



UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
CAMPUS SAN JOAQUÍN
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y DE
MATERIALES

**EFFECTO DEL AGUA DE MAR EN LA CAPACIDAD OXIDATIVA DE
ACIDITHIOBACILLUS FERROOXIDANS SOBRE LA PIRITA (FeS_2)**

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGÍSTER EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA METALÚRGICA

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL DE MINAS

JEAN FRANCO ANDRE ARAVENA ZAPATA

PROFESOR GUÍA:
FRANCISCA SAN MARTÍN ROBBIANO

SANTIAGO DE CHILE

2024

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría agradecer a todos aquellos que formaron parte de este largo proceso de formación universitaria. En primer lugar, le doy gracias a mi familia por creer en mí, apoyarme y guiarme en todas las decisiones a lo largo de esta etapa.

A compañeros y amigos, por el apoyo entregado y la disposición a ayudar en el estudio, además, por las risas que ayudaban a despejarse de la estricta universidad.

Finalmente, a todos los profesores que siempre tuvieron la disposición de ayudar y enseñar de la mejor forma en cada ramo de la carrera.

El presente trabajo fue financiado por el proyecto Fondecyt de iniciación N° 11200144 “EVALUATION OF CHEMOLITHOAUTOTROPHIC MICROORGANISMS AS PYRITE DEPRESSANT IN FLOTATION OF COPPER SULFIDES WITH SEAWATER”.

EFFECTO DEL AGUA DE MAR EN LA CAPACIDAD OXIDATIVA DE *ACIDITHIOBACILLUS FERROOXIDANS* SOBRE LA PIRITA (FeS₂)

La flotación de minerales de cobre es la etapa de mayor consumo de agua en la mina. Al usar agua de mar en este proceso se generan problemas: alto consumo de cal y depresión de la molibdenita. Se ha estudiado la bioflotación en agua de mar para solucionar estos problemas y se ha comprobado que sí se puede aplicar esta técnica, las bacterias utilizadas deprimen la ganga y no afectan en la recuperación de los minerales valiosos. Se ha investigado sobre los posibles mecanismos de biodepresión de *A. ferrooxidans* a pirita en agua de mar y se ha encontrado que la adhesión bacteriana tiene una fuerte relación con la depresión. Se ha descartado que las fuerzas electrostáticas sean el mecanismo de adhesión.

En este trabajo se tiene el objetivo de evaluar si la bacteria *A. ferrooxidans* es capaz de oxidar pirita en diferentes medios acuosos (agua salada y agua de mar artificial) mediante la medición de FeT en solución utilizando espectrofotometría. Esto con la finalidad de evaluar la pérdida de la capacidad oxidativa de la bacteria en ambos medios y poder determinar si la oxidación de la pirita es uno de los posibles mecanismos de depresión de *A. ferrooxidans* hacia este mineral en el proceso de bioflotación.

Se realizaron experimentos de oxidación de pirita en matraces de 500 mL agregando medio de cultivo, bacterias y pirita con diferentes concentraciones de NaCl o agua de mar. Se determinó que a medida que la concentración de NaCl aumenta en el sistema, las bacterias van perdiendo gradualmente la capacidad oxidativa, ya que los iones cloruro son tóxicos para *A. ferrooxidans*. En los experimentos con agua de mar, las bacterias fueron capaces de oxidar en los primeros 15 minutos con una diferencia de 18,7% de concentración de hierro en solución comparada con el sistema sin bacterias. Sin embargo, en un sistema de bioflotación a un pH básico, otro factor sensible para la bacteria, y teniendo en cuenta que los iones Fe²⁺ pueden precipitar a pH básico, el efecto de la bacteria en la oxidación de pirita será mucho más bajo que un 18,7%. Dicho esto, queda descartado el mecanismo de depresión por oxidación de la pirita en la bioflotación con *A. ferrooxidans*.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	9
OBJETIVOS	10
1.1 OBJETIVO GENERAL	10
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	10
ESTADO DEL ARTE	11
2.1 FLOTACIÓN.....	11
2.2 REACTIVOS DE FLOTACION	12
2.2.1 ESPUMANTES.....	12
2.2.2 COLECTORES	13
2.2.3 ACTIVADORES	14
2.2.4 DEPRESANTES	14
2.3 AGUA EN LA MINERÍA	15
2.3.1 PROBLEMAS CON EL USO DE AGUA DE MAR EN FLOTACIÓN	16
2.3.1.1 EFECTO BUFFER DEL AGUA DE MAR.....	16
2.3.1.2 DEPRESION DE LA MOLIBDENITA EN AGUA DE MAR	17
2.4 MICROORGANISMOS EN LA MINERÍA	18
2.4.1 MECANISMO DE OXIDACIÓN.....	19
2.5 MODELO DEL NÚCLEO SIN REACCIONAR.....	20
2.6 INVESTIGACIONES SOBRE BIOOXIDACIÓN CON <i>A. FERROOXIDANS</i>	21
2.6.1 BIOOXIDACIÓN DE PIRITA.....	21
2.6.2 TOXICIDAD PARA <i>A. FERROOXIDANS</i>	26
2.7 INVESTIGACIONES EN BIOFLOTACIÓN	29
2.7.1 BIOFLOTACIÓN EN AGUA DULCE.....	30
2.7.2 BIOFLOTACIÓN EN AGUA DE MAR	36
MATERIALES Y METODOLOGÍA	39
3.1 MINERAL	39
3.2 MICROORGANISMOS	40
3.3 MEDIOS SALINOS	41
3.4 MEDICIÓN DE CAPACIDAD OXIDATIVA.....	42
RESULTADOS Y DISCUSIONES	44
4.1 EXPERIMENTOS CON DIFERENTES CONCENTRACIONES DE NaCl.....	44

4.1.1	CONTROL DOMINANTE	49
4.2	EXPERIMENTOS CON AGUA DE MAR.....	52
4.2.1	CONTROL DOMINANTE	54
	CONCLUSIONES	55
	REFERENCIAS.....	56

LISTA DE TABLAS

Tabla 1: Ángulo de contacto de la pirita en agua de mar a pH 8 acondicionado de diferentes maneras (San Martín et al., 2020).....	38
Tabla 2: Composición del agua de mar artificial (Kester et al., 1967).....	41
Tabla 3: Volumen de solución y concentración de NaCl y Cl ⁻ de los diferentes matraces..	42
Tabla 4: Diferencia porcentual (con presencia de A. ferrooxidans) entre la concentración de Fe _T a los 15 minutos y 168 horas en solución sin NaCl y con NaCl a diferentes concentraciones a pH 1,6.....	46
Tabla 5: Diferencia porcentual entre la concentración de Fe _T a los 15 minutos y 168 horas en agua de mar en ausencia y presencia de A. ferrooxidans a diferentes concentraciones.....	53

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representación de partícula adherida a la burbuja, fuerzas de tensión y ángulo de contacto.....	12
Figura 2: Adhesión del espumante a la superficie de la burbuja (Yianatos, 2008).	13
Figura 3: Adhesión de colector a la superficie del mineral (Yianatos, 2008).	13
Figura 4: Distribución porcentual del consumo de agua en la minería del cobre, periodo 2020-2031 (Cochilco, 2020).	15
Figura 5: Consumo de cal en flotación en función del pH en agua dulce y agua de mar (Castro, 2012).	16
Figura 6: Recuperación de Mo en función del pH en flotación con agua de mar y agua dulce (Castro, 2012).	17
Figura 7: Cambios en el pH, potencial redox y concentraciones de hierro en soluciones de lixiviación. Potencial redox (▲) y pH (●) en cultivos de <i>A. ferrooxidans</i> incubados con FeS_2 en solución de sales minerales (A) o en solución de sales minerales suplementada con 30 mM de Fe^{2+} (B). También se muestran los controles estériles correspondientes (△, potencial redox; ○, pH). (C) FeS_2 fue contactado con cultivo filtrado esterilizado con 23 mM de Fe^{3+} (■, potencial redox; □, pH). Concentraciones de Fe^{2+} (●) y Fe^{3+} (▲) en cultivos de <i>A. ferrooxidans</i> incubados con FeS_2 en solución de sales minerales (D) o en solución de sales minerales con 30 mM de Fe^{3+} (E). También se muestran los controles estériles correspondientes (○, Fe^{2+} ; △, Fe^{3+}). (F) Se contactó FeS_2 con cultivo filtrado esterilizado con 23 mM de Fe^{3+} (□, Fe^{2+} ; ■, Fe^{3+}) (Garcia et al., 2007).	22
Figura 8: Cambios en el pH y potencial redox en la lixiviación de pirita en el tiempo con una densidad de pulpa del 3% y una concentración bacteriana de 10^7 bact/mL (Liu et al., 2011).	23
Figura 9: Cambios en la concentración de Fe^{2+} y Fe^{3+} en el tiempo con una densidad de pulpa del 3% y una concentración bacteriana de 1×10^7 bact/mL (Liu et al., 2011).	24
Figura 10: Variación en (a) pH y (b) potencial redox en experimentos de oxidación de pirita por <i>A. ferrooxidans</i> a diferentes concentraciones de oxígeno disuelto (Gleisner et al., 2006).	25
Figura 11: Liberación acumulada de (a) azufre y (b) hierro en experimentos de oxidación de pirita por <i>A. ferrooxidans</i> con diferentes concentraciones de oxígeno disuelto (Gleisner et al., 2006).	25
Figura 12: Micrografía electrónica de bacterias tratadas con (a) 0,001 M H_2SO_4 y (b) 0,4 M HCl por 16 horas (Lawson et al., 1995).	27
Figura 13: Efecto de los iones cloruro (a) y sodio (b) sobre la oxidación del hierro ferroso durante el crecimiento de <i>A. ferrooxidans</i> (símbolos abiertos) y <i>T. prosperus</i> (símbolos cerrados) (Davis-Belmar et al., 2008).	28

Figura 14: Tasas de oxidación del hierro por <i>A. ferrooxidans</i> en respuesta a diversas sales y osmoprotectores: control sin estrés salino, 0.25 M NaCl, 0.25 M KCl, 0.20 M, Na ₂ SO ₄ , 0.21 M K ₂ SO ₄ . Barras libres, cultivos sin osmoprotector; barras sólidas, 10 mM de prolina; barras rayadas, 10 mM de betaína (Kieft & Spence, 1988).	29
Figura 15: Recuperación de la pirita en función de la concentración de <i>A. ferrooxidans</i> (Misra et al., 1996).	30
Figura 16: Medición de la impedancia de la pirita (1-10 días), (a) gráfico de Nyquist en ausencia de <i>A. ferrooxidans</i> y (b) presencia de <i>A. ferrooxidans</i> (Misra et al., 1996).	31
Figura 17: Efecto de las diferentes suspensiones de <i>A. ferrooxidans</i> en la flotabilidad de la pirita (Ohmura et al., 1993).	32
Figura 18: Depresión de la flotabilidad de la pirita inducida por la adhesión bacteriana. Cantidad de bacterias añadidas (○) y adheridas (●); bacterias con capacidad oxidativa de hierro desactivada: cantidad de bacterias añadidas (Δ) y adheridas (▲) (Ohmura et al., 1993).	33
Figura 19: Recuperación de (a) pirita (b) calcopirita con diferentes concentraciones de colector y (c) pirita (d) calcopirita después de acondicionar con <i>A. ferrooxidans</i> y colector (Chandraprabha et al., 2004).	34
Figura 20: Efecto de la secuencia de acondicionamiento con bacterias y colector en la recuperación de pirita y calcopirita (Chandraprabha & Natarajan, 2006).	35
Figura 21: Efecto de <i>A. ferrooxidans</i> en la recuperación de la pirita en (a) agua dulce, (b) agua salina (35 g/L) y (c) agua de mar. Todos con concentración de <i>A. ferrooxidans</i> de 3×10^8 bacterias/mL y $4,74 \times 10^{-5}$ M (San Martín et al., 2018).	36
Figura 22: (a) Pirita triturada con la máxima apertura de chancador de mandíbula; (b) Molino de bolas.	39
Figura 23: <i>A. ferrooxidans</i> en (a) vista desde microscopio y (b) luego del tercer día de incubación en matraz Erlenmeyer.	40
Figura 24: Espectrofotómetro Orion AquaMate 7100.	43
Figura 25: Concentración de Fe _T en función del tiempo a diferentes concentraciones de NaCl en presencia de <i>A. ferrooxidans</i> en los primeros 15 minutos a pH 1,6.	44
Figura 26: Concentración de Fe _T en función del tiempo en presencia y ausencia de <i>A. ferrooxidans</i> en agua dulce para 15 minutos.	45
Figura 27: Concentración de Fe _T en función del tiempo a diferentes concentraciones de NaCl en ausencia de <i>A. ferrooxidans</i>	47
Figura 28: Concentración de Fe _T en función del tiempo a diferentes concentraciones de NaCl en presencia de <i>A. ferrooxidans</i>	47
Figura 29: Concentración de Fe _T en función del tiempo a diferentes concentraciones de NaCl en presencia y ausencia de <i>A. ferrooxidans</i> para cada experimento.	48
Figura 30: Curvas de recuperación de Fe en función del tiempo con modelos de control difusional y control químico con diferentes concentraciones de NaCl sin <i>A. ferrooxidans</i> . 50	

Figura 31: Curvas de recuperación de Fe en función del tiempo con modelos de control difusional y control químico con diferentes concentraciones de NaCl con A. ferrooxidans.	51
Figura 32: Concentración de Fe_T en función del tiempo en agua de mar en ausencia y presencia de A. ferrooxidans a diferentes concentraciones.	52
Figura 33: Concentración de Fe_T en función del tiempo en agua de mar en ausencia y presencia de A. ferrooxidans a diferentes concentraciones.	53
Figura 34: Curvas de recuperación de Fe en función del tiempo con modelos de control difusional y control químico en agua de mar en presencia y ausencia de A. ferrooxidans. .	54

INTRODUCCIÓN

En Chile, las principales operaciones mineras se encuentran desde el norte hasta la región Metropolitana, en cuyos territorios la situación hídrica es crítica. Es por ello, que es necesario establecer la extracción y uso del agua de manera sustentable. La minería en Chile utiliza un total de 64,34 m³/s de agua y solo el 8% pertenece a agua de mar (Cochilco, 2021). Sin embargo, el uso del agua de mar tiene una tendencia a aumentar su consumo y bajar el de aguas continentales. Al 2031 el consumo de agua de mar aumentaría un 93% respecto del 2020 (Cochilco, 2020).

No obstante, se deben considerar los problemas que se generan en el proceso de flotación de minerales de cobre-molibdeno al utilizar agua de mar. Generalmente, para procesar estos minerales el pH de operación es entre 10-12, pero el agua de mar tiene un pH entre 7,8 y 8,2, por lo que se debe aumentar agregando cal. Sin embargo, el agua de mar tiene un efecto buffer. Para llegar al pH de operación se necesitan grandes cantidades de cal, alrededor de 10 g/kg, 10 veces más que en agua dulce. Además, la recuperación de molibdeno (importante subproducto del procesamiento de minerales de cobre) se ve afectada por el pH, ya que a pH mayores que 9,5 es fuertemente deprimido (Castro, 2012).

Se ha estado aplicando bioflotación a escala de laboratorio para ver la factibilidad del proceso utilizando *A. ferrooxidans* en agua de mar y se encontró que la bacteria es capaz de deprimir la pirita selectivamente en un sistema de calcopirita, molibdenita y pirita (San Martín et al., 2018). Sin embargo, no se conoce el mecanismo que realizan las bacterias para deprimir la pirita en agua de mar. Se ha encontrado que la adhesión bacteriana a la pirita es uno de los mecanismos de depresión (San Martín et al., 2020), pero se necesita conocer que otros posibles mecanismos están actuando en la biodepresión de pirita con el objetivo de saber cuáles son las variables asociadas a este fenómeno y poder manipularlas con la finalidad de aumentar el nivel de depresión de pirita.

OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

- Evaluar si las bacterias *A. ferrooxidans* son capaces de oxidar pirita en agua salina y agua de mar.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Evaluar la oxidación bacteriana de pirita en medio acuoso a diferentes concentraciones de NaCl y agua de mar.
- Evaluar si el aumento de la concentración bacteriana influye en la oxidación de pirita en agua de mar.
- Determinar el proceso (control químico o difusional) que controla la velocidad de la oxidación de la pirita con presencia de bacterias.

ESTADO DEL ARTE

2.1 FLOTACIÓN

La flotación de minerales es un proceso fisicoquímico utilizado para separar minerales o compuestos valiosos de los que no lo son (ganga). Este proceso corresponde a un sistema multifase (sólido, líquido y gas) y heterogéneo en tamaño, forma, composición de las partículas minerales y en el tamaño de las burbujas de gas. Este proceso se basa en las propiedades superficiales de las partículas minerales, las cuales pueden ser hidrofóbicas, que repelen el agua, o hidrofílicas, que son atraídas por el agua. Se quiere que los minerales valiosos y la ganga tengan diferentes propiedades superficiales, las cuales pueden ser naturales o bien pueden ser inducidas por reactivos que se introducen al sistema. El proceso de flotación se lleva a cabo en celdas mecánicas en las que ingresa pulpa proveniente de la etapa de molienda (se realiza en húmedo para obtener una pulpa) para ser agitada y aireada, con el objetivo de producir que las partículas valiosas (hidrofóbicas) colisionen con las burbujas generadas para adherirse y pasar a la fase espuma, para llegar posteriormente al concentrado, mientras que las partículas no valiosas (no flotables, hidrofílicas) abandonan el sistema por la corriente de cola o relave.

Para la formación del agregado (partícula-burbuja), es necesario que se rompa la capa límite de líquido entre la partícula y la burbuja. Cuando esto se logra, se forma el ángulo de contacto entre la partícula y la burbuja. Para medir la hidrofobicidad se realizan mediciones de este ángulo, cuando mayor sea el ángulo, mayor es la hidrofobicidad del mineral. Cuando la partícula está adherida (ver Figura 1), existe un equilibrio de fuerzas de tensión, que se pueden relacionar por la ecuación de Young (Yianatos, 2008):

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos(\theta) \quad (1)$$

donde θ es el ángulo de contacto y γ_{SG} , γ_{SL} y γ_{LG} son las tensiones superficiales entre sólido-gas, sólido-líquido y líquido-gas, respectivamente.

