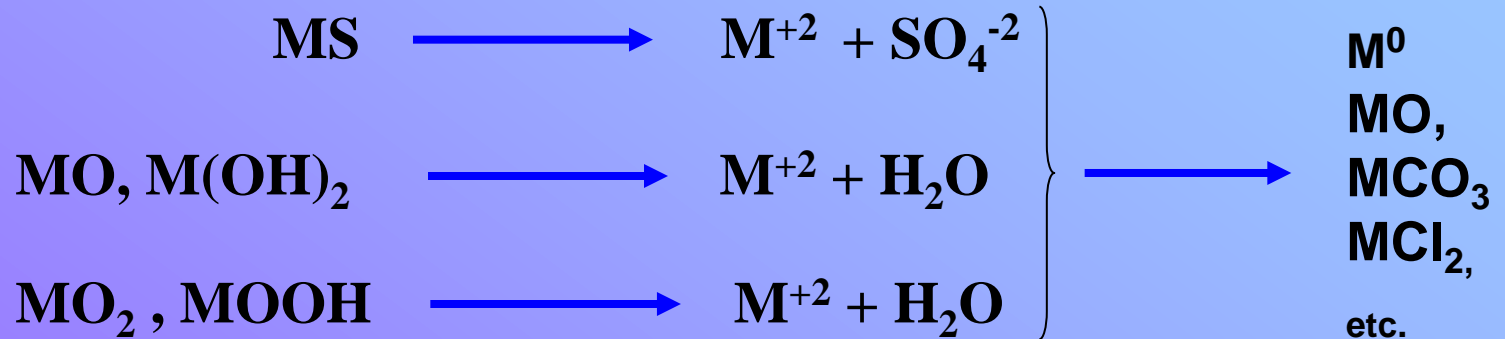


BIOLIXIVIACION DE MINERALES Y RESIDUOS

Hidrometalurgia

Metales insolubles \longrightarrow Metales en solución \longrightarrow Recuperación



Algunas ventajas de la hidrometalurgia son:

- Moderado costo de instalaciones y bajo costo de operación.
- Apropiada recuperación aun a partir de minerales de baja ley o residuos.
- Procesos básicos y operaciones simples.

El Aumento de producción de cobre por hidrometalurgia fue de 0.8 hasta 2.18 miles de toneladas entre 1993 y 2001.



Entre 2000 y 2010 se patentaron al menos 4 procesos de biolixiviación en tanque: BIOX, BIO-Ni, BIO-Cop, BIO-Zn

Los procesos a estudiar se encuadran dentro de procesos de CATALISIS.

DEBEN ser termodinamicamente favorables...o sea...los microorganismos “aceleran” un proceso que en ausencia de ellos es lento.

Microorganismos en Biolixiviación. Acidithiobacillus, Leptospirillum, Sulfolobus, Otros.

Mecanismos de Biolixiviación: Mecanismos de contacto y en solución. Mineralogía y química, pirita, calcopirita, sulfuros tipo “MS”.

Tecnología de la biolixiviación: biolixiviación en pilas, tanques agitados, etc.

Microorganismos en Biolixiviación

Nociones básicas de microbiología.

Cultivo de microorganismos. Características nutricionales. Diseño de medio de cultivos

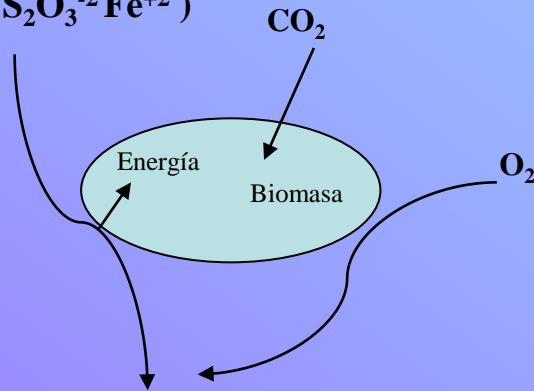
Fuente de elementos para formar biomasa: C, N, O, H, P, S, Mg, Ca....etc...etc. Autótrofos o heterótrofos.

Fuente de energía. Quimiosintéticos o fotosintéticos

Aceptores electrónicos.

Metabolismo aeróbico de una “bacteria minera” (Ej: *Acidithiobacillus*)

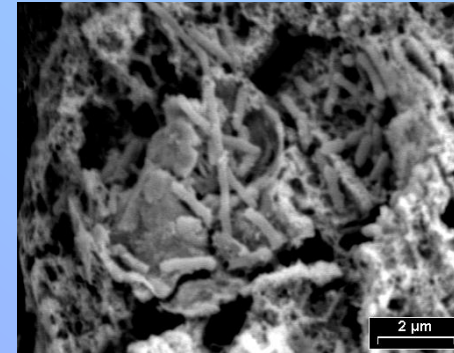
Compuestos reducidos del azufre (S^0 ; S^{-2} ; $S_2O_3^{-2}$ Fe^{+2})



$S_{n-1}(SO_3)^{-2}$ → Medio reductor

H_2SO_4 → Medio ácido

Fe^{+3} → Medio oxidante



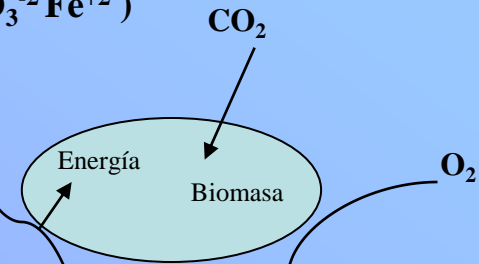
Hidrometalurgia

Metales insolubles

Metales en solución



Compuestos reducidos del azufre (S^0 ; S^{-2} ; $S_2O_3^{-2}$; Fe^{+2})

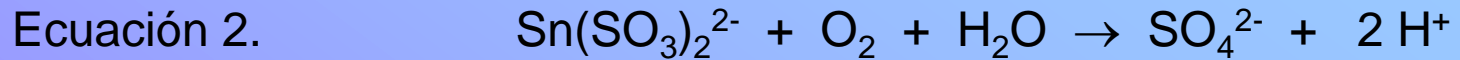
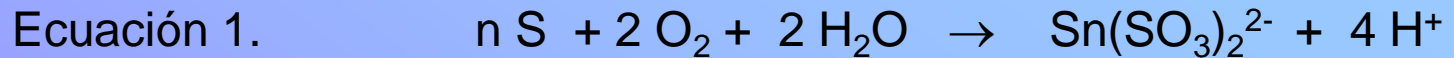


Medio reductor ← $S_{n-1}(SO_3)^{-2}$

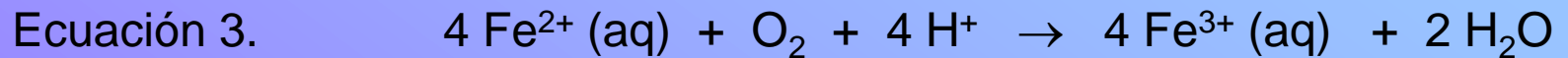
Medio ácido ← H_2SO_4

Medio oxidante ← Fe^{+3}

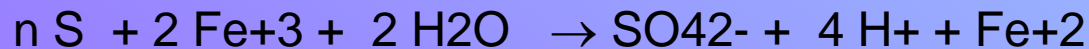
Acidithiobacillus ferrooxidans (Af) y *Acidithiobacillus thiooxidans (At)*



Acidithiobacillus ferrooxidans y Leptospirillum (Lf)



Metabolismo anaeróbico (solo Af)



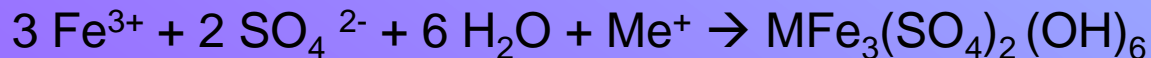
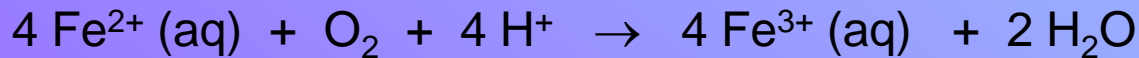
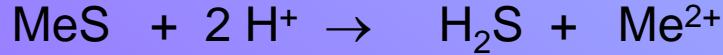
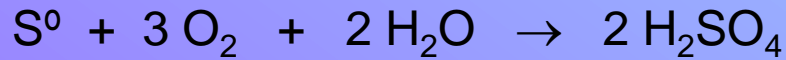
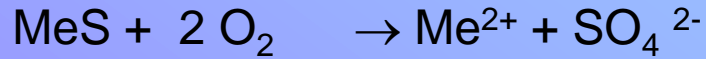
Cuantificación biomasa

Cuantificación productos

Cinética

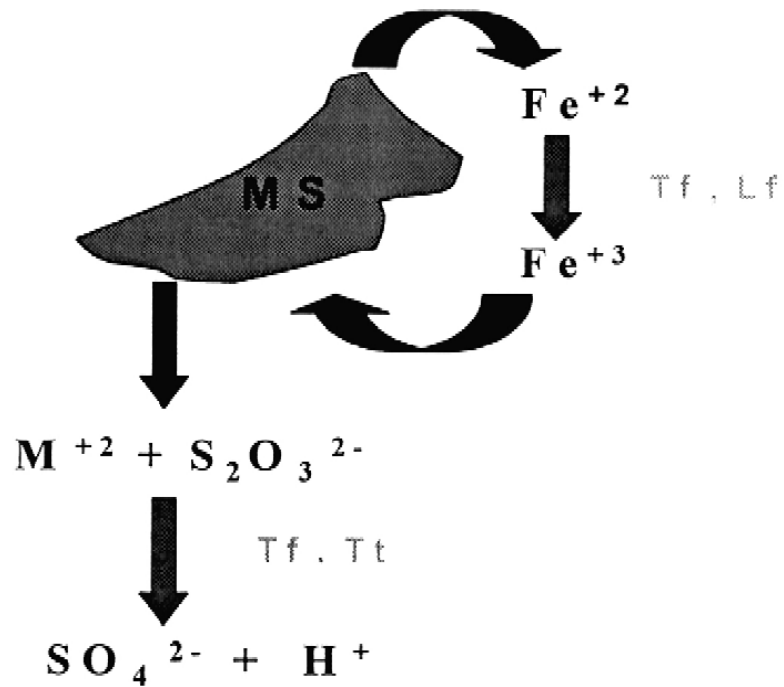
Mantenimiento cepas

Mecanismos de contacto e indirecto

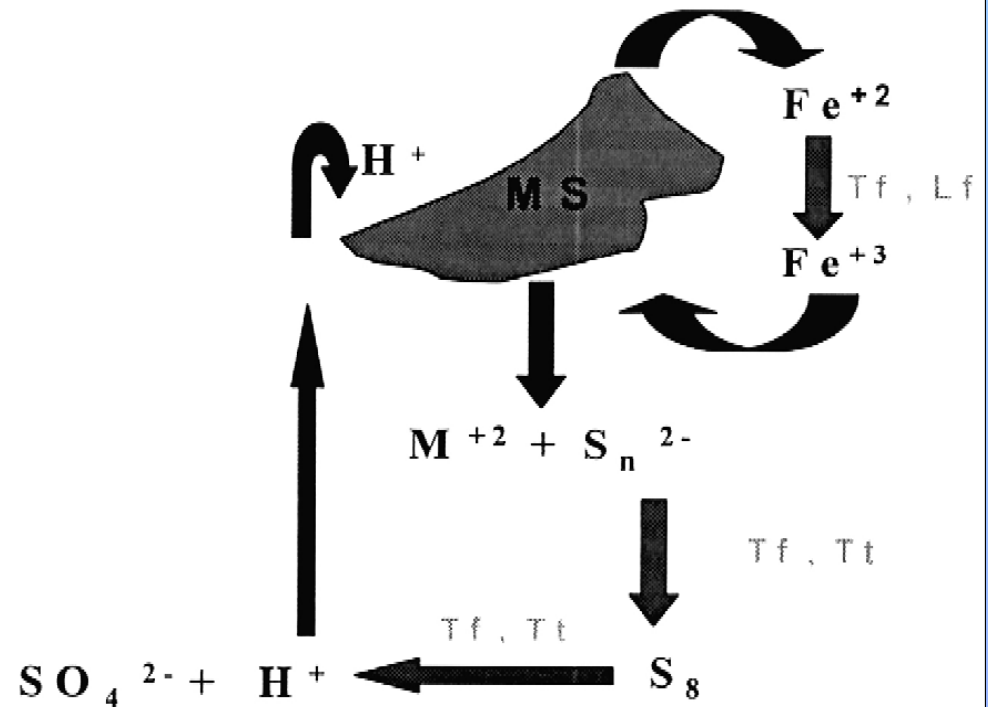


Contenido y tipo de sulfuros, azufre, hierro.

