	-
Mn	+	-	-	-	-	-
Cu	+	+	+	+	+	+

Nota: La tolerancia al As alcanzó los 100 ppm.

Esta tabla representa una característica genética muy importante ya que sirve de marcador de selectividad al ser comparada con otra cepa, o para ser mejorada genéticamente, puesto que tolera muy altas concentraciones de Cu, al igual que de Ni y Zn, pudiendo utilizarse esta capacidad frente a otros minerales. Es interesante destacar que, su tolerancia al As sólo alcanza hasta 100 ppm, sin embargo cepas aisladas de ambientes arseno-píricos la tolerancia de este ión metálico es de 10 a 20 veces superior a la presentada por TF-MG. Se considera que la tolerancia al Al, Mn y Cu es buena.

Reviste esencial importancia el comportamiento de TF-MG frente al mineral que conforma las escombreras del yacimiento del cual esta cepa es autóctona, además porque la calcopirita es el principal sulfuro de cobre presente en él y aun no están claros los mecanismos biocatalíticos de su degradación.

Por lo anterior sometimos el mineral a cuatro condiciones de percolación, en dos etapas de trabajo: primero, acidificación del mineral hasta alcanzar el pH 2 establemente, como requiere la cepa TF-MG y una segunda etapa que corresponde con la inoculación de esta cepa, hasta alcanzar en las variantes no inoculadas un 70 % de extracción de Cu.

Estas etapas de trabajo están basadas en los trabajos de Torma, A. E. [5] e Iverson, K. C. [6], donde señalan que los exámenes de Rayos X de residuos de la lixiviación por percolación de la calcopirita indican la presencia de sulfato férrico insoluble en forma de jarosita. Este precipitado se deposita sobre la superficie del sustrato sólido inhibiendo la actividad bacteriana. En sus experimentos también se demostraron que en la lixiviación biológica de un concentrado de calcopirita se obtiene un rápido crecimiento bacteriano si éste sustrato es previamente tratado con ácido sulfúrico para neutralizar sus constituyentes alcalinos y obtener un pH constante alrededor de 2,3, el cual se conoce como óptimo para el crecimiento del Thiobacillus. La figura 1 muestra la variabilidad del pH en el transcurso total de la experiencia y el tiempo requerido para su estabilización.

El material de trabajo contiene cuarzo, sílice, clorita, mica y otros óxidos que acompañan a la calcopirita creando un ambiente no propicio para el desarrollo del Thiobacillus, ellos además consumen ácido, de ahí la explicación de las diferencias registradas en tiempo entre las variantes 1-2 con respecto a la 3-4, puesto que en las primeras, la concentración de ácido sulfúrico en la solución lixivante es mayor alcanzando el pH deseado en un tiempo menor.

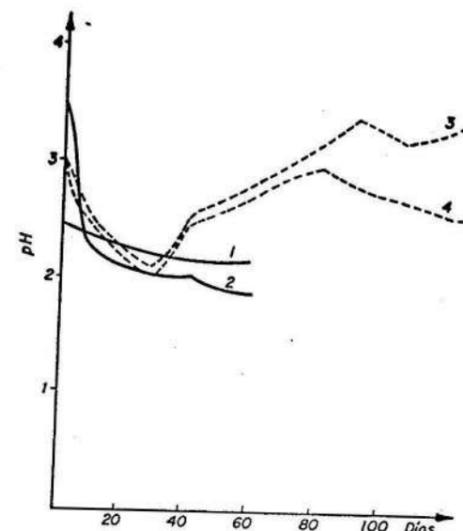


FIGURA 1. Representación gráfica de la variación del pH en los diferentes tratamientos.

Al analizar las variantes inoculadas 2 y 4 vemos que el pH es más bajo que en las no inoculadas 1 y 3, expresión esta de la actividad bacteriana debido a la formación de ácido sulfúrico producto de su metabolismo según la ecuación 1.

Es interesante observar que en la variante 1 después que se alcance el pH adecuado éste se mantiene constante, sin embargo en la variante 3 y 4 se eleva a valores más altos de 3 o cercanos a 3. Esto puede tener su explicación en que en el primer caso la concentración de ácido sulfúrico en los licores no permite precipitados básicos, mientras que en el otro casi sí, trayendo como consecuencia una elevación del pH puesto que es, de todos conocido que el  $Fe^{3+}$  precipita a pH alrededor de 3 y este elemento es un producto tanto de la oxidación química como microbiológica de la calcopirita según las ecuaciones 1, 2 y 3.

