

## BIOLIXIVIACIÓN DE LA ESFALERITA: MINERALOGÍA DEL PROCESO

ERICA MEJÍA R.<sup>1,A</sup> JUAN D. OSPINA<sup>2,B</sup> MARCO A. MÁRQUEZ<sup>3,C</sup> ÁLVARO L. MORALES<sup>4,D</sup>

<sup>1,2,3</sup> Escuela de Ingeniería de Materiales, Grupo de Mineralogía Aplicada y Bioprocesos, Universidad Nacional de Colombia, Medellín AA 1027, Colombia.

<sup>4</sup> Grupo de Estado Sólido, Sede de Investigación Universitaria, Universidad de Antioquia, Medellín AA 1226, Colombia.

<sup>a</sup> ermejia@unalmed.edu.co, <sup>b</sup> judospinaco@unalmed.edu.co, <sup>c</sup> mmarquez@unalmed.edu.co, <sup>d</sup> amoral@fisica.udea.edu.co

### RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue estudiar la mineralogía del proceso de biolixiviación de la esfalerita por cepas compatibles con *Acidithiobacillus ferrooxidans* y cultivos mixtos de *Acidithiobacillus ferrooxidans* y *Acidithiobacillus thiooxidans*. Las nuevas fases formadas y las alteraciones superficiales, se caracterizaron mediante el uso de espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier, microscopía electrónica de barrido con analizador de estado sólido tipo y difracción de rayos-X. Los microorganismos fueron adaptados previamente al mineral disminuyendo gradualmente la fuente principal de energía y aumentando el contenido de pulpa. Los experimentos se realizaron en ausencia de sulfato ferroso y dos distribuciones de tamaño de partícula, pasante malla Tyler 200 y 325. El porcentaje de extracción de zinc fue alrededor del 60 por ciento. La caracterización realizada con espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier y difracción de rayos X mostró una disminución en las bandas de carbonatos a través del proceso y la formación de bandas de yeso. Imágenes de SEM no evidenciaron la formación de películas recubriendo granos de esfalerita. Los resultados sugieren que la oxidación de la esfalerita es independiente del tamaño de partícula y de los microorganismos empleados.

**Palabras claves:** proceso de biolixiviación, esfalerita, carbonatos, yeso, potencial redox.

### ABSTRACT

This study aims to evaluate mineralogical of sphalerite bioleaching process using *Acidithiobacillus ferrooxidans*-like bacteria and mixed culture of *Acidithiobacillus ferrooxidans*-like and *Acidithiobacillus thiooxidans*-like. The new formed phase and alteration of surface was characterized using Fourier transform infrared, scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy and X-ray diffraction. The strains were adapted by gradually decreasing of the main energy sources and increasing the mineral content. The experiments were performed in absence of ferrous sulphate and two mineral particle sizes 200 and 325 Tyler meshes. Zinc lixiviation was around 60%. Fourier transform infrared showed decreasing of carbonate bands in the process and the formation of gypsum bands. scanning electron microscopy images did not show the formation of coating films on sphalerite grains. The results suggesting that sphalerite oxidation is independent on the particle size and the type of microorganism employed

**Keywords:** Bioleaching process, sphalerite, carbonate, gypsum, redox potential.

## 1. INTRODUCCIÓN

La esfalerita ( $Zn_xFe_{1-x}S$ ) es la fuente primaria de zinc en el mundo, presentando gran interés en aplicaciones industriales como la galvanización de aceros, obtención de latón, en fabricación de pinturas y en la industria textil (Peng *et al.*, 2005, Harmer *et al.*, 2006). Alrededor del 85% de zinc se recupera a nivel mundial por métodos hidrometalúrgicos y el 15% restante corresponde a métodos pirometalúrgicos. Sin embargo, las altas emisiones de  $SO_2$  en ambos métodos y el alto consumo de ácido sulfúrico asociados con los procesos hidrometalúrgicos, son cada día más difíciles de aceptar, por lo que el futuro de estas tecnologías se ve comprometido (Hsu *et al.*, 1995, Sauza *et al.*, 2007, Xia *et al.*, 2008, 2009). La lixiviación bacteriana se muestra como una alternativa debido a sus bajos costos de capital y operación, versatilidad en adaptación a diferentes procesos y diversos tipos de mena, además es un proceso más amigable con el medio ambiente (Marsden & House, 1992, Brierley e Luinstra, 1993; Hsu *et al.*, 1995, Watling, 2006). Recientemente se ha generado interés en la biolixiviación de la esfalerita (ZnS), desarrollándose varios estudios con microorganismos acidófilos mostrando una buena recuperación del zinc (Fowler y Crundwell, 1998, Boon *et al.*, 1998, Rodríguez *et al.*, 2003, Da Silva 2004, Ballester 2005, Donati and Sand 2006, Zapata *et al.*, 2007). Pese a esto, aún no existe un acuerdo sobre los mecanismo de lixiviación de la esfalerita durante este tipo de proceso, ni una teoría aceptada que lo explique (Rodríguez *et al.*, 2003). En las últimas décadas, grandes progresos se han hecho en la comprensión del mecanismo de biolixiviación e industrialización de la esfalerita (Xia *et al.*, 2008). En varias investigaciones se ha encontrado la formación de una capa de azufre elemental que limita el acceso de la solución lixivante a la superficie del mineral (Lazama *et al.*, 2003, Rodríguez *et al.*, 2003, Da Silva 2004, Zapata *et al.*, 2007). Zapata *et al.*, 2007 propuso dos posibles mecanismos de formación de una capa de azufre elemental durante la