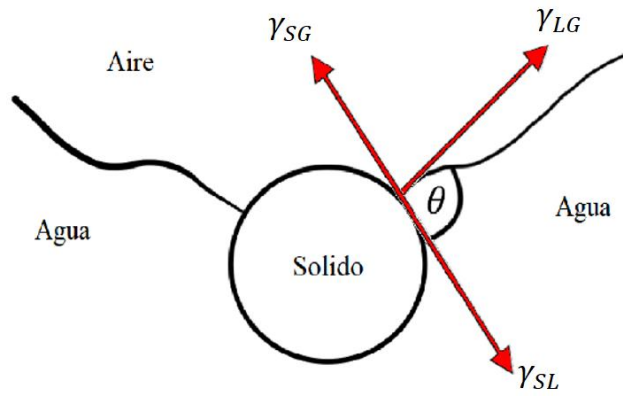


Figura 1: Representación de partícula adherida a la burbuja, fuerzas de tensión y ángulo de contacto.

Como se mencionó anteriormente, en ocasiones es necesario añadir reactivos para producir diferencias en las propiedades superficiales de los minerales. También se deben añadir otros reactivos para que el proceso de flotación se realice de manera eficiente y selectivo.

2.2 REACTIVOS DE FLOTACION

2.2.1 ESPUMANTES

En la flotación es de fundamental importancia generar burbujas para la captura de las partículas. Cuando se agita el agua con aire, no se produce una espuma estable, las burbujas colapsan muy pronto o también se produce una coalescencia entre ellas, lo que provoca que estas crezcan. Los espumantes evitan que las burbujas colapsen y evitan la coalescencia (para tener un tamaño adecuado) modificando las propiedades superficiales de ellas. Los espumantes son surfactantes, generalmente compuestos heteropolares orgánicos como alcoholes o éteres de polyglicol (Gupta & Yan, 2016). Los alcoholes usualmente contienen un grupo hidroxilo (OH^-) y están restringidos a 5-7 carbonos. Cadenas más cortas no son suficientemente activos en la superficie y las cadenas más largas son cada vez más insolubles (Wills & Finch, 2016).

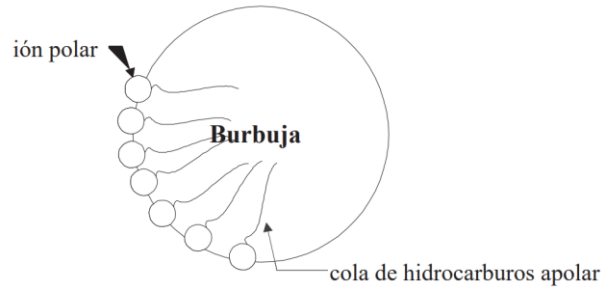


Figura 2: Adhesión del espumante a la superficie de la burbuja (Yianatos, 2008).

En el agua, los grupos polares del espumante se combinan con los dipolos del agua, pero casi no hay reacción con el grupo no polar, por lo tanto, la estructura heteropolar de la molécula del espumante conduce a su adsorción en la interfase aire/agua, con los grupos no polares orientados hacia el aire y los polares hacia el agua (ver Figura 2).

2.2.2 COLECTORES

La principal función de los colectores es cambiar las propiedades superficiales de los minerales deseados, haciendo que sean hidrofóbicos, con el objetivo de que floten. Los colectores son generalmente compuestos orgánicos heteropolares con un grupo polar y un grupo no polar. La parte polar del colector se adsorbe en la superficie del mineral y la parte apolar, constituida por una cadena de hidrocarburos, queda orientada hacia la fase acuosa, lo que provoca un carácter hidrófobo a la partícula mineral (ver Figura 3) (Yianatos, 2008).

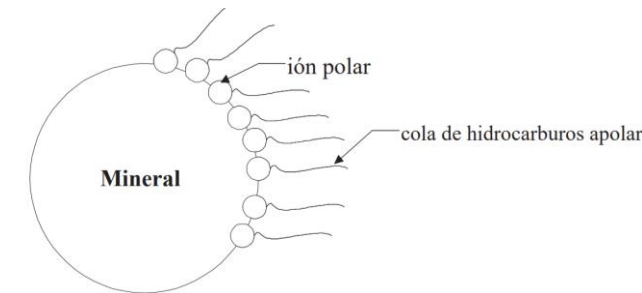


Figura 3: Adhesión de colector a la superficie del mineral (Yianatos, 2008).

Mientras más larga la cadena de hidrocarburos, mayor será el ángulo de contacto, es decir, mayor será la hidrofobicidad adquirida del mineral. Dependiendo de la carga del

colector, se pueden distinguir dos tipos: catiónicos y aniónicos. El colector a utilizar varía según el pH y el potencial zeta en el que se operará. Si el pH es alcalino, el colector a utilizar será del tipo catiónico, caso contrario, el colector a utilizar será aniónico.

Los colectores aniónicos tienen la parte polar con carga negativa que se absorbe a una superficie con carga positiva. Entre los más conocidos e importantes son los xantatos, los cuales tienen buena solubilidad en agua y estabilidad en condiciones alcalinas con un costo bajo, facilidad de fabricación, transporte, almacenamiento y manipulación (Wills & Finch, 2016).

Los colectores catiónicos tienen la parte polar con carga positiva que se adsorbe a una superficie con carga negativa. Entre los más conocidos se tienen las aminas, pero estos son menos selectivos que los aniónicos, es por ello que necesitan potenciar su selectividad mediante reactivos reguladores, variando el pH o dosificando correctamente (Yianatos, 2008).

2.2.3 ACTIVADORES

Los activadores tienen como función preparar o acondicionar la superficie del mineral para la adsorción del colector. Forman las condiciones favorables para que los colectores se peguen en la superficie de las partículas minerales. Un activador normalmente actúa absorbiéndose sobre el mineral, proporcionando sitios para la absorción de las especies colectoras (Fuerstenau & Han, 2003).

2.2.4 DEPRESANTES

La principal función de los depresantes es inhibir o evitar la absorción del colector en la superficie de los minerales no valiosos, con el fin de que no sean flotables. La acción de los depresantes puede ser variada, entre ellas: adsorción de especies hidrofílicas, bloqueo de los sitios de adsorción del colector, desorción de especies activadoras y eliminación de sitios hidrofóbicos. Es de relevancia el pH y el potencial de la pulpa para el control de la depresión.

Los depresantes se clasifican en inorgánicos, orgánicos y polímeros orgánicos (Wills & Finch, 2016).

En la flotación selectiva de minerales de sulfuro de cobre, el depresor más común es la cal, usado en conjunto con colectores xantatos. Los iones de hidroxilo y calcio participan en el efecto depresivo mediante la formación de películas mixtas de $\text{Fe}(\text{OH})$, FeO , CaSO_4 y CaCO_3 en la superficie del mineral, lo que reduce la adsorción del xantato (Wills & Finch, 2016). Cabe mencionar que la depresión ocurre a diferentes pH para diferentes sulfuros, por lo que, al controlar este parámetro, se puede realizar una flotación selectiva.

2.3 AGUA EN LA MINERÍA

En Chile, las principales operaciones mineras se encuentran desde el norte hasta la región Metropolitana, en cuyos territorios la situación hídrica es crítica. Es por ello, que es necesario establecer la extracción y uso del agua de manera sustentable.

En 2020 el uso de agua de origen continental alcanzó los $12,09 \text{ m}^3/\text{s}$ (19% del total), el agua de mar llegó a los $5,28 \text{ m}^3/\text{s}$ (8% del total) y el agua reutilizada fue de $46,98 \text{ m}^3/\text{s}$ (73% del total), sumando un total de $64,34 \text{ m}^3/\text{s}$ de agua para la minería. En cuanto al agua de mar, de los $5,28 \text{ m}^3/\text{s}$, un 37% corresponde a agua de mar utilizada directamente en los procesos, mientras que el 63% es de agua previamente desalinizada (Cochilco, 2021).

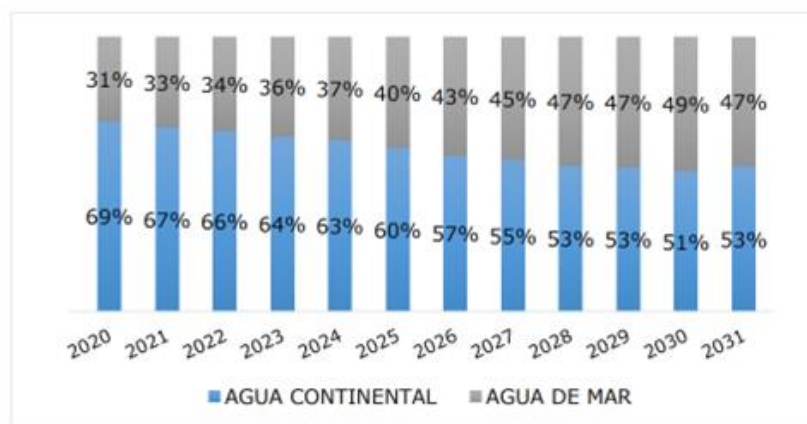


Figura 4: Distribución porcentual del consumo de agua en la minería del cobre, periodo 2020-2031 (Cochilco, 2020).

El uso de agua de mar con respecto al año 2019, aumentó un 30% al 2020. La Figura 4 muestra una proyección del uso de agua continental y agua de mar, con una clara tendencia a aumentar el uso de agua de mar. Al 2031 el consumo de agua de mar aumentaría un 93% respecto del 2020.

2.3.1 PROBLEMAS CON EL USO DE AGUA DE MAR EN FLOTACIÓN

Como se puede ver en la Figura 4, se proyecta un uso cada vez más grande de agua de mar en la minería. Sin embargo, se debe tener en cuenta los problemas que se generan, en específico, en la etapa de flotación de minerales de cobre-molibdeno al usar agua de mar.

2.3.1.1 EFECTO BUFFER DEL AGUA DE MAR

Generalmente, el pH para procesar minerales Cu-Mo debe ser alrededor de 10-12, pero el pH del agua de mar natural está entre 7,8 a 8,2, por lo que se debe modificar el pH añadiendo cal.

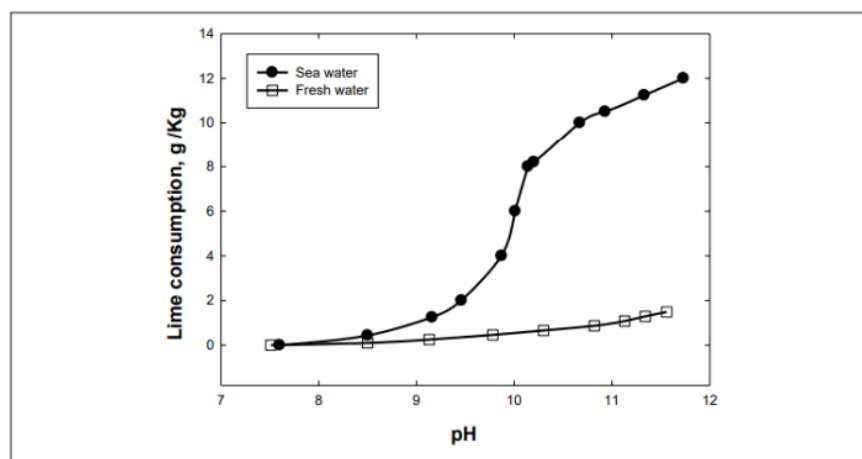


Figura 5: Consumo de cal en flotación en función del pH en agua dulce y agua de mar (Castro, 2012).

El agua de mar contiene diversos iones, entre ellos están las parejas de iones carbonato/bicarbonato ($\text{CO}_3^{2-} / \text{HCO}_3^-$) y ácido bórico/borato ($\text{B(OH)}_3/\text{B(OH)}_4^-$), los cuales son los responsables del efecto buffer del agua de mar (Pytkowicz & Atlas, 1975). Por lo que, para modificar el pH del agua de mar, se necesitan grandes cantidades de cal en comparación con agua dulce (ver Figura 5).

2.3.1.2 DEPRESION DE LA MOLIBDENITA EN AGUA DE MAR

La molibdenita es uno de los subproductos más relevantes de la flotación de minerales de cobre. Al utilizar agua de mar en este proceso, la recuperación se ve muy afectada por el pH, ya que a pH mayores a 9,5 es sumamente deprimida, como se puede ver en la Figura 6 (Castro, 2012).

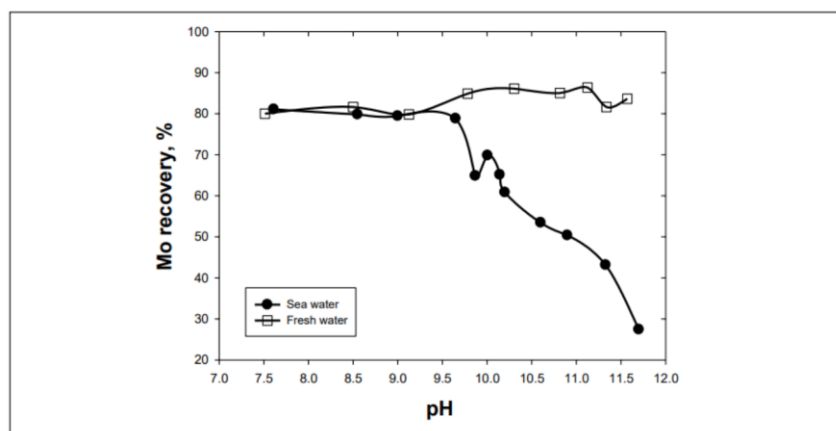


Figura 6: Recuperación de Mo en función del pH en flotación con agua de mar y agua dulce (Castro, 2012).

Esta caída en la recuperación se puede deber a lo siguiente: el agua de mar contiene iones secundarios importantes que pueden influir en la flotabilidad de algunos minerales, además, algunos de estos iones pueden formar precipitados coloidales cuando se tiene un pH mayor a 10 (Castro, 2012).

2.4 MICROORGANISMOS EN LA MINERÍA

Existen variados microorganismos o bacterias que han sido utilizadas para la biolixiviación de minerales. Actualmente más de un 15% de la producción cuprífera del mundo se obtiene por biolixiviación. Los iones férricos (Fe^{3+}) oxidan el mineral sulfurado, el cual es regenerado por la acción de los microorganismos que utilizan el Fe^{2+} como fuente de energía.

Estos microorganismos oxidantes de sulfuros metálicos son mesófilos y termófilos. Además, la mayoría de ellos son quimiolitioautótrofos, en otras palabras, obtienen el carbono para su crecimiento a través del CO_2 del aire y su energía a través de compuestos inorgánicos (Donati & Sand, 2007).

Los microorganismos más estudiados son las bacterias *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* y *Leptospirillum ferrooxidans*.

La *Acidithiobacillus ferrooxidans* es autótrofa y obtiene energía de la oxidación de iones de Fe^{2+} , compuestos de azufre e hidrógeno. También son acidófilas, tienen un rango de pH óptimo para el crecimiento entre 1,3 a 4,5 y su rango de temperatura óptimo es entre 10 a 37°C (Donati & Sand, 2007).

La *Acidithiobacillus thiooxidans* es autótrofa con un pH óptimo de crecimiento de 2-3, con una temperatura óptima entre 28 y 30°C. Se ha informado sobre el crecimiento con galena, esfalerita, wurtzita, sin embargo, no es capaz de oxidar la pirita (Donati & Sand, 2007).

La *Leptospirillum ferrooxidans* tiene un pH óptimo de crecimiento entre 1,5 a 3,0, con una temperatura de 28 a 30°C. Es capaz de oxidar la pirita con un alto potencial redox, sin embargo, no es capaz de oxidar compuestos de azufre (Donati & Sand, 2007).

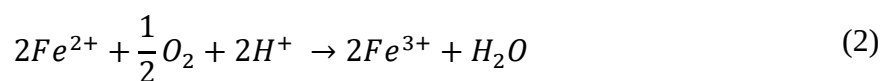
2.4.1 MECANISMO DE OXIDACIÓN

Debido a que existen dos grupos diferentes de sulfuros metálicos, se han propuesto dos mecanismos de oxidación de sulfuros metálicos: el mecanismo de tiosulfato y el mecanismo de polisulfuro (Donati & Sand, 2007).

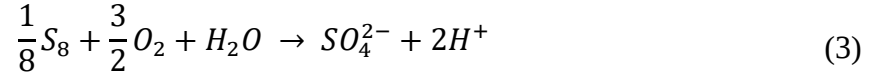
Algunos sulfuros metálicos son insolubles en ácido, como la pirita (FeS_2) y la molibdenita (MoS_2), los cuales necesitan oxidarse para disolverse. En biolixiviación los iones Fe^{3+} son el único oxidante relevante para la reacción, estos se reducen a Fe^{2+} al recibir electrones de los átomos de sulfuro metálico. El tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) se oxida a través del tetratiónato ($\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$), ácido disulfano monosulfúrico y otros politiónatos, pero también se pueden producir grandes cantidades de azufre elemental (10-20%) en ausencia de oxidación bacteriana de azufre. La cinética de lixiviación de los sulfuros metálicos disueltos por la vía del tiosulfato está determinada por la actividad de oxidación bacteriana del ion Fe^{2+} (Donati & Sand, 2007).

Los sulfuros metálicos como la calcopirita (CuFeS_2) y galena (PbS) se disuelven por una acción combinada de extracción de electrones por iones Fe^{3+} y ataque de protones. Esta acción combinada puede romper los enlaces químicos entre el metal y el azufre. Lo más seguro es que el primer compuesto de azufre libre sea un catión de sulfuro (H_2S^+) que puede dimerizarse a un disulfuro libre (H_2S_2) y luego se oxida a través de polisulfuros y radicales de polisulfuros a azufre elemental (vía del polisulfuro). En ausencia de iones Fe^{3+} , las bacterias oxidan el sulfuro libre (H_2S) y así regeneran los protones previamente consumidos por la disolución del sulfuro metálico (Donati & Sand, 2007).