Thiosulphate Mechanism



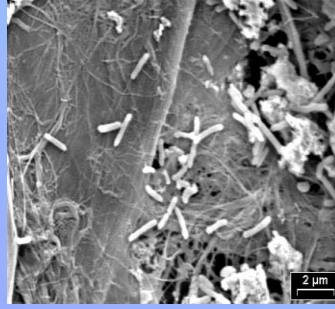
Polysulphide Mechanism



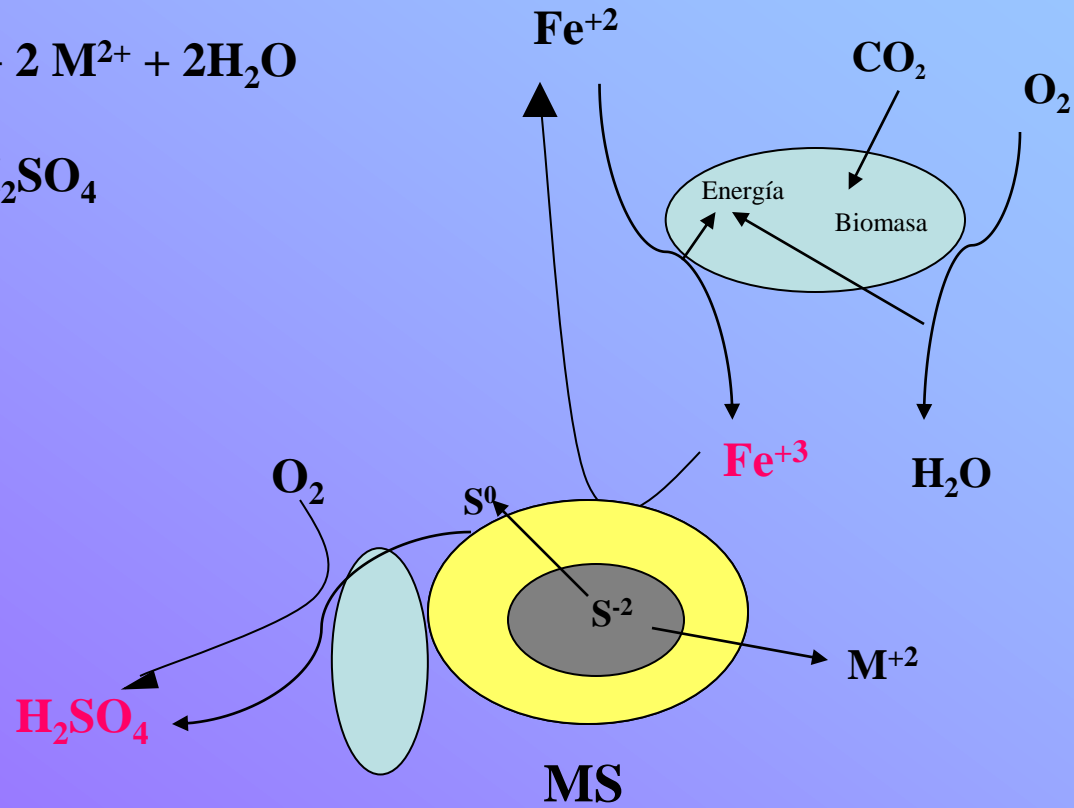
“Tipo 1” Pirita,
molibdenita,
wolframita

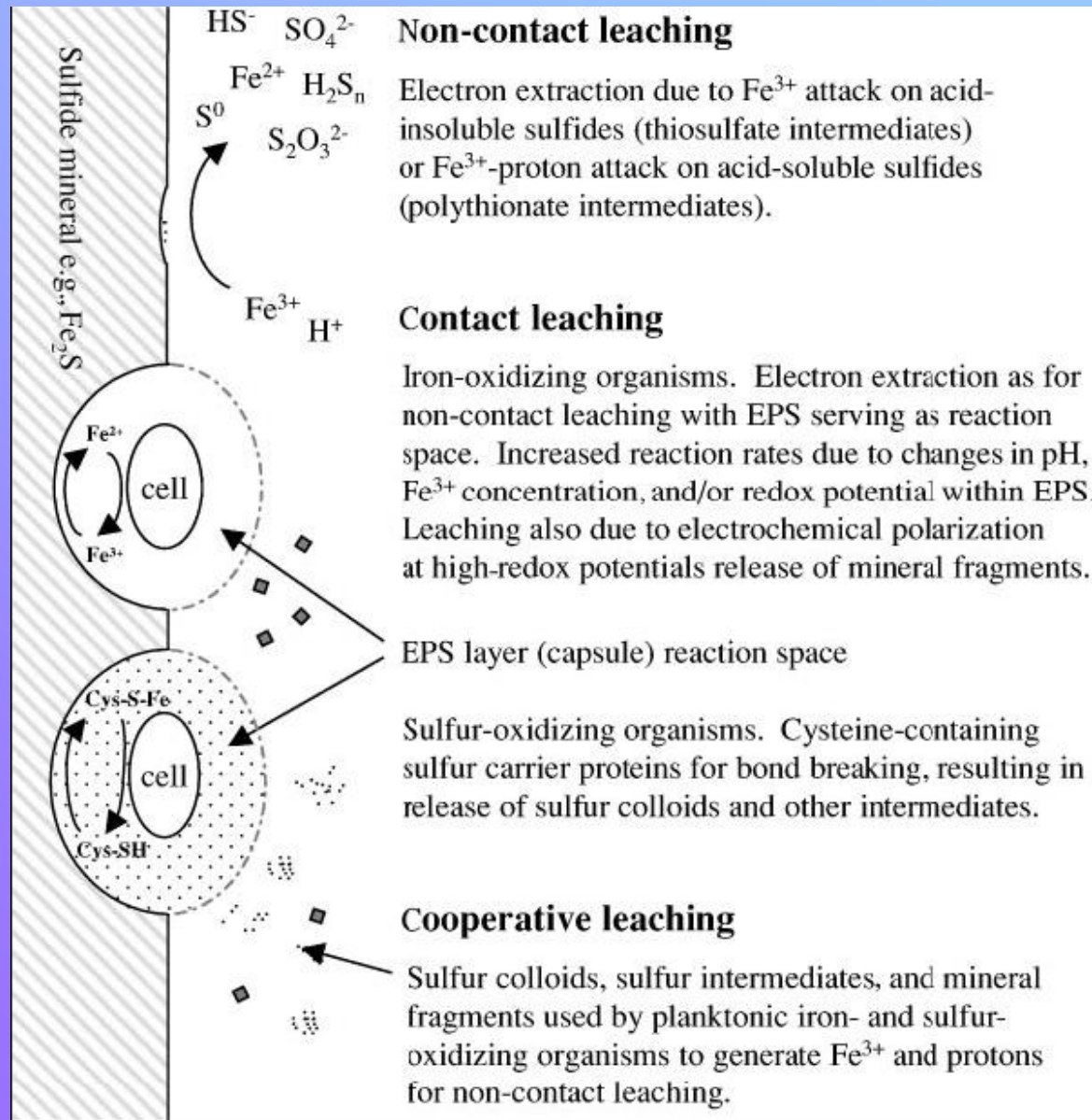
“Tipo 2” Calcopirita, galena,
esfalerita...etc.

Acidithiobacillus thiooxidans (At)



Acidithiobacillus ferrooxidans (Af)





Procesos con biorreactores acoplados.

Biorreactor de producción
(células inmovilizadas,
 Fe(III) , H^+ y /o $\text{S}_{n-1}(\text{SO}_3)^{-2}$)



Reactor de lixiviación



Reactor de recuperación
(electroquímico,
precipitación, extracción,
etc.)

Lixiviación y recuperación de metales de pilas y baterías agotadas: Ni, Cd, Co, Zn, Mn, Ag etc.

Lixiviación y recuperación de metales de catalizadores agotados agotadas: Ni, Co, Mo, lantánidos, Ag etc.

Lixiviación y recuperación de metales de barros provenientes de plantas de tratamiento: Zn, Cr, Mn, Ni, Cd, Co, etc.



Reactor
"air lift"

Reactor
de
lixiviación



Biolixiviación indirecta de cromo a partir de lodos de planta de tratamiento de efluentes de curtiembre.

<i>Caracterización del barro</i>		
	Barro 1	Barro 2
% Humedad	61.7	71.5
Contenido de Cr(III)	157.2 gr/Kg barro seco	183.5 g/Kg barro seco
Contenido de Cr(VI)	900 mg/Kg barro seco	ND ⁽²⁾
Contenido de Sulfuros	-(1)	46 mg/Kg barro seco
% Contenido de Materia Orgánica oxidable	-(1)	7.97
pH	9.6	10.2

(1) No han podido ser determinados.

(2) ND: No detectado.

