

Mecanismo de biolixiviación de sulfuros metálicos^(*)

Y. Rodríguez*, A. Ballester*, M.L. Blázquez*, F. González* y J.A. Muñoz*

Resumen

La biolixiviación se presenta como una de las técnicas hidrometalúrgicas del futuro para el tratamiento de concentrados minerales sulfurados, dadas sus ventajas ampliamente reconocidas. A pesar de ello, su implantación a nivel industrial no ha progresado en los últimos años porque aun no se ha resuelto la principal desventaja que presenta: su lenta cinética. Esta problemática exige un mejor conocimiento del mecanismo del proceso, lo que permitiría un mayor control y mejor aprovechamiento de las posibilidades de esta técnica en las diferentes aplicaciones de interés industrial. Esta revisión bibliográfica pretende resumir el estado actual del tema, presentando los fundamentos de los modelos de biolixiviación hasta ahora propuestos, donde se integran los estudios del comportamiento químico y electroquímico del proceso y el papel de los microorganismos en la interface disolución-mineral. Asimismo, se abordan aspectos importantes como los recientes adelantos en un aspecto básico: los parámetros químicos y electroquímicos del proceso, la importancia de los exopolisacáridos (EPS) excretados por las bacterias durante su adhesión al mineral, y la función que cumple el Fe^{3+} atrapado en estos EPS.

Palabras clave

Biohidrometalurgia. Biolixiviación. Mecanismo. Sulfuros metálicos.

Mechanisms of metal sulfide bioleaching**Abstract**

Among the hydrometallurgical techniques for the treatment of sulfide mineral concentrates, bioleaching is one with a high application potential on the base of its advances widely recognized. In spite of it, its development at industrial level has been slow due to its main drawback: its low kinetics. The start-up of bioleaching processes needs necessarily a deeper understanding of the mechanisms involved in the dissolution of mineral sulfides, in order to control and improve industrial scale-up. This bibliographic review collects the present state on the subject through the fundamentals of bioleaching models which integrate both the chemical-electrochemical behavior and the role played by microorganisms on the interface solution-mineral. At the same time other important aspects included in this paper are: the latest findings on chemical and electrochemical parameters of the process, the importance of extracellular polymeric substances (EPS) excreted by leach bacteria during its adherence to mineral particles, and the function played by the ferric iron trapped within this layer of EPS.

Keywords

Biohydrometallurgy. Bioleaching. Mechanism. Metal sulfides.

1. INTRODUCCIÓN

Los sulfuros presentan unas características adecuadas para la extracción de los metales que contienen por métodos pirometalúrgicos, ya que son fácilmente concentrables y el azufre suministra parte de la energía necesaria para la obtención del metal. Sin embargo, estos procesos son altamente contaminantes, por las emisiones de SO_2 que producen, contribuyendo al problema de la lluvia ácida. Como consecuencia de la política medioambiental existente y

de la necesidad de reducir los elevados costes de inversión y de operación que conllevan estos procesos, surgieron los procesos hidrometalúrgicos como una alternativa novedosa. No obstante, estos últimos también presentan desventajas que han incidido negativamente en el desarrollo e implantación de estos procesos a escala industrial, como son: el elevado consumo de reactivos lixiviantes, las altas presiones y temperaturas que a menudo se requieren y los elevados costes de operación de la molienda fina. Por estas razones, en las últimas décadas ha

(*) Trabajo recibido el día 2 de octubre de 2000 y aceptado en su forma final el día 5 de marzo de 2001.

(*) Dpto. de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid. 28040 Madrid (España). Fax (34) 913944357. E-Mail: ambape@quim.sim.ucm.es.

surgido la Biohidrometalurgia y, dentro de ella, la Biolixiviación, como un tratamiento alternativo prometedor para la obtención de metales a partir de sulfuros metálicos.

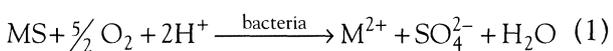
El proceso de biolixiviación se produce por la catálisis que los microorganismos ejercen durante la disolución de algunas menas minerales. El microorganismo se sirve del mineral como combustible, utilizando la transferencia de electrones para sus propios propósitos de supervivencia y liberando metales, sin requerir una aplicación externa de energía. En este tipo de procesos no son necesarias altas energías de activación; una prueba de ello es que las reacciones transcurren a baja presión y baja temperatura.

Siempre ha existido, y todavía hoy existe, una gran controversia en cuanto al verdadero papel jugado por los microorganismos en la biolixiviación. De la revisión de diversas publicaciones sobre este tema se pueden deducir importantes concordancias en algunos aspectos referentes a este fenómeno, pero sin embargo no se ha llegado a un acuerdo total y todavía no existe una teoría unánimemente aceptada.

En cuanto a la biolixiviación de sulfuros minerales, es bien sabido que la base de estos procesos la constituye la movilización de los constituyentes metálicos y que esta acción se realiza a través de la oxidación promovida por microorganismos. Pero, ¿a través de qué mecanismos realiza la bacteria dicha oxidación?. Muchos investigadores han dedicado años de su trabajo en busca de respuestas a esta cuestión fundamental. El primer intento de explicación del posible mecanismo de biolixiviación fue realizado por Silverman y Ehrlich^[1], quienes, en 1964, plantearon dos vías posibles: la directa y la indirecta (Fig. 1).