biolixiviación de esfalerita por *Acidithiobacillus ferroxidans* la conversión *in situ* de una capa de azufre elemental durante la disolución de zinc y otro donde la oxidación de la esfalerita genera la formación de polisulfuros como fase intermedia, los cuales una vez en solución son oxidados a azufre elemental y precipitados sobre las partículas de esfalerita. Usando modelos cinéticos convencionales se ha podido observar que la velocidad de disolución de la esfalerita durante los procesos de biolixiviación está determinada por la velocidad de difusión a través de la capa de azufre elemental (Lazama *et al.*, 2003, Rodríguez *et al.*, 2003, Liao *et al.*, 2004, Da Silva 2004, Giaveno *et al.*, 2007). Se ha encontrado además que la presencia de bacteria azufre oxidante permiten la conversión de esta capa en un componente soluble como  $SO_4^{2-}$  incrementando de este modo la eficiencia del proceso y en muchos casos no se evidencia la formación de esta (Fowler & Crundwell 1999, Lizama *et al.*, 2003, Sauza *et al.*, 2007, Zapata *et al.*, 2007). Es evidente por lo tanto, que es necesario investigaciones que permita un mejor entendimiento del proceso.

La caracterización mineralógica de productos en diferentes tipos de procesos de beneficio de minerales es llamado "Mineralogía del proceso", la cual es llevada a cabo como una herramienta fundamental para la optimización, planificación y supervisión de procesos de beneficio (Marsden y House, 1992). Así, una comprensión adecuada de la mineralogía del proceso de biolixiviación de esfalerita es esencial para comprender el mecanismo y por tanto optimizar este tipo de procesos a escala industrial. Por otra parte, para el sector minero es importante desde el punto de vista económico y ambiental el conocimiento de las fases formadas durante el proceso y su influencia en la velocidad de disolución de zinc ya que de este modo se podría mejorar la cinética y por tanto la recuperación de este metal base (Zapata *et al.*, 2007).

El principal objetivo de este trabajo fue evaluar el proceso de biolixiviación de la esfalerita usando un cultivo de *Acidithiobacillus ferrooxidans* y cultivos mixtos de *Acidithiobacillus ferrooxidans* y *Acidithiobacillus thiooxidans*, con dos distribuciones de tamaño de partícula, pasante malla 200 y 325 Tyler, además conocer las fases minerales generada, dando soporte para el entendimiento del mecanismo llevado a cabo en este tipo de procesos.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1 Mineral

Los experimentos se realizaron usando una muestra natural de esfalerita proveniente de la mina El centeno, Buriticá Antioquia, Colombia. El mineral se sometió a un proceso de conminución, luego a concentración gravimétrica en mesa Wilfley y finalmente se realizó un proceso de flotación espumante con el fin de obtener un concentrado rico en esfalerita. El concentrado fue molido utilizando un mortero de ágata y tamizado con el fin de asegurar dos distribuciones de tamaños de partícula, pasante 200 y 325 mallas Tyler. El mineral se esterilizó en autoclave a 18psi y 120°C durante 20 minutos. Mediante el uso del microscopio óptico de luz plana polarizada, modo luz reflejada, se confirmó que la fase mineral principal fué esfalerita (ZnS) con cantidades menores de pirita (FeS<sub>2</sub>), calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>) y cuarzo (SiO<sub>2</sub>).

### 2.2 Ensayos de biolixiviación

Se utilizaron cepas compatibles con *Acidithiobacillus ferrooxidans* y cultivos mixtos de *Acidithiobacillus ferrooxidans* y *Acidithiobacillus thiooxidans* las cuales proviene de la mina de carbón "El Vampiro II" ubicada en el sector de Santa Bárbara, Morales, Cauca. Las cepas fueron aisladas en el laboratorio de Biomineralogía, Universidad Nacional de Colombia sede Medellín (proceso descrito en Cardona, 2008). Los microorganismos fueron previamente adaptados al mineral en medio T&K por remplazo sucesivo de Sulfato ferroso por concentrado de

esfalerita. El medio fue acidificado a pH 1,8 con ácido sulfurico. Los experimentos se inocularon con 10%(v/v). Los ensayos de biolixiviación se llevaron a cabo por 30 días en erlenmeyers de 500ml, utilizando un volumen de trabajo de 300ml, conteniendo 10%(p/v) de esfalerita, incubadas a 180 ± 2rpm y 30 ± 1 °C. Todas las condiciones fueron replicadas y se incluyó el respectivo control abiótico.