Las bacterias aeróbicas, acidófilas oxidantes de Fe^{2+} o arqueas proporcionan Fe^{3+} a través de la siguiente ecuación:



Las bacterias aeróbicas, acidófilas oxidantes de compuestos de azufre o arqueas oxidan compuestos de azufre a sulfato y protones. El azufre elemental es oxidado biológicamente en condiciones de biolixiviación mediante la siguiente ecuación:



2.5 MODELO DEL NÚCLEO SIN REACCIONAR

En la cinética de la lixiviación del modelo del núcleo sin reaccionar, se pueden distinguir las siguientes etapas:

1. El reactivo lixivante difunde a través de la capa límite hacia la superficie de la partícula. La capa límite es la zona donde la velocidad del fluido es afectada debido a la presencia de la partícula sólida.
2. El reactivo lixivante difunde en el interior de la partícula hacia la zona de reacción.
3. Ocurre la reacción química.
4. Productos solubles de la reacción difunden en el interior de la partícula hacia la superficie de esta.
5. Productos solubles difunden a través de la capa límite hacia el seno de la solución.

Se ha observado que el núcleo de las partículas nunca reacciona con el agente lixivante. De esto se pueden deducir dos ecuaciones para la velocidad de lixiviación de una partícula de mineral para los siguientes casos extremos:

- a) La velocidad de lixiviación está controlada por la velocidad de difusión del reactivo lixivante a través del sólido.

$$t = \tau \left(1 - 3(1 - X)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X) \right) \quad (4)$$

- b) La velocidad de lixiviación está controlada por la velocidad de reacción entre el reactivo lixivante y la especie mineral.

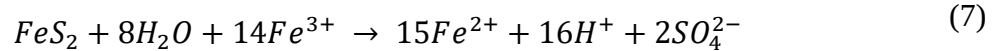
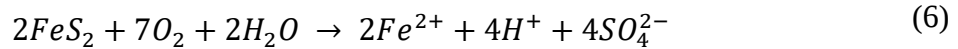
$$t = \tau \left(1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}} \right) \quad (5)$$

Donde τ corresponde al tiempo necesario para lixiviar todo el mineral; X corresponde a la fracción de mineral que ha sido lixiviado; t corresponde al tiempo de lixiviación.

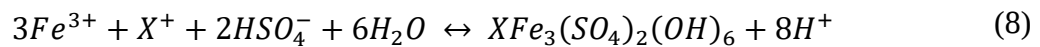
2.6 INVESTIGACIONES SOBRE BIOOXIDACIÓN CON *A. FERROOXIDANS*

2.6.1 BIOOXIDACIÓN DE PIRITA

Los principales oxidantes para la oxidación de la pirita son el O_2 y Fe^{3+} como se muestra en las ecuaciones (4) y (5), respectivamente. Holmes & Crundwell (2000) han indicado que en presencia de Fe^{3+} , la tasa de oxidación es varias veces mayor que en presencia de O_2 solo. El O_2 juega un rol importante adicional en el mantenimiento del proceso de oxidación a través de la reoxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} (Ecuación 2)(Tu et al., 2017).



La oxidación superficial en la superficie del mineral pirita por *A. ferrooxidans* durante un periodo de 5 días, resultó en la formación de una capa de jarosita. La jarosita se forma en una reacción productora de ácido:



y tiene la fórmula general $XFe_3(SO_4)_2(OH)_6$, donde X representa K^+ , Na^+ , NH_4 o H_3O^+ . La precipitación de jarosita en la superficie del mineral afecta negativamente en los sistemas de lixiviación bacteriana debido a la formación de una barrera impenetrable. Sin embargo, en la bioflotación de pirita, si se forma jarosita, puede ayudar a deprimir el mineral (Pesic & Kim, 1993).

Garcia et al. (2007) estudiaron la biooxidación de FeS_2 en presencia de *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Los experimentos se realizaron en matraces de 250 mL que contenía el sulfuro (2,5% p/v), sales minerales y la bacteria. Se realizaron análisis químicos, mediciones de pH y potencial redox extrayendo muestras de 15 mL periódicamente.

En la Figura 7 (A y B) se puede observar que existe una disminución del pH y un aumento del potencial redox, lo que confirma la oxidación de la pirita con *A. ferrooxidans*. Además, las concentraciones de Fe^{2+} fueron bajas, lo que es consistente por la oxidación de las bacterias Figura 7 (D y E). También se demostró el papel de Fe^{3+} como oxidante, ya que

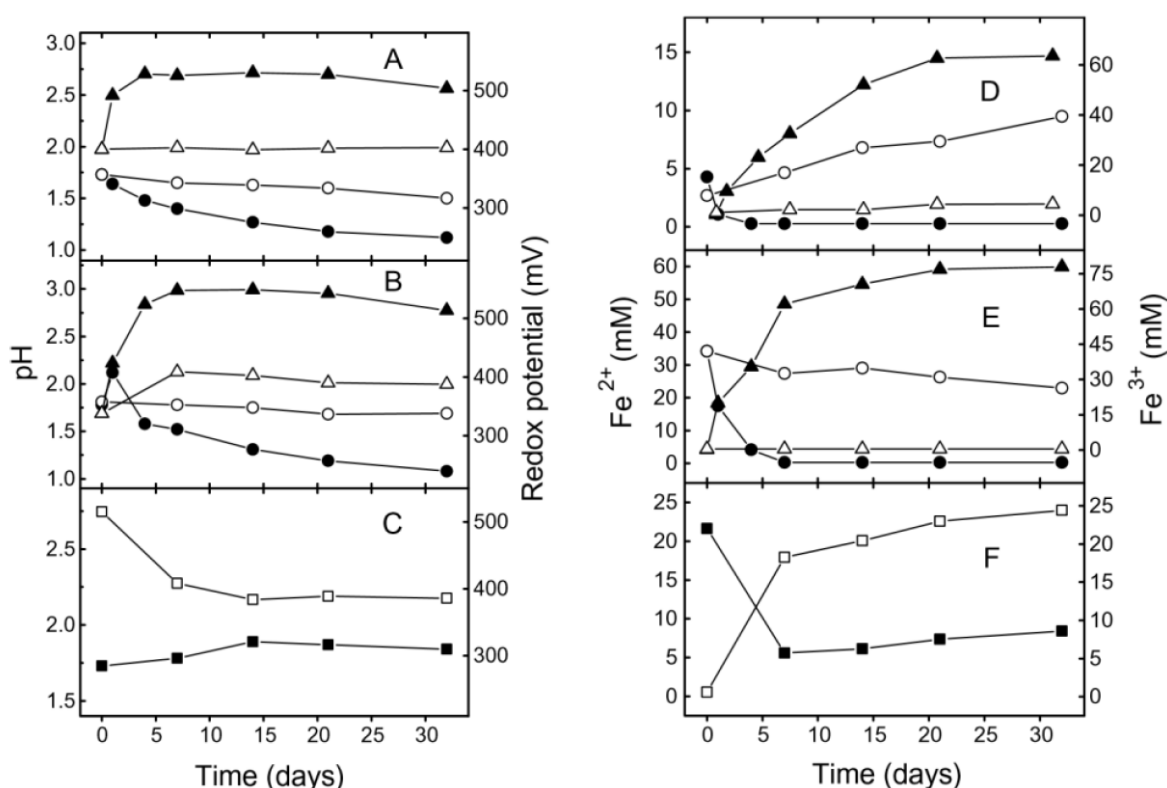


Figura 7: Cambios en el pH, potencial redox y concentraciones de hierro en soluciones de lixiviación. Potencial redox (▲) y pH (●) en cultivos de *A. ferrooxidans* incubados con FeS_2 en solución de sales minerales (A) o en solución de sales minerales suplementada con 30 mM de Fe^{2+} (B). También se muestran los controles estériles correspondientes (△, potencial redox; ○, pH). (C) FeS_2 fue contactado con cultivo filtrado esterilizado con 23 mM de Fe^{3+} (■, potencial redox; □, pH). Concentraciones de Fe^{2+} (●) y Fe^{3+} (▲) en cultivos de *A. ferrooxidans* incubados con FeS_2 en solución de sales minerales (D) o en solución de sales minerales con 30 mM de Fe^{3+} (E). También se muestran los controles estériles correspondientes (○, Fe^{2+} ; △, Fe^{3+}). (F) Se contactó FeS_2 con cultivo filtrado esterilizado con 23 mM de Fe^{3+} (□, Fe^{2+} ; ■, Fe^{3+}) (Garcia et al., 2007).

hubo una disminución del pH y un aumento de Fe^{2+} cuando el mineral fue contactado con cultivo filtrado que no contenía bacterias Figura 7 (C y F).

Liu et al. (2011) estudiaron la biooxidación de pirita en presencia de *Acidithiobacillus ferrooxidans* y *Acidithiobacillus thiooxidans*. Los experimentos se realizaron en matraces de 150 mL, con una densidad de pulpa de 3% con dos diferentes tamaños de grano ($-74\mu\text{m}$ y $-5\mu\text{m}$) y una concentración bacteriana de 10^7 bact/mL. En el curso de la biolixiviación se monitorearon el pH, potencial redox y la concentración de Fe total (por medio de espectrometría de absorción atómica) y Fe^{2+} .

Cuando se contactó pirita solo con *A. ferrooxidans*, los valores de pH para los diferentes tamaños de grano fueron prácticamente iguales, del mismo modo que el potencial redox (ver Figura 8). Con el cultivo mixto se obtuvo una disminución del pH y un aumento en el potencial redox más acelerado, sin embargo, todas las curvas con bacterias al final del

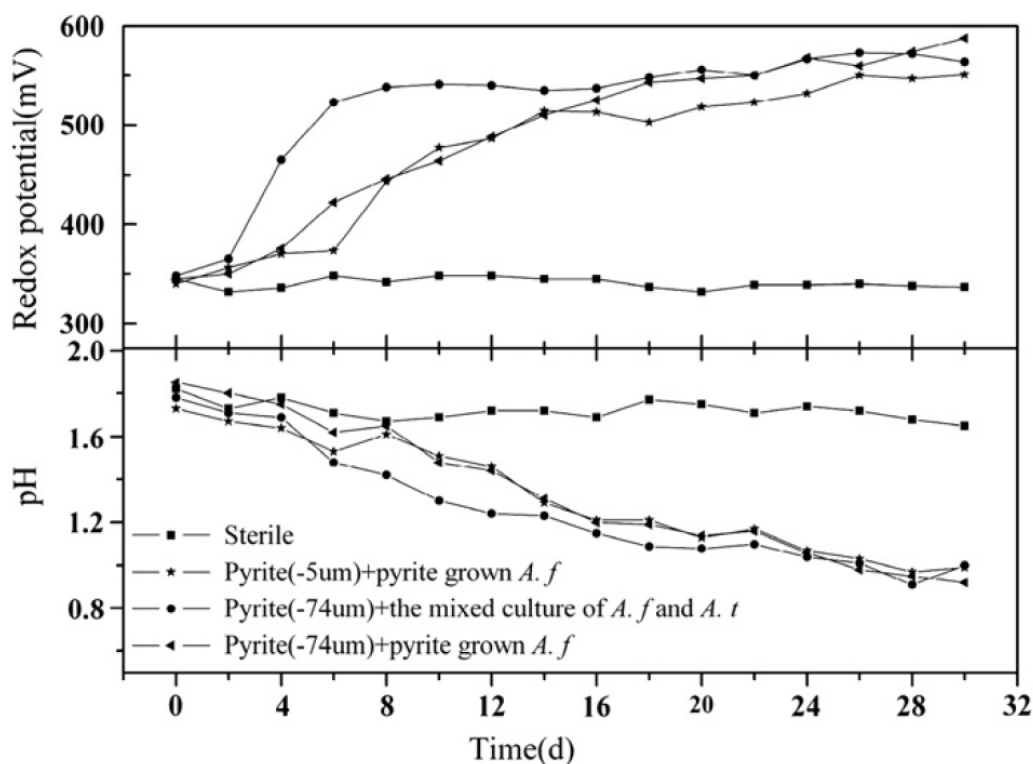


Figura 8: Cambios en el pH y potencial redox en la lixiviación de pirita en el tiempo con una densidad de pulpa del 3% y una concentración bacteriana de 10^7 bact/mL (Liu et al., 2011).

experimento llegaron a valores similares. En todas las soluciones de biolixiviación la concentración de Fe^{2+} disminuyó con el tiempo, por el contrario, Fe^{3+} aumentó gradualmente (ver Figura 9). Al igual que en el pH y potencial redox, la concentración de Fe^{2+} y Fe^{3+} al final de los experimentos con bacterias, las curvas llegan a valores muy similares. De esto se puede decir, que no hay una estrecha relación entre la velocidad de oxidación de la pirita y la finura del grano.

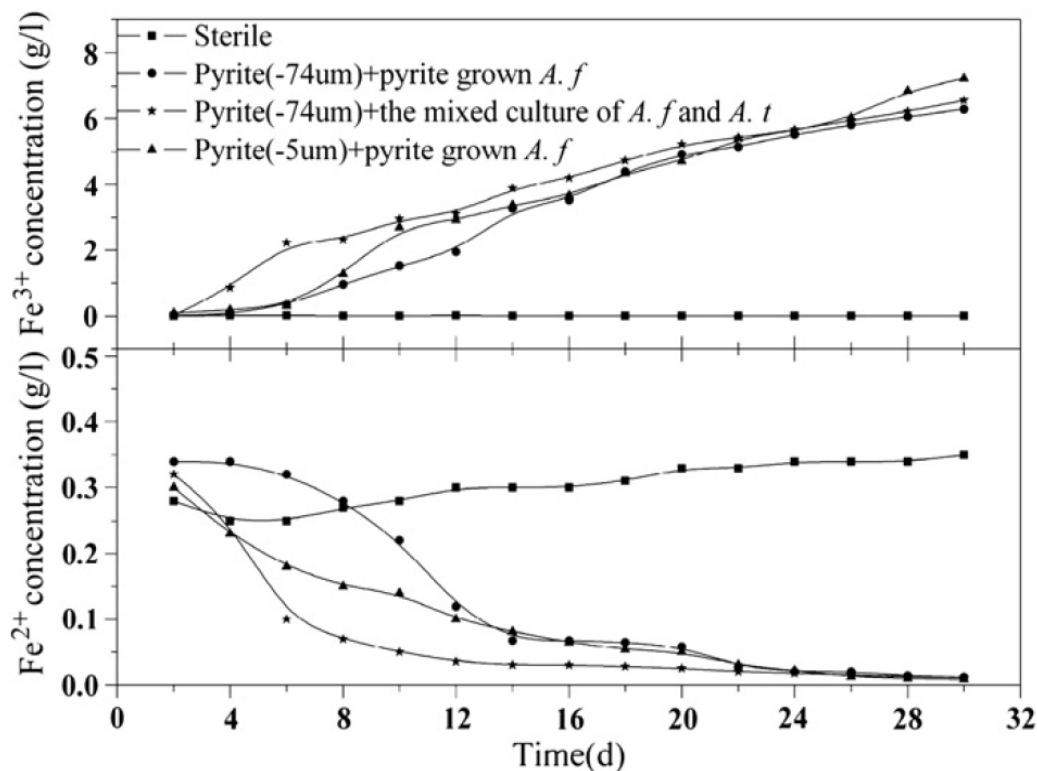


Figura 9: Cambios en la concentración de Fe^{2+} y Fe^{3+} en el tiempo con una densidad de pulpa del 3% y una concentración bacteriana de 1×10^7 bact/mL (Liu et al., 2011).

Gleisner et al. (2006) estudiaron el efecto de diferentes concentraciones de oxígeno disuelto en las tasas de oxidación de pirita en presencia de *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Los experimentos se realizaron en reactores de 500 mL con 3,5 g de pirita a temperatura ambiente ($\sim 22^\circ\text{C}$) y con 5 diferentes concentraciones de oxígeno disuelto.

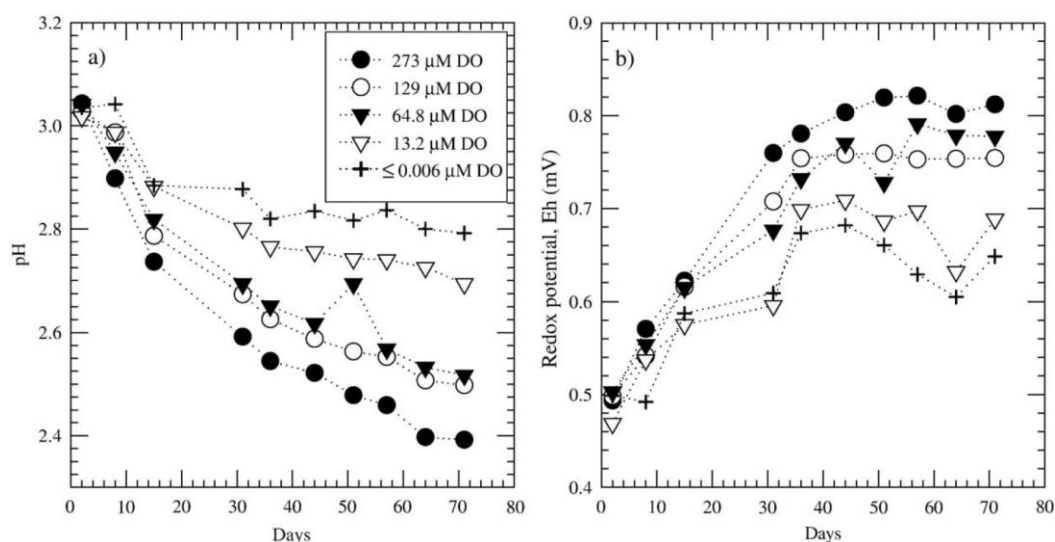


Figura 10: Variación en (a) pH y (b) potencial redox en experimentos de oxidación de pirita por *A. ferrooxidans* a diferentes concentraciones de oxígeno disuelto (Gleisner et al., 2006).

