

**Universidad Nacional de Ingeniería**

**PROGRAMA ACADÉMICO DE INGENIERÍA GEOLOGICA,  
MINERA Y METALURGIA**



**Investigación Preliminar de la Acción Bacterial en la  
Disolución Selectiva del Arsénico y el Cobre  
Contenidos en los Concentrados  
Arsenicales de Cobre**

**T E S I S**

**PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE  
INGENIERO METALURGISTA**

**SALOMON M. MAMANI CHOQUE**

**PROMOCION 1974  
( LUIS ALVA SALDAÑA )**

**LIMA ★ PERU ★ 1977**

## DEDICATORIA

Dedico este modesto trabajo a mis queridos padres que siempre me apoyaron a la realización de mis aspiraciones.

## A G R A D E C I M I E N T O

El autor deja constancia de su agradecimiento a la Dirección del INSTITUTO CIENTIFICO Y TECNOLOGICO MINERO (INCITEMI) por su auspicio para llevar a cabo esta investigación, a la gerencia de la EMPRESA MINERA DEL PERU (MINEROPERU) por las facilidades brindadas para efectuar las pruebas en su Laboratorio Metalúrgico.

Al Ing. César Sotillo P. asesor principal del INCITEMI por su aporte valioso al delinear y revisar el trabajo, al Ing. Luis de Montrevil Jefe del Laboratorio Petro-Mineralógico del BANCO MINERO por sus esclarecedores comentarios en aspectos mineralógicos.

# I N D I C E

	Pág.
1.0. SUMARIO	1
2.0. INTRODUCCION	3
2.1. Antecedentes y propósito del trabajo.	3
2.2. Consideraciones Mineralógicas.	4
2.2.1. Sistema S - Cu - As	9
2.2.2. Sistema S - CuSb	10
2.3. Principios Teóricos	11
2.3.1. Factores Termodinámicos en la lixiviación de minerales sulfurados.	11
Estabilidad termodinámica del agua	17
Diagrama Eh - pH	21
Sistema S - H <sub>2</sub> O	25
Sistema As - S - H <sub>2</sub> O	28
Sistema Cu - As - S - H <sub>2</sub> O	36
- Cálculo de la energía libre de formación de la Enargita.	36

	Pág.
2.4. Modelos Moleculares	45
2.4.1. Consideraciones de equilibrio	50
2.5. Selección de los parámetros operativos	59
Tamaño de las partículas	60
Aereación	60
Acidez	61
Temperatura	62
Nutrientes	62
3.0. TRABAJO EXPERIMENTAL	64
3.1. Exámenes previos	64
3.2. Materiales y Procedimientos	65
3.2.1. Iniciación de las pruebas	65
3.2.2. Preparación del Inóculo	66
3.2.3. Desarrollo de las pruebas	67
4.0. RESULTADOS EXPERIMENTALES	70
5.0. INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS	93
6.0. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	99
7.0 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	103

## S U M A R I O

El presente trabajo de investigación tiene por objeto separar el cobre del arsénico en los concentrados arsenicales de cobre, utilizando el efecto oxidante de las bacterias sobre los minerales sulfurados. Se utilizó, como muestra problema concentrado de Quiruvilca constituido básicamente por enargita.

Las condiciones más favorables para la disolución de las sulfosales de cobre se deduce de consideraciones termodinámicas y condiciones de actividad ambiental de las bacterias. Seguidamente se plantean las reacciones químicas que establecen los mecanismos de reacción propuestos, para luego determinar la estabilidad de las especies minerales en solución acuosa por efectos de equilibrio.

Se hace referencia acerca de la influencia que ejercen una serie de factores gobernables sobre la extracción del arsénico (tamaño de las partículas, aereación, acidez, temperatura y nutrientes).

Para efecto de la parte experimental se llevaron a cabo cuatro pruebas, tres inoculadas y una como control, utilizando como inóculo un cultivo de enriquecimiento de agua de mina de Cerro de Pasco, las pruebas se desarrollaron durante siete semanas, periódicamente se tomaba muestras para análisis, al finalizar las

pruebas se obtuvo un precipitado, solución y residuo de lixiviación (concentrado no reaccionado).

Como resultado se logra disolver hasta 48% de la muestra, a diferencia del 14% obtenido por lixiviación química. Durante el transcurso de las pruebas se manifiesta selectividad en la lixiviación de arsénico por períodos cortos. Finalmente los balances de materia muestran que la disolución se muestra ligeramente selectiva para el arsénico.

Teniendo en consideración los resultados obtenidos, podemos concluir que la separación del cobre y el arsénico por acción bacterial podría lograrse por dos formas:

Transfiriendo el cobre y el arsénico contenidos en los minerales del estado sólido al estado líquido y seguidamente recuperar el cobre de esta solución por extracción por solventes.

Extraer selectivamente el arsénico por variación de parámetros y obtener un concentrado de cobre de bajo contenido de arsénico. La primera opción está sujeta a obtener velocidades de extracción más altas, mientras que la segunda opción está sujeta a mayores investigaciones, dado que nuestra investigación primaria estuvo sujeta a un solo rango de actividad bacterial.

## N T R O D U C C I O N

### 2.1 ANTECEDENTES Y PROPOSITO DEL TRABAJO.-

Nuestro país es productor de concentrados de cobre, de los cuales aproximadamente un 30% de la producción total contienen porcentajes de arsénico que exceden los porcentajes nacionales de exportación (ley máxima de exportación 0.3% arsénico), este aspecto influye negativamente en su comercialización.

El arsénico se encuentra frecuentemente en los concentrados denominados "sucios" como componente de sulfosales de cobre, siendo las principales especies minerales la enargita, tetraedrita, tennantita, etc. Como esta forma parte de su estructura molecular no es posible su eliminación por métodos de concentración convencionales dado que estas especies gozan de buena flotabilidad, quedando finalmente el arsénico en los concentrados de cobre.

El tratamiento pirometalúrgico de estos concentrados producen dióxido de azufre  $SO_2$  y vapores anhídridos arsénicos y de antimonio  $As_2O_3$  y  $Sb_2O_3$ , la emisión de estos gases a la atmósfera crean problemas de contaminación ambiental y los procesos de su reducción en las usinas metalúrgicas motivan costosas inversiones de infraestructura y operación.



La lucha a nivel mundial contra la contaminación ambiental ha generado la dación de estrictas leyes de control ambiental, este aspecto junto a la crisis de energía derivada por el alza de los precios de petróleo, probablemente logre en las próximas décadas hacer perder posiciones al tratamiento pirometalúrgico de estos concentrados creando como alternativa esquemas hidrometalúrgicos nuevos.

El problema suscitado ha motivado la presente investigación, el buscar una alternativa, tratando estos concentrados utilizando la técnica de la lixiviación bacteriana de concentrados que se enmarca dentro de la lixiviación ácida, pretendiendo dilucidar si es selectiva la lixiviación, para lograr la separación cobre-arsénico.

Para lograr nuestros fines se ha tomado como muestra, problema el concentrado de Quiruvilca que contiene los más altos porcentajes de arsénico y además tiene la mayor incidencia dentro de la producción de concentrados arsenicales.

En los cuadros próximos adjuntos se muestra la incidencia de estos concentrados arsenicales en la producción nacional de concentrados de cobre, la producción por zonas y las compañías mineras afectadas.

## 2.2 CONSIDERACIONES MINERALÓGICAS.-

Los metales de interés económico se encuentran en la naturaleza en forma de óxidos o sulfuros, los primeros se tratan por simple disolución con ácido sulfúrico principalmente, mientras

### PRODUCCION DE CONCENTRADOS DE COBRE EN EL PERU-1973

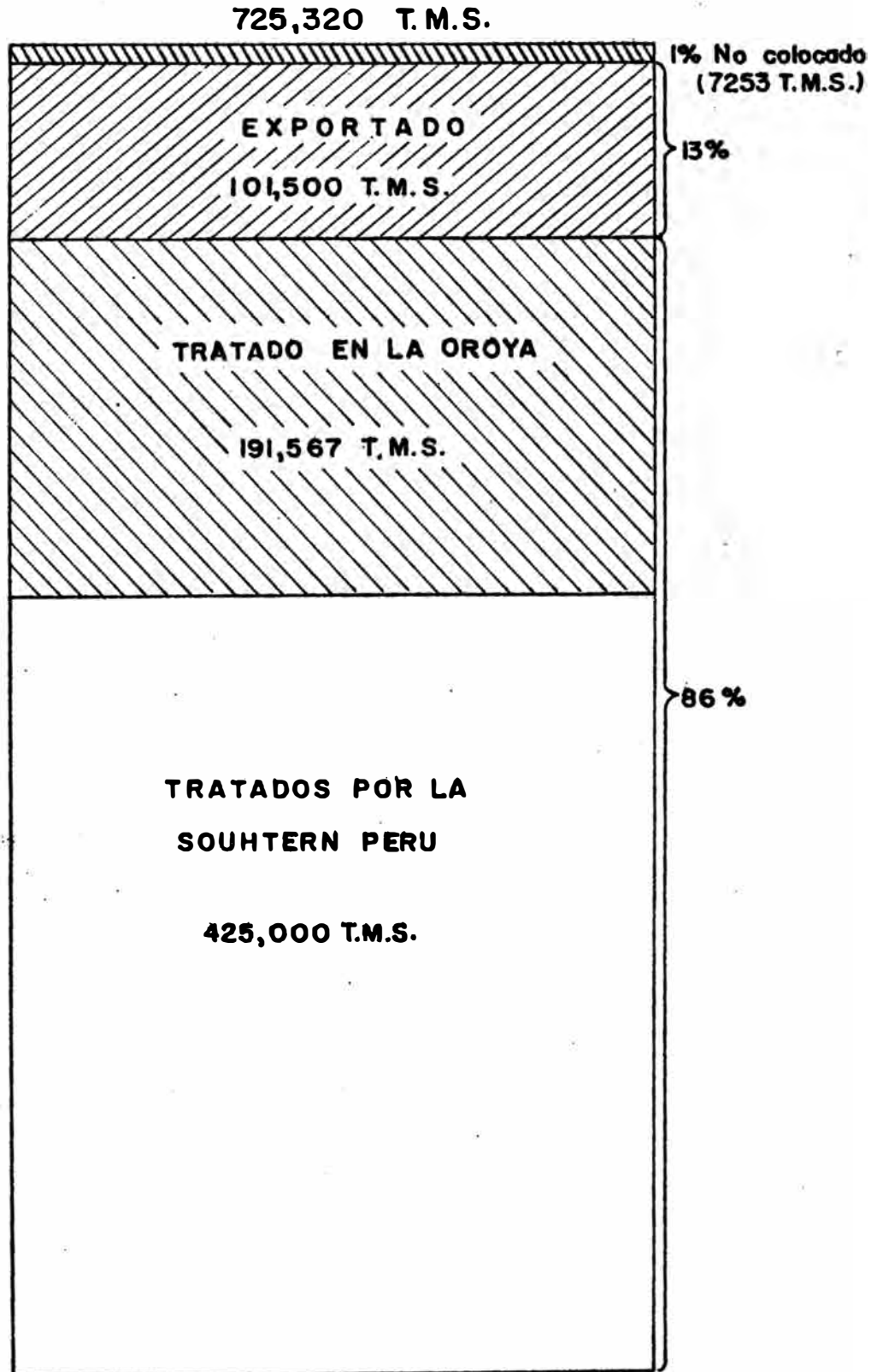


Fig. N° 1

# PRODUCCION DE CONCENTRADO DE COBRE EL PERU-1973

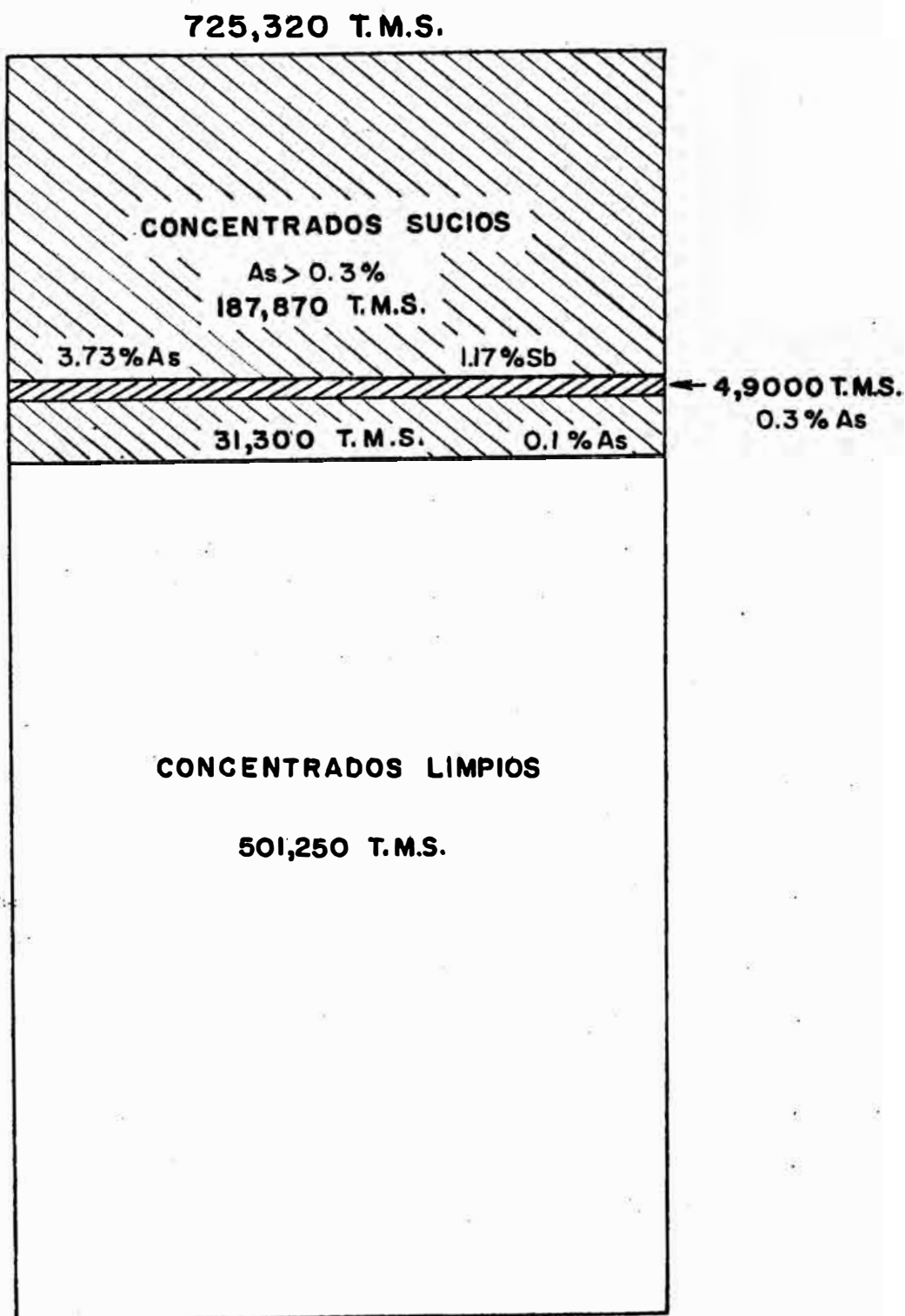


Fig. N° 2

PRODUCCION DE "CONCENTRADOS DE COBRE SUCIOS" EN EL PERU-1973

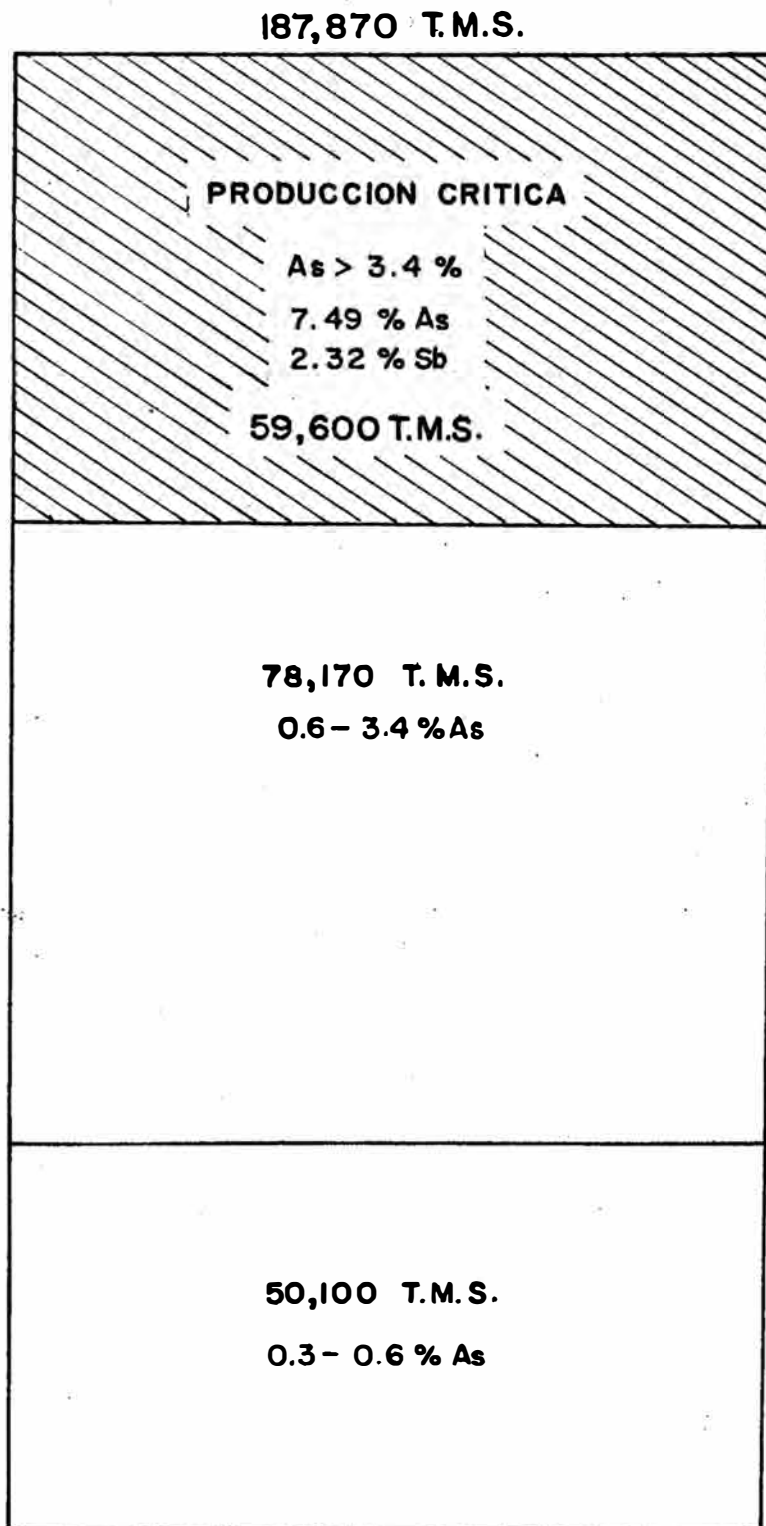


Fig. N° 3

"PRODUCCION CRITICA" DE CONCENTRADOS DE COBRE EN EL PERU-1973

DISTRIBUCION POR ZONAS

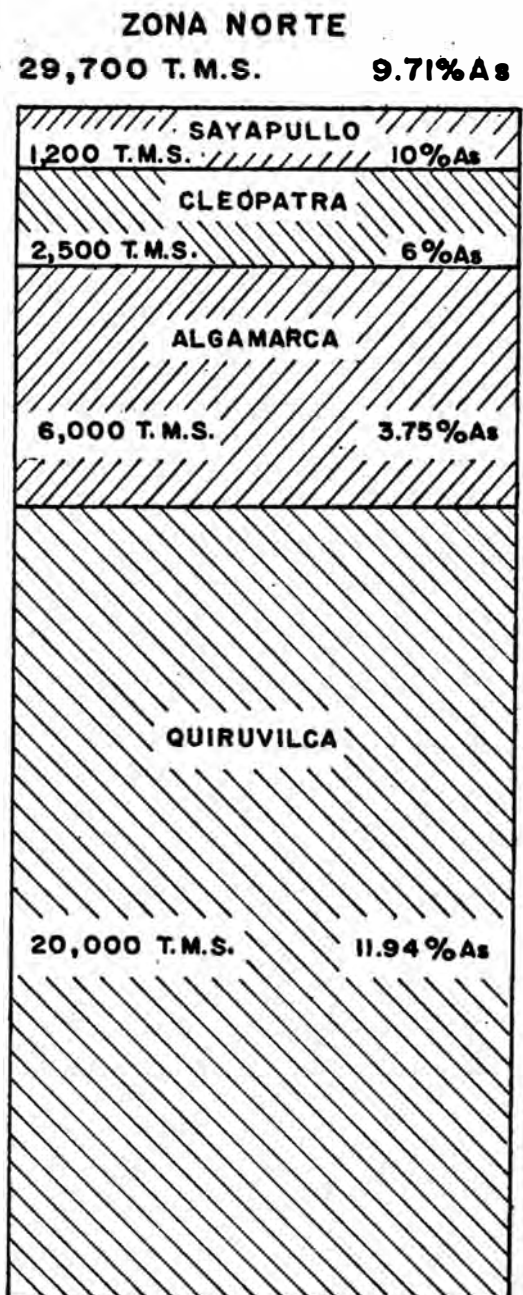
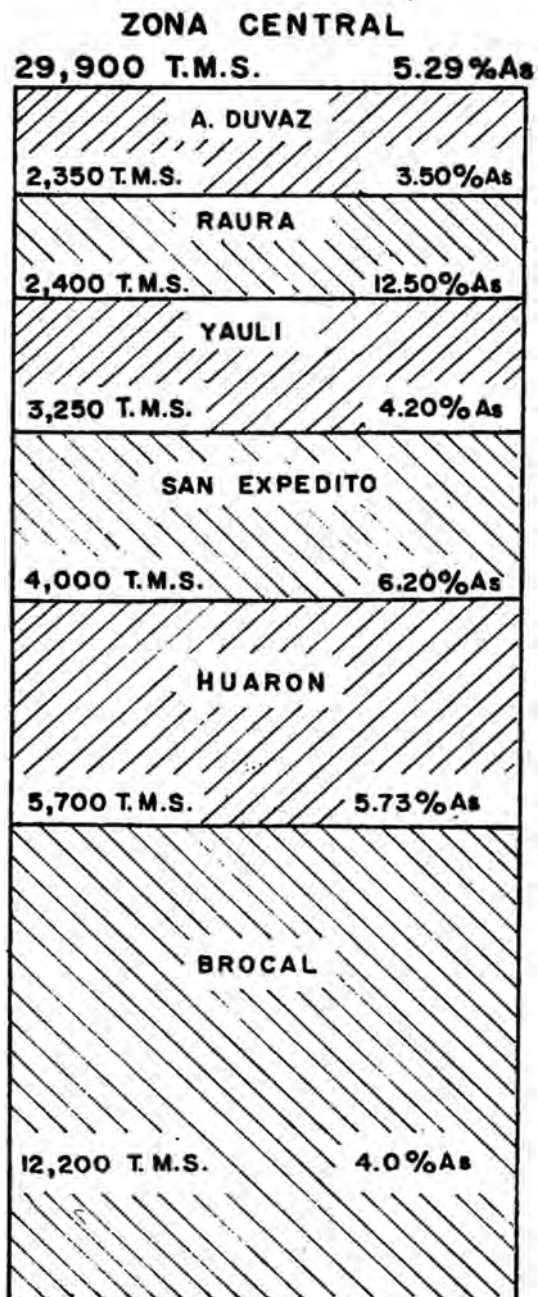


Fig. N° 4

que los sulfuros son bastante estables ante el ataque químico, especialmente las sulfosales de cobre (1).