### 2.3 Análisis químico

Diariamente se hizo un seguimiento de la cinética del proceso mediante medidas de pH (HACH HQ40d multi PHC30103) y potencial redox (Shot Handylab 1 Pt 6880) *in situ* (electrodo de referencia Ag<sup>0</sup>/AgCl). La muestra se retiró del erlemeyer luego de 24 horas del proceso y posteriormente cada 5 días. Las muestras se centrifugaron en el equipo DIAMOND IEC DIVISION, por 15 minutos a 3000rpm con el fin de separar la muestra líquida de la sólida. La concentración de Zn en solución fue evaluada por absorción atómica en un equipo AA Spectrometer S Series Thermo Electron Corporation y el hierro total y ferroso en solución fue medido usando un espectrofotómetro UV-visible marca GENESYS™ 10 por el método de la 1,10-fenantrolina (Standard Methods, 1999).

### 2.4 Análisis mineralógico

#### 2.4.1 Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

La muestra sólida se caracterizó usando espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier en un equipo marca Shimadzu Advantage 8400 empleando pastillas de KBr (modo transmitancia). Para esta técnica se tomaron 2mg de muestra en 200mg de KBr. El número total de *scans* fue 20 con resolución espectral de 4cm<sup>-1</sup>, en un rango de longitud de onda de 400-4000cm<sup>-1</sup> con corrección Happ-Henzel.

#### 2.4.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Esta técnica se empleó con el fin de definir las relaciones texturales entre las fases presentes

producto de la biolixiviación. Las imágenes de SEM se tomaron en un equipo marca JEOL JSM 5910 LV, con detector de estado sólido tipo EDS marca OXFORD para los análisis microquímicos.

#### 2.4.3 Difracción de rayos X (DRX)

Esta técnica se utilizó con el fin de determinar la presencia o formación de fases minerales cristalinas producto de la oxidación bacteriana durante diferentes periodos del proceso. Los análisis se realizaron empleando un difractómetro marca Bruker D8ADVANCE con una velocidad de barrido de  $2^\circ$  por minuto y radiación  $\text{Cu } \lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ , radiación generada 35kV y 30mA. Los espectros se analizaron por medio del software Diffrac Plus Eva, haciendo uso de la base de datos PDF 2.0.

### 3. RESULTADOS

#### 3.1 Caracterización mineralógica inicial

Con base en las observaciones de secciones pulidas, mediante el uso de microscopio de luz plana polarizada, modo de operación luz reflejada, se pudo constatar que en el concentrado la esfalerita se presenta como constituyente mayoritaria (80%), acompañada por proporciones menores de calcopirita (10%), pirita (4%) y cuarzo (6%) para la malla 200 y 80,5% de esfalerita, 8,2% de calcopirita, 2% de pirita y 4,3% de cuarzo para la malla 325. Los cristales de esfalerita presentan inclusiones considerables de calcopirita, principalmente en forma de gotículas,  $4\mu\text{m}$  en promedio, mostrando textura *disease*. Por medio del software Image Pro-plus se encontró que los granos de calcopirita representan en promedio el 20% de los granos de esfalerita. Dentro de los minerales de la ganga se detectó como componente mayoritario cuarzo, además de aluminosilicatos y carbonatos. A partir de los análisis microquímicos, se pudo constatar que el hierro en la esfalerita varía entre 1,2 y 3,57%p/p. El contenido de cadmio vario entre 0,82y 1,18%p/p.

#### 3.2. Microscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

En espectros de FTIR, Fig. 1, y Fig. 2, se observó que las bandas correspondientes a carbonatos, para los dos tamaños de partícula, disminuyen a medida que avanza el proceso, además se presenta un aumento en las bandas típicas de yeso. En general, para todas las muestras, se evidenciaron una serie de bandas características, como las bandas alrededor de las frecuencias  $3400$ ,  $2800$  y  $1620 \text{ cm}^{-1}$  son atribuidas al modo de estiramiento de las moléculas del grupo hidroxilo y agua estructural (Xuguang 2005), la banda creciente alrededor de  $2935$  se relaciona con el carbono total presente en la superficie de las bacterias (Xia et al, 2008), la presencia de cuarzo se vio reflejada en las bandas  $798$ ,  $779$  y  $694 \text{ cm}^{-1}$ , además fue posible observar bandas características de carbonatos  $1360$ - $1440$ ,  $875$ ,  $798 \text{ cm}^{-1}$ , y yeso  $1154$ ,  $1005$ ,  $607$ ,  $663$ ,  $478 \text{ cm}^{-1}$  (Márquez 1999).