2. MECANISMO DIRECTO

Según este mecanismo, la bacteria ataca al sulfuro metálico de forma directa mediante su adherencia a la superficie mineral y la posterior oxidación enzimática de éste por transporte de electrones desde la parte reducida del mineral, generalmente el sulfuro, al oxígeno disuelto^[1].



La adherencia de bacterias al mineral es, por tanto, necesaria para la biolixiviación de minerales a través del mecanismo directo y es la principal

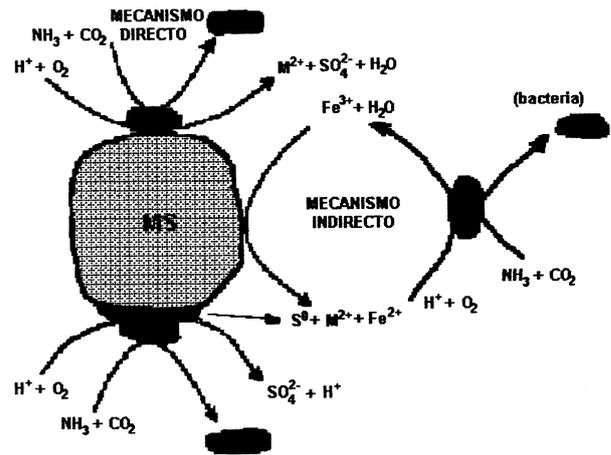


Figura 1. Diagrama esquemático de los mecanismos directo e indirecto de biolixiviación.

Figure 1. Scheme of direct and indirect bioleaching mechanism.

evidencia presentada en la defensa del mismo. Esta teoría se ha apoyado en diversos estudios experimentales que demuestran la capacidad de adhesión que presentan las bacterias biolixivantes a las superficies de los minerales. En este sentido, Berry y Murr encontraron pruebas de que los *Acidithiobacilli* secretaban algunas sustancias que podrían ayudar al ataque, pero la naturaleza de estas sustancias era desconocida^[2]. Bennet y Tributch observaron, al microscopio electrónico de barrido (SEM), cristales de pirita expuestos a la acción de *A. ferrooxidans*; detectaron huellas de corrosión en los cristales y sugirieron que éstas eran causadas por un agente bacteriano, un metabolito que podría actuar por tres medios: por oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} , por solubilización del azufre molecular de las superficies del cristal o por ataque directo^[3]. También comprobaron que *A. ferrooxidans* tenía la capacidad de discernir las regiones más favorables de la superficie mineral para obtener su fuente de energía y seleccionar el sitio de ataque en función de la disponibilidad del nutriente. Hansford y Drossou demostraron también, mediante SEM, la formación de agujeros en la superficie de una esfalerita oxidada por bacterias y concluyeron que éstos habían sido producidos mediante el ataque directo de las células al mineral^[4]. Estudios similares con pirita fueron realizados por otros investigadores^[5-9].

Al mismo tiempo, otros investigadores observaron el mismo efecto, pero durante la oxidación química de los minerales^[10 y 11]. Estas observaciones, junto con las realizadas por McKibben y Barnes mediante el estudio de la superficie de una pirita, antes y después de ser sometida a oxidación,

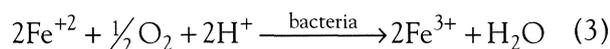
derrumbaron los argumentos de quienes defendían el ataque directo, ya que observaron que las hendiduras y fracturas formadas durante el proceso eran heredadas del historial de crecimiento del propio mineral y de los procedimientos de preparación superficial previamente aplicados a éste. Estos lugares son, químicamente, más reactivos al tener una energía superficial más elevada y, por ello, se atacaban preferentemente^[12].

También existen dudas sobre la veracidad del ataque directo en cuanto a que el mecanismo enzimático por el cual ocurre no ha sido, aún, absolutamente esclarecido. Lundgren y Tano afirmaron que la envoltura celular contenía las enzimas necesarias para lograr catalizar la oxidación de sulfuros, pero Tributsch y Bennett, basándose en cálculos energéticos, descartaron esta teoría y afirmaron que para sulfuros como ZnS y CdS, la transferencia directa de electrones desde la banda de valencia del sulfuro metálico al sistema metabólico de la bacteria no era posible^[13-15].

Los resultados a favor del mecanismo directo, generalmente, se apoyan en experimentos en los cuales se evita la presencia de hierro, utilizando sulfuros metálicos puros y sintéticos (con bajo contenido de hierro) o sulfuros naturales con concentraciones de hierro prácticamente despreciables y medios nutrientes con inóculos libres de hierro^[16].

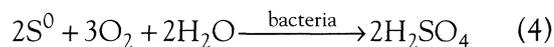
3. MECANISMO INDIRECTO

El mecanismo indirecto de lixiviación microbiana tiene lugar por la interacción del mineral con productos intermedios o finales del metabolismo de las bacterias, no habiendo por tanto reacciones enzimáticas que actúen directamente sobre el sulfuro, y el agente de lixiviación, el Fe⁺³, es regenerado por el microorganismo según las siguientes reacciones^[1]:



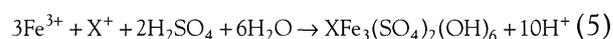
A su vez, el azufre elemental, que se forma en el proceso mediante la reacción (2), es oxidado a ácido sulfúrico por la misma bacteria^[17]. Esta producción de ácido disminuye el pH durante la lixiviación y acelera el proceso, mejorando, además, las condiciones ambientales de vida de las bacterias, su adherencia al mineral y evitando la precipi-

tación de jarositas que constituyen una barrera difusional entre el sulfuro y el Fe³⁺ ^[18].