De los resultados de pH y potencial redox (ver Figura 10), se puede decir que existe oxidación de pirita en todas las concentraciones de oxígeno disuelto, ya que esta genera

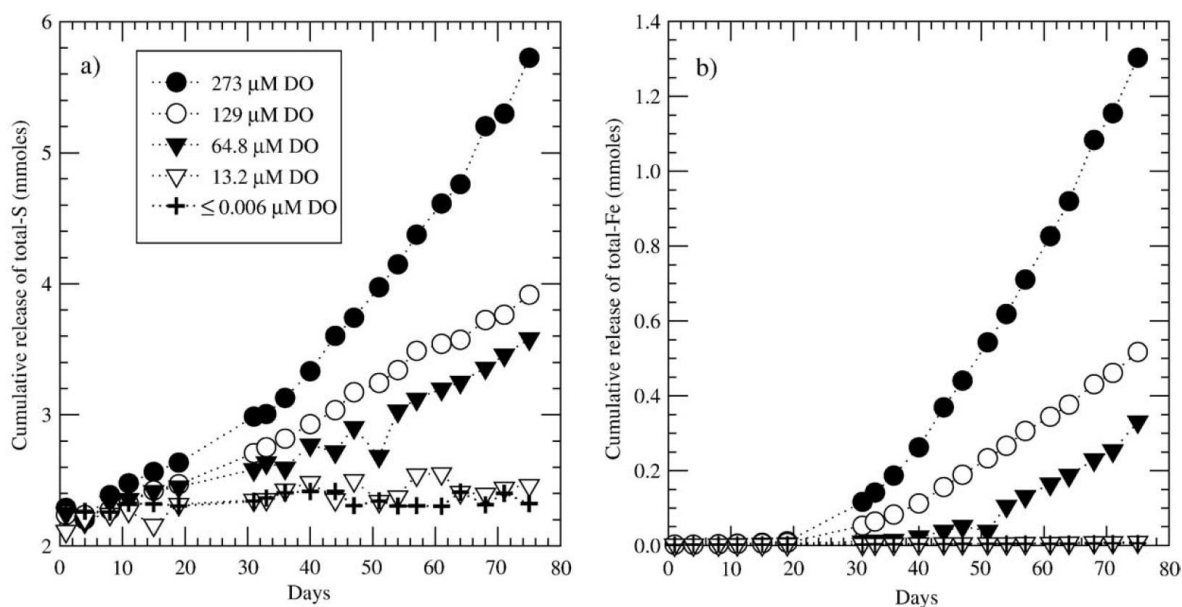


Figura 11: Liberación acumulada de (a) azufre y (b) hierro en experimentos de oxidación de pirita por *A. ferrooxidans* con diferentes concentraciones de oxígeno disuelto (Gleisner et al., 2006).

acidez, provocando una disminución del pH y los niveles de potencial redox indican que se mantienen las condiciones oxidantes en todo el experimento. Mientras más oxígeno disuelto, más baja el pH y más sube el potencial redox. Asimismo, mientras más oxígeno disuelto, mayor cantidad de liberación de iones de azufre e iones de hierro (ver Figura 11), indicando mayor oxidación de pirita. Esto se debe a que las bacterias tienen más oxígeno disponible para entregarle los electrones extraídos de Fe^{2+} .

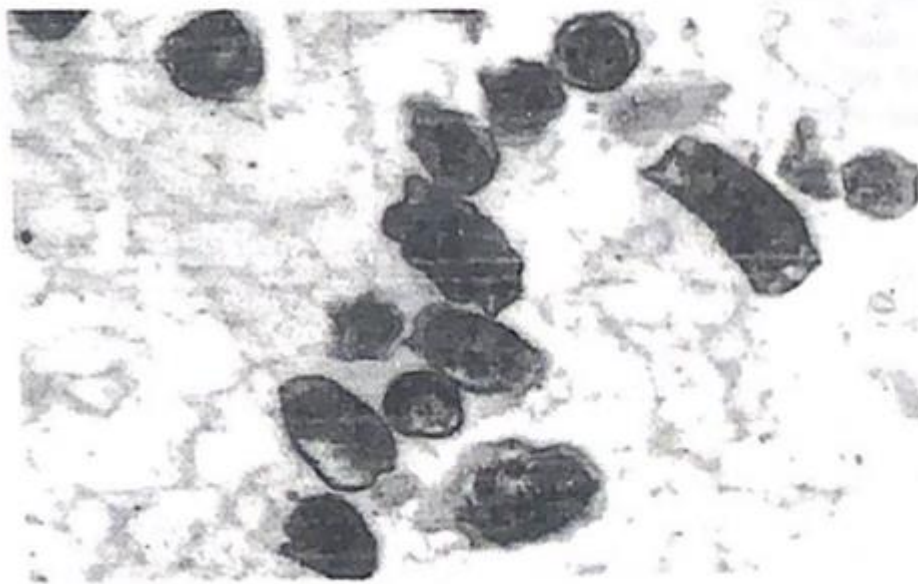
2.6.2 TOXICIDAD PARA *A. FERROOXIDANS*

Lawson et al. (1995) estudiaron los efectos tóxicos de los iones cloruro sobre la *A. ferrooxidans*. Las bacterias se cultivaron en un medio nutriente 9K modificado con diferentes concentraciones de Cl^- para medir su toxicidad. El medio 9K fue reemplazado con el medio de Starkey con diferentes concentraciones de Na^+ . También fueron tratadas con H_2SO_4 .

Los resultados evidenciaron que los iones sodio no tuvieron un gran efecto sobre la actividad bacteriana. Sin embargo, se determinó que los iones cloruro son tóxicos para la bacteria, las cuales se inhibían a concentraciones relativamente bajas ($>0,4 \text{ M HCl}$). La Figura 12b muestra los efectos de desintegración de los iones Cl^- , la superficie de las bacterias aparece ondulada y distorsionada. Mientras que la superficie y la forma de las bacterias tratadas con H_2SO_4 se ven normales (ver Figura 12a). Esto confirma que los iones Cl^- son tóxicos para la bacteria y no los iones H^+ .



(a)



(b)

Figura 12: Micrografía electrónica de bacterias tratadas con (a) 0,001 M H_2SO_4 y (b) 0,4 M HCl por 16 horas (Lawson et al., 1995).

Davis-Belmar et al. (2008) estudiaron los efectos de los iones cloruro y sodio sobre *Thiobacillus prosperus* (microorganismo halotolerante) y *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Los experimentos se realizaron en columnas de lixiviación a 35 °C con minerales que contenían cobre, hierro y azufre. La solución lixiviante contenía sales necesarias para el crecimiento de las bacterias a un pH de 1,5 con diferentes concentraciones de iones cloro y sodio.

En la Figura 13 se evidencia que los iones cloruro son los responsables de la toxicidad de NaCl sobre *A. ferrooxidans* y no los iones sodio. El tiempo de duplicación de *A. ferrooxidans* aumentó considerablemente al aumentar la concentración de los iones Cl^- hasta un valor de 0,1 M. En cambio, *T. prosperus* soportó casi 10 veces la concentración de iones Cl^- a la que *A. ferrooxidans* se inhibió.

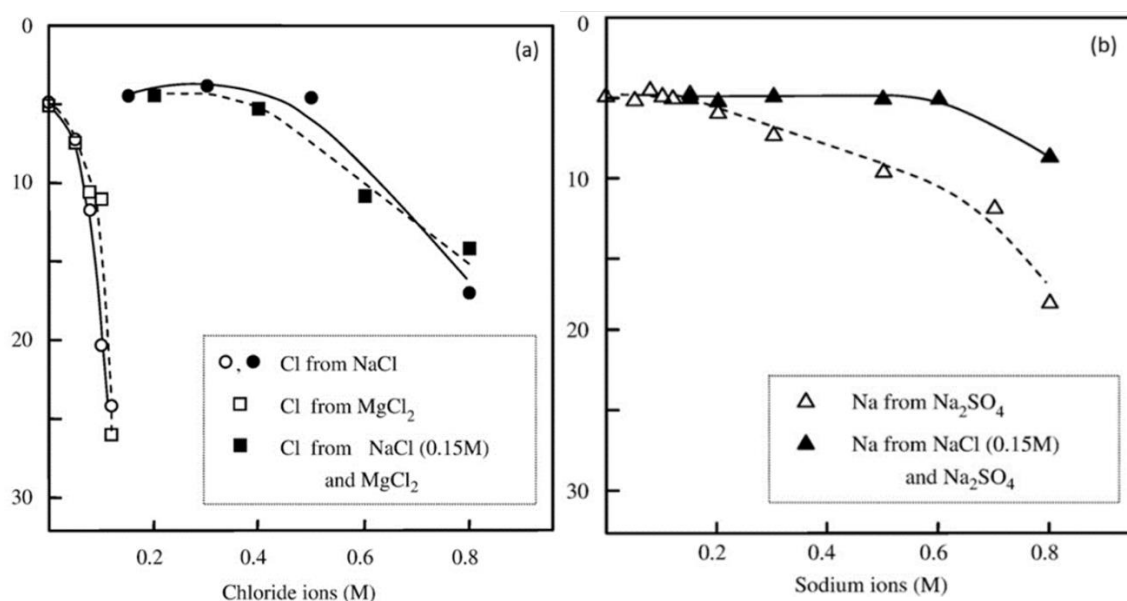


Figura 13: Efecto de los iones cloruro (a) y sodio (b) sobre la oxidación del hierro ferroso durante el crecimiento de *A. ferrooxidans* (símbolos abiertos) y *T. prosperus* (símbolos cerrados) (Davis-Belmar et al., 2008).

Kieft & Spence (1988) realizaron pruebas con prolina y betaína como posibles osmoprotectores para el quimiolitohalófilo *Acidithiobacillus ferrooxidans* frente a estrés salino proveniente de NaCl, KCl, Na_2SO_4 y K_2SO_4 .

Se pudo observar que la prolina estimuló las tasas de oxidación del hierro en todos los cultivos con estrés salino, así como en el control sin estrés salino. La betaína tuvo efectos mínimos e las células estresadas por sal de cloruro, pero estimuló la tasa de oxidación del hierro en las células estresadas por sal sulfato.

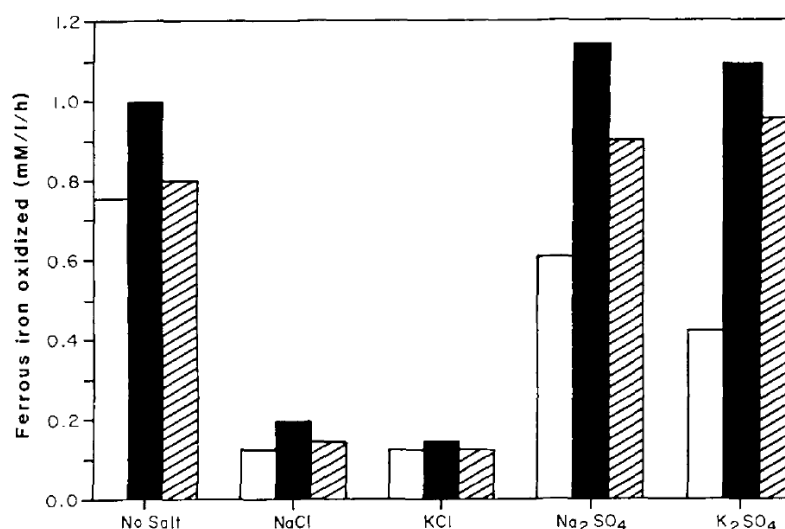


Figura 14: Tasas de oxidación del hierro por *A. ferrooxidans* en respuesta a diversas sales y osmoprotectores: control sin estrés salino, 0.25 M NaCl, 0.25 M KCl, 0.20 M, Na₂SO₄, 0.21 M K₂SO₄. Barras libres, cultivos sin osmoprotector; barras sólidas, 10 mM de prolina; barras rayadas, 10 mM de betaína (Kieft & Spence, 1988).

Los iones cloruro causa la pérdida respiratoria en las membranas bacterianas, debido a una reacción irreversible con los complejos (encargados del transporte de electrones) de la membrana causando la muerte celular. Al entrar en contacto, los átomos de hidrógeno son intercambiados por átomos de cloro, lo que provoca que los complejos se rompan ocasionado indica un efecto negativo en el transporte de energía (Muñoz et al., 2021).

2.7 INVESTIGACIONES EN BIOFLOTACIÓN

En el proceso de bioflotación se utilizan los mismos microorganismos que en la biolixiviación, los cuales son capaces de modificar las propiedades superficiales de los

minerales, similarmente como lo hacen los reactivos convencionales, pero tienen una ventaja considerable, son biodegradables.

2.7.1 BIOFLOTACIÓN EN AGUA DULCE

Misra et al. (1996) evaluaron el efecto de la *Acidithiobacillus ferrooxidans* en 3 diferentes medios de cultivo (usados para el crecimiento de las bacterias): medio estándar 9K (SM), medio deficiente de fosfato (PDM) y el medio agregado de pirita (PAM). La concentración de *A. ferrooxidans* se determinó mediante una técnica de conteo celular mediante el uso de un microscopio óptico polarizador.

Todos los experimentos de flotación se realizaron en un tubo Hallimond con las siguientes condiciones óptimas: prelavado con ácido sulfúrico del mineral por 10 min, tratamiento con *A. ferrooxidans* por 30 min, adición de xantato ($1,6 \times 10^{-4}$ M) a pH 9 y acondicionamiento por 5 min y tiempo de flotación por 90 s.

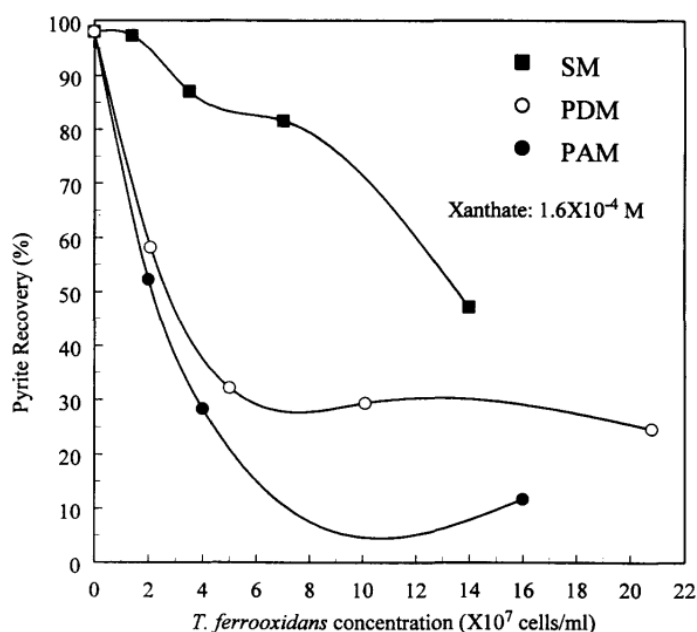


Figura 15: Recuperación de la pirita en función de la concentración de *A. ferrooxidans* (Misra et al., 1996).

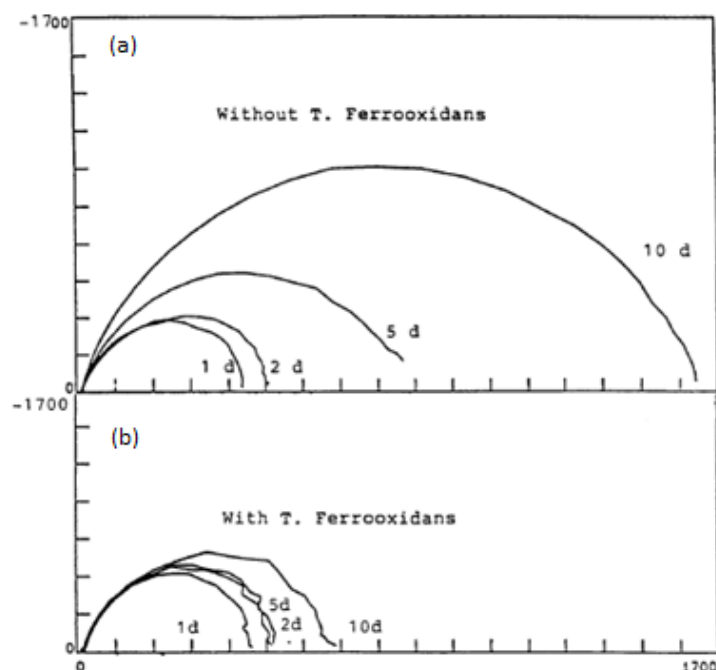


Figura 16: Medición de la impedancia de la pirita (1-10 días), (a) gráfico de Nyquist en ausencia de *A. ferrooxidans* y (b) presencia de *A. ferrooxidans* (Misra et al., 1996).

Se puede ver en la Figura 15 que la recuperación disminuyó con el aumento de la concentración de bacterias, sin embargo, se ve una notable diferencia entre los 3 medios de cultivo. Las bacterias cultivadas en PAM fueron las que deprimieron en mayor medida en el rango de concentración. El mecanismo de depresión de la pirita está asociado a la adsorción de *A. ferrooxidans* en la superficie del mineral haciéndolo hidrófilo.

La pirita sufre una reacción de oxidación en rango de pH ácido, resultando en la formación de azufre elemental, lo que hace que la superficie sea más hidrofóbica. Se puede ver en la Figura 16a que la pirita presentó un aumento no lineal en el valor de impedancia con el tiempo a pH 1,8, lo que indica que la pirita se está recubriendo progresivamente con azufre. Sin embargo, cuando *A. ferrooxidans* está presente, el aumento de la impedancia fue muy bajo (ver Figura 16b). La superficie recubierta con azufre se oxida en presencia de las bacterias a sulfato, haciéndola más conductora y menos pasiva, volviéndola hidrofílica, es decir, se deprime en la celda de flotación.

