

Biolixiviación de minerales argentinos de cobre^(*)

S. Porro (*), J.L. Boiardi (*) y P.H. Tedesco (*)

C.D.U. 622.775:669.334(82) = 60

Resumen En este trabajo se compara el comportamiento de los principales minerales argentinos de cobre, a base de sulfuros, en el proceso de lixiviación bacteriana. Las técnicas utilizadas fueron las de frascos agitados y columnas percoladoras con aereación forzada. Se analizó el efecto de distintas variables, tales como pH, tamaño de partícula y diferentes cepas de *Thiobacillus ferrooxidans*. Los resultados obtenidos permiten predecir la excelente aplicabilidad industrial del procedimiento, habiéndose logrado extracciones que van del 35 al 90%, en un lapso de 50 días, utilizando columnas percoladoras. Se analizan estos resultados en función de la composición química y mineralógica de las muestras.

Bioleaching of Argentine Copper Ores

Abstract The behaviour of the main Argentine copper ores-sulphur based-treated by microbial leaching is analysed. The leaching was performed in shaken flasks and percolating columns. Different variables, such as pH, particle size and several *Thiobacillus ferrooxidans* strains were studied in relation to the leaching process. The results allow to predict technical feasibility of this procedure for the studied ores. Percentages of copper extraction between 35 to 90 were obtained in 50 days. The chemical and mineralogical composition of samples were correlated to the obtained results.

1. INTRODUCCION

La biolixiviación o lixiviación bacteriana, a pesar de ser una tecnología relativamente nueva, es un fenómeno conocido desde muy antiguo (1). Básicamente, consiste en la extracción de metales contenidos en diferentes tipos de minerales por la acción de ciertos microorganismos (2). Este proceso surge como alternativa de los procesos químicos habituales, sobre todo, para ser aplicado en minerales de baja ley o en los desechos resultantes de la extracción convencional de minerales con alto contenido del metal (3).

En la actualidad, la biolixiviación se aplica a nivel industrial para la recuperación de cobre (4) y uranio (5), principalmente en Estados Unidos, Canadá y Japón.

Los microorganismos aceleran el proceso de disolución, en este caso oxidativo; en este aspecto, su papel se considera similar al de un

catalizador. El principal microorganismo involucrado en este proceso es el *Thiobacillus ferrooxidans* (6), el cual cataliza la oxidación de sulfuros inorgánicos de difícil disolución a sulfatos inorgánicos solubles, así como la de otros compuestos reducidos del azufre y la del ion ferroso a férrico. La bacteria utiliza la energía puesta en juego en las reacciones de oxidación para cubrir sus necesidades metabólicas.

En la Argentina existen diversos minerales de cobre que, por sus características, son apropiados para ser tratados por vía microbiana. El contenido de cobre de estos minerales es bajo y los yacimientos se encuentran situados en lugares de difícil acceso, por lo que serían adecuados para ser sometidos a procesos de biolixiviación *in situ* (1).

En el presente trabajo se estudia, en condiciones de laboratorio, la influencia de diferentes variables, tales como pH, tamaño de partícula, distintas cepas de *Thiobacillus ferrooxidans* y composición química y mineralógica del mineral sobre la biolixiviación de estos minerales argentinos. El objeto de estos estudios era conocer las condiciones de operación adecuadas para lograr una lixiviación óptima.

(*) Trabajo recibido el 1° de septiembre de 1987.

(*) Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata, 47 y 115, 1900 La Plata (Argentina).

2. MATERIALES Y METODOS

2.1. Minerales

A continuación, se describen los minerales de baja ley de cobre que se utilizaron en los ensayos.

2.1.1. Mineral del yacimiento de Pachón

Este yacimiento de cobre porfídico, situado en el valle de Pachón, en la provincia de San Juan, contiene las mayores reservas del país detectadas hasta el presente (7). Se encuentra sobre la cordillera, en la frontera con Chile, a una altitud de 3.600-3.900 m. La mineralización primaria contiene principalmente calcocita y, en menor proporción, calcopirita, bornita y molibdenita, acompañadas de piritita en proporciones variables. En su mayor parte, los sulfuros se presentan en forma de varillas que acompañan al cuarzo.

Las reservas establecidas para este yacimiento son del orden de 8×10^8 t de mineral, con una ley de 0,6 % de Cu y 0,016 % de Mo.

