

# REFRACTARIEDAD DE CONCENTRADOS AURÍFEROS

## REFRACTORY OF GOLD CONCENTRATE

Vladimir Arias Arce, Rosa Coronado Falcón, Luis Puente Santibañez  
Daniel Lovera Dávila\*

### RESUMEN

En la extracción y purificación de los metales preciosos se utilizan diversas técnicas: gravimétricas, piroquímicas, hidroquímicas, electroquímicas, entre otras no convencionales; principalmente para minerales sulfurados o complejos sulfurados que contienen oro encubierto o microscópico.

La influencia de la presencia de pirita, pirrotita, arsenopirita, estibinita, galena y minerales de cobre y telurio; que retardan e inhiben la transformación del oro metálico a solución, logran atenuarse o reducirse mediante otros tratamientos necesarios, complementarios al proceso de cianuración, los que pueden ser ciclos de tostación, lixiviaciones acuosas con soluciones ácidas o básicas bajo condiciones controladas de presión y temperatura, electro oxidación bajo potencial eléctrico, secuencias de ultrasonido y mediante la lixiviación bacteriana.

Se describen algunos procesos y las reacciones químicas importantes a tomarse en cuenta en estudios más detallados que servirán de fundamento en proyectos de investigación aplicada.

**Palabras clave:** Mineral de oro refractario, concentrados refractarios, oro microscópico, tratamiento de concentrados, pirometalurgia, hidrometalurgia.

### ABSTRACT

In the extraction and purification of precious metals diverse techniques gravimetric, pyrochemical, hydrochemical, electrochemical are used main to ore sulfides or complex sulfides that contain concealed gold or microscopic gold. The influence of the pyrite presence, copper minerals, that they slow down, they inhibit and /or the transformation metallic gold in solution, they manage to attenuate themselves or to be reduced by means of other necessary treatments that they complement to the cyaniding process, those that can be cycles of roasting, watery leachings with basic acid solutions or under controlled conditions of pressure and temperature, electro oxidation under electrical potential, sequences of ultrasound and by means of the bacterial leaching.

**Keywords:** gold, concentrated refractory, microscopic gold, treatment of concentrated, pirometallurgy, hydrometallurgy.

## I. INTRODUCCIÓN

Una cantidad significativa de oro puede estar íntimamente asociada con sulfuros y/o arseniuros, por lo cual recibe el nombre de mineral refractario. La mayoría de las veces, la cianuración de estos minerales requiere largos periodos de lixiviación y, desafortunadamente, bajas recuperaciones de oro.

Los concentrados refractarios de oro también son sometidos a tratamientos piroquímicos de tostación, calcinación y fusión para lograr la oxidación y reducción de sus componentes, acarreado problemas de baja recuperación, prolongados periodos de tratamiento, contaminación al medio ambiente, alto consumo de reactivos, alto costo operativo; entre otros.

\* Instituto de Investigación de la Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y Geográfica, UNMSM, Lima-Perú.  
E-mail: iigeo@unmsm.edu.pe

El conocimiento del uso de otras tecnologías para el tratamiento de los llamados concentrados refractarios nos ayudará a reducir y/o a minimizar dichos problemas.

Dentro de las tecnologías que se pueden usar como pretratamientos a la cianuración y fundición, encontramos la tostación, la lixiviación ácida básica, disolución en autoclave, electro oxidación, ultrasonido y la biolixiviación. Dichas tecnologías de una u otra manera facilitan la conversión de los compuestos presentes que acompaña al oro en las especies refractarias, de manera que faciliten la liberación de las partículas metálicas de oro; para luego, entrar en contacto íntimo con la solución cianurada y/o ser colectado en un lecho de fusión.

Razón por la cual, este trabajo de investigación tiene como objetivo facilitar el conocimiento de las tecnologías para el tratamiento adecuado de los concentrados y materiales con altos contenidos de oro (Doré). Asimismo, busca la mitigación de la contaminación ambiental.

## II. DESCRIPCIÓN DE TECNOLOGÍAS

### 2.1. Generalidades

El oro se encuentra frecuentemente entrelazado o cubierto de pirita o de minerales sulfurosos, y la práctica usual, para extraer el oro de este tipo de mena refractaria, consiste en moler la mena, tanto como sea necesario o tostarla a temperaturas que sobrepasan los 500 °C, con la finalidad de oxidar a los sulfuros. Infortunadamente las operaciones de tostación, usualmente convierten en insoluble a una porción del oro. La oxidación acuosa bajo presión ofrece un método alternativo al de tostación para descomponer los sulfuros y deja un residuo a partir del cual el oro puede removerse más fácilmente mediante un tratamiento posterior con solución de cianuro.

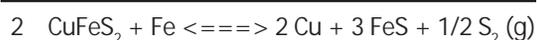
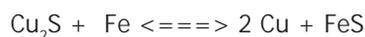
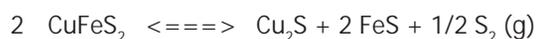
A temperaturas y presiones elevadas, algunos minerales sulfurosos se disuelven en el agua ante la presencia de oxígeno, y otros requieren de medios acuosos ácidos o básicos. Sin embargo, para todos ellos, es esencial la presencia de un reactivo catalizador oxidante si se desea tener una operación exitosa. La oxidación acuosa de minerales sulfurados se puede auxiliar con la presencia de hidróxido de amonio, acetato de amonio o permanganato de potasio. Se debe resaltar que la digestión ácida a presión es el proceso de oxidación acuosa con ciertas ventajas económicas.

