

Recibido: 25 / 11 / 2008, aceptado en versión final: 19 / 12 / 2008

Hidrometalurgia de minerales sulfurados con presencia de bacterias en medio salinos

Hydrometallurgy of sulphide minerals with presence of bacteria in salinas

Daniel Lovera¹, Amparo Zavaleta², Luis Puente¹, Janet Quiñones³, Pedro Gagliufi³, Rosa Coronado⁴, Vladimir Arias¹, Meylin Terrel⁴, Andrés Revilla², Jorge Diego¹, Carlos Semino⁵

RESUMEN

La minería es una actividad productiva basada en el aprovechamiento racional de los recursos naturales no renovables. Avizorándose que muchos países mineros no podrán basar su desarrollo con la extracción de materias primas, para lo cual se deben diseñar nuevas estrategias para el desarrollo.

La minería siempre ha sido considerada como un escenario positivo para el mercado, la sólida demanda mundial por metales (cobre, zinc, níquel, hierro, entre otros), generada, principalmente, por la dinámica de los países asiáticos –liderados en su mayor parte por la China– han permitido tener altos valores de precios nunca observados en la historia.

La presente investigación muestra pruebas de lixiviación salina de minerales sulfurados con bastante éxito, lo que nos permite inferir que las bacterias halófilas juegan un papel importante en la disolución de minerales y también podrían ser tomados a cuenta como bioindicadores ambientales en las labores de remediación.

Palabras clave: Hidrometalúrgica, lixiviación, salmueras, microorganismos halófilos, biometalurgia.

ABSTRACT

Mining is a productive activity based on the rational utilization of non-renewable natural resources. Avizorándose that many mining countries may not base its development with the extraction of raw materials, which must design new strategies for development. Mining has always been regarded as a positive scenario for the market, the strong global demand for metals (copper, zinc, nickel, iron and others), mainly generated by the dynamics of Asian countries –led mainly by China– have allowed have high values of prices never seen in history.

The current investigation shows evidence of leaching minerals saline sulfur quite successfully it allows us to infer that the halophilic bacteria play an important role in the dissolution of minerals and could also be taken to account as bio-indicators in the environmental remediation work.

Keywords: Hydrometallurgical, Leach, Brines, halophilic microorganisms, biometallurgy.

I. INTRODUCCIÓN

El agotamiento de los recursos mineros hace que los países planteen nuevas estrategias de desarrollo en torno a la actividad minera para fortalecer el resto

de sectores, creando “clusters mineros” o encadenamientos productivos en torno a la minería.

Producto de lo anterior, así como de las positivas expectativas que se tienen para los años venideros, es

1 Docentes de la Escuela Académico Profesional de Ingeniería Metalúrgica, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú.
E-mail: lovera_daniel@yahoo.es

2 Docente de la Escuela Profesional de Farmacia, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú.

3 Docente de la Escuela Profesional de Ingeniería Geológica, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú.

4 Consultoría.

5 Tesis.

que en la actualidad, las empresas mineras se están preparando para materializar nuevos proyectos de inversión, que logren satisfacer el sostenido consumo esperado y así aprovechar la parte expansiva del ciclo de precios de los metales.

Después del cobre nativo, los yacimientos de minerales oxidados constituyeron la principal fuente de abastecimiento de cobre. Cuando empezó a crecer rápidamente la demanda a principios del siglo XIX, se empezaron a explotar los yacimientos de cobre sulfurado que son más abundantes, y que se encuentran por lo general debajo de la capa oxidada. A principios del siglo XX, comenzó la explotación de los yacimientos porfíricos de cobre sulfurado, que son de mayor extensión aunque de menor ley. Más recientemente, desde finales de los años sesenta, es posible la explotación económica de minerales oxidados de muy baja ley, incluso de rípios y botaderos.

