

Biolixiviación y Recuperación de Cobre de un Mineral de Calcopirita de Baja Ley

Martín R. Cruz Díaz^{a*}, Francisco C. Vidal Domínguez^a,
José Antonio Arcos Casarrubias, Francisco J. Almazán Ruiza^{ab}, Ignacio González^b.



Acerca de los autores...

^a Académico de la División de Química y Bioquímica, del Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec.

^b Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana

Resumen

Este trabajo describe el estudio experimental de la biolixiviación de cobre de un residuo mineral de calcopirita en un Biorreactor de Lecho Escurrecido (BLE), utilizando un consorcio de microorganismos nativos del mineral, principalmente del género *Acidithiobacillus ferrooxidans*; posteriormente a la etapa de biolixiviación, se recuperó el cobre biolixiviado empleando un reactor de cilindro rotatorio (RCE). El estudio experimental se



realizó en un BLE a escala de laboratorio (0.075 m de diámetro interno \times 0.49 m de longitud) que operó en co-corriente descendente de las fases gas y líquida (medio de cultivo). El diseño de la columna junto con el estudio de la caracterización de la hidrodinámica, permitieron encontrar las condiciones de operación óptimas del BLE, lo cual ayudó a reducir de manera considerable el tiempo de biolixiviación de cobre. El flujo de aire pre-humidificado fue de 10 LPM mientras que el flujo de recirculación del líquido fue de 1.89 LPM; el pH del medio de cultivo se mantuvo en un valor de 1.5 durante 85 días de operación. La biolixiviación de cobre del mineral de sulfuro (calcopirita) por acción microbiana en el BLE, se realizó en un tiempo menor respecto a los reportados en las pilas o botaderos (91.34% de tasa de biolixiviación). El Cu(II) contenido

en el licor biolixiviado, se recuperó en forma metálica en el RCE (350 ml de capacidad) en presencia de otros iones (Fe, Pb, Zn y silicatos), y la tasa de recuperación del cobre vía electroquímica fue del 93%.

Introducción

La recuperación de metales a partir de residuos mineros es un proceso económicamente atractivo, y al mismo tiempo contribuye a la limpieza del medio ambiente. Sin embargo, la tecnología de lixiviación de “residuos mineros en pilas o columnas de escurrimiento” son procesos considerablemente lentos, debido a que no se tiene una buena interacción entre las fases sólido-fluido (mineral-líquido). Actualmente se han desarrollado distintos diseños de biorreactores para asistir la lixiviación de los metales, entre éstos se encuentran los biorreactores de tambor giratorio, biorreactores de lecho fluidizado y biorreactores en columna de lecho percolado.

Los biorreactores de lecho escurrido pueden ser una alternativa para acelerar la lixiviación de los metales de estos residuos. Asimismo, en ellos se incrementa el contacto entre las fases, tanto del gas al líquido, como del líquido a la biopelícula de microorganismos adherida a la superficie del mineral; en esta última se lleva a cabo la biolixiviación del metal por el suministro constante a los microorganismos de nutrientes y oxígeno disuelto, así como una acidez adecuada de la fase líquida (Conc. H^+), que permiten desprender el metal (i. e. Cu^{+2} y Fe^{+3}) incorporado en la matriz sólida al seno de la fase líquida, en donde se concentra hasta el final del proceso [1-2]. En particular, la biopelícula está constituida por microorganismos de la especie *Acidothiobacillus ferrooxidans*, denominado el microorganismo principal de la biolixiviación, pues crece en ambientes ácidos ($pH < 3$), con alta concentración de iones metálicos y utiliza iones ferroso o compuestos de azufre reducido como fuente de energía. Una vez que se obtiene el licor lixiviado, es importante implementar un método que permita la recuperación de metales en su forma más valiosa, estado de oxidación cero. Los reactores de electrodos de cilindro rotatorio, han mostrado altas eficiencia y rendimientos en la recuperación de iones metálicos a nivel laboratorio y piloto [3-5].