2.1.2. Mineral del yacimiento de Capillitas

Este yacimiento se halla situado en la sierra de Capillitas, en la provincia de Catamarca, a 3.560 m de altitud. Las reservas probables alcanzan la cifra de 387×10^3 t y se estima que las leyes son: 2,6 g/t de Au, 108 g/t de Ag, 2,32 % de Cu, 1,62 % de Pb y 3,1 % de Zn.

El mineral utilizado en los ensayos procedía de las vetas 9 de Julio y 25 de Mayo, compuestas principalmente por piritita, esfalerita, galena, calcopirita y tennantita.

2.1.3. Mineral del yacimiento de Bajo La Alumbra

Se trata de uno de los yacimientos de cobre diseminado más importante con que cuenta el país para el desarrollo de su minería a gran escala. Se estiman reservas suficientes para su explotación durante un período de 25 años, beneficiando 13×10^6 t/año de mineral. Las leyes medias para la explotación del yacimiento se establecieron en 0,51 % de Cu y 0,64 g/t de Au.

En el mineral se observa la presencia de magnetita, hematita, goethita y óxidos de hierro, y escasa cantidad de calcopirita, calcocita, covelita y piritita.

En la tabla I se detalla la composición química de las muestras utilizadas.

2.2. Microorganismos

Los microorganismos utilizados pertenecían a

TABLA. I.— Composición química de los minerales estudiados

Composición, %	Pachón	Capillitas	Bajo La Alumbra
SiO ₂	91,18	16,16	78,30
Al ₂ O ₃	1,20	1,70	—
Fe ₂ O ₃	2,64	23,64	17,60
S	1,87	17,70	2,85
Cu	0,79	1,67	1,06
Zn	—	8,50	—
Pb	—	2,80	—
MnO ₂	—	14,79	0,08
Au, ppm	—	11	—
Ag, ppm	—	260	—

las cepas de *Thiobacillus ferrooxidans* (Thf):

— Thf 18, de Santa Rosa de Arequipa (Perú).

— Thf 13, de Cóndor Colqui, Lima (Perú).

Estas dos cepas fueron cedidas por el Dr. Carlos Aguirre. Acuerdo de Cartagena, Cartagena (Perú).

— Thf 10 de Al (Canadá).

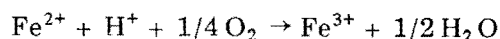
Cedida por el Dr. Silver (Departamento de Recursos Naturales, Québec (Canadá).

— Thf 35

Aislada por Leathen en 1952 y cedida por el Dr. O.H. Tuovinen, Universidad de Ohio (EE.UU.).

El medio de cultivo utilizado para el crecimiento de las mismas fue el 9 K, de Silverman y Lundgren (8).

El control del crecimiento bacteriano se realizó de forma indirecta, midiendo la desaparición del ion ferroso del medio de cultivo, lo que se fundamenta en el hecho de que la bacteria oxida el ion ferroso a ion férrico según la siguiente ecuación (9):



y así se obtiene la energía para su desarrollo.

A fin de lograr la selección de cepas adaptadas a los minerales, se sembraron las cepas originales de *Thiobacillus ferrooxidans* en frascos erlenmeyer con medio 9 K que contenían los diferentes minerales; periódicamente, cada 15-20 días, se hicieron repiques de las mismas a nuevos frascos, manteniéndose las mismas condiciones. Luego de un período de un año, se volvieron a realizar los mismos ensayos en idénticas condiciones y con los mismos minerales, pero sustituyendo las cepas originales por las seleccionadas.

2.3. Determinaciones analíticas

La concentración de ion ferroso se ha determinado por titulación con permanganato de potasio (10).

Las determinaciones de las concentraciones del ion Cu^{2+} proveniente del mineral, se realizaron por espectrofotometría de absorción atómica.

2.4. Técnicas de lixiviación

2.4.1. En frascos agitados

Una de las series de lixiviación se llevó a cabo en frascos erlenmeyer de 250 ml, que contenían 99 ml de medio 9 K más el mineral inoculado con 1 ml de cultivo activo de la cepa Thf 18 de *Thiobacillus ferrooxidans*. Durante todo el ensayo, los frascos se mantuvieron en un cuarto a temperatura constante de 30 °C, y se agitaron continuamente a 200 rpm en un agitador rotatorio New Brunswick Scientific, Modelo G-52. Se trabajó a un pH inicial de 2,3. El recuento inicial de células, realizado en cámara de Petroff-Hausser, arrojó una cifra de 1×10^6 células/ml.