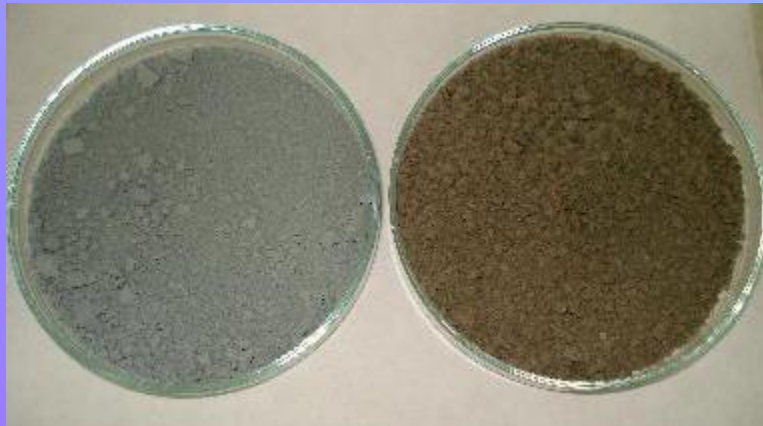
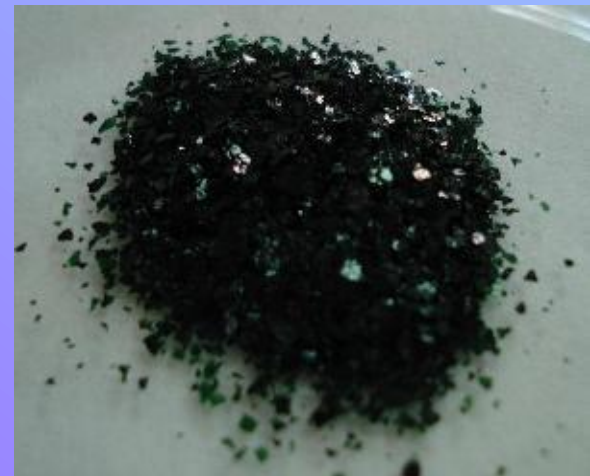


Foto: *Barro sin tratar y barro "limpio"*

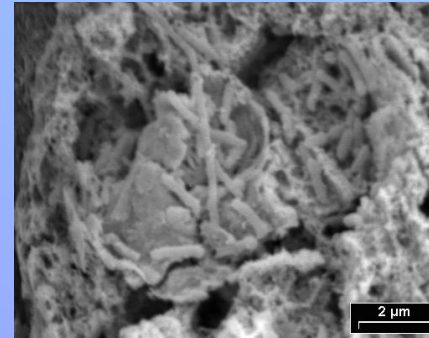
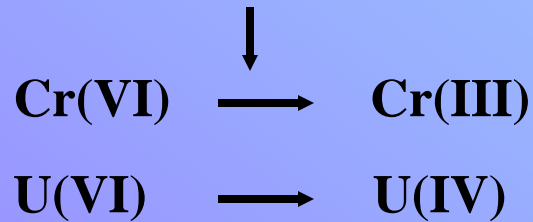
Foto: *Sólido obtenido de la 3er extracción*



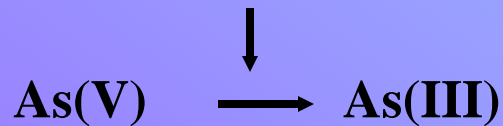
Densidad de pulpa de barro (%m/v)	Cantidad total de cromo extraído (mg)	Volumen total de ácido sulfúrico biogenerado utilizado (ml)	Tiempo (días) / nro. de extracciones	Cantidad de cromo contenido en el barro (mg)
1%	280	150	2 / 1	280
5%	1178	330	7 / 3	1376
7%	1797	380	7 / 4	1926
10%	2750	460	7 / 5	2750
15%	84	317	7 / 7	4128

Procesos de inmovilización de metales desde efluentes líquidos

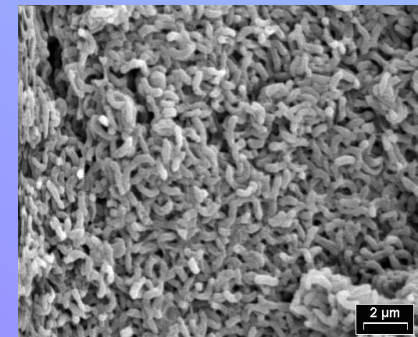
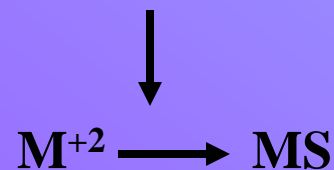
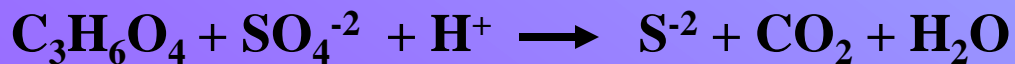
Medio reductor $S_{n-1}(SO_3)^{-2}$

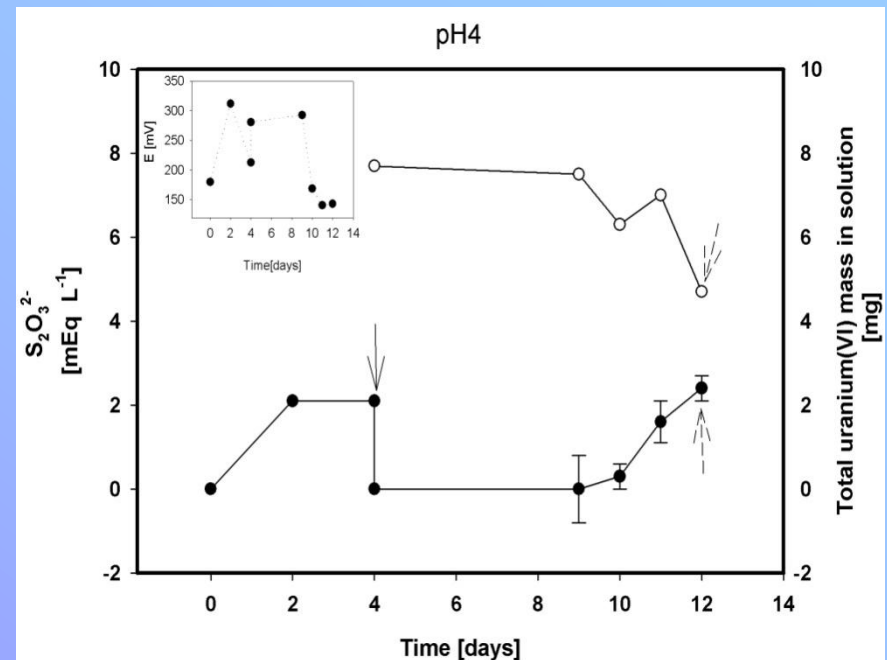
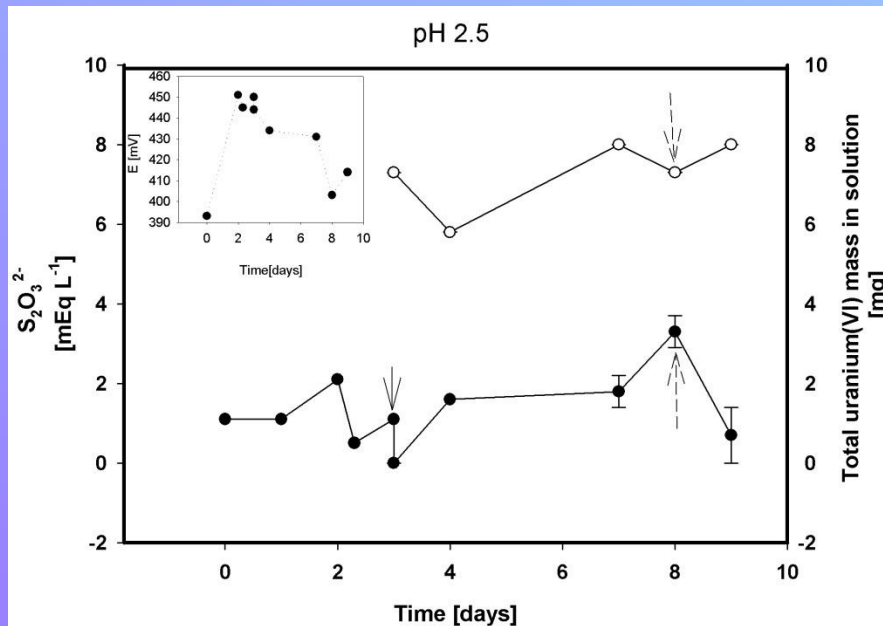


Medio oxidante Fe(III)



Bacterias sulfato reductoras



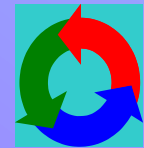
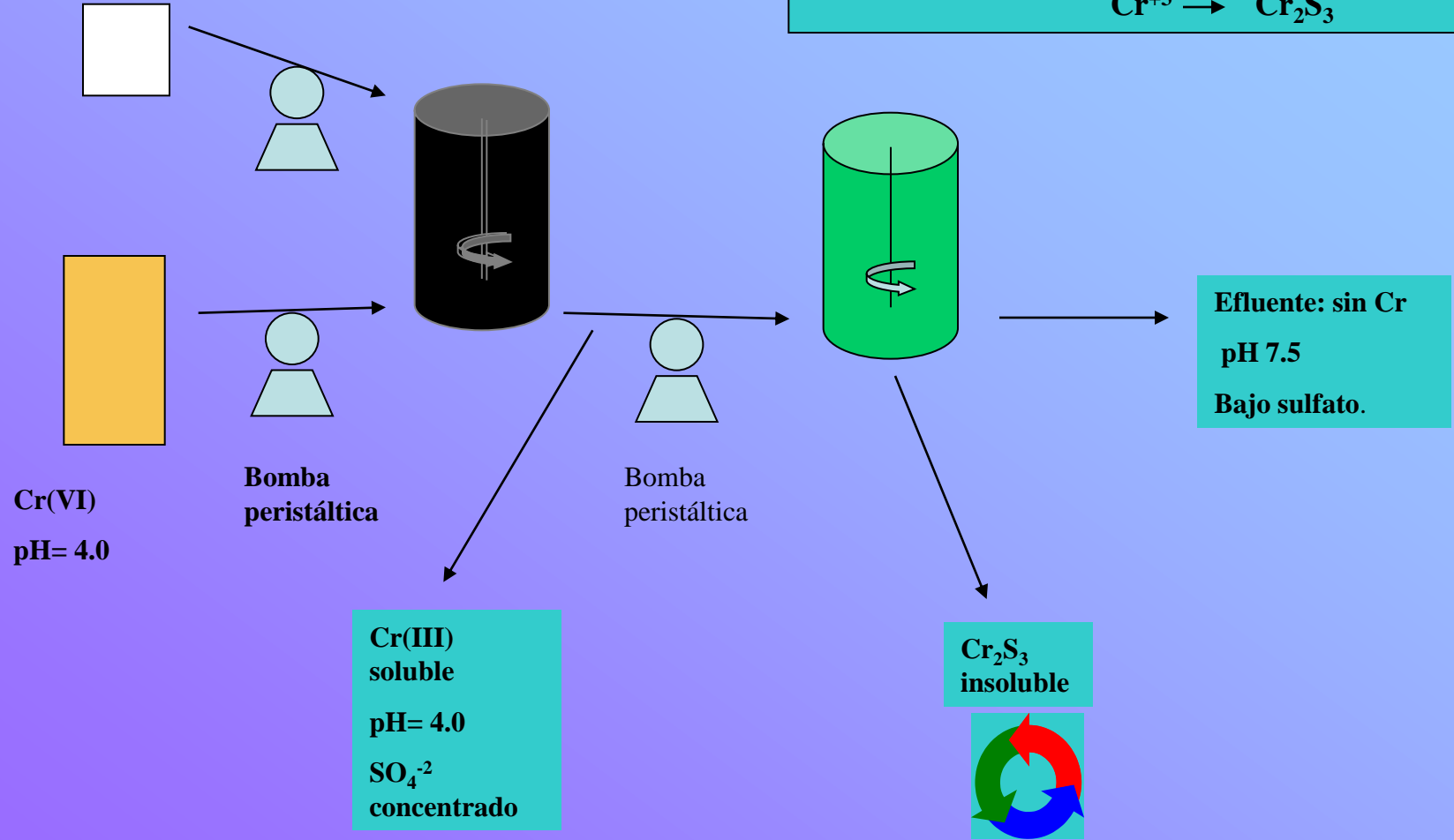
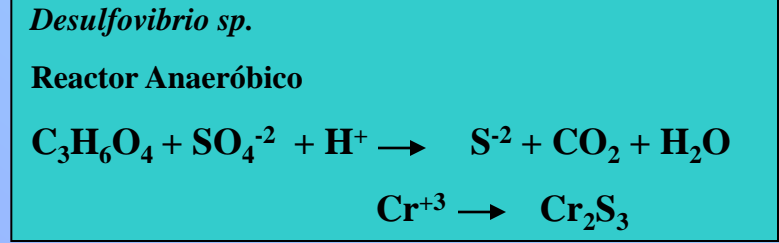
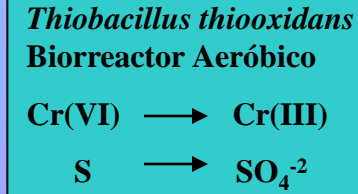


Reducción aeróbica de U(VI) por At a pH controlado

Se observó también reducción anaeróbica de U(VI) por Af con azufre como dador electrónico

Reduction of Uranium(VI) by *Acidithiobacillus thiooxidans* and *Acidithiobacillus ferrooxidans*. R. Gargarello, H. Huck, J. Fernandez Niello and G. Curutchet. *Hydrometallurgy* 104 529-532. 2010

KOH
regulación de pH



Procesos de Adsorción.