### 2.2. Descomposición piroquímica de sulfuros

En un análisis mineralógico de un concentrado, se observa que los sulfuros se constituyen principalmente por calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), pirita ( $\text{FeS}_2$ ), calcosina ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) y digenita ( $\text{Cu}_9\text{S}_5$ ). Por lo tanto, centramos el interés en el comportamiento de estas especies minerales.

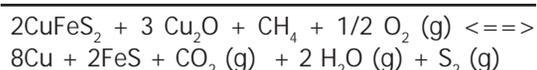
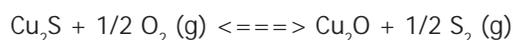
Es relevante señalar que, tanto la pirita como la covelina y la digenita se descomponen térmicamente con gran facilidad (sobre 500 °C) en pirrotita ( $\text{FeS}$ ) y calcosina, respectivamente(7,8). El azufre gaseoso ( $\text{S}_{2(g)}$ ), se puede recuperar del ambiente inerte por condensación, en estado sólido.

I. Descomposición térmica de calcopirita y posterior adición de hierro.

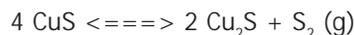
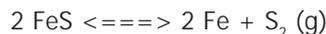
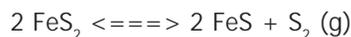
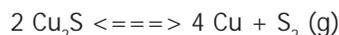


El cobre y calcosina pueden ser separados de la pirrotita por diferencia de densidad.

II. Descomposición térmica de calcopirita y reacción posterior de la calcosina en ambiente controlado.



III. Sólo descomposiciones térmicas y separación de escorias por densidad.



Los compuestos arseniados se encuentran en cantidades despreciables; sin embargo, su efecto en la contaminación ambiental no lo es. Su toxicidad depende del componente activo ( $\text{As}^{3+} \gg \text{As}^{5+} \gg$  órgano arsénico), es bioacumulable en el ser humano, produciendo, entre otros, cáncer a la piel.

Los compuestos relevantes corresponden a enargita, «cobre gris» y arsenopiritas.

En fundición, el 50% de ellos se va en gases, y el resto en escorias. Los productos comercializables son trióxido de arsénico y arsénico elemental.

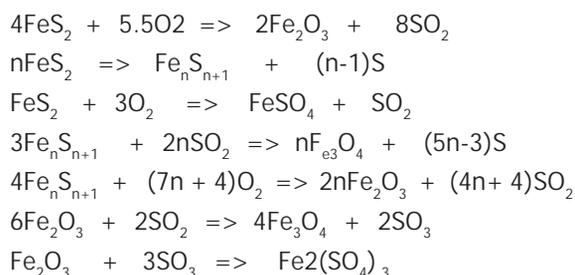
### 2.3. Tostación de menas de oro

La tostación es un proceso industrial para la conversión de sulfuros en sulfatos solubles, en solución ácida acuosa, permitiendo así la cianuración normal, después del lavado previo de residuos. No obstante la tostación en pequeña y mediana escala genera dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>), no recuperable, el cual contamina el ambiente, existen normas de protección ambiental que restringen la realización.

La tostación se efectúa cuando el oro está asociado íntimamente con minerales piriticos que dificultan la extracción de oro al nivel deseado; se hace esencial una tostación de la mena antes de la cianuración, para liberar el oro. Por ello muchos investigadores han escrito extensos artículos donde se describe, en forma comprensiva, la práctica de oxidación y reducción de los compuestos minerales.

#### 2.3.1. Tostación de menas conteniendo pirita y pirrotita

Según estudios realizados por Norwood, 1939(11), en la conversión de sulfuros (Pirita) de hierro a óxidos tienen a lugar las siguientes reacciones químicas:



La influencia de la temperatura y las presiones parciales de las diversas zonas del horno y de los gases son determinantes para alcanzar los mejores resultados. Es frecuente el uso de materiales piriticos como una fuente de calor y como un agente reductor.

Los resultados de las pruebas de tostación efectuados por Norwood, llevadas a cabo a diferentes temperaturas, concluyen que los residuos con alto contenido de oro serán cianurados.

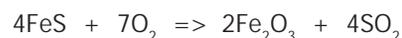
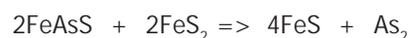
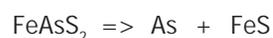
También estableció que temperaturas iniciales de 450 a 550 °C favorecen la oxidación directa del FeS<sub>2</sub> a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; mientras que temperaturas iniciales sobre 650 °C favorecen la eliminación completa de cualquier sulfato ferroso formado. Sin embargo, la determinación de las condiciones de temperaturas óptimas se complica por el hecho de que las menas, generalmente, contienen cierto número de minerales distintos a los sulfuros de hierro y que pueden catalizar reacciones o, de otro modo, afectar el comportamiento del producto.