Para inhibir el crecimiento bacteriano, en los frascos estériles no se añadió inóculo, sino 1 ml de solución alcohólica de timol al 2 % (11).

Se trabajó con una densidad de pulpa de 5 %, y mineral con un tamaño de partícula de 0,07 mm.

2.4.2. En columnas

La otra serie de biolixiviaciones se realizó en columnas de percolación (Fig. 1). Para impulsar el líquido, se utilizó una bomba dosificadora de diafragma (Ares Series DS 2).

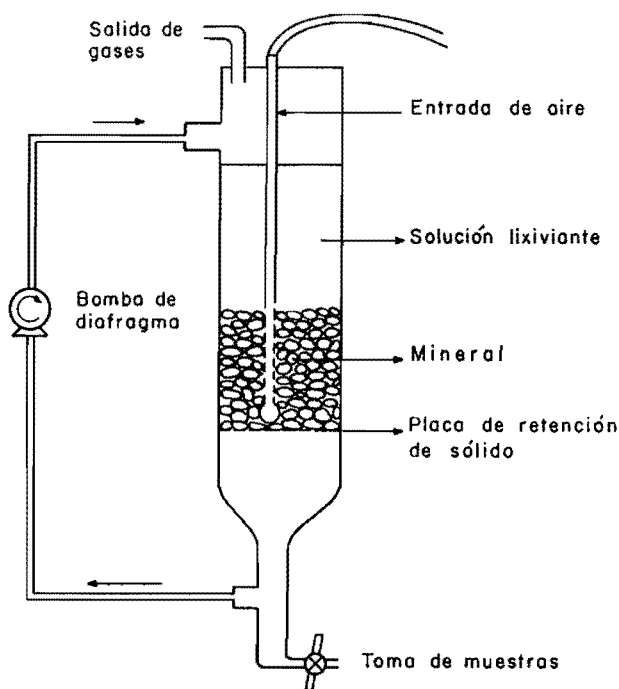


FIG. 1.— Columna percoladora utilizada para los estudios de biolixiviación.

El suministro del oxígeno necesario para el proceso se realizó con un aireador (sin control del contenido de dióxido de carbono), colocado en el seno de la solución. Con los diferentes minerales se prepararon varias columnas en las que se realizaron ensayos en las condiciones que se describen en la tabla II.

En el experimento 2, una vez detenida la extracción de cobre, se tomó el mineral y, en una segunda columna, en la que se trabajó en las mismas condiciones, se puso en contacto en un medio de cultivo fresco inoculado. Finalizada la extracción de cobre en esta segunda columna, se separaron la solución lixivante y el mineral. A la primera, se la puso en contacto con nuevo mineral (tercera columna) y el mineral se lavó con agua para arrastrar el precipitado de su superficie y se puso en contacto en un medio de cultivo fresco inoculado (cuarta columna).

El pH inicial en todas las columnas del experimento 2 fue de 2,3, controlado diariamente y reajustado al valor inicial con H_2SO_4 10 N.

En los experimentos 3 y 4 se trabajó a pH 1,4 utilizando cepas de *Thiobacillus ferrooxidans* seleccionadas para crecer a ese pH (12) con 40 % de densidad de pulpa y dos tamaños de partícula, 1,68-3,36 y 3,36-4,00 mm.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. Biolixiviación en frascos agitados

3.1.1. Ensayo preliminar

En este ensayo se utilizaron todas las cepas de *Thiobacillus ferrooxidans* anteriormente citadas y se observó la acción de las mismas sobre los

TABLA II.— Biolixiviación en columnas

Ensayo	Mineral	pH	Densidad de pulpa, %	Tamaño de partículas, mm
1	Bajo La Alumbreira	2,3	40	1,68-3,36 3,36-4,00
2	Bajo La Alumbreira	2,3	10	1,68-3,36
3	Bajo La Alumbreira	1,4	40	1,68-3,36 3,36-4,00
4	Bajo La Alumbreira	1,4	10	1,68-3,36
5	Pachón	2,3	40	1,68-3,36 3,36-4,00
6	Pachón	1,4	40	1,68-3,36 3,36-4,00
7	Pachón	1,4	10	1,68-3,36
8	Capillitas	2,3	10	1,68-3,36
9	Capillitas	1,4	10	1,68-3,36
10	Capillitas	1,4	40	3,36-4,00

tres minerales. Los resultados obtenidos con respecto a la extracción de cobre en función del tiempo, se muestran en la figura 2, en la que se observa claramente que la extracción de cobre en función del tiempo varió con la cepa utilizada.

