

# MITIGACIÓN DEL IMPACTO AMBIENTAL GENERADO POR LA TOSTACIÓN DE CONCENTRADOS DE ESTAÑO MEDIANTE BIO-OXIDACIÓN

M.Sc. Ing. Octavio Hinojosa C.\*  
Dr. Ing. Gerardo Zamora E.\*\*

## RESUMEN

*La tostación de concentrados de estaño sulfurados, como proceso de oxidación pirometalúrgica en la fundidora de Vinto, es una operación que se práctica con la finalidad de eliminar el azufre de los componentes sulfurados de hierro, arsénico, plomo y otros. Los gases generados son enviados, después de una filtración en seco, directamente al medio ambiente, generando así una fuente potencial de contaminación ambiental.*

*En este trabajo de investigación se estudia la aplicabilidad de la biooxidación a concentrados sulfurosos de estaño, en base a la experiencia e información que se tiene de este proceso en minerales y concentrados refractarios auríferos, a objeto de oxidar los componentes sulfurados, como alternativa de mitigación al impacto ambiental generado por la tostación, empleando bacterias del género thiobacillus ferrooxidans cultivados a partir de las aguas ácidas de la mina San José.*

*En el proceso de la biooxidación se estableció que las mejores condiciones de operación son: pH, 1.5; temperatura, 35 °C; medio nutriente, tuovinen; tamaño de grano, 80% -75 micrones; % sólidos, 20; tiempo de tratamiento, 18 días (3 etapas de 6 días). Bajo estas condiciones, se elimina u oxida el 90% del azufre y el 75% del arsénico.*

*El producto biooxidado del concentrado de Vinto presenta la siguiente composición química: 46.20% Sn; 0.77% S; 0.05% As; 3.42% Fe; 0.02% Zn y 0.04% Sb.*

*La neutralización – precipitación de los metales disueltos, en los efluentes de la biooxidación, debe efectuarse en dos etapas, primero a pH 5 y luego a pH 8; ello permite eliminar estos metales alcanzando valores de concentración por debajo de los exigidos en la normativa de descargas líquidas establecidas en el Reglamento de Medio Ambiente. El producto de la precipitación obtenido es además estable.*

\* Director del Laboratorio de Concentración de Minerales. Universidad Técnica de Oruro

\*\* Profesor del Programa de Maestría de Tecnología de Protección Ambiental, Universidad Técnica de Oruro

## 1. INTRODUCCIÓN

La oxidación pirometalúrgica de sulfuros a partir de concentrados de estaño, es una operación que se practica en la Metalúrgica Vinto con el fin de eliminar el azufre de los componentes sulfurados de hierro, arsénico, antimonio, plomo y otros. Los gases generados son enviados, después de una filtración en seco, directamente al medio ambiente, generando así una fuente potencial de contaminación ambiental. Las calcinas del proceso son tratadas por reducción para obtener estaño crudo. Este metal crudo contiene como impurezas al arsénico, hierro, antimonio, etc, que encarecen su tratamiento a pesar de que durante la tostación se elimina una buena parte de estos componentes.

La ex-empresa Metalúrgica Vinto, durante la gestión 2001 trató 19,651.05 toneladas de concentrados por tostación con la siguiente composición química: 48.23% Sn, 6.41% S, 0.41% As<sup>(2)</sup>; por tanto es fácil establecer las elevadas cantidades de azufre que en forma de SO<sub>2</sub> han sido emitidos a la atmósfera en concentraciones por encima de los límites permisibles de descarga y por tanto constituyéndose en una fuente de contaminación y un riesgo potencial para la salud humana.

A las emisiones de SO<sub>2</sub>, se debe añadir la contaminación generada por algunos otros contaminantes presentes en los efluentes gaseosos y característicos de los minerales que son tratados en este complejo como el arsénico, antimonio, plomo, zinc, etc., que en forma de óxidos son arrastrados primero a la atmósfera, para depositarse en suelos y aguas en extensas áreas aledañas y alejadas de la planta<sup>(1), (3), (4)</sup>.

En ese contexto, el problema es planteado de la siguiente manera: “la generación de gases en el proceso de tostación de concentrados de estaño en la Metalúrgica de Vinto se constituye en una fuente potencial de impacto ambiental negativo”.

## 2. OBJETIVOS

El objetivo general del presente trabajo de investigación consiste en “emplear el proceso de oxidación biológica para oxidar los sulfuros presentes en los concentrados de estaño de la Metalúrgica de Vinto antes de someter los mismos al proceso de reducción carbotérmica, eliminando así la etapa de tostación que se constituye en la principal fuente de contaminación”.

Los objetivos específicos son:

- Establecer las condiciones óptimas para el cultivo de las bacterias a partir de aguas ácidas de mina.
- Estudiar el proceso de adaptación de las bacterias al sustrato mineral (concentrados de estaño).
- Estudiar, en la etapa de bio-oxidación, las variables tiempo de oxidación, densidad de sólidos y granulometría del material; aplicando los cultivos ya adaptados. Las otras variables de este proceso como temperatura, pH y adición de nutrientes serán considerados como constantes, tomando en cuenta los valores que sugiere la bibliografía especializada<sup>(5), (6), (7)</sup>.

## 3. EXPERIMENTACIÓN

### 3.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA

Una muestra representativa del concentrado que normalmente es sometido al proceso de tostación, previa a la etapa de reducción en la Metalúrgica Vinto, fue con la que se efectuó el estudio de biooxidación.

Muestras representativas del común preparado fueron sometidos a análisis granulométrico, análisis químico y difracción de rayos X.

TABLA 1. Características de la muestra de Vinto

Dd <sub>50</sub>	200 μm	Peso específico: 4.47 g/cm <sup>3</sup>	
Dd <sub>80</sub>	1000 μm	ELEMENTO	LEY (%)
		Estaño	45.14
		Hierro	9.63
		Azufre	7.79
		Arsénico	0.20
		Antimonio	0.04
		Zinc	1.20

Por difracción de rayos X, se determina la presencia mayoritaria de casiterita, luego en orden de abundancia se encuentran la sílice y la pirita, en forma menos abundante, pirrotina y sulfuro de zinc y en escasa cantidad, sulfuros de arsénico y antimonio, y turmalina.

Efectuando una flotación colectiva de sulfuros se pudo establecer que la cantidad de estos minerales sulfurosos alcanza a 17% en peso, aproximadamente.

### 3.2 EQUIPO Y MATERIAL EXPERIMENTAL

El trabajo se realizó en los Laboratorios de Biohidrometalurgia de la Carrera de Ingeniería Metalúrgica de la UTO, que cuenta con equipos y materiales adecuados para encarar proyectos de esta naturaleza.

### 3.3 PREPARACIÓN DE LAS PRUEBAS

En cuanto a la esterilización del material y las soluciones, se siguieron los pasos ya establecidos en este tipo de trabajos y sugeridos en la bibliografía especializada como los anotados por Zamora<sup>(5)</sup>, Yugar<sup>(7)</sup>.

### 3.4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Luego de mezclar y homogeneizar, se cuarteó, en número de muestras y pesos necesarios y suficientes para la realización de todas las pruebas. La molienda se efectuó de acuerdo a los requerimientos.

#### 3.4.1. AISLAMIENTO Y ADAPTACIÓN DE CULTIVOS

Para el aislamiento de cultivos se utilizó agua ácida de mina San José como inóculo y como solución nutriente, el medio Tuovinen que dio buenos resultados en anteriores trabajos<sup>(5), (8)</sup>.