Ohmura et al. (1993) estudiaron el efecto de *A. ferrooxidans* cultivada en medio salino basal 9K en la depresión de la pirita en la flotación en agua dulce. Los experimentos de

flotación se realizaron en una micro columna de flotación hecha de vidrio durante 2 minutos con un flujo de aire de 1,0 L/min. La pirita fue acondicionada con diferentes suspensiones (suspensión bacteriana, suspensión de cultivo y suspensión con productos metabólicos) y se evaluó la depresión de esta usando bacterias activas e inhibidas (con cianuro de sodio).

Las actividades oxidantes de hierro se determinaron en un aparato de Warburg mediante la técnica manométrica estándar. Las actividades oxidantes de hierro de las células desactivadas se midieron mediante la adición de 0,1 mL de NaCN.

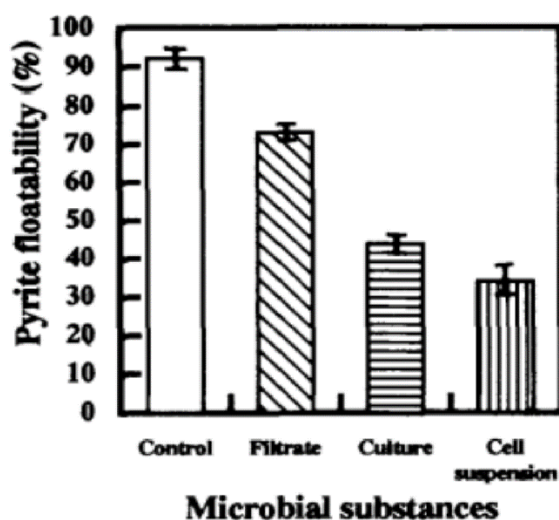


Figura 17: Efecto de las diferentes suspensiones de *A. ferrooxidans* en la flotabilidad de la pirita (Ohmura et al., 1993).

La suspensión bacteriana mostró el efecto más significativo sobre la depresión de la pirita entre las otras suspensiones (ver Figura 17), mostrando así que la bacteria tiene un mayor efecto depresor en la pirita que sus productos metabólicos.

También concluyeron que la flotabilidad de la pirita disminuye con el aumento en la concentración de bacterias adheridas al mineral estando activas o inactivas (ver Figura 18), las cuales fueron medidas restando el valor de las bacterias libres al de las bacterias añadidas (adhesión bacteriana al vidrio insignificante).

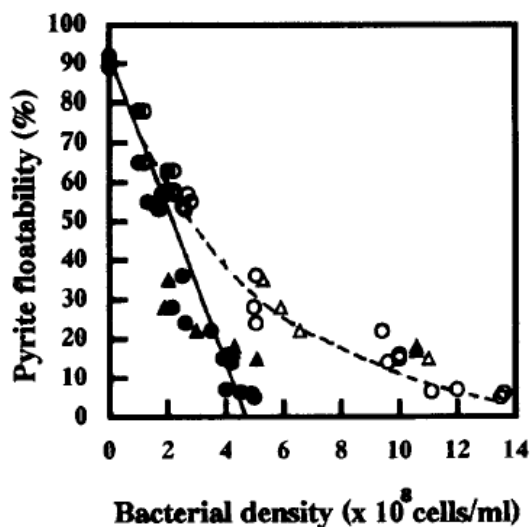


Figura 18: Depresión de la flotabilidad de la pirita inducida por la adhesión bacteriana. Cantidad de bacterias añadidas (○) y adheridas (●); bacterias con capacidad oxidativa de hierro desactivada: cantidad de bacterias añadidas (△) y adheridas (▲) (Ohmura et al., 1993).

Chandraprabha et al. (2004) estudiaron el efecto de *A. ferrooxidans* en la flotación de calcopirita y pirita en agua dulce. La flotación se realizó en un tubo Hallimond pasando gas nitrógeno con un caudal de 40 mL/min por 3 min. El mineral se acondicionó con bacterias durante 15 min seguido de la adición del colector xantato con 10 minutos más de acondicionamiento.

Se realizaron estudios de adhesión bacteriana, en donde se determinó que el tiempo de equilibrio de adhesión fue de 15 min para ambos minerales, y también se observó que la densidad de adhesión en la pirita fue casi el doble que en la calcopirita. También observaron que, la densidad de adsorción con respecto a la pirita en función del pH fue casi independiente hasta un pH 6,0, donde empieza a disminuir a medida que aumenta el pH.

Se realizaron diversas pruebas de flotación, en donde se pudo evidenciar que, al realizar la flotación con bacterias y colector, la recuperación de la pirita se vio fuertemente afectada en todo el rango de pH, caso contrario, la calcopirita no tuvo un efecto significativo en su recuperación al añadir bacterias (ver Figura 19). Esto quiere decir, que la *A. ferrooxidans* es altamente selectiva en el proceso de flotación.

Se determinó que cuando los minerales se acondicionaban con las bacterias antes de la interacción del colector, la selectividad fue pobre debido a la disolución de cobre de la calcopirita que resultaba en la activación de la pirita.

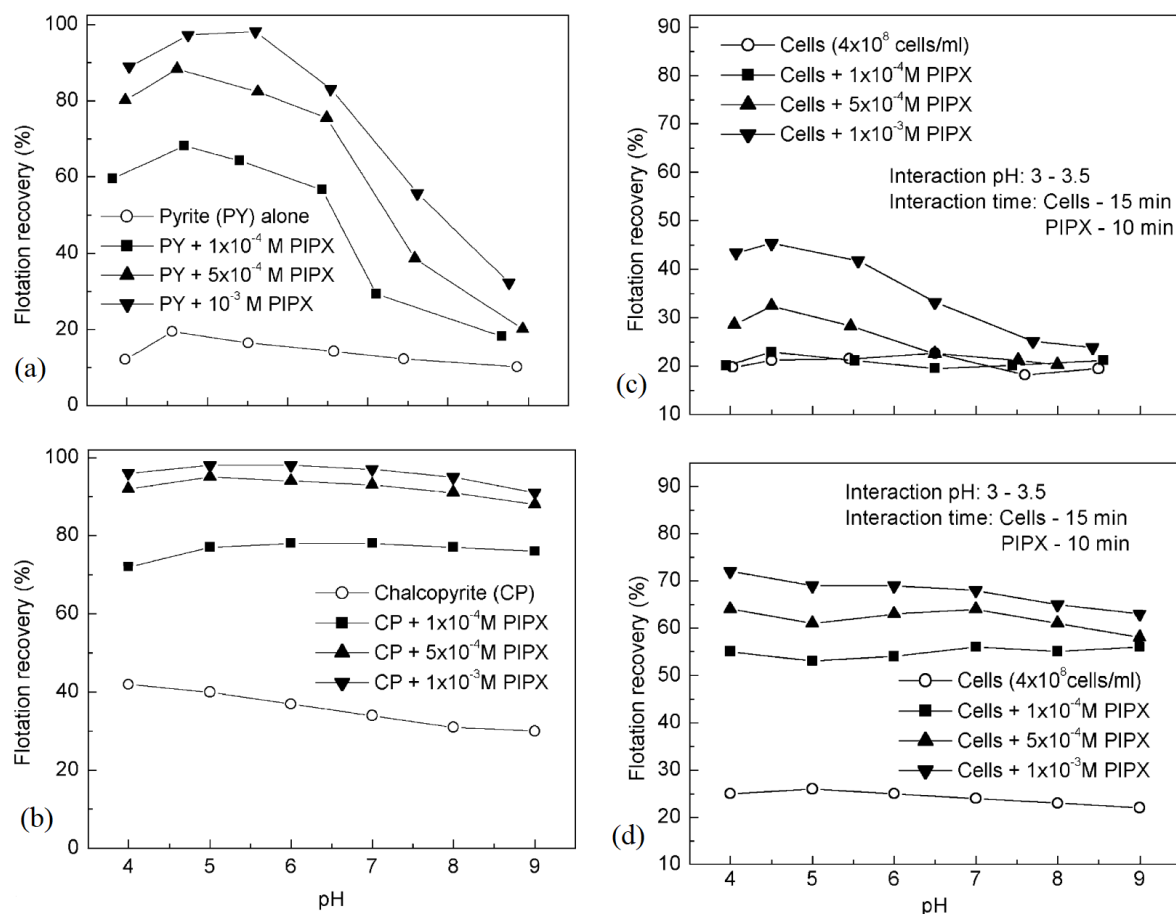


Figura 19: Recuperación de (a) pirita (b) calcopirita con diferentes concentraciones de colector y (c) pirita (d) calcopirita después de acondicionar con *A. ferrooxidans* y colector (Chandrababha et al., 2004).

Pecina et al. (2009) y Vilinska & Rao (2008) estudiaron el efecto de la *Leptospirillum ferrooxidans* sobre diferentes minerales sulfuros en la flotación de ellos en agua dulce. Antes de la flotación se acondicionaron con la bacteria durante diferentes tiempos y luego un acondicionamiento con el colector. Sin embargo, estos estudios tienen un desacuerdo. Por un lado, Pecina et al. (2009) concluye que la interacción con *L. ferrooxidans* produce un aumento en la recuperación de los minerales (calcopirita, pirrotita y esfalerita). Por otro lado,

Vilinska & Rao (2008) concluye la interacción con la bacteria disminuye la recuperación de los minerales (calcopirita y pirita), teniendo un efecto mayor para la calcopirita.

Chandrababha & Natarajan (2006) estudiaron el efecto de la *Acidithiobacillus thiooxidans* en la flotación de calcopirita y pirita en agua dulce. Las bacterias se cultivaron en medio estéril 9K. La flotación se llevó a cabo en un tubo Hallimond pasando gas nitrógeno con un caudal de 40 mL/min durante 3 min. El mineral se acondicionó con *A. thiooxidans*, seguido de la adición del colector xantato con 10 minutos más de acondicionamiento.

De los resultados se observa que, la densidad de adsorción de bacterias es mayor en la pirita que en la calcopirita, lo que se podría deber a la presencia de iones de cobre en la calcopirita que son tóxicos para las bacterias.

Se pudo medir que, la *A. thiooxidans* puede deprimir selectivamente a la pirita (recuperaciones menores a 40% aproximadamente) en presencia de calcopirita en todos los rangos de pH estudiados. Si bien tiene un efecto en la calcopirita (recuperaciones mayores a 70% aproximadamente), este no es tan considerable frente al efecto en la pirita.

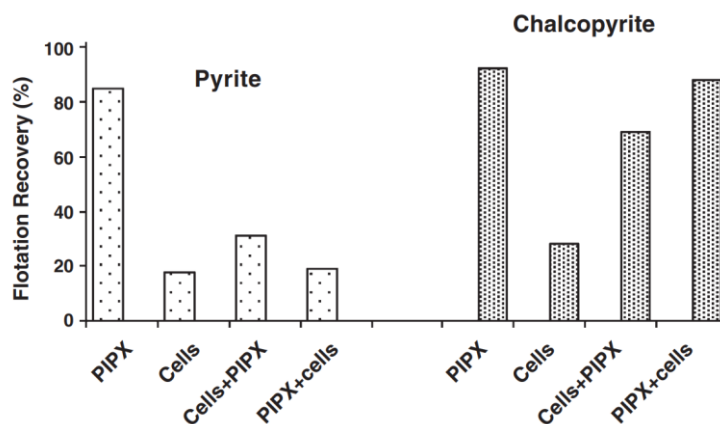


Figura 20: Efecto de la secuencia de acondicionamiento con bacterias y colector en la recuperación de pirita y calcopirita (Chandrababha & Natarajan, 2006).

La Figura 20 muestra el efecto de la secuencia de acondicionamiento con bacterias y colector, observándose que la interacción inicial con el colector seguido por

acondicionamiento de bacterias mejoró la eficiencia y selectividad de la flotación, aumentando la recuperación de calcopirita y disminuyendo la de la pirita.

2.7.2 BIOFLOTACIÓN EN AGUA DE MAR

San Martín et al. (2018) estudiaron el efecto de la *A. ferrooxidans* en la flotación calcopirita, molibdenita y pirita en agua de mar. Las bacterias se cultivaron en medio basal estéril y fueron utilizadas al tercer día de incubación. Los experimentos de flotación se realizaron en un tubo Hallimond a diferentes pH (4, 6, 8, 10 y 12) en agua dulce, agua salina (35 g/L de NaCl) y agua de mar. Se acondicionó el mineral (pirita) por 15 min con *A. ferrooxidans* y seguido de un acondicionamiento con colector durante 5 min al pH deseado. La flotación se llevó a cabo pasando gas nitrógeno con un caudal de 35 mL/min durante

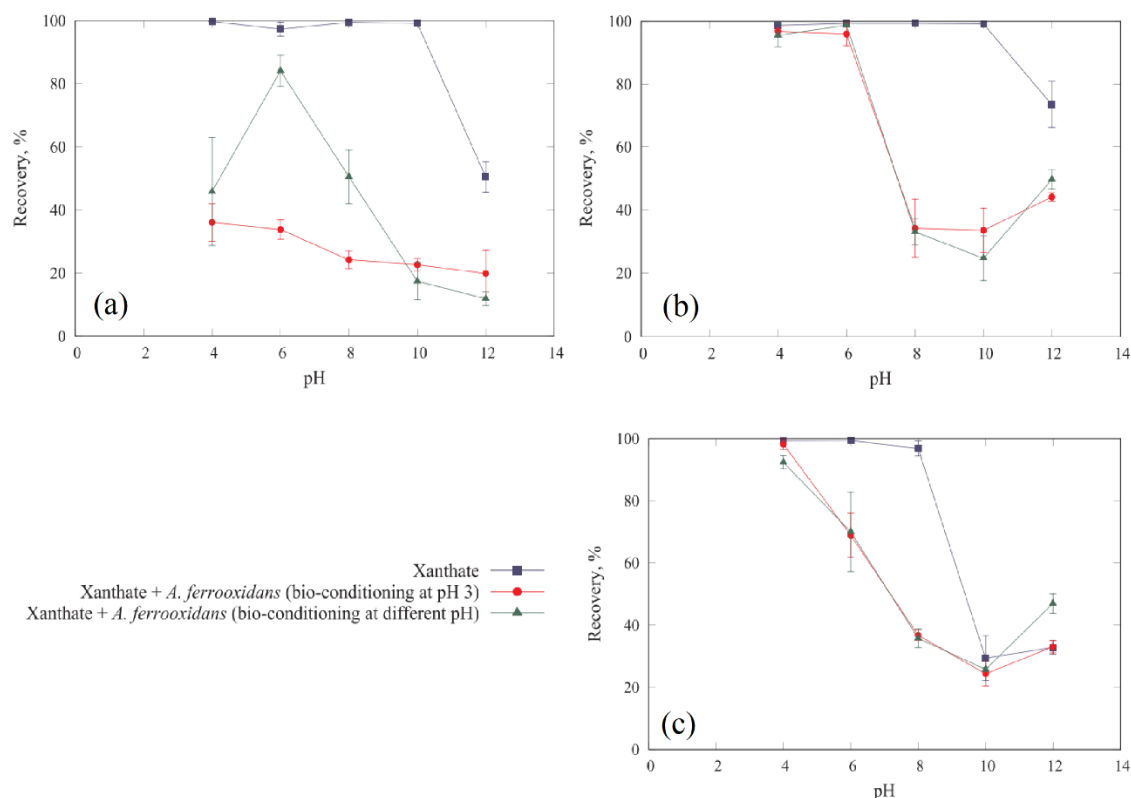


Figura 21: Efecto de *A. ferrooxidans* en la recuperación de la pirita en (a) agua dulce, (b) agua salina (35 g/L) y (c) agua de mar. Todos con concentración de *A. ferrooxidans* de 3×10^8 bacterias/mL y $4,74 \times 10^{-5}$ M (San Martín et al., 2018).

5 min. Los experimentos con calcopirita y molibdenita en agua de mar a pH 8 se llevaron a cabo con el mismo procedimiento que para la pirita.

Como se puede ver en la Figura 21, en los resultados de las recuperaciones de la pirita en agua salina y agua de mar, las operaciones realizadas con bioacondicionamiento a 3 pH, fueron similares a los realizados a diferentes pH de bioacondicionamiento, lo que indica que el pH de bioacondicionamiento no afecta el rendimiento de la bacteria. No así para las recuperaciones de pirita en agua dulce, ya que la bacteria tiene un mayor efecto depresante sobre la pirita cuando se bioacondicionó a pH 3. También se puede ver que la bacteria no tiene un efecto significativo a pH 4 en agua de mar, sin embargo, entre pH 6 y 8 la presencia de microorganismos produce una disminución significativa de la recuperación.

De los experimentos realizados con calcopirita, molibdenita y pirita, se obtuvo que las bacterias fueron selectivas al deprimir la pirita (recuperación de 36%) y no a los otros minerales (recuperación mayor a 94%).

Se realizaron experimentos para saber si la secuencia en la que se añade colector y bacterias influencia en el efecto depresor. Se obtuvo un mejor rendimiento cuando se añaden *A. ferrooxidans* primero y luego el colector.

San Martín et al. (2020) estudiaron los mecanismos de biodepresión de la pirita con *A. ferrooxidans* en flotación con agua de mar. Las bacterias se cultivaron en medio basal estéril. Se realizaron diversos experimentos, entre ellos mediciones de ángulo de contacto en agua de mar artificial a pH 8 para evaluar la hidrofobicidad de la pirita. Los experimentos de cinética de adhesión de *A. ferrooxidans* a la pirita se llevaron a cabo en agua de mar a pH 4 y 8, en donde se media por conteo directo en una cámara Neubauer mediante un microscopio Axio. Lab. A1 Zeiss. Los experimentos de potencial de transmisión se midieron en presencia de agua de mar artificial a diferentes pH (4, 6, 8, 10 y 12) con un detector de carga de partículas Mutek PCD 03.

Los resultados del ángulo de contacto se muestran en la Tabla 1, al comparar el acondicionamiento con agua de mar y sin acondicionar, el valor disminuyó de 91° a 16°, lo que se puede explicar dado que el agua de mar tiene iones secundarios que pueden precipitar

haciendo a la pirita más hidrofílica. Luego al comparar cuando se agrega colector y cuando se agrega colector y bacterias, el ángulo se mantuvo casi constante, no así la recuperación, indicando que el mecanismo de depresión no está relacionado con la disminución de la hidrofobicidad del mineral.