El paso de cada una de esas etapas a la otra permitió ampliar considerablemente las reservas, y fue posible gracias a la introducción y el dominio de nuevas tecnologías adaptadas al tipo de yacimiento que se quería explotar. Los avances tecnológicos en los procesos de obtención del cobre han aparecido cada vez que existió la necesidad de explotar yacimientos cupríferos de menores contenidos de cobre o más complejos químicamente, las figuras N.º 1 y 2 siguientes muestran esquemáticamente, las principales etapas para el tratamiento de minerales sulfurados y oxidados (Valenzuela, 2006).

La minería tradicional del Perú trata en una primera etapa de transformación los minerales sulfurados polimetálicos para obtener concentrados minerales generalmente para la exportación (mínimo valor agregado). En una segunda etapa de transformación, pocas empresas obtienen el metal por la vía pirometalúrgica como es el caso de Doe Run Peru, Southern

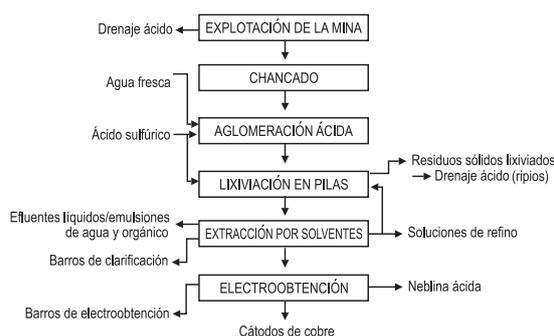


Figura N.º 2. Proceso hidrometalúrgico para recuperar cátodos de cobre.

Copper Corporation y Sociedad Minera Cerro Verde S.A. Otro camino es la vía hidrometalúrgica, que puede ser accesible a más empresas nacionales.

II. LIXIVIACIÓN DE LA CALCOPIRITA

La calcopirita ($CuFeS_2$) es uno de los minerales más abundantes de cobre, el cual cuenta, aproximadamente, con el 70% de las reservas conocidas de cobre del mundo. La calcopirita no es solamente el mineral más abundante de los sulfuros de cobre, sino también el más estable debido a su configuración estructural (red tetragonal cara centrada). Es también la más refractaria al proceso hidrometalúrgico. En la práctica actual, la recuperación del cobre de las menas sulfuradas de calcopirita implica sujetar los minerales a una operación de flotación por espuma que produzca un concentrado de los sulfuros del metal valioso, que entonces se funde y se electrorrefina comúnmente para producir metal cobre.

Debido a los intereses que incluyen aspectos ambientales y la posibilidad de explotación creciente de menas de bajo grado y mezclados y depósitos aislados relativamente pequeños, ha habido un aumento mundial del interés en los procesos hidrometalúrgicos para la producción del cobre. El procesamiento hidrometalúrgico de concentrados de calcopirita ha recibido la atención considerable durante las tres décadas pasadas (Padilla, 1997).

Lixiviación clorurante

Solamente los cloruros de metales en un estado de valencia más alto, tal como el cloruro férrico o cúprico, lixiviarán los metales de sus sulfuros porque la oxidación es necesaria. De las rutas de cloruro numerosas, la lixiviación por cloruro férrico ($FeCl_3$) de los concentrados de calcopirita, que fue iniciada por la oficina de Estados Unidos del Centro de Investigación Metalúrgica Reno en 1969.

Las tecnologías desarrolladas por la corporación DUVAL (CLEAR), industrias químicas (CUPREX), la corporación de procesos metalúrgicos CYPRUS