El mayor rendimiento para los tres minerales se obtuvo con la cepa Thf 18, por lo que, en los restantes experimentos realizados, se utilizó esta cepa.

3.1.2. Biolixiviación de diferentes minerales

En la figura 3 se representan, en función del tiempo, los resultados obtenidos en cuanto a la extracción de cobre en los ensayos de biolixiviación en frascos erlenmeyer, para los diferentes minerales, tanto con cepa original (Thf 18) como con las cepas adaptadas obtenidas a partir de la misma.

En los minerales de Pachón y Capillitas se observa una notable mejoría en la extracción de cobre con el uso de cepas adaptadas. Esto demuestra la importancia de usar cepas que se encuentren en el yacimiento o cepas que hayan estado en contacto con el mineral durante un período prolongado para obtener mejores resultados.

Es evidente que en Bajo La Alumbraera, el reducido índice de extracción no se debe a la no adaptación de las cepas, sino, quizás, a su composición mineralógica, ya que no hay mayor

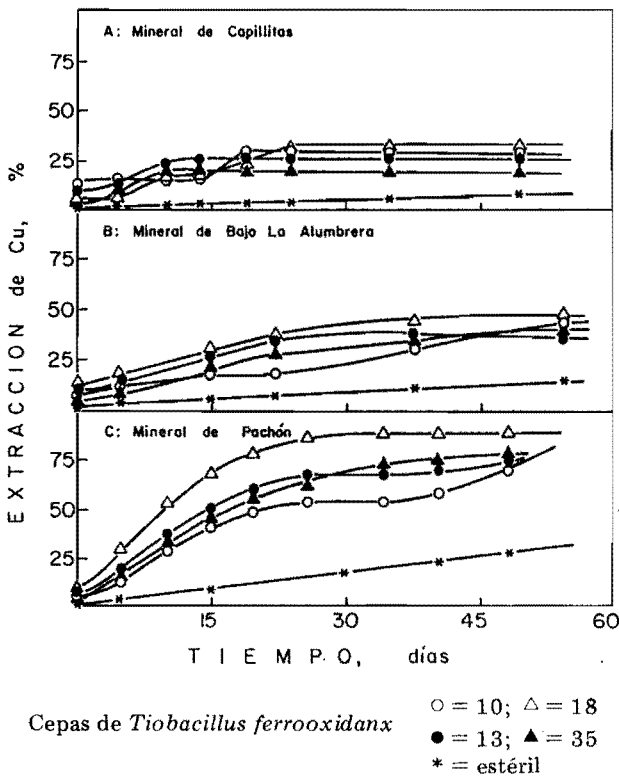


FIG. 2.— Ensayo preliminar de biolixiviación en frascos agitados.

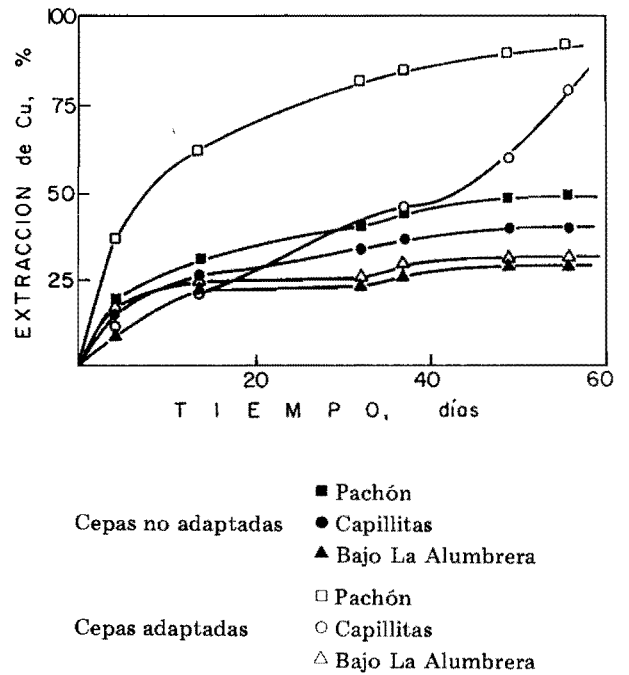


FIG. 3.— Biolixiviación de diferentes minerales en frascos agitados con la cepa Thf 18 adaptada y no adaptada a los minerales.

diferencia de extracción entre los dos tipos de cepas.