#### 3.3 Microscopia electrónica de barrido

En las figuras #2 y 3 se pueden observar imágenes de SEM correspondientes al día cinco, diez y quince del proceso, para las malla Tyler 200 y 325 respectivamente, en éstas se aprecian granos individuales de esfalerita conservando bordes definidos y granos con evidencias de oxidación mostradas por golfos, *pits* y surcos de corrosión. A medida que avanza el proceso se observan granos de esfalerita con mayor deterioro (golfos y pits de corrosión más pronunciados). Los controles abióticos luego de 30 días del proceso no muestran oxidación aparente. Es importante anotar que los granos de calcopirita contenidos dentro de la esfalerita no muestran evidencia de oxidación. Además, el proceso fue muy similar para ambos tipos de cultivo.

#### 3.4 Análisis químico

La curva de disolución de zinc y el potencial de óxido reducción, para todos los ensayos, no muestra el periodo de latencia habitual en los procesos de biolixiviación. La disolución fue lineal desde el comienzo del proceso, Fig. 6 y 4 y al final se obtuvo una lixiviación del 60% y menos del

8% para los controles no inoculados, Fig. 6, los cuales son 7.5 veces más que lo obtenido en los controles.

En la figura 4, se puede observar que los valores de pH presentan un aumento considerable en los primeros días, ~3, para finalmente estabilizarse en el día nueve ~2 para el caso de la muestra -200 Tyler con los dos cultivos empleados. El comportamiento del pH para la muestra -325 muestra para ambos ensayos un comportamiento estable desde el inicio del proceso. En los controles no inoculados el pH alcanza valores mayores a 5,0. El potencial redox para todos los ensayos, Fig. 4, aumenta desde el inicio del proceso hasta el día quince y finalmente se estabiliza alrededor de 500-530mV. La curva de disolución del  $Fe^{2+}$ , Fig. 4 se mantiene estable durante el proceso, para ambos ensayos. La curva de disolución de  $Fe^{3+}$ , Fig. 5, presenta un aumento exponencial entre el día 1 y el día 5 y. El  $Fe^{3+}$  lixiviado fue en promedio de 3000 ppm lo cual es 100 veces más que lo obtenido en los controles abióticos, por otra parte se observa mayor extracción -325 Tyler que para la maya -200 Tyler para ambos ensayos. Los valores de potencial redox, concentración de  $Fe^{2+}$  y  $Fe^{3+}$  en solución de los controles no muestran cambios considerables alrededor del tiempo. El ensayo realizado con la muestra consorcio y -200 Tyler, presenta un comportamiento anómalo comparado con los otros ensayos.

### 3.5 Difracción de Rayos X

Con base en los análisis realizados de SEM/EDX, FTIR y análisis químico, se seleccionaron las muestras del día 5, 15 y 30 del proceso. Los difractogramas para ambos tamaños de partícula Fig. 7 y 8, evidencian la formación de picos de yeso a expensas de la disminución de picos de carbonatos. Los picos de calcopirita permanecen inalterados a lo largo del proceso mientras que los picos correspondientes a la esfalerita presentan una disminución en la intensidad. En muchos casos los picos de calcita se solapan con los picos de calcopirita y esfalerita.