Alcanzado la población bacteriana de 10<sup>8</sup> bacterias/ml, se procedió a la transferencia y cultivo de estas bacterias al sustrato mineral en estudio, etapa conocida como adaptación de cultivos. Las condiciones de adaptación fueron tomadas de la literatura antes mencionada.

Para esta etapa se utilizó el mineral de Vinto como sustrato, y como inóculo la última solución obtenida de la etapa de aislamiento de cultivos y como solución nutriente el medio Tuovinen.

### 3.4.2. BIOOXIDACIÓN DE LAS MUESTRAS

La biooxidación en pulpa se realizó de la siguiente manera: en frascos Erlenmeyer de 500 ml, se prepararon pulpas de 400 ml, cuidando de mantener la proporción de las soluciones indicadas anteriormente, y además tomando en cuenta que la muestra fue molida a -400 mallas Tyler para facilitar el contacto de la superficie mineral con las bacterias, y medida para tener un 20% sólidos (la solución total, en este momento, contaba aproximadamente con  $10^6$  bacterias/ml). El pH de la pulpa fue regulada a 1.5 con la adición de ácido sulfúrico, antes del inóculo. Los frascos con las soluciones fueron adecuadamente ajustados en el shaker que se encontraba dentro la incubadora, luego se conectó el sistema de agitación graduado a 130 rpm inicialmente y después modificado a 250 rpm, porque de esta manera se mantenían todas las partículas en suspensión, y la temperatura ajustada en 35°C.

Efectuando el control de las siguientes variables: granulometría, densidad de pulpa y tiempo de oxidación, se tomaba 83% de solución nutriente Tuovinen esterilizada más el mineral a ser tratado manteniendo 20% sólidos, ácido sulfúrico hasta llegar a un pH de 1.5, finalmente se añadía el cultivo adaptado de Thiobacillus en una proporción de 17% del volumen total.

Con la inoculación se iniciaba el tiempo cero de la prueba manteniendo las condiciones según los requerimientos de cada prueba. Para equilibrar las pérdidas de agua por evaporación se pesaba los Erlenmeyers antes de la iniciación de las pruebas y se completaba el peso inicial adicionando agua bidestilada, esta operación de control de peso se realizaba cada dos o tres días. Este control servía, al mismo tiempo, para efectuar el control del potencial de oxidación.

Para determinar la población bacteriana existente en el cultivo, se tomaba una pequeña muestra de solución clara (sin sólidos) con una pipeta; luego se llenaba por el borde de la cámara de Thoma tapada con vidrio plano y delgado. Se esperaba un tiempo de 2 minutos para contar las bacterias existentes con un aumento en el microscopio de aproximadamente 400X; este control se realizaba principalmente en la etapa de adaptación, ya que posteriormente era suficiente control el color de las soluciones y el potencial de oxidación.

### 3.4.3. TRATAMIENTO DE LAS SOLUCIONES POR NEUTRALIZACIÓN Y PRECIPITACIÓN

Con las soluciones obtenidas de la mejor prueba y la prueba de repetición, se realizó el tratamiento de las mismas. Se mezclaron ambas soluciones y se obtuvo una muestra para análisis químico, antes del tratamiento.

La neutralización-precipitación fue realizada en vasos de precipitado con agitación magnética utilizando volúmenes de 1,000 ml de solución. El agente de precipitación utilizado en las pruebas fue cal de calidad comercial y de amplia disponibilidad en el mercado local.

La neutralización – precipitación se realizó en dos etapas; la primera a pH 5 y la segunda a pH 8. La separación sólido/líquido se efectuó en condiciones normales (sin vacío) y los productos de esta operación, sólidos y líquidos, fueron analizados por los elementos de interés en este trabajo.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 AISLAMIENTO DE CULTIVOS

Para esta etapa, como se indicó en el punto 3.4.1, se tomaron muestras de agua ácida de la mina San José, sector Santa Rita. El pH de 1.5, la temperatura constante de 35 °C, más la dosificación de reactivos nutrientes permiten tener condiciones adecuadas para el desarrollo de bacterias del género Thiobacillus Ferroxidans y Thiooxidans.

Al cabo de varios días (de 13 a 15) se observa un cambio de coloración en la solución, la cual toma un color anaranjado débil, que posteriormente cambia a marrón claro luego a oscuro, debido a la oxidación del ión ferroso a férrico por la acción bacteriana.

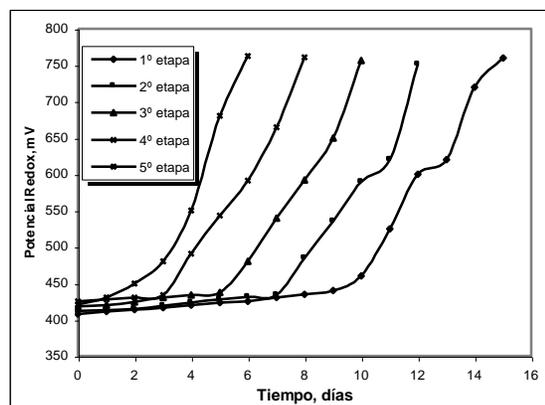


Figura 1. Desarrollo bacteriano por inoculaciones sucesivas. Eliminación de la fase lag o de retardo. Potencial redox

Un control adicional, además del color, se hizo midiendo el potencial de oxidación de la solución. El elevado potencial de oxidación, de alrededor de 750 mV, mostraba que gran parte del hierro había sido oxidado; lo cual indicaba la necesidad de transferir las bacterias a otro sustrato más fresco, para lo cual se tomaban 100 ml de solución color marrón (inóculo) y se transfería a otro frasco Erlenmeyer conteniendo 200 ml de medio Tuovinen. Esta operación se repetía continuamente hasta disponer de un stock grande de bacterias ( $10^8$  bacterias/ml) y en tiempos relativamente cortos (4 a 5 días en este caso).

Los resultados de esta etapa son graficados en las figuras 1 y 2, en las cuales se puede observar claramente las diferentes etapas y la disminución paulatina del tiempo de la fase de retardo hasta su eliminación; por otro lado las fases de las

diferentes etapas de la actividad bacteriana explicados anteriormente.

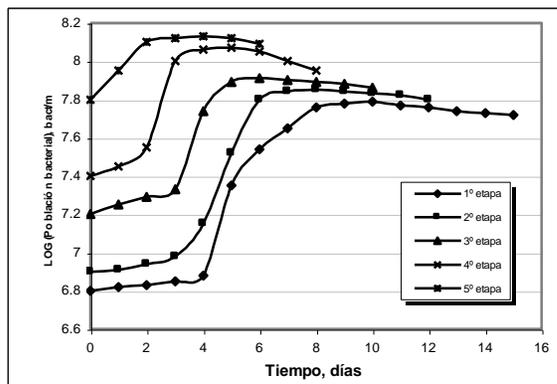


Figura 2. Desarrollo bacteriano por inoculaciones sucesivas. Eliminación de la fase lag o de retardo. Población bacteriana.

Con relación a esta etapa de la investigación, se debe indicar que la finalidad es incrementar considerablemente la población bacteriana y disminuir la fase de retardo que en su primera fase alcanzó a 15 días, debido seguramente al cambio del hábitat natural de las bacterias al medio de cultivo con concentraciones altas de iones ferrosos; sin embargo, la escasa población permanece activa en virtud de que a los 13 días aproximadamente, el potencial redox tiende a estabilizarse, prueba de que las concentraciones de iones ferroso y férrico llegan a compensarse. Efectuando sucesivas transferencias del cultivo sobre sustratos frescos se logró eliminar la fase de retardo del desarrollo bacteriano del cultivo.