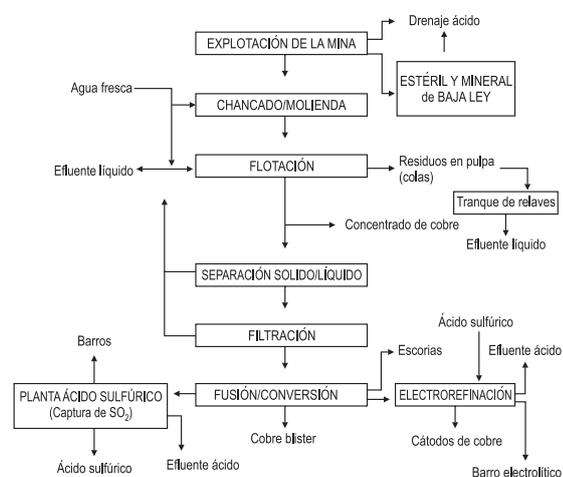


Figura N.º 1. Proceso pirometalúrgico para recuperar cátodos de cobre.

(CYAMET), así como INTEC y OUTOKUMPU han demostrado el potencial significativo para la producción del cobre por el proceso de lixiviación por cloruro.

Supervivencia bacteriana

Los científicos que estudian las aguas subterráneas en Illinois han encontrado comunidades microbianas que prosperan en los vertederos de escorias del lago Calumet, al sureste de Chicago, donde el agua puede alcanzar la extraordinaria alcalinidad de pH 12,8. Eso es comparable a la sosa cáustica y a los líquidos de limpieza de suelos –mucho más que cualquier otro ambiente alcalino natural conocido–. Los parientes conocidos más cercanos de algunos de los microbios están en Sudáfrica, Groenlandia y en las aguas alcalinas del lago Mono, en California. “Se han encontrado otras comunidades alcalinas hasta a pH 11”, dice George Roadcap del Servicio de Aguas del Estado de Illinois.

En otros cinco emplazamientos los microbios dominantes pertenecían a la clase Proteobacteria que incluye a un gran número de la familia Comamonadaceae de la subclase beta. “En los experimentos a pequeña escala con pH alto, uno de estos microbios está muy cercano a uno oxidante del hidrógeno”, dijo Roadcap. Eso quiere decir que la bacteria explota el hidrógeno que se desprende de la corrosión de la escoria metálica de hierro por el agua. Se sabe ahora que las especies microbianas ocupan casi todo el rango de pH entre 1,4 (extremadamente ácido) a casi 13 (extremadamente alcalino). (Lovera, 2007).

Sal común o cloruro de sodio

La sal común o cloruro de sodio se precipita cuando su concentración en el agua aumenta. La precipitación se produce de preferencia del agua marina que desde el principio tiene una concentración alta. La sal se precipita en reservorios con un limitado acceso del mar abierto como albuferas, bahías o brazos semiaislados. En tales reservorios se forman depósitos de sal. La sal precipitada es frecuentemente cubierta por sedimentos en parte impermeables que ejercen una fuerte presión sobre sus yacimientos. Como la sal es más liviana que los sedimentos que la cubren, y plástica bajo presión, tiene la tendencia de ascender atravesando materiales sobre yacentes con mayor peso específico y formando domos de sal. Las aguas subterráneas pueden, por otro lado, disolver la sal y llevarla a la superficie terrestre.

La sal común, formada durante la evaporación del agua marina, está frecuentemente acompañada por otros precipitados como el yeso o las sales “agrias” de magnesio y potasio. La sal común proveniente de la lixiviación subárea de materiales expuestos en la superficie, contiene a veces carbonatos y sulfatos de sodio, mientras que la traída por soluciones hidrotermales puede incluir trazas de elementos poco comunes.

Depósitos salinos en el Perú

La paleogeografía del Perú era muy diferenciada debido primero a la orogenia tardihercínica y luego al desarrollo del geosinclinal y orogenia andina. Dicha paleogeografía, junto con la historia geológica posterior, controla la génesis y características de los yacimientos salinos. El geosinclinal andino en el territorio del Perú se dividió en fajas paralelas al borde del Pacífico, algunas de ellas levantadas y otras hundidas.

El mar inundaba las fajas hundidas, mientras que las fajas emergidas obstaculizaban el intercambio del agua con el océano abierto. Como el clima del borde continental era desde el Permiano predominantemente seco, el agua en las fajas hundidas se evaporaba y su salinidad aumentaba, depositándose en ellas el yeso y las sales.