Habría que hacer notar que bajo determinadas condiciones, la reacción (3) podría determinar el cambio de valor del pH en el proceso de disolución de los metales.

Las jarositas se forman debido a que la oxidación bacteriana de Fe²⁺ a Fe³⁺ consume protones aumentando así el pH, y esto, sumado a una alta concentración de hierro y/o sulfatos en disolución, produce la precipitación del hierro según la siguiente reacción:



donde X es un catión monovalente como K⁺, H⁺ y NH₄⁺, presente en las sales que componen los medios nutrientes bacterianos.

El mecanismo de lixiviación indirecto es la base de los procesos extractivos de biolixiviación que se están empleando a gran escala, desde hace años, para la obtención de uranio, cobre, etc. Ha sido ampliamente aceptado por su mejor explicación del proceso de biolixiviación, pero también deja algunas lagunas, como el hecho de que, en ausencia de Fe³⁺ y en presencia de bacterias, se observe la disolución de sulfuros libres de hierro o de que, algunas bacterias se encuentran adheridas al mineral o porque, en estudios de población celular en la biolixiviación del uranio las bacterias predominantes son azufreoxidantes y no bacterias ferrooxidantes. Por todas estas razones, aún, siguen las investigaciones en la búsqueda de un modelo de biolixiviación que permita aclarar todas estas cuestiones. Investigadores como Sand, Schippers y otros han continuado esta búsqueda y han planteado nuevas teorías al respecto^[16 y 19].

4. MECANISMO DE BIOLIXIVIACIÓN INDIRECTA VÍA TIOSULFATO

Una de las primeras dudas acerca de los mecanismos existentes surgió de un estudio sobre diversidad microbiana, realizado por Schippers, en pilas de residuos de una mina de uranio. En estas pilas se encontró que la inmensa mayoría de la población bacteriana estaba constituida por bacterias acidófilas moderadas del género *Acidithiobacillus*,

como *A. intermedius* y *A. neapolitanus*, mientras que *A. ferrooxidans* estaba en una proporción muy baja (aproximadamente de 100 a 1). Dado que el concentrado de uranio analizado sólo poseía pirita como fuente nutriente, no se explica cómo los microorganismos azufreoxidantes podían ser mayoría, más, aun, sabiendo que éstos son incapaces de utilizar esta fuente energética y que la pequeña proporción de *A. ferrooxidans* era insuficiente para abastecer a los *acidithiobacilli* de sustrato (azufre). Estas observaciones se contradicen con el mecanismo indirecto de biolixiviación, que indica que los únicos intermediarios posibles durante el proceso son el azufre elemental y el ion ferroso^[19].

Por otro lado, Rodríguez-Leiva y Tributsch encontraron que existía una capa de sustancias orgánicas (EPS, exopolímero extracelular) entre la bacteria y la superficie mineral^[6]. Arredondo^[20], Gehrke *et al.*^[21] observaron que el exopolímero que rodeaba a las células de *A. ferrooxidans* y *L. ferrooxidans* adheridas a la superficie mineral estaba fuertemente impregnado con Fe^{3+} (ion férrico hexahidratado) y gránulos de politionato incorporados en forma de gránulos de azufre coloidal (Fig.2). Estas observaciones, junto con el estudio realizado por Goldhaber^[23], Luther *et al.*^[24], llevaron a Sand, Schippers *et al.*^[16 y 19] a plantear un nuevo mecanismo para la biolixiviación de la pirita.

Goldhaber *et al.*^[23] observaron la presencia de compuestos intermedios de azufre (sulfitos, tiosulfatos y tetratioatos) durante la disolución de pirita, los cuales llevaron a Luther^[24], Moses *et al.*^[25] a proponer un mecanismo indirecto para la oxida-

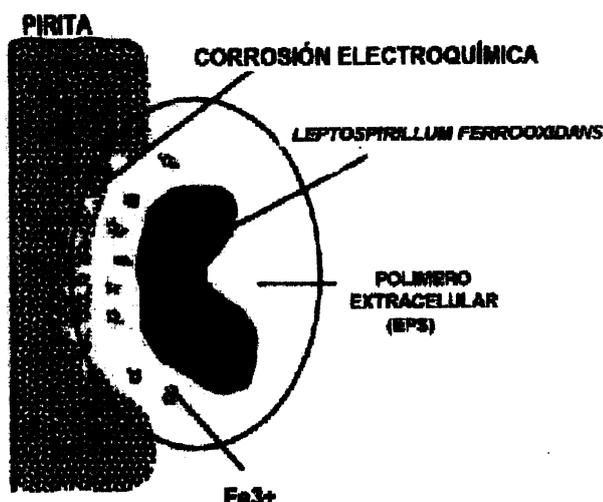
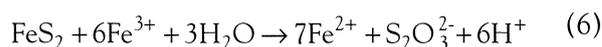


Figura 2. Bacteria adherida a pirita con EPS conteniendo Fe^{3+} [22].