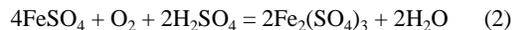
En cuanto a la fase log del crecimiento bacteriano, se debe indicar que ésta es también lenta, principalmente en las dos etapas iniciales por la escasa población bacteriana, aspecto que mejora sustancialmente en las subsiguientes etapas, estableciéndose que cuanto más adaptadas están las bacterias al medio, mayor es su velocidad de crecimiento y esto tiene su incidencia en la reducción sustancial de la etapa log. En esta misma proporción se reducirá la fase estacionaria del desarrollo bacteriano.

#### 4.2 ADAPTACIÓN DEL CULTIVO BACTERIANO

Antes de someter la muestra mineral a esta etapa, se efectuó un análisis respecto a la respuesta teórica a la biooxidación de las muestras en función de la composición mineralógica, y en base a los siguientes conceptos:

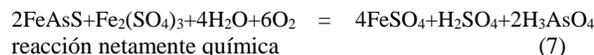
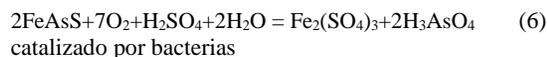
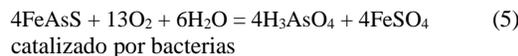
Las bacterias derivan la energía de la oxidación del azufre y especies de hierro. Ellas también requieren para este proceso de oxígeno, carbono y nitrógeno necesarios para provocar las reacciones de oxidación y para el crecimiento celular. Estos nutrientes deben proporcionarse a partir de la mena de alimentación o como reactivo químico y la adición de aire. Las bacterias operan mejor en rangos de pH de 1.0 – 1.8.

Las reacciones de oxidación para un mineral de sulfuro de hierro ( $\text{FeS}_x$ ) en medio ácido, están dadas de acuerdo a<sup>(9), (10), (11)</sup>:



Las reacciones (2) y (4) proceden completamente por catálisis bacteriano y no procederán, en ningún grado apreciable, en ausencia de bacterias activas en condiciones ambientales. La reacción (3) es esencialmente química con pequeña o ninguna actividad bacteriana; sin embargo, hay evidencias que sugieren que la reacción (1) procede más rápidamente en presencia de bacterias. El papel de las bacterias en la oxidación y remoción del azufre elemental producida por la reacción (3) es la más importante desde el punto de vista del azufre, ya que si no es removida se forman capas en la superficie del sulfuro impidiendo la oxidación completa del mineral.

Las ecuaciones (1) a (4), de una manera general se pueden aplicar para todos los sulfuros de hierro, principalmente pirita, marcasita y pirrotita; por ejemplo para la arsenopirita:



También es posible efectuar un análisis termodinámico de las reacciones que se producen en la oxidación de la superficie del mineral usando diagramas Eh-pH<sup>(5)</sup>.

A partir de las reacciones de oxidación, también es necesario e importante analizar la susceptibilidad de los sulfuros acompañantes presentes en los concentrados de estaño a la oxidación biológica. La tabla 2 muestra la susceptibilidad relativa de oxidación bacteriana de varios minerales sulfurosos.

Cada mineral sulfuroso tiene una susceptibilidad de oxidación biológica diferente y por consiguiente la proporción de oxidación de los diferentes minerales varía considerablemente.

Entonces, antes de someter la muestra mineral a la etapa de adaptación, se efectuó un análisis de la misma. Luego de una evaluación inicial del examen mineralógico de las muestras, realizado por difracción de rayos X, que identifican en la muestra de Vinto a la pirita en forma mayoritaria, y en cantidades reducidas, esfalerita, arsenopirita, antimonita y pirrotita, se puede afirmar que sí es posible el biotratamiento de la muestra.

Al cabo de un tiempo, inicialmente bastante prolongado de 40-42 días, se observaba finalmente la coloración marrón oscuro, indicando la oxidación total del sustrato mineral. Los potenciales de oxidación alcanzaban en esta etapa, alrededor de 745 mV, mostrando la necesidad de transferir las

bacterias a otro sustrato fresco, para lo cual se tomaban 100 ml de solución color marrón (inóculo) y se transfería a otro frasco Erlenmeyer conteniendo 200 ml de medio Tuovinen. Esta operación se repetía continuamente hasta disponer de un stock grande de bacterias ( $10^8$  bacterias/ml).

TABLA 2. Susceptibilidad relativa de varios minerales sulfurosos a la oxidación bacteriana<sup>(10)</sup>.

DECREMENTO	MINERAL	INCREMENTO
<p style="text-align: center;">↓</p> <p style="text-align: center;">Decremento de la susceptibilidad de oxidación biológica</p> <p style="text-align: center;">↓</p>	Pirrotita	<p style="text-align: center;">↑</p> <p style="text-align: center;">Incremento de la susceptibilidad de oxidación biológica.</p> <p style="text-align: center;">↑</p>
	Tetrahedrita	
	Galena	
	Arsenopirita	
	Esfalerita	
	Pirita	
	Enargita	
	Marcasita	
	Calcocita	
	Bornita	
	Covelina	
	Calcopirita	

#### 4.2.1 MUESTRA EX - EMPRESA METALÚRGICA VINTO

Una vez alcanzada una población bacteriana densa (no menor a  $10^8$  bacterias/ml) y haber eliminado la fase lag de retardo en el desarrollo del cultivo bacteriano, se procedió a la transferencia y cultivo de estas bacterias sobre el sustrato mineral, adecuadamente preparado, y con solución del medio nutriente de Tuovinen, bajo condiciones estandarizadas. La figura 3, muestra el resultado obtenido.

La curva de extracción del azufre y el potencial de oxidación (tendencia que muestra también el crecimiento bacteriano), toma un tiempo de 42 días aproximadamente para la fase lag de retardo en la primera etapa.

Como posibles causas de este prolongado tiempo de adaptación, no sólo en su primera etapa sino también en las subsiguientes, se puede mencionar que por una parte, la actividad bacteriana es lenta, y por otra, se observa una disminución en la población bacteriana debido a que el mineral no ha sido un nutriente sustituto ideal del sustrato  $FeSO_4$ , por lo que gran número de bacterias han muerto al inicio de la etapa de adaptación.

No se debe descartar como causa de este retardo, la disolución de algunos iones metálicos por el mecanismo de oxidación indirecta, que podrían inhibir el desarrollo bacteriano. Otra posibilidad factible para la inhibición bacteriana es la presencia de trazas de grasas y/o lubricantes, provenientes de las máquinas industriales donde fueron tratados estos minerales.

La capacidad de las bacterias a adaptarse al ecosistema, aunque en este caso relativamente lenta, hace que esta fase vaya reduciendo en el tiempo en posteriores inoculaciones sucesivas; en esa misma medida la fase log, que inicialmente es también lenta, va mejorando con la transferencia sucesiva de cultivos sobre sustrato mineral.