Estudios llevados a cabo por Gill y por Schwab y Philinis, los indujeron a concluir que la velocidad de oxidación de la pirita está determinada no por el proceso químico, sino por la difusión de la fase gaseosa, y que la formación de sulfatos tiende a cerrar los poros del óxido de hierro producido, deteniendo, por lo tanto, la completitud de la reacción. De aquí que la ausencia de porosidad de una calcina se atribuye a la oxidación incompleta por la formación del Ion sulfato(14).

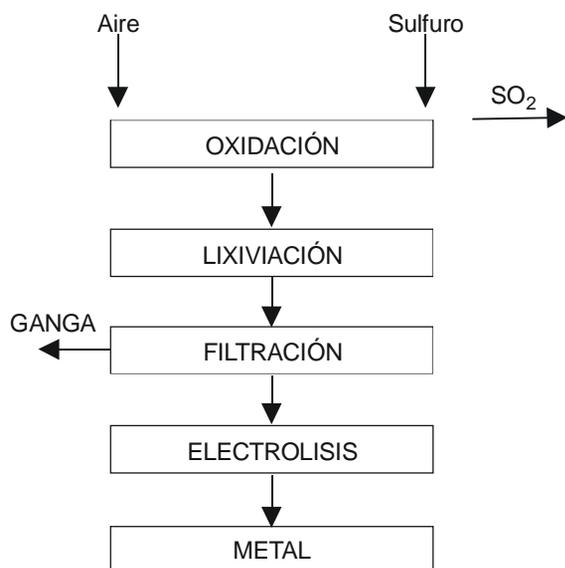
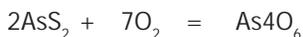
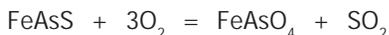
#### 2.3.2. Tostación de menas con Arsenopirita

La tostación de un concentrado con predominancia de arsenopirita puede llevarse a cabo bajo condiciones controladas [4, 7, 8] mediante dos formas:

**A) Oxidación parcial por tostación.** Donde la mena se tuesta en un flujo de aire restringido y a una temperatura aproximada de 450 °C (dependiendo de las características particulares de la mena, la oxidación será sólo parcial). A estas condiciones de tostación, el arsénico se oxida para formar el óxido arsenioso altamente volátil y se evita la formación del pentóxido de arsénico no volátil. El hierro de la mena también se oxida mayormente a magnética en lugar de hematita.



**B) Oxidación completa por tostación.** La mena se tuesta con abundante flujo de aire y a una temperatura superior de 650 °C, donde la mayor parte del arsénico puede removerse como un óxido arsenioso volátil, pero también puede formarse algo de arseniato férrico. Este puede actuar de modo similar que el sulfato ferroso.



### 2.3.3. Tostación de menas conteniendo estibina

De los compuestos de antimonio, el más perjudicial a la cianuración es la estibina, por disolverse en ésta y la consiguiente formación de tioantimonitos y luego antimonitos. Claro comportamiento cianicida. Por ello se recomienda tostar la mena conteniendo la estibina en una atmósfera oxidante para provocar la volatilización en la forma de óxido y favorecer la formación del «vidrio de antimonio»,  $\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$  [17].

### 2.3.4. Tostación en presencia de cloruro de sodio

La disminución de reservas de menas oxidadas de oro y el subsiguiente tratamiento de menas de oro, conteniendo minerales metálicos sulfurados, los que incluyen al sulfuro de plata, conducen al desarrollo de la tostación clorurizante y sus procesos de lixiviación complementarios.

La adición de la sal favorece el mismo proceso de tostación y el siguiente proceso de cianuración alcalina; entonces, se puede destacar las siguientes acciones:

1. Incrementa la extracción de oro a partir de la lixiviación de calcinas tratadas con cloruro de sodio.
2. La oxidación se produce a menor temperatura y en el menor tiempo.

La técnica consiste en adicionar alrededor del 10% en peso de la mena para un contenido de azufre de 2,5-3,0 %. La deficiencia de azufre se cubre con la adición de pirita. Luego, la mezcla se tuesta usualmente en hornos de hogar múltiple tipo «Wedge», a temperaturas que no excedan los 600°C, de modo que los valores de la mena se convierten en cloruros solubles siendo lixiviados subsiguientemente en agua o en una solución acidificada de sal.

**2.4. Tratamiento de las calcinas.** El producto tostado o calcinado puede ser tratado de diversas maneras, dependiendo de la factibilidad y viabilidad; ello comprende:

- Ciclos de enfriamiento al aire o en medios acuosos.
- Reducción de tamaño a las necesidades requeridas, a fin de liberar las partículas metálicas.
- Recuperaciones gravimétricas como primera etapa de concentración del metal valioso.
- Tratamientos acuosos ácidos o básicos para separar metales solubles y/o adecuar la alcalinidad requerida.
- Aplicación de la cianuración convencional.

Frecuentemente, se modifica el procedimiento anterior para satisfacer las condiciones individuales de cada mena; por ejemplo, para ciertas menas se puede omitir la molienda y para otras se debe lavar la calcina con agua, ácido o algún álcali.