Figure 2. Bacteria attached to pyrite with Fe^{3+} inside EPS^[22].

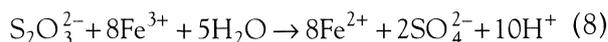
ción del FeS_2 , en el que indicaban que éste era atacado por ion férrico hexahidratado (compuesto encontrado en la EPS celular), produciendo tiosulfato e ion ferroso como primeros intermediarios. El tiosulfato formado, al no ser estable en soluciones ácidas que contienen Fe^{3+} , reacciona produciendo ion ferroso y tetratioato. De este modo, la oxidación de la pirita tienen lugar de acuerdo con las siguientes reacciones:



De acuerdo con Steudel y Wentzien, el tetratioato formado se descompone en presencia de pirita a azufre elemental, sulfato y trazas de tri- y pentatioato, mediante un mecanismo de reacción que implica al ácido disulfano-monosulfónico^[26 y 27].

Sand, Schippers *et al.*^[16 y 19] recogieron todas estas observaciones y las reforzaron mediante la realización de un estudio de los compuestos intermedios formados durante la disolución biológica de la pirita con *Leptospirillum ferrooxidans* y de la disolución química con Fe^{3+} . En ellos, también, detectaron la formación de tiosulfato, tritioato, tetratioato y ácido disulfano-monosulfónico como intermediarios, por lo que propusieron un mecanismo indirecto de biolixiviación al que dieron el nombre de mecanismo de biolixiviación indirecta vía tiosulfato (Fig. 3).

Según este mecanismo, una vez que la célula se encuentra adherida a la superficie mineral, el ion férrico hexahidratado contenido en el exopolímero extracelular empieza a atacar al sulfuro metálico de forma indirecta según la reacción (6), produciendo Fe^{2+} y tiosulfato (intermediario). Este último reacciona generando otros productos intermedios, tales como tetratioatos, ácido disulfano-monosulfónico y tritioato, hasta llegar a sulfato, de acuerdo con la siguiente reacción global:



El ion ferroso es, rápidamente, oxidado a ion férrico por la bacteria y reciclado dentro del exopolímero. Una parte de los politionatos producidos durante estas reacciones se incorpora en forma de partículas coloidales en el periplasma de *A. ferrooxidans*, como fuente de energía^[29].

En presencia de bacterias *A. ferrooxidans*, éstas serían capaces de regenerar el Fe^{3+} necesario y, al

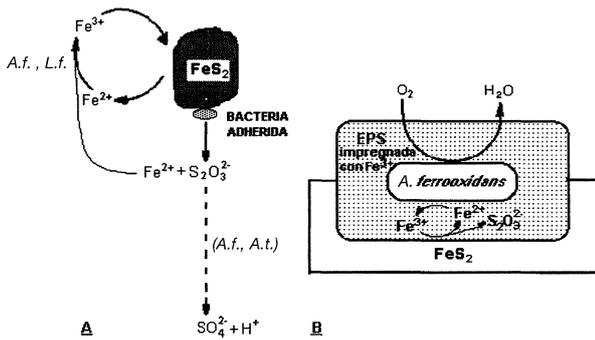


Figura 3. a) Esquema del mecanismo de biolixiviación indirecta vía tiosulfato^[28]. b) Ciclo del hierro férrico/ferroso dentro del exopolímero de una célula adherida. FeS₂: pirita; S₂O₃²⁻: tiosulfato; A.f.: *A. ferrooxidans*; L.f.: *Leptospirillum ferrooxidans*; A.t.: *A. thiooxidans*; EPS: Polímero extracelular.

Figure 3. A: Scheme of the indirect bioleaching mechanism via thiosulfate^[28]. B: Cycle of ferric/ferrous iron inside the exopolymer material of an attached cell. FeS₂: Pyrite; S₂O₃²⁻: Thiosulfate; A.f.: *A. ferrooxidans*; L.f.: *Leptospirillum ferrooxidans*; A.t.: *A. ferrooxidans*; EPS: Cellular exopolymers.

mismo tiempo, de oxidar el tiosulfato y los politionatos a sulfato, mientras que si está presente *L. ferrooxidans* (incapaz de oxidar compuestos de azufre), serían las bacterias azufreoxidantes (*A. thiooxidans*, *A. caldus*, *A. acidophilus*, etc.) las responsables de la oxidación del tiosulfato y de los demás compuestos de azufre^[30].

Una confirmación de este modelo puede encontrarse en los resultados obtenidos por Sugio sobre la oxidación química de azufre (tiosulfato) a tetratiónato, mediante la reducción de Fe³⁺ a Fe²⁺ por las enzimas hierro férrico oxidoreductasas de *A. ferrooxidans*^[31]. La mayoría del tetratiónato se incorporaba como gránulos de politiónato en el periplasma y el resto era oxidado a sulfato.