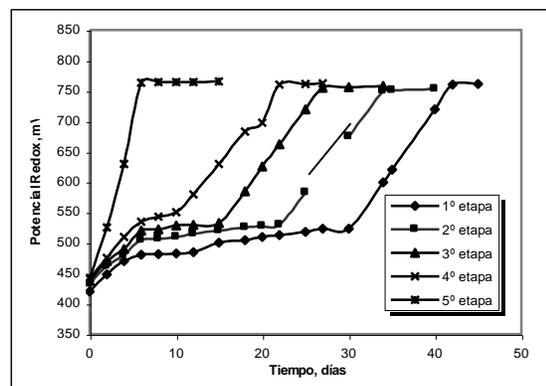


Figura 3. Tiempo de adaptación bacteriana al sustrato mineral de Vinto.

Si bien los tiempos de las fases lag y log disminuían, aunque en forma lenta pero efectiva hasta llegar a 6 días, el porcentaje de extracción del azufre no superaba el 42%, debido a que cuando se llegaba a este nivel se reducían considerablemente no solo los nutrientes sino también el  $CO_2$  y  $O_2$  de las soluciones, por este motivo se introdujo la variante de efectuar la adaptación de bacterias en el sustrato en etapas, es decir, se mantenía el mismo sustrato mineral y se cambiaba las soluciones A y B de la solución nutriente más el inóculo, y al efectuarse este cambio también se renovaba la cantidad de  $CO_2$  y  $O_2$ , continuando la adaptación por un tiempo similar al de la primera etapa.

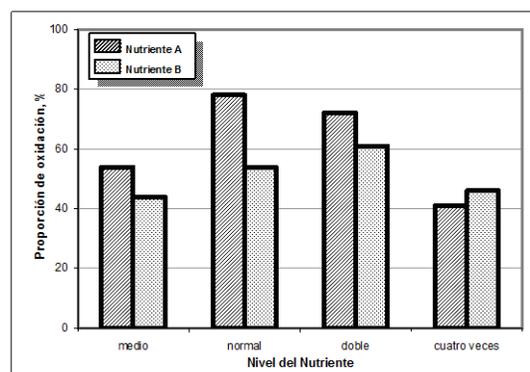


Figura 4. Optimización de la adición del nutriente para maximizar la velocidad de oxidación del concentrado de pirita<sup>(1)</sup>.

No es conveniente para el proceso, con la finalidad de acelerar la biooxidación o evitar la biooxidación en etapas, el incrementar la concentración de los nutrientes en una sola etapa, puesto que la explicación que se extrae de la figura 4, es clara; sólo es posible lograr velocidades adecuadas de oxidación usando concentraciones normales de los nutrientes, y si se incrementa esta concentración al doble o al cuadruple lo único que se logra es reducir sustancialmente la velocidad de oxidación, por lo cual es más factible y efectivo la biooxidación en etapas.

Por tanto de la figura 3, se establece que la eliminación de la fase lag se produce a los 6 días aproximadamente, y a partir de ahí, prácticamente se llega a una fase estacionaria y los tiempos de oxidación se prolongaban demasiado; por lo cual se optó por biooxidar en etapas, tal como lo hacen en la industria<sup>(12), (13), (14)</sup>; es decir, el mineral que estaba siendo sometido a esta operación era pasado a otro frasco en el cual se cambiaba las soluciones previa separación sólido líquido. Esta tarea se realizaba en tres etapas.

Esta modificación resultó efectiva por cuanto mejoró sustancialmente la extracción del azufre; de esta manera se estableció que tres etapas sucesivas de 6 días podían extraer algo más del 90% del azufre. Este aspecto se ha podido comprobar analizando por azufre una parte de los sólidos de las pulpas que se estaban biooxidando en cada una de estas etapas. El resultado logrado de este análisis puede observarse en la figura 5.

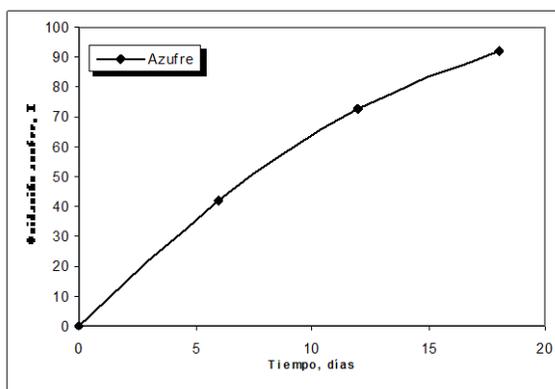


Figura 5. Tiempo de oxidación del azufre en la etapa de adaptación bacteriana.

Esta modificación permite a las bacterias contar con los nutrientes que requieren, y cantidades necesarias de  $\text{CO}_2$  y  $\text{O}_2$  para su desarrollo y crecimiento bacteriano incidiendo en una mayor actividad bacteriana.

### 4.3 PRUEBAS DE BIOOXIDACIÓN DE LA MUESTRA DE VINTO Y ESTUDIO DE VARIABLES

De las pruebas de adaptación con la muestra de Vinto, se estableció que la forma de biooxidación será en tres etapas sucesivas manteniendo el sustrato mineral y cambiando las soluciones nutrientes; por tanto, las pruebas de biooxidación referidas a establecer el efecto de la variación de la densidad de pulpa, granulometría y tiempo se realizaron de esa forma.

#### 4.3.1 TAMAÑO DE GRANO

Las condiciones bajo las cuales se efectuaron los tests controlando esta variable fueron: temperatura, 35 °C; 20% sólidos en la pulpa; pH de 1.5, tomando al mismo tiempo como constante el tiempo de biooxidación en etapas de 6 días. Los resultados se muestran en la figura 6.

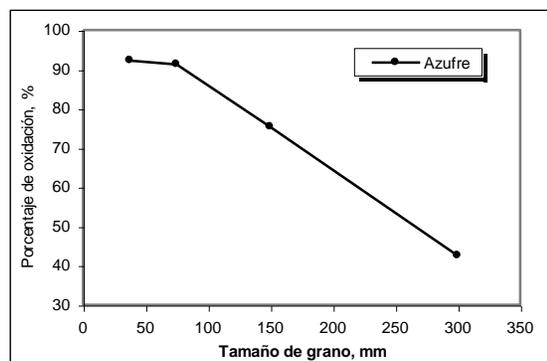


Figura 6. Influencia del tamaño de grano en la bio-oxidación de azufre.

Cuando la fracción granulométrica está en el rango de un 80% -38 micrones (400 mallas Tyler), se logra el mejor nivel de extracción de hasta 92.17% de azufre, para 80% -75 micrones (200 mallas Tyler) se alcanzó 91.27% de oxidación; para caer más cuando se incrementa la granulometría a 300 micrones (48 mallas Tyler).

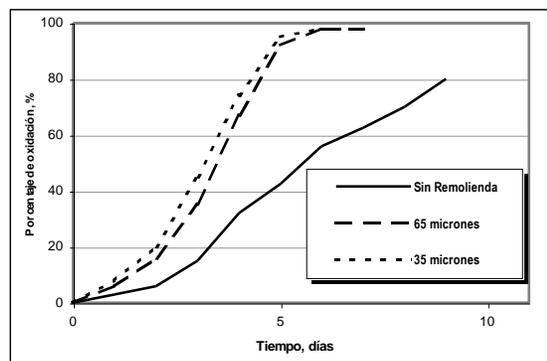


Figura 7. Influencia del tamaño de grano de concentrados sulfurosos en el tiempo de biooxidación<sup>(1)</sup>.

Este aspecto se debe a que con la molienda se crea una mayor superficie específica, situación que es conveniente para un mayor contacto o ataque de las bacterias permitiendo un mejor trabajo de ellas, corroborando que la proporción de oxidación depende del tamaño de partícula. La bibliografía especializada menciona la conveniencia, para el proceso, de disminuir el tamaño de grano con la finalidad de obtener mejores resultados. Efectivamente, se confirma esta situación observando los resultados graficados en la figura 7, donde se muestra que a granulometría más fina la oxidación del azufre se ve incrementada.