Sobre este contexto, en el Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec (TESE) en colaboración con la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa (UAM-I) se diseñó y construyó un BLE para la biolixiviación de Cu(II) de un mineral de calcopirita, que operó con y sin controlador de pH en condiciones óptimas de las fases fluidas gas-líquido, las cuales se determinaron a partir de un estudio hidrodinámico. El objetivo es disminuir los tiempos de

biolixiviación de metales y alcanzar las tasas de recuperación exigidas por la industria. Posterior a la biolixiviación, se utilizó un reactor electroquímico RCE para evaluar la factibilidad de la recuperación del Cu(II) biolixiviado en su forma más valiosa “Cu metálico” en presencia de otros iones, silicatos y biomasa.

1. Metodología

El dispositivo experimental (Figura 1) consistió de una columna de pre-humidificación (1), el flujo de aire pre-humidificado (10 LPM) se alimentó a la columna de biolixiviación (2) en la parte superior de ésta; el medio de cultivo con bacterias quimiolitotróficas que pertenece a una especie de *Thiobacillus*, contenido en un tanque reservorio (3), se hizo recircular por medio de una bomba magnética (4) por el domo de la columna a un flujo de 1.89 LPM; el pH del medio de cultivo se mantuvo en un valor de 1.5 por medio de un controlador de pH (5). El Cu(II) presente en el licor biolixiviado se recuperó en forma metálica Cu (0) utilizando un reactor electroquímico de cilindro rotatorio de 350 ml de capacidad (6). Para alcanzar el objetivo planteado, la estrategia experimental consistió de cuatro partes: a) caracterización de la hidráulica del BLE, b) tasa de biolixiviación de metales del residuo de mineral de calcopirita en el BLE, c) caracterización fisicoquímica y electroquímica del efluente biolixiviado, y d) recuperación de Cu(II) del efluente biolixiviado empleando un reactor electroquímico de electrodo de cilindro rotatorio (RCE).

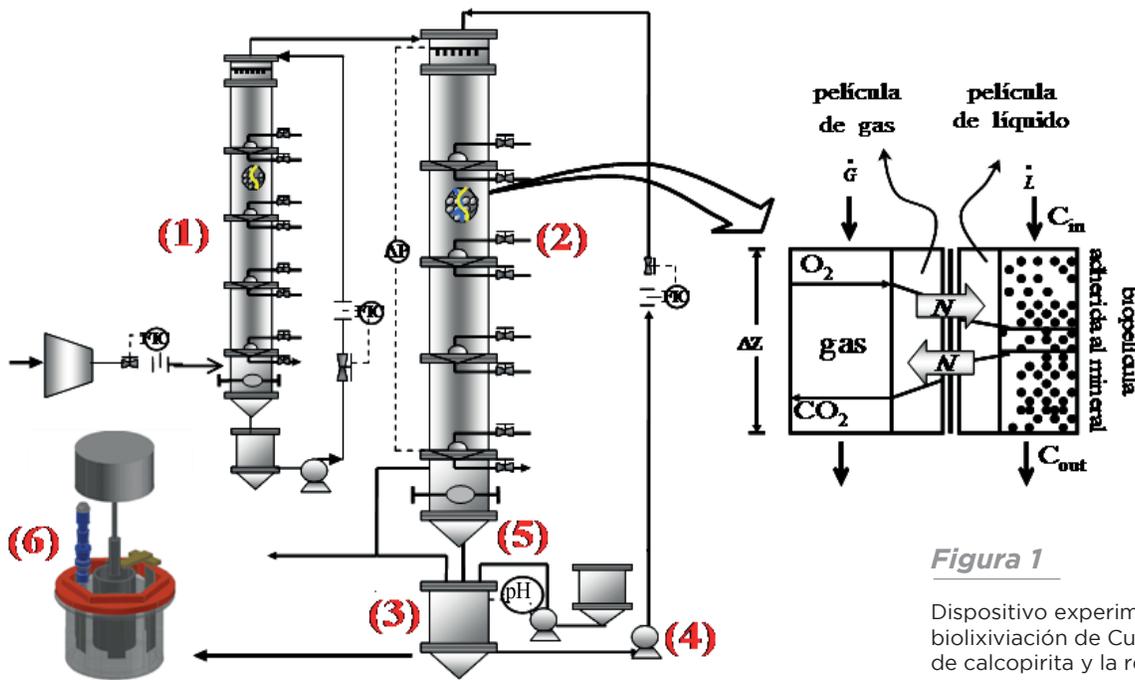


Figura 1

Dispositivo experimental para la biolixiviación de Cu(II) de un mineral de calcopirita y la recuperación de Cu(0) en un RCE. (1) Columna de pre-humidificación, (2) Columna de biolixiviación BLE, (3) Tanque reservorio, (4) Bomba centrífuga, (5) Controlador de pH, (6) Reactor electroquímico de cilindro rotatorio.