3.2. Biolixiviación en columnas. Influencia de diferentes variables

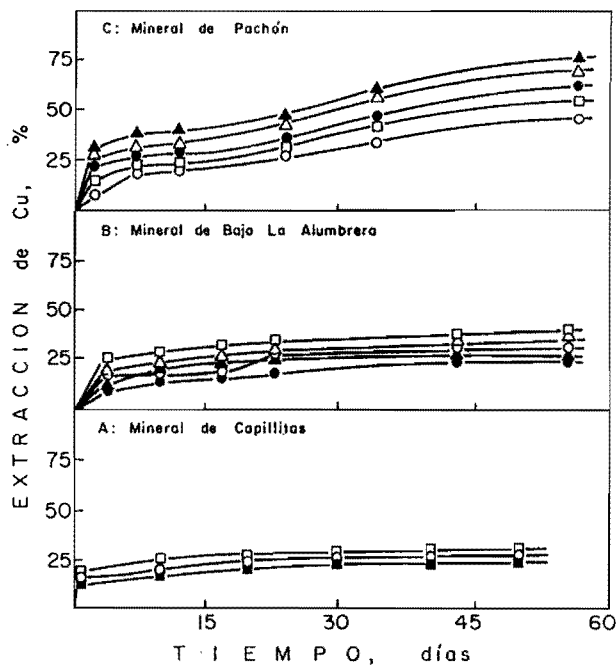
3.2.1. Densidad de pulpa

Se ha demostrado que cuanto menor es la densidad de la pulpa tanto más alto es el porcentaje de extracción de cobre (Fig. 4) (Diferencia entre densidades de pulpa del 10 y el 40 % para un tamaño de partícula de 1,68-3,36 mm).

Estos resultados se corresponden con los obtenidos por otros autores (13 y 14) y este comportamiento puede atribuirse a que concentraciones de mineral elevadas inhiben, de alguna manera, la actividad microbiana.

3.2.2. Tamaño de partícula

Es evidente que cuanto menor es el tamaño de partícula, mayor es el rendimiento en la biolixiviación (Fig. 4). Este comportamiento era esperable, ya que el ataque bacteriano se produce en la superficie del mineral. Es importante recordar que la bacteria actúa mediante dos tipos de mecanismos, el directo, catalizando la transformación de sulfuros a sulfatos, y el indirecto, por el cual los metabolitos producidos por la bacteria, ión férrico y ácido sulfúrico, también actúan químicamente sobre el mineral produciendo su solubilización. Justamente está siendo estudiada



Densidad de pulpa, %	Tamaño de partícula, mm
■ 10	1,68 - 3,36
pH 2.3 ▲ 40	1,68 - 3,36
● 40	3,36 - 4,00
□ 10	1,68 - 3,36
pH 1.4 △ 40	1,68 - 3,36
○ 40	3,36 - 4,00

FIG. 4.— Biolixiviación en columnas.

la cinética de ambos mecanismos sobre compuestos puros para dar una mejor explicación a estos fenómenos (15).

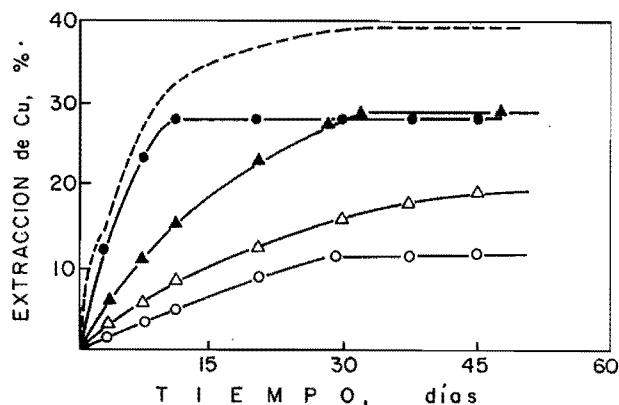
3.2.3. Variación del pH

En las curvas de extracción a pH 2,3, para los minerales de Capillitas y Bajo La Alumbraera, se observa que, transcurrido algún tiempo, que varía según las condiciones, se alcanza una zona de meseta en la que la extracción se mantiene constante. Hasta donde se prolongaron los ensayos, no se observó este efecto en el mineral de Pachón. Para aclarar la causa de esta paralización en la biolixiviación, se deben analizar los resultados obtenidos en el experimento 2, donde se trabajó con cuatro columnas sucesivas (Fig. 5).