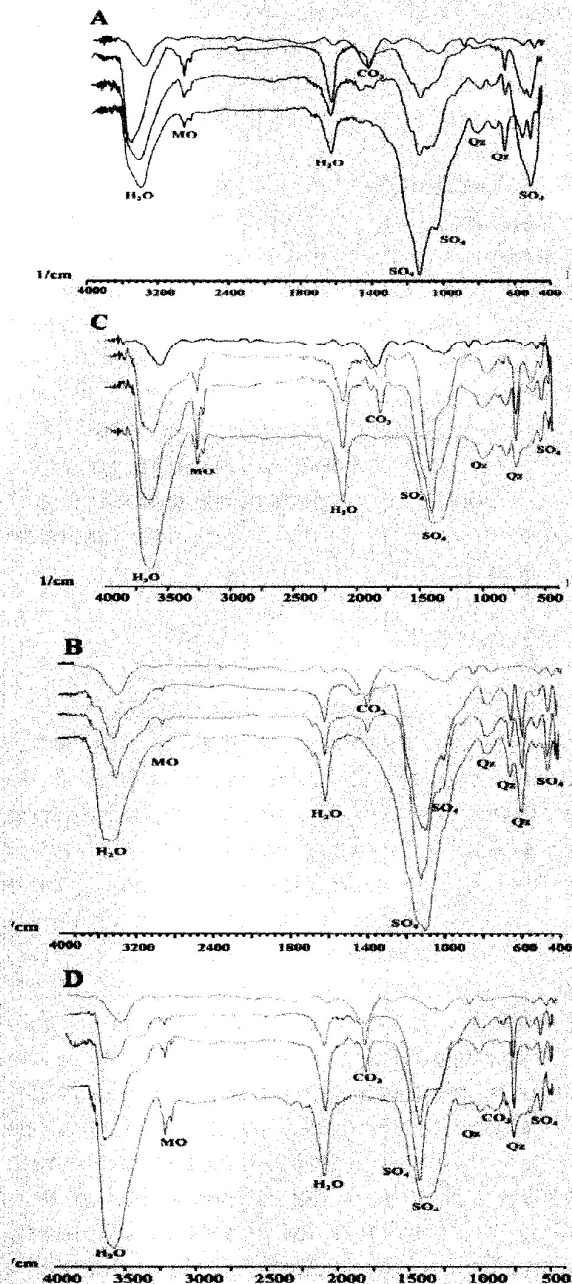


Figura 1. Espectros de FTIR. A: -200 Tyler con *Acidithiobacillus ferrooxidans*, B: -325 Tyler con *Acidithiobacillus ferrooxidans*, C: -200 Tyler con consorcio de microorganismos y D: -325 Tyler Consorcio de microorganismos. donde ST: esfalerita sin tratar, D10: día 10, D15: día 15, D30: día 30, H<sub>2</sub>O: estiramiento de las moléculas del grupo hidroxilo y agua estructural, MO: Materia orgánica, SO<sub>4</sub>: yeso y Qz: cuarzo.

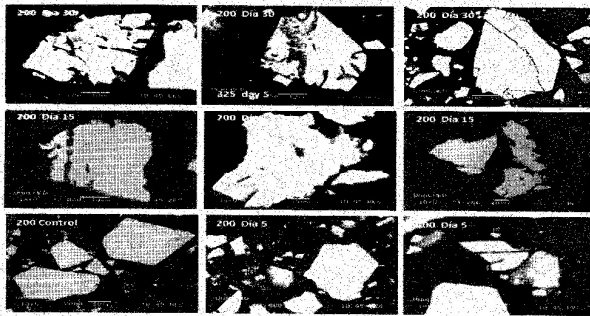


Figura 2. Imágenes de SEM modo de electrones retro proyectados (BEC) para: Granos de esfalerita pasante malla 200 Tyler mesh para los días 30, 15 y 5 del proceso.

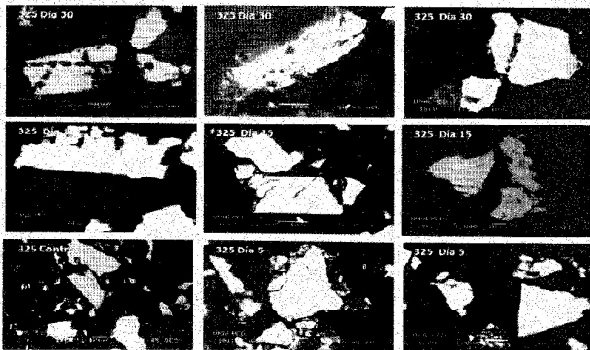


Figura 3. Imágenes de SEM modo de electrones retro proyectados (BEC) para: Granos de esfalerita pasante malla 325 Tyler mesh para los días 30, 15 y 5 del proceso.

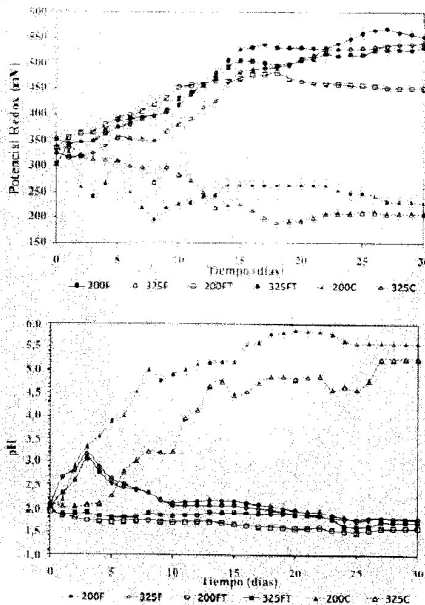


Figura 4. Curvas de pH y potencial redox para el proceso de biolixiviación de esfalerita, en donde F: Acidithiobacillus ferrooxidans, FT: cultivos mixtos y C: Controles abticos.

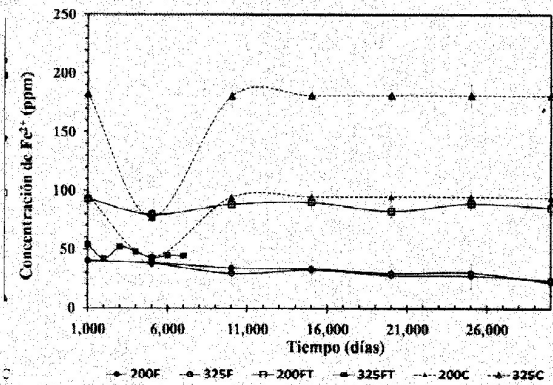
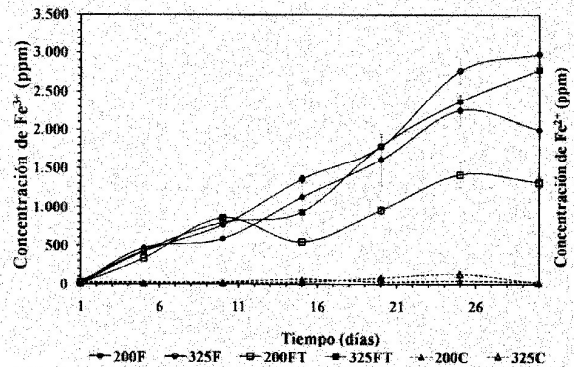


Figura 5. Curvas de hierro ferroso y férrico para el proceso de biolixiviación de esfalerita, en donde F: Acidithiobacillus ferrooxidans, FT: cultivos mixtos y C: Controles abticos.