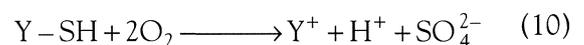
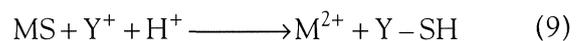
Este mecanismo explica bastante bien la oxidación de la pirita que, aunque es el sulfuro más abundante en la tierra, no es el más valioso. Para poder postular un mecanismo válido para otros sulfuros minerales en los que se observaba que en ausencia de Fe³⁺ también tenía lugar la disolución bacteriana, se necesitó la realización de nuevos experimentos.

5. MECANISMO DE BIOLIXIVIACIÓN INDIRECTA VÍA POLISULFURO Y AZUFRE

Un estudio minucioso de la mineralogía y de las propiedades semiconductoras de los sulfuros metálicos llevó a diferentes investigadores a la conclu-

sión de que, en la pirita (FeS₂) y la molibdenita (MoS₂), las bandas de valencia provienen solamente de orbitales de átomos metálicos, que no contribuyen al enlace químico metal-azufre; razón por la cual estos sulfuros solamente pueden ser degradados por ataques oxidantes con el ion Fe³⁺. Por el contrario, otros sulfuros metálicos (ZnS, CuFeS₂, PbS), poseen bandas de valencias a las que contribuyen orbitales de átomos metálicos y de azufre, que no sólo serían atacables mediante la acción del Fe³⁺, sino que también los protones H⁺ podrían producir el mismo efecto. Por consiguiente, el mecanismo indirecto vía tiosulfato no sería válido para estos últimos sulfuros^[14, 15, 32 y 33].

En relación a este tema, Tributsch y Bennett trabajaron con sulfuros sintéticos libres de hierro, como ZnS y CdS, y observaron que la disolución sin el oxidante era posible, lo que les llevó a proponer un mecanismo en el cual, en ausencia de Fe³⁺, el ion H⁺ actúa como aceptor de electrones durante la oxidación del sulfuro mineral. Así, por reacción química con la superficie del sulfuro metálico, los protones (H⁺) rompen sus enlaces químicos, produciendo un estado superficial que puede describirse, químicamente, como grupos -SH^{δ-}. Una molécula transportadora Y⁺, generada por la bacteria, retira estos grupos de la superficie mineral por formación del complejo Y-SH. Dicho compuesto es reabsorbido por el sistema metabólico de la bacteria, que lo oxida y libera de nuevo la molécula Y⁺^[14 y 15]. Las reacciones que tienen lugar son:



Con estas bases y con el fin de plantear un mecanismo de ataque para estos sulfuros, Schippers y Sand realizaron un estudio de los compuestos de azufre formados durante la oxidación química con ion férrico. Obtuvieron que, en el caso del FeS₂ y MoS₂, se formaba un 90 % de sulfato y aproximadamente, 1-2 % de politionatos, lo que confirmaba el mecanismo vía tiosulfato propuesto, anteriormente, por ellos. Sin embargo, para los otros sulfuros (ZnS, CuFeS₂, PbS), se obtenía más de un 90 % de azufre elemental, muy poco sulfato y una cantidad apenas detectable de politionatos. Con estas nuevas consideraciones, Schippers y Sand plantearon un nuevo mecanismo de

disolución de sulfuros como ZnS, CuFeS₂, PbS, al que llamaron mecanismo de biolixiviación indirecta vía polisulfuro y azufre (Fig. 4) [34].

Según este mecanismo, la disolución de sulfuros minerales, como ZnS, CuFeS₂ y PbS, empieza por el ataque de los protones que liberan el metal en forma iónica y producen H₂S; este último es oxidado por el Fe³⁺. Las reacciones que tienen lugar son:

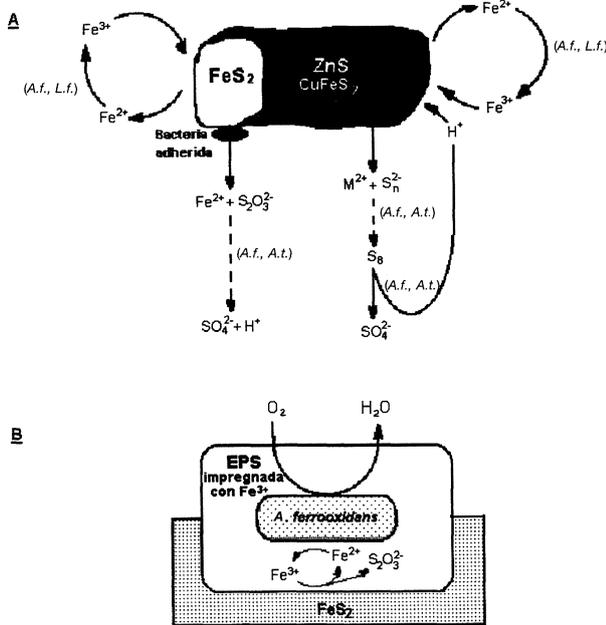
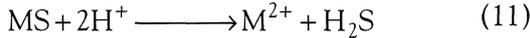
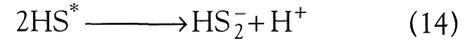
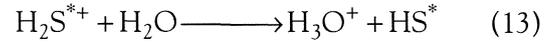


Figura 4. a) Esquema del mecanismo de biolixiviación indirecta vía polisulfuros y azufre propuestas para el ataque de ZnS y CuFeS₂ en contacto con piritita. FeS₂: piritita; ZnS: esfalerita; CuFeS₂: calcopiritita; M²⁺: ion metálico (Zn²⁺, Cu²⁺); H₂S_n y S_n²⁻: polisulfuros; A.f.: A. ferrooxidans; L.f.: Leptospirillum ferrooxidans; A.t.: thiooxidans. b) Ciclo del hierro férrico/ferroso dentro del exopolímero de una célula adherida a la fase piritica. FeS₂: piritita; S₂O₃²⁻: tiosulfato; EPS: polímero extracelular [28 y 35].