Proceso muy rápido.

Energías de unión diferentes (procesos distintos)

Interacciones específicas e inespecíficas.

Procesos muy útiles para tratamiento de grandes volúmenes de efluentes con baja concentración y con contaminantes especiales.

Procesos simples y económicos.

Las principales desventajas son los aspectos de separación del sólido contaminado de la solución y la generación de lodos transformados en residuos peligrosos.

Procesos de Adsorción. Biosorción.

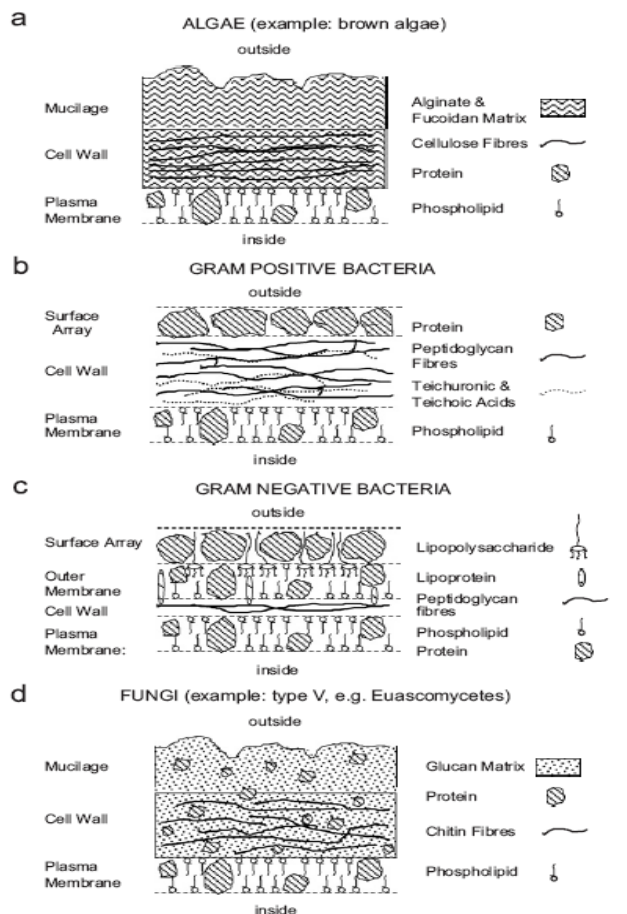


Fig. 1 – Schematic outline of the cell wall structures of (A) seaweeds; (B) gram+ bacteria; (C) gram– bacteria; (D) fungi.

List of ligand groups and their pK_s (Hunt, 1986; Segel, 1976)

Ligand group	Location	pK_s
Carboxyl	Protein c-terminal	3.5–4
Carboxyl	Beta aspartic	4–5
Carboxyl	Gamma glutamic	4–5
Carboxyl	Uronic acid	3–4.4
Carboxyl	<i>N</i> -Acetylneuraminic	2.6
Carboxyl	Lactate	3.8
Sulphonic acid	Cysteic acid	1.3
Phosphate	Serine as ester	6.8, 2.0
Phosphate	Polyol mono ester	0.9–2.1
Phosphate	Polysaccharide diester	1.5, 6.0
Amino	Cytidine (pyrimidine)	4.11
Amino	Adenosine (purine)	3.45
Imidazole	Histidine	6–7
Hydroxyl	Tyrosine-phenolic	9.5–10.5
Hydroxyl	Saccharide-alcoholic	12.0–13.0
Sulphide	Cysteine	8.3
Amino	Protein N-terminal	7.5–8.0
Amino	Lysine	8.9, 10.5
Imino	Peptide	13

Table 1 – Major binding groups for biosorption

Binding group	Structural formula	pK _a	HSAB classif.	Ligand atom	Occurrence in selected
Hydroxyl	–OH	9.5–13	Hard	O	PS, UA, SPS
Carbonyl (ketone)	>C=O	–	Hard	O	Peptide bo
Carboxyl	$\begin{array}{c} \text{–C=O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	1.7–4.7	Hard	O	UA, AA
Sulfhydryl (thiol)	–SH	8.3–10.8	Soft	S	AA
Sulfonate	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{–S=O} \\ \\ \text{O} \end{array}$	1.3	Hard	O	SPS
Thioether	>S	–	Soft	S	AA
Amine	–NH ₂	8–11	Int.	N	Cto, AA
Secondary amine	>NH	13	Int	N	Cti, PG, peptid
Amide	$\begin{array}{c} \text{–C=O} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	–	Int	N	AA
Imine	=NH	11.6–12.6	Int	N	AA
Imidazole	$\begin{array}{c} \text{–C–N–H} \\ \quad >\text{CH} \\ \text{H–C–N} \end{array}$	6.0	Soft	N	AA

A partir de la interacción con los grupos funcionales de la superficie celular, los mecanismos que pueden contribuir a la biosorción de metales son (Schiewer, S. et al., 1995; Tsezos, M., 2009):

- intercambio iónico**
- formación de complejos**
- Quelación**
- atracción electrostática**
- Microprecipitación**
- reducción**

Metales pesados y radionucleidos



**Técnicas de
biolixiviación**

Disposición

Compuestos orgánicos



**Degradación. Fase sólida o luego de
lixiviación.**

Disposición

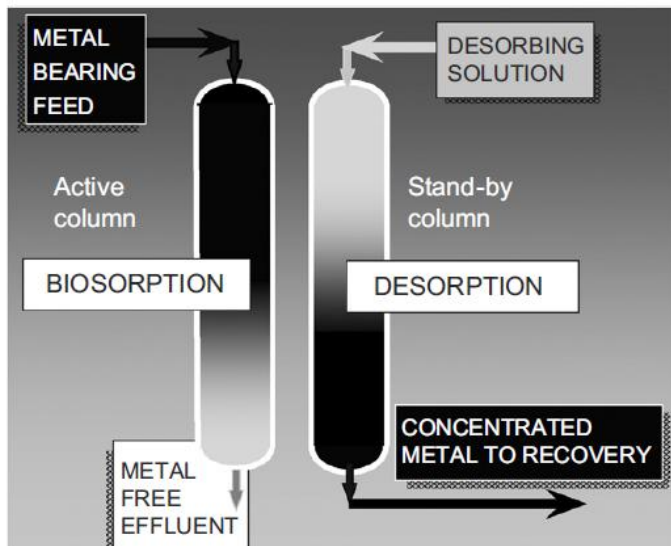


Fig. 4 - The flow-through fixed-bed type of a reactor/
contactor sorption column.

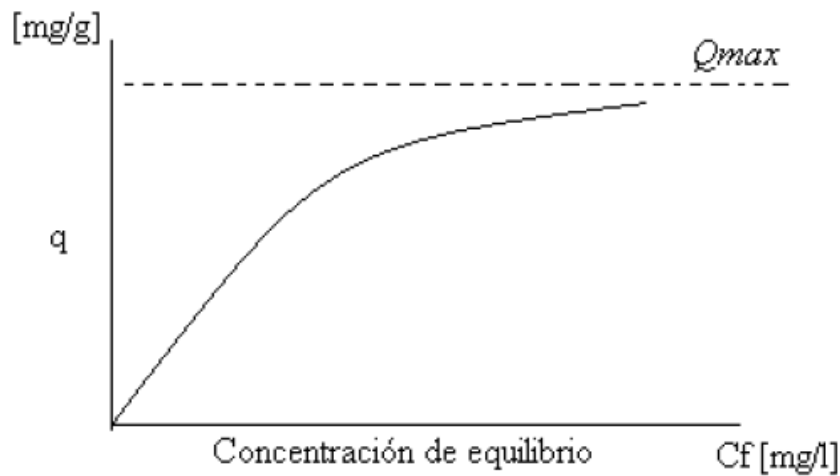


Figura 3.1. Ejemplo de Isotherma de adsorción. $Q_{m\acute{a}x}$ = capacidad máxima específica de adsorción [mg/g]. Las formas de las curvas pueden ser muy diferentes en diferentes sistemas.

$$q = \frac{q_{m\acute{a}x} b C_f}{1 + b C_f}$$

Langmuir

$$q = k C_f^{1/n}$$

Freundlich

METAL UPTAKE

[mg/g]

EQUILIBRIUM SORPTION ISOTHERM

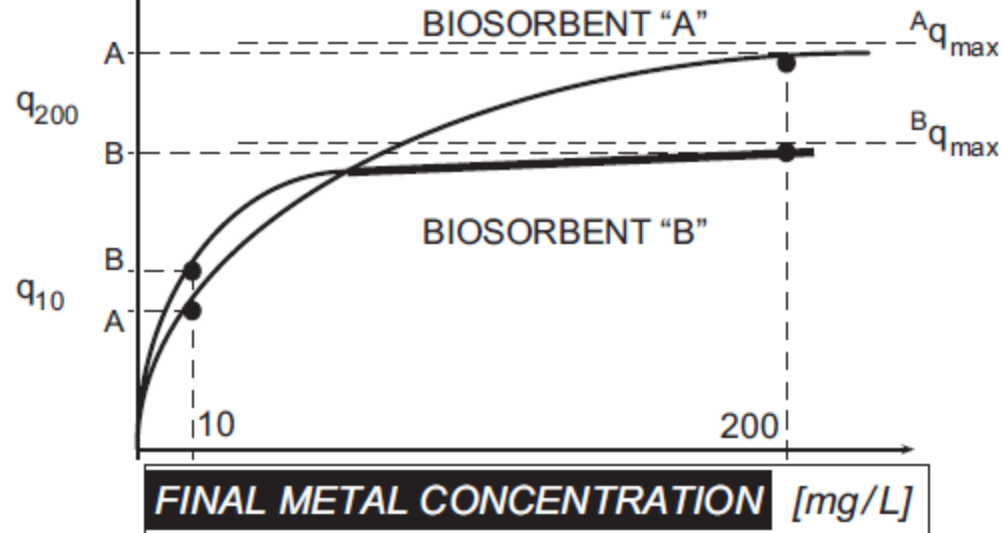
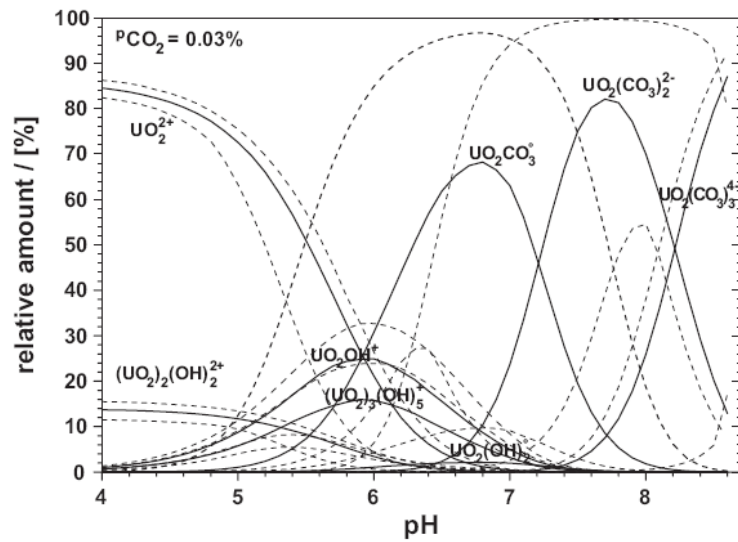


Fig. 2 - Comparative example of sorption isotherm curves: Sorbent B performs better (higher q at q_{10}) than Sorbent A at lower equilibrium concentrations (e.g. $C_f = 10$ mg/L).