1.1 Caracterización de la hidrodinámica del BLE

Un biorreactor de cuatro fases “gas-líquido-biopelícula-mineral en régimen de escurrido o régimen de baja interacción” en operación co-corriente



descendente de la fase gas y líquida, se caracteriza porque el gas se desplaza como una fase continua, mientras que el líquido se desplaza entre los intersticios como películas, riviuletos, chorros y gotas. Un exceso de líquido formara bolsas (flujo estancado) de agua o fluiría por las paredes como una desviación (by-pass), llevando a una mala distribución del fluido (DTR). Los espacios ocupados por el líquido desviado o estancado provocarían una disminución en el diámetro hidráulico, cambios en la área superficial específica, la fracción vacía, el factor de rugosidad de la superficie, un incremento de la caída de presión gas-líquido y un incremento en la fracción del volumen de retención de líquido dinámico, este último es de vital importancia, ya que de él depende el mojado de la fase biopelícula-mineral, así como del suministro y retiro constante de nutrientes y productos, respectivamente.

En el presente trabajo se realizó la caracterización hidrodinámica con tres diferentes relaciones de flujo G/L: se caracterizó el lecho empacado sin biopelícula (inicio) y con biopelícula (al final de cada biolixiviación); el estudio consistió en la determinación de los siguientes parámetros: a) la fracción vacía por la técnica de inundación y cuantificación del volumen de líquido drenado; b) la caída de presión, utilizando manómetros digitales en el domo y fondo de la columna; c) la distribución de tiempos de residencia (DTR) por la técnica de pulso-respuesta, para ello se utilizó una solución de NaCl a una concentración de 0.85 M como trazador; d) la fracción del volumen de retención dinámica, la cual se determinó por el método de drenado; e) la fracción del volumen de retención total, se estimó a partir del flujo de líquido multiplicado por el tiempo de residencia promedio; f) Finalmente, la eficiencia de mojado de la biopelícula-mineral se calculó de acuerdo con la expresión propuesta por *Pironti et al.* (1999).

1.2 Biolixiviación del mineral de baja ley en un Biorreactor de Lecho Empacado

La experimentación para determinar la tasa de biolixiviación de Cu(II) de un residuo minero de calcopirita, se realizó en un BLE escala laboratorio de acrílico en operación co-corriente descendente de las fases fluidas, la columna consistió de dos módulos de 24.5 cm de longitud y diámetro de 7.5 cm (Figura 1); entre cada módulo se instalaron re-distribuidores de gas-líquido para eliminar el efecto de pared. Los módulos se empacaron con residuos minerales de calcopirita de tamaño de partícula de 1.25–1.5mm (Cu = 0.57%, Fe = 3.78%, Zn = 3.69% Pb = 0.267%). El estudio experimental de biolixiviación en columna constó de dos ensayos: el primero se realizó “sin controlador de pH”, donde las oscilaciones del valor de pH estuvieron entre 1.0 a 3.0; mientras que la segunda biolixiviación se realizó “utilizando un controlador de pH” a un valor constante de 1.5; el tiempo de operación de cada ensayo fue de 85 días. En el efluente biolixiviado se determinó la concentración de iones metálicos: Fetotal y Cu(II), así como Zn y Pb mediante espectrofotometría de absorción atómica (VarianTM Modelo 220 FS).