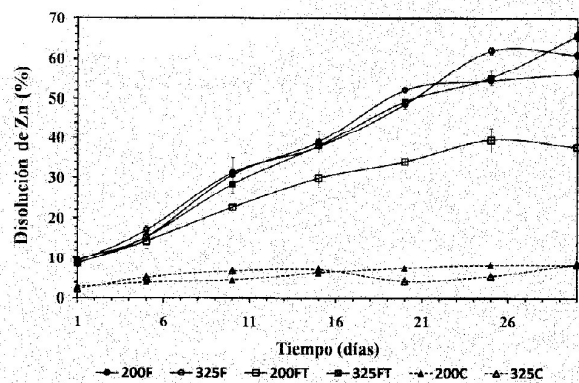
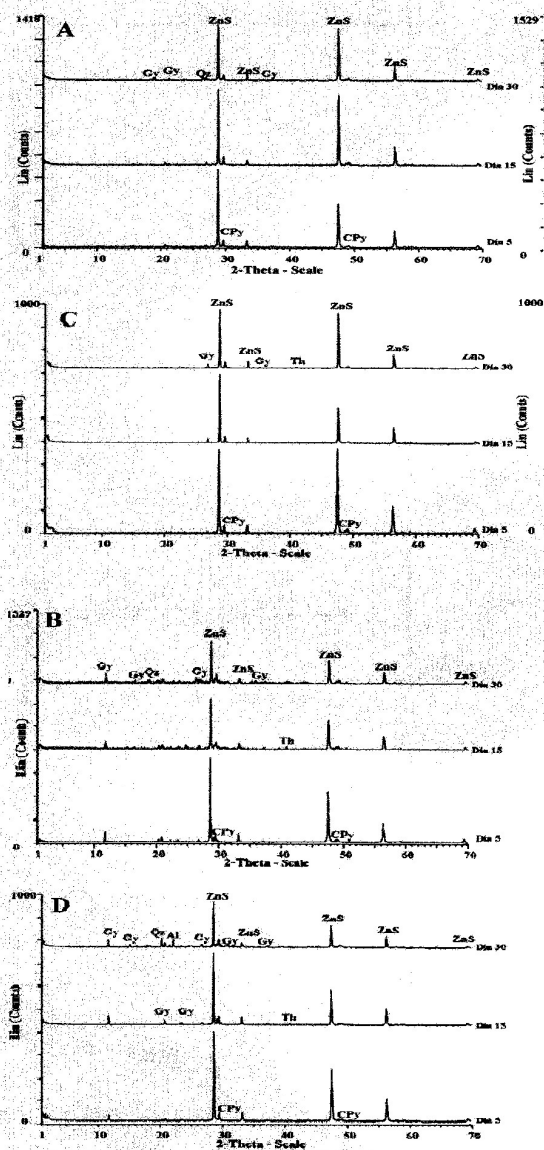
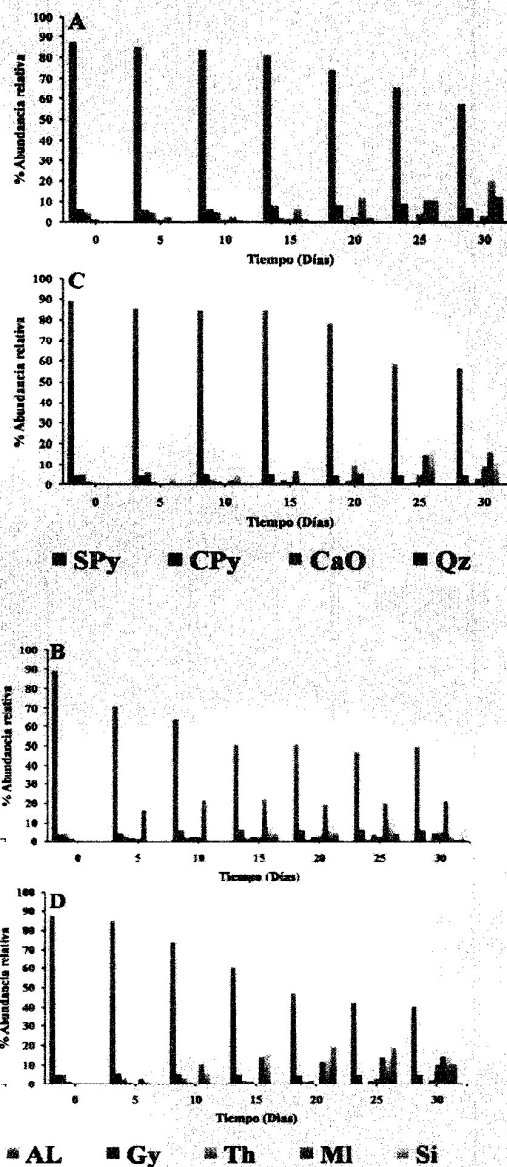


