

Reutilización de una corriente efluente del proceso de extracción para su empleo en el tratamiento de colas de minerales uraníferos

Recycling of waste water from solvent extraction process for the treatment of tailings from uranium ores

Daniela E. Camporotondi^{1*}
Patricia Silva Paulo¹
Mauricio Chocrón²
Maria Jimena Arias²

¹ Departamento de Aplicaciones Agropecuarias, Centro Atómico Ezeiza, Comisión Nacional de Energía Atómica, Presbítero González y Aragón 15, Buenos Aires, Argentina

² Procesos Químicos e Ingeniería, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Gral. Paz 1499, Buenos Aires, Argentina

*camporotondi@cae.cnea.gov.ar

RESUMEN

En el presente trabajo se evalúa la posibilidad de implementar una corriente efluente (fase acuosa) proveniente del proceso de extracción por solventes, para su utilización en la biolixiviación de colas de mineral conteniendo uranio y molibdeno residuales.

El mineral utilizado presenta 212,3mg/kg remanentes de U_3O_8 y 85,8mg/kg de Mo luego de ser lixiviado por el método convencional, y fue empleado en una concentración de 10% P/V en medio de cultivo para los estudios de biolixiviación. Se ensayaron 4 condiciones a escala laboratorio: (1) Control no inoculado con medio de cultivo, (2) Medio de cultivo, (3) Agua acidificada, (4) corriente efluente, donde las últimas 3 fueron inoculadas con *Acidithiobacillus ferrooxidans* DSM 11477 y *Acidithiobacillus thiooxidans* DSM 11478, en una concentración inicial total de 107células/mL. La corriente efluente tiene un pH de 1,0 y su composición cuali-cuantitativa es la siguiente (mg/kg): U 270, Mo 449, Fe 51557, Al 5000, Ca \approx 600, Na, Mn \approx 500, Mg, Si \approx 100, Zn, Cu, Cr, Co, Ni, V, Cd, Ti $<$ 2,5. Los ensayos se llevaron a cabo durante 60 días en agitación a 100RPM a 30°C.

Las concentraciones de U y Mo se determinaron a distintos tiempos con un equipo ICP-OES. Asimismo, se determinó el pH, ORP y número de células viables cada 7 días.

Transcurrido el tiempo de estudio, se obtuvo una recuperación del 31,3% de U y 22,8% de Mo para la condición 4. De esta manera sería factible implementar el proceso biológico para el tratamiento de colas de mineral, reducir el consumo de agua durante el proceso total, debido a que no sería necesario utilizar agua destilada para la biolixiviación, aumentar la producción global y disminuir así mismo el costo de todo el proceso.

Palabras Clave: biohidrometalurgia, uranio, reciclado de efluentes.

ABSTRACT

In this work, we studied the potential implementation of waste water resulting from the purification of uranium and molybdenum by solvent extraction process. Tailings from conventional leaching were used. This mineral from an argentine low-grade ore contains 212,3mg/kg of U_3O_8 and 85,8mg/kg of molybdenum, after leaching. Particle size was reduced to less than 0,150mm by milling the dumps, and it was used at 10% pulp density for bioleaching studies.

Five conditions were tested: (A) control condition, (B) culture media, (C) acidified water and (D) waste water. Groups (B) to (D) were inoculated with *Acidithiobacillus ferrooxidans* DSM11477 and *Acidithiobacillus thiooxidans* DSM11478, previously cultured till exponential phase was reached. Flasks were incubated at 30°C during 57 days, with a rotation rate of 100RPM.

U and Mo concentrations were measured weekly by ICP-OES technique. pH, ORP and number of viable bacteria were also determined for each point.

31,3% of uranium and 22,8% of molybdenum were recovered at the end of the experiment for condition (D). We report a new way for the biological treatment of tailings reducing the water consumption during the whole process and diminishing the costs of production.

Keywords: biohydrometallurgy, uranium, effluent recycling.