Biosorción de uranio

Sorption capacities of uranium(VI) for different taxa (pH is pH at

Taxon	Model	Sorption capacity (mg U gdm ⁻¹)	Measured pH
<i>Scenedesmus</i>	Measured	75	
<i>Chlorella</i>	Measured	15.6	
<i>Chlorella</i>	Measured	28.5	(pH 3.5)
<i>Sargassum</i>	Langmuir	560	(pH 4.0)
<i>Sargassum</i>	Langmuir	330	(pH 3.2)
<i>Sargassum</i>	Langmuir	150	(pH 2.6)
<i>Sargassum</i>	Measured	524	
<i>Pseudomonas</i>	Measured	96,000	
<i>Pseudomonas</i>	Measured	541	Lyophilized
<i>Pseudomonas</i>	Measured	410	Live at pH 5
<i>Saccharomyces</i>	Measured	571	
<i>Saccharomyces</i>	Measured	360	
<i>Saccharomyces</i>	Measured	138	
<i>Kluyveromyces</i>	Measured	180	
<i>Talaromyces</i>	Langmuir	323	(pH 5)
<i>Aspergillus</i>	Langmuir	423	
<i>Aspergillus</i>	Measured	40	(pH 4-5)
<i>Rhizopus</i>	Measured	> 180	(pH 4)
<i>Rhizopus arrhizus</i>	Measured	42.3	(pH 3.5)
<i>Penicillium spp.</i>	Measured	20.3	(pH 3.5)
<i>Peltigera</i>	Measured	42	(pH 4-5)
<i>Cladonia</i>	Measured	29	
<i>Umbilicaria</i>	Measured	10	

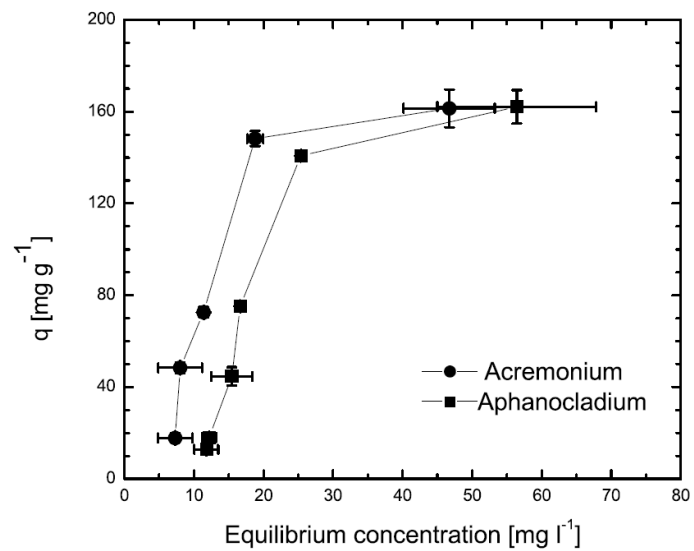


Figure 5. Sorption isotherms for dried biomass of *Acremonium* (black circles) and *Aphanocladium* (black squares), measured by gamma spectrometry.

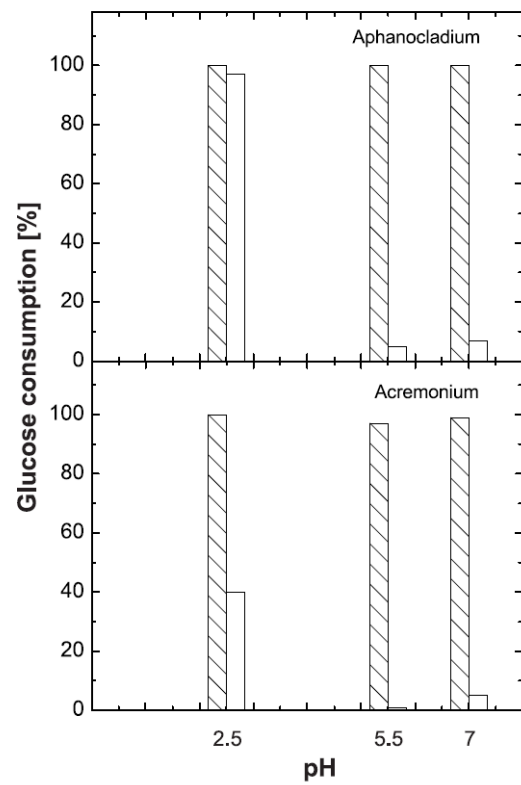


Figure 4. Glucose consumption by *Acremonium* and *Aphanocladium* growing with (blank bars) and without (hatched bars) 300 mg l⁻¹ uranyl nitrate at pH 2.5, 5.5 and 7.0.

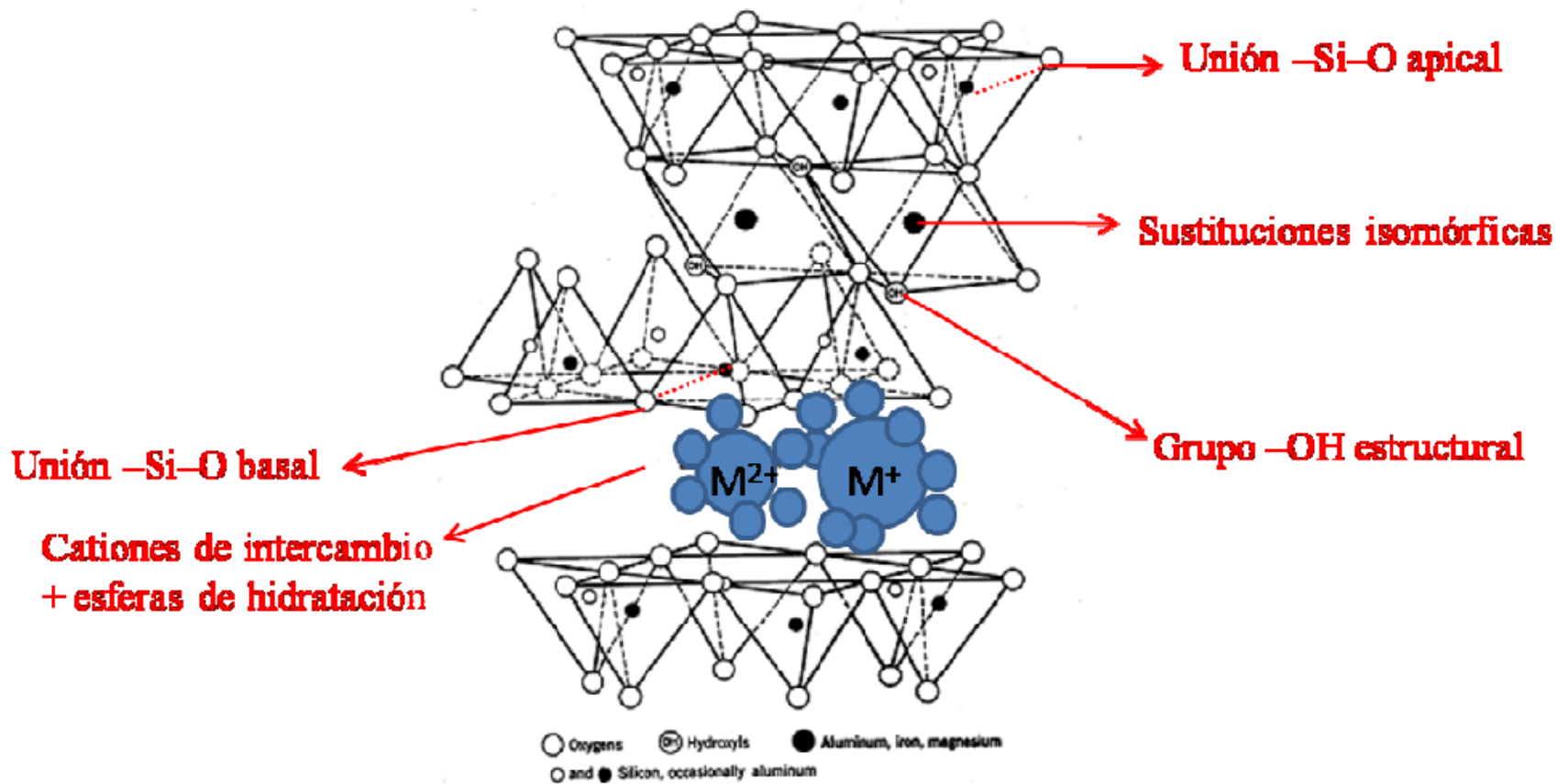
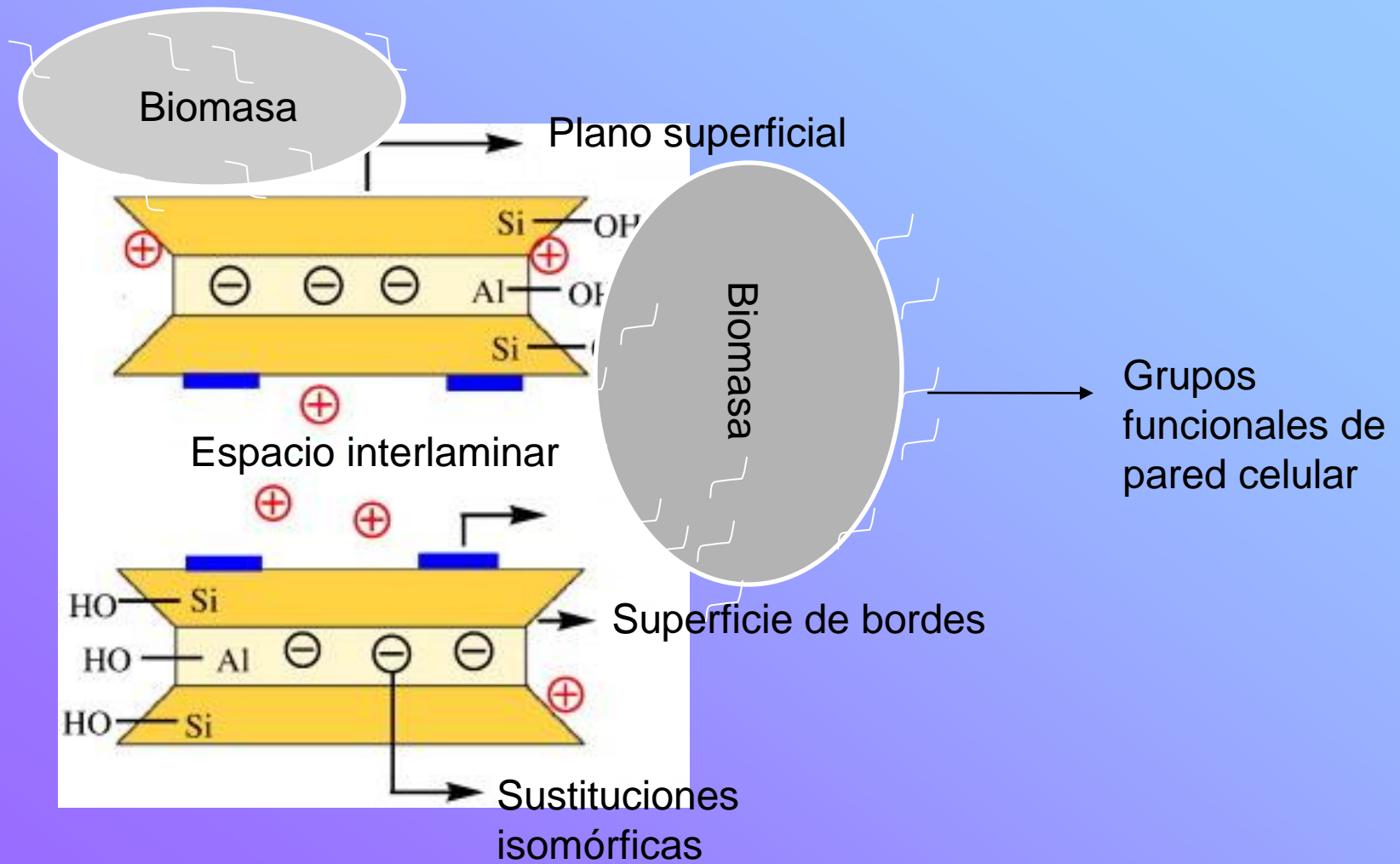
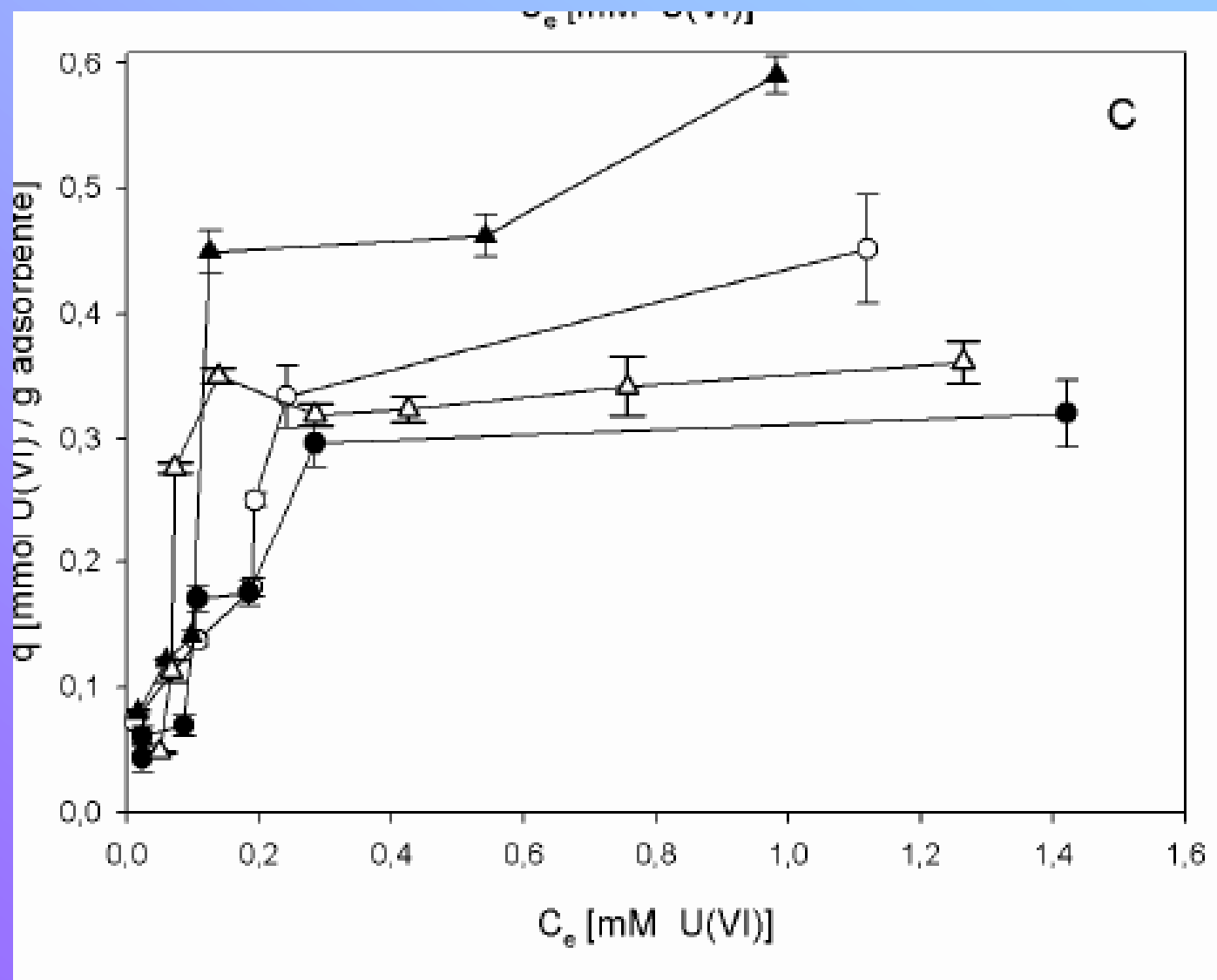
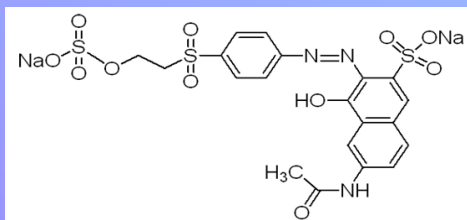