Nos hemos detenido en este análisis del pH porque es una clara expresión del mecanismo indirecto empleado por TF-MG para la formación del  $H_2SO_4$  para atacar la calcopirita presente en ese mineral eficientemente, como demuestran los elevados por cientos de solubilidad del cobre según se registra en la figura 2.

La tabla 3 es un resumen de los resultados alcanzados en esta experiencia. Si comparamos estos resultados con los obtenidos por Puhakka, I y Tuovinen H. O. [7], se asume que se obtienen resultados muy prometedores para TF-MG, ya que la velocidad más alta registrada por ellos en cuanto a la solubilidad del cobre para una mezcla de Thiobacillus es de 1,1 mg/L.d y un por ciento de extracción de 8.

Si consideramos que existe una población mezclada de microorganismos los cuales entran en actividad al resultar las condiciones ambientales favorables para su desarrollo (como es el pH y la oxigenación), contribuyendo de una forma u otra a la solubilidad de los componentes metálicos presentes en el mineral, podemos decir que la contribución de TF-MG en estos procesos sería la diferencia entre las respectivas variantes, por lo tanto la condición 2 contribuye con un 11,8 % de solubilidad del cobre y con una velocidad de 2,86 mg/L.d y en el caso de la condición 3 con 7,5 % más de extracción y una

velocidad de 1 mg/L.d. Teniendo en cuenta que esta cepa es genéticamente estable, las mejores condiciones para su desarrollo se encuentran en la variante 2 debido a que mantiene el pH = 2 o cercano a 2, según sus requerimientos y además que las células que no queden atrapadas en la superficie del mineral a causa de la acidez presente en el sistema pueden desarrollarse a causa del  $Fe^{2+}$  presente en la solución de lixiviación, pues lo transforman a  $Fe^{3+}$  produciendo ácido sulfúrico producto de su metabolismo contribuyendo ambos ( $Fe^{3+}$  y  $H_2SO_4$ ) como agentes lixiviantes.

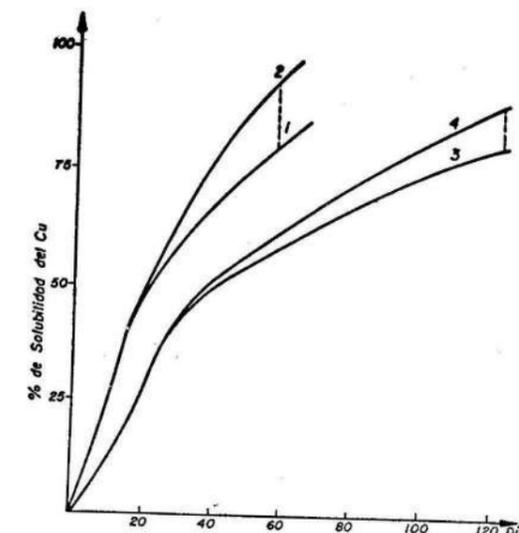


FIGURA 2. Representación comparativa de los % de solubilización alcanzados en los diferentes tratamientos

La evaluación cualitativa del efecto de TF-MG sobre el ataque a la calcopirita se sigue a través del Análisis Térmico y de Difracción de RX realizados a los residuos de la biolixiviación, el comportamiento del efecto correspondiente de la presencia de calcopirita en cada una de estas técnicas. Así por ejemplo en el caso del AT se observa en la curva ATD un efecto exotérmico alrededor de 450 °C correspondiente a la oxidación de la calcopirita en el proceso de calentamiento y en la curva DTG un pico de aumento de peso en el tiempo asociado a este mismo proceso. El comportamiento de estos efectos en los residuos obtenidos bajo las condiciones experimentales será el criterio cualitativo de la acción de TF-MG sobre el mineral en estudio. En el caso de RX, el comportamiento de la reflexión fundamental de la calcopirita (3,04 Å) será el criterio de la evaluación correspondiente. Debe indicarse que el bajo contenido de esta fase en la muestra implica que la intensidad de estos efectos es pequeña a pesar de haberse empleado condiciones experimentales para lograr una alta sensibilidad.