En la primera columna, luego de 11 días, la extracción de cobre alcanzó el 27,6 % y posteriormente se detuvo.

En la segunda columna, a los 29 días, se obtuvo una extracción total (primera + segunda columnas) del 38,7 %.

Se quiso, entonces, determinar si lo que detenía la extracción era la acumulación de iones



- Mineral original. Solución lixiviante original (1ª columna)
- Mineral original. Solución lixiviante nueva (2ª columna)
- ▲ Mineral nuevo. Solución lixiviante original (3ª columna)
- △ Mineral original lavado. Solución lixiviante nueva (4ª columna)
- Extracción total mineral original (1ª columna + 2ª columna)

FIG. 5.— Experimento 2 en columnas percoladoras.

metálicos en el medio lixiviante, lo cual inhibía la actividad microbiana, o si era la acumulación de precipitado sobre la superficie del mineral, lo cual impedía que las bacterias actuaran sobre la misma.

Al observar los resultados obtenidos en la tercera columna (28,5 % de extracción en 47 días), se puede descartar la idea de que haya acumulación de iones metálicos tóxicos para las bacterias en la solución lixiviante utilizada, ya que es evidente que ésta sigue extrayendo al ser puesta en contacto con nuevo mineral.

En la cuarta columna del experimento 2 (Mineral de Bajo La Alumbraera) (pH 2,3, densidad de pulpa, 10 %), se extrajo un 18,6 % en 45 días y, luego, este valor se mantuvo constante. Esto significa que el precipitado de sales básicas de hierro (jarosita), que se forma a pH 2,3, inactiva la superficie mineral, con lo que se detiene la extracción, ya que tras haberse lavado el mineral, la extracción continuó. Por ello, se decidió trabajar a pH 1,4 con cepas seleccionadas, porque así ya no se produce la precipitación de jarosita.

Comparando los resultados obtenidos a pH 2,3 y 1,4 encontramos dos tipos de comportamiento, según los minerales.

En el caso de Capillitas (Fig. 4A) y Bajo La Alumbraera (Fig. 4B), la extracción ha sido mayor a pH 1,4, debido a que a ese valor de pH se evita la precipitación de las sales básicas de hierro. Observando las curvas de extracción a pH 2,3 se aprecia, al final de las mismas, una zona de meseta donde la biolixiviación se detiene, mientras que esto no ocurre a pH 1,4.

En el mineral de Pachón (Fig. 4C), el contenido de hierro es muy inferior al de los otros dos; por ello, se observa poca precipitación de sales básicas de hierro y la diferencia entre las extracciones a pH 2,3 y 1,4 es mínima. Por otra parte, el alto grado de extracción de cobre con este mineral, en el mismo tiempo que para los demás es consecuencia de la abundancia de calcocita, especie más fácilmente atacable que la calcopirita, principal componente de los otros minerales.

4. CONCLUSIONES

Si se considera el bajo contenido de cobre de los minerales estudiados, la aplicación de los procesos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos convencionales no permitiría obtener extracciones del metal económicamente rentables. El análisis de los resultados y su comparación con los encontrados en la bibliografía para otros minerales de baja ley de cobre (16-18), permite aceptar la posibilidad real de aplicar la biolixiviación a los minerales de cobre estudiados. Se considera que la biolixiviación *in situ* (19) sería la tecnología a escoger, ya que los yacimientos se encuentran ubicados en zonas de difícil acceso.

Se ha demostrado la importancia de un análisis previo del mineral para determinar las condiciones a aplicar ya que si el mineral tiene bajo contenido de hierro puede trabajarse a pH 2,3 sin mayores inconvenientes, mientras que si el mineral tiene alto contenido de hierro deberá trabajarse a pH 1,4 para evitar la precipitación de jarosita. Es importante, además, conocer la composición mineralógica para analizar la factibilidad de aplicación de la biolixiviación, ya que aquellos minerales que contengan calcocita van a ser más fácilmente biolixiviados que los que contengan calcopirita.