El desarrollo paleogeográfico del Perú se conoce en forma imperfecta. Depósitos de sal se presentan en todas las franjas y a todo lo largo del territorio nacional. Tenemos grandes cantidades de sal, a lo largo de la Franja Subandina (del departamento de San Martín y, particularmente, de la cuenca del Huallaga como lo atestiguan numerosos domos de sal) hasta el departamento de Madre de Dios y cubriendo el Perú central.

En la Franja Interandina del departamento de Junín, existen también domos de sal que en el pasado han sido explotados. En la Cordillera Oriental la cubierta sedimentaria fue menos gruesa y la presión era insuficiente para que se formen domos de sal. En varios lugares de los departamentos de Puno y Cusco, pero también en otros lugares, existen fuentes salobres de las cuales la población local recupera la sal común. El agua de algunas de estas fuentes tiene el sabor agrio lo que insinúa que puede contener sales de potasio y magnesio (Perales 2001).

Explotación de sal común en el Perú

A lo largo de la Costa peruana existen numerosos conjuntos de pozas denominadas “salinas” donde se produce sal común y eventualmente yeso. Las salinas mayores son las de Huacho en el departamento de Lima, de Otuma en el departamento de Ica, de Puite en el departamento de Moquegua y de Guadalupe en el departamento de La Libertad. La sal se obtiene por evaporación de las salmueras en las pozas. El nivel tecnológico de estas salinas es muy variable. El agua salada de estas salmueras es de las filtraciones provenientes del mar, que desembocan directamente a las salmueras o es bombeada de los pozos perforados para este fin. Las salinas existen también en la Sierra peruana y son relativamente abundantes en los departamentos de Puno y Cusco. El agua salobre que se evapora en las pozas proviene de las fuentes saladas. La producción de sal en estas

salinas es artesanal. Sin embargo, la salina Atacocha en el departamento de Ayacucho, ha producido en el año 1952, 1,383.37 TM de sal.

En el departamento de Amazonas se explota sal común de domos a tajo abierto mediante surcos, por los cuales se hace circular el agua. Dichos surcos cercan grandes bloques de sal que se extrae. Se supone que la producción, proveniente de otros domos de sal de la Franja Subandina, es explotada por métodos similares. El domo de sal San Blas ubicado en el departamento de Junín fue explotado por métodos subterráneos durante varias décadas desde el siglo pasado (Perales 2001).

Bacterias halófilas

El término halófilo se emplea para todos aquellos microorganismos que viven mejor en medios hipersalinos que en medios carentes de sal; son tipos interesantes de microorganismos capaces de competir exitosamente en los medios salinos y resistir los efectos desnaturalizantes de la sal. A esta categoría pertenece una amplia diversidad de microorganismos, tanto procariontes como eucariontes. Los organismos halófilos cuentan con estrategias que les permiten enfrentar el estrés osmótico: manteniendo altas concentraciones intracelulares de sal y sintetizando solutos compatibles que les permiten balancear su presión osmótica.

El aislamiento de nuevos microorganismos de ambientes extremos y su caracterización fisiológica, genética y metabólica permitirán el diseño de nuevas tecnologías y productos de aplicación en las industrias: alimentaria, farmacéutica, cosmética, química, petroquímica, etc. En este contexto los ambientes extremos como los salares, volcanes, aguas termales, glaciares, etc, contienen diversos microorganismos adaptados a condiciones extremas de salinidad, pH y temperatura (Zavaleta, 2007).

Las variables más importantes del proceso son el ión férrico, el cual tiene la función de ser el oxidante de los sulfuros y la concentración del cloruro de sodio que es el agente acomplejante de la plata formando diferentes especies.