Figure 4. A: Scheme of the indirect bioleaching mechanism via polysulfide and elemental sulfur proposed for the attack of ZnS and CuFeS₂ in contact with pyrite. FeS₂: Pyrite; ZnS: Esfalerite; CuFeS₂: Chalcopyrite; M²⁺: Metallic ion (Zn²⁺, Cu²⁺); H₂S_n and S_n²⁻: Polysulfides; A.f.: A. ferrooxidans; L.f.: Leptospirillum ferrooxidans; A.t.: A. thiooxidans. B: Cycle of ferric/ferrous iron inside the exopolymer material of an attached cell to pyritic phase. FeS₂: Pyrite; S₂O₃²⁻: Thiosulfate; EPS: Cellular exopolymers [28 y 35].

La producción de polisulfuros (Fig. 5) empieza con la disociación de los H₂S^{*+} a radicales HS^{*}, que, a su vez, reaccionan produciendo iones disulfuro, según las siguientes reacciones:

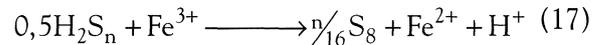
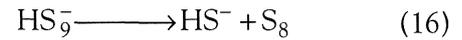


El ion disulfuro formado puede llegar a ser oxidado por el Fe³⁺ o por radicales HS^{*}:



Por dimerización de dos HS₂^{*} se produce tetrasulfuro, y por reacción de HS₂^{*} con radicales HS^{*} se produce trisulfuro. Así, el aumento de las cadenas de polisulfuro tiene lugar mediante las reacciones representadas en la figura 5.

Los polisulfuros se transforman en azufre elemental por la acción de un medio ácido y por reacción con Fe³⁺, de acuerdo con las siguientes reacciones:



El azufre elemental producido se oxida mediante la acción bacteriana, regenerándose así el ácido.

En consecuencia, las reacciones globales del mecanismo vía polisulfuros son las siguientes:

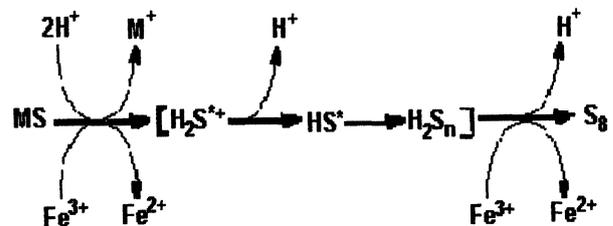
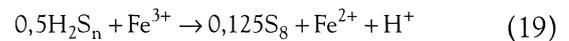
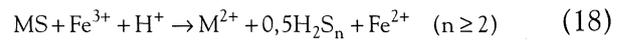
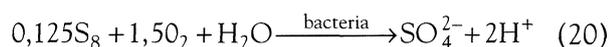


Figura 5. Formación de polisulfuros. MS: sulfuro mineral; M²⁺: ion metálico; H₂S_n y S_n²⁻: polisulfuros; H₂S^{*+} y HS^{*}: radicales [28].

Figure 5. Polysulfides formation. MS: Mineral sulfide; M²⁺: Metallic ion; H₂S_n and S_n²⁻: Polysulfides; H₂S^{*+} and HS^{*}: radicals [28].



Según este mecanismo, el papel de las bacterias durante la biolixiviación de sulfuros metálicos consiste en generar el ácido sulfúrico, abasteciendo al medio de protones para la hidrólisis del mineral, y mantener el hierro en un estado oxidado, como Fe^{3+} , para el ataque oxidante del mineral. Este planteamiento está de acuerdo con los resultados de numerosos artículos que indican que en ausencia de iones Fe^{2+} y Fe^{3+} , *A. ferrooxidans* puede disolver sulfuros sintéticos que no contienen hierro y que son hidrolizables en medio ácido, como es el caso del ZnS, CdS, NiS, CoS, CuS y Cu_2S . En estos sulfuros la velocidad de lixiviación está relacionada con sus productos de solubilidad y con el pH del medio [14, 15 y 36-38].

Otro aspecto que apoya su teoría tiene que ver con el hecho de que Tributsch y Bennett observaron que la adición de ion férrico al medio de biolixiviación de sulfuros sintéticos, ácido hidrolizables y libres de hierro, incrementaba las velocidades de disolución, debido a que estos minerales pueden ser atacados tanto por los H^+ como por el Fe^{3+} [14 y 15].