Entonces, el tamaño de grano óptimo, ratificando lo que establece Spencer<sup>(6)</sup>, es 80% -75 micrones. Si bien es cierto que a una granulometría más fina mejora ligeramente la proporción de oxidación del azufre, no vale la pena por ese pequeño incremento dificultar posteriores etapas como el espesamiento y/o la filtración, ya que se incrementará incluso la viscosidad de la pulpa; por otra parte, y más impor-

tante, se incrementará el costo de la molienda al reducir a tamaños de grano más pequeños.

### 4.3.2 PORCIENTO SÓLIDOS

Las condiciones bajo las cuales se efectuaron los tests en esta parte del trabajo corresponde a 35 °C de temperatura, pH, 1.5, tamaño de grano 80% -200 mallas Tyler y tiempo de biooxidación en etapas de 6 días; la adición de nutrientes también se mantuvo constante. Los resultados se muestran en la figura 8.

El efecto del por ciento sólidos de la pulpa es la oxidación del azufre, generalmente es inversamente proporcional, ya que a menor %-sólidos mayor oxidación o extracción del azufre, esto por la relación de solución a sustrato mineral susceptible a ser oxidado; es decir, que cuanto más es la cantidad de solución lixiviante en relación al sólido, tanto mayor es la posibilidad de reacción entre ambas.

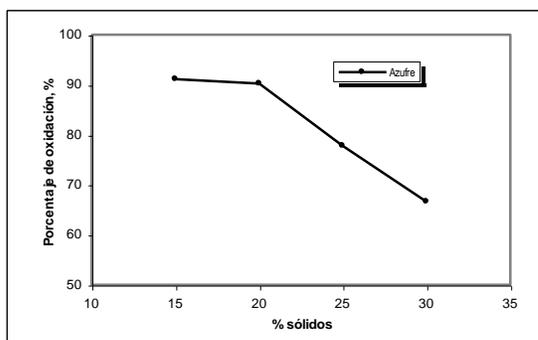


Figura 8. Influencia del % sólidos en la oxidación de azufre.

En efecto, las pruebas realizadas estudiando la influencia del %-sólidos, muestra que a 15% se logra la máxima oxidación del azufre (91.14%). Este valor sufre un pequeño decremento, a 90.24%, cuando se incrementa el %-sólidos a 20%, disminuyendo todavía más cuando se incrementa este parámetro a 25% sólidos, 77.79% de oxidación del azufre y a un 30% sólidos, la oxidación del azufre apenas llega a un 66.62%.

Este comportamiento se puede explicar desde el punto de vista de que las bacterias, principalmente las Thiobacillus Ferrooxidans, son bacterias autótrofas, es decir que el carbón que requieren para la síntesis de las células provienen del CO<sub>2</sub> y además son aeróbicas, requieren O<sub>2</sub> para su metabolismo. A mayores densidades de pulpa, es decir, a cantidades de sustrato más elevadas, las velocidades de transferencia de CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> son menores; además se reporta<sup>(5)</sup> que la solubilidad de CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> en medios ácidos es baja y en contraposición, se requiere una velocidad máxima de transferencia de masa de estos gases para mantener el crecimiento bacterial.

Este parámetro es el que define el tamaño de una planta ya que los requerimientos de la capacidad de los reactores para la biooxidación y consecuentemente la economía del proceso son favorecidas por altas densidades de pulpa; sin embargo, la máxima densidad de pulpa contrasta con las limitacio-

nes de la transferencia de masa de oxígeno y el dióxido de carbono y en este particular caso el valor límite es 20% sólidos, valor que está en los rangos mencionados por la bibliografía especializada, como se puede apreciar en la figura 9.

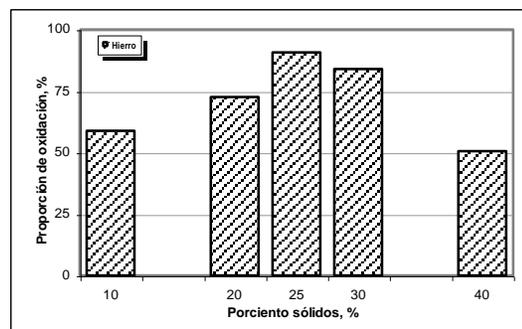


Figura 9. Efecto del % sólidos en la proporción de oxidación al tratar un concentrado de pirita<sup>(1)</sup>.

Para determinados minerales sulfurosos es posible trabajar con porcentos sólidos entre 20 y 30%, puesto que responden favorablemente a la biooxidación; valores más bajos de los indicados o más altos no responden de la misma manera, lo que implica, por ejemplo, que debajo de 20% sólidos, el crecimiento bacterial y por tanto, la disolución de los sulfuros está limitado por la disponibilidad del correspondiente sustrato mineral.

Por otro lado, los requerimientos de la capacidad (volumen) de los reactores para la biooxidación y consecuentemente la economía del proceso, son favorecidos por altas densidades de pulpa. Sin embargo, la máxima densidad de pulpa contrasta con las limitaciones de la transferencia de masa de oxígeno y el bióxido de carbono; es decir, que este requerimiento se incrementa en la medida en que aumenta el %-sólidos y el contenido de azufre.

Sistemas de biooxidación que tratan típicamente concentrados sulfurosos operan entre 10 y 25% sólidos; mientras que minerales pueden operar entre 25 y 35% sólidos y que incluso pueden elevarse hasta 40% sólidos, dependiendo de los bajos contenidos de azufre y los bajos requerimientos de oxígeno.

### 4.3.3. TIEMPO DE RESIDENCIA

Las condiciones de trabajo, de esta serie, fueron 35 °C de temperatura; pH, 1.5, tamaño de grano 80% -200 mallas Tyler y 20% sólidos; la adición de nutrientes también se mantuvo constante. Los resultados se ilustran en la figura 10.

El tiempo en el cual se da lugar a las reacciones tienen un efecto esperado respecto a la oxidación o extracción del azufre; es decir, que a medida que transcurre el tiempo aumenta la extracción. Esta extracción dura aproximadamente 18 días (3 etapas de 6 días) para luego tornarse más lenta y la gráfica de extracción del azufre tiende a una línea prácticamente horizontal.

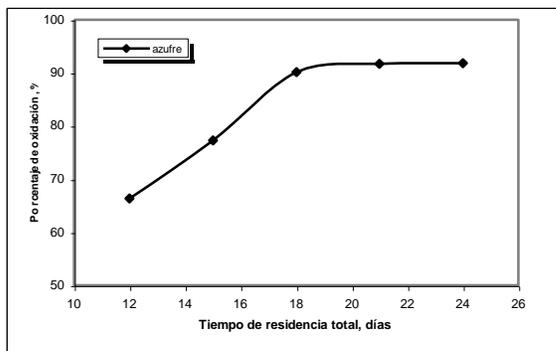


Figura 10. Influencia del tiempo en la biooxidación del azufre.

Tiempos menores, como 12 y 15 días, tres etapas de 4 y 5 días respectivamente, no son suficientes para lograr oxidaciones aceptables debido a que la actividad bacteriana no ha llegado a culminar su trabajo y se presentan todavía superficies con material sulfuroso. Definitivamente se puede afirmar que existe influencia inhibitoria de la actividad bacteriana, y lo más probable es que esta situación se deba a la presencia de metales disueltos y a la presencia de sustancias orgánicas como lubricantes y grasas provenientes de máquinas, que por cierto existen muchas en los ingenios donde se producen estos concentrados.