INTRODUCCIÓN

La interacción de los microorganismos con algunos minerales ha resultado de gran interés para su aplicación en la recuperación de metales valiosos, dada su naturaleza robusta, simple, ambientalmente segura y poco costosa en comparación con los métodos tradicionales.

La biolixiviación ha sido utilizada en varios países dando como resultado una mejor eficiencia de extracción en minerales de baja ley, disminución en el costo de producción, y disminución del uso

de grandes cantidades de ácido [1,2], como así también un proceso industrial más limpio.

Para su aplicación en la minería del uranio y metales relacionados, se utilizan los mismos microorganismos que obtienen energía oxidando el hierro y el azufre presentes en los concentrados. Resulta principalmente de la acción de bacterias del género *Acidithiobacillus*, organismos quimiosintéticos y autotróficos con habilidad de oxidar minerales con producción de ácido sulfúrico y especies oxidantes, permitiendo la liberación de los valores metálicos contenidos en ellos. Este mecanismo ha despertado creciente interés tanto para los investigadores que estudian problemas de naturaleza biológica, como así también por su aplicación en la recuperación industrial de minerales de baja ley, cuyo procesamiento empleando métodos metalúrgicos tradicionales no resulta rentable.

En particular, el proceso de biolixiviación de uranio consiste en la conversión del U(IV) insoluble, contenido en el precipitado (asociado o no a las bacterias), a dióxido de uranio (UO_2^{2+}) soluble en su estado de oxidación (VI), mediante una oxidación indirecta catalizada por bacterias.[3].

Por tal motivo se llevaron a cabo una serie de ensayos estudiando la factibilidad de la recuperación de uranio en las colas de mineral empleando diferentes soluciones biolixiviantes: medio de cultivo, agua acidificada, y lixiviado agotado.

PARTE EXPERIMENTAL

El mineral utilizado proviene de un yacimiento argentino y se caracteriza por ser de baja ley (200-300mg/kg). El mismo fue molido a un tamaño de partícula menor a 0,149mm. Durante el proceso de separación sólido-líquido, el mineral lixiviado fue lavado con una solución de ácido sulfúrico a pH=1, y su composición es: 10677mg/kg Fe, 212,3mg/kg U_3O_8 y 85,8mg/kg Mo.

Durante los ensayos se realizaron determinaciones de pH, poten-

cial de oxidorreducción (ORP), recuentos bacterianos y concentración de uranio, molibdeno, hierro y hierro divalente. Las mediciones de pH se realizaron con un electrodo de membrana de vidrio modelo Thermo Scientific Orion 9106BNWP, calibrado a pH inferior a 3. Las determinaciones de ORP reducción se realizaron con un electrodo de platino, modelo Mettler Toledo PT4865-50-90-S7. La concentración de células viables se determinó mediante microscopía óptica de contraste de fases, modelo Leica DM1000, con cámara de Neubauer “improved”.

La cuantificación de hierro divalente se basa en la reacción que emplea o-fenantrolina, con obtención de un complejo coloreado anaranjado-rojizo que absorbe a 510nm de longitud de onda. Las absorbancias se determinaron utilizando un espectrofotómetro UV-Visible, modelo Shimadzu UV-1603. Las concentraciones de U, Mo y Fe total a distintos tiempos se determinaron mediante un equipo ICP-OES Perkin Elmer Optima 5100 DV.

En los ensayos de biolixiviación se utilizó medio de cultivo “DSMZ 271 *Acidithiobacillus ferrooxidans* (APH) medium” (2,0g de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 0,1 g de KCl; 0,5 g de KH_2PO_4 ; 0,5g de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 0,01 g de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 8,0g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, agua destilada c.s.p. 1000mL, pH=2), modificado con 1% de S^0 . Los cultivos se prepararon en frascos erlenmeyer de 250mL, al 10% de densidad de pulpa, en agitación constante 100RPM a una temperatura de 30°C durante 57 días. Se emplearon inóculos de bacterias *Acidithiobacillus ferrooxidans* DSM11477 y *Acidithiobacillus thiooxidans* DSM11478, donadas por el Dr. Edgardo Donati, en una concentración inicial de 10^6 células/mL.