### 2.5. Algunas consideraciones para pretratamiento acuoso

**2.5.1. Efecto del área superficial.** En la teoría clásica de la disolución de sólidos en líquidos se menciona que la velocidad de disolución es directamente proporcional al área superficial. De aquí la velocidad de disolución observada disminuye con el incremento del tiempo debido a la reducción del área superficial del sólido a medida que su disolución avanza, aunque la velocidad por unidad de área permanece constante.

Entonces cuando sobre la superficie del mineral no se forma un producto insoluble de reacción, la velocidad de disolución observada permanece constante.

La inconsistencia técnica en explicar la velocidad de disolución constante obvia la hipótesis que ha sido adelantada, que es la disolución por picado, la cual incrementa el área superficial por unidad de peso, tal que el área superficial total permanece, aproximadamente, constante.

**2.5.2. Formación de Películas.** Sin embargo, es posible que uno de los productos de reacción pueda ser insoluble en la solución y forme una película sobre la superficie de la partícula. Por ejemplo, Stenhouse y Armstrong [15] reportaron la formación de óxido de hierro hidratado insoluble a partir de la pirita en NaOH, con la consiguiente formación de azufre elemental a partir de la pirita, cuando se trata con acetato de amonio. En tales reacciones, la velocidad de reacción disminuye considerablemente con el incremento del tiempo a medida que crece la película formada.

#### Agentes usados para la oxidación de sulfuros

Sólidos	Líquidos	Gaseosos	Otros
KMnO <sub>4</sub> , NaOH	O <sub>2(aq)</sub> , Cl <sub>2(aq)</sub> , Fe <sup>3+</sup>	O <sub>2</sub>	Bacterias
(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Aire	Electrólisis

Tradicionalmente, los más frecuentemente estudiados han sido el oxígeno, el cloro y el ion férrico. Sin embargo, el oxígeno en sí puede usarse en cualquier solución. Posnjak y Merwin (12,14) reportaron que el ion férrico. Sin embargo, el oxígeno en sí puede usarse en cualquier solución. Es de precisar que el Ion férrico es soluble sólo en soluciones comparativamente ácidas y su solubilidad depende de la concentración del ácido y de la temperatura.

El orden de la velocidad de oxidación a temperatura ambiente es como sigue: Cl<sub>2</sub> - Fe - O<sub>2</sub>; el cloro oxida la mayoría de los sulfuros en pocas horas, el hierro, en varios días; pero el oxígeno puede tomar años, pero a temperaturas sobre los 100 °C, puede oxidar sulfuros en unas pocas horas.

**2.5.3. Formulación Matemática.** La cinética de la disolución de sulfuros depende de los iones oxígeno en el sistema, además de los factores geométricos, temperatura y presión.

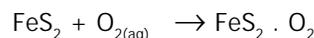
$\text{FeS}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{S}^\circ$ , Energía de activación 13.3 kcal/mol

$$\frac{d[\text{FeS}_2]}{dt} = -k A P_{\text{O}_2} \quad \text{mol/s.cm}^2.\text{atm.}$$

A = Área superficial

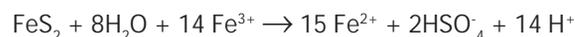
$$k = 0.125\text{EXP}[-13.3/\text{RT}]$$

La reacción de acuerdo a un modelo en el que interviene la absorción de oxígeno sobre el sitio reactivo superficial [9] está determinada por la siguiente reacción química:



Donde a pH bajo se tendrá la lenta formación de S<sup>°</sup>; y contrariamente a pH alto, se favorecerá la formación de S<sup>°</sup> y de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

La disolución de pirita bajo la presencia de sulfato férrico es representada por la siguiente reacción:



La velocidad de la reacción está representada por la siguiente ecuación:

$$\frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{dt} = -k \frac{W[\text{Fe}^{3+}]}{V[\text{Fe}][\text{H}^+]^{0.44}} \text{EXP}[-20.5/\text{RT}] \quad \text{mol/s}$$

W y V representan el peso y volumen, respectivamente.

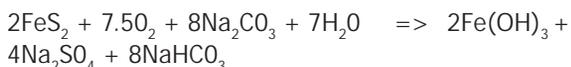
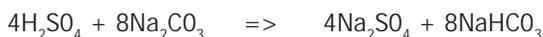
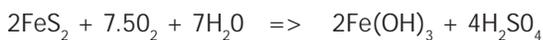
La oxidación acuosa de sulfuros es particularmente compleja, debido a las muchas variables involucradas; puede ser completamente comprendida y eficientemente aplicada sólo en la medida en que se clarifiquen los aspectos cinéticos de las reacciones individuales.

#### 2.6. Los sulfuros en digestión a presión

La lixiviación de sulfuros en autoclave se realiza a temperatura y presión elevadas para lograr la oxidación y solubilización del azufre, y su separación. Por esta técnica, el producto de autoclave es una solución ácida en la que los metales del mineral son solubles. En tanto un lodo atrapa las especies inertes como arcillas y partículas de metales preciosos. Posteriormente, se efectúa la neutralización para enseguida efectuar la cianuración.