1.3 Caracterización electroquímica del efluente biolixiviado

En la recuperación electroquímica de cobre de efluentes provenientes de un proceso de biolixiviación, se deben considerar algunos aspectos importantes del proceso, como son: a) la cantidad de iones metálicos (Fe, Pb, Zn, Cu)

presentes en el biolixiviado, b) así como la presencia de especies como silicatos y biomasa, que suelen afectar el proceso de deposición de metales. Por lo antes descrito, la caracterización electroquímica del biolixiviado consistió de estudios de microelectrólisis; mediante voltamperometría a “circuito abierto y cíclica”, con la finalidad de conocer el potencial donde se reduce el cobre en presencia de los iones presentes, silicatos y microorganismos en suspensión. Para este propósito se implementó una celda de tres electrodos: a) un electrodo de acero inoxidable S316 como cátodo, b) un electrodo de grafito como contra-electrodo y c) un electrodo saturado de sulfatos como referencia (Hg/HgSO₄/K₂SO₄(sat),SSE). Los experimentos se llevaron con agitación controlada, utilizando un sistema de disco rotatorio PINE™ modelo AFCPRB ROTATOR y un Potenciostato-Galvanostato PARSTAT® 2273 con capacidad de 2 A, acoplado al software de adquisición de datos PowerSUITE® Electrochemistry.

1.4 Recuperación de Cu en un RCE escala laboratorio

A partir de las condiciones energéticas encontradas en la caracterización electroquímica por medio de microelectrólisis, se establecieron las condiciones para la recuperación de Cu (II) en un reactor electroquímico RCE escala laboratorio (350 ml). El RCE consistió de un cilindro de acero inoxidable S316 utilizado como cátodo, seis placas de DSA como ánodos, un motor de revolución variable marca CAFRAMO™ y un Electrodo de Sulfatos Saturados (SSE) como electrodo de referencia. La operación se llevó en régimen controlado por transporte de masa a dos diferentes velocidades de rotación (700 y 900 rpm) y a control potenciostático (-9.0 V vs SSE); para ello se usó un potenciostato-galvanostato Princeton Applied Research™ modelo VMP3, a este potenciostato se acopló una fuente de poder Princeton Applied Research™ de 20 A y 20 V de capacidad.

2. Resultados y Discusión

Los resultados de la caracterización hidrodinámica del BLE se muestran en la siguiente Tabla I. En ella se presentan los parámetros hidrodinámicos

Parámetro	Relación G/L					
	2.6		5.3		7.0	
	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
ε	0.49	0.40	0.49	0.44	0.49	0.41
ΔP_G (Pa)	117.7	136	117.7	130	117.7	128
ΔP_{G-L} (Pa)	3530	5884	883	2740	294	1961
t_R (s)	7.12	7.37	11.64	12.55	14.54	20.34
h_T	0.299	0.238	0.244	0.241	0.239	0.235
h_d	0.156	0.142	0.126	0.118	0.117	0.107
h_{est}	0.139	0.099	0.117	0.124	0.116	0.129
f_W	0.98	-----	0.87	-----	0.75	-----
D_{ax} (m ² s ⁻¹)	8.8×10^{-4}	1.7×10^{-3}	5.9×10^{-4}	5.3×10^{-4}	5.2×10^{-4}	3.3×10^{-4}

Tabla 1

Parámetros hidrodinámicos antes y después de la operación a las diferentes relaciones de flujo G/L.

al inicio y final de la biolixiviación. Se observa que al final de cada ensayo de biolixiviación la ϵ disminuye, mientras que la caída de presión del gas (ΔP_g) y gas-líquido (ΔP_{g-l}) se incrementa. Por otro lado, al aumentar la relación de flujos gas-líquido (G/L) y disminuir τ , se amplía el tiempo de residencia, t_R , mientras que el valor de volumen de retención total h_T disminuye. El comportamiento de dichos parámetros, proporciona información referente al crecimiento de la biopelícula sobre el mineral, al grado que modifica estos parámetros, pues los espacios intersticiales entre las partículas decrecen. Respecto al valor de f_w se observa que conforme se incrementa el valor de G/L este parámetro disminuye, esto nos informa que al disminuir el flujo líquido existen zonas del mineral que no están mojadas (no activas), lo cual repercute en el valor de h_T y a su vez repercutirá en la eficiencia de biolixiviación. Por último, el valor de D_{ax} para el caso de un valor de G/L de 5.3, prácticamente permanece constante al inicio y final de la biolixiviación, lo cual es favorable, pues durante la operación de la columna no existirán desviaciones fuertes del patrón de flujo y el BLE estará trabajando de forma eficiente.