Comprenden los compuestos sulfurosos, los sulfuros y la sulfosales, encontrándose todos en la naturaleza en estado sólido a excepción del ácido sulfhídrico, la mayor parte de los compuestos simples de azufre, desde el punto de vista químico son derivados de  $H_2S$ .

### 2.2.1 SISTEMA S - Cu - A<sub>s</sub>.-

El Sistema S - Cu - A<sub>s</sub> contiene varios minerales terciarios que registran asociaciones conflictivas desde las ocurrencias naturales. Las fases ternarias conocidas se presenta como minerales que incluyen:

Nombre	Fórmula Química Empírica	Fórmula Constitutiva o Estructural
- enargita (en)	$Cu_3AsS_4$	$Cu_2S \cdot 4 Cu \cdot S \cdot (As, Sb)_2 S_3$
- luzonita (luz)	$Cu_3AsS_4$	
- tennantita (tn)	$Cu_{12}As_4S_{13}$	$5 Cu_2S \cdot 2(Cu, Fe) S \cdot 2 As_2S_3$
	$Cu_8As_2S_7$	
	$Cu_3AsS_3$	
- lautita (lt)	$CuAsS$	

En la enargita el Sb puede sustituir al  $A_s$  por lo menos 6% en peso, el Fe está comúnmente presente hasta 3% en peso. Muchos elementos pueden entrar en la estructura de la luzonita en solución sólida, pero se espera un estudio más comprensivo. Las principales variaciones debidas a la solución sólida en la tennantita son expresadas por la fórmula  $(Cu, Fe, Zn, Ag)_{24} (Sb, As)_8 S_{26}$ . En adición Hg, Pb, Bi, o Cd pueden componer la estructura de la tennantita.

De los minerales descritos, la enargita y tennantita son relativamente comunes, la luzonita es rara y la lautita más rara aún. La enargita y luzonita son polimorfos, la luzonita es la fase a baja temperatura e invierte a enargita cerca de  $300^{\circ}C$ <sup>(2)</sup>. La composición de la tennantita es expresada diferentemente por varios autores y en parte esto es debido al hecho que considerable solución sólida puede tomar lugar en esta estructura.

### 2.2.2 SISTEMA S - Cu Sb.-

Los minerales ternarios conocidos dentro del Sistema S - Cu - Sb son:

Nombre	Fórmula Química Empírica	Fórmula Constitutiva o Estructural
- famatinita (fm)	$Cu_3SbS_4$	$Cu_2S \cdot 4 CuS \cdot (Sb,As)_2 S_3$
- chalconestibita	$CuSbS_2$	
- tetraedrita (td)	$Cu_{12}Sb_4S_{13}$	$5 Cu_2S \cdot 2 (Cu,Fe)S \cdot 2 Sb_2S_3$
	$Cu_8Sb_2S_7$	
	$Cu_3SbS_3$	

El arsénico puede formar parte de la estructura de la famatinita hasta el 65%<sup>(2)</sup> y el fierro puede sustituir al cobre en una cierta extensión. Las soluciones sólidas más comunes en la tetraedrita son incorporadas en la fórmula general  $(Cu, Fe, Zn, Ag)_{24} (Sb, As)_8 S_{26}$ . De los tres minerales descritos, la tetraedrita es el más común, mientras que los otros dos son raros.

## 2.3 PRINCIPIOS TEORICOS.-

### 2.3.1 FACTORES TERMODINAMICOS EN LA LIXIVIACION DE MINERALES SULFURADOS.-

La energía libre standard de una reacción es igual a la suma de las energías libres de formación de los productos en sus estados standards, menos las energías libres de formación de los reactantes en sus estados standards.



$$\Delta G^{\circ}_R = \sum \Delta G^{\circ}_f \text{ productos} - \sum \Delta G^{\circ}_f \text{ reactantes}$$

La energía libre standard de una reacción está relacionado a la constante de equilibrio por:

$$\Delta G^{\circ}_R = R T \ln k$$

Donde R es la constante universal de los gases, T la temperatura absoluta. Para todas las relaciones que se discuten la temperatura es de 25°C y la presión total de 1 atmósfera.

$$\Delta G^{\circ}_R \text{ (Kcal)} = - 0.00198 \text{ Kcal/}^{\circ}\text{K} \times 298.16^{\circ}\text{K} \times 2.303 \log K$$

$$\Delta G^{\circ}_R \text{ (Kcal)} = - 1.364 \log K$$

Diagramas Eh - pH

Quando un mineral es puesto, en solución acuosa bajo la acción de un agente oxidante, un gran número de reacciones tienen lugar simultáneamente, el estudio de las reacciones químicas y electroquímicas que se producen se hacen complejo; por lo cual es conveniente emplear métodos gráficos que nos faciliten el estudio simultáneo del equilibrio de todas las reacciones involucradas.

Los diagramas Eh - pH o diagramas de Pourbaix resumen toda la información termodinámica relativa a la estabilidad de sistemas de mineral simple en soluciones acuosas. Los diagramas originales de esta clase fueron desarrollados por M. Pourbaix<sup>(3)</sup> para definir los sistemas termodinámicos de corrosión metálica. Después Garrels<sup>(4)</sup> y colaboradores han calculado diagramas similares desde el punto de vista geológico quienes están relacionados con las condiciones, bajo las cuales los minerales son formados y depositados desde soluciones o sistemas hidrotermales.

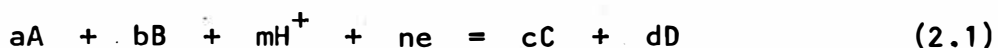
Estos diagramas han sido utilizados en una discusión sobre lixiviación bacteriana<sup>(5)</sup> estableciéndose su importancia para correlacionarla con otros sistemas de interés metalúrgico.

El diagrama Eh - pH describe primeramente la composición de la solución o la estabilidad de la fase sólida como una función de dos variables; potencial de electrodo simple y pH. El potencial normalmente expresado como potencial de reducción de acuerdo a la convención de la International of Pure and Applied Chemist.

Cada diagrama está graficado con todas las otras variables a elección del investigador, aunque la composición de la solución es una variable, tal como la concentración de un ión metálico puede variarse lográndose una serie de líneas de "contorno" que corresponden al rango de

corrosión. La mayoría de los diagramas disponibles son calculados para 25°C.

Las líneas de un diagrama Eh - pH son computados del equilibrio de la forma:



Donde A, B, C y D son iones, solutos moleculares, gases, o sólidos requeridos para expresar la reacción electroquímica sola completamente.

El equilibrio (reversible) de potencial de electrodo simple para la ecuación está dado por:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b a_{H^+}^m} \quad (2.2)$$

El cual se simplifica posteriormente a la forma :

$$E = E^\circ - \frac{2.3 RT}{F} \left(\frac{m}{n}\right) \text{pH} - \frac{2.3 RT}{nF} \log \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (2.3)$$

A fin de graficar esta ecuación en un diagrama Eh - pH, es necesario seleccionar valores fijados para  $a_C$ ,  $a_D$ ,  $a_A$  y  $a_B$ , de manera que el término final sea

un valor constante. Luego una línea recta se obtiene con  $E^\circ$  interceptando (a  $\text{pH} = 0$ ) y con una pendiente de  $2.3 (RT/F) (m/n)$ . A  $25^\circ\text{C}$  el valor de  $2.3 RT/F$  es  $0.0591$  volt. y, así esta pendiente es siempre  $0.0591 m/n$ .

Cuando  $m = 0$  la línea es horizontal, y cuando  $n = 0$  la línea es vertical como se suponía.

Sin embargo, en caso particular la ecuación (2.3) no es apropiada para determinar la posición de la línea y así en lugar se utiliza la siguiente ecuación:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b a_{H^+}^m}$$

$$\Delta G^\circ = 2.3 RT (\text{mpH}) - 2.3 RT \log \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

Luego el valor de  $\text{pH}$  al cual la línea vertical es colocada está a:

$$\text{pH} = \frac{-1}{m} \left[ \frac{\Delta G^\circ}{2.3 RT} + \log \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \right] \quad (2.4)$$

Como antes los valores de  $a_C$ ,  $a_D$ ,  $a_A$  y  $a_B$  deben ser seleccionados para obtener la línea de un diagrama  $E_h - \text{pH}$ . Los valores de  $E$  bajo condiciones no standard se obtienen seleccionando valores apropiados para el término:

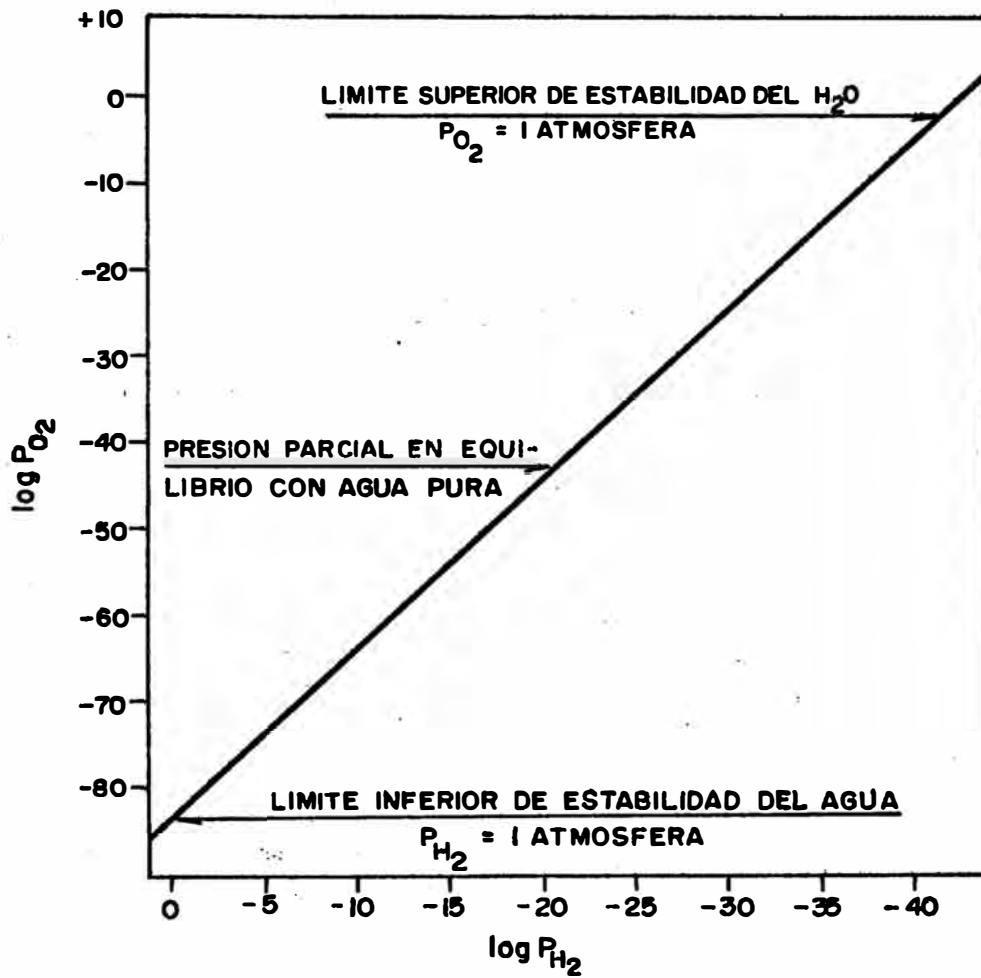


Fig. N° 2.1 Presión parcial de Oxígeno e Hidrógeno en equilibrio con el agua, aproximadamente a 25°C y 1 atmósfera de presión total. ( Garrels R.M. ; Christ CH.L. )

$$\frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b},$$

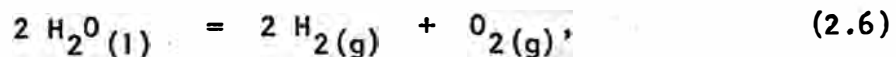
esto usualmente significa seleccionar una concentración para las especies disueltas de acuerdo a las condiciones en que se desarrolla el sistema, es raro seleccionar una presión diferente a una atmósfera para un gas y no considerar una sustancia pura a un sólido cristalino.

Si el valor de  $n$  no es cero el cambio de libre standard de Gibbs y el potencial standard de electrodo simple para la ecuación (2.1) está relacionado por:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad (2.5)$$

#### ESTABILIDAD TERMODINAMICA DEL AGUA.-

La relación química de interés metalúrgico es la estabilidad del agua. Si asumimos el equilibrio entre el agua y sus productos de disociación hidrógeno y oxígeno, podemos escribir:



la constante de equilibrio es:

$$K = \frac{(P_{\text{H}_2})^2 (P_{\text{O}_2})}{\{\text{H}_2\text{O}\}^2}$$

cerca al agua pura;  $\{H_2O\} \approx 1$

$$(P_{H_2})^2 (P_{O_2}) = K \quad (2.7)$$

Las relaciones de energía libre para la ecuación (2.6) son:

$$2 \Delta G^\circ_{fH_2} + \Delta G^\circ_{fO_2} - 2 \Delta G^\circ_{fH_2O} = \Delta G^\circ_R$$

Sustituyendo valores numéricos y resolviendo, se tiene:

$$2(0) + 0 - 2(-56.69) = \Delta G^\circ_R$$

$$\Delta G^\circ_R = 113.4 \text{ Kcal.}$$

Luego de la relación entre la energía libre standard de la reacción y la constante de equilibrio:

$$\Delta G^\circ_R = -1.364 \log K$$

$$113.4 = -1.364 \log K$$

$$\log K = 10^{-83.1}$$

Reemplazando en (2.7) tenemos:

$$(P_{H_2})^2 (P_{O_2}) = 10^{-83.1} \quad (2.8)$$

Así el grado de disociación del agua en hidrógeno y oxígeno a temperatura ambiente es extremadamente pequeña, sin embargo, la presión parcial puede usarse asumiendo - equilibrio, que caracteriza el rango de estabilidad del agua. Si la presión parcial ya sea del hidrógeno u oxígeno excede de una atmósfera a las condiciones ambientales, la presión del gas excederá al de la atmósfera, el oxígeno o hidrógeno según el caso puede ser liberados del agua, el cual se descompondría produciendo más oxígeno o hidrógeno. Luego cuando  $P_{O_2} = 1$ .

$$(P_{H_2})^2 = 10^{-83.1}$$

$$P_{H_2} = 10^{-41.5}$$

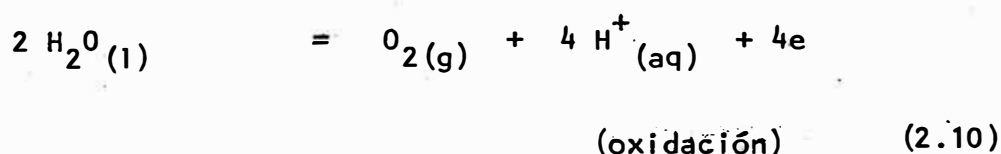
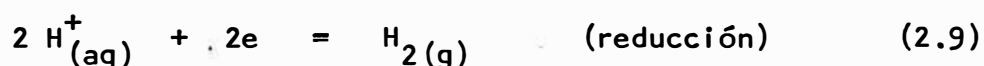
Y cuando  $P_{H_2} = 1$

$$P_{O_2} = 10^{-83.1}$$

Si se da un valor arbitrario a la presión parcial ya sea del hidrógeno u oxígeno, se fija la constante de equilibrio. Es conveniente para posterior referencia realizar una gráfica  $P_{H_2}$  vs.  $P_{O_2}$ , de tal manera que si la presión parcial de uno es conocido, la otra puede obtenerse sin cálculos; esta gráfica se muestra en la fig. 2.1



Si deseamos mostrar los límites de estabilidad del agua como funciones de Eh y pH, el método es escribir las semireacciones de descomposición y graficar los potenciales de reducción. El agua y sus constituyentes pueden ser reducidos con la evolución de hidrógeno o oxidada con la evolución de oxígeno de acuerdo con las siguientes reacciones:



Las condiciones de equilibrio de estas reacciones a 25°C se derivan a continuación. Acomodando la ecuación (2.10) para obtener el potencia de reducción, tenemos:



El potencial de electrodo simple está expresado por:

$$E = E^\circ - 0.059 \left( \frac{4}{4} \right) \text{pH} - \frac{0.059}{4} \log \frac{\{\text{H}_2\text{O}\}^2}{P_{\text{O}_2}}$$

Como la actividad de agua pura es unitaria, entonces

$$E = E^\circ - 0.059 \text{pH} + \frac{0.059}{4} \log P_{\text{O}_2}$$

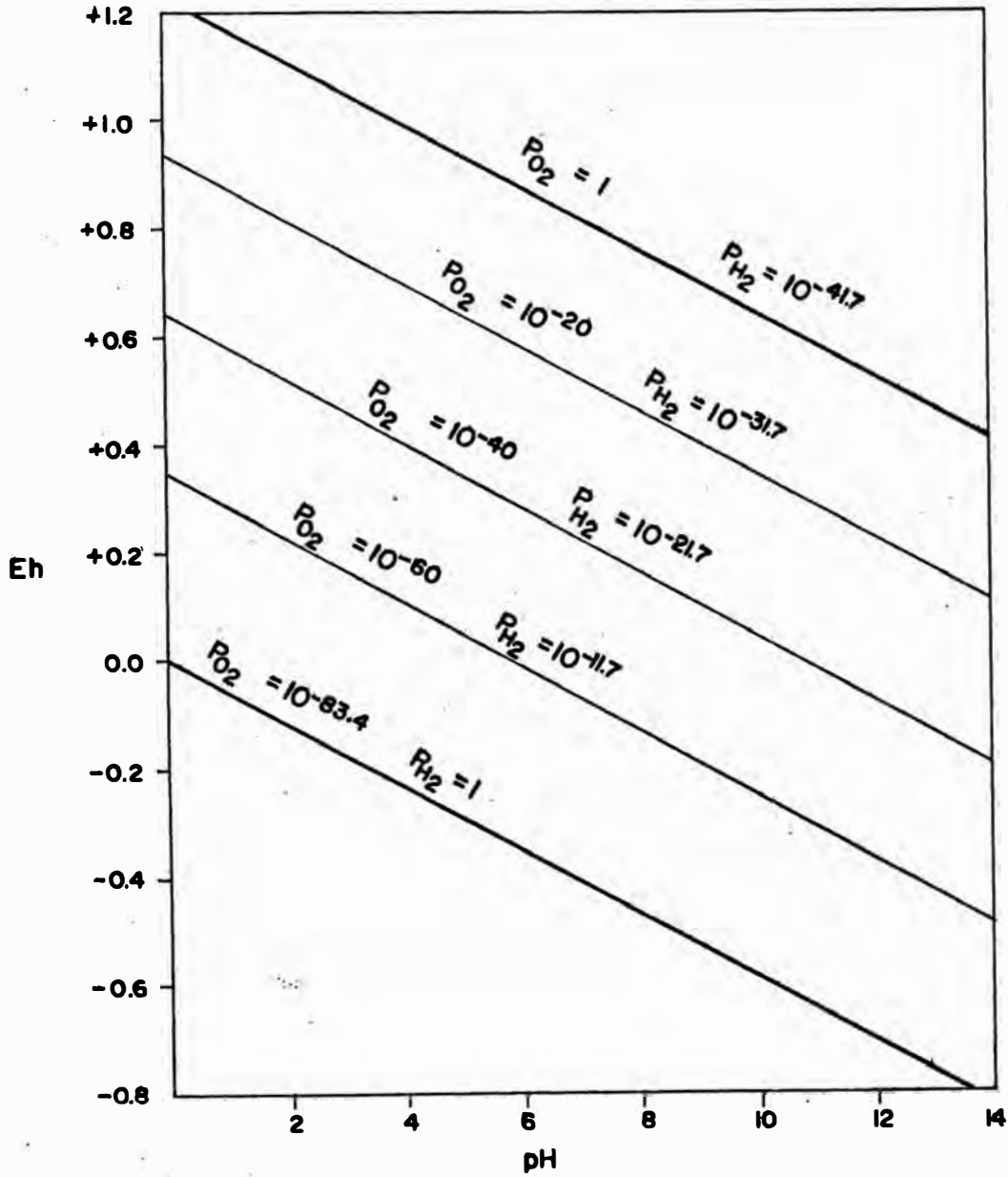


Fig. N° 2.2 Límites de estabilidad del agua como una función de Eh y Ph a 25°C y 1 atmósfera de presión total. Los contornos muestran la presión parcial de Hidrógeno y Oxígeno a valores intermedios de Eh. ( Garrels R.M.y Christ Ch. L. )

La energía libre standard de la ecuación (2.11) es:

$$\begin{aligned}\Delta G^{\circ}_R &= 2 \Delta G^{\circ}_{fH_2O} - \Delta G^{\circ}_{fO_2} - 4 \Delta G^{\circ}_{fH^+} \\ &= 2(-56.69) - 0 - 4(0) \\ &= -113.4 \text{ Kcal.}\end{aligned}$$

Sustituyendo en la ecuación (2.5) para obtener el valor numérico de  $E^{\circ}$ , se tiene:

$$E^{\circ} = \frac{\Delta G^{\circ}_R}{-nF} = \frac{-113.4}{-(4)(23.06)} = 1.23 \text{ volt.}$$

Por lo tanto:

$$E = 1.23 - 0.059 \text{ pH} + 0.014 \log P_{O_2} \quad (2.12)$$

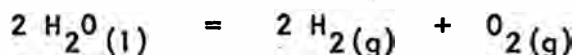
Para el límite superior de estabilidad del agua ( $P_{O_2} = 1$  atmósfera), la ecuación final es:

$$E = 1.23 - 0.059 \text{ pH} \quad (2.13)$$

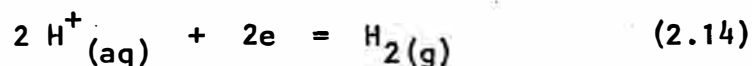
La línea representativa de esta relación se muestra en la fig. 2.2. Nótese que esta línea representará una presión fijada de oxígeno.

A una presión parcial de oxígeno de 1 atmósfera, el

término de  $P_{O_2}$  desaparece pero evidentemente la ecuación puede ser usada para graficar una línea en un diagrama Eh - pH. Por lo tanto los contornos de oxígeno en un diagrama Eh - pH son líneas paralelas con una pendiente de - 0.059 volt/pH. También porque de la relación mostrada en la ecuación (2.6).



La presión parcial de hidrógeno es también fijada si es estipulada aquella de oxígeno y los contornos de  $P_{H_2}$  serán también líneas rectas con la misma pendiente. Sin embargo, para valores de  $P_{H_2}$  pueden también derivarse - escribiendo la reacción de la media celda.



Esta media reacción no incluye agua líquida, pero su presencia es implícita con el término  $H^+(aq)$ . La ecuación de Eh es:

$$\begin{aligned} E &= E^\circ - 0.059 \left( \frac{2}{2} \right) pH - \frac{0.059}{2} \log P_{H_2} \\ &= E^\circ - 0.059 pH - 0.029 \log P_{H_2} \end{aligned}$$

Como antes, el valor numérico de  $E^\circ$  se obtiene calculando  $\Delta G^\circ_R$  y sustituyendo en la relación (2.5).

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ_R &= \Delta G^\circ_{fH_2} - 2 \Delta G^\circ_{fH^+} \\ &= 0 - 0 \\ &= 0\end{aligned}$$

luego tenemos:

$$E^\circ = \frac{\Delta G^\circ_R}{-nF} = \frac{0}{-(2)(23.06)} = 0$$

De donde la ecuación final es:

$$E = -0.059 \text{ pH} - 0.029 \log P_{H_2} \quad (2.15)$$

La figura 2.2 es el resultado de graficar las ecuaciones (2.12) y (2.15). Las líneas gruesas en la parte superior e inferior son para  $P_{O_2} = 1 \text{ atm}$  y  $P_{H_2} = 1 \text{ atm}$ , respectivamente, y muestran los límites de equilibrio de la existencia de agua bajo condiciones ambientales.