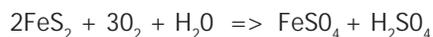
En el proceso de lixiviación a presión y temperaturas controladas de especies sulfuradas, donde intervienen el aire u oxígeno y la presencia de carbonato de sodio, normalmente se oxidan los sulfuros para dar ácido sulfúrico [10,13]. Además,

durante dichas lixiviaciones se forman hidróxido de hierro y sulfato de sodio, como puede observarse en las siguientes ecuaciones:



De acuerdo con la literatura, la generación de ácido sulfúrico a partir de la pirita parece proceder en tres etapas principales:

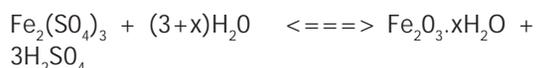
1. Oxidación del hierro y el azufre del mineral para producir ácido sulfúrico más sulfato ferroso soluble.



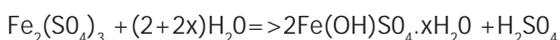
2. Conversión del sulfato ferroso y formación del sulfato férrico. Etapa de control del proceso.



3. Finalmente, la hidrólisis del hierro férrico, la que procede a valores de pH menores que 1.0 y a temperaturas superiores a 150 °C.



Es de considerar que a valores de pH mayores que 1.0, el sulfato férrico se hidroliza para formar ácido sulfúrico y una sal básica insoluble.



Siendo muy escasa la concentración del ión férrico en solución. En un pH de 1.0 la concentración de equilibrio del ión férrico se incrementa, rápidamente cuando se incrementa la acidez libre.

En la lixiviación de menas auríferas, el contenido de hierro en la solución se controla del mismo modo que para el ácido. Lo favorable de esto es que durante la lixiviación a presión, el oro no es atacado y permanece en el residuo y es la solución la que se desecha. Un incremento en la acidez y una alta concentración de hierro resultante en la solución de descarte, constituyen una ventaja. Sin embargo, éstas deben ser controladas de modo tal que después de la lixiviación a presión no quede nada de pirita sin oxidar, ya que esto puede resultar en una baja extracción de oro después de la cianuración.

La efectividad de la digestión ácida a presión, sobre otros procesos de digestión a presión, puede determinarse cuando:

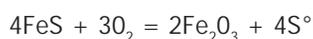
1. En el proceso se requiere solamente aire u oxígeno como reactivo y por lo tanto resulta más económico que otros procesos de digestión a presión.
2. El período de oxidación es usualmente más corto que con los otros procesos de digestión a presión.

## 2.7. Electrooxidación de especies sulfuradas

La electroobtención asistida por un potencial externo es capaz de destruir compuestos complejos presentes en minerales refractarios(16). Además, se desarrolla un proceso no contaminante; oxidando químicamente el azufre del mineral a sulfato o bisulfato, evitando así el encapsulamiento del oro; teniendo, además, control sobre la emisión de contaminantes importantes como arsénico, antimonio y azufre al medio ambiente.

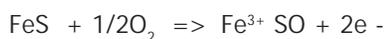
La reacción sobre la superficie del mineral se puede considerar como un proceso de electrolisis, involucrando dos reacciones simultáneas: La reducción del oxidante y la oxidación del mineral con la transferencia de electrones a través del enrejado cristalino del mineral. El proceso es análogo a la corrosión de metales. Las siguientes ecuaciones demuestran la transferencia de electrones postulada por esta teoría.

La ecuación global para la oxidación de pirrotita por oxígeno es:

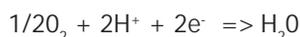


La reacción procede como sigue:

- a. La reacción inicial es la disolución anódica de  $\text{Fe}^{2+}$  y la liberación de azufre elemental desde la celda cristalina.



Los electrones son transferidos a través del enrejado mineral y se consumen en la reducción catódica del oxígeno a agua.



- b. En la siguiente etapa, el ión ferroso se oxida a ión férrico por el oxígeno molecular y hay una reducción simultánea del oxígeno a agua.



- c. La etapa final es la hidrólisis del ión férrico



Con la probabilidad de que la reducción del oxígeno es la etapa controlante de la velocidad,

esta reacción en electrodos de metal se ha estudiado intensivamente.

La adición de un reactivo químico catalizador de la oxidación encaminará la reacción hacia la región ácida o alcalina.

## 2.8. Ultrasonido en la Lixiviación de Minerales

El ultrasonido es una vibración mecánica con un rango mayor al audible por el oído humano, que se transmite a través de un medio físico y es orientado, registrado y medido en Hertz, con ayuda de un aparato creado para ese fin.

Rangos de sonido:

Infrasónica	Sónica o audible	Ultrasónica
1 – 16 Hz	16 - 20 KHz	20 KHz a más

La prueba de ultrasonido en materiales metálicos es realizada con ondas de 0.2 a 25 MHz, dependiendo de los resultados obtenidos.

Las ventajas de su aplicación en materiales derivan de las características que a continuación se citan:

- Se propagan en todos los medios elásticos donde exista fracciones de materia (átomos o moléculas capaces de vibrar).
- La intensidad de vibración depende de la separación interpartículas.
- Detección y caracterización de discontinuidades por su alta capacidad de penetración.
- Alta velocidad de transmisión de energía sonora a través del medio acuoso.
- Mínima dispersión y absorción de energía de la onda ultrasónica.

El uso del ultrasonido (US) en los procesos industriales [5] se ha incrementado durante los últimos años. Un cierto número de procesos ha sido introducido en la industria, pero muchos de ellos permanecen todavía a escala de laboratorio, por lo que no han sido comercialmente desarrollados.