2.2 Biolixiviación de mineral (residuo) en un Biorreactor de Lecho Ecurrido

Con base en la caracterización hidrodinámica de la columna, se estableció trabajar en una relación de G/L=5.3. Las figuras 2a-b muestran la concentración de Cu(II) y Fe_{total} biolixiviado como función del tiempo de operación del BLE; dichas biolixiviaciones se realizaron sin y con controlador de pH (figuras 2a y 2b, respectivamente).

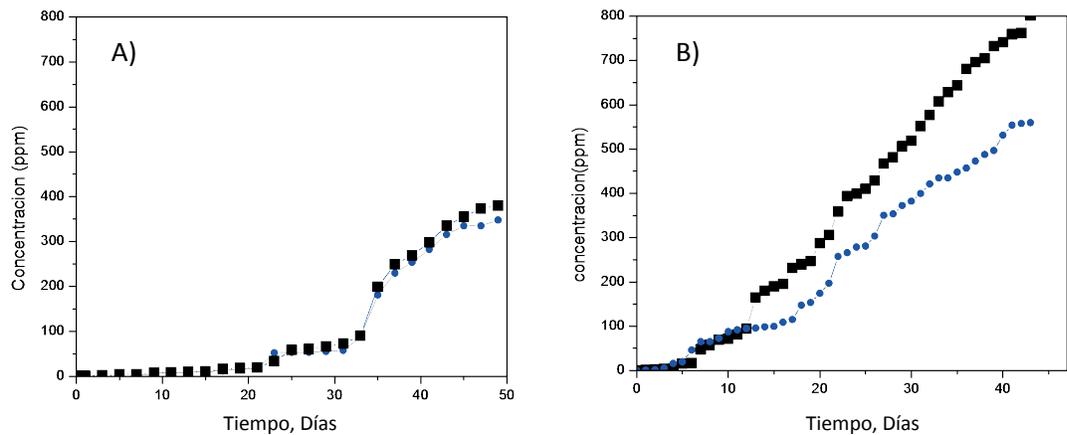


Figura 2

Concentración de Cu(II) y Fe_{total} como función del tiempo de biolixiviación en el BLE. ● Concentración de Cu(II); ■ Concentración de Fe_{total} . (a) Sin control de pH; (b) Con control de pH.

En la Figura 2A (sin controlador de pH) se observa que al inicio de la biolixiviación, la concentración de cobre y hierro en solución son muy bajas, y hasta después de 20 días de operación empieza aparecer Cu(II) y Fe_{total} de forma simultánea; posterior a este tiempo, la concentración de ambos iones se incrementa en forma exponencial hasta llegar un valor constante después de 70 días (etapa no mostrada en la gráfica). Por otro lado, en la figura 2B se observa que la concentración de Cu(II) y Fe_{total} aparece después de seis días de operación; con alrededor de 12 días de operación, la tasa de biolixiviación del hierro es mayor respecto a la de Cu(II) y así se mantienen hasta los 70 días de operación.

Por lo tanto, cuando se mantiene un valor constante de pH=1.5 y condiciones hidrodinámicas óptimas, la tasa de biolixiviación de ambos iones metales se incrementa en comparación cuando el pH oscila entre 1.5 a 2.5; este comportamiento podría estar relacionado con lo siguiente: cuando se pone en contacto la fase líquida ácida (pH entre 1.5 a 2.5) con un mineral sulfurado metálico en presencia de oxígeno y microorganismos, se incrementa el valor del pH de la solución, producto de la oxidación del mineral de sulfuro para producir ión férrico y Cu(II); entonces cuando la fase líquida oscila entre pH=1.5 a 2.5 posiblemente la tasa de reacción decrece, permitiendo la formación de una capa pasivante de azufre elemental que cubre la superficie de las partículas de calcopirita, limitando el contacto y la difusión de los nutrientes, así como el transporte iónico a través de dicha capa, que no hace posible la disolución del metal. Esto se puede correlacionar con la cantidad de silicatos depositados en el fondo del tanque de recirculación, donde a pH controlado de 1.5 se observó una mayor cantidad de silicatos (inspección visual), lo cual estaría indicando que la partícula se estaba desgastando.