La condición de ensayo A contenía medio de cultivo sin inóculo. La condición B contenía medio de cultivo e inóculo. La condición C, agua esterilizada a pH 2,31 con solución de H_2SO_4 al 40 % e inóculo de bacterias. La condición D se preparó con lixiviado convencional agotado e inóculo.

La solución de lixiviado agotado proviene de la fase acuosa obtenida de la extracción por solvente. Posee metales y trazas de fase

orgánica empleada en la extracción, constituida por solvente Alamine 336 0,1M y modificador de isononanol al 5 % v/v, en una matriz de kerosene ShellSol 2046 a pH=1, con concentraciones de referencia (valores en mg/kg): U 270, Mo 449, Fe 51557, Al 5000, Ca ≈600, Na-Mn ≈500, Mg-Si ≈100, Zn, Cu, Cr, Co, Ni, V, Cd, Ti < 2,5, en orden decreciente, Pd < límite de detección.

Los microorganismos empleados en biolixiviación están afectados por condiciones ambientales y efectos de diseño operacional, cantidad, granulometría y composición del mineral, y estas condiciones que pueden causar efecto inhibitorio en su actividad.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El seguimiento de la concentración de bacterias en el tiempo se presenta en la figura 1. En la condición A (muestra control), sin inocular, el crecimiento observado está dado por los microorganismos indígenas del mineral. En las condiciones B y C, la concentración de bacterias inoculadas se incrementa en el tiempo de forma similar. Si bien es esperable que en B se tenga mayor velocidad de crecimiento de bacterias porque los microorganismos se encuentran en medio de cultivo con todos los nutrientes que propician su desarrollo, no se observaron diferencias significativas entre ambos, destacando que los microorganismos inoculados fueron capaces de desarrollarse en agua.

En el sistema D, la concentración de células disminuye a lo largo del tiempo, pudiendo deberse a la falta de nutrientes para seguir en fase exponencial o a la presencia de restos de la fase orgánica que actúan como inhibidores del metabolismo bacteriano. Los compuestos orgánicos pueden resultar tóxicos para los microorganismos, para la supervivencia de los mismos es probable que se requiera un periodo de adaptación cuyo tiempo supera el contemplado en el presente trabajo, justificado por el ligero incremento observado al día 57. Está demostrado que los microorganismos de biolixiviación se adaptan a la contaminación por compuestos orgánicos de flotación y extracción

por solvente en biorreactores [4].

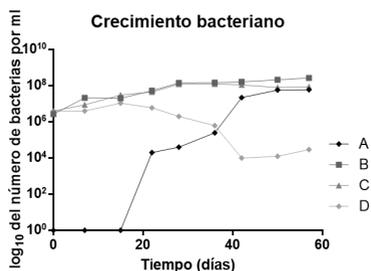


Figura 1. Gráfico decrecimiento microbiano en función del tiempo para todas las condiciones.

La evolución del pH de las muestras en función del tiempo se observa en la figura 2(a). En la condición de control A se observa que el pH disminuye en el tiempo, en correspondencia con el aumento de recuento de células (véase figura 1), posiblemente debido a la presencia de bacterias indígenas productoras de ácido.

En las muestras B y C, el pH decrece en el tiempo, lo cual podría atribuirse a la presencia de *A. thiooxidans* en los medios. En la condición D, el pH se mantiene constante por debajo de 1, por lo cual se debe tener en cuenta que la actividad de *A. thiooxidans* se encuentra normalmente inhibida en estas condiciones.