En particular, la aplicación de ultrasonido de alta intensidad en fluidos no homogéneos [1], como gases, líquidos con partículas en suspensión, gotas o burbujas, representan un campo promisorio de aplicación. Recientes estudios muestran el uso en áreas como la emulsificación,

homogeneización, desaglomeración, sonoquímica, aceleración de reacciones químicas, rotura de moléculas complejas, cristalización, filtración, desgasificación, cribado, limpieza, separación, etc.

### 2.8.1. Reacciones sobre las superficies metálicas

Las reacciones con la participación de metales se dividen en dos tipos:

1. Las reacciones donde el metal reacciona y, por lo tanto, se consume.
2. Reacciones donde el metal sirve como un catalizador, por ejemplo, en las reacciones de hidrogenación sonoquímica.

Durante la acción del US se forman nuevas superficies que son afectadas posteriormente por los agentes de la solución. El US limpia las superficies ocupadas por las impurezas mecánicas, óxido, etc. Como resultado, se aumenta el área de superficie y se disminuye el tamaño de las partículas metálicas. También, en algunos casos pueden formarse emulsiones muy finas a partir de mezclas de solventes no miscibles.

El cambio de la frecuencia del ultrasonido puede cambiar las rutas de reacciones químicas con participación de metales e influir en las propiedades de los catalizadores (Pt, Pd), si este cambio se realiza durante su producción. El US de alta densidad favorece a la formación de los sólidos e iónicos estratiformes y las reacciones de intercalación. En general son conocidas:

1. Las reacciones que se aceleran en el campo del ultrasonido (por ejemplo, la rapidez de hidrogenación de los compuestos no saturados en presencia de los catalizadores metálicos heterogéneos: Pt, Pd, Ni) se aumenta en  $10^3$  y  $10^5$  veces, debido a la acción del ultrasonido y
2. Reacciones que no tienen lugar en ausencia del ultrasonido; por ejemplo, la interacción entre Cu o Ni metálicos y ligandos azometínicos [6].

### 2.8.2. Mecanismo de aplicación del ultrasonido

La aplicación a superficies metálicas puede ser brevemente descrita de la siguiente manera:

1. El flujo acústico es el movimiento del líquido inducido por la onda sonora (una conversión del sonido a la energía cinética) y no es un efecto cavitacional.

2. La formación de cavidades asimétricas sobre la superficie metálica que es un resultado directo de la destrucción de burbujas de corta duración cerca de la superficie.

Como resultado de la cavitación, tiene lugar la deformación de la superficie, junto con la fragmentación y reducción del tamaño de partículas que aparecen.

## 2.9. Acción bacteriana en minerales sulfurados

La extracción y purificación de metales, a partir de minerales, es un proceso químico que causa contaminación ambiental. Una alternativa la representa las bacterias quimilítróficas del azufre, las que pueden oxidar este elemento y generar ácido sulfúrico, que solubiliza metales mezclados con azufre. Este proceso se conoce como Lixiviación Bacteriana; se aplica como una excelente opción para reducir la contaminación ambiental.

Históricamente, a finales de 1976 (Harvey y Crundwell, 1997) se verificó que un grupo de bacterias se desarrollaba en ambientes de minerales sulfurados con presencia de carbonatos como fuente de  $\text{CO}_2$ ; las que se conocen como bacterias autotróficas del hierro, describiéndose dos géneros: las *Ferrobacillus* y las especies *F. ferrooxidans*, *F. sulfooxidans* y *Thiobacillus thiooxidans*.

En procesos metalúrgicos, la LB es sencilla, barata y ecológica; sus productos no contaminan el ambiente (Navarrete et al., 2001). Una de sus principales ventajas económicas consiste en aprovechar menas de minerales sulfurados metálicos de baja ley (SMBL), ya que por los métodos quími-

cos tradicionales no es rentable; por ello no se explotan, a pesar de que contienen oro, plata, cobre y metales radiactivos: uranio, radio, etc.

### 2.9.1. Lixiviación de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) por *Thiobacillus ferrooxidans*

*Thiobacillus ferrooxidans* se cultiva en pirita como fuente de energía, el análisis de microscopio electrónico de transmisión indica cambios en la superficie de la pirita, asociados con modificación de su morfología. *Thiobacillus ferrooxidans* sintetiza un mucopolisacárido cuando está íntimamente adherido al mineral, ello favorece la oxidación de azufre para solubilizar el metal del mineral, éste sufre corrosión en el sitio específico de mayor concentración de azufre, esto se detecta en la topografía de la pirita en el sitio del ataque bacteriano o zona de concentración del sulfuro. La investigación con técnicas de espectroscopia electrónica y fluorescencia de rayos X(3) demuestran la existencia de una capa micro porosa soluble (MPS) que cubre la superficie del sulfuro.

### 2.9.2. Mecanismo directo de la Lixiviación Bacteriana por *Thiobacillus*

Las bacterias quimilítróficas(2) oxidan directamente minerales refractarios sulfurados. La investigación por microscopio electrónico de transmisión y barrido revela que estas bacterias se adhieren a la zona de concentración del azufre para usarlo como fuente de energía y generan la capa MPS, con el que se asegura la unión física cápsula-mineral para la oxidación del azufre inorgánico que produce el ácido sulfúrico; en consecuencia, se causa la solubilización del metal del mineral y la desintegración de su estructura cristalina.