Tabla 1: Ángulo de contacto de la pirita en agua de mar a pH 8 acondicionado de diferentes maneras (San Martín et al., 2020).

Condition	Contact angle (°)	Pyrite recovery (%)*
Without conditioning	91 ± 6.5	–
Seawater	16 ± 6.8	18 ± 4.7
With collector	54 ± 3.5	97 ± 2.4
With collector and bacteria	59 ± 1.4	64 ± 18.0
With bacteria	42 ± 5.4	–
With bacteria and collector	44 ± 5.8	36 ± 3.1

En los experimentos de cinética de adhesión, hubo una mayor densidad de adhesión a la pirita en pH 8, uniéndose $1,99 \times 10^9$ bacterias/g a los 15 min con una superficie cubierta por *A. ferrooxidans* de 12,59%, mientras que a pH 4 se unieron $2,58 \times 10^8$ bacterias/g a los 15 min, con una superficie cubierta por *A. ferrooxidans* de 1,63%. Comparando los resultados de San Martín et al. (2018) y los mencionados, se puede decir que mientras mayor es la densidad de adhesión, mayor será el efecto depresor.

En los experimentos de potencial de transmisión, se determinó que la pirita tiene un punto isoeléctrico de 4,25, lo que indica que por debajo de este valor está cargada positivamente y por encima negativamente. Para *A. ferrooxidans* determinaron que tiene dos puntos isoeléctricos (pH 4 y 11), lo que significa que entre pH 4 y 11 están cargadas negativamente y a pH < 4 y pH > 11 están cargadas positivamente. De esto se puede decir que las interacciones electrostáticas no son las principales fuerzas motrices de la adhesión bacteriana a la pirita, ya que tanto la pirita como las bacterias tienen carga negativa en el rango de pH 4,25-11, es decir, se deberían repeler, pero ocurre lo contrario, en este rango (pH 8) hubo una mayor densidad de bacterias adheridas al mineral.

Si tienen cargas iguales en el pH donde se adhieren más, quiere decir que no son las fuerzas electrostáticas las responsables de la adhesión, ya que se deberían repeler.

MATERIALES Y METODOLOGÍA

3.1 MINERAL

La pirita que será utilizada en este trabajo corresponde a muestras de mineral puro provenientes de la zona central de Chile. Las muestras fueron trituradas en un chancador de mandíbula de laboratorio (ver Figura 22a) con una apertura mínima de 2 mm. Luego el mineral triturado fue reducido de tamaño aún más en un molino de bolas (ver Figura 22b), que posteriormente fue tamizado en seco entre la malla #70 y la malla #400 (se tamizó más de una vez para quitar los finos adheridos). Para eliminar las posibles especies oxidadas de la superficie del mineral, este fue limpiado con una solución de ácido clorhídrico a una concentración de 6 N.



Figura 22: (a) Pirita triturada con la máxima apertura de chancador de mandíbula; (b) Molino de bolas.

3.2 MICROORGANISMOS

Los microorganismos oxidantes de hierro utilizados en este trabajo corresponden a *Acidithiobacillus ferrooxidans* de la cepa ATCC19859. Las bacterias se cultivaron en medio basal estéril a 30°C que contenía 0,4 g/L de sulfato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), 0,056 g/L de fosfato de hidrógeno dipotásico trihidratado ($\text{K}_2\text{HPO}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$) y 0,4 g/L de sulfato de magnesio heptahidratado ($\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$) a pH 1,6 modificado adicionando ácido sulfúrico concentrado. El sustrato utilizado fue sulfato de hierro heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$). En un matraz Erlenmeyer se adicionó 90,5 mL de medio de cultivo, 5 mL de un inóculo activo de *A. ferrooxidans* y 4,5 mL de una solución al 33% (peso/volumen) de sulfato de hierro heptahidratado, para luego llevarlas a un shaker a 30°C a 100 rpm. Para concentrarlas, toda la solución con bacterias contenida en el matraz Erlenmeyer (ver Figura 23b) se pasó por un filtro Whatman para filtrar precipitados de hierro y luego se filtró el líquido filtrado por membranas Durapore de 0,22 μm para retener las bacterias y se resuspendieron en una solución de agua destilada a pH 2. La concentración de bacterias se midió mediante conteo directo con el microscopio Olympus CX 23 con un contador Neubauer (ver Figura 23a). La suspensión de bacterias en agua a pH 2, fue utilizada en los experimentos de oxidación de pirita. Esta suspensión no contenía hierro, solamente células bacterianas.



Figura 23: *A. ferrooxidans* en (a) vista desde microscopio y (b) luego del tercer día de incubación en matraz Erlenmeyer.

3.3 MEDIOS SALINOS

En este trabajo se utilizó agua de mar artificial y medio salino a diferentes concentraciones de NaCl. El agua de mar artificial se realizó siguiendo el procedimiento de Kester et al. (1967) con las composiciones de la Tabla 2. Cabe mencionar que, para evitar la precipitación de los compuestos salinos, las sales gravimétricas se prepararon separadamente de las sales volumétricas y luego las dos soluciones se mezclaron y airearon. Los experimentos que se realizaron se presentan en la Tabla 3.

Tabla 2: Composición del agua de mar artificial (Kester et al., 1967).

Sales gravimétricas	g/mol	g/L de solución
NaCl	58,44	23,926
Na ₂ SO ₄	142,04	4,008
KCl	74,56	0,677
NaHCO ₃	84,01	0,196
KBr	119,00	0,098
H ₃ BO ₃	61,83	0,026
NaF	41,98	0,003
Sales volumétricas	g/mol	mol/L solución
MgCl ₂ × 6H ₂ O	203,31	0,05327
CaCl ₂ × 2H ₂ O	147,01	0,01033
SrCl ₂ × 6H ₂ O	266,62	0,00009

Como se observa en la Tabla 3, del matraz N°1 hasta el N°7 corresponden a experimentos con medio salino con diferentes concentraciones de NaCl; desde el matraz N°8 hasta el matraz N°10 corresponden a experimentos con agua de mar artificial. Los experimentos se realizaron con y sin bacterias, por lo que en total se realizaron 18 experimentos. Los matraces se dispusieron en un shaker a 30°C a 100 rpm.

3.4 MEDICIÓN DE CAPACIDAD OXIDATIVA

Los experimentos de oxidación se realizaron en matraces de 500 mL agregando aproximadamente 200 ml de medio de cultivo y luego diferentes masas de NaCl para lograr las concentraciones 1,0; 2,5; 5,0; 10,0; 20,0 y 35,0 g/L. Posteriormente, se agregaron 10 g de pirita y luego la suspensión de bacterias. El Fe_T en solución se midió mediante el espectrofotómetro Orion AquaMate 7100 en diferentes medios acuosos: agua salina a diferentes concentraciones de NaCl y agua de mar artificial, como se indica en la Tabla 3, en diferentes tiempos: 0 min, 5 min, 10 min, 15 min, 3 h, 24 h, 48 h, 72 h, 96 h, 120 h, 144 h y 168 h.

Tabla 3: Volumen de solución y concentración de NaCl y Cl^- de los diferentes matraces.

Nº Experimento	Volumen MC (mL)	Concentración NaCl (g/L)	Concentración A.f. (bact. /mL)	pH	Masa Py (g)
1	200	1,0	1×10^6	1,6	10
2	200	2,5	1×10^6	1,6	10
3	200	5,0	1×10^6	1,6	10
4	200	10,0	1×10^6	1,6	10
5	200	20,0	1×10^6	1,6	10
6	200	35,0	1×10^6	1,6	10
7	200	0,0	1×10^6	1,6	10
8	200	35,0 (A. de mar)	1×10^6	1,6	10
9	200	35,0 (A. de mar)	1×10^7	1,6	10
10	200	35,0 (A. de mar)	1×10^8	1,6	10

Se midió la absorbancia de una solución estándar de hierro a diferentes longitudes de onda para realizar el gráfico de espectros UV con el objetivo de encontrar la longitud de onda de máxima absorbancia. Se prepararon soluciones con diferentes concentraciones de hierro para medir la absorbancia a la longitud de onda donde se alcanzó la máxima absorbancia para realizar el gráfico de calibración de hierro y poder obtener la concentración de Fe_T de los experimentos con bacterias y sin bacterias.

Para medir el hierro total en solución, se midió la absorbancia de una muestra obtenida del matraz previamente filtrada con membranas Durapore para retener posibles bacterias, precipitados y partículas de pirita. A esta muestra se le agregó el reactivo Vario Ferro (ditionito de sodio, disulfito de disodio y 1,10-fenentrolina) que generaba un color anaranjado

en la solución, siendo posible medir la absorbancia de la muestra en el espectrofotómetro (ver Figura 24) y obtener la concentración de hierro total en solución.



Figura 24: Espectrofotómetro Orion AquaMate 7100.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 EXPERIMENTOS CON DIFERENTES CONCENTRACIONES DE NaCl

La Figura 25 muestra los resultados obtenidos en los experimentos realizados con diferentes concentraciones de NaCl en los primeros 15 minutos en presencia de *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Se observa que todas las curvas tienen el mismo comportamiento, aumentan significativamente en los primeros 5 minutos y luego siguen aumentando con una menor pendiente. Posiblemente en los primeros 5 minutos todo el hierro oxidado que tiene la pirita en su superficie se disuelve en la solución, a pesar de que el mineral fue limpiado con una solución de ácido clorhídrico. Se observa que existe una diferencia casi escalada entre las curvas, es decir, a medida que la concentración de NaCl aumenta, la tasa de disolución de la pirita disminuye (concentración de Fe_T disminuye), tal y como se puede ver en la Tabla 4 que muestra la diferencia porcentual entre la concentración total de iones Fe en solución sin NaCl y con NaCl a diferentes concentraciones. Para la concentración de 1,0 g/L la diferencia es -8,2%, es decir, en la solución existe un 8,2% menos de iones Fe en

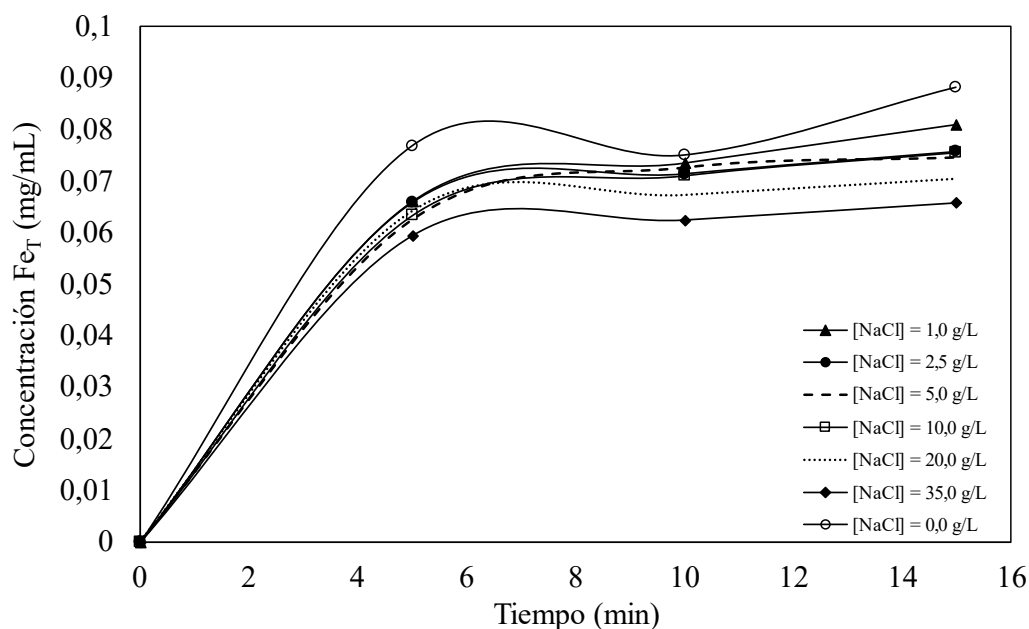


Figura 25: Concentración de Fe_T en función del tiempo a diferentes concentraciones de NaCl en presencia de *A. ferrooxidans* en los primeros 15 minutos a pH 1,6.

solución que cuando el experimento no contenía NaCl. A medida que aumenta la concentración de NaCl disminuye la concentración de Fe, hasta los 35 g/L con un porcentaje de -25,3%. Esto es debido a que los iones cloruro son tóxicos para la bacteria, lo que provoca un daño a esta, que tiene como consecuencia una disminución en la capacidad de oxidar iones Fe^{2+} .

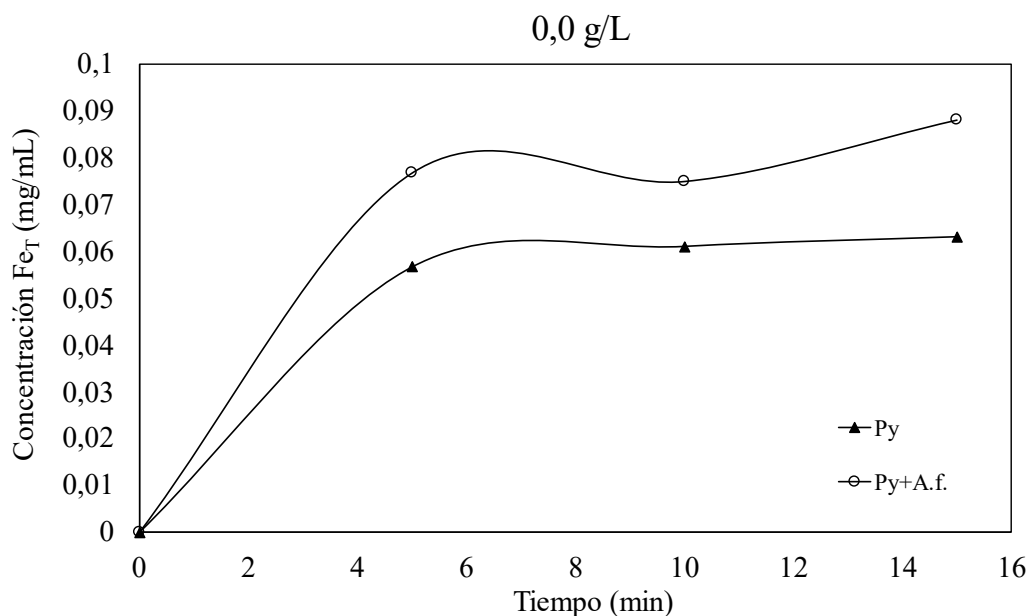


Figura 26: Concentración de FeT en función del tiempo en presencia y ausencia de *A. ferrooxidans* en agua dulce para 15 minutos.

La Figura 26 muestra los resultados de la concentración de hierro en función del tiempo en presencia y ausencia de bacterias en agua dulce para los primeros 15 minutos. Se observa una clara diferencia entre las curvas, lo que quiere decir que la bacteria fue capaz de oxidar a la pirita en agua dulce. Con esto, se propone que un posible mecanismo de depresión de pirita en agua dulce en bioflotación sea la biooxidación de pirita, que provocaría que especies oxidadas recubran parte de la superficie impidiendo la acción del colector.

Tabla 4: Diferencia porcentual (con presencia de *A. ferrooxidans*) entre la concentración de Fe_T a los 15 minutos y 168 horas en solución sin NaCl y con NaCl a diferentes concentraciones a pH 1,6.

NaCl (g/L)	15 min		168 h	
	C. Fe _T (mg/mL)	Dif. Porcentual	C. Fe _T (mg/mL)	Dif. Porcentual
1,0	0,0810	-8,2 %	0,1821	-16,2 %
2,5	0,0757	-14,1 %	0,1711	-21,3 %
5,0	0,0748	-15,2 %	0,1556	-28,4 %
10,0	0,0756	-14,3 %	0,1597	-26,5 %
20,0	0,0705	-20,0 %	0,1609	-26,0 %
35,0	0,0658	-25,3 %	0,1623	-25,3 %
0,0	0,0882	-	0,2173	-

Las Figura 27 y Figura 28 muestran los resultados obtenidos en los experimentos realizados con diferentes concentraciones de NaCl hasta el último tiempo (168 horas) en presencia y ausencia de *Acidithiobacillus ferrooxidans*, respectivamente. En la Figura 27 se observa que no existe una gran diferencia entre cada curva, presentan el mismo comportamiento con valores muy similares, es decir, la concentración de NaCl no tiene un efecto significativo sobre la disolución de la pirita cuando se trabaja en ausencia de *A. ferrooxidans*. Sin embargo, cuando se trabaja en presencia de *A. ferrooxidans*, se puede ver en la Figura 28 una clara distinción entre las curvas. A diferencia de la Figura 27, aquí existen 3 curvas que se desprenden del resto, estas son las correspondientes a 0,0 g/L, 1,0 g/L y 2,5 g/L de NaCl, las cuales llegan a valores más altos de concentración de Fe_T. En cambio, el resto de las curvas mantienen valores similares entre ellas, esto quiere decir que la concentración de NaCl influyó de igual manera a largo plazo a la bacteria desde los 5 g/L hasta los 35 g/L, lo que se puede ver también en la Figura 29, donde las curvas con y sin bacterias se van acercando entre ellas cuando se aumenta la concentración de NaCl. En la Tabla 4 se puede ver que la diferencia porcentual aumentó en todos los casos cuando se analiza para un tiempo prolongado correspondiente a 168 horas. A partir de los 5 g/L de NaCl, la diferencia porcentual empieza a tener valores muy similares, lo cual se explica con la inhibición de la bacteria.