2.3 Caracterización fisicoquímica y electroquímica

En la Tabla II se muestra la especiación fisicoquímica del biolixiviado determinada por absorción atómica, en ésta se observa que la concentración de Zn y Pb lixiviado es muy baja, mientras que la concentración de Cu(II) y FeTotal lixiviado es mayor, lo cual confirma que el consorcio microbiano de bacterias quimiolitotróficas del género *Thiobacillus* es selectivo a la lixiviación de hierro y cobre. En la Figura 3 se muestran los estudios de la caracterización electroquímica del efluente biolixiviado por medio de las técnicas de potencial de circuito abierto (Fig. 3a) y voltamperometría cíclica (Fig. 3b).

Muestra	Fe (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)
Biolixiviado (sin control de pH)	335.117	315.7	32.5	1.72
Biolixiviado (Control pH)	801.6	681.2	33	1.55

Tabla 2

Caracterización fisicoquímica del biolixiviado.

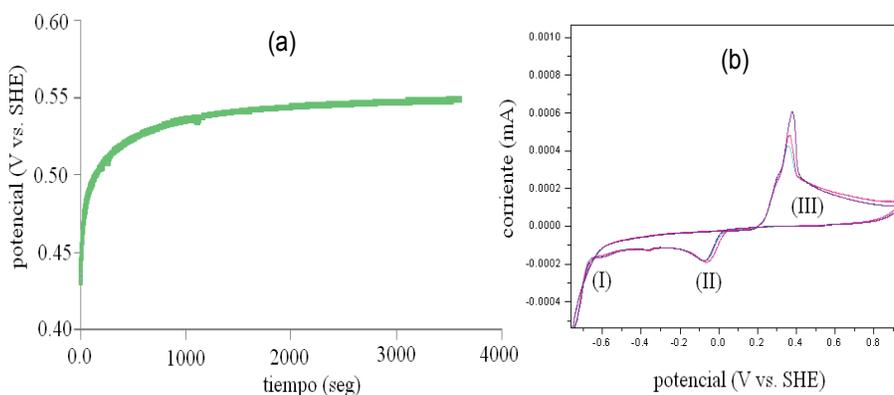


Figura 3

Estudio de la caracterización electroquímica del efluente biolixiviado sobre un electrodo de acero inoxidable S316 con área de 0.312 cm². a) potencial de circuito abierto (OCP). b) voltamperometría cíclica (V= 50 mVs⁻¹).

En la Figura 3a se observa que en los primeros segundos existe una caída de potencial muy marcada en la dirección negativa, esto se debe a un cambio en la superficie del electrodo, producido por las iteraciones entre la interfase electrodo-solución. Inmediatamente a esa caída, el potencial se incrementa, debido a la formación de una capa protectora en el acero inoxidable, típico en este material. El tiempo de inmersión donde la interfase metal-solución presenta un comportamiento estable y reproducible es después de 1000 segundos.

En la Figura 3b se muestra la voltamperometría cíclica realizada en la solución biolixiviada sobre un electrodo de acero inoxidable a 50 mV s^{-1} desde el potencial de circuito abierto (OCP) hasta un potencial $E = -0.6 \text{ V vs. SSE}$ en la dirección negativa, y regresando a $E = -0.6 \text{ V vs. SSE}$ en barrido de potencial inverso. Se observa que el pico de reducción (II) está asociado al proceso de electrodeposición del Cu(II) , por otro lado, la zona (I) a un potencial de -0.95 V vs. SHE está asociada con la reducción de iones H^+ en solución, que es favorecida por el depósito de Cu . Los picos (III) observados en la dirección positiva están asociados al mecanismo de oxidación del cobre depositado en el electrodo.