Figura 2.10. Esquema de los grupos funcionales de la estructura de la MMT estudiados en

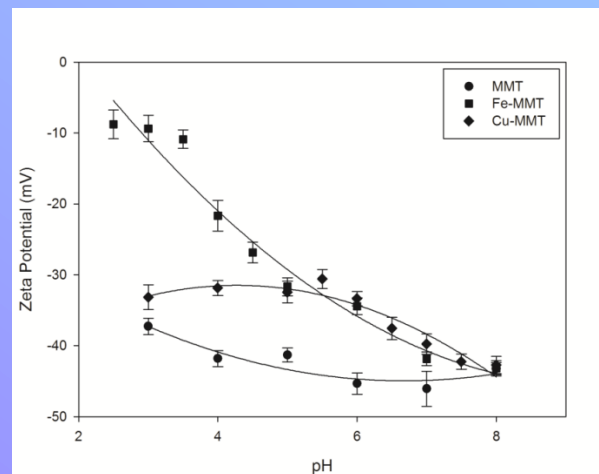
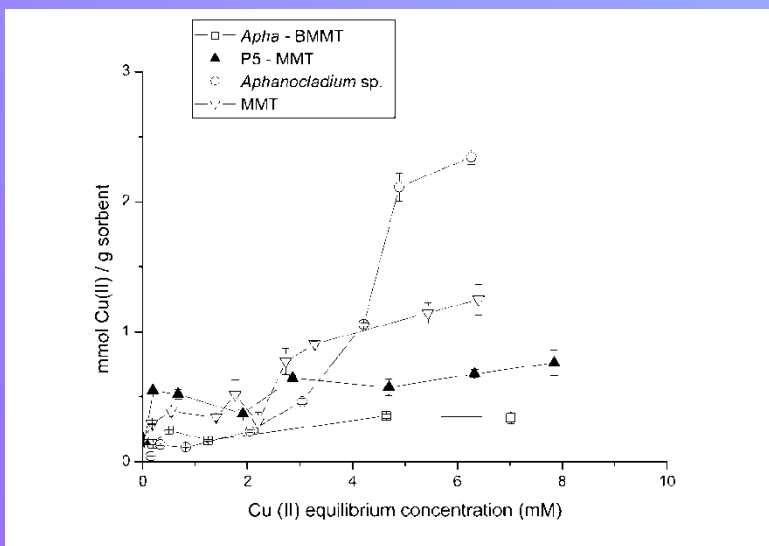


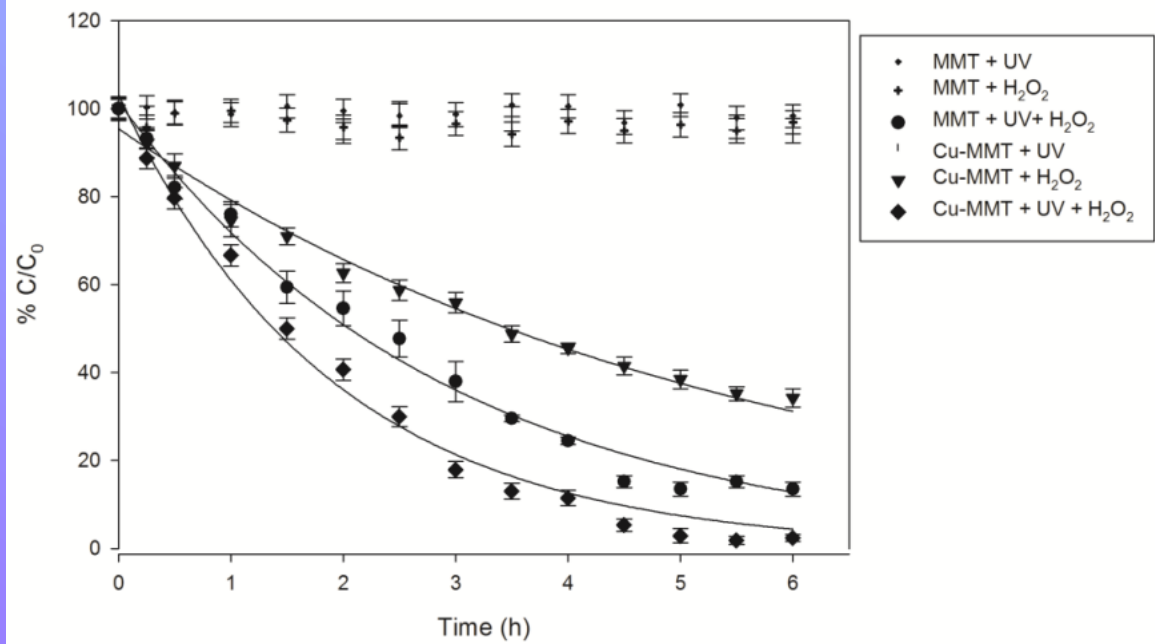


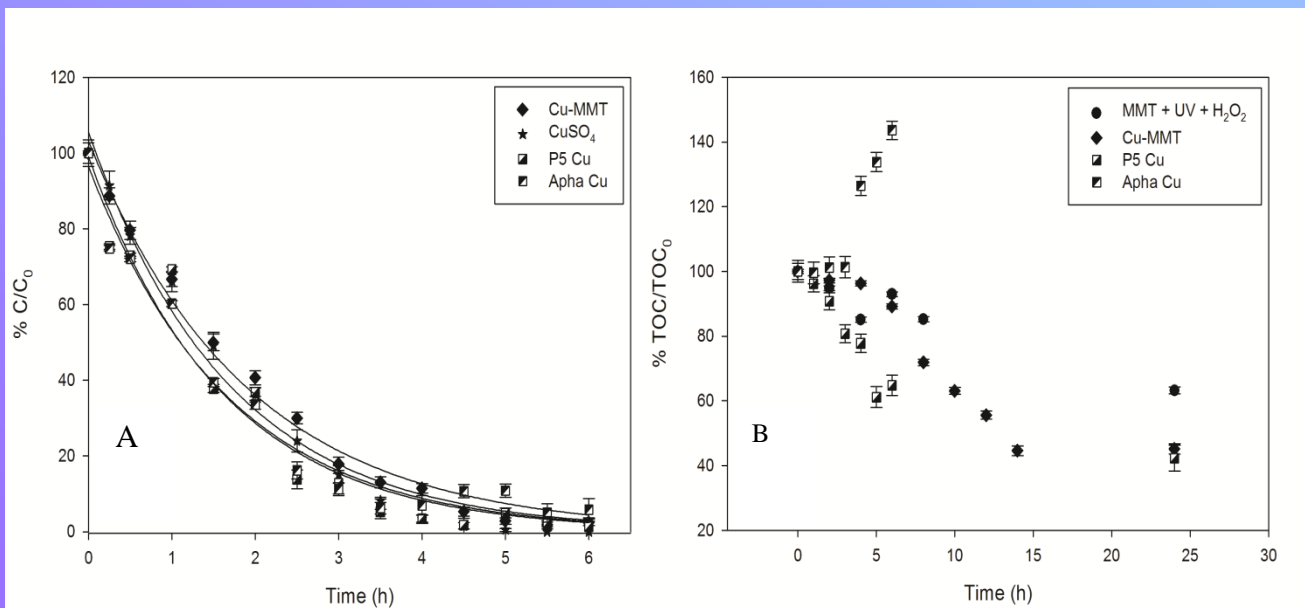
Uranium uptake by montmorillonite-biomass complexes. M. Olivelli, R. Torres and G. Curutchet. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 52 (6), pp. 2273-2279. 2013



Colorante aniónico, no tiene gran posibilidad de adsorción sobre biomasa o arcillas.