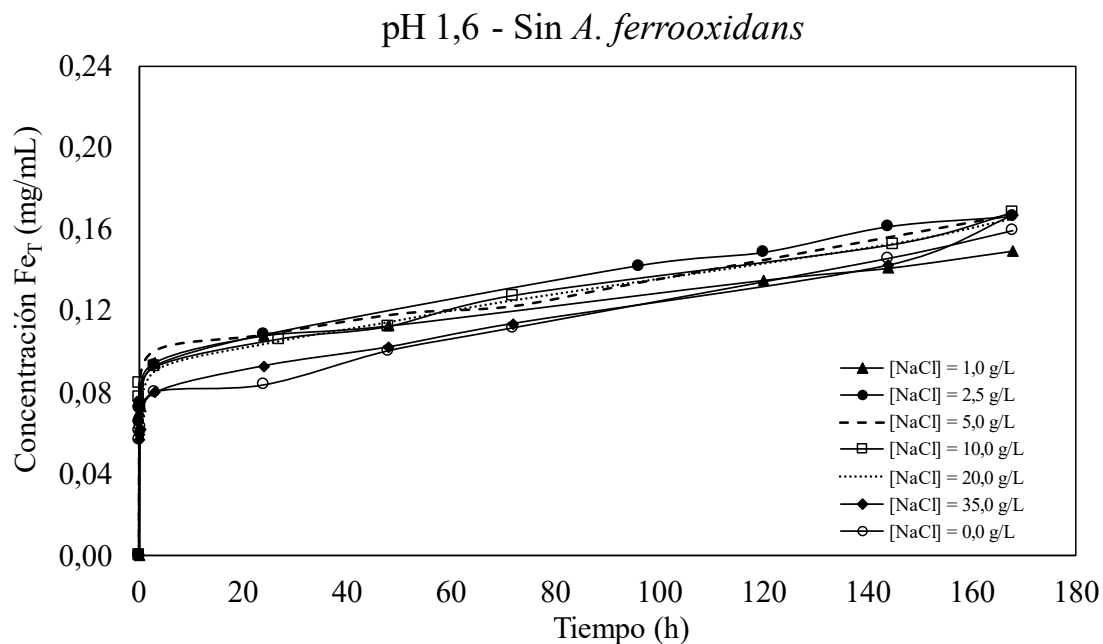


Figura 27: Concentración de Fe_T en función del tiempo a diferentes concentraciones de NaCl en ausencia de *A. ferrooxidans*.

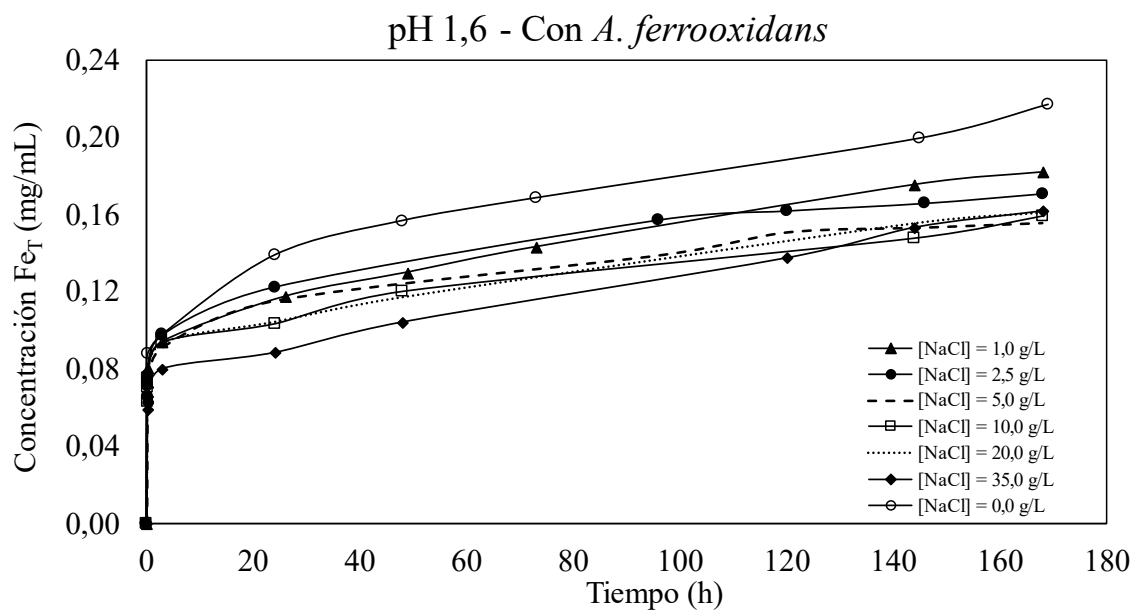


Figura 28: Concentración de Fe_T en función del tiempo a diferentes concentraciones de NaCl en presencia de *A. ferrooxidans*.

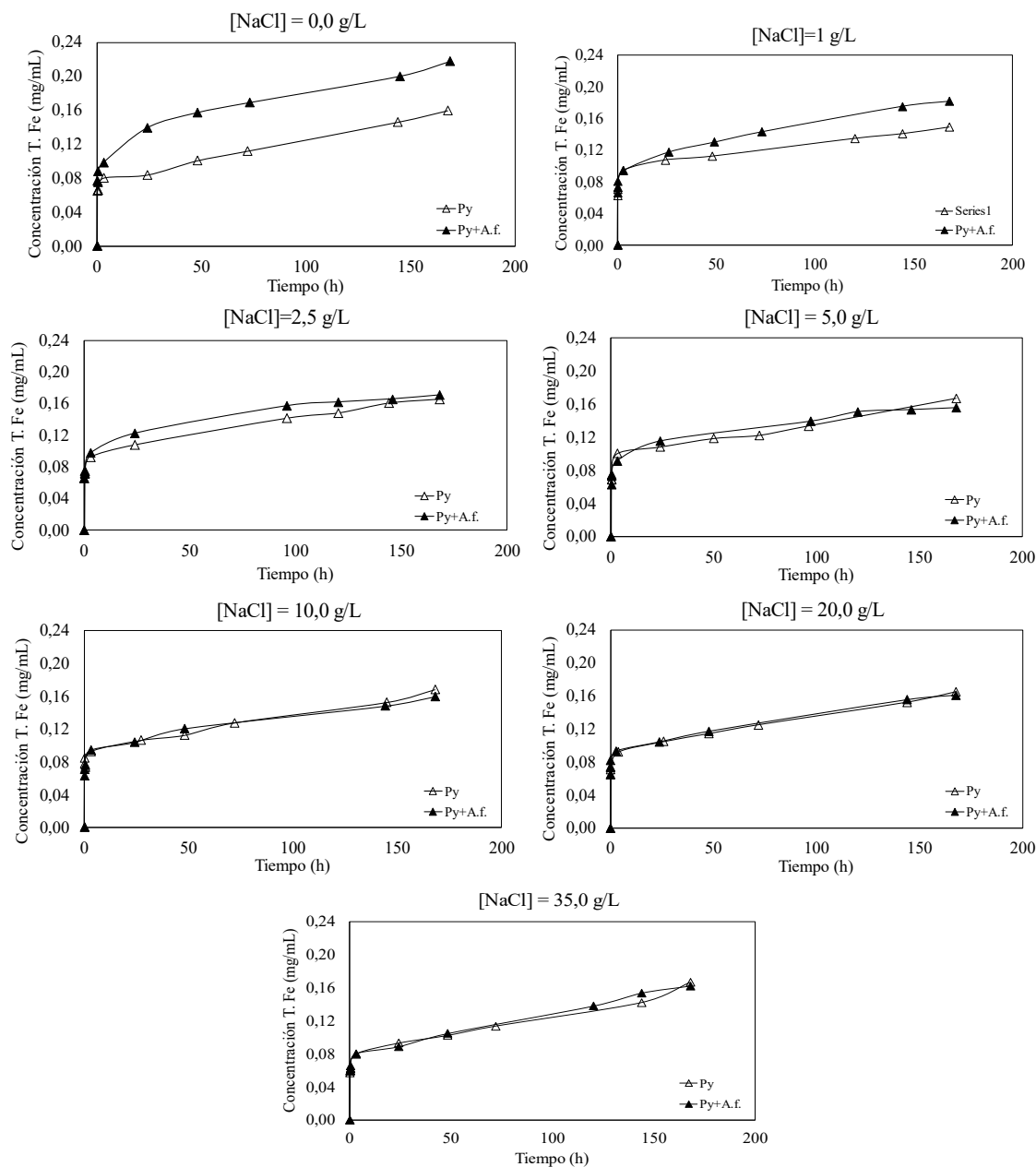


Figura 29: Concentración de Fe_T en función del tiempo a diferentes concentraciones de NaCl en presencia y ausencia de *A. ferrooxidans* para cada experimento.

4.1.1 CONTROL DOMINANTE

En la Figura 30 y Figura 31 se presentan los gráficos con los datos experimentales de la recuperación de Fe para diferentes concentraciones de NaCl, además de las curvas modeladas por los modelos de control difusional (Ecuación 4) y control químico (Ecuación 5) en ausencia y presencia de *A. ferrooxidans*, respectivamente. Como se puede observar, en todos los experimentos el control que domina el proceso de disolución de la pirita es el control difusional (curva naranja), cuyo modelo se ajusta de mejor manera a los datos experimentales.

Es importante mencionar, que las recuperaciones son bajas, incluso para las 168 horas ($R_{\text{máx}} = 0,89\%$; $R_{\text{min}} = 0,62\%$), esto es debido a que la reacción de oxidación del oxígeno es varias veces más lenta que la reacción del ion férrico hacia la pirita (Holmes & Crundwell, 2000), y en este sistema particular no hay iones Fe^{3+} al comienzo del experimento. Además, la cantidad usada de pirita fue de un 5,0% p/v con una concentración de 1×10^6 bact/mL, lo cual da una razón bacterias/mineral de 2×10^7 bact/g, en comparación con el trabajo de Menadier et al. (2020), donde obtuvieron recuperaciones mayores al 15% en el mismo tiempo empleando 0,5% p/v con una concentración de 2×10^8 bact/mL, lo cual de una razón bacterias/mineral de 4×10^{10} bact/g.

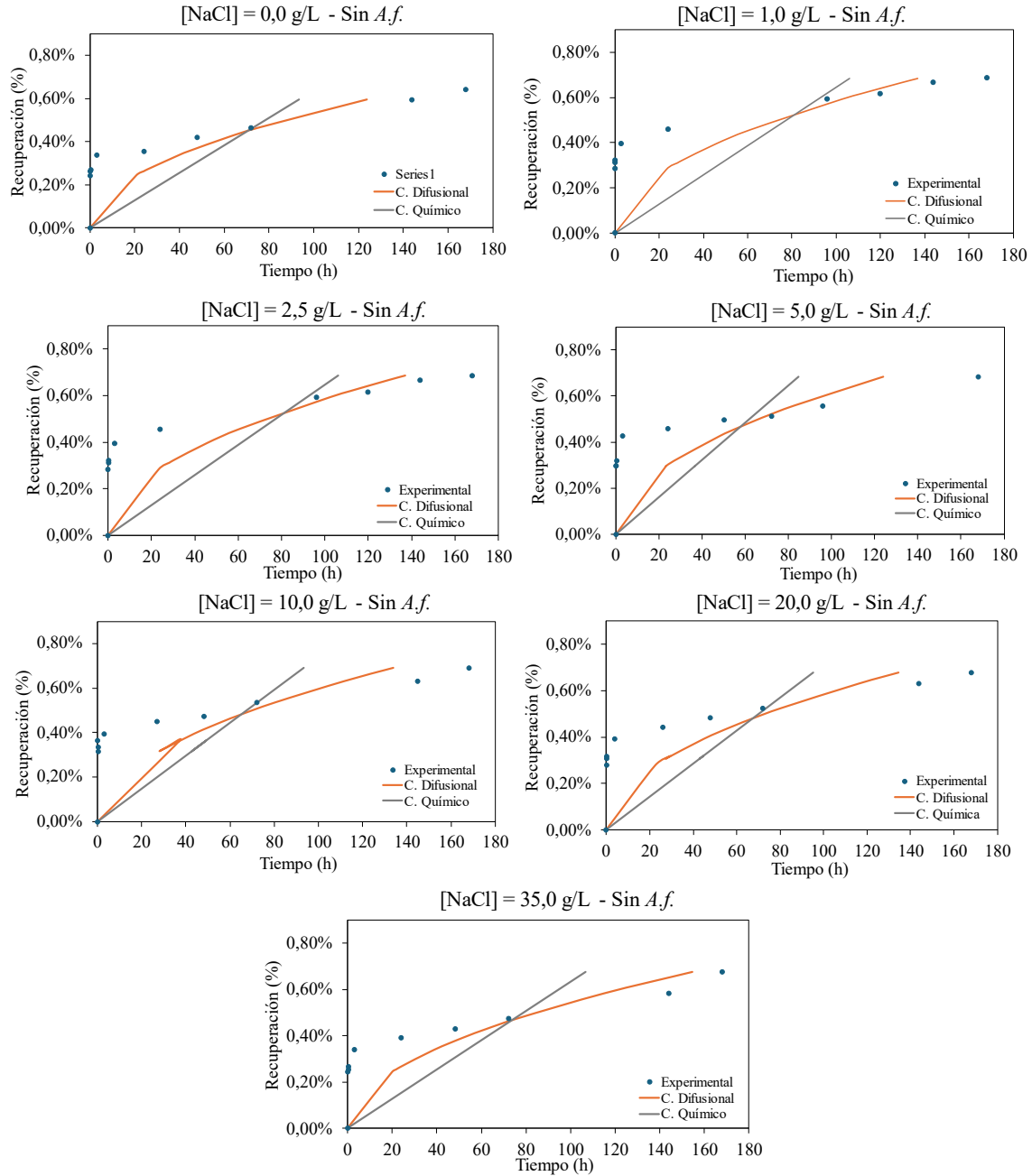


Figura 30: Curvas de recuperación de Fe en función del tiempo con modelos de control difusional y control químico con diferentes concentraciones de NaCl sin *A. ferrooxidans*.

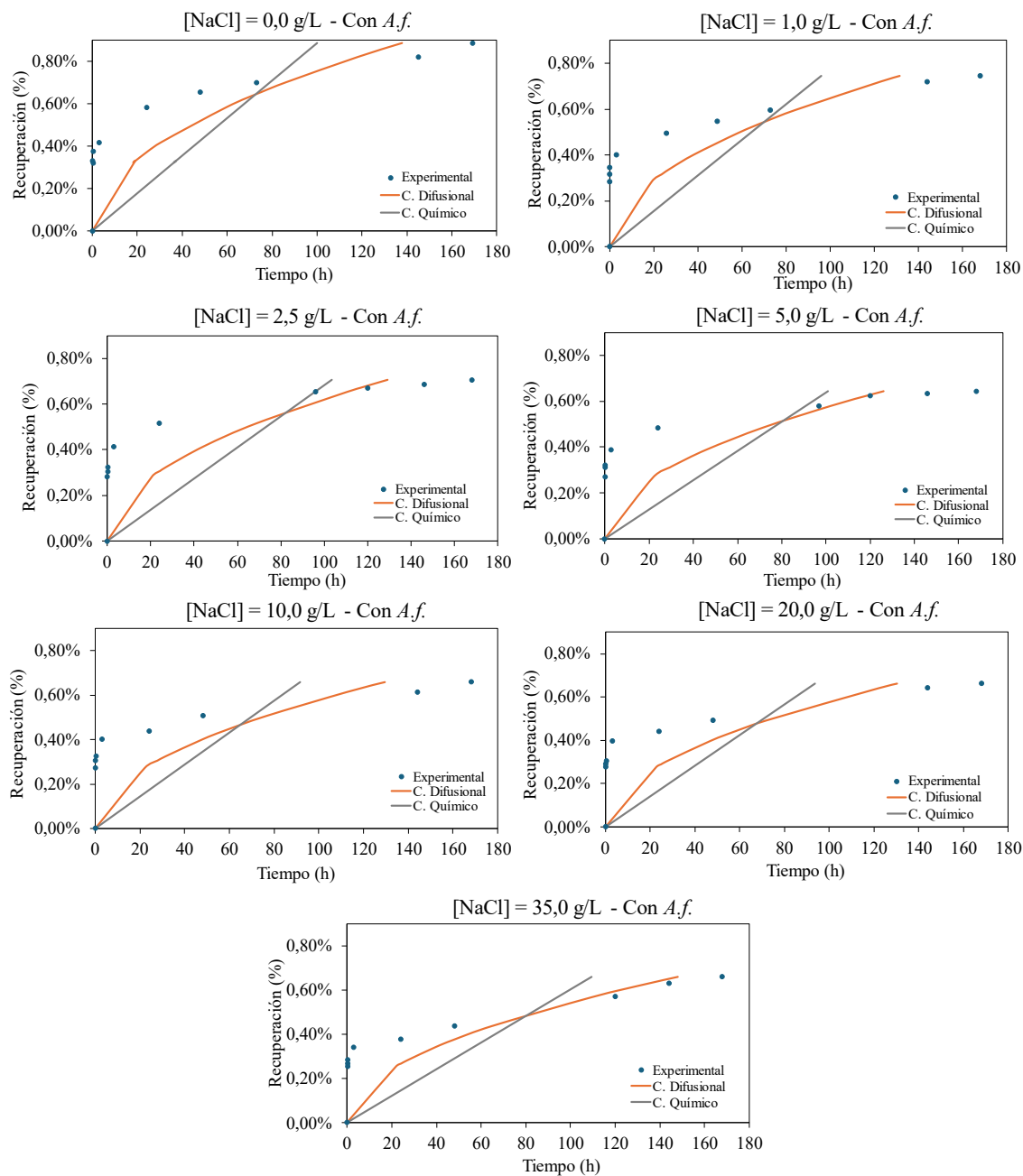


Figura 31: Curvas de recuperación de Fe en función del tiempo con modelos de control difusional y control químico con diferentes concentraciones de NaCl con *A. ferrooxidans*.