La aplicación de este proceso a nivel industrial resultaría económica, ya que se podría utilizar como reactivos de lixiviación agua de mina y los elementos solubles de los relaves y sal común que existe en abundancia en el país (Aramayo, 1993).

La disolución de la calcopirita en el sistema $\text{CuCl}_2 - \text{N}_2$ nos permite encontrar el efecto del CuCl_2 en la lixiviación, siendo mermada su contribución por efectos del equilibrio químico. La cinética se ve favorecida con el incremento de la temperatura, con las partículas finas, los bajos flujos de nitrógeno, y

el aumento del $[\text{CuCl}_2]$; los cuales están representados en el modelo matemático que se obtuvo de un tratamiento de la data experimental de la presente investigación.

La etapa controlante del proceso es la difusiva del Cu^{+2} a través del lecho poroso de la capa de azufre formada, teniendo una energía de activación en el orden 14.123 KJ / mol, valor por debajo de 25 kJ / mol, con lo cual se verifica el control difusivo para la disolución de la calcopirita, concordando con las apreciaciones de otras investigaciones. La validación del modelo nos muestra una buena aproximación a los datos experimentales, con una correlación alrededor de 0.98 y, es más, nos permite simular la lixiviación del concentrado de calcopirita (Lovera, 2003).

III. DISEÑO EXPERIMENTAL

Los equipos que se emplearon son los de los Gabinetes de Química y Fisicoquímica, Metalurgia Extractiva, de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica. También se utilizó equipos de los laboratorios de investigación de la Facultad de Farmacia y Bioquímica.

El capital humano está constituido por profesores de la EAP Ingeniería Metalúrgica, Ingeniería Geológica, Ciencias Biológicas, Farmacia y Bioquímica, y alumnos tesistas de pre y postgrado.

Caracterización de las muestras

Las técnicas para caracterizar las muestras de mineral sulfurado y las sales naturales son las siguientes: Análisis químico, microscopía óptica, Rayos X y Microscopía electrónica.

Mineral sulfurado y muestra de sal

Se ha procedido a caracterizar tanto el mineral sulfurado de cobre, como a la muestra salina, partiéndose

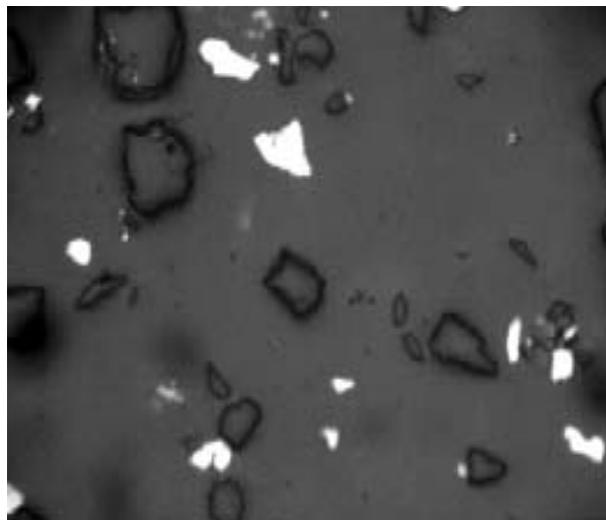


Figura N.º 6. Microfotografía del mineral sulfurado de cobre.



Figura N.º 7. Microfotografía de agregados lamelares de halita.



Figura N.º 8. Microfotografía de agregados subhedrales de halita.

de una sección pulida para poder apreciarla en un microscopio óptico la calcopirita y otros minerales presentes figura N.º 6 y en cuanto a las muestra de sal podemos apreciar los cristales subhedrales de halita, que están tapizando las superficies de la halita masiva (figuras N.ºs 7 y 8).