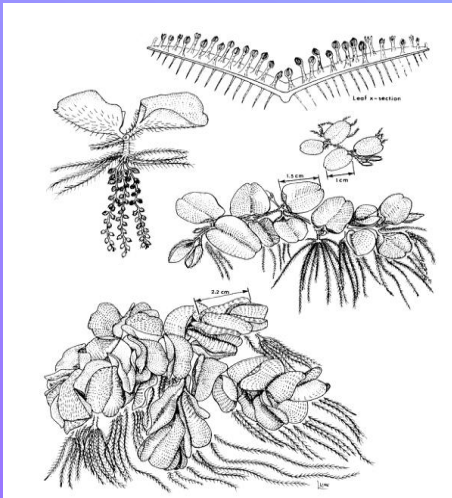


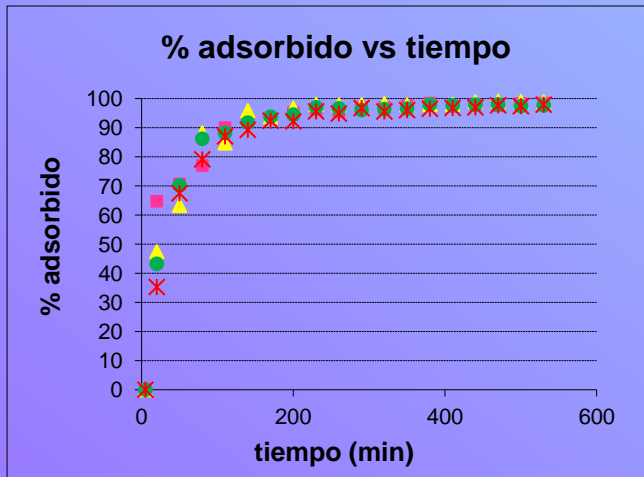




Modified montmorillonite in photo fenton and adsorption processes. Lucas Guz, Elsa Lopez Loveira, Melisa Olivelli, Rosa Torres, Gustavo Curutchet and Roberto Candal. In **Advanced Oxidation Technologies – Sustainable solutions for environmental treatments**. Chapter 13. Pg 217-234. Editors: Marta I. Litter, Roberto Candal & J. Martín Meichtry. ISSN 2164-0645 ISBN 978-1-138-00127-5. Sustainable Energy Developments, volume 9. Series Editors: Jochen Bundschuh. ENGINEERING, WATER & EARTH SCIENCES- CRC Press. Taylor and Francis Group. 2014

Procesos con biomasa viva.
captación metabólicamente acoplada





Biomasa viva			Biomasa seca		
Ci (ppm)	Cf (ppm)	% adsorbido	Ci (ppm)	Cf (ppm)	% adsorbido
0	0	-	0	0,14	-
4,7	0,06	98,8	2,72	0,51	81,2
7,82	0,08	97,7	7,81	0,77	90,0
24,5	0,55	97,9	30,80	1,10	96,4
50,7	1,07	97,9	49,59	2,05	95,9

Acoplamiento de Tratamientos biológicos con TAOs.

Tratamiento biológico de compuestos recalcitrantes. Se puede realizar tanto en fase líquida como sólida.

Estrategias a implementar:

Acoplamiento de tratamientos TAOs y biológicos

Reactores con células inmovilizadas

Reactores en fase sólida

Cepas especiales.

Biosorción/compostaje

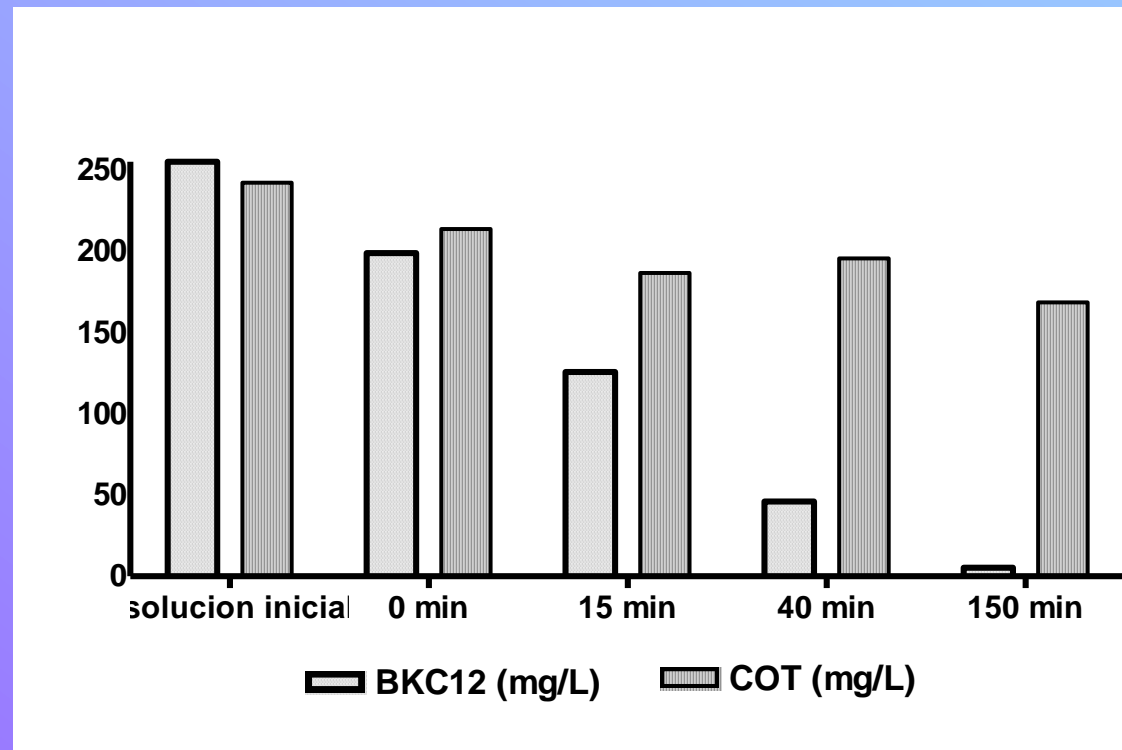


“TiO₂-photocatalytic treatment coupled with biological systems for the elimination of benzalkonium chloride in water”, by **Elsa López Loveira**, Paula S. Fiol, Alejandro Senn, Gustavo Curutchet, Roberto Candal and Marta I. Litter. *Separation and Purification Technology*, 91 (2012) 108-116.

Degradación de *BKC* por fotocatalisis heterogénea con TiO₂

✓ Disminución de *BKC*

✓ Mineralización pobre



Concentración de BKC₁₂ y COT durante la fotocatalisis con TiO₂

Esquema de los reactores utilizados

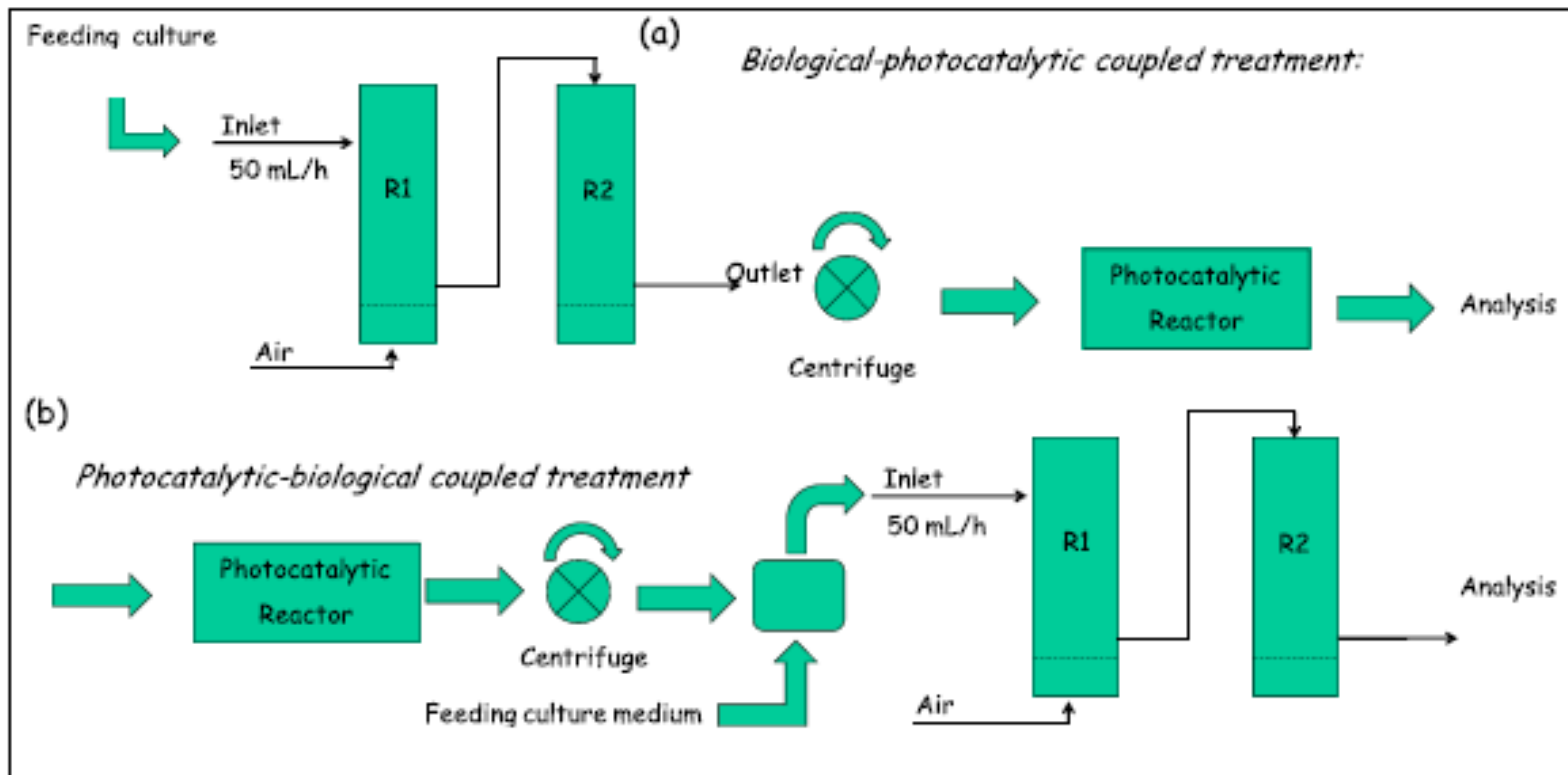


Fig. 2. (a) Coupled biological-photocatalytic and (b) photocatalytic-biological reactor systems.