Bajo condiciones experimentales, el agua puede existir por largos períodos de tiempo a altos y bajos valores de Eh que aquellos mostrados. Generalmente, se nece-

sitan sobrevoltajes cercanos a 0.5 volts. para conseguir la descomposición del agua a velocidades fácilmente observables en el laboratorio; sin embargo, las reacciones pueden ser catalizadas convenientemente por funciones bacteriales. Es improbable que aguas naturales mantengan valores de Eh encima o debajo de los límites mostrados en la fig. 2.2 por apreciable períodos de tiempo.

#### SISTEMA S - H<sub>2</sub>O.-

Todas las especies sulfurosas que comprenden las sustancias cuyos números de oxidación se encuentran entre los extremos -2 (sulfuros) y +6 (sulfatos) exceptuando para el azufre sólido (número de oxidación 0) son termodinámicamente inestables y tienden a descomponerse, así los tiosulfatos (S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>=</sup>), ditionatos (S<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>=</sup>), sulfitos (SO<sub>3</sub><sup>=</sup>) y politionatos (S<sub>n</sub>O<sub>6</sub><sup>=</sup> donde 3 < n < 6) (fig. 2.3a) son un falso equilibrio en solución acuosa, si se alcanza el equilibrio sólo H<sub>2</sub>S, HS<sup>-</sup>, S<sup>=</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>=</sup> y azufre elemental debe encontrarse en solución (fig. 2.3 b).

El dominio de estabilidad del azufre es de forma triangular y muy estrecho, ésta se encuentra completamente dentro del dominio de estabilidad del agua.

El azufre es por lo tanto estable en la presencia de agua

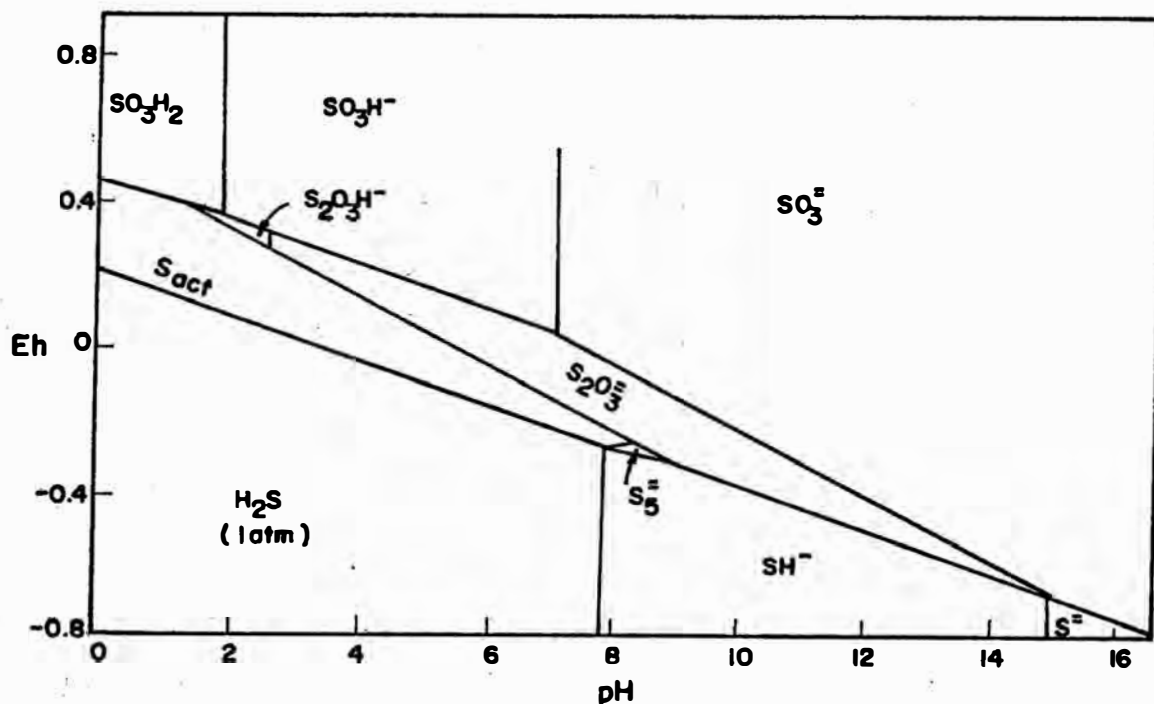


Fig. N° 2.3a Diagrama potencial - pH para el sistema S - H<sub>2</sub>O para una actividad 1 estado metaestable. ( Valensi G.E.)

y soluciones ácidas libre de agentes oxidantes, es inestable en la presencia de soluciones alcalinas, en el cual tiende desproporcionadamente a dar sulfurohidrógeno  $\text{HS}^-$ , sulfuros  $\text{S}^{=}$  (y polisulfuros), sulfatos  $\text{SO}_4^{=}$  (y otros productos oxidantes).

Para valores superiores cercanos a + 0.3 voltios el azufre elemental se transforma inestable con respecto a la formación de bisulfato o sulfato, dependiendo del pH de la solución. Podría esperarse de consideraciones puramente termodinámicas, el sulfuro de un metal base, es oxidado en medio ácido podría obtenerse sólo iones del metal soluble, iones bisulfato o sulfato.

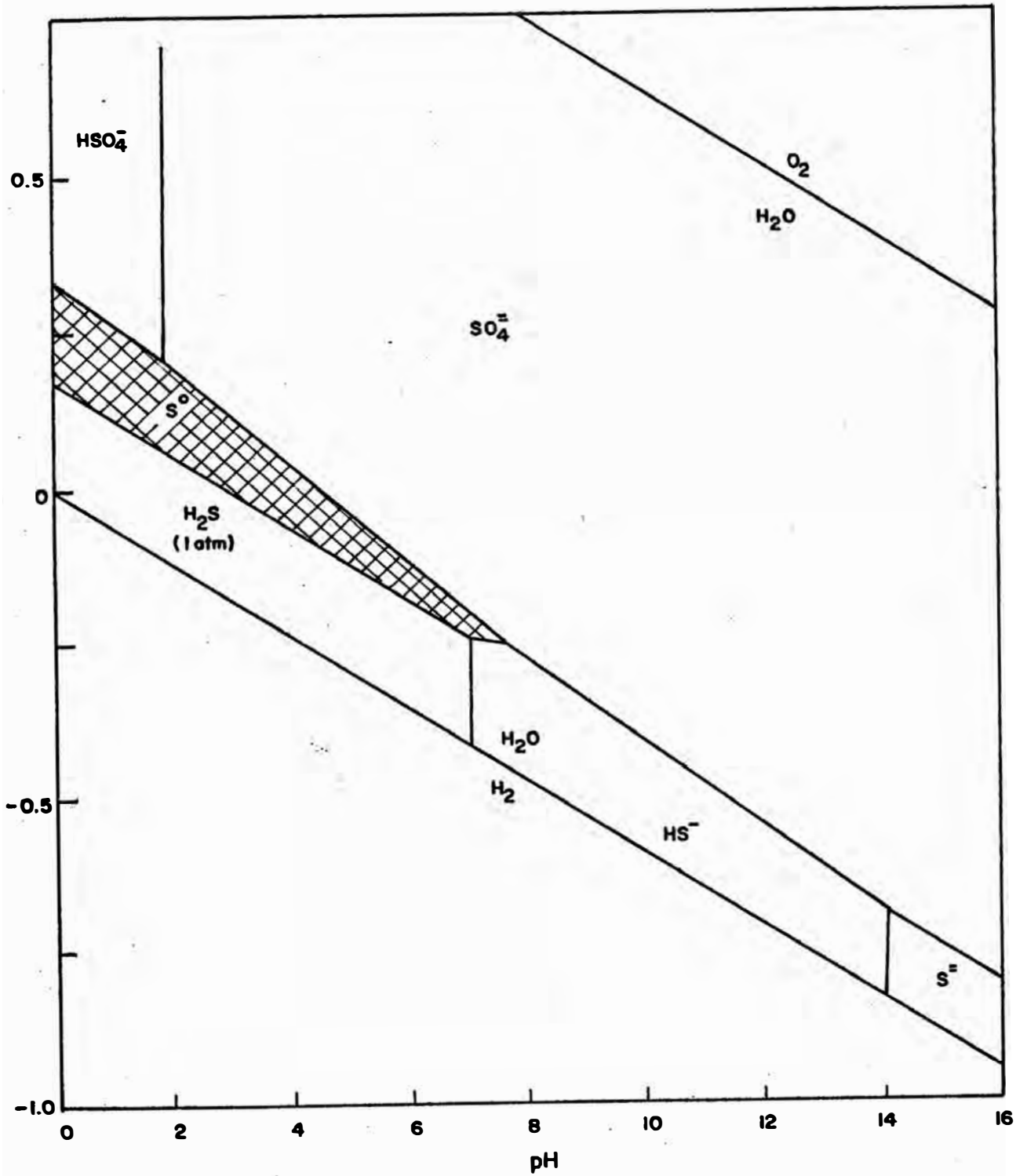


Fig. N° 2.3b Diagrama Potencial - pH para el sistema S - H<sub>2</sub>O para una actividad = 10<sup>-1</sup> (ΣS = 10<sup>-1</sup>) estado estable, se muestra las especies de azufre formadas.



### SISTEMA As - S - H<sub>2</sub>O.-

La descomposición parcial o total de los minerales en condiciones impuestas, depende principalmente de los procesos de oxidación y de reducción. Se refiere esto principalmente a los minerales integrados por elementos capaces de constituir en las condiciones naturales varios iones de distinta valencia (por ejemplo (Fe<sup>+2</sup>, Fe<sup>+3</sup>, S<sup>-2</sup>, S<sup>+6</sup>, etc.)).

Si el mineral contenía inicialmente cationes de valencia inferior; al verse en un medio oxidante (por acción del oxígeno y bacterias) éstos tratarían, como es lógico, de convertirse en iones de mayor valencia. Además, disminuyen las dimensiones de los cationes, lo que da lugar, comúnmente, a la destrucción de la estructura cristalina.

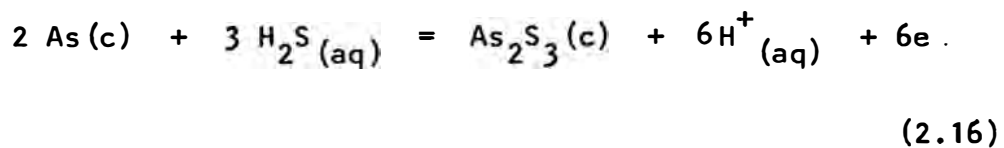
En la combinación As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> el catión trivalente de arsénico, en las condiciones de enriquecimiento con el oxígeno, bacterias y agua, se convierte fácilmente en catión, pentavalente con formación de ácido arsénico, mientras que el anión bivalente de azufre se oxida hasta dar lugar a un catión hexavalente conformación del ión complejo SO<sub>4</sub><sup>-</sup> que son los iones de hidrógeno da el ácido sulfúrico, el cual pasa a la solución.

Desarrollaremos a continuación las condiciones de óxido-reducción graficadas en un diagrama potencial - pH para el sistema As - S - H<sub>2</sub>O. El método consiste en su

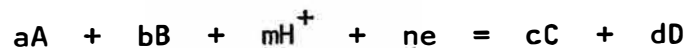
perponer los diagramas de Pourbaix del Sistema As - H<sub>2</sub>O sobre el del S - H<sub>2</sub>O y delimitando luego los campos de estabilidad para el sulfuro de arsénico. Las reacciones entre sulfuros y óxidos pueden ser escritos para cada dominio de una especie de azufre disuelta.

Asumiendo como 10<sup>-1</sup> la actividad del azufre y 10<sup>-2</sup> la actividad de las especies de arsénico disueltas que corresponde a condiciones que se presentan en la lixiviación, calcularemos los límites entre los sólidos.

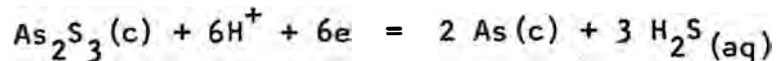
En el campo del H<sub>2</sub>S:



Expresando la media reacción:



Para obtener su potencial de reducción:



La energía libre standard de la reacción es:

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ_{\text{R}} &= 2 \Delta G^\circ_{\text{fAs}} + 3 \Delta G^\circ_{\text{fH}_2\text{S}} - \Delta G^\circ_{\text{fAs}_2\text{S}_3} - 6 \Delta G^\circ_{\text{fH}^+} \\ &= 2(0) + 3(-6.54) - (-32.46) - 6(0) \\ &= 12.84 \text{ Kcal.} \end{aligned}$$

Sustituyendo en:

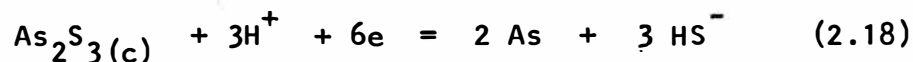
$$E^{\circ} = \frac{\Delta G^{\circ}_R}{-nF} = \frac{12.84}{-(6)(23.06)} = -0.092 \text{ volt.}$$

El potencial de media celda relativa al electrodo de hidrógeno es:

$$\begin{aligned} E &= E^{\circ} - 0.0591 \left(\frac{m}{n}\right) \text{pH} - \frac{0.0591}{n} \log \{H_2S\}^3 \\ &= -0.092 - 0.0591 \left(\frac{6}{6}\right) \text{pH} - \frac{0.0591}{6} \log \{10^{-1}\}^3 \\ &= -0.092 - 0.0591 \text{pH} - 0.0295 \log 10^{-1} \quad (2.17) \end{aligned}$$

La gráfica nos muestra que el arsénico se oxida a  $As_2S_3$  en la presencia de  $H_2S$  antes del límite del agua sea alcanzado. De manera que el arsénico no es estable en agua en la presencia de  $10^{-1} H_2S$ .

Las reacciones en el campo del  $HS^-$  son similares, excepto para un ligero cambio de pendiente, solamente la reacción  $As - As_2S_3$  serán necesario considerar.



$\Delta G^{\circ}$  para la reacción:

$$\Delta G^{\circ}_R = 2 \Delta G^{\circ}_{fAs} + 3 \Delta G^{\circ}_{fHS^-} - \Delta G^{\circ}_{fAs_2S_3} - 3 \Delta G^{\circ}_{fH^+}$$

$$\begin{aligned} &= 2(0) + 3(3.01) - (-32.46) - 3(0) \\ &= 41.49 \text{ Kcal.} \end{aligned}$$

Luego:

$$E^{\circ} = \frac{\Delta G^{\circ}}{-nf} = \frac{41.49}{-(6)(23.06)} = -0.29 \text{ volt.}$$

De donde, el potencial de media celda es:

$$\begin{aligned} E &= -0.29 - 0.0591 \left(\frac{3}{6}\right) \text{ pH} - \frac{0.0591}{6} \log \{HS^{-}\}^3 \\ &= -0.29 - 0.0295 \text{ pH} - 0.0295 \log 10^{-1} \quad (2.19) \end{aligned}$$

La reacción como es mostrado en la fig. 2.4 indica que el descenso de pendiente es suficiente para colocar el límite de arsénico-sulfuro de arsénico dentro del campo de estabilidad del agua a un alto pH ( $\approx 9.5$ ).

En el campo de  $SO_4^{=}$  se encuentra el límite de estabilidad de la transformación  $As_2S_3 - As_2O_3$ ,

Según la reacción:



(2.20)

$\Delta G^\circ_R$  para la reacción:

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ_R &= \Delta G^\circ_{fAs_2S_3} + 15 \Delta G^\circ_{fH_2O} - \Delta G^\circ_{fAs_2O_3} - 3 \Delta G^\circ_{fSO_4} - 30 \Delta G^\circ_{fH^+} \\ &= (-32.46) + 15(-56.69) - (-137.68) - 3(-177.34) - 30(0) \\ &= -213.41 \text{ Kcal.} \end{aligned}$$

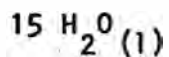
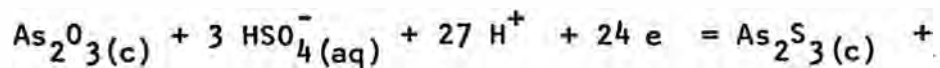
Luego:

$$E^\circ = \frac{\Delta G^\circ_R}{-nF} = \frac{-213.41}{-(24)(23.06)} = 0.38 \text{ volt.}$$

De donde, el potencial de media celda es:

$$\begin{aligned} E &= 0.38 - 0.0591 \left(\frac{30}{24}\right) \text{pH} - \frac{0.0591}{24} \log \frac{1}{\{SO_4^-\}^3} \\ &= 0.38 - 0.073 \text{ pH} - 0.0074 \log 10^{-1} \quad (2.21) \end{aligned}$$

En el campo del  $HSO_4^-$  los límites de la reacción



(2.22)

$\Delta G^\circ_R$  para la reacción:

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ_R &= \Delta G^\circ_{fAs_2S_3} + 15 \Delta G^\circ_{fH_2O} - \Delta G^\circ_{fAs_2O_3} - 3 \Delta G^\circ_{fHSO_4^-} - 27 \Delta G^\circ_{fH^+} \\ &= (-32.46) + 15(-56.69) - (-137.68) - 3(-179.94) - 27(0) \\ &= -205.31 \text{ Kcal.} \end{aligned}$$

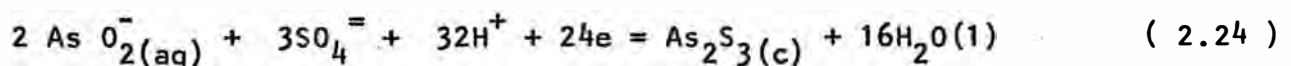
Luego:

$$E^\circ = \frac{-205.31}{-(24)(23.06)} = 0.3709 \text{ volt.}$$

El potencial de media celda será:

$$\begin{aligned} E &= 0.3709 - 0.0591 \left(\frac{27}{24}\right) \text{ pH} - \frac{0.0591}{24} \log \frac{1}{\{HSO_4^-\}^3} \\ &= 0.3709 - 0.0664 \text{ pH} - 0.0073 \log 10^{-1} \quad (2.23) \end{aligned}$$

Por último en el campo del  $SO_4^{=}$  los límites de la relación  $AsO_2^- - As_2S_3$ :



$\Delta G^\circ$  para la reacción

$$\begin{aligned}\Delta G_R^\circ &= \Delta G_{fAs_2S_3}^\circ + 16\Delta G_{fH_2O}^\circ - 2\Delta G_{fAsO_2^-}^\circ - 3\Delta G_{fSO_4^{2-}}^\circ - 32\Delta G_{fH^+}^\circ \\ &= (-32.46) + 16(-56.69) - 2(-83.7) - 3(-177.34) - 32(0) \\ &= -240.08\end{aligned}$$

De donde:

$$E^\circ = \frac{-240.08}{-(24)(23.06)} = 0.433 \text{ volt.}$$

El potencial de media celda:

$$\begin{aligned}E &= 0.433 - 0.0591 \left(\frac{32}{24}\right) \text{pH} - \frac{0.0591}{24} \log \frac{1}{\{SO_4^{2-}\}^3} \\ &= 0.433 - 0.078 \text{ pH} - 0.0073 \log 10^{-1} \quad (2.25)\end{aligned}$$

La figura 2.4 muestra la necesidad de condiciones oxidantes en el rango ácido para transformar el sulfuro simple de arsénico,  $As_2S_3$ , oxidando previamente a  $As_2O_3$ , el cual se disuelve formando de acuerdo al pH ácido, arsénico o arsenitos.

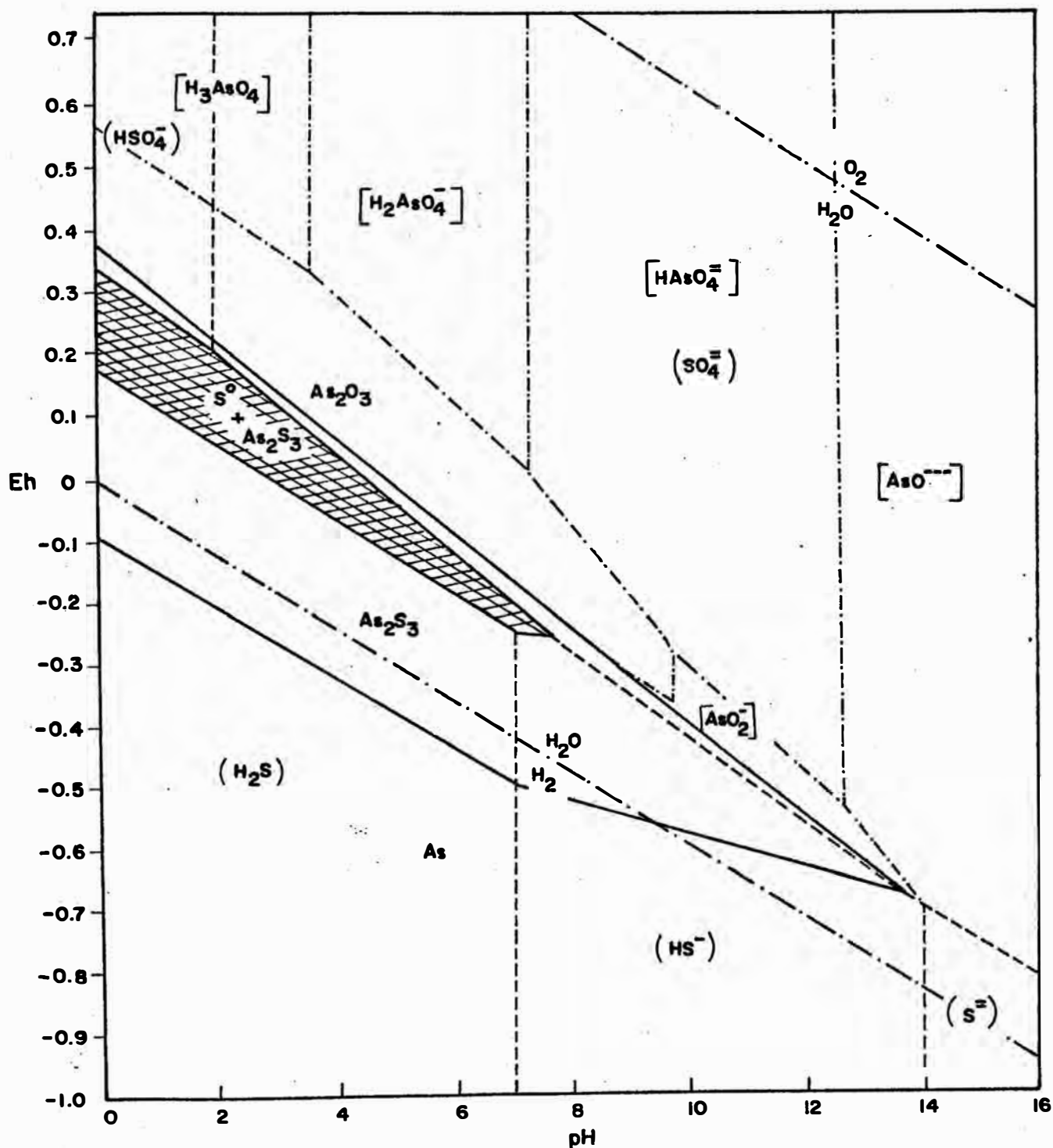


Fig. 2.4 Diagrama Eh - pH para el sistema As - S - H<sub>2</sub>O a 25°C

Las líneas continuas son referidas a los límites Sólido - Sólido, las líneas de rayas delimitan las especies de azufre, y las líneas de puntos y rayas se refieren a los límites Sólido - Líquido y Líquido - Líquido para los compuestos que contienen arsénico y especies. (construido por el autor).