Test de presencia bacterial

Se hicieron cultivos de las muestras después de una prueba de lixiviación salina sin presencia de ácido clorhídrico y oxígeno, lográndose una propagación bacterial de tres veces respecto del inicial, pero hubo algunos interferentes en los cultivos esto nos permitirá encontrar condiciones favorables de crecimiento bacterial halófilo en un sistema mineral – sal – bacteria, con lo cual podemos hallar bioindicadores de los procesos de lixiviación de mineral sulfurado para monitorear otros sistemas llámese relaves, agua de mina, etc.

Se midió el pH de las soluciones resultantes del proceso de lixiviación salina a concentraciones de NaCl del orden del 10%, 20%, 30% y 40% y ácido clorhídrico 1M, obteniendo valores menores a 0.5, condición que limita el crecimiento de microorganismos, incluso aquellos que pudieran caracterizarse como acidófilos.



Figura N.º 9. Acidificación de las soluciones lixiviantes.

Pruebas exploratorias de lixiviación

Se desarrollaron pruebas de lixiviación del mineral sulfurado con resultados exploratorios expectantes, ya que se detectaron concentraciones de cobre y hierro en las soluciones lixiviadas a condiciones ambientales de presión y temperatura.

En la figura N.º 9 mostramos la acidificación de las soluciones lixiviantes en una de las pruebas desarrolladas en el laboratorio de Bioquímica de la Facultad de Farmacia y Bioquímica– UNMSM.

IV. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

El mineral sulfurado del complejo Marañón fue preparado en el Gabinete de Ingeniería metalúrgica de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, se caracterizó siguiendo los procesos de chancado, molienda y tamizaje para obtener monotamaños, lográndose obtener mediante el modelo matemático de cinética de molienda las constantes cinéticas de fractura para cada monotamaño (ver figura N.º 10).

Las pruebas de lixiviación con sales naturales acidificadas e insufladas con aire nos muestran la lixiviableidad del mineral a condiciones ambientales de presión y temperatura, siguiendo el patrón cinético estándar de lixiviación, pudiéndose elevar el rendimiento de

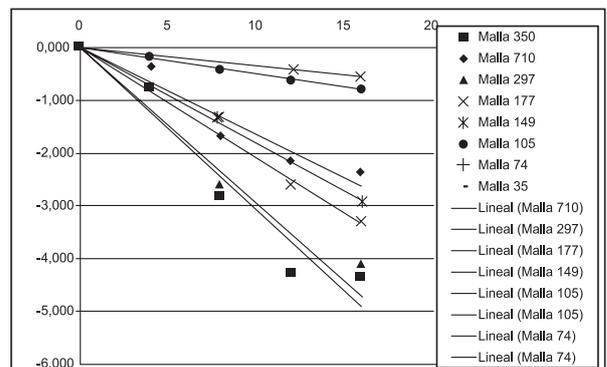


Figura N.º 10. Cinética de molienda del mineral sulfurado.

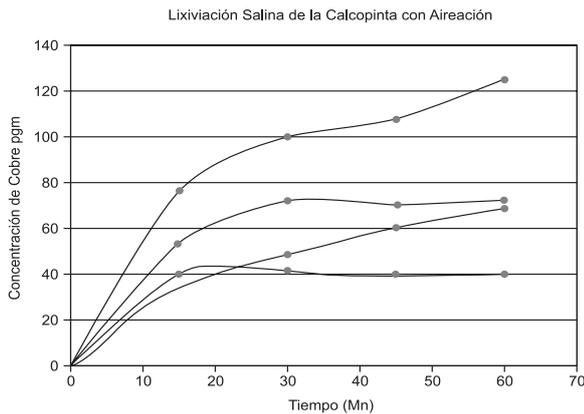


Figura N.º 11. Curvas cinéticas de lixiviación clorurante natural.

recuperación bajo condiciones de temperatura, tamaño de partícula, concentración salina y flujo de oxígeno (ver Figura N.º 11).

La posibilidad de emplear sales naturales para favorecer la lixiviación de concentrados de minerales refractarios puede disminuir la necesidad de acidez extrema en la solución lixivante de manera que la neutralidad del medio facilite la introducción de microorganismos halófilos oxidantes de sulfuros y/o de metales que actúen directa o indirectamente para liberar los metales al medio acuoso.