Otro aspecto que también debe tomarse en cuenta es que en los concentrados de Vinto, el sulfuro mayoritario es la pirita y este sulfuro muestra susceptibilidad a la biooxidación un tanto más lenta que los otros sulfuros presentes en la muestra.

Finalmente, otro aspecto que puede influir en este parámetro, es que la cantidad de oxígeno disuelto en la pulpa no llegue a los niveles adecuados para mantener mayor actividad bacteriana. Es posible que las pequeñas cantidades de oxígeno, usadas generalmente para oxidar el mineral y suministrar el carbón y oxígeno a las bacterias, estén en rangos inferiores a los que se requieren ya que este valor debe ser igual o mayor a 4 mg/l. El aire se autosuministraba del medio y en las adiciones frecuentes de agua a las pulpas para compensar la evaporación del mismo.

De todas formas se llegó a establecer que un tiempo de 18 días (tres etapas de 6 días) es el óptimo para este mineral, en este tiempo se logra extraer el 90.17% del azufre, tiempos mayores no cambian sustancialmente el resultado y prácticamente se puede decir que permanece constante a partir de este valor; tiempos menores no son suficientes ya que a penas se logra una extracción del 66.37% en 12 días y 77.28% en 15 días.

#### 4.4 PRUEBA DE REPETICIÓN

Por tanto se puede establecer que la mejor prueba es la que se realizó en las siguientes condiciones: tamaño de grano, 80% -200 mallas Tyler; %-Sólidos 20, y tiempo de biooxidación, 18 días (tres etapas de 6 días).

Manteniendo estas condiciones se efectuaron dos pruebas de repetición. Los resultados alcanzados en cuanto a la extrac-

ción del azufre fueron exactamente iguales a la mejor prueba, este análisis fue completo (en una de las muestras) y comparativo con el análisis de la cabeza, el resultado es el siguiente:

TABLA 3. Análisis químico final del mineral de Vinto biooxidado.

ELEMENTO	SIN BIOOXIDAR	BIO-OXIDADO	% Eliminado
Estaño	45.14%	46.20%	-
Azufre	7.79%	0.77%	90.12
Arsénico	0.20%	0.05%	75.00
Hierro	9.63%	3.42%	64.49
Zinc	1.20%	0.02%	98.33
Antimonio	0.04%	0.02%	50.00

#### 4.5 TRATAMIENTO DE LA SOLUCIÓN DE BIOOXIDACIÓN POR NEUTRALIZACIÓN - PRECIPITACIÓN

Se realizó la prueba de neutralización-precipitación como alternativa físico-química para el tratamiento de soluciones ácidas provenientes del proceso de biooxidación. La presencia de arsénico y otros metales pesados disueltos no permiten su evacuación directa al medio ambiente.

La calidad del efluente ácido de la mejor prueba de biooxidación utilizada en esta prueba experimental, más las soluciones provenientes de las pruebas a pH 5 y pH 8, se muestran en la tabla 4.

La eliminación del hierro y el arsénico utilizando CaO, es casi total ya en la primera etapa en comparación con el contenido inicial de estos metales en solución.

TABLA 4. Resultados de la etapa neutralización - precipitación

Solución/Residuo	As (mg/l)	Fe (mg/l)
Efluente original	196.29	13,050.00
1ra etapa (pH = 5)	0.002	20.32
2da etapa (pH = 8)	0.001	0.054
Residuo 1 (pH = 5)	0.22%	18.38%
Residuo 2 (pH = 8)	0.14%	0.61%
Sólidos totales disueltos en el efluente original: 65 g/l		
Peso del residuo húmedo 1º etapa: 137 g		
Peso del residuo seco 1º etapa: 40 g ≈ 40 kg/m <sup>3</sup>		
Peso del residuo húmedo 2º etapa: 112 g		
Peso del residuo seco 2º etapa: 28 g ≈ 28 kg/m <sup>3</sup>		

Esto se debe a que en la solución se encuentra en forma mayoritaria el Fe<sup>3+</sup> y en poca cantidad el Fe<sup>2+</sup>. En la primera etapa precipita todo el Fe<sup>3+</sup> en forma de hidróxido; si se refiere a la figura 11, se puede observar que en efecto a pHs menores a 3.5 ya empieza a precipitar el Fe<sup>3+</sup> y a pH 5, prácticamente se garantiza la precipitación de todo el Fe<sup>3+</sup> presente en la solución. Las pequeñas cantidades de Fe<sup>2+</sup> no precipitan como hidróxidos ni a pH 8.

La cantidad de arsénico presente en la solución, que en relación al  $\text{Fe}^{3+}$  es muy baja, es favorable para la formación de arsenatos férricos estables. La figura 12 respalda esta apre-

ciación, pues para cantidades mayores a  $500 \text{ mg/l Fe}^{3+}$  se garantizan prácticamente valores muy bajos de arsénico residual.

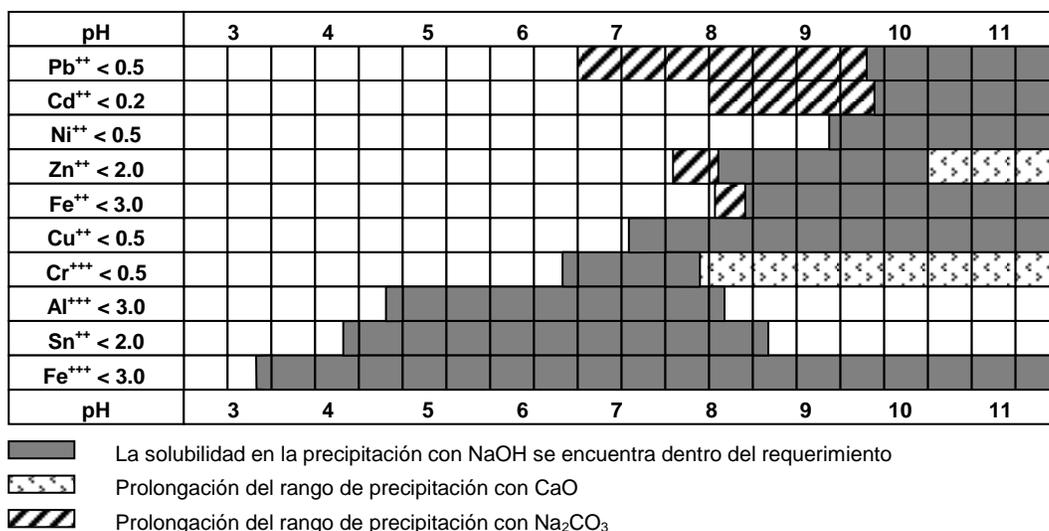


Figura 11. Esquema de la eliminación de algunos iones en solución<sup>(1)</sup>

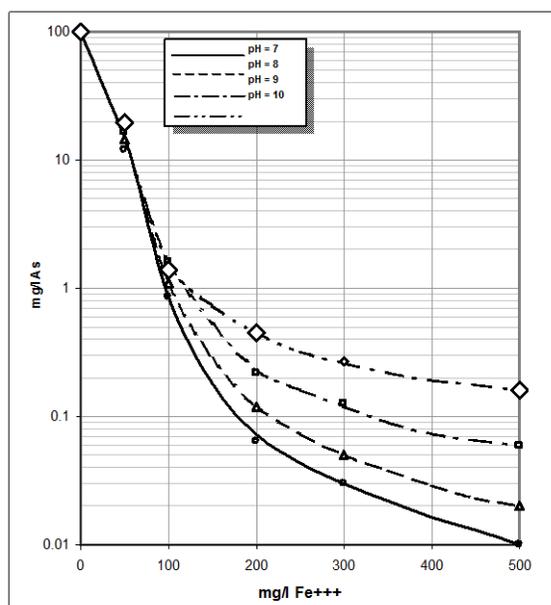


Figura 12. Solubilidad del arsénico en soluciones con  $\text{Fe}^{+3}$  y arsenatos, dependiente de la cantidad de hierro y el pH<sup>15</sup>.