**Cuadro N.º 1.** Características fisiológicas y bioquímicas de *Thiobacillus ferrooxidans*, adaptables a concentrados de mineral refractario.

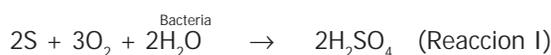
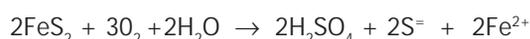
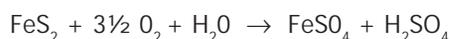
Variable	Valor recomendado
Temperatura	35 °C, 100 °C
Rango de pH	2.3 – 3.2
Eh	-500 mV
Conc. del ion ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ )	10 $\text{g}^{-1}$
Conc. sulfuro metálico (%)	10-25
Densidad de inóculo bacteriano	5-7% (v/v)
Fuente de nitrógeno (N)	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 3.0 $\text{g}^{-1}$ (p/v), inclusive $\text{N}_2$
Fuente de carbono (C)	$\text{CO}_2$ 0.2% (v/v), inclusive carbonatos
Fuente de oxígeno	$\text{O}_2$ insuflado intensivo
Fuente de energía y/o azufre	Sulfuros minerales

Estas observaciones al microscopio electrónico probaron que *Thiobacillus* disuelve la superficie del cristal del mineral en la zona de concentración del azufre. Se sabe que *Thiobacillus* oxida hidróxidos metálicos mediante dos mecanismos para solubilizar el mineral sulfurado de baja ley. Una implica el ciclo férrico-ferroso o mecanismo indirecto. La otra depende del contacto físico bacteria-cristal del mineral independiente del ciclo férrico-ferroso.

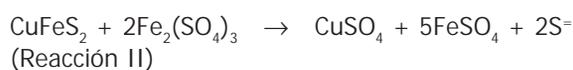
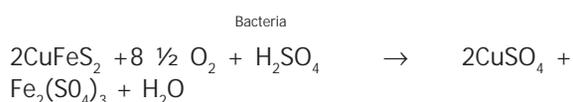
La secuencia del proceso se representa como sigue:

- Oxidación de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  (ferroso a férrico) para la síntesis de energía.
- Solubilización del azufre de la superficie del mineral por el ácido sulfúrico derivado de su oxidación para mantener su crecimiento.
- Unión directa de la bacteria con la superficie del mineral sulfurado.

La acción de *Thiobacillus* sobre la superficie de la pirita:



La acción quimiolitotrófica de *Thiobacillus* sobre la superficie de la calcopirita:

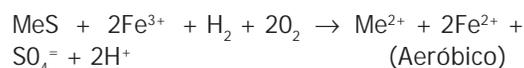


El sulfuro ( $\text{S}^=$ ) producido por *Thiobacillus* durante la lixiviación de la pirita (II) se oxida por la bacteria y libera ácido sulfúrico (I).

### 2.9.3. Mecanismo indirecto de LB por *Thiobacillus*

El sulfato férrico en solución y la concentración de oxígeno son básicos en el tratamiento de SMBL por *Thiobacillus* como: galena ( $\text{PbS}$ ), calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), bornita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ) y esfalerita ( $\text{ZnS}$ ), pirita, marcasita ( $\text{Fe}_2\text{S}_3$ ), covelita ( $\text{CuS}$ ), calcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) y molibdenita ( $\text{MoS}_2$ ); como lo re-

portan Tuovinen et al. (1991). En general, se reporta que el ión férrico, solo o en mezcla, es la especie química de la lixiviación de MSBL por *Thiobacillus*. El ión férrico influye indirectamente, actúa sobre MSBL. Las reacciones siguientes representan el mecanismo en fases aeróbica/anaeróbica por *Thiobacillus* en minas<sup>(2)</sup>.



Cuando *Thiobacillus* oxida el ión ferroso a férrico es cíclico por: 1) la interacción del ión férrico con SMBL; y 2) regeneración del ión férrico a ferroso, debido al ácido sulfúrico liberado, disminuye el pH, el ión férrico se reduce a ión ferroso para mantener el ciclo en acidez extrema (Fowler y Crundwell, 1998).

La bacteria *Thiobacillus* lixivia directa e indirectamente minerales por reducción de ión férrico. Normalmente ambos fenómenos son simultáneos en la naturaleza. De los minerales, los de cobre, la calcopirita se lixivia biológicamente. La bacteria oxida directamente estos elementos que son parte de la calcopirita con valencia reducida con hierro ferroso o sulfato ferroso. *Thiobacillus* oxida hierro ferroso y azufre elemental; durante la fase inicial de la oxidación consume sulfato y el pH aumenta, lo que provoca la precipitación del sulfato férrico y las sales de cobre como la anterita.