El descubrimiento de las sustancias poliméricas extracelulares (EPS), excretadas por las bacterias para lograr su adherencia a la superficie mineral, también, ha contribuido a esclarecer muchos interrogantes planteados y apoya las nuevas teorías propuestas. Se han realizado diferentes estudios para determinar el origen, la función y los constituyentes de la EPS y se han obtenido evidencias del importante papel que cumple en la interacción bacteria-superficie mineral, y en el ataque de este último. En estos estudios se observó que la formación del exopolímero es un requisito importante para la adhesión y posterior solubilización del mineral, ya que el hierro que contiene otorga a la célula una carga neta positiva que provoca una atracción electrostática entre ésta y la superficie de la pirita cargada negativamente. Además, estos iones Fe^{3+} intervienen en las primeras etapas de la degradación del sulfuro ya que, al comienzo del proceso, es necesaria la presencia de una cierta cantidad de ion férrico en el medio de biolixiviación (aproximadamente $\geq 0,2$ g/l). Por consiguiente, la EPS constituye un espacio inicial de reacción en el que tiene lugar el proceso de lixiviación del mineral a través de la acción del Fe^{3+} , permitiendo ampliar el radio de acción de la célula, al ser considerada como un compartimento de reacción [20, 21, 28 y 38].

Todas las consideraciones realizadas anteriormente indican que los dos mecanismos de biolixi-

viación propuestos por Sand, Schippers *et al.*, junto con el papel que desempeña la EPS, son fundamentales a la hora de considerar el verdadero mecanismo de biolixiviación y ponen en duda la existencia de un mecanismo directo de ataque enzimático de las bacterias al mineral.

6. ESTRATEGIAS DE BIOLIXIVIACIÓN

Finalmente, y con relación al estado de investigación y desarrollo en este tema, Tributsch, en el Simposio Internacional de Biohidrometalurgia, celebrado en España en 1999, realizó una revisión de las propuestas existentes y propuso tres estrategias de biolixiviación (Fig. 6) [22]:

- Biolixiviación indirecta: la bacteria no se adhiere a la superficie mineral y su acción se encuentra restringida a la renovación del agente de lixiviación, el Fe^{3+} .
- Biolixiviación de contacto: es el nuevo nombre dado a la biolixiviación directa. En ella, la bacteria se adhiere a la superficie mineral con el propósito de acondicionar el entorno y facilitar el ataque al mineral, a través de una disolución electroquímica producida por el Fe^{3+} contenido en el exopolímero generado por la célula para adherirse al sólido.

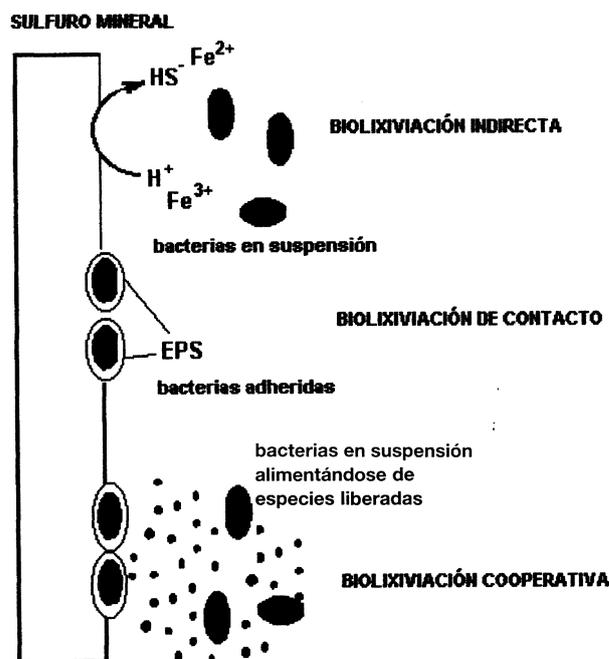


Figura 6. Estrategias de biolixiviación [22].

Figure 6. Bioleaching strategies [22].

- Biolixiviación cooperativa: existe una cooperación entre las bacterias adheridas a la superficie mineral y las bacterias libres en solución, donde las primeras, por biolixiviación de contacto, liberan especies que constituyen la fuente energética de las bacterias de la solución^[39].

Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento a la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (CICYT) por la financiación de la investigación del grupo autor de este trabajo. Igualmente, uno de los autores (Y. Rodríguez) desea expresar su agradecimiento a la Agencia Española de Cooperación Internacional (AECI) por la beca de estudios de Doctorado que este organismo le concedió.