Esta figura muestra que a mayor contenido de hierro en una solución con contenidos de arsénico como arsenatos, estos se hacen más estables, especialmente en ámbitos donde los pHs están por debajo de 9.

Estudios desarrollados por varios investigadores<sup>(15), (16), (17)</sup> demuestran que el arsenato férrico precipitado es estable y no se redissuelve si el pH se mantiene entre 2 y 9 y si la relación de la concentración inicial en la solución  $\text{Fe}:\text{As}$  excede a 3:1. La solubilidad de precipitado fue evaluado por las normas EPA<sup>(18)</sup>.

El consumo de cal para establecer un pH de 5 es de 13g/l y para establecer un pH de 8 es de 8 g/l. De esta manera se puede establecer una comparación de la calidad de los efluentes finales con lo que estipulan las normas medioambientales. La tabla 5 muestra esta relación.

Esta comparación se realiza solamente con los elementos que se manejaron en los análisis químicos correspondientes a los sólidos, y como se puede apreciar se cumple eficientemente; por tanto, estos efluentes pueden ser descargados al medio ambiente, pero no será necesario ya que los mismos deben ser recirculados al proceso directamente o a otra sección de las instalaciones de la planta.

TABLA 5. Límites permisibles para descargas líquidas comparado con resultados obtenidos.

NORMA PARAME- TROS	Límite permisible, mg/l		BIOOXIDADO, mg/l	
	DIARIO	MES	pH 5.0	pH 8.0

Arsénico	1.0	0.5	0.002	0.001
Zinc	3.0	1.5	2131	0.12
Antimonio	1.0	-	0.016	0.014
Hierro	1.0	0.5	20.32	0.054
pH	6.9	6.9	5.0	8.0
Temperatura	±5°C	±5°C	~ 27°C	~ 24°C
Sólidos suspendidos totales	600	-	550	175

#### 4.5.1 VELOCIDAD DE SEDIMENTACIÓN DE LOS PRECIPITADOS

Con la finalidad de establecer el grado de facilidad o dificultad de la separación de los productos precipitados con cal, se estudió la velocidad de sedimentación del mismo mediante el método descrito por la Norma DIN 38409 T9.

Los resultados obtenidos en las pruebas son graficados en la siguiente figura:

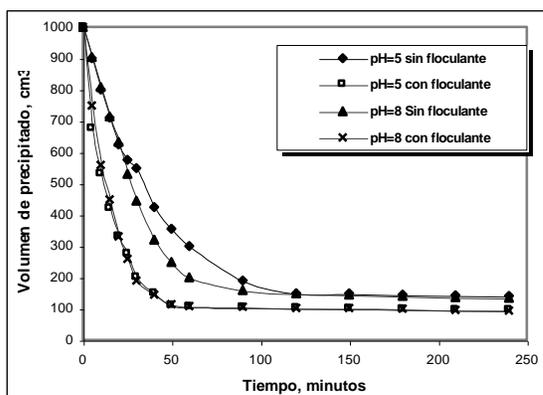


Figura 13. Comparación de velocidades de sedimentación de precipitados a dos pHs diferentes, con y sin floculante.

La velocidad de sedimentación de precipitados permite establecer la facilidad con que el sólido puede ser separado del medio acuoso.

#### 4.5.2 ANÁLISIS DE TOXICIDAD DE LOS RESIDUOS DE FILTRACIÓN

Los residuos (queques) de filtración tanto a pH 5 como a pH 8, fueron sometidos a análisis de toxicidad por el elemento que más interesa en este caso, el arsénico. Este análisis permite clasificar si un residuo sólido es considerado como de "riesgo ambiental" o no en función de su "estabilidad química".

La concentración de arsénico disuelto en los licores de lixiviación por la aplicación de este test a los precipitados obtenidos en la etapa del tratamiento de los efluentes por neutralización-precipitación, fueron de 0.0025 mg/l tanto para los precipitados obtenidos a pH 5 como para los obtenidos a pH 8; es decir, muy por debajo de los 5 mg/l establecidos

en las normas<sup>(19)</sup>; confirmando así, que estos productos no son tóxicos, y por tanto pueden ser dispuestos en diques sin consideraciones especiales de manejo ambiental. Finalmente se debe indicar que tampoco son reactivos, y no producirán ninguna acción que conlleve a producir lo que indica en el cuadro de reactividad.

De esta manera también se establece que el sistema de neutralización y precipitación en dos etapas realmente garantiza la formación de productos estables.

#### 4.5.3 DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL DE NEUTRALIZACIÓN

A objeto de establecer el potencial de consumo de ácido de los residuos de la precipitación obtenidos, se realizaron tests de determinación del potencial de neutralización. La finalidad de esta prueba fue la de determinar si estos precipitados pueden ser utilizados como "componentes acidívoros" que permitan frenar la generación de Drenaje Ácido de Roca de desmontes o colas sulfurosas y por tanto ser sujetos a su posible comercialización.

El método empleado es de titulación inversa propuesto por Sobek<sup>(19)</sup>. La tabla 6 muestra los resultados obtenidos:

TABLA 6. Resultados de la determinación del Potencial de Neutralización de los Precipitados

Precipitado	Potencial de Neutralización (Kg CaCO <sub>3</sub> /t residuo)
A pH de 5.0	0.44
A pH de 8.0	52.00

Los valores obtenidos, principalmente el de pH 8, pueden ser considerados para su aplicación como material neutralizante; es decir, estos residuos pueden ser depositados en desmontes y diques de colas generadores de DAR.

### 5. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos, de los análisis correspondientes y las observaciones durante el transcurso del presente trabajo se puede colegir lo siguiente:

#### Aislamiento de cultivos:

- Al efectuar la activación de las bacterias mediante repetidas transferencias de cultivo sobre soluciones de medio nutriente fresco con sulfato ferroso como sustrato, se logra: eliminar la fase lag o de retardo del desarrollo bacteriano del cultivo, maximizar la velocidad de reproducción de las bacterias, maximizar la velocidad de oxidación del ión Fe<sup>2+</sup> y alcanzar densas poblaciones bacteriales no menores a 10<sup>8</sup> bacterias/ml.

#### Adaptación de cultivos:

- La adaptación de los cultivos bacteriales a los sustratos minerales debe realizarse en etapas para garantizar oxidaciones del azufre en el orden de más de 90%.
- Por medio de la adaptación se logra: eliminar la fase lag o de retardo del desarrollo bacteriano del cultivo, es

decir, que la generación de las bacterias Thiobacillus ferrooxidans y thiooxidans sea ideal sobre el sustrato mineral, maximizar la velocidad de reproducción bacteriana, maximizar las velocidades de extracción del Fe y resistencia de la bacteria a mayores concentraciones de iones metálicos disueltos.