Figura 3 (ATD) - Se presentan las curvas de ATD correspondientes a la muestra cabeza y a las 4 variantes.

Se observa en la muestra cabeza a 460 °C el efecto exotérmico correspondiente a la calcopirita y como, a pesar que en todos los residuos del tratamiento se detectó este efecto, en los casos de ausencia de TF-MG este efecto se mantiene con mayor intensidad de TF-MG, lo cual es un índice de una mayor disminución relativa del contenido de calcopirita por biolixiviación, esto se corresponde con los datos generales de la Tabla 3.

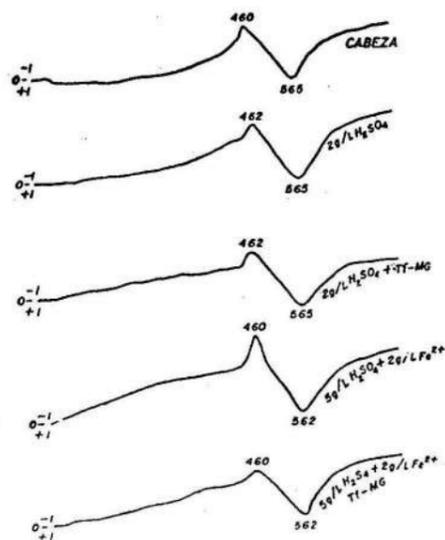


FIGURA 3. Curvas ATD de la muestra cabeza y los productos del tratamiento en las condiciones indicadas.

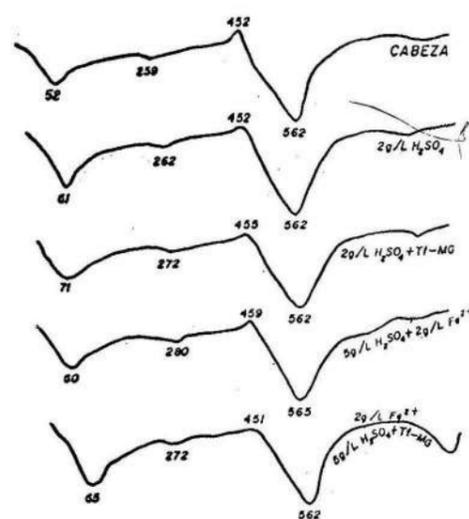


FIGURA 4. Curvas DTG de la muestra cabeza y los productos de tratamiento en las condiciones indicadas.

TABLA 3. Análisis general de la lixiviación de la muestra de mineral estudiada

Régimen percolación	Período de estabilización del pH			Período después de la inoculación con TF-MG			Período total de lixiviación	
	TD	% Sol. Cu y mg/L.d	TD	% Sol. Cu y mg/L.d	TD	% Sol. Cu y mg/L.d	% Sol. Cu	mg/L.d
1	12	36	48	48	66,76	14,18	78,12	20,96
2	12	36	48	48	83,23	17,68	89,93	23,82
3	29	40	33,2	100	60,10	5,87	76,00	9,45
4	29	39,8	33,2	100	72,58	6,99	83,50	10,40

Figura 4 (DTG) - Se observa también en la curva DTG de la cabeza un pico de velocidad de aumento de peso correspondiente a la descomposición de la calcopirita (462 °C). De igual forma como se señaló anteriormente se observa que en los casos donde se encuentra presente TF-MG este efecto es imperceptible.

En el caso de RX en la figura 5 se muestra un intervalo de los Difractogramas donde aparece poca reflexión de calcopirita (3,04 Å). En el caso de la muestra cabeza esta reflexión es más intensa y se corrobora a través de esta técnica como esta reflexión, en el caso de los residuos obtenidos en presencia de TF-MG es mucho menos intensa que en caso de los residuos obtenidos en ausencia de TF-MG.