SISTEMA Cu - As - S - H<sub>2</sub>O.-

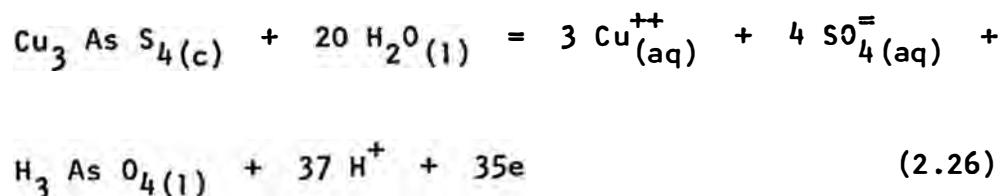
El diagrama Eh - pH de mayor importancia para nuestro estudio es el diagrama Cu - As - S - H<sub>2</sub>O. Este muestra las condiciones para la descomposición de la enargita bajo condiciones electroquímicas.

Para la construcción de este diagrama se tenía inconvenientes, por la escasa información termodinámica que se tiene sobre las sulfosales.

Cualquier compuesto estable intermedio (por ejemplo cualquier sulfosal estable) debe ser más estable que los combinados resultantes. La energía libre de los compuestos debe ser más negativo que las apropiadas energías libres de los miembros resultantes.

Considerando estos conceptos básicos se han calculado las energías libres de formación de las sulfosales, una explicación más amplia ha sido efectuado por Craig and Barton (6); las relaciones utilizadas para el cálculo son mostrados en la tabla adjunta.

La reacción de oxidación de la enargita es la siguiente:



CALCULO DE LA ENERGIA LIBRE DE FORMACION DE LA ENARGITA.

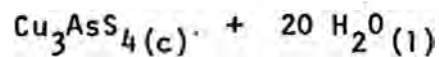
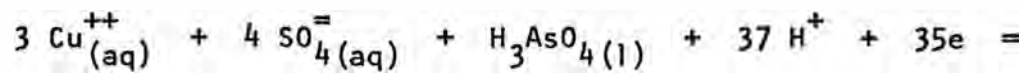
$$\Delta G^\circ = - 104458 + 56.16 T^\circ\text{K} \quad ; \quad T = 25^\circ\text{C} \quad , \quad T = 298^\circ\text{C}$$

$$\Delta G^\circ = - 104458 + 56.16 (298) = - 87722.32 \text{ Kcal.}$$

Luego:

$$\Delta G^\circ_{f\text{Cu}_3\text{AsS}_4} = - 87.72 \text{ Kcal.}$$

Expresando la ecuación (2.26) de la siguiente forma:



La energía libre de formación,  $\Delta G^\circ_R$ , para esta reacción es:

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ_R &= \Delta G^\circ_{f\text{Cu}_3\text{AsS}_4} + 20 \Delta G^\circ_{f\text{H}_2\text{O}} - 3 \Delta G^\circ_{f\text{Cu}^{++}} - \\ & 4 \Delta G^\circ_{f\text{SO}_4^{=}} - \Delta G^\circ_{f\text{H}_3\text{AsO}_4} - 37 \Delta G^\circ_{f\text{H}^+} \\ &= (-87.72) + 20(-56.69) - 3(15.53) - 4(-117.34) - \\ & (-183.8) - 37(0) \\ &= - 378.29 \text{ Kcal.} \end{aligned}$$

Luego:

$$E^\circ = \frac{\Delta G^\circ}{-nF} = \frac{- 378.29 \text{ Kcal}}{- (35) (23.06)} = 0.46 \text{ volt.}$$

COMPOSICION, ESTABILIDAD Y DATOS TERMODINAMICOS DE LAS SULFOSALES

Nombre del Mineral	Composición	Estabilidad Térmica °C	Referencia u Observaciones	Categoría del Compuesto	$\Delta G^{\circ}_T$ (36)
Oropimente	$As_2S_3$	25 - 175	(26)	1	- 69000 + 59.60 T
Rejalgar	AsS	25 - 265	(25) (26)	1	- 24358 + 21.21 T
Chalcosita	$Cu_2S$	25 - 104	(1) (27)	1	- 32780 + 10.43 T
Covelita	CuS	25 - 507	(1) (27)	1	- 26780 + 16.14 T
Luzonita	$Cu_3AsS_4$	25 - 300	(16) (30)	4	-104458 + 56.16 T
Enargita	$Cu_3AsS_4$	300 - 665	(16) (30) (40)	4	-104458 + 56.16 T
Tennantita	$Cu_{12}As_4S_{13}$	25 - 665	(16) (34)	4	-355468 + 172.28 T
Tetraedrita	$Cu_{12}Sb_4S_{13}$	25 - 543	(22) (34)	4	-383758 + 173.38 T

Continúa.

Continuación.

REFERENCIAS U OBSERVACIONES

- (1) Barton y Skinner (1967)
- (16) Maske y Skinner (1971)
- (22) Skinner, Luce y Makovicky (1972)
- (26) Barton (1969)
- (27) Barton (no publicado)
- (30) Efecto de una transición descuidada.
- (34) Composición no bien representado por la fórmula
- (36) La energía libre standard de formación,  $AG^{\circ}_T$ , está en calorías por mol. La temperatura T está en  $^{\circ}K$ .

MINERAL	RANGO DE TEMPERATURA $^{\circ}C$
- Oropimente	25 - 175
- Rejalgar	25 - 281
- Chalcosita	25 - 104
- Covelita	25 - 507
- Luzonita	25 - 600
- Enargita }	
- Tennantita	25 - 600
- Tetraedrita	25 - 543

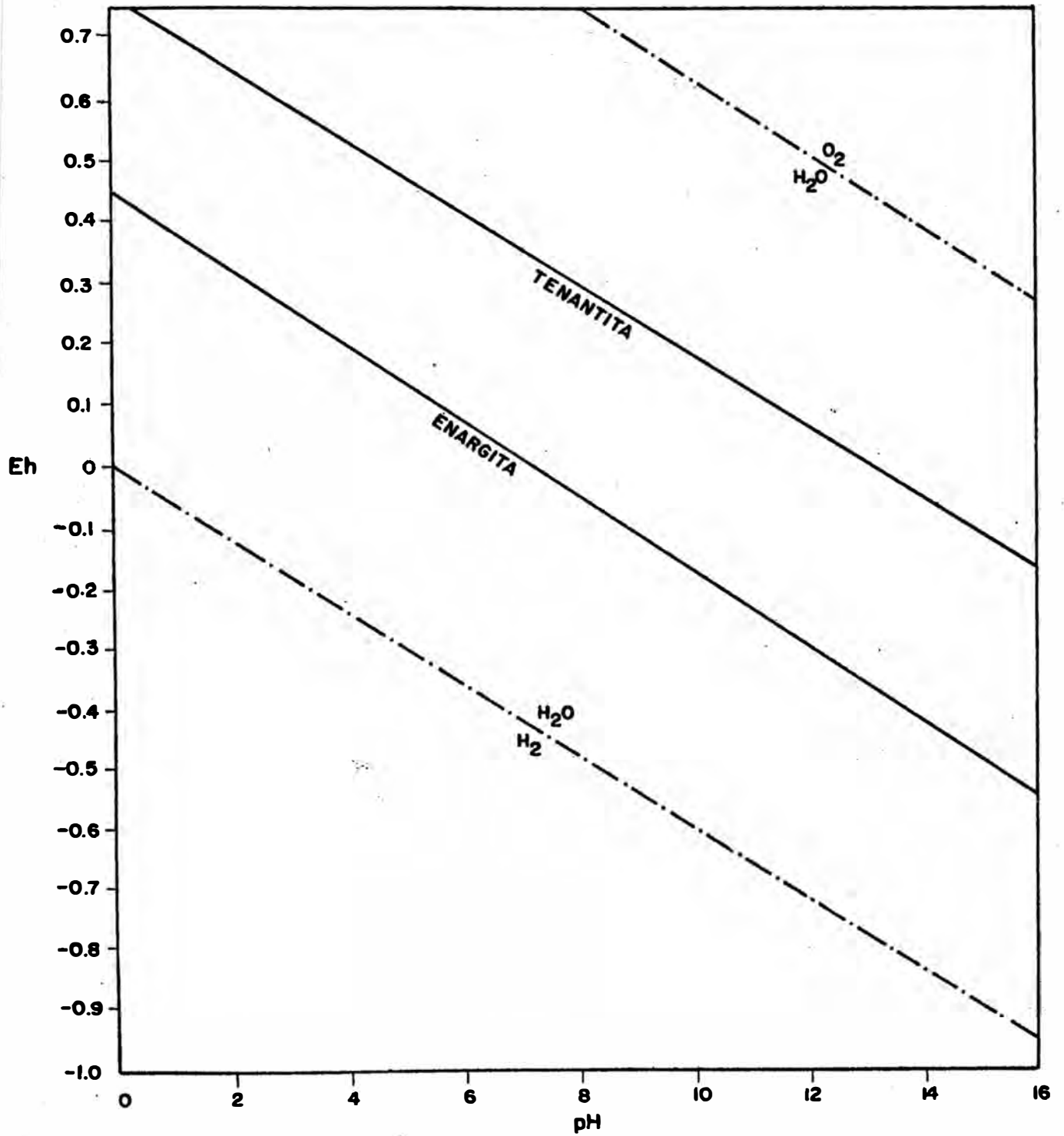


Fig. N° 2.5 Límite de estabilidad de la Enargita y Tennantita como una función de Eh y pH a 25°C y 1 atmósfera de presión total. ( construido por el autor )

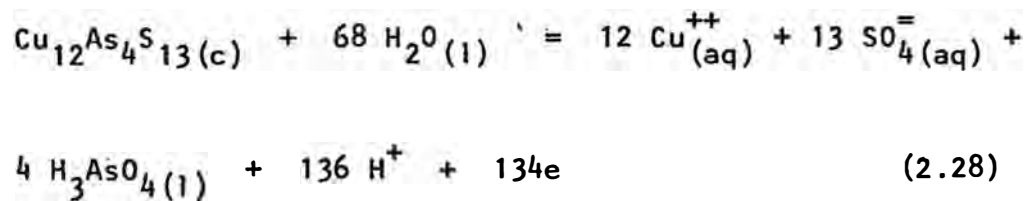
De donde:

$$E = 0.46 - 0.062 \text{ pH} + 0.0016 \log \{ \text{Cu}^{++} \}^3 \{ \text{SO}_4^= \}^4$$

Considerando la actividad del cobre ( $a_{\text{Cu}^{++}} = 10^{-2}$ )  
y la actividad del azufre ( $a_{\text{SO}_4^=} = 10^{-1}$ ), tenemos:

$$E = 0.46 - 0.062 \text{ pH} + 0.016 \log 10^{-1} \quad (2.27)$$

La reacción de oxidación de la Tennantita, es la siguiente:



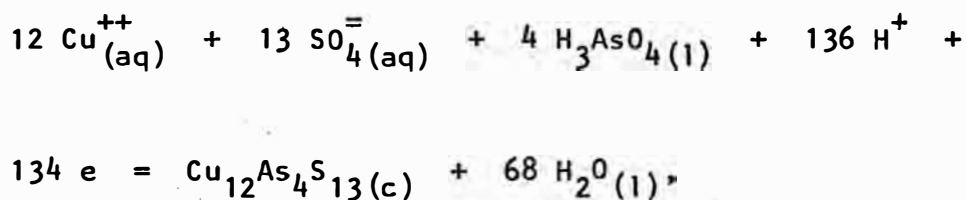
Cálculo de  $\Delta G^\circ$  para la tennantita.

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= - 355468 + 172.28 T = - 355468 + 172.28 (298) \\ &= - 304128.56 \text{ cal} \end{aligned}$$

Entonces:

$$\Delta G^\circ_{\text{fCu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}} = - 304.12 \text{ Kcal}$$

Expresando la ecuación (2.28) como:



la energía libre de formación,  $\Delta G^\circ_R$ , para esta reacción es:

$$\Delta G^\circ_R = \Delta G^\circ_{f\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}} + 68 \Delta G^\circ_{f\text{H}_2\text{O}} - 12 \Delta G^\circ_{f\text{Cu}^{++}} -$$

$$13 \Delta G^\circ_{f\text{SO}_4^{=}} - 4 \Delta G^\circ_{f\text{H}_3\text{AsO}_4} - 136 \Delta G^\circ_{f\text{H}^+}$$

$$= (-304.12) + 68(-56.69) - 12(15.53) - 13(-177.34) -$$

$$4(-183.8) - 136(0),$$

$$= -2384.78 \text{ Kcal.}$$

Luego:

$$E^\circ = \frac{\Delta G^\circ_R}{-nF} = \frac{-2384.78}{-(134)(23.06)} = 0.77 \text{ volt.}$$

De donde:

$$E = 0.77 - 0.0595 \text{ pH} + 0.016 \log 10^{-1} \quad (2.29)$$

La figura 2.5 muestra los límites de estabilidad de la enargita y tennantita en solución acuosa. Se observa que la tennantita es más estable, motivando que su composición requiera mayores condiciones oxidantes. Ambas relaciones se encuentran dentro de los límites de estabilidad del agua.

Los sistemas metabólicos bacteriales son tales que la energía transferida desde fuentes inorgánicas deben estar en forma de electrones e iones hidrógeno. El diagrama Eh - pH construido nos es útil para discutir la relación bacterias-energía libre disponible para su utilización por parte de las bacterias, e indica las condiciones donde la transferencia de energía efectiva es más probable.

En la figura 2.6 se muestra los límites ambientales necesarios para el crecimiento bacterial, como es notorio estos límites se encuentran dentro de áreas en donde la enargita es inestable termodinámicamente, estableciéndose por lo tanto que el rango de actividad bacterial y el rango de corrosión por disolución se superponen trayendo como consecuencia una acelerada descomposición del mineral.



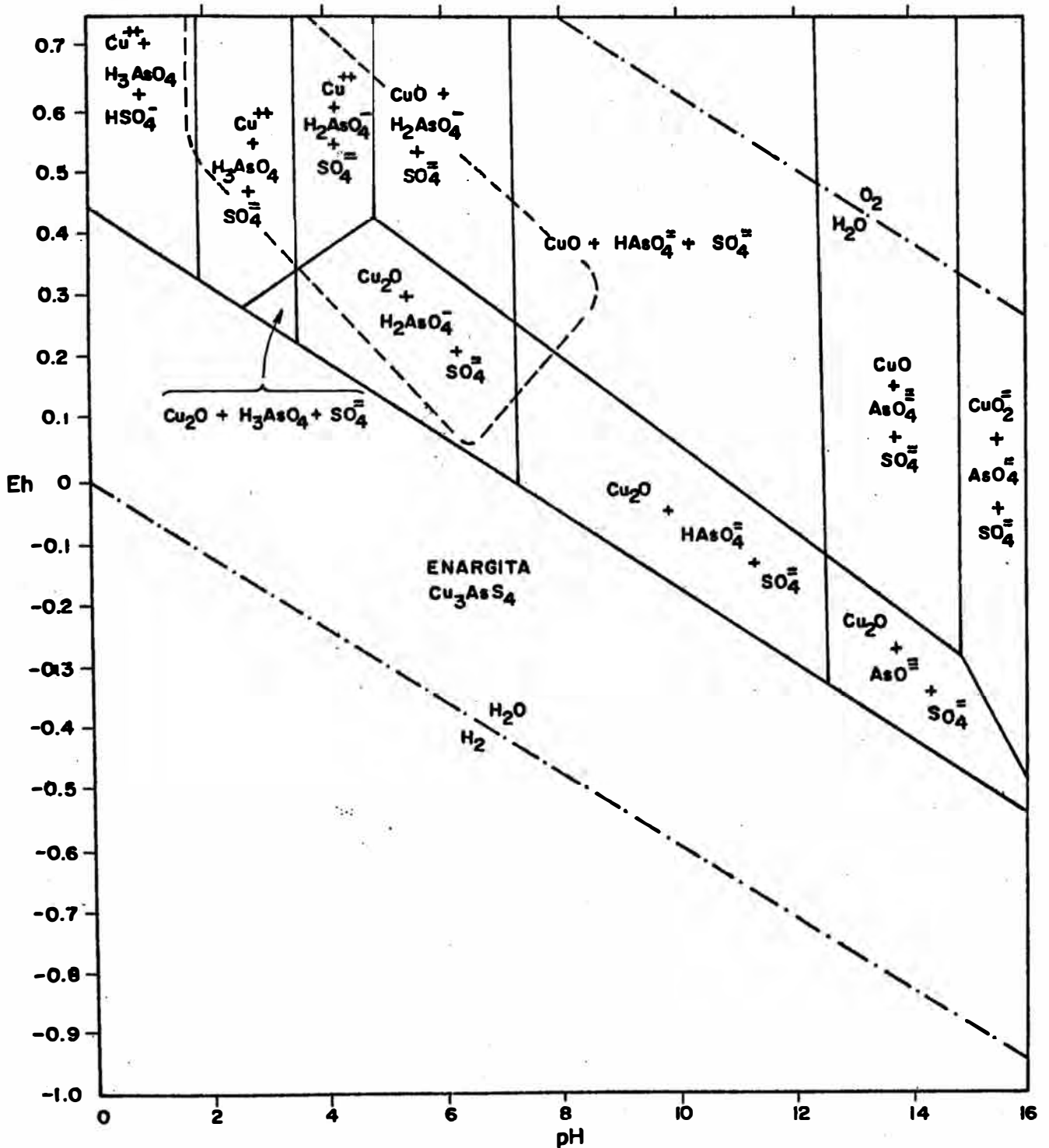


Fig. N° 2.6 Diagrama simplificado del sistema Cu - As - S - H<sub>2</sub>O mostrando la zona de estabilidad de la enargita y los límites naturales de Eh y pH para el crecimiento bacteriana, área comprendida entre líneas punteadas. (construido por el autor).

## 2.4 MODELOS MOLECULARES.-

El concentrado tratado según el estudio mineragráfico presentaba varios constituyentes, como son, la enargita, pirita, chalcopirita, tetraedrita y galena, cada uno de los cuales tiene un comportamiento diferente bajo las condiciones oxidantes del medio lixivante, por lo tanto es necesario escoger el modelo molecular que establezca el mecanismo de cada una de las reacciones propuestas.

Se ha establecido el rol importante que juegan los microorganismos en la solubilización de los minerales sulfurados, estableciéndose como mecanismo de transformación de éstos, debido a una acción directa. Esta acción directa se realiza por acción de las enzimas que son generados por las bacterias, las enzimas son moléculas orgánicas que funcionan como catalizadores de las reacciones, estos catalizadores conducen aceleradamente las reacciones, específicas de los microorganismos sin que la enzima entre en reacción, o sea, sin que se altere. La transformación se manifiesta también por acción indirecta de los minerales con los productos metabólicos de su degradación, es conocido el rol importante que juega el sulfato férrico que junto con el ácido sulfúrico producen una acelerada alteración química de los minerales.

También la lixiviación puede realizarse por el ataque bacterial directo de la red cristalina. Se han efectuado numerosos estudios para entender las propiedades únicas de estos microorganismos, especialmente para identificar su rol preciso en la lixiviación, estableciéndose que ellas se localizan en las áreas su

perficiales y puede suponerse que están unidas en alguna forma a la superficie del mineral, debido a que no aparecen en alta concentración en la solución.

El modo como ocurre la unión física de la bacteria a la superficie del mineral ha sido anteriormente descrita, a través de una variedad de mecanismos que incluye sostenes caracterizados por adhesivos o adhesión superficial como resultado de la tensión superficial (y/o interfacial). Las bacterias están en muchos casos no sólo físicamente unidos al mineral sulfurado sino también químicamente activa en la interfase bacteria-mineral, existiendo preferencial unión a las fases de elementos ricos específicos (azufre o sulfuro) en un mineral o una matriz de mineral, presumiéndose la unión bacterial asociado con los defectos internos de estructura (dislocaciones).

Existe cierta confusión acerca del número de especies bacteriales involucradas durante la lixiviación, recientes trabajos (7) concluyen que sólo dos especies están activas durante las operaciones de lixiviación, *Thiobacillus ferrooxidans* y *Thiobacillus thiooxidans*. Se estableció que las especies reportadas *Thiobacillus ferrooxidans*, *Ferrobacillus ferrooxidans* fueron idénticas y deberían denominarse *Thiobacillus ferrooxidans*.

Los micro-organismos identificados activos durante la lixiviación son autótrofos, es decir, que obtienen su propio sustento para sus ciclos energéticos y vital de los materiales inorgánicos con los que están en contacto. Son aeróbicos porque la descomposición de los minerales se efectúa principalmente por

reacciones de oxidación, siendo necesario por lo tanto la presencia de oxígeno libre para oxidar los sulfuros de los metales pesados a sulfatos solubles.

Son quimiosintéticos porque obtienen su energía y el poder reductor para la asimilación de carbono de la oxidación de los minerales. Esta energía es transferida al sistema metabólico bacteriano como electrones, es pasado a través del sistema bacteriano y es devuelto al medio ambiente a un potencial más bajo.

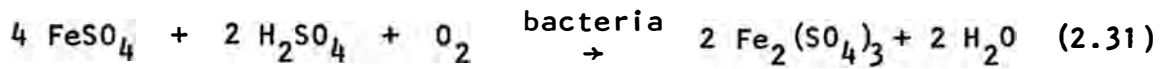
Las bio-transformaciones sobre determinado sustrato, sea sobre los sulfuros simples de cobre, hierro y arsénico o sobre los sulfosales de cobre, plantea la formación de diversos productos de su degradación, asimismo plantea el efecto bacteriano sobre estos productos formados.

Por lo tanto las reacciones moleculares que pueden plantearse son las siguientes:

El hierro que se encuentra en el concentrado está constituyendo principalmente la pirita y en menor grado la chalcopirita. Está establecido que las bacterias pueden atacar la pirita en ausencia de hierro aún que debiera observarse que el hierro soluble es producido durante el ataque de la pirita, el cual se disuelve de acuerdo a la reacción



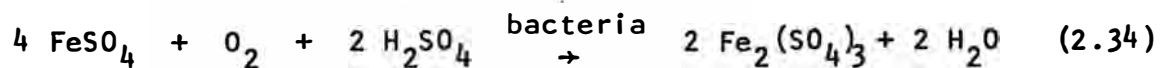
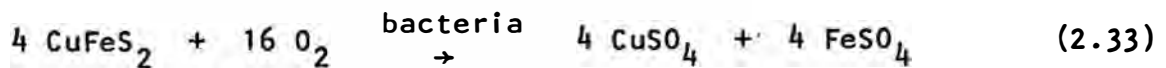
Luego el sulfato ferroso que se forma en medio ácido es oxidado bacteriamente hasta sulfato férrico de acuerdo a la reacción



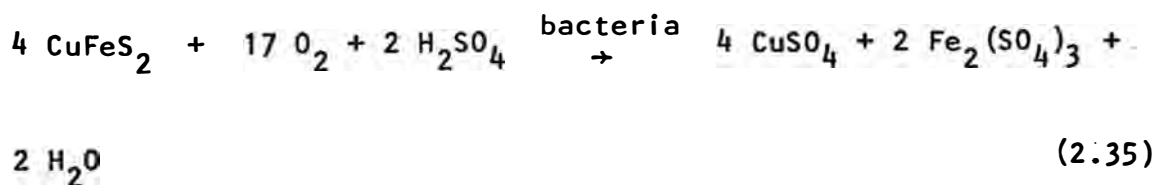
El sulfato férrico seguidamente ataca a la pirita para formar ácido sulfúrico y más sulfato ferroso el cual es oxidado según la reacción (2.31).