#### Biooxidación de los concentrados de estaño:

- La eliminación de impurezas, especialmente azufre y arsénico de los concentrados de estaño por biooxidación es la solución al problema ambiental de las emanaciones gaseosas generadas por el proceso de tostación.
- Una fina granulometría de los concentrados de estaño favorece el ataque bacteriano, por tanto reducen los tiempos de adaptación y oxidación de los mismos, pero debe cuidarse de que esta granulometría no sea tan fina, menor a 400 Mallas Tyler (38 micrones), como para dificultar las etapas posteriores de sedimentación y filtración, por la alta viscosidad, principalmente.
- El %-sólidos define el tamaño de la planta ya que a mayor %-sólidos la planta puede ser grande por el mayor tonelaje a tratar por unidad de tiempo o pequeña para tratar el tonelaje total de la capacidad de tratamiento de una planta; en este caso el % sólidos que propicia el mejor resultado es 20%, principalmente por las cantidades necesarias de CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> que se requieren para esta densidad de pulpa.
- La biooxidación en etapas reduce el tiempo de tratamiento y es una práctica habitual en la mayoría de las plantas industriales que cuentan con esta tecnología.
- Las mejores condiciones de operación para la biooxidación de los concentrados de Vinto son:

pH:	1.5
Temperatura:	35°C
Medio nutriente:	Tuovinen
Tamaño de grano:	80% -75 micrones
%Sólidos:	20
Tiempo:	18 días (3 etapas de 6 días)

- En estas condiciones, del concentrado de Vinto, se elimina u oxida el 90% del azufre y el 75% del arsénico y el material biooxidado tiene la siguiente composición química: 46.20% Sn, 0.77% S, 0.05% As, 3.42% Fe, 0.02% Zn y 0.02% Sb..

#### Neutralización- precipitación:

- La utilización de cal durante la neutralización – precipitación de los metales disueltos en dos etapas, primero a pH 5 y luego a pH 8, permite eliminar estos metales alcanzando valores de concentración por debajo del requerido exigido por el Reglamento de Medio Ambiente y además el producto de la precipitación es estable.
- Los efluentes, provenientes de esta etapa, cumplen con las exigencias estipuladas en los reglamentos ambientales en cuanto al contenido de metales pesados disueltos.

- En la separación sólido-líquido, la velocidad de sedimentación permite establecer que esta operación se realiza sin dificultades y en condiciones normales (sin usar bomba de vacío), tampoco es necesario el uso de floculantes.

## REFERENCIAS

1. Hinojosa O., “La biooxidación de los concentrados de estaño de la ex - Empresa Metalúrgica Vinto como alternativa de mitigación a la problemática ambiental generada por su tostación”, Tesis de grado, Programa postgradual: Tecnología de Protección Ambiental, Carrera de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, Facultad Nacional de Ingeniería, Universidad Técnica de Oruro, 2002.
2. Rivero D., “Tostación de concentrados de estaño”, Superintendente de Producción Ex - Empresa Metalúrgica de Vinto, Información personal, agosto 2002.
3. Zapata L., “Evaluación de azufre, arsénico, plomo y antimonio en suelos de la E. M. Vinto y sus alrededores”, Revista Técnica E. M. V. N° 2, abril de 1999.
4. Hinojosa O. Beltrán C., Velasco C. y García M., “Contaminación de suelos por metales pesados en zonas aledañas a Vinto”, Trabajo de Investigación N° 2, TPA 5220: Tecnologías de protección ambiental II, Carrera de Ingeniería Metalúrgica, FNI-UTO, agosto, 2000.
5. Zamora G. E., “Biooxidación con cultivos mixtos de Thiobacillus Ferrooxidans y Thiooxidans, como método de pretratamiento de minerales sulfurados de oro y plata”, MET 399: Proyecto de Grado, Carrera de Ingeniería Metalúrgica, Facultad Nacional de Ingeniería, Universidad Técnica de Oruro, Febrero 1990.
6. Spencer A. Peter, “Essential stages in the evaluation of bacterial oxidation as a treatment option for sulphide concentrate”, jan 1997 (Tomo I, artículos varios biooxidación/biolixiviación, biblioteca Metalurgia).
7. Yugar Y. E., “Biolixiviación del mineral complejo de la Mina Bolívar”, MET 399: Proyecto de Grado, Carrera de Ingeniería Metalúrgica, Facultad Nacional de Ingeniería, Universidad Técnica de Oruro, 1993.
8. Ignacio M. G., “Tratamiento de aguas ácidas de mina”, MET 399: Proyecto de Grado, Carrera de Ingeniería Metalúrgica, Facultad Nacional de Ingeniería, Universidad Técnica de Oruro, 2000.
9. Ojeda L. R., “Estudio del efecto inhibitorio de iones en el proceso de biooxidación IRSA”, MET 399: Proyecto de Grado, Carrera de Ingeniería Metalúrgica, Facultad Nacional de Ingeniería, Universidad Técnica de Oruro, 1999.
10. Hinojosa O., “Oxidación de sulfuros, importante proceso de pretratamiento”, TPA 5340, Seminario, Maestría en Tecnología de Protección ambiental, Carrera de Ingeniería Metalúrgica, Facultad Nacional de Ingeniería, Universidad Técnica de Oruro, Oruro, enero, 2002.

11. Robins R. G., "The Stabilities of Arsenic (V) and Arsenic (III) Compounds in Aqueous Metal Extraction Systems", Hydrometallurgy, Research, Development & Plant Practice, Edited by K. Osseo-Asare & J. D. Miller, 3<sup>o</sup> International Symposium on Hydrometallurgy, Atlanta, Georgia, March 6-10, 1983.
12. Brown J. V. and Irvine G. W., "Bio-oxidation of Sulphide Minerals at Wiluna", Fifth Mill Operators Conference, Roxby Downs, 16-20 October, 1994, pp. 235-240.
13. Brown A., Irvine W. and Odd P., "Bioleaching – Wiluna Operating Experience", (Tomo I, artículos varios biooxidación/biolixiviación, biblioteca Metalurgia
14. Nicholson Howard M., Smith Graham R., Stewart Rob J., Kock Fred W. and Marais Hennie J., "Design and commissioning of Ashantps Sansu Biox-Plant", (Tomo I, artículos varios biooxidación/biolixiviación, biblioteca Metalurgia
15. Brierley Corale L., "Bacterial Oxidation, Master key to unlock refractory gold ores?", Engineering Mining Journal, May 1995, pp. 42-44.
16. Marsden J., House I., "The Chemistry of gold extraction", Ellis Horwood, England, 1992.
17. Van Aswegen Pieter C., "Overview of Bio-Oxidation treatment of refractory gold ores", Primer Simposio Internacional del Oro, Lima, Perú, mayo 1995, pp. 61-65.
18. Dave S. R., Wakte P. S., Menon A. G. and Vora S. B., "Metal solubilization from the polymetallic G.M.D.C. Concentrate by bioleaching", Biohydrometallurgical Processing, Edited by T. Vargas, C. A. Jerez, J.V. Wiertz and H. Toledo, University of Chile, 1995, pp 301-310.
19. Zamora G. E., PTA 5220, "Tecnología de Protección Ambiental II", Segundo Semestre, Maestría en Tecnología de Protección Ambiental, Carrera de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, Facultad Nacional de Ingeniería, Universidad Técnica de Oruro, 2001.