REFERENCIAS

- (1) L.E. MURR. *Miner. Sci. Enq.* 12 (3), 1980: 121-189.
- (2) A.E. TORMA y K. BOSECKER. *Prog. Ind. Microbiol.* 16, 1982: 77-118.
- (3) H.G. EBNER. Metal recovery and environmental protection by bacterial leaching of inorganic waste materials. Metallurgical Applications of Bacterial Leaching and Related Microbiological Phenomena. L.E. MURR, A.E. TORMA y J.A. BRIERLEY (Eds.) Academic Press. Nueva York, 1978: 195-206.
- (4) T. IMAIZUMI. Some industrial applications of inorganic microbial oxidation in Japan. Workshop on Biotechnology for the Mining, Metal-refining and Fossil Fuel Processing Industries. H.L. EHRlich y D.S. HOLMES (Eds.). John Wiley and Sons. Nueva York, 1985: 363-371.
- (5) R. MANCHEE. *TIBS*, Abril 1979: 77-80.
- (6) P. VISCA, P. VALENTI y N. ORSI. Studies on *Thiobacillus ferrooxidans*. Recent Progress in Biohydrometallurgy. G. ROSSI, y A.E. TORMA (Eds.) Associazione Mineraria Sarda. Iglesias. Italia. 1983: 97-110.
- (7) V. ANGELELLI. Yacimientos Metalíferos de la República Argentina. CIC. Tomo I 1984: 180-190.
- (8) M.P. SILVERMAN y D.G. LUNDGREN. *J. Bacteriol.* 77, 1959: 642.
- (9) M. SILVER. Metabolic mechanisms of *Thiobacilli*. Metallurgical Applications of Bacterial Leaching and Related Microbiological Phenomena. L.E. MURR, A.E. TORMA y J.A. BRIERLEY (Eds.) Academic Press. Nueva York, 1978: 3-17.
- (10) O.H. TUOVINEN, S.I. NIEMELA y H.G. GYLLENBERG. *Biotechnolog. Bioeng.* 13, 1971: 517-527.
- (11) R. GUAY, M. SILVER y A.E. TORMA. *Eur. J. Appl. Microbiol.* 3, 1976: 157-167.
- (12) S. PORRO, J.L. BOIARDI y P.H. TEDESCO. Bioleaching Improvement at pH 1,4 using selected *Thiobacillus ferrooxidans* strains. Aceptado para su publicación en *Biorecovery*.
- (13) N. TOMIZUKA, M. YAGISAWA. Optimum conditions for leaching of uranium and oxidation of lead sulfide with *Thiobacillus ferrooxidans* and recovery of metals from bacterial leaching solution with sulfate-reducing bacteria. Metallurgical Applications of Bacterial Leaching and Related Microbiological Phenomena. L.E. MURR, A.E. TORMA y J.A. BRIERLEY (Eds.) Academic Press. Nueva York. 1978: 321-344.
- (14) K. BOSECKER. Bacterial Metal Recovery and Detoxification of Industrial Waste. Workshop on Biotechnology for the Mining, Metal-Refining and Fossil-Fuel Processing Industries. H.L. ERLICH y D.S. HOLMES (Eds.) John Wiley and Sons. Nueva York. 1985: 105-120.
- (15) E.R. DONATI, S. PORRO y P.H. TEDESCO. Direct and Indirect Mechanisms in the Bacterial Leaching of Covellite. Enviado para su publicación a *Biotechnology Letters*.
- (16) V.J. RODRIGUEZ, C. LUCION y A. DOREN. Bacterial leaching of submarginal copper sulphide ores. Recent Progress in Biohydrometallurgy. G. ROSSI y A.E. TORMA (Eds.) Associazione Mineraria Sarda. Iglesias. Italia. 1983: 409-425.
- (17) A.D. AGATE y N.J. KHINVASARA. Bioleaching of copper ores and concentration of Malaujkhand Area, India. Workshop on Biotechnology for the Mining, Metal- Refining and Fossil Fuel Processing Industries. H.L. ERLICH y D.S. HOLMES (Eds.) John Wiley and Sons. Nueva York. 1985: 83-89.
- (18) R.W. LAWRENCE, A. VIZSOLYI, R.J. VOS y A. BRUYNSTEFYN. AICHE National Meeting. Atlanta (Georgia). Marzo 11-15, 1984.
- (19) T.J. CORRANS, B. HARRIS y B.J. RALPH. *J. S. Afr. Inst. Min. Metall.* 72, 1972: 221-230.