### III. CONCLUSIONES

- La extracción de metales de valor comercial con bacterias quimiolitotróficas de minerales sulfurados de baja ley, es de interés en biohidrometalurgia para la explotación de menas, que por la baja concentración del metal no se tratan con métodos tradicionales.
- El potencial *Thiobacillus* y archeobacteria para lixiviar minerales incluso radiactivos *in situ* o de reactor, abren prometedoras posibilidades para la optimización del recurso minero en la industria de metalurgia extractiva, en especial si se realizan verdaderas acciones conjuntas entre los centros de investigación y la industria.
- La aplicación de la electrooxidación como pretratamiento a un mineral sulfuro refractario de oro y plata muestra magníficos resultados, al obtener incrementos en la extracción de oro y de plata.

- d. La oxidación de la pirita está determinada no por el proceso químico, sino por la difusión de la fase gaseosa y que la formación de sulfatos tiende a cerrar los poros del óxido de hierro producido; deteniendo, por lo tanto, la completitud de la reacción. De aquí que la ausencia de porosidad de una calcina se atribuya a la oxidación incompleta por la formación del Ion sulfato.
- e. El producto tostado o calcinado puede ser tratado de diversas maneras, dependiendo de la factibilidad y viabilidad; ello puede comprender ciclos de enfriamiento al aire o en medios acuosos, reducción de tamaño, recuperaciones gravimétricas como primera etapa de concentración del metal valioso, tratamientos acuosos ácidos o básicos y, finalmente, la cianuración convencional.
- f. El cambio de la frecuencia del ultrasonido puede cambiar las rutas de reacciones químicas con participación de metales, influir en las propiedades de los catalizadores. Si este cambio se realiza durante su producción, el US de alta densidad favorece a la formación de los sólidos y iónicos estratiformes.
- g. La oxidación acuosa de sulfuros es particularmente compleja; debido a las muchas variables involucradas puede ser completamente comprendida y eficientemente aplicada sólo en la medida en que se clarifiquen los aspectos cinéticos de las reacciones individuales.

#### IV. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BENAVIDES, MÁXIMO D. y ROJO, JULIO. (2002). *Aplicación de Ultrasonido en CIP para minerales Auríferos*. Venezuela, Univ. Experimenta Politécnica.
2. BRIERLY, C. L. and BRIGGS, A. P. (1997). *Minerals Biooxidation/Bioleaching: guide to developing an Economically Viable Process*. PDAC Annual Meeting. Toronto, Canada, March.
3. GILBERT, S. R. (1988). *et al. Comparative economic of bacterial oxidation and Roasting as a Pretreatment for Gold recovery from an Auriferous pyrite Concentrate*. CIM Bulletin 81, pp 89–94.
4. HABASHI, F. (1985). «Extractive Metallurgy». Vol. 3 *Pyrometallurgy*. New York, NY 10276, Gordon and Breach Science Publishers.
5. Kharisov, Boris I. (1999). «Uso de Ultrasonido en Procesos Químicos». *Rev. Ingenierías UANL – México*, Vol. II, N.º 5, pp 13–20.
6. KUZHAROV, A. S. (1979). *et al. Zhurn. Fiz. Khim.* LIII(8), pp 2064–2066
7. MIHOVILOVIC, BORIS Y KILT, P. (1996). *Descomposición Térmica para Beneficio de los Minerales Sulfurados*. , Santiago, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Departamento de Ingeniería Industrial.
8. MIHOVILOVIC, BORIS. (1995). *Uso del Sistema Cu-Fe-S y Otros para beneficio de los minerales sulfurados de cobre chilenos*. Santiago, Universidad de Chile, Departamento de Ingeniería Industrial, Marzo de.
9. MILTON E., WADSWORTH. (1986). *Procesos Hidrometalúrgicos–Rate Processes of Extractive Metallurgy*. México, Editorial Trillas S.A.
10. NAGY I., MRKUSICH, P., MCCULLOCH, H. W. (1966). *Chemical Treatment of Refractory Gold Ores*. Research Report N.º 38, Randburg. South Africa, 9<sup>th</sup> June.
11. NORWOOD, A. F. (1939). *Roasting and Treatment of Auriferous Flotation Concentrate*. Australas. Inst. Min. And Met. Proc. N116, pp 391 – 412.
12. POSNJAK, R. AND MERVIN, H. E. (1948). *The system Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O*. J. Am. Chem. Soc. Vol 44 pp. 1965 – 1994.
13. RAMOS ARROYO, YANN RENE *et al.* (2004). *Características geológicas y mineralógicas del distrito de Guanajuato*. Rev. Mexicana de Ciencias Geológicas, Vol. 21, N.º 2, p. 268–284.
14. SALAS, OLIVERT. (1992). *Eva et al. Procedimiento para el tratamiento de minerales sulfurados previo a la extracción de oro por cianuración*. Cuba, Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica.
15. STENHOUSE, J.F. (1952). The Aqueous Oxidation of pyrite. *Cen. Min Met. Bull* Vol. 45, pp. 49–53.
16. TIBURCIO MUNIVE, ENCINAS ROMERO *et al.* (2002). *Pretratamiento por Electrooxidación de Minerales Refractarios*. Universidad de Sonora, Dpto. Química y Metalurgia.
17. TOTSUO, TOSHINYUKI SAKAI. (1956). *Metallurgy of Antimonial Ores bearing gold and silver*. J. Min. Inst. Japan. Vol. 72. pp. 123 – 128.