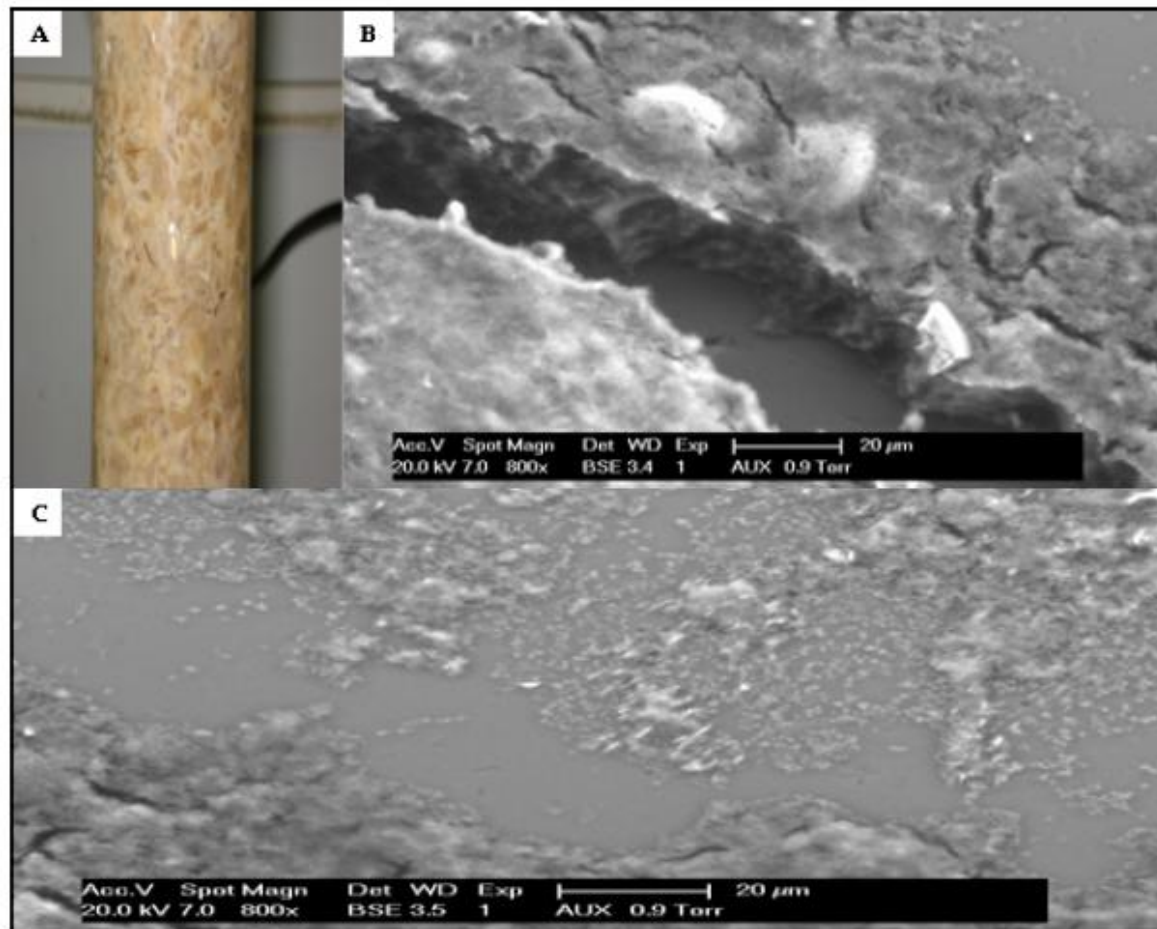
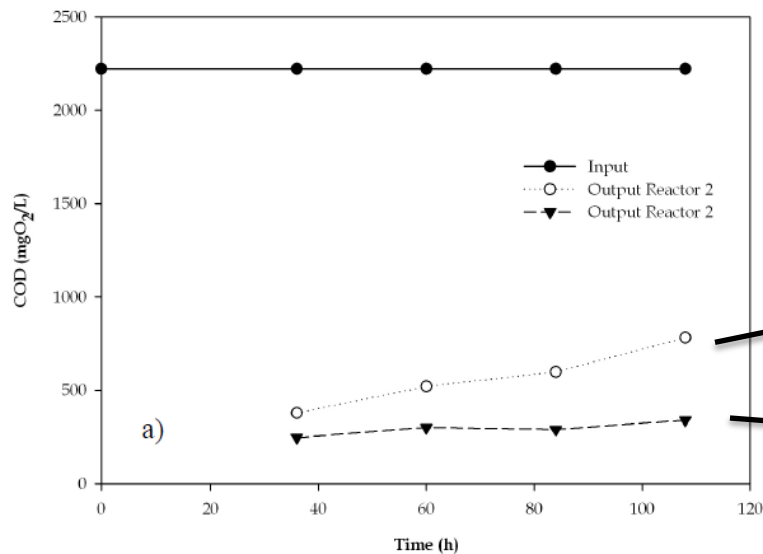


Fig. 1. *Biofilm in packed bed reactor.* A) Biofilm in the support. B) Scanning electronic microscopy of the biofilm, where the thickness of biofilm is shown. C) Scanning electronic microscopy of the biofilm after 30 days from inoculation of reactor.

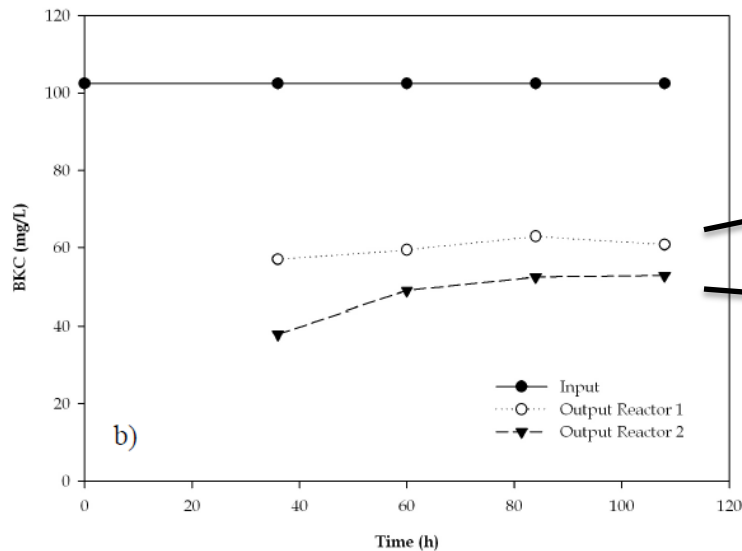


Acople biologico-TAO.
Experimento a 100 ppm
BKC

Reducción DQO reactor 1: 263-206 mg L-1h-1,

Reducción DQO reactor 2: 19-63 mg L-1 h-1.

El reactor 2 es capaz de absorber la disminución de velocidad observada en reactor 1 (quizá por degradación del biofilm) dado que acorde a cinética de Monod, al aumentar la DQO que entra, aumenta la velocidad de degradación



Reducción BKC reactor 1: 6.5 mg L-1 h-1

Reducción BKC reactor 2: 2.7 a 1.7 mg L-1 h-1

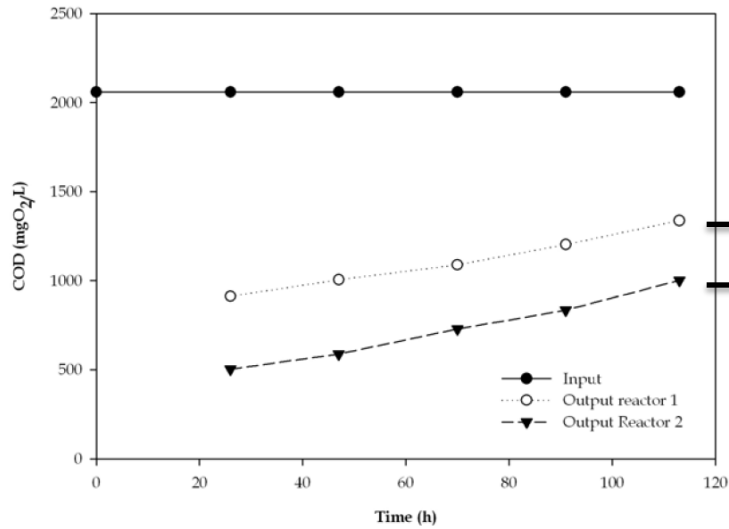
La baja concentración de carbono que entra a reactor 2 sería la responsable de los cambios que llevan a disminuir la velocidad de degradación. Sin embargo mas del 60 % del BKC es degradado por el conjunto

Fig. 9. Biological BKC treatment before the photocatalytic treatment: a) COD vs. time; b) BKC concentration vs. time

A 500 mL sample of the R2 outlet was collected after the first 36 h of biological treatment ([BKC] = 38 mg L⁻¹), and submitted to a photocatalytic treatment. The BKC concentration decreased to 27.6 mg L⁻¹ (28%) after TiO₂ incorporation and, after 2 h of HP treatment, more than 99% BKC was eliminated.

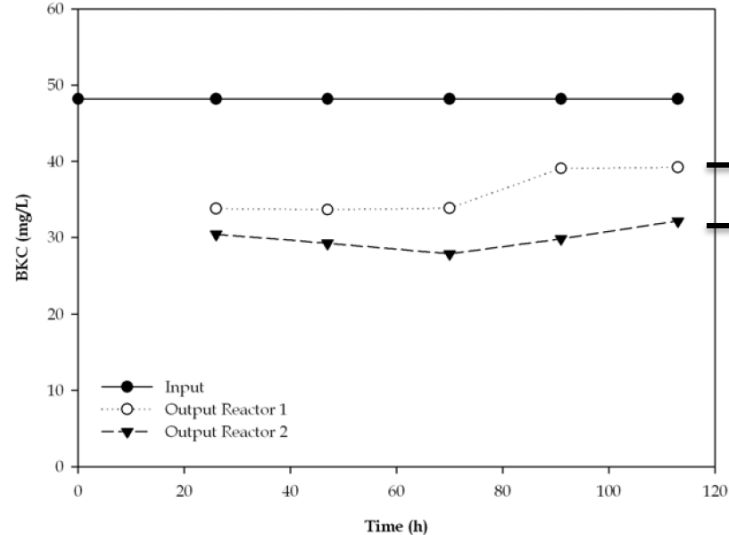
Experimentos a 180 ppm. Acople TAO-Biológico

A 180 ppm. El BKC resulta totalmente inhibitorio y lleva a la degradación del biofilm. Soluciones previamente fotocatalizadas muestran una performance menor que las mostradas anteriormente pero sustentan la reacción de degradación



263 – 100 mg/ l h

60-48 mg/ l h



2.0 a 1.3 mg/l h

0.48-1.0 mg/l h

Alternative treatment of recalcitrant organic contaminants by a combination of biosorption, biological oxidation and advanced oxidation technologies. Roberto Candal, Marta Litter, Lucas Guz, Elsa López Loveira, Alejandro Senn and Gustavo Curutchet. In: **Organic Pollutants. Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update**. Pg. 455-472. Tomasz Puzyn and Aleksandra Mostrag-Szlichtyng Eds. In Tech. ISBN 978-953-307-924-0. 2012.