Figura 6. Curva de disolución de Zn para el proceso de biolixiviación de esfalerita, en donde F: Acidithiobacillus ferrooxidans, FT: cultivos mixtos y C: Controles abticos.



**Figura 7.** Difractogramas de rayos X (DRX) luego del proceso de biolixiviación de esfalerita Donde A. pasante malla 200 Tyler para *Acidithiobacillus ferrooxidans*. B. pasante malla 325 Tyler para *Acidithiobacillus ferrooxidans*. C. pasante malla 200 Tyler para cultivo mixto. D. pasante malla 325 Tyler para cultivo mixto. CPy: calcopirita, ZnS: esfalerita, Gy: yeso, Qz: cuarzo, Th: toyleita.



**Figura 8.** Imágenes de abundancia relativa para los picos obtenidos por DRX luego del proceso de biolixiviación de esfalerita XRD. A: -200 Tyler con *Acidithiobacillus ferrooxidans*, B: -325 Tyler con *Acidithiobacillus ferrooxidans*, C: -200 Tyler con consorcio de microorganismos y D: -325 Tyler Consorcio de microorganismos. Donde CPy: calcopirita, ZnS: esfalerita, Gy: yeso, Qz: cuarzo, Th: toyleita, Al: alunita.

#### 4. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

El consumo inicial de ácido y la poca extracción de zinc durante los primeros 6 días del proceso, siguieron que los carbonatos y fases silicatadas presentes en el concentrado, reaccionaron con la solución lixivante (Mousavi *et al.*, 2006, Sampson *et al.*, 2005, Arroyave 2007, Rehman *et al.*, 2009). El pH influye de forma significativa en la velocidad de crecimiento de los microorganismos, este aumento en el pH pudo inhibir su adecuado crecimiento y por tanto no se generó una mayor disolución de zinc (Das *et al.*, 1999). Sin embargo, hacia el día 10 del proceso se observa estabilidad en el pH Fig. 4, aumento en la población bacteriana (resultados no mostrados) y un incremento en la disolución de zinc Fig. 6, lo cual sugiere una neutralización de los carbonatos. Por otro lado, los carbonatos en presencia de ácido sulfúrico generan yeso y otros tipos de sulfato dependiendo de la composición química del carbonato (Márquez, 1999). Esto fue evidenciado en los espectros de FTIR y los difractogramas de rayos X donde se observó una disminución de bandas y picos característicos de calcita a lo largo del proceso, indicando que el ácido producido puede neutralizar el consumo de ácido generado por este mineral, lo cual concuerda con lo dicho por Eligwe, 1988. Por otra parte, según Márquez 1999, la formación y precipitación de yeso se ve favorecida cuando hay disolución de carbonatos en el medio, esta fase fue verificada por el crecimiento de bandas típicas en los espectros de FTIR y picos característicos de DRX. Aunque, la formación de esta fase parece no inhibir la lixiviación de zinc ya que en la Fig. 6, se puede observar un crecimiento lineal hasta el día 25 del proceso, además en la Fig. 8 se puede observar una disminución gradual en las proporciones relativas de esfalerita.

Es importante anotar que para los ensayos realizados con cultivos mixtos no se observa un aumento inicial de pH, el comportamiento de éste es estable durante todo el proceso, lo cual

puede indicar que *Acidithiobacillus thiooxidans* ayuda a neutralizar los carbonatos presentes en el concentrado, esto se puede observar en la Fig. 8 donde los carbonatos ya no están presentes en la muestra hacia el día quince.

Además, la forma lineal de la curva de disolución de zinc desde el comienzo del proceso, Fig. 6, sugiere que la lixiviación es principalmente química al inicio y es mediada por los protones presentes en la solución, esto también se sustenta con la disolución inicial que presentan los controles abióticos (Rodríguez *et al.*, 2003). Pero, cuando la concentración de  $Fe^{3+}$  aumenta, Fig. 5, proveniente de la oxidación bacteriana del  $Fe^{2+}$  lixiviado del mineral, se observa una mayor disolución, por lo tanto la salida de zinc tiene una relación directa con la tasa de disolución de hierro férrico y  $H^+$  del medio, Fig. 4 y 5, esto está de acuerdo con lo dicho por varios autores (Fowler y Crundwell, 1998, Sand *et al.*, 2001, Rodríguez *et al.*, 2003, Donati & Sand 2006, Mousavi *et al.*, 2006, Sauza *et al.*, 2007, Xia *et al.*, 2008). Sin embargo la relación entre el hierro férrico y el pH es inversamente proporcional.