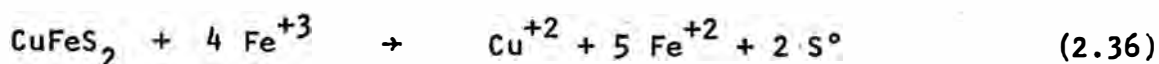
Se postulan las siguientes ecuaciones, cuando la chalcopirita se disuelve en soluciones ácidas aeradas en presencia de bacterias:



La reacción total será:



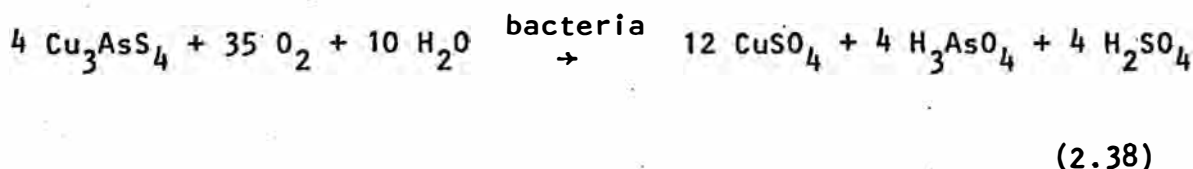
El sulfato férrico producido ataca la chalcopirita formando además más sulfato ferroso, en el cual se repite el ciclo de oxidación



El azufre formado por la disolución indirecta de la chalcopirita es oxidado a ácido, el cual mantiene el hierro en solución



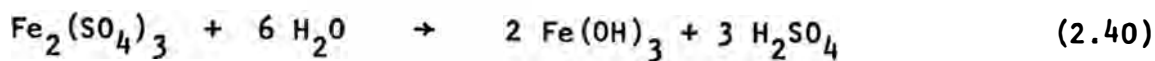
Tal como hemos mostado en el diagrama potencial - pH para el sistema Cu - As - S - H<sub>2</sub>O, durante la oxidación de la enargita en medio ácido se forma como especies iónicas Cu<sup>++</sup>, SO<sub>4</sub><sup>=</sup> además de H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>, la reacción molecular de oxidación bacterial se muestra según:



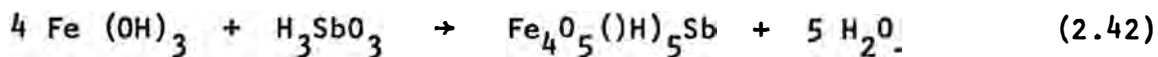
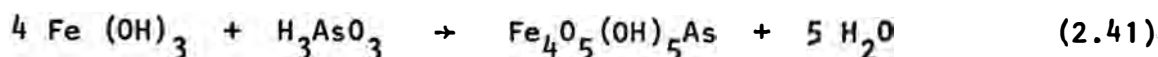
Es posible la formación de ácido arsenioso. La interacción química entre el sulfato férrico y el ácido arsénico da lugar a la formación de arsenitos y arsenatos de hierro; precipitando una parte del arsénico



Cuando el pH del medio es mayor de dos, el sulfato férrico se hidroliza, por lo cual una parte de hierro sale de la solución en forma de hidróxido



La precipitación del As y Sb puede darse también por la reacción del  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  con los ácidos respectivos de As y Sb según:



Estas sales son insolubles y conforman el precipitado. Como consecuencia de estas reacciones el fierro y el arsénico liberados se distribuyen de acuerdo a la acidez del medio, en el precipitado y solución. Todos estos precipitados son solubles en ácido clorhídrico (1:50) a temperatura normal.

#### 2.4.1 CONSIDERACIONES DE EQUILIBRIO.-

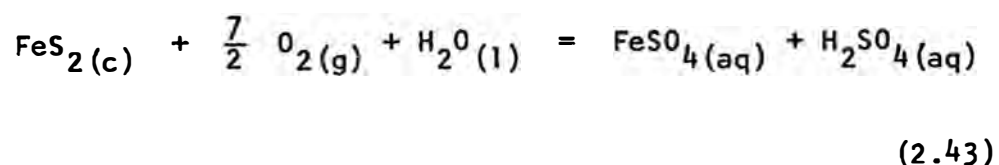
El comportamiento de un sistema químico puede estar determinado ya sea por los efectos de equilibrio o bien por las velocidades de reacción. El equilibrio químico presupone el conocimiento de la estabilidad relativa de los productos y de los reaccionantes y las concentraciones relativas en equilibrio. Al tratar de las velocidades de reacción no sólo nos interesa cuán rápidamente los reactantes se transforman en productos, sino también la secuencia del proceso físicos y químicos que gobiernan esta conversión.

Las velocidades de las reacciones están determinadas en mayor grado por la naturaleza de los reaccionantes, pero existen otros factores más gobernables, que también ejercen influencia; el primero de éstos es la concentración y los catalizadores, jugando las bacterias un papel fundamental en éste último factor.

Cuando un mineral es sumergido en una solución de un pH seleccionado de manera que el potencial alcanzado naturalmente o impuesto experimentalmente, el mineral será inestable según el diagrama Eh - pH, y se descompondrá ya sea por disolución, oxidación o transformación del mineral, aunque el diagrama no da información acerca de la cinética del proceso, podemos determinar dentro del sistema las reacciones más favorables por su posesión de equilibrio.

Las ecuaciones de equilibrio para las reacciones que se producen durante la lixiviación, se plantean de la siguiente manera:

(1) Estabilidad de la pirita en solución acuosa bajo la acción de un agente oxidante



Escrita en forma iónica





$\Delta G^\circ_R$  para la reacción

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ_R &= \Delta G^\circ_{fFe^{++}} + 2 \Delta G^\circ_{fSO_4^{=}} + 2 \Delta G^\circ_{fH^+} - \Delta G^\circ_{fFeS_2} - \\ &\quad - \frac{7}{2} \Delta G^\circ_{fO_2} - \Delta G^\circ_{fH_2O} \\ &= (-20.30) + 2(-177.34) + 2(0) - (-36.0) - \frac{7}{2}(0) - (-56.69) \\ &= -282.29 \text{ Kcal.}\end{aligned}$$

Utilizando la relación:

$$\Delta G^\circ_R \text{ (Kcal)} = -1.364 \log K$$

$$\log K = -\frac{-282.29}{1.364} = 206.95 \quad \therefore K = 8.92 \times 10^{206}$$

Para relacionar la constante K consideramos sólo las especies iónicas, debido a que los sólidos y líquidos considerados como sustancias cercanas a puras tienen una composición constante

$$K = \frac{\{Fe^{++}\} \{SO_4^{=}\}^2 \{H^+\}^2}{\{P_{O_2}\}^{\frac{7}{2}}}$$

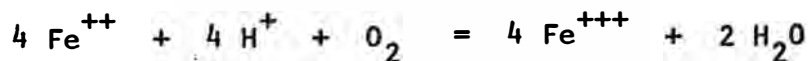
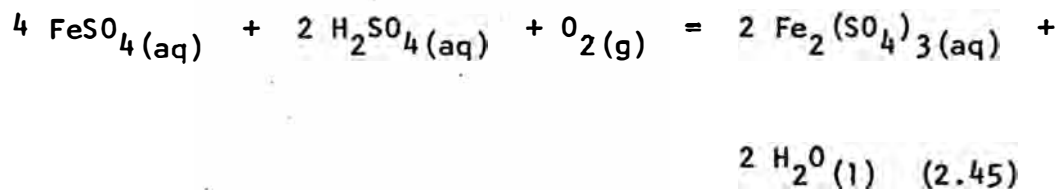
Como  $P_{O_2} = 1$  atmósfera.

$$\{Fe^{++}\} \{SO_4^{=}\}^2 \{H^+\}^2 = 8.92 \times 10^{206}$$

$$\log (Fe^{++}) = 206.95 - 2 \log (SO_4^{=}) + 2 \text{ pH} \quad (2.44)$$

Por lo tanto los iones ferrosos son función del pH y el cuadrado de la actividad del ion sulfato en solución.

(2) Oxidación de los iones  $Fe^{++}$  a  $Fe^{+++}$



$$K = \frac{\{Fe^{+++}\}^4}{\{Fe^{++}\}^4 \{H^+\}^4 \{P_{O_2}\}} = 1 \times 10^{31.01}$$

Considerando la  $P_{O_2} = 1$  atmósfera, y simplificando

$$\log \frac{Fe^{+++}}{Fe^{++}} = 7.75 - \text{pH} \quad (2.46)$$

$$\frac{Fe^{+++}}{Fe^{++}} = 5.63 \times 10^7 \times 10^{-\text{pH}} \quad (2.47)$$

Graficando estas dos relaciones obtenemos las figuras 2.7a y 2.7b. Finalmente es necesario bajos pH para lograr una alta producción de iones  $Fe^{+++}$ , indudablemente que esta función es acelerada por la presencia de bacterias dentro del sistema.

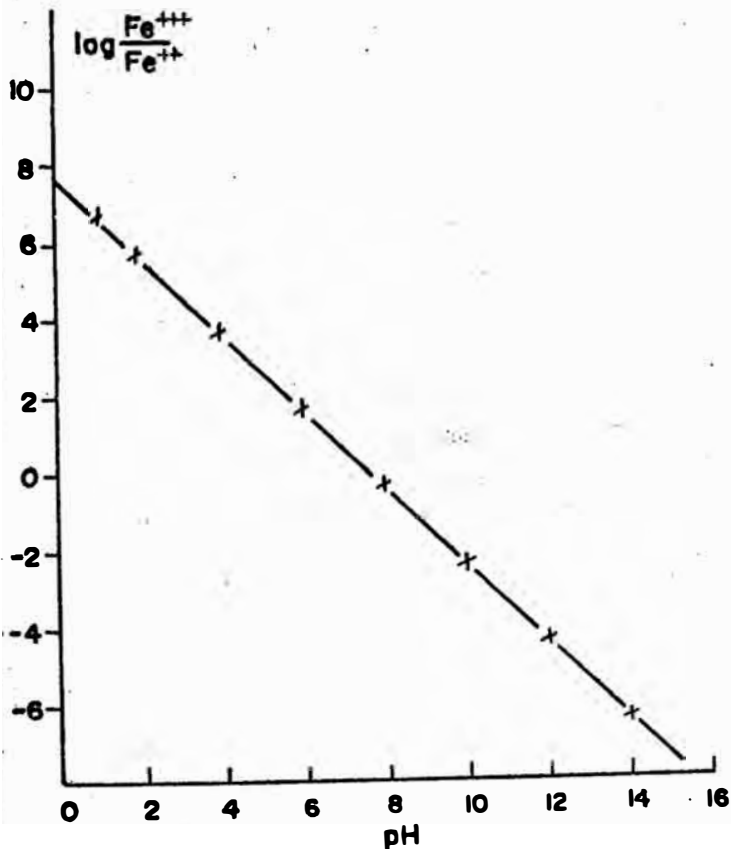


Fig. N° 2.7a Gráfico de  $\log \frac{Fe^{+++}}{Fe^{++}}$  Vs. pH para la estabilidad de los iones  $Fe^{++}$ .

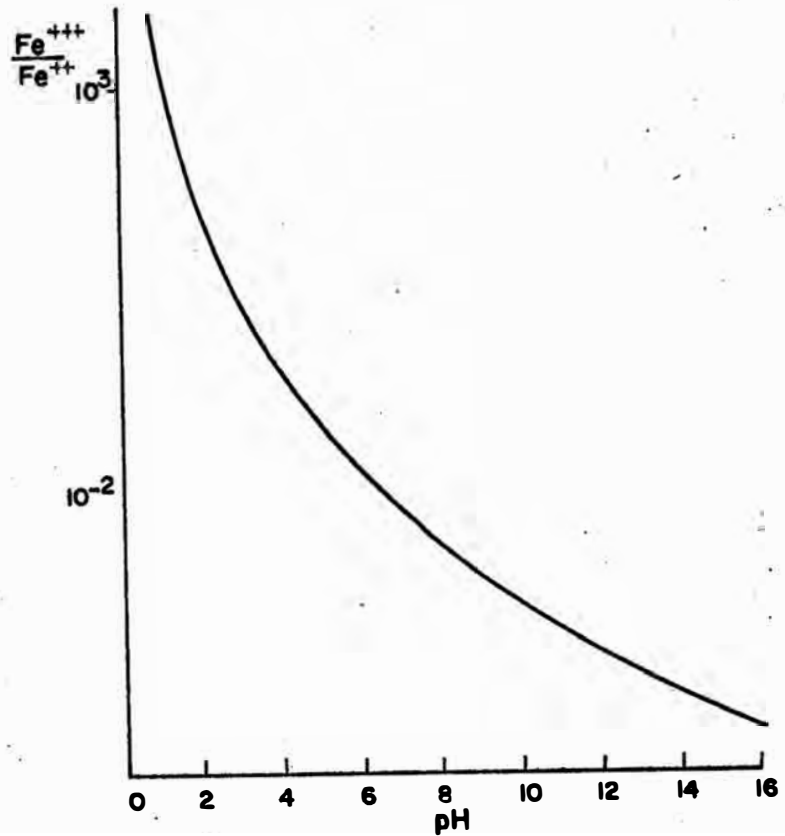
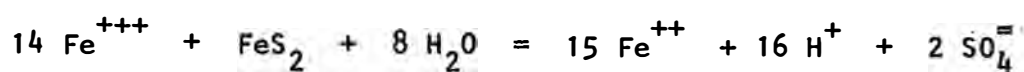
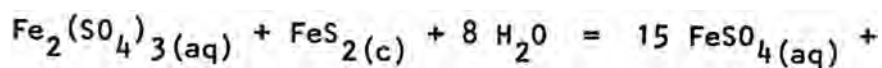


Fig. N° 2.7b

(3) Acción del sulfato férrico sobre la pirita.-



$$\frac{\{\text{Fe}^{++}\}^{15} \{\text{H}^+\}^{16} \{\text{SO}_4^{=}\}^2}{\{\text{Fe}^{+++}\}^{14}} = 2.57 \times 10^{98}$$

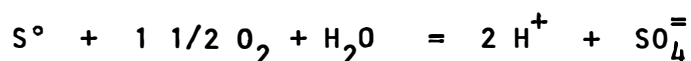
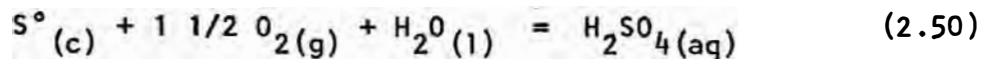
finalmente:

$$\log \{\text{SO}_4^{=}\} = \frac{\{\text{Fe}^{+++}\}^7}{\{\text{Fe}^{++}\}^{7.5}} + 8 \text{ pH} + 49.20$$

(2.49)

La oxidación de la pirita es función de la acidez del medio y la relación  $\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}$ . Ahora considerando la influencia de la relación (2.45) concluimos que se necesita rangos de baja acidez para lixiviar la pirita por efecto oxidante del sulfato férrico.

(4) Oxidación de S° a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

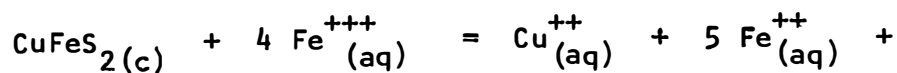


$$\frac{\{H^+\}^2 \{SO_4^{\equiv}\}}{(P_{O_2})^{3/2}} = 2.82 \times 10^{88}$$

Para P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 1 atm. tenemos finalmente:

$$\log \{SO_4^{\equiv}\} = 88.45 + 2 \text{ pH} \quad (2.51)$$

(5) Lixiviación de la chalcopirita con sulfato férrico



$$\frac{\{Fe^{++}\}^5 \{Cu^{++}\}}{\{Fe^{+++}\}^4} = 1.7 \times 10^{24}$$

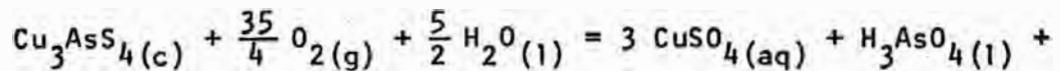
Cálculo efectuado considerando  $\Delta G^\circ_{fCuFeS_2} = 42.79 \text{ Kcal/mol}$

(Dato E. Peters).

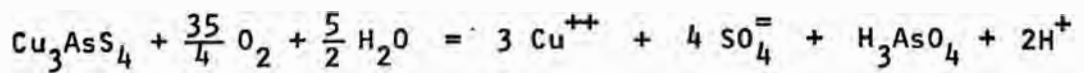
$$\log \{Cu^{++}\} = \log \frac{\{Fe^{+++}\}^4}{\{Fe^{++}\}^5} + 24.23$$

La lixiviación es independiente de la acidez, la velocidad de disolución está influenciada por la relación  $Fe^{+++}/Fe^{++}$

(6) Lixiviación de la Enargita



Escrita en forma iónica



$$\frac{\{Cu^{++}\}^3 \{SO_4^{=}\}^4 \{H^+\}^2}{\{P_{O_2}\}^{35/4}} = K$$

Para  $P_{O_2} = 1$  atmósfera

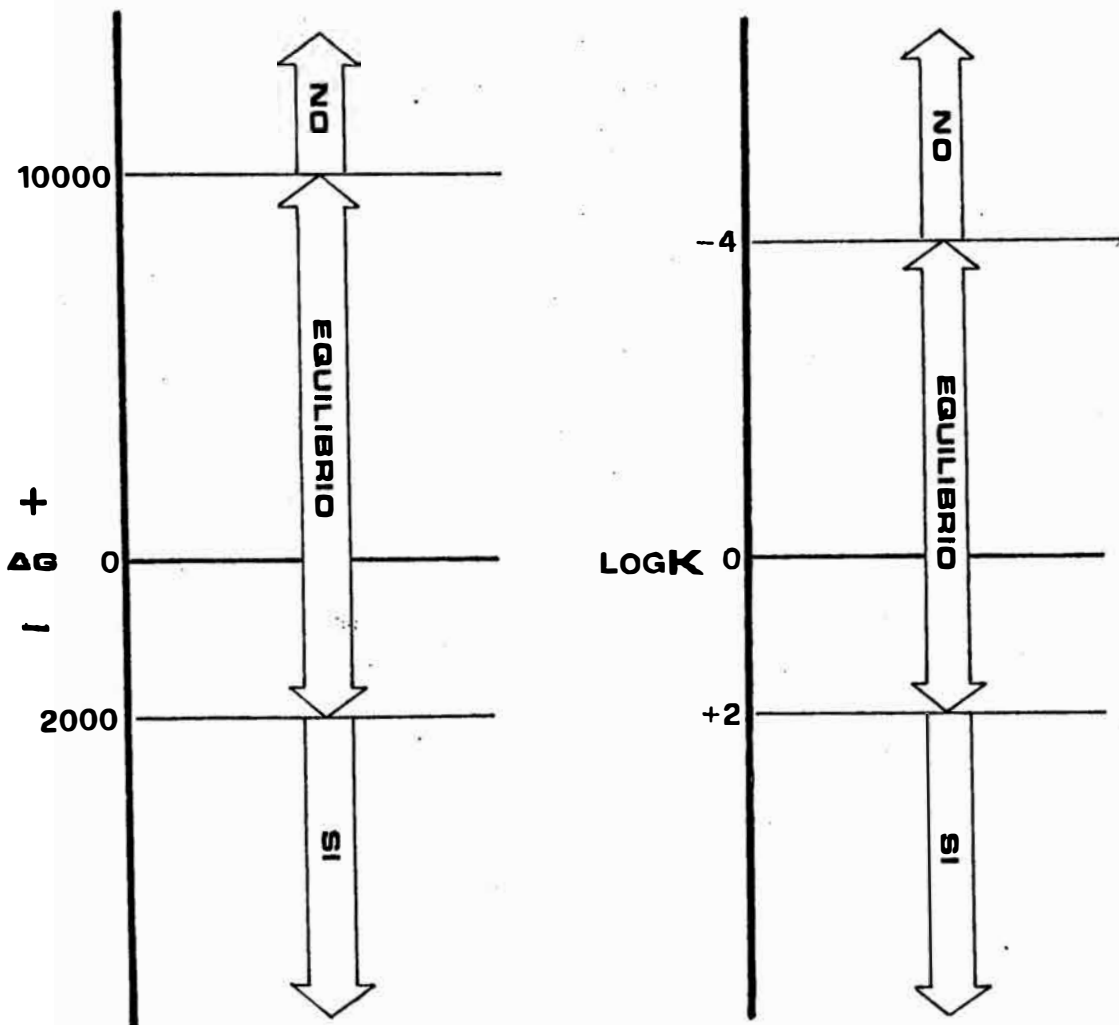
$$\{Cu^{++}\}^3 \{SO_4^{=}\}^4 \{H^+\}^2 = 1 \times 10^{449.86}$$

Finalmente:

$$\text{Log.} \left( \text{Cu}^{++} \right) + 4/3 \text{ Log.} \left( \text{SO}_4^{--} \right) = 149.95 + 2/3 \text{pH}$$

Por lo tanto la disolución de la enargita está sujeta a la acidez y la presencia del disolvente específico ( $\text{SO}_4$ ).

La aplicación del criterio de Dodge sobre las reacciones de equilibrio planteadas, nos dará información acerca de si son posibles según la dirección planteada.



$$\Delta G = -RT \ln K$$

Todas las reacciones de equilibrio planteadas son favorecidas termodinámicamente, especialmente la descomposición de la pirita (reacción 2.43)

## 2.5 SELECCION DE LOS PARAMETROS OPERATIVOS.-

La capacidad de crecimiento y cumplimiento de sus funciones, de los micro-organismos está sujeta a la variación de las condiciones del medio ambiente en que se desarrolla, la disponibilidad de nutrientes y fuentes de energía para sus sistemas metabólicos. La entrega acelerada de los metales a la solución va paralelamente asociada al incremento de la división celular, cumpliéndose esta etapa durante el período de la fase exponencial de crecimiento, luego decrece en el período estacionario, de la curva de desarrollo, en ésta última fase la solubilización de los metales es prácticamente nula.

El hierro ferroso y todas las formas de azufre inorgánico reducido son utilizados como fuente de energía, el hierro durante la lixiviación de los sulfuros es liberado, cambiando luego su estado de agregación por acción del ion sulfato a sulfato ferroso, posteriormente oxidado a ion férrico por acción bacterial principalmente.

Los niveles de tolerancia bacterial para iones específicos pueden ser incrementados por un proceso de mutación. Si un cultivo bacterial tiene un bajo nivel de tolerancia, este puede incrementarse cultivándolas en una solución de concentración superior al nivel anterior. Esta operación puede repetirse varias veces hasta lograr las células adaptadas al nivel de tolerancia necesaria para su utilización en un trabajo específico, generalmente este tratamiento se realiza para los inóculos.



El incremento de la velocidad de ataque bacterial en un sustrato específico requiere el conocimiento de los parámetros gobernables que tienen mayor incidencia en el proceso, siendo los principales los siguientes: tamaño de las partículas (área expuesta), velocidad de agitación (aereación), acidez, temperatura y nutrientes.

#### TAMAÑO DE LAS PARTICULAS.-

Una disminución en el tamaño de las partículas aumenta la superficie expuesta, y por lo tanto aumenta la superficie de fijación bacterial. El efecto de disminución de tamaño tiene efectos similares al aumento de sustrato, generalmente los porcentajes de extracción disminuyen a medida que el tamaño de las partículas aumenta.

Para efectos de nuestro estudio hemos tratado concentrado, 100% a mala-325.

#### A E R E A C I O N . -

La aereación de la pulpa provee al sistema lixiviante oxígeno y dióxido de carbono. El requerimiento de oxígeno ya ha sido expuesto, el dióxido de carbono es la única fuente de carbón para las bacterias cuando ésta ataca sulfuros insolubles o fierro ferroso.