4.2 EXPERIMENTOS CON AGUA DE MAR

La Figura 32 muestra los resultados obtenidos en los experimentos realizados con agua de mar en los primeros 15 minutos en ausencia y presencia de *Acidithiobacillus ferrooxidans* a diferentes concentraciones. Se observa que todas las curvas tienen el mismo comportamiento, aumentan significativamente en los primeros 5 minutos y luego siguen aumentando con una menor pendiente. Se distingue una clara diferencia en la cinética de disolución de la pirita en cada experimento. A medida que la concentración bacteriana aumentaba, se observó una mayor velocidad de disolución, lo que resultó en una mayor concentración de iones Fe en la solución, como se evidencia en la Tabla 5, la cual presenta la diferencia porcentual entre la concentración total de iones Fe en la solución en ausencia y en presencia de bacterias a diferentes concentraciones. Se trabajó con 3 diferentes concentraciones de bacterias, 1×10^6 bact/mL, 1×10^7 bact/mL y 1×10^8 bact/mL, en donde la diferencia porcentual con el experimento sin bacterias fue de un -1,9%, 8,9% y 18,7%, respectivamente. Esto se debe a que, al tener una cantidad de bacterias mayor, se tendrá una mayor disponibilidad para oxidar a los iones Fe^{2+} , los cuales se transformarán en iones Fe^{3+} que atacarán a la pirita, provocando su disolución. El valor negativo significa que la bacteria no tuvo un efecto significativo al final de los 15 minutos.

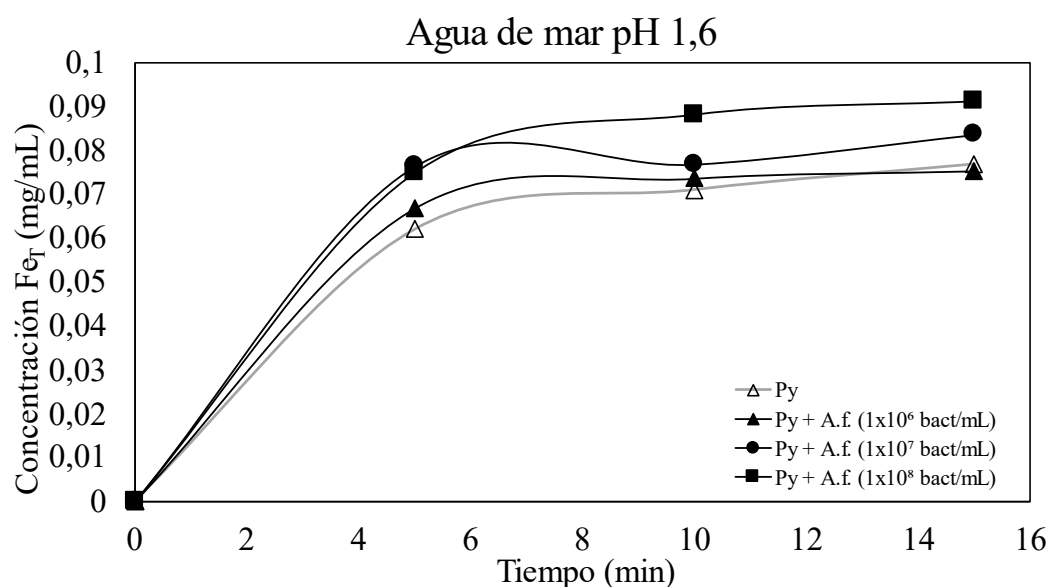


Figura 32: Concentración de Fe_T en función del tiempo en agua de mar en ausencia y presencia de *A. ferrooxidans* a diferentes concentraciones.

Tabla 5: Diferencia porcentual entre la concentración de Fe_T a los 15 minutos y 168 horas en agua de mar en ausencia y presencia de *A. ferrooxidans* a diferentes concentraciones.

	15 min		168 h	
A.f. (bact/mL)	C. Fe_T (mg/mL)	Dif. Porcentual	C. Fe_T (mg/mL)	Dif. Porcentual
1×10^6	0,0755	-1,9%	0,1540	-2,4%
1×10^7	0,0837	8,9%	0,1545	-2,1%
1×10^8	0,0913	18,7%	0,1658	5,1%
0	0,0769	-	0,1578	-

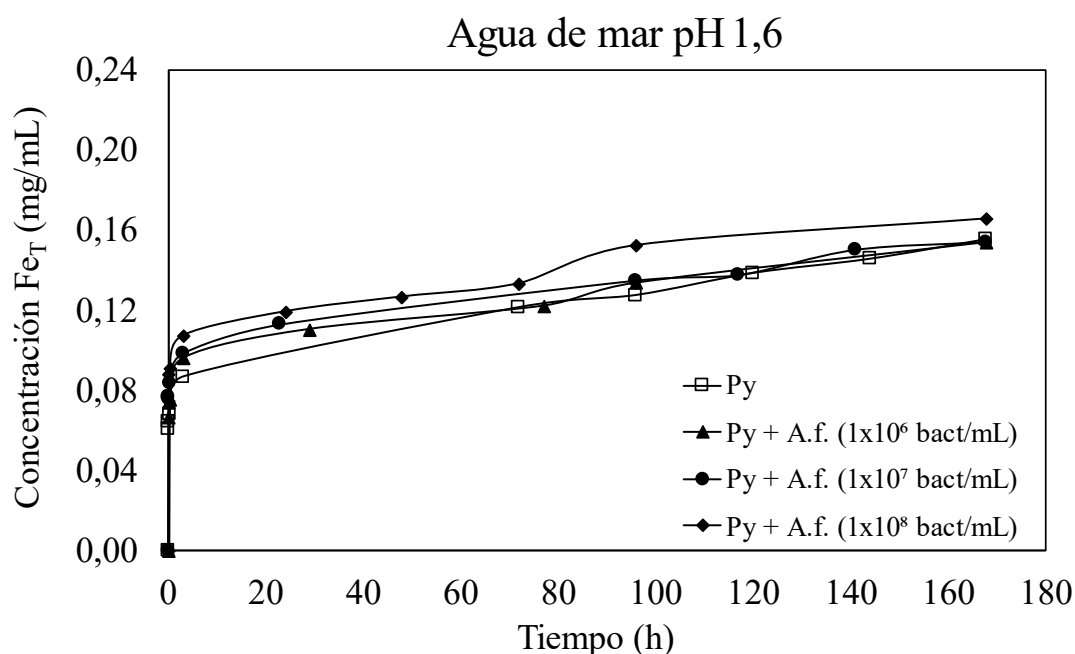


Figura 33: Concentración de Fe_T en función del tiempo en agua de mar en ausencia y presencia de *A. ferrooxidans* a diferentes concentraciones.

La Figura 33 muestra los resultados obtenidos en los experimentos realizados con agua de mar en ausencia y presencia de *A. ferrooxidans* a diferentes concentraciones hasta el último tiempo de medición (168 horas). Se observa que las curvas desde las 0 hasta las 60 horas, tienen una pequeña diferencia, luego de esto los valores de las curvas se empiezan a igualar, excepto por la curva correspondiente a la mayor concentración de bacterias (1×10^8 bact/mL). Si bien las bacterias al estar expuestas a altas concentraciones de NaCl se inhiben, existe una diferencia entre las curvas de la Figura 33, lo cual se explica a que cuando existe una mayor cantidad de bacterias, el Fe^{2+} en solución se oxida más rápido a Fe^{3+} , lo que pudo permitir

que al final del experimento, la concentración de 1×10^8 bact/mL tuviera un 5,1% de diferencia porcentual con el experimento sin bacterias (ver Tabla 5). Por lo tanto, las bacterias fueron capaces de oxidar incluso en una concentración de NaCl sumamente dañina para ellas (35 g/L).

4.2.1 CONTROL DOMINANTE

La Figura 34 presenta los gráficos con los datos experimentales de la recuperación de Fe para diferentes concentraciones de *A. ferrooxidans* en agua de mar, además de las curvas modeladas por los modelos de control difusional (Ecuación 4) y control químico (Ecuación 5). Como se puede observar, en todos los experimentos el control que domina el proceso de disolución de la piritita es el control difusional (curva naranja), cuyo modelo se ajusta de mejor manera a los datos experimentales. Un resultado esperable, ya que el control difusional es un fenómeno que es más común en la difusión de sustancias a través de una matriz sólida, como es la oxidación de metales.

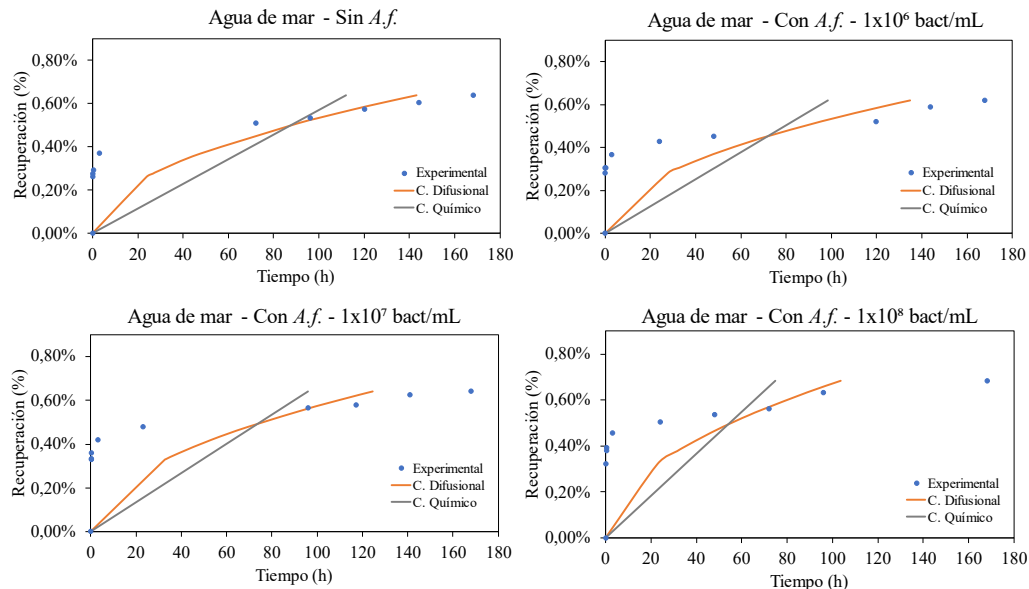


Figura 34: Curvas de recuperación de Fe en función del tiempo con modelos de control difusional y control químico en agua de mar en presencia y ausencia de *A. ferrooxidans*.

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se estudia el efecto de la concentración de NaCl sobre la capacidad oxidativa de *Acidithiobacillus ferrooxidans* en medios salinos y agua de mar artificial con el fin de esclarecer un posible mecanismo en la depresión de la pirita en la bioflotación con agua de mar. A continuación, se presentan los resultados principales obtenidos en este estudio.

- A medida que la concentración de NaCl aumenta en el sistema, las bacterias van perdiendo gradualmente la capacidad oxidativa, es decir, la velocidad de oxidación de pirita disminuye en función del aumento de la concentración de NaCl.
- La bacteria es capaz de soportar bajas concentraciones de NaCl, sin embargo, disminuyen su capacidad oxidativa con tan solo 1,0 g/L y con concentraciones iguales o mayores a 5 g/L, la capacidad oxidativa se reduce drásticamente, lo cual reafirma los resultados de Lawson et al. (1995).
- Si bien la bacteria se inhibe en agua de mar, igualmente con una concentración alta de ellas en el sistema, pueden oxidar pirita logrando un 18,7% más concentración de hierro total que sin bacterias a pH 1,6 en los primeros 15 minutos. Sin embargo, en un sistema de bioflotación a un pH básico, otro factor sensible para la bacteria, y teniendo en cuenta que los iones Fe^{2+} pueden precipitar a pH básico, el efecto de la bacteria en la oxidación de pirita será mucho más bajo que un 18,7%. Dicho esto, queda descartado el mecanismo de depresión por oxidación de la pirita en la bioflotación con *A. ferrooxidans*.
- Todas las curvas se ajustaron de mejor forma al modelo del control difusional. La disolución de la pirita en todos los casos está controlada por la velocidad de difusión del reactivo lixivante a través de ella.
- No es factible utilizar *A. ferrooxidans* en sistemas de lixiviación clorurada, debido a las grandes concentraciones de iones cloruro presentes en el sistema.
- Se propone como un posible mecanismo de depresión de pirita en agua dulce la oxidación del mineral por la acción bacteriana.

REFERENCIAS

- Castro, S. (2012). Challenges in Flotation of Cu-Mo Sulfide Ores in sea Water. *Water in Mineral Processing*, 29–40.
- Chandrababha, M. N., & Natarajan, K. A. (2006). Surface chemical and flotation behaviour of chalcopyrite and pyrite in the presence of *Acidithiobacillus thiooxidans*. *Hydrometallurgy*, 83(1–4), 146–152. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.03.021>
- Chandrababha, M. N., Natarajan, K. A., & Modak, J. M. (2004). Selective separation of pyrite and chalcopyrite by biomodulation. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 37(3–4), 93–100. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2004.06.011>
- Cochilco. (2020). Proyección de consumo de agua en la minería del cobre 2020-2031. *Dirección de Estudios y Políticas Públicas, DEPP 27/20*, 1–36.
- Cochilco. (2021). *Recursos hídricos en la minería del cobre: Actualización 2020*.
- Davis-Belmar, C. S., Nicolle, J. L. C., & Norris, P. R. (2008). Ferrous iron oxidation and leaching of copper ore with halotolerant bacteria in ore columns. *Hydrometallurgy*, 94(1–4), 144–147. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.05.030>
- Donati, E., & Sand, W. (2007). *Microbial Processing of Metal Sulfides* (Vol. 15, Issue 2). Springer.
- Fuerstenau, M., & Han, K. (Eds.). (2003). *Principles of Mineral Processing* (Ilustrada).
- Garcia, O., Bigham, J. M., & Tuovinen, O. H. (2007). Oxidation of isochemical FeS₂ (marcasite-pyrite) by *Acidithiobacillus thiooxidans* and *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Minerals Engineering*, 20(1), 98–101. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2006.05.005>
- Gleisner, M., Herbert, R. B., & Frogner Kockum, P. C. (2006). Pyrite oxidation by *Acidithiobacillus ferrooxidans* at various concentrations of dissolved oxygen. *Chemical Geology*, 225(1–2), 16–29. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2005.07.020>
- Gupta, A., & Yan, D. (2016). *MINERAL PROCESSING DESIGN AND OPERATIONS* (Second). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/C2014-0-01236-1>

- Holmes, P. R., & Crundwell, F. K. (2000). The kinetics of the oxidation of pyrite by ferric ions and dissolved oxygen: An electrochemical study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(2), 263–274. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00296-3](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00296-3)
- Kester, D. R., Duedall, I. W., & Connors, D. N. (1967). Integrating ground and airborne data into regional gravity compilations. *Limnology and Oceanography*, 176–179.
- Kieft, T. L., & Spence, S. D. (1988). Osmoregulation in *Thiobacillus ferrooxidans*: Stimulation of iron oxidation by proline and betaine under salt stress. *Current Microbiology*, 17(5), 255–258. <https://doi.org/10.1007/BF01571324>
- Lawson, E., Nicholas, C., & Pellat, H. (1995). The toxic effects of chloride ions on *Thiobacillus ferrooxidans*. *Biohydrometallurgical Processing*, 165–174.
- Liu, H., Gu, G., & Xu, Y. (2011). Surface properties of pyrite in the course of bioleaching by pure culture of *Acidithiobacillus ferrooxidans* and a mixed culture of *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans*. *Hydrometallurgy*, 108(1–2), 143–148. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.03.010>
- Misra, Bukka, & Chen. (1996). The effect of growth medium of *thiobacillus ferrooxidans* on pyrite flotation. *Minerals Engineering*, 9(3), 157–168.
- Menadier, M., & Vargas, T. (2009). *Biolixiviación de piritas por Acidithiobacillus ferrooxidans* y cepas nativas. Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología, Universidad de Chile.
- Muñoz, L., Borrego, A., & Villalba, C. (2021). El cloro y su importancia en la inactivación de bacterias ¿Puede inactivar virus? *Revista Mexicana de Fitopatología, Mexican Journal of Phytopathology*, 39(4), 198–206. <https://doi.org/10.18781/r.mex.fit.2021-4>
- Ohmura, N., Kitamura, K., & Saiki, H. (1993). Mechanism of microbial flotation using *Thiobacillus ferrooxidans* for pyrite suppression. *Biotechnology and Bioengineering*, 41(6), 671–676. <https://doi.org/10.1002/bit.260410611>
- Pecina, E. T., Rodríguez, M., Castillo, P., Díaz, V., & Orrantia, E. (2009). Effect of *Leptospirillum ferrooxidans* on the flotation kinetics of sulphide ores. *Minerals Engineering*, 22(5), 462–468. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2008.12.008>

- Pesic, B., & Kim, I. (1993). Electrochemistry of thiobacillus ferrooxidans interactions with pyrite. *Metallurgical Transactions B*, 24(5), 717–727. <https://doi.org/10.1007/BF02663132>
- Pytkowicz, R., & Atlas, E. (1975). Buffer intensity of seawater. In *Limnology and Oceanography* (pp. 222–229).
- San Martín, F., Kracht, W., & Vargas, T. (2018). Biodepression of pyrite using *Acidithiobacillus ferrooxidans* in seawater. *Minerals Engineering*, 117(June 2017), 127–131. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.11.005>
- San Martín, F., Kracht, W., Vargas, T., & Rudolph, M. (2020). Mechanisms of pyrite biodepression with *Acidithiobacillus ferrooxidans* in seawater flotation. *Minerals Engineering*, 145(June 2019), 106067. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.106067>
- Tu, Z., Guo, C., Zhang, T., Lu, G., Wan, J., Liao, C., & Dang, Z. (2017). Investigation of intermediate sulfur species during pyrite oxidation in the presence and absence of *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Hydrometallurgy*, 167, 58–65. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.11.001>
- VILINSKA, A., & RAO, K. H. (2008). *Leptosirillum ferrooxidans*-sulfide mineral interactions with reference to bioflotation nad bioflocculation. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 18(6), 1403–1409. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(09\)60016-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(09)60016-9)
- Wills, B. A., & Finch, J. A. (2016). Wills’ mineral processing technology: An introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery. In *Wills’ Mineral Processing Technology: An Introduction to the Practical Aspects of Ore Treatment and Mineral Recovery*.
- Yianatos, J. (2008). Flotación de minerales. *Estudios Filológicos*, 35, 1–126.