Aunque aún no se conocen microorganismos halófilos capaces actuar sobre el mineral variando el estado de oxidación de los metales se puede destacar la existencia de bacterias ya aisladas de ambientes hipersalinos algunos de los cuales pertenecen a los géneros *Thiomicrospira*, *Thioalkalivibrio* y *Thialcalimicrobium* de la amplia familia de las gammaproteobacterias y que son microorganismos oxidantes de sulfuros, al igual que aquellos también necesarios para la biolixiviación de la calcopirita, y que aislados y cultivados pueden ser empleados para nuestro fin bajo las condiciones apropiadas.

Aquí es importante resaltar la estrecha relación filogenética existente entre los microorganismos conocidos hoy en día como oxidantes de compuestos de azufre y aquellos oxidantes de metales, parentesco que se refleja en la semejanza de sus metabolismos, y que nos indica la posibilidad de encontrarlos en los mismos ambientes. Es por ello que futuros esfuerzos deben ser orientados al aislamiento y caracterización de microorganismos halófilos capaces de funcionar en ambientes con concentraciones regulares de compuestos azufrados y de alterar el estado de oxidación de los metales.

V. CONCLUSIONES

La presente investigación con la revisión bibliográfica, caracterización, pruebas de laboratorio exploratorias desarrolladas nos permite inferir que el rol

del cloruro proveniente de las salmueras juega un papel importante en los procesos hidrometalúrgicos como lo señalan otras investigaciones, en condiciones ácidas y en forma muy débil en medio neutro, pudiendo potenciarse con la utilización de inóculos de microorganismos biolixivantes; las tesis en curso comprobarán de manera técnica y científica tal actividad bacteriana en los procesos hidrometalúrgicos, así como el impacto de estos procesos sobre la microbiota en los materiales.

VI. AGRADECIMIENTOS

Al Vicerrectorado de Investigación, al Consejo Superior de Investigaciones, a la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Geológica, a la Facultad de Farmacia por permitir el uso de sus laboratorios y a las empresas mineras que nos apoyaron con la donación de muestras de minerales y de sales, agradecimiento a todo el equipo de Investigaciones Metalúrgicas IIGEO-UNMSM por participar en el proyecto de investigación.

VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Valenzuela (2006). *Desarrollo e innovación tecnológica minera en América Latina: Estudio de Casos, COCHILCO*. IDRC.
2. Padilla R, Ruiz M, Lovera D. (1997). *Lixiviación de la calcopirita en el Sistema $CuCl_2O_2$ a presión atmosférica*: JOM. Orlando, USA.
3. Aramayo O, Jacinto N. (1993). *Lixiviación de oro en medio clorurante oxidante*. Primera Conferencia Nacional sobre Metalúrgica del Oro y la Plata: Oruro, Bolivia.
4. Perales F, Gagliuffi P, Quiñones J, (2001), *Rocas y minerales industriales del Perú*. Publicación del Instituto Tecnológico Geominero de España.
5. Lovera D, Coronado R, Vidal F, Quiñones J, Puente L, (2003) *Modelamiento matemático en los procesos de lixiviación de minerales auríferos y cupríferos en sistemas químicos*. Rev. Inst. Investig. Fac. Minas Metal Cienc. Geogr vol.6 N.º11. Lima.
6. Lovera, Revilla, Semino. (2007), Informes internos del proyecto. Vicerrectorado de Investigación - UNMSM.
7. Proyecto de la Unión Europea MIDAS, (1999) *Microbial Diversity in Aquatic Systems en las salinas de Santa Pola, Alicante*.
8. <http://www.astrobio.net/news/article671.html>
9. Zavaleta, A. (2007). Potencial biotecnológico de los microorganismos extremófilos. *San Marcos al Día*, N.º 150