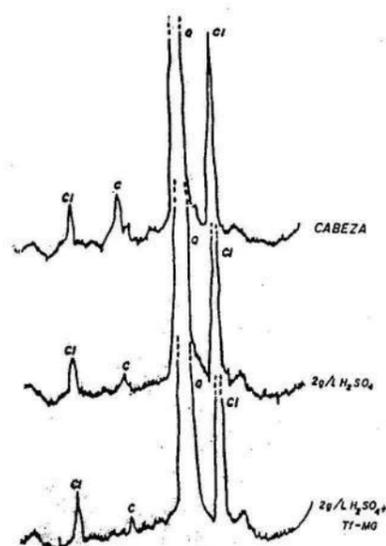


FIGURA 5. Difractogramas de la muestra cabeza y los productos del tratamiento: c. calcopirita; cl. clorita; Q. cuarzo.

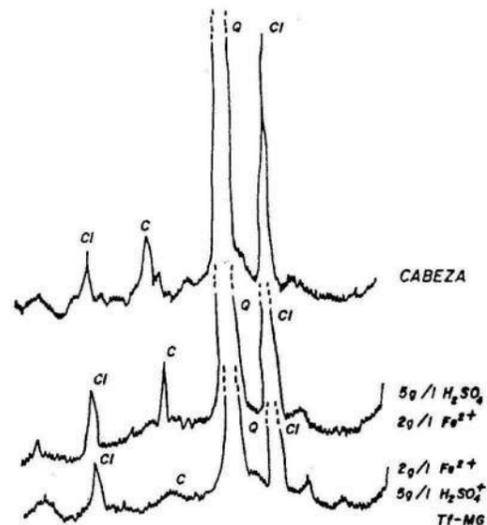


FIGURA 6. Difractogramas de la muestra cabeza y los productos del tratamiento. c. calcopirita; cl. clorita; Q. cuarzo.

## CONCLUSIONES

La eficiencia de TF-MG sobre la muestra mineral analizada perteneciente a las escombreras del yacimiento está fuertemente avalada por los estudios cuantitativos y cualitativos realizados donde se destacan, el tiempo de duplicación de 4,2 h, la alta tolerancia a diferentes iones metálicos, el aumento en la extracción de cobre en las variantes analizadas, sustentado en los estudios de ATD y RX de los residuos biolixiviados donde se determina evidentemente la acción degradativa de TF-MG sobre la calcopirita presente en la muestra del mineral

analizada. No obstante a todo lo anterior estos resultados pueden ser aun superiores al continuar trabajando sobre el tamaño de la cepa a inocular y sobre la adaptación de esta en el laboratorio a condiciones drásticas donde se simulen las variaciones ambientales que suceden en las escombreras y durante el proceso de lixiviación, todo lo cual permitirá disminuir el tiempo de lixiviación, aumentar la concentración de cobre en las soluciones y elevar de esta forma la eficiencia del proceso.

## AGRADECIMIENTOS

Agradecemos la colaboración de F. Bullago; G. Infante; V. Herrera y M. Cortés.

## REFERENCIAS

- GROUDEV, S. AND F. GENCHEV: Mechanisms of bacterial oxidation of chalcopirite. *Mikrobiologija*, Vol. 15, No. 2, p. 139-152, 1978.
- IVARSON, K. C. : Microbiological formation of basic ferric sulphates. *Can. J. Soil Sci.*, 53, p. 315-323, 1973.
- IOAKKO PUHAKKA AND O. H. , TUOVINEN: Microbiological leaching of sulphide minerals with different percolation regimes: *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 24, p. 144-148, 1986.
- LANDESMAN, J.; DUNCAN, D. AND WALDEN, C.: "Oxidation of inorganic sulphur compounds by washed cell suspensions of *Thiobacillus ferrooxidans*". *Can. J. Microb.* 12, p. 957-964, 1966.
- LOWRY, O. H.; *et al.*: Protein measurement with the folin phenol reagent. *Jour. Biol. Chem.*, p. 193-265, 1951.
- TORMA, A. E.: Bioenergetic considerations of chalcopirite leaching: Proceeding of the 2nd. National Symposium of Feruvian Metallurgical Engineering. Lima, Perú, p. 545-550, 1983.
- SCOTTS, W. W.: Standard methods of chemical analysis, Vol. 1, Ed. NH Furman, USA, 1925.



**CUBANIQUEL**  
Empresa Cubana Exportadora de Minerales  
y Metales