Bruynesteyn y Duncan <sup>(8)</sup> han logrado extraer cobre de la chalcopirita a velocidades de 300 á 350 mgr/lt/hr., tales velocidades de extracción fueron posibles suministrando nutrientes y  $CO_2$ .

Para lograr una buena aereación de nuestra pulpa, utilizamos vasos de precipitación, de 1 litro de capacidad, no tapados, fue necesario formar por efecto del agitador mecánico un cono central de pulpa; esto se logró de 1,000 á 1,400 rpm.

#### A C I D E Z.-

El efecto de la acidez sobre la actividad bacterial ha sido bastante estudiada, por consideraciones termodinámicas se extrae que los sulfuros de arsénico son oxidados en un amplio rango de pH, estableciéndose la lixiviación ácida y alcalina, como técnicas existentes para el tratamiento de estos sulfuros.

Pero la superposición con sistemas biológicos restringe al rango ácido y expresamente, al rango de actividad bacterial, fijada<sup>(9)</sup> para pH comprendidos de 1.1 - 3.0, límites de trabajo 1.8 - 2.8.

Aproximadamente para valores superiores a 2 el sulfato férrico precipita, produciendo ácido, reduciendo además la velocidad de lixiviación, posiblemente debido a la protección de la superficie sulfurada por el precipitado, o bien a la disminución del nivel del fierro en la solución.

Como consecuencia de estos conocimientos y las conclusiones de un previo trabajo<sup>(10)</sup>, que se desarrolló, tratando bacterialmente concentrado arsenical de cobre constituido por chalcopirita, tetraedrita, tennantita, como especies sobresalientes (se lograron mejores extracciones para muestras ajustadas a pH > 2 inicialmente), seleccionamos el pH de trabajo a experimentar comprendido entre 2.3 - 2.4.

#### T E M P E R A T U R A . -

El papel de la temperatura está confundido por: (1) la dependencia de la velocidad de las reacciones químicas en la secuencia de las reacciones que ocurren en la lixiviación; (2) la dependencia de la solubilidad de oxígeno con la temperatura.

Las bacterias parecen ser más activas a temperaturas cercanas a 35°C<sup>(11)</sup>. La mayoría de investigadores concuerdan que el rango de 30 a 40°C es el óptimo; encima de 50°C las bacterias son destruidas, a temperaturas menores la actividad decrece llegando a estado latentes.

La secuencia de experiencias se llevaron a cabo a temperatura ambiental (cercana a 20°C).

#### N U T R I E N T E S . -

Las bacterias como organismos vivientes necesitan de nutrientes para sus sistemas metabólicos. Se necesita de fuentes que suministren oxígeno, carbono, hidrógeno, nitrógeno; denominados elementos organógenos. Otros nutrientes requeridos son fósforo, manganeso, potasio, calcio, magnesio, etc.

La solución nutriente 9 K<sup>(22)</sup> ha sido utilizada ampliamente por varios investigadores con buenos resultados. Para efecto de las pruebas se utilizó esta solución, su dosis está especificada según:

Sales <u>Inorgánicas</u>	Cantidad ( <u>gr</u> )
$(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$	3.00
KCl	0.10
$\text{K}_2\text{HPO}_4$	0.50
$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	0.50
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0.01

Disueltas luego en 700 cc de agua destilada. No se utilizó aditivos.

### 3.00 TRABAJO EXPERIMENTAL

#### 3.1 EXAMENES PREVIOS.-

Como era necesario tener conocimiento de las especies minerales presentes en el concentrado, grado de liberación, abundancia, etc, se efectuaron los correspondientes exámenes mineralógicos; para cuyo efecto se confeccionaron tres briquetas de concentrado, se observaron las siguientes especies minerales: enargita (en), pirita (py), chalcopirita (cp), galena (gn) y tetraedrita (td). El grado de abundancia se presentaba de la siguiente manera:

en > py > cp >> td > gn

Todas las especies minerales estuvieron liberadas, la granulometría como anteriormente se informó fue de 100% - 325 mallas (Tyler). El análisis químico de la muestra representativa tenía un ensayo de:

<u>% Cu</u>	% Fe	% As	% Sb	<u>% S</u>
28.00	8.16	9.30	2.30	31.30

Al juzgar por el análisis mineralógico, la muestra básicamente se trata de un concentrado de enargita.

### 3.2 MATERIALES Y PROCEDIMIENTO.-

- Fecha de inicio: 20 - 11 - 75
- Fecha de finalización: 08 - 01 - 76
- Duración:
  - (a) en agitación (6 semanas)
  - (b) estacionario (1 semana)

#### 3.2.1 INICIACION DE LAS PRUEBAS.-

Se utilizaron 4 vasos de precipitado de 1 litro, para llevar a efectos las pruebas; en cada una de ellas se colocaron:

- 20 gr. de concentrado.
- 500 ml. de solución nutriente 9 K, ajustando el pH a 2.1 por adición de  $H_2SO_4$  necesario.
- Se pesó el conjunto.
- Se sometieron a agitación mecánica con impulsores a velocidades comprendidas entre 1,000 y 1,400 rpm.

Al día siguiente se controló el pH, encontrándose elevados (promedio de 2.6); se ajustaron cercanos a 2.4

Se adicionó a 3 vasos inóculo (25 ml), en el 4° vaso no se adicionó inóculo sirviendo durante el transcurso de las pruebas como control, se esterilizó esta prueba con control con 40 gotas de una solución saturada de  $HgCl_2$ .

### 3.2.2 PREPARACION DEL INOCULO.-

El objeto de la preparación del inóculo es lograr un cultivo de alta concentración bacteriana (Nº bacterias/ml) y además bacterias adaptadas al sustrato donde van a actuar. Para tal efecto, se utilizaron 2 frascos Erlenmeyers de 300 ml esterilizados previamente en una estufa, se colocaron en ambos 4 gr. de concentrado finamente molido a - 400 mallas, 100 ml de solución nutriente 9 K preparado según dosis ya descrita y la acidez ajustado a un pH = 2.05.

Los frascos se sometieron luego a agitación por pulsaciones (similares a las efectuadas por una mesa Wilfley). Después de 1 día de agitación se controló la acidez del medio:

<u>P R U E B A</u>	<u>pH</u>
1	2.34
2	2.25

Es notorio observar que el pH encontrado no difiere mucho del inicial, debido a que no existen especies minerales consumidoras de ácido (en experiencias similares con diferente sustrato, la discrepancia del pH hallados eran notorias). El inóculo para este cultivo de enriquecimiento fue de 5 ml de solución de lixiviación del concentrado de cobre arsenical de la compañía Minera Alianza; en todo caso las bacterias de este inóculo estaban ya

adaptadas al haber actuado anteriormente en un sustrato arsenical. Luego de 3 semanas de agitación se analizaron las soluciones por arsénico:

<u>P R U E B A</u>	<u>ARSENICO (mg/ml)</u>
1	0.1025
2	0.1300

Se escogió la solución de la prueba N° 2 como inóculo, porque se logró mejor extracción.

### 3.2.3 DESARROLLO DE LAS PRUEBAS.-

Luego de inocular se continuó la agitación, periódicamente se extrajeron soluciones de lixiviación para análisis, se registraba el peso del conjunto hallado con el objeto de evaluar la pérdida de peso por evaporación y luego calcular el volumen de solución existente, se ajustaba el peso, igual al del conjunto inicial, finalmente la acidez se ajustaba a rango de pH seleccionado ( $\approx 2.3$ ).

Todas las pruebas tuvieron igual tratamiento hasta las 2 primeras semanas, posteriormente la prueba N° 3 se utilizó para evaluar el efecto de la concentración de iones sobre la actividad bacterial, con este objeto se extraía 25 ml totales para el análisis de cobre, fierro total, fierro ferroso y arsénico, a diferencia de las pruebas N° 1 y 2 donde se extraían 100 ml.



Cuando el pH era muy bajo se utilizó NaOH para alcalinizar, se continuó de esta manera hasta finalizar las pruebas. En las últimas semanas la desviación del pH no fue tan pronunciada como lo fue inicialmente.

Al finalizar las experiencias se tenía un residuo de lixiviación (concentrado no reaccionado), precipitados y solución. Se filtraron las soluciones y luego analizadas, el residuo de lixiviación fue filtrado, lavado con agua destilada acidificada hasta un pH similar al que tenía la solución correspondiente filtrada, un lavado con agua destilada de pH no ajustada según el requisito anterior daría lugar a hidrolizar el precipitado formado. Este precipitado fue disuelto, obteniéndose dos soluciones:

La 1ra. solución se obtuvo tratando el producto de decantación del conjunto lixiviado (mezcla de residuos y precipitado) con 400 ml de HCl diluido (1:50) a temperatura ambiente.

La 2da. solución se obtuvo tratando el producto de decantación anterior con 400 ml de HCl (1:25) y calentando ligeramente en la plancha; esta operación se repitió dos veces. Finalmente estas dos últimas soluciones se mezclaron y aforadas luego a 1 litro con agua destilada.

Estas dos soluciones obtenidas por tratamiento con HCl en diferente concentración fueron analizadas por fierro y arsénico. Para efecto del cálculo de la extracción

total de estos elementos en el precipitado se sumaron las extracciones parciales de las dos soluciones.

Durante el transcurso de las pruebas, el análisis de arsénico se efectuó utilizando la técnica colorimétrica; utilizando la plata-dietil-carbomato como reactivo principal. Los análisis de los otros iones se efectuaron según práctica standard del laboratorio.

Los residuos finales obtenidos fueron analizados por cobre, fierro, arsénico, antimonio, azufre (Certificado de Análisis Laboratorios Alfred Night).

#### 4.0. RESULTADOS EXPERIMENTALES

FIG.1 LIXIVIACION BACTERIAL DE CONCENTRADO DE COBRE ARSENICAL

EXTRACCION DE COBRE

PRUEBA N°1     △  
PRUEBA N°2     ⊙  
PRUEBA N°3     ×  
CONTROL - PRUEBA N°4     □

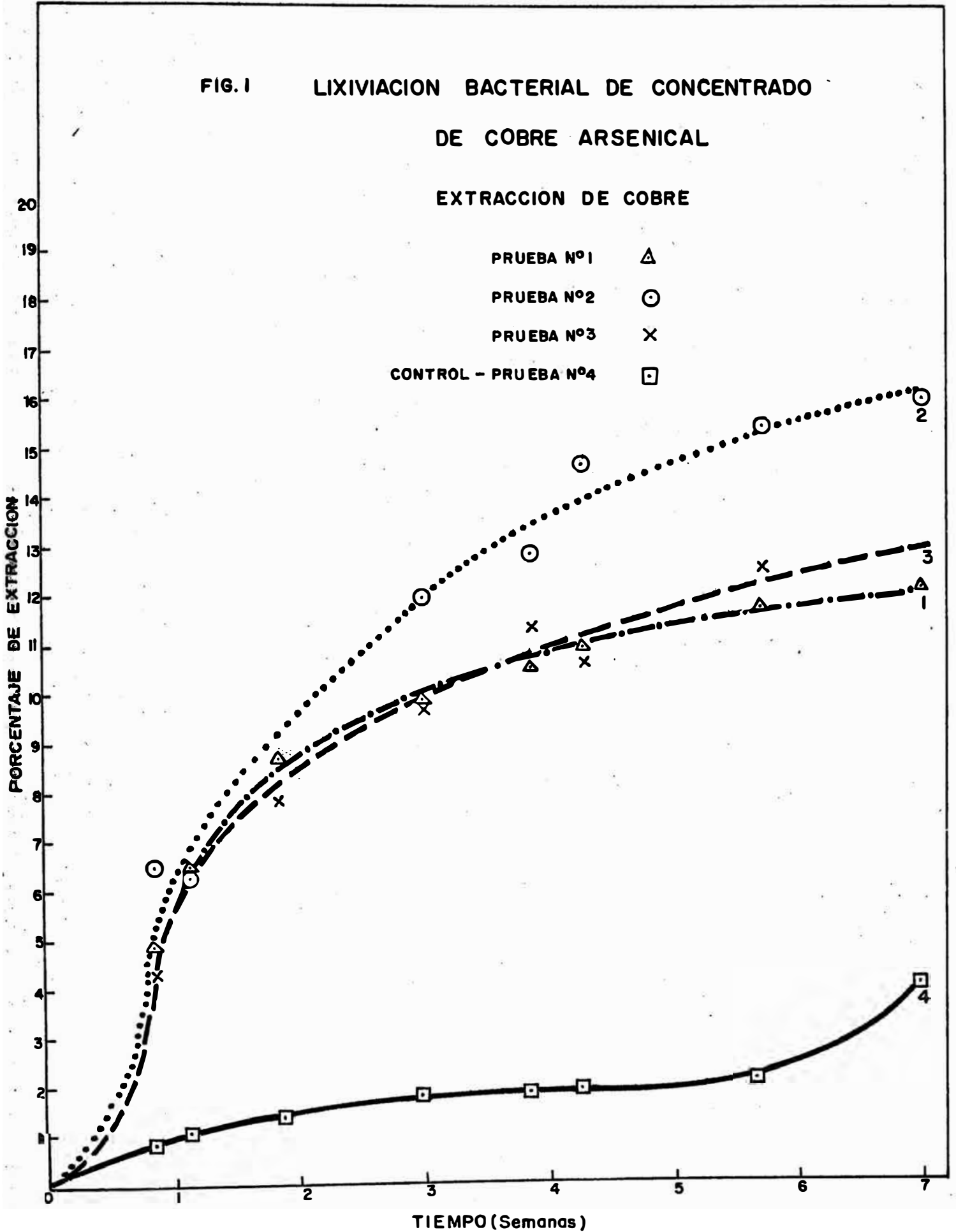


FIG.2 LIXIVIACION BACTERIAL DE CONCENTRADO DE COBRE ARSENICAL

EXTRACCION DE FIERRO EN SOLUCION

PRUEBA Nº 1  $\Delta$

PRUEBA Nº 2  $\circ$

PRUEBA Nº 3  $\times$

CONTROL-PRUEBA Nº 4  $\square$

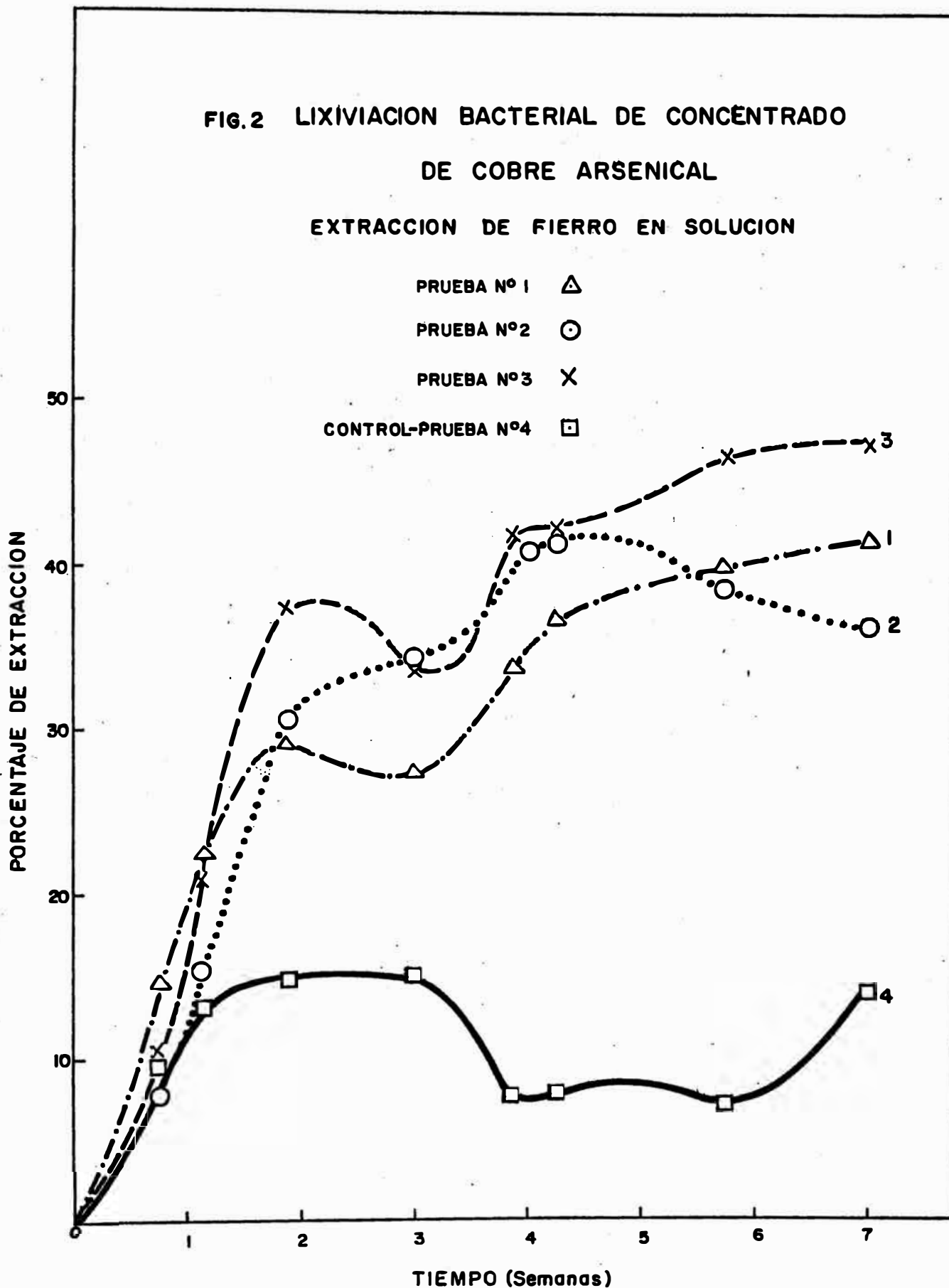


FIG.3 LIXIVIACION BACTERIAL DE CONCENTRADO  
DE COBRE ARSENICAL  
EXTRACCION DE ARSENICO EN SOLUCION

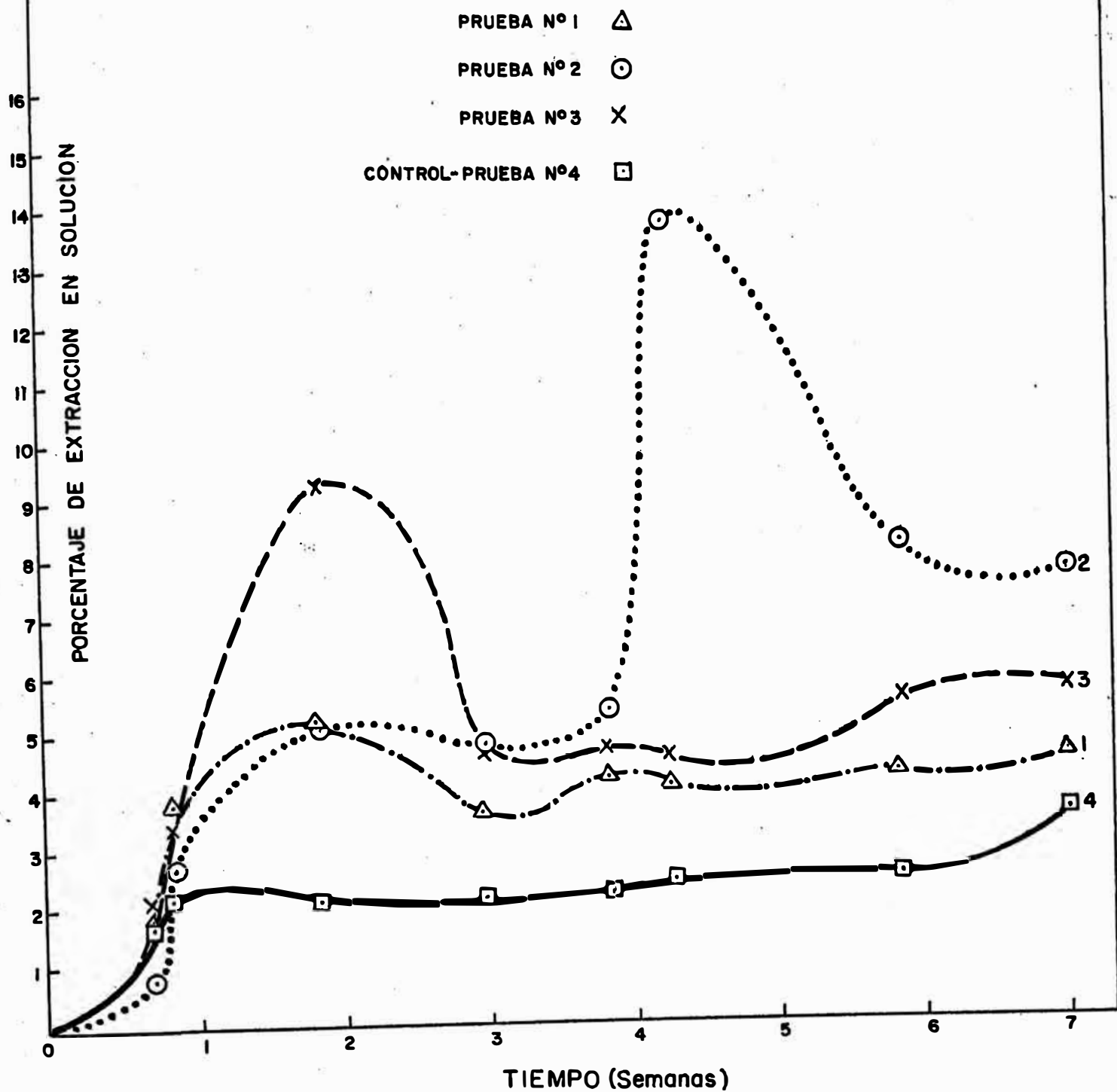


FIG. 4 LIXIVIACION BACTERIAL DE CONCENTRADO  
DE COBRE ARSENICAL

OCURRENCIA DE FIERRO EN LA SOLUCION EN  
RELACION CON LA ACIDEZ

PRUEBA Nº 1  $\triangle$

PRUEBA Nº 2  $\circ$

PRUEBA Nº 3  $\times$

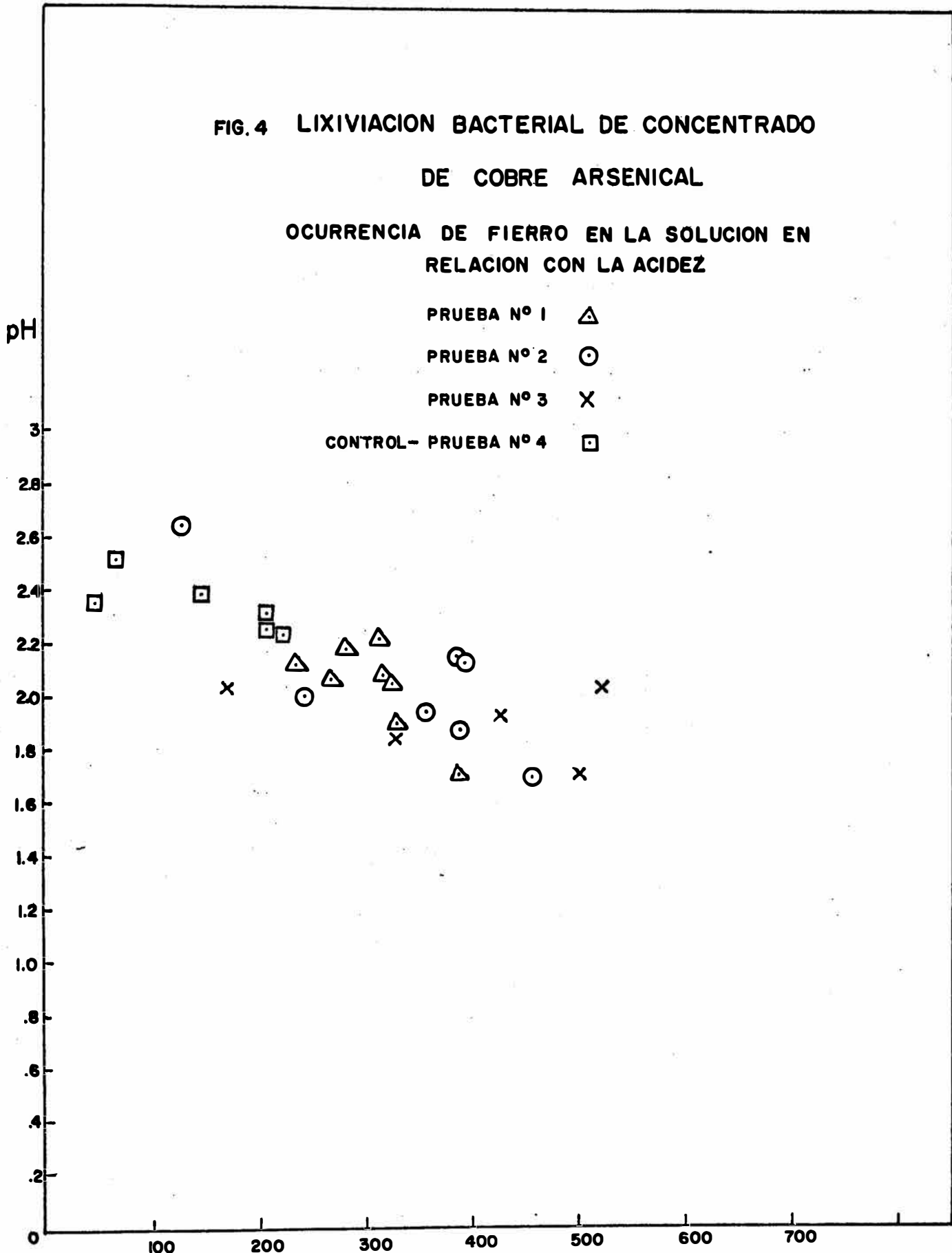
CONTROL- PRUEBA Nº 4  $\square$

pH

3-  
2.8-  
2.6-  
2.4-  
2.2-  
2.0-  
1.8-  
1.6-  
1.4-  
1.2-  
1.0-  
.8-  
.6-  
.4-  
.2-  
0