REFERENCIAS

- [1] M.P. SILVERMAN Y H.L. EHRLICH, *Adv. Microbiol.* 6 (1964) 153-167.
- [2] V.K. BERRY Y L.E. MURR, *Metallurgical Applications of Bacterial Leaching and Related Microbiological Phenomena*, L.E. Murr, A.E. Torma y J.A. Brierley (Eds.), Academic Press, 1978, pp. 103-118.
- [3] F.F. BENNETT Y H.J. TRIBUTSCH, *J. Bacteriol.* 134 (1978) 310-317.
- [4] G.S. HANDSFORD Y M. DROSSOU, *Biohydrometallurgy Proc. Int. Symp.*, P.R. Norris y D.P. Kelly (Ed.), Warwick, 1987, p. 345-358.
- [5] K.A. NATARAJAN, *Miner. Metall. Process.* (1988) 61-65.
- [6] M. RODRIGUEZ-LEIVA Y H. TRIBUTSCH, *Arch. Microbiol.* 149 (1988) 401-405.
- [7] C.C. BÄRTELS, G. CHARZITHEODOROU, M. RODRIGUEZ-LEIVA Y H. TRIBUTSCH, *Biotechnol. Bioeng.* 33 (1988) 1.196-1.204.
- [8] C. MUSTIN, P. DONATO Y J. BERTHELIN, *Biotechnol. Bioeng.* 39 (1992) 1.121-1.127.
- [9] T. VARGAS, A. SANHUEZA Y B. ESCOBAR, *Biohydrometallurgical Technologies Proc. Int. Symp.*, vol. 1, A.E. Torma y J.E. Wey (Eds.), Lakshmanan V.I. Wyoming, 1993, pp. 579-588.
- [10] C.T. MATHEWS Y R.G. ROBINS, *Aust. Chem. Eng.* (1972) 21-25.
- [11] ZUO-MEI JIN, G.W. WARREN Y H. HENEIN, *Metall. Trans. B* 15 (1984) 5-12
- [12] M.A. MCKIBBEN Y H.L. BARNES, *Geochim. Cosmochim. Acta* 50 (1986) 1.509-1.520.
- [13] D. LUNDGREN Y T. TANO, *Metallurgical Applications of Bacterial Leaching and Related Microbiological Phenomena*, L.E. Murr, A.E. Torma y J.A. Brierley (Eds.), Academic Press, 1978, pp. 151-160.
- [14] H. TRIBUTSCH Y J.C. BENNETT, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 31 (1981) 565-577
- [15] H. TRIBUTSCH Y J.C. BENNETT, *J. Chem. Technol. Bacteriol.* 31 (1981) 627-635.
- [16] W. SAND, T. GEHRKE, R. HALLMANN Y A. SCHIPPERS, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 43 (1995) 961-966.
- [17] H.L. EHRLICH Y S.I. FOX, *Biotechnol. Bioeng.* 9 (1967) 471-485.
- [18] VÁZQUEZ Y T.R. ESPEJO, *Appl. Environm. Microbiol.* 63 (1997) 332-347.
- [19] A. SCHIPPERS, R. HALLMANN, S. WERTZIEN Y W. SAND, *Appl. Environ. Microbiol.* 61 (1995) 2.930-2.935.
- [20] R. ARREDONDO, A. GARCIA Y C.A. JEREZ, *Appl. Environ. Microbiol.* 60 (1994) 846-851.
- [21] T. GEHRKE, R. HALLMANN Y W. SAND, *Biohydrometallurgical Processing*, vol. 1, T. Vargas, C.A. Jerez, K.W. Wiertz y H. Toledo (Eds.), Universidad de Chile, Santiago, Chile, 1995, pp. 1-11
- [22] H. TRIBUTSCH, *Proc. of the International Biohydrometallurgy Symposium IBS'99*, A. Ballester y R. Amils (Eds.), El Escorial, España, 1999, pp. 51-60.
- [23] M.B. GOLDHABER, *Am. J. Sci.* 283 (1983).
- [24] G.W. LUTHER, *Geochim. Cosmochim.* 51 (1987) 3.193-3.199.
- [25] C.O. MOSES, D.K. NORDSTROM, J.S. HERMAN Y A.L. MILLS, *Geochim. Cosmochim.* 51 (1987) 1.561-1.571.
- [26] R. STEUDEL, G. HOLDT, T. GÖBEL Y W. HAZEU, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 151-153.
- [27] S. WENTZIEN, W. SAND, A. ALBERTSEN Y R. STEUDEL, *Arch. Microbiol.* 161 (1994) 116-125.
- [28] W. SAND, T. GEHRKE, P.G. JOZSA Y A. SCHIPPERS, *Proc. of the International Biohydrometallurgy Symposium IBS'99*, A. Ballester y R. Amils (Eds.), El Escorial, España, 1999, pp. 27-50.
- [29] J. ROJAS, M. GIERSIG Y H. TRIBUTSCH, *Arch. Microbiol.* 163 (1995) 352-356.
- [30] A. SCHIPPERS, P.G. JOZSA Y W. SAND, *Appl. Environ. Microbiol.* 62 (1996) 3.424-3.431.
- [31] T. SUGIO, W. MIZUNASHI, K. INAGAKI Y T. TANO, *J. Bacteriol.* 169 (1987) 4.916-4.922.
- [32] D.J. VAUGHAN Y J.R. CRAIG, *Mineral chemistry of metal sulfides*, Cambridge University Press, Cambridge, 1978.
- [33] F.K. CRUNDWELL, *Hydrometallurgy* 21 (1988) 155-190.
- [34] A. SCHIPPERS Y W. SAND, *Appl. Environ. Microbiol.* 65, 1 (1999) 319-321.
- [35] Y. RODRÍGUEZ, Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, España, 2000.
- [36] H. SAKAGUCHI, A.E. TORMA Y M. SILVER, *Appl. Environ. Microbiol.* 31 (1976) 7-10.
- [37] A.E. TORMA Y H. SAKAGUCHI, *J. Ferment. Technol.* 56 (1978) 173-178.
- [38] T. GEHRKE, J. TELEGI, D. THIERRY Y W. SAND, *Appl. Environ. Microbiol.* 64 (1998) 2.743-2-754.
- [39] J. ROJAS-CHAPANA, C.C. BÄRTELS, L. POHLMANN Y H. TRIBUTSCH, *Process. Biochem.* 33 (1998) 239-253.