Lo anterior sugiere que las *Acidithiobacillus ferrooxidans* juegan un papel fundamental en la disolución de zinc. Teniendo en cuenta que este tipo de microorganismo es capaz de obtener la fuente de energía necesaria para su crecimiento de la oxidación de  $Fe^{2+}$  a  $Fe^{3+}$ , observado en un aumento en la población bacteriana luego del sexto día en un orden de magnitud, de  $10^7$  a  $10^8$ . Se puede decir que el  $Fe^{3+}$  es un factor determinante en la lixiviación de esfalerita y el papel de las bacterias es regenerar el  $Fe^{3+}$ , lo cual se hizo evidente en el aumento en el potencial redox y la concentración de  $Fe^{3+}$ , Fig. 4 y 5.

Además esto explica también el comportamiento mostrado por los cultivos mixtos, ya que *Acidithiobacillus thiooxidans* mostró baja capacidad de oxidar esfalerita, observado en la similitud de los resultados en los dos tipos de cultivo, debido a que este microorganismo





no es capaz de oxidar  $Fe^{2+}$  a  $Fe^{3+}$  y aunque el pH presenta una estabilidad desde el inicio del proceso, la disolución de zinc y hierro no fue diferente a la obtenida con *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Lo anterior da soporte al mecanismo indirecto propuesto por varios autores (Fowler y Crundwell, 1998, Tributsch, 1999, Xia *et al.*, 2008), mediante imágenes de SEM, fue posible observar la formación de golfos y *pits* de corrosión que se hacen más evidentes a medida que avanza el proceso. Los *pits* de corrosión parecen coincidir con planos de clivaje en el mineral, es decir la oxidación se genera a lo largo de zonas potencialmente más favorables ó químicamente más reactivas ya que tienen una energía superficial más elevada y por lo tanto, son más fácilmente oxidadas.

Además, Bennet y Tributsch (1978) señalaron que *Acidithiobacillus ferrooxidans* puede tener la capacidad de discernir las regiones más favorables de la superficie del mineral para obtener su fuente de energía y seleccionar el sitio de ataque en función de la mayor disponibilidad de defectos superficiales y por ende mayor cantidad de electrones disponibles. Mediante las técnicas empleadas no se observó la formación de azufre elemental, ni como aglomerado ni recubriendo granos, lo cual puede indicar que las bacterias favorecieron la oxidación del azufre elemental formado (Fowler & Crundwell 1999, Lizama *et al.*, 2003, Sauza *et al.*, 2007), además fue favorable no agregar fuente de energía adicional al sistema. Evitando de este modo la formación de una capa que limite el acceso del  $Fe^{2+}$  y el  $H^+$  a la superficie del mineral. Adicionalmente se observó una mínima formación de jarosita lo cual puede deberse a las bajas concentraciones de hierro en solución, alrededor de 4000 ppm, lo cual no excede el límite de solubilidad de las jarositas, alrededor de 6000 ppm y por tanto no se favorece la formación y precipitación de jarositas (Barón & Palmer 1996).

Es importante además recalcar el efecto pasivante que tiene la esfalerita sobre la calcopirita Fig. 2 y 3 debido a que esta última tiene un potencial de reposo más alto, lo cual hace que la esfalerita actúe como ánodo de sacrificio oxidándose, mientras que la calcopirita actúa como cátodo y se pasiva, lo cual concuerda con lo dicho por Da Silva *et al.*, 2003 y Urbano *et al.*, 2007.

## 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al programa de Biotecnología de Colciencias por su apoyo incondicional a la investigación y financiación del proyecto, al laboratorio de Biomineralogía de la Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín, al laboratorio de carbones de la Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín y al profesor ALM de la Universidad de Antioquia por su aporte y colaboración en el desarrollo del proyecto.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

- Ballester, A. (2005). Fundamentos y perspectivas biomineras, pp. 9-24.
- Baron, D., Palmer, C.D. 1996. Solubility of jarosite at 4-35°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 60, 185- 195.
- Bennett, J.C. and Tributsch, H. J. *Bacteriol.* 134:310-317. 1978.
- Boon, M, Snijder G, Hansford J, Heijnen J. (1998). The oxidation kinetics of zinc sulphide with *Thiobacillus ferrooxidans*. *Hydrometallurgy*. 48, pp 171-186.
- Brierley J.A. & Luinstra, L (1993). Biooxidation-heap concept for pretreatment of refractory gold ore. In: *Biohydrometallurgical Biohydrometallurgical Technologies*, A.E.
- Das T, Ayyappan S, Chaudhury G. R. (1999). Factors Affecting Bioleaching Kinetics of Sulfide Ores Using Acidophilic Microorganisms. *BioMetals*, Vol 12. 1-10.