100 200 300 400 500 600 700

FIERRO EN SOLUCION (mg)



Test	Iron Concentration (mg)	pH
PRUEBA Nº 1 ( $\triangle$ )	210	2.15
PRUEBA Nº 1 ( $\triangle$ )	260	2.20
PRUEBA Nº 1 ( $\triangle$ )	280	2.25
PRUEBA Nº 1 ( $\triangle$ )	300	2.25
PRUEBA Nº 1 ( $\triangle$ )	310	2.10
PRUEBA Nº 1 ( $\triangle$ )	320	2.05
PRUEBA Nº 1 ( $\triangle$ )	330	1.90
PRUEBA Nº 1 ( $\triangle$ )	380	1.70
PRUEBA Nº 2 ( $\circ$ )	120	2.65
PRUEBA Nº 2 ( $\circ$ )	220	2.00
PRUEBA Nº 2 ( $\circ$ )	350	1.95
PRUEBA Nº 2 ( $\circ$ )	380	2.15
PRUEBA Nº 2 ( $\circ$ )	390	2.15
PRUEBA Nº 2 ( $\circ$ )	450	1.70
PRUEBA Nº 3 ( $\times$ )	150	2.05
PRUEBA Nº 3 ( $\times$ )	320	1.85
PRUEBA Nº 3 ( $\times$ )	420	1.95
PRUEBA Nº 3 ( $\times$ )	500	1.70
PRUEBA Nº 3 ( $\times$ )	520	2.05
CONTROL- PRUEBA Nº 4 ( $\square$ )	50	2.35
CONTROL- PRUEBA Nº 4 ( $\square$ )	60	2.50
CONTROL- PRUEBA Nº 4 ( $\square$ )	130	2.40
CONTROL- PRUEBA Nº 4 ( $\square$ )	190	2.25
CONTROL- PRUEBA Nº 4 ( $\square$ )	200	2.30
CONTROL- PRUEBA Nº 4 ( $\square$ )	210	2.25

FIG.5 LIXIVIACION BACTERIAL DE CONCENTRADO  
DE COBRE ARSENICAL

OCURRENCIA DE ARSENICO EN LA SOLUCION EN  
RELACION CON LA ACIDEZ

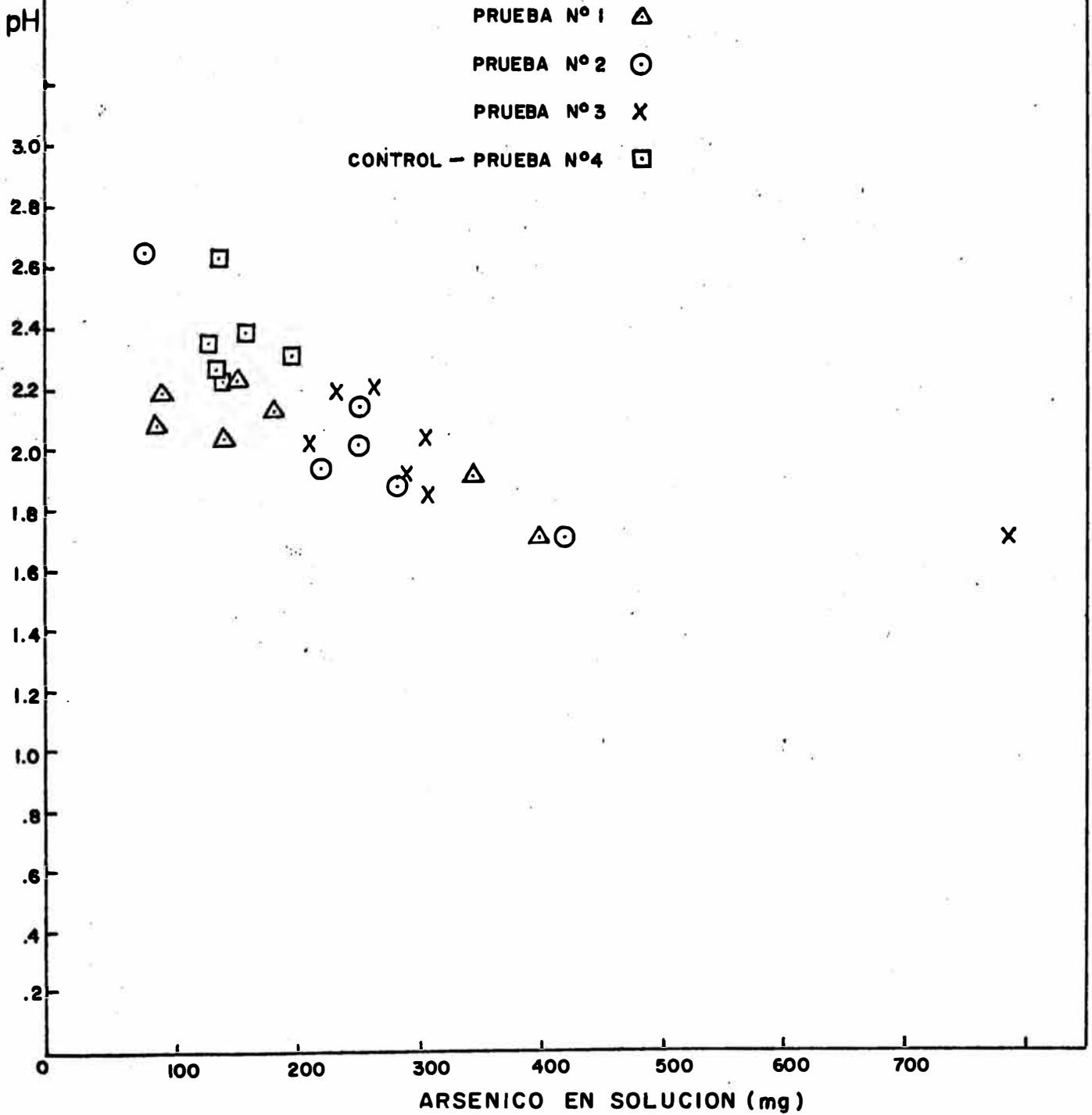
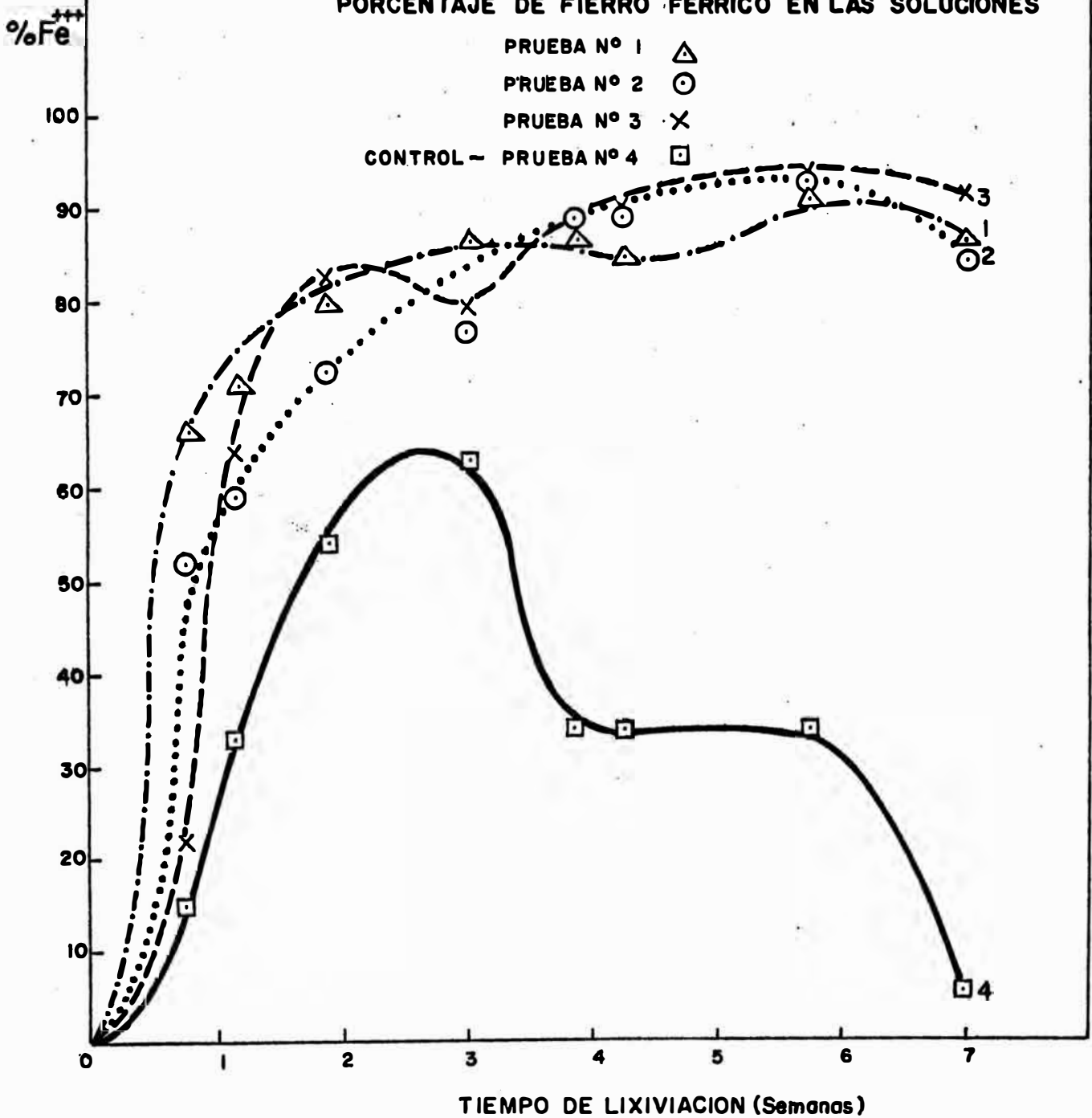




FIG. 6 LIXIVIACION BACTERIAL DE CONCENTRADO DE COBRE ARSENICAL

PORCENTAJE DE FIERRO FERRICO EN LAS SOLUCIONES



ANALISIS DE LAS SOLUCIONES

TABLA I - a

P R U E B A N° 1

Tiempo Lixiviación (días)	Volumen (ml)	Cobre (gr/lt)	Fe Total (gr/lt)	Fe <sup>++</sup> (gr/lt)	Arsénico (mg/ml)
6	372.28	0.73	0.62	0.21	0.0985
8	450.36	0.77	0.72	0.21	0.1533
13	375.36	1.04	1.03	0.21	0.2133
21	290.11	1.22	1.10	0.15	0.0980
27	386.65	0.70	0.81	0.10	0.0780
30	426.88	0.51	0.66	0.10	0.0440
40	290.76	0.74	0.91	0.08	0.0600
48	326.70	0.66	0.81	0.10	0.0600

T A B L A I - b

P R U E B A N ° 2

Tiempo Lixiviación (días)	Volumen (ml)	Cobre (gr/lt)	Fe Total (gr/lt)	Fe <sup>++</sup> (gr/lt)	Arsénico (mg/ml)
6	408.92	0.89	0.31	0.15	0.0388
8	474.88	0.70	0.51	0.21	0.1058
13	394.09	1.00	1.13	0.31	0.2130
21	352.66	1.35	1.10	0.26	0.1620
27	390.88	1.00	0.99	0.10	0.1300
30	430.32	0.92	0.91	0.10	0.4560
40	217.00	1.58	1.63	0.13	0.2040
48	330.78	0.99	0.81	0.13	0.0880

T A B L A I - c

P R U E B A N° 3

Tiempo Lixiviación (días)	Volumen (ml)	Cobre (gr/lt)	Fe Total (gr/lt)	Fe <sup>++</sup> (gr/lt)	Arsénico (mg/ml)
6	338.90	0.70	0.51	0.40	0.1217
8	452.66	0.68	0.72	0.26	0.1370
13	423.29	0.83	1.18	0.21	0.3720
21	354.20	1.12	1.20	0.25	0.1640
27	454.87	1.01	1.19	0.15	0.1180
30	441.34	0.94	1.11	0.10	0.1060
40	321.74	1.44	1.63	0.10	0.1900
48	310.62	1.36	1.57	0.13	0.1780

T A B L A I - d

P R U E B A N ° 4

Tiempo Lixiviación (días)	Volumen (ml)	Cobre (gr/lt)	Fe Total (gr/lt)	Fe <sup>++</sup> (gr/lt)	Arsénico (mg/ml)
6	360.04	0.21	0.41	0.35	0.0892
8	440.00	0.12	0.46	0.31	0.0895
13	324.40	0.20	0.67	0.21	0.0897
21	294.40	0.29	0.70	0.26	0.0915
27	404.30	0.19	0.08	0.10	0.0635
30	429.50	0.18	0.15	0.10	0.0630
40	324.00	0.26	0.15	0.10	0.0822
48	321.06	0.51	0.20	0.20	0.1120

ANALISIS DE LAS SOLUCIONES

T A B L A - I I

CONTROL DE LA ACIDEZ DE LAS SOLUCIONES  
pH

Tiempo de Lixiviación	P R U E B A N° 1		P R U E B A N° 2		P R U E B A N° 3		P R U E B A N° 4	
	Después del Período de Lixiviación	Ajustado	Después del Período de Lixiviación	Ajustado	Después del Período de Lixiviación	Ajustado	Después del Período de Lixiviación	Ajustado
	-	2.65	-	2.76	-	2.69	-	2.52
6	2.13	2.16	2.65	2.47	2.02	2.08	2.37	2.26
8	1.91	-	2.01	-	1.84	-	2.31	-
13	1.70	2.3	1.71	2.3	1.71	2.30	2.23	2.2
16	2.60	-	2.40	-	3.35	-	2.50	-
21	2.04	2.34	1.87	2.43	1.93	2.33	2.35	2.50
27	2.23	2.28	2.14	2.25	2.19	2.26	2.52	2.64
30	2.18	2.31	2.13	2.25	2.18	2.24	2.64	2.49
40	2.06	2.25	1.94	2.23	2.04	2.23	2.34	2.43
48	2.09	-	2.07	-	2.03	-	2.41	-

EXTRACCION DE COBRE

T A B L A - I I I

A N A L I S I S D E S O L U C I O N E S

Tiempo de Lixiviación (días)	PRUEBA N° 1			PRUEBA N° 2			PRUEBA N° 3			PRUEBA N° 4 (CONTROL)		
	Extraído (mg)	Acumulado (mg)	% Extracción	Extraído (mg)	Acumulado (mg)	% Extracción	Extraído (mg)	Acumulado (mg)	% Extracción	Extraído (mg)	Acumulado (mg)	% Extracción
6	271.76	271.76	4.90	363.93	363.93	6.49	237.23	237.23	4.23	43.20	43.20	0.77
8	346.77	365.02	6.51	332.41	354.66	6.33	307.80	350.30	6.25	52.80	58.05	1.03
13	390.37	485.62	8.67	394.09	486.34	8.68	351.33	436.83	7.80	64.88	73.13	1.30
21	353.93	553.18	9.87	476.09	668.34	11.93	396.70	546.25	9.75	85.37	98.60	1.76
27	270.65	591.90	10.56	390.88	718.13	12.82	459.41	637.56	11.38	76.81	97.31	1.73
30	217.70	603.9	10.87	395.89	823.14	14.69	414.85	593.30	10.59	77.31	102.56	1.83
40	215.16	657.41	11.73	342.86	862.11	15.39	463.30	699.95	12.49	84.24	113.99	2.03
48	215.6	680.05	12.14	327.47	894.12	15.96	422.40	672.25	12.00	163.74	219.19	3.91

## EXTRACCION DE FIERRO

T A B L A - I V - A

## A N A L I S I S D E S O L U C I O N E S

Tiempo de Lixiviación (días)	PRUEBA N° 1			PRUEBA N° 2			PRUEBA N° 3			PRUEBA N° 4 (CONTROL)		
	Extraído (mg)	Acumulado (mg)	% Extracción	Extraído (mg)	Acumulado (mg)	% Extracción	Extraído (mg)	Acumulado (mg)	% Extracción	Extraído (mg)	Acumulado (mg)	% Extracción
6	230.81	230.81	14.14	126.76	126.76	7.76	172.83	172.83	10.59	147.6	147.6	9.04
8	324.25	364.75	22.34	242.18	249.93	15.31	825.91	338.66	20.75	202.4	212.6	13.03
13	386.62	474.12	29.05	445.32	504.07	30.88	499.48	609.23	37.33	217.3	239.0	14.65
21	319.12	444.82	27.25	387.92	559.67	34.29	425.04	551.09	33.76	206.0	244.5	14.98
27	313.18	548.88	33.63	386.97	668.72	40.97	541.29	703.34	43.09	60.6	120.1	7.36
30	281.74	598.44	36.66	291.59	672.34	41.19	489.88	687.43	42.12	64.4	125.9	7.71
40	264.59	647.29	39.66	353.71	625.46	38.32	524.43	755.48	46.29	48.6	113.8	6.97
48	264.90	674.90	41.35	267.90	588.55	36.06	487.67	767.62	47.03	64.2	279.4	17.12



T A B L A - I V - B

A N A L I S I S D E L O S P R E C I P I T A D O S

PRUEBAS	1° D I S O L U C I O N				2° D I S O L U C I O N				Total en el Precip. (mg)	% Fierro T o t a l
	Volumen Aforado (ml)	Concent. (mg/ml)	Extraído (mg)	% Ext.	Volumen Aforado (mg)	Concent. (mg/ml)	Extraído (mg)	% Ext.		
1	410	0.762	312	-	1,000	0.203	203	-	515	31.55
2	375	0.787	295	-	1,000	0.228	228	-	523	32.04
3	400	0.635	254	-	1,000	0.177	177	-	431	26.40
4 Control	383.2	0.100	38	-	1,000	0.076	76	-	114	6.98

EXTRACCION DE ARSENICO

T A B L A - V - A

A N A L I S I S D E S O L U C I O N E S

Tiempo de Lixiviación (días)	PRUEBA N° 1			PRUEBA N° 2			PRUEBA N° 3			PRUEBA N° 4 (CONTROL)		
	Extraído (mg)	Acumulado (mg)	% Extracción	Extraído (mg)	Acumulado (mg)	% Extracción	Extraído (mg)	Acumulado (mg)	% Extracción	Extraído (mg)	Acumulado (mg)	% Extracción
6	36.66	36.66	1.97	15.86	15.86	0.85	41.24	41.24	2.21	32.1	31.11	1.72
8	69.04	71.47	3.84	50.24	51.21	2.7	62.01	65.05	3.49	39.4	41.61	2.23
13	80.06	97.82	5.25	83.94	95.49	5.1	157.46	174.32	9.37	29.1	40.35	2.16
21	28.43	67.52	3.63	57.13	89.98	4.8	58.08	88.33	4.74	26.9	40.52	2.17
27	30.15	79.04	4.24	50.81	99.86	5.4	53.67	89.00	4.78	25.7	42.00	2.25
30	18.78	75.47	4.05	196.22	258.27	13.9	46.78	85.65	4.60	27.0	45.03	2.42
40	17.44	78.53	4.22	44.26	151.91	8.2	61.13	103.18	5.54	86.6	46.18	2.48
48	19.60	82.49	4.43	29.10	142.87	7.7	55.29	103.04	5.53	40.0	64.95	8.49

T A B L A - V - B

A N A L I S I S    D E    L O S    P R E C I P I T A D O S

PRUEBAS	1° D I S O L U C I O N				2° D I S O L U C I O N				Total en el Precip. (mg)	% Fierro T o t a l
	Volumen Aforado (ml)	Concent. (mg/ml)	Extraído (mg)	% Ext.	Volumen Aforado (mg)	Concent. (mg/ml)	Extraído (mg)	% Ext.		
1	410.0	0.202	82.82	4.45	1,000	0.156	156.	8.38	238.82	12.83
2	375.0	0.250	93.75	5.04	1,000	0.132	132.	7.09	225.75	12.13
3	400.0	0.272	88.80	4.77	1,000	0.104	104.	5.59	192.80	10.36
4 Control	383.2	0.060	22.99	1.23	1,000	0.012	12.	0.64	34.99	1.87

CALCULO DE EXTRACCIONES A PARTIR DEL CONCENTRADO TRATADO

T A B L A VI

PRUEBAS	C O B R E				F I E R R O				A R S E N I C O				A N T I M O N I O				A Z U F R E			
	Inic. (mg)	Fin. (mg)	Ext. (mg)	% Ext.	Inic. (mg)	Fin. (mg)	Ext. (mg)	% Ext.	Inic. (mg)	Fin. (mg)	Ext. (mg)	% Ext.	Inic. (mg)	Fin. (mg)	Ext. (mg)	% Ext.	Inic. (mg)	Fin. (mg)	Ext. (mg)	% Ext.
1	5600	4185	1415	25.3	1632	451	1181	72.4	1860	1545	315	16.9	460	297	163	35.4	6260	3471	2789	49.5
2	5600	3852	1748	31.2	1632	388	1244	72.2	1860	1413	447	24.0	460	269	191	41.5	6260	3107	3153	60.4
3	5600	4153	1447	25.8	1632	439	1193	73.1	1860	1504	356	19.1	460	289	171	37.2	6260	3413	2847	45.5
4 Control	5600	4756	844	15.0	1632	1231	401	24.6	1860	1762	98	5.3	460	359	101	21.9	6260	5492	768	12.3