2.4 Recuperación de Cu en un RCE escala laboratorio

En la Figura 4 se muestran las curvas de decaimiento de la concentración de Cu(II) en función del tiempo de electrólisis a 700 rpm y 900 rpm, a control potencioestático (-0.9 V vs SSE) durante 30 minutos de electrólisis. Es importante mencionar que el Cu(II) en su estado metálico Cu(0) , se recupera sin hacer tratamientos adicionales al efluente biolixiviado. Del análisis de la Figura 4, se observa que ambas electrólisis presentan un comportamiento muy similar hasta un tiempo de 25 minutos, posterior a éste la concentración de cobre a 700 rpm de velocidad angular es menor que la de 900 rpm. El porcentaje de recuperación de cobre alcanzado a 700 rpm fue de 73%, mientras que a 900 rpm la tasa se incrementó hasta 93%.

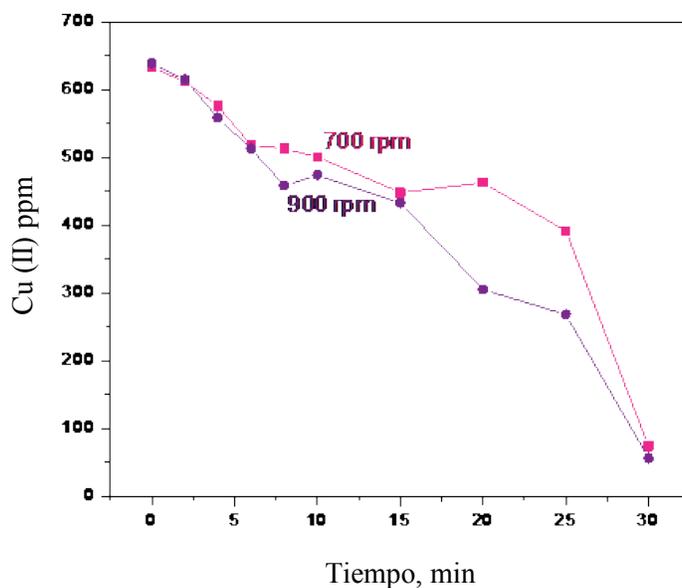


Figura 4

Decaimiento de la concentración de Cu(II) en función del tiempo de electrólisis en el RCE de acero inoxidable, a velocidades angulares: ■ 700 rpm, ● 900 rpm.



Conclusiones

La biolixiviación de mineral de sulfuro (calcopirita) por acción microbiana controlando el $\text{pH}=1.5$, permitió la obtención de Cu(II) en un tiempo menor a las obtenidas en las pilas o botaderos, por lo que la utilización de un biorreactores de lecho escurrido es una alternativa viable, ya que las condiciones de operación permiten tener un control adecuado de las variables del proceso. La tasa de recuperación de cobre en el lixiviado fue de 83% con respecto al porcentaje en composición de mineral. La recuperación de Cu(II) en el licor biolixiviado a Cu(O) utilizando un reactor RCE en presencia de iones como Fe, Pb, Zn y silicatos fue selectiva, alcanzando un 93% de recuperación a 900 rpm. Por lo tanto, el uso de un RCE es una alternativa viable en la recuperación de cobre biolixiviado, ya que fue posible recobrarlo en su estado más valioso: como metal, sin hacer un pre-tratamiento al biolixiviado.

Agradecimientos

Los autores del presente trabajo agradecen al Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec (TESE), por el apoyo económico brindado para la realización del presente trabajo (Apoyo extraordinario 2008 clave: DIQB-MCIQ-003/08).

Referencias

1. Benítez Ramos, Patricia Isabel, Almazán Ruiz Francisco J., *et al.*, "Recuperación de cobre de un efluente generado en un biorreactor de lecho escurrido utilizando un reactor de electrodo de cilindro rotatorio", XXI Congreso Internacional de Metalurgia Extractiva, México D.F., 16 al 18 de mayo de 2012.
2. *Ibidem*, XXXIII Encuentro Nacional y II Congreso Internacional AMIDIQ 1 al 4 de mayo de 2012, San José del Cabo, BCS, México.
3. Almazán Ruiz Francisco Javier, Tesis de Maestría, Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec (2011).
4. I. Giannopoulou, *et al.*, *Hydrometallurgy*, 90, (2008) 137.
5. F. F. Rivera, *et al.*, *Environm. Tech.*, 29, (2008) 817.