DISTRIBUCION FINAL DE FIERRO Y ARSENICO EN LA  
LIXIVIACION BACTERIAL DE CONCENTRACION, ARSENICAL

T A B L A VII

PRUEBA	F I E R R O				A R S E N I C O			
	Residuo %	Precipitado %	Solución %	Pérdidas %	Residuo %	Precipitado %	Solución %	Pérdidas %
1	27.63	31.55	41.35		82.95	4.21	12.82	
2	23.77	32.04	36.06	8.10	75.96	12.13	8.16	3.72
3	26.81	26.31	46.87		80.86	10.36	5.53	
4 Control	75.42	7.00	17.12		94.63	1.87	3.48	

## RESUMEN DE EXTRACCIONES

TABLA VIII

PORCENTAJE DE EXTRACCION TO TAL CALCULADO A PARTIR DE:	C O B R E		F I E R R O		A R S E N I C O		A N T I M O N I O		A Z U F R E	
	Solucio nes %	Residuo %	Precipitado + Soluciones %	Concentrado Final %	Precipitado + Soluciones %	Residuo %	Solucio nes %	Residuo %	Solucio nes %	Residuo %
PRUEBA N° 1	12.14	25.26	72.9	72.36	17.03	16.93	-	35.43	-	44.55
PRUEBA N° 2	15.96	31.21	68.1	76.22	20.29	24.03	-	41.52	-	50.36
PRUEBA N° 3	12.00	25.83	73.18	73.10	15.89	19.13	-	37.17	-	45.47
PRUEBA N° 4	3.91	15.07	24.12	24.57	5.35	5.26	-	21.95	-	12.26

PRODUCCION DE FIERRO FERRICO EN LAS SOLUCIONES DE  
LIXIVIACION BACTERIAL

T A B L A IX

Tiempo de Lixiviación	PRUEBA N° 1			PRUEBA N° 2			PRUEBA N° 3			PRUEBA N° 4 (Control)		
	Fe <sup>+++</sup> (gr/lt)	$\frac{\text{Fe}^{+++}}{\text{Fe}^{++}}$	% Fe <sup>+++</sup>	Fe <sup>+++</sup> (gr/lt)	$\frac{\text{Fe}^{+++}}{\text{Fe}^{++}}$	% Fe <sup>+++</sup>	Fe <sup>+++</sup> (gr/lt)	$\frac{\text{Fe}^{+++}}{\text{Fe}^{++}}$	% Fe <sup>+++</sup>	Fe <sup>+++</sup> (gr/lt)	$\frac{\text{Fe}^{+++}}{\text{Fe}^{++}}$	% Fe <sup>+++</sup>
6	.41	1.9	66.1	.16	1.0	51.6	.11	.27	21.5	.06	.2	14.6
8	.51	2.4	70.8	.30	1.4	58.8	.46	1.70	63.9	.15	.5	32.8
13	.82	3.9	79.6	.82	2.6	72.5	.97	4.6	82.2	.36	1.7	53.7
21	.95	6.3	86.4	.84	3.2	76.3	.95	3.8	79.1	.44	1.6	62.8
27	.71	7.1	86.4	.89	8.9	89.0	1.04	7.8	87.4	.05	.5	33.3
30	.56	5.6	84.9	.81	8.1	89.0	1.01	10.1	90.0	.05	.5	33.3
40	.83	10.3	91.2	1.50	11.5	92.0	1.53	15.3	93.8	.05	.5	33.3
48	.71	7.1	87.6	.68	5.2	84.0	1.44	11.0	91.8	.01	.1	5.0

RELACION DE PESOS DE COBRE, FIERRO Y ARSENICO EN SOLUCION

T A B L A X

D I A	P R U E B A N° 1		P R U E B A N° 2		P R U E B A N° 3		P R U E B A N° 4 (Control)	
	Cu/As	Fe/As	Cu/As	Fe/As	Cu/As	Fe/As	Cu/As	Fe/As
6	7.41	6.32	22.93	7.98	5.75	4.19	2.35	4.59
8	5.02	4.69	6.61	4.82	4.96	5.25	1.34	5.13
13	4.87	4.82	4.69	5.30	2.23	3.17	2.22	7.46
21	12.44	11.22	8.33	6.79	6.82	4.80	3.16	7.65
27	8.97	10.38	7.69	7.61	8.55	10.08	2.99	1.26
30	11.59	15.00	8.01	1.99	8.66	10.47	2.85	2.38
40	12.33	15.16	7.74	7.99	7.57	8.57	3.16	1.82
48	11.00	13.50	11.25	9.20	7.64	8.82	4.55	1.78



RELACION DE PESOS DE COBRE, FIERRO Y  
ARSENICO EN EL RESIDUO DE LIXIVIACION

	Cu/As	Fe/As
PRUEBA N° 1	2.70	0.29
PRUEBA N° 2	2.72	0.23
PRUEBA N° 3	2.76	0.29
PRUEBA N° 4 (Control)	2.69	0.70

RELACION DE PESOS DE COBRE FIERRO Y  
ARSENICO EN EL CONCENTRADO INICIAL

Cu/As                      Fe/As  
3.01                              0.81

T A B L A X I

ANALISIS DEL CONTENICO

- Antes del Tratamiento:

% Cobre	% Fierro	% Arsénico	% Antimonio	% Azufre
28.0	8.16	9.3	2.3	31.3

- Después del Tratamiento\*:

PRUEBAS	% Cobre	% Fierro	% Arsénico	% Antimonio	% Azufre
1	35.2	3.8	13.0	2.5	29.2
2	35.7	3.6	13.1	2.5	28.8
3	35.9	3.8	13.0	2.5	29.5
4	27.8	7.2	10.3	2.1	32.1
Control					

\* (Certificado de análisis laboratorios Alfred Night).

- Control de las Muestras:

PRUEBAS	PESO INICIAL (gr)	PESO FINAL (gr)	SOLUBILIZADO (%)
1	20	11.892	45.0
2	20	10.795	48.0
3	20	11.571	42.0
4	20	17.110	14.5
Control			

## 5. INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS

La figura 1 nos muestra las gráficas de extracción de cobre en solución, se obtiene una extracción relativamente acelerada hasta las 2 primeras semanas extrayéndose hasta 9% para las 3 pruebas inoculadas, luego decae durante las 5 semanas posteriores, obteniéndose un aumento de 3.5% para las pruebas 1 y 3, y 7% para la prueba 2.

Creemos que la causa se debe a la insuficiencia de hierro en el concentrado tratado, recordemos que las bacterias al oxidar los minerales presentes liberan al hierro como sulfato ferroso, el cual es necesario como fuente de energía. En la figura 6 se muestra que después de 1 1/2 semana de lixiviación un 70% del hierro presente en la solución está en la forma férrica incrementándose este porcentaje posteriormente; esto significa que el hierro presente en el sustrato es insuficiente para producir un equilibrio dinámico  $Fe^{+++}/Fe^{++}$ , como consecuencia, la población bacteriana permanece constante y la solubilidad de los minerales decae. En la variante estéril se logra una extracción de cobre de 2% hasta la 5 1/2 semana, luego aumenta ligeramente hasta finalizar la prueba, probablemente debido a una contaminación en la última semana.

La extracción de hierro en solución se presenta en la figura 2. Durante las 2 primeras semanas la extracción es de 29%, 31% y 37% correspondiente a las pruebas 1, 2 y 3, respectivamente, luego

de la 7ma. semana es de 41%, 36% y 47%, notamos que durante este lapso el incremento es menor de 10% en todas las 3 pruebas inoculadas; por la cual concluimos que referido al fierro total lixiviado, ésta se efectuó fundamentalmente en el período inicial.

Los aumentos y descensos mostrados en las curvas son con secuencia de la distribución que adopta el fierro liberado, encontrándose en diversas proporciones, ya sea en el precipitado o bien en la solución, según la acidez del medio; se ampliará este aspecto al comentar la figura 4.

Un aspecto desfavorable en la operación fue encontrar en las primeras semanas de tratamiento, luego de cada período de lixiviación (fecha de control), el marcado descenso del pH, tanto que incluso escapaba al del rango de trabajo (min 1.7). Para subsanar este aspecto se alcalinizaba con NaOH hasta alcanzar el pH de trabajo a experimentar (alrededor de 2.3); este aspecto es desfavorable para la actividad bacteriana, porque la variación del pH de los medios no debe exceder de 0.2 con peligro de producirles un shock que inhibe su actividad y tardará tiempo para que se recuperen.

Sobre la prueba N° 3 llevada a cabo para evaluar la acción del incremento de iones en solución y su efecto sobre la población bacteriana, por las gráficas obtenidas, las extracciones son ligeramente menores referido a la prueba N° 2, concluyéndose por lo tanto, que se ha manifestado una ligera acción inhibidora por el aumento del nivel de iones en solución.

En el gráfico de extracción de arsénico en solución (fig. 3) se nota ciertos máximos para las pruebas 2 y 3, indudablemente que

corresponden a condiciones óptimas de lixiviación para los sulfuros de arsénico.

Suponemos que estas condiciones corresponden para pH comprendidos entre el mínimo obtenido (en algunos casos 1.7 - ver tabla II) y el seleccionado ( 2.3); queda pendiente para futuras pruebas, experimentar con los pH comprendidos en este rango. A diferencia de los gráficos de extracción de cobre en el cual las desviaciones no son marcadas, se manifiesta la evidencia por un período corto selectividad en la disolución del arsénico con respecto al cobre.

Analizando los resultados presentados en la tabla X, la relación de los pesos de cobre y arsénico en las soluciones nos hacen sugerir que se ha lixiviado mayor cantidad de cobre que arsénico, debido a que dichas relaciones son mayores que la relación de concentración inicial 3.01, aunque durante el transcurso de la lixiviación en ciertas ocasiones la relación es menor. El veredicto final de la incertidumbre se manifiesta en el residuo de lixiviación, en donde las relaciones cobre-arsénico son en todas las pruebas menores que la del concentrado inicial, concluyéndose que existió una significativa selectividad en la lixiviación. Tiene que tenerse cuenta además que el cobre solubilizado provenía de dos fuentes minerales, como son la enargita y la chalcopirita, mientras que el arsénico provenía casi totalmente de la enargita.

Una información más precisa sobre la preferencial disolución de un componente, se lograría lixiviando bacteriamente muestras minerales individuales, en nuestro caso solamente enargita de grado de museo. Pero como en la práctica nuestros concentrados arsenicales son

siempre un compuesto de minerales sulfurados, no se podría correlacionar estrictamente los parámetros obtenidos en el laboratorio con los de pruebas a una escala mayor.

Debe observarse que en la prueba control, por lixiviación química se logra mayor solubilidad del arsénico que en las pruebas inoculadas.

El hierro se lixivia selectivamente con respecto al arsénico, tal como se muestra en las relaciones mostradas en la tabla X, - el residuo de lixiviación se presenta muy pobre en hierro con respecto al concentrado inicial, disminuyendo de 8.16% a 3.8% para las pruebas inoculadas, en la prueba control la disminución es de 8.16% a 7.2%.

Cuando la acidez del medio es baja (pH menor de 2), el hierro se encuentra fundamentalmente en la solución (fig. 4) a juzgar por los miligramos (mg) presentes, el rango de pH trabajado fue de 1.7 a 2.7 y principalmente alrededor de 2.

El comportamiento del arsénico es similar al del hierro, presentándose a bajo pH mayor cantidad de arsénico en solución (fig. 5), aunque este aspecto es más notorio para el hierro. Influencia que ejerce el pH sobre la distribución de hierro en la solución y el precipitado.

<u>PRUEBAS</u>	<u>pH</u>	<u>% Fe EN SOLUCION</u>
1	2.1	56
2	2.1	53
3	2.0	63

A valores de pH menores de 2.1 el fierro se encuentra fundamentalmente en solución.

Las transformaciones biológicas sobre los minerales que contienen antimonio (tetraédrita) han hecho posible su solubilización tal como lo muestran los análisis del residuo de lixiviación, obteniéndose hasta 41.5% de extracción de antimonio (prueba N° 2) a diferencia de la obtenida para el arsénico que sólo llegó a 24% para la misma prueba, demostrándose su carácter de mayor solubilidad por efecto bacterial. Los procesos pirometalúrgicos de tostación no eliminan satisfactoriamente el antimonio.

Habíamos denotado la presencia de azufre de los sulfuros, como fuente de energía para los procesos metabólicos bacteriales, confirmamos este carácter sulfo-oxidante, al haber liberado hasta 50% S en el concentrado tratado, por acción química se extrae sólo 12%.

En anteriores trabajos habíamos reportado, sobre la contaminación de las pruebas de control, para el presente trabajo, se adicionó periódicamente (semanal) gotas de esterilizador químico, consiste en una solución saturada de  $HgCl_2$ , en las últimas semanas se discontinuó su uso, posible causa de una leve contaminación en la última semana de tratamiento.

La discrepancia encontrada al realizar los cálculos de porcentajes de extracción de cobre ya sea a partir de las soluciones o bien del residuo final obtenido, se debe a que el cobre precipita también tanto como el fierro y arsénico. El cobre contenido en el precipitado fue disuelto con HCl, el cual representa la diferencia de valores obtenidos en la tabla VIII.

a recuperación del cobre de estas soluciones arsenicales, - por cementación o electrodeposición es riesgosa por motivos de contaminación ambiental, generándose en ambos procesos arsenamina ( $AsH_3$ ), el cual es un gas tóxico, por lo tanto la aplicación de la técnica - de extracción por solventes sería la más conveniente para recuperar el contenido de cobre, este reactivo es altamente selectivo para el cobre y su uso va en aumento.

Los procesos biológicos efectuados durante el transcurso del proceso tuvo sus etapas marcadas, los cuales pueden resumirse de manera siguiente:

- Durante los 5 primeros días aproximadamente corresponden a una lixiviación química.
- La siguiente etapa corresponde a la lixiviación bacteriana propiamente dicha, va paralelamente asociada en la curva de desarrollo a la fase exponencial de crecimiento, período comprendido hasta la 2da. semana. Etapa en la cual la bacteria ataca la parte sulfurada del mineral directamente. Etapa estacionaria, predominio de la lixiviación química, la disolución se efectúa por acción de los productos finales del metabolismo bacteriano, principalmente sulfato férrico. Aunque existe población bacteriana constante, ésta se encuentra principalmente en la solución debida a la disminución en el sustrato de sus fuentes energéticas, hierro y azufre.

La evolución del sulfato férrico en las soluciones de lixiviasiones (fig. 6) nos da una aproximación del transcurso de las etapas descritas.



## 6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Las conclusiones que pueden derivarse de este estudio preliminar son las siguientes:

a) Las bacterias lixivian minerales sulfurados, tales como la enargita, pirita, chalcopirita y tetraedrita.

b) La liberación de arsénico del concentrado se efectuó principalmente por acción bacterial y se efectivizó mientras éstas se reproducían aceleradamente.

c) La enargita es resistente al ataque químico, el sulfato férrico la ataca débilmente.

d) Las bacterias pueden permanecer activas en la presencia de arsénico y antimonio disueltos, pero la concentración iónica inhibe ligeramente la actividad bacterial.

e) Para el tratamiento bacterial del concentrado de Quiruvika es necesario adicionar fierro exterior.

f) La lixiviación de arsénico con respecto al cobre es ligeramente mayor en todas las pruebas efectuadas, manifestándose por lo tanto una apreciable selectividad.

g) En la introducción habíamos considerado como objetivo principal de estudio la factibilidad de separar el cobre del arsénico,

este objetivo se podría lograr sin duda por métodos hidrometalúrgicos, solubilizando selectivamente los sulfuros de arsénico, quedando en el residuo de lixiviación en consecuencia un concentrado de cobre de bajo contenido, o libre de arsénico.

Otra alternativa es lixiviar totalmente el concentrado (si no hay selectividad), con esto se lograría la total puesta en solución de los valores metálicos y para luego recuperar el cobre de esta solución. Esta última alternativa aunque factible tiene restricciones, debido a que las velocidades de extracción logradas son lentas, aunque puede aumentarse esta velocidad, por optimización de los parámetros operativos.

La primera alternativa está sujeta a un estudio más amplio, pero es el más factible de adoptar.

Con el objeto de contribuir al desarrollo de pruebas futuras, recomendamos tener en consideración los siguientes aspectos:

a) Uno de los factores gobernables que tiene especial influencia al proceso de lixiviación bacterial es el pH, debido a esto y con objeto de dilucidar la selectividad en la disolución debe realizarse pruebas futuras, para encontrar el pH óptimo de trabajo.

b) Debe complementarse los estudios posteriores con la medición del potencia redox (Eh) de la solución lixivante, este dato es necesario para correlacionarla con los diagramas de Pourbaix y evaluar si el ambiente de trabajo corresponde a rangos de disolución.

c) Las pérdidas de agua por evaporación al agitar las pulpas fueron de un promedio de 25.2 ml/día. Será necesario alimentar en

forma continua los vasos de lixiviación con agua, con una finalidad doble: ya sea para compensar las pérdidas de agua por evaporación y evitar la disminución gradual del pH, con ello aseguraríamos un mejor control de las soluciones, lo cual facilitaría la evaluación del incremento de iones en solución, necesario para confeccionar la gráfica concentración en función del tiempo y luego calcular la velocidad de extracción (mg/Lt/hr).

d) Una comparación entre la técnica de frascos agitados y vasos agitados con impulsores para asegurar la aereación y uniformidad de la pulpa es necesaria, con esta última forma se controla mejor los análisis, la manipulación menos laboriosa y se evita posibles errores.

Hacemos la comparación porque en nuestro medio no contamos con un enérgico agitador, como es el GYROTARY INCUBATOR SHAKER que utiliza como práctica standard frascos de 250 ml con 20 á 30 gr. de mineral. Inicialmente habíamos utilizado frascos Erlenmeyers con 3 gr. de mineral como máximo, se encontró inconvenientes al controlar las pruebas (medición de pH, análisis, etc.).

e) El uso de la centrífuga al preparar los inóculos posibilitaría obtener un inóculo altamente concentrado, a partir de los cultivos de enriquecimiento.

f) Para pruebas futuras en mayor escala deben realizarse en tanques de lixiviación, agitación con impulsores, en donde se conseguirá tratar mayor cantidad de concentrado, la optimización de las condiciones para el crecimiento bacterial posibilitaría obtener altas velocidades de extracción.

g) Existen varias áreas para estudios posteriores, tales como:

- El efecto de tamaño de las partículas sobre la velocidad de lixiviación y extracción total.
- Efecto de la estructura cristalina sobre la extracción.
- Recuperación de cobre de las soluciones por extracción por solventes y electrodeposición.
- Eliminación de minerales no reaccionados de los residuos de lixiviación.
- Recuperación de los valores metálicos preciados (oro y plata) de los residuos de lixiviación.
- Determinación de la más efectiva manera de proveer oxígeno y dióxido de carbono.
- Efecto de las variaciones de las condiciones ambientales sobre la velocidad de lixiviación y extracción.
- El tiempo mínimo de permanencia de sustrato compatibles con las velocidades de crecimiento bacterial.

La lixiviación bacterial está en tránsito desde su etapa em pírica a una sistematización en su estudio, los recientes progresos - realizados están definiendo los postulados que rigen cada uno de sus etapas y esta llamada a ser en el futuro una técnica de primordial importancia en las extracciones de los metales.

Cabe expresar finalmente que las pruebas aquí iniciadas son primarias, de las cuales se han desprendido conclusiones que gravitaran para futuras pruebas, y sólo la experimentación constante sobre nuestros minerales nos permitirá crear una real y propia tecnología.

## R E F E R E N C E S

1. SULLIVAN JOHN D.: Chemical and Physical features of copper leaching "Copper Metallurgy". AIME Transactions, vol. 106, 1933.
2. PETERSEN ULRICH: Genesis of ore deposits in the Andes of Central Perú. Ph.D. Thesis Harvard University Cambridge, Massachusetts, September, 1962.
3. POURBAIX, M.: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous solutions (Pergamon, London), 1966.
4. GARRELS, R.M. and CHRIST: Mineral Equilibria, New York, Harper and Row, 1960.
5. MOSS, F.J. and ANDERSEN, J.E.: The effects of Environment of bacterial leaching rates. Proc. Aust. Inst. Min. Met. N° 225, March, 1968.
6. CRAIG and BARTON, P.B.: Thermochemical approximations of sulphate salts. Economic Geology. Vol. 68, 493-506, 1973.
7. DUTRIZAC, J.E. and MAC DONALD R.J.C.: Ferric ion as a leaching medium. Minerals Sci. Engng. Vol. 6, N° 2, April, 1974.
8. BRUYNESTEYN, A. and DUNCAN, D.W.: Microbiological leaching of sulphide concentrates, Canadian Metallurgical Quarterly, Vol. 10, N° 1.
9. BRUYNESTEYN, A.: Seminario sobre lixiviación bacterial, La Oroya - Toromocho, Informe MINERO PERU, Setiembre, 1975.
10. LIXIVIACION BACTERIAL DEL CONCENTRADO DE LA CIA. MINERA ALIANZA (Informe del autor no publicado), INCITEMI, Octubre, 1975.

11. BRUYNESTEYN, A. and DUNCAN, D.W.: Lixiviación biológica de minerales sulfurados, Informe Naciones Unidas, New York, April, 1972.
12. PETERS, E.: The physical chemistry of hidrometallurgy, Symposium of hidrometallurgy, Chicago, 1973.
13. PETERS, E.: Thermodynamic and Kinetic factors in the leaching of sulphide minerals from Ore deposits and dumps. Denver Colorado, February, 1970.
14. ROMAN, R.J. and BENNER, B.R.: The dissolution of copper concentrates. Minerals Sci. Engng., Vol. 5, N° 1, January, 1973.
15. WADSWORTH, M.E.: Advances in the leaching of sulphide minerals. Minerals Sci. Engng. Vol. 4, N° 4, October, 1972.
16. MURR, L.E. and BERRY, V.K.: An electron microscope study of bacterial attachment to chalcopyrite: Microstructural aspects of leaching, Symposium of hidrometallurgy, Las Vegas, February, 1976.
17. WADSWORTH, M.E.: Principles of hidrometallurgy, short course sponsored by the TMS Continuing Education Committee.
18. POLKIN, S.I.: Bacterial selective leaching of arsenic and copper from sulphide-oxide tin concentrates; mechanism of leaching. Proc. 9th. International Mineral Processing Congress, Prague 1970 (Traducción del ruso y revisión Ing. José Vidalón).
19. SATO, M.: Oxidation of sulfide ore bodies, Economic Geology, Vol. 55, p. 928-961, 1960.
20. SKINNER, B.J. and LUCE, F.D.: Studies of the sulfosalts of copper III. Phases and phase relations in the system Cu - Sb - S, Economic Geology, Vol. 67, p. 924-938.
21. MASKE, S.: Studies of the sulfosalts of copper I. Phases and phase relations in the system Cu - As - S, Economic Geology, Vol. 66, p. 901-918.

22. SILVERMAN, M.P. and LUNDGREN, D.G.: Studies on the Chemoautotrophic iron bacterium *Ferrobacillus ferrooxidans*, *Journal of Bacteriology* 77, p. 642-647, 1959.
23. EHRLICH, H.L.: Bacterial oxidation of arsenopyrite and enargite, *Economic Geology*, Vol. 59, p. 1306-1312, 1964.
24. DUNCAN, D.W., TRUSSELL, P.C. and WALDEN, C.: Leaching of chalcopyrite with *Thiobacillus ferrooxidans*: Effect of surfactants and shaking, *Appl. Microbiol.* 12, p. 122-126, 1964.
25. MALOUF, E.E.: The role of Microorganisms in Chemical Mining, *Mining Engineering*, November, 1971.
26. POLKIN, S.I., ADAMOV, Z.V. and PANIN, V.V.: Selective extraction of copper and arsenic from a bacterial solution and its regeneration, *Tsvetnaya Metallurgiya*, p. 27-31, 1972(3).
27. LATIMER, W.M.: The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solutions, 2nd. ed. New York, Prentice Hall, 1958.