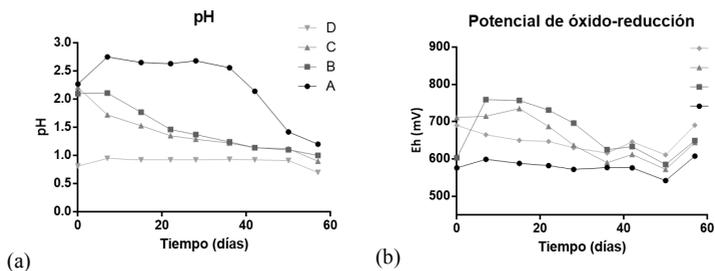


Figura 2. Gráfico de (a) pH y (b) ORP en función del tiempo para todas las condiciones.

El segundo factor importante en el sistema para lograr una elevada disolución de uranio, luego de la concentración de ácido, es mantener las condiciones de oxidación apropiadas. Un nivel satisfactorio para la oxidación del uranio tetravalente a hexavalente se obtiene en el sistema a potenciales de oxidorreducción (ORP) cercanos al rango de 400 a 500 mV (calomel).

El seguimiento del ORP de las condiciones se muestra en la figura 2(b). El comportamiento de las muestras B y C al principio estaría relacionado con la presencia de bacterias ferroxidantes (*A. ferrooxidans* inoculadas) en el sistema para oxidar los iones de ferroso a férrico. Los tiempos en los que los valores de ORP son elevados serían favorables para la disolución del uranio ya que se tendría elevada concentración de iones férrico en solución. Debido a que la evolución de ORP de las condiciones B, C y D se encuentra dentro del rango deseado para lixiviación, se espera que en estos sistemas se logre la extracción de uranio y molibdeno.

Las condiciones del medio A dan como resultado una evolución de ORP de valores más bajos. De acuerdo a datos bibliográficos, en este caso, el sistema no está en las condiciones óptimas en cuanto a rango de potencial de oxidorreducción para la lixiviación del uranio, lo cual es esperable debido a que no se tiene inóculo de bacterias ferroxidantes inicial que catalicen el proceso. En todos los casos a excepción del A, se obtienen valores de ORP cercano al rango óptimo para la oxidación del ferroso y del uranio tetravalente.

El seguimiento de las concentraciones de U y Mo en el tiempo se muestra en la figura 3 (a). En la condición A, debido a que en los primeros días no se observa crecimiento de microorganismos, se considera que el proceso predominante es la lixiviación química. Tanto el molibdeno como el hierro total (figuras 3(b) y (c)) disminuyen durante la etapa que atribuiríamos a la lixiviación química, lo cual podría deberse a reacciones de precipitación, o en el caso del hierro a la combinación con aniones como fosfatos o cloratos.

Para la condición B, podría considerarse que la biolixiviación ocurre desde el tiempo inicial debido probablemente a la inoculación de bacterias *A. ferrooxidans* y *A. thiooxidans*. Las concentraciones de uranio y molibdeno se incrementan con el tiempo alcanzando un máximo cercano al día 15 (alrededor de 50% de extracción), al igual que la concentración máxima de hierro total. Luego la concentración de los metales disminuye probablemente por precipitación.

En la condición C, la concentración de uranio, molibdeno y hierro se incrementan con el tiempo, alcanzando porcentajes de extracción cercanos a 60 %. De los resultados de concentraciones de hierro, iones ferroso y férrico (figura 3(d)), se observa que el hierro trivalente aumenta a expensas de la oxidación del ion ferroso, lo cual podría atribuirse a la acción de bacterias ferrooxidantes inoculadas (*A. ferrooxidans*), con un comportamiento creciente que acompaña a la disolución de uranio.

En la condición D, la concentración de uranio y molibdeno se incrementa con el tiempo. De acuerdo a estos resultados, se debe tener en cuenta que si bien las condiciones del medio E no favorecen el crecimiento de las bacterias, igualmente se observa biolixiviación de uranio y molibdeno.

Las condiciones en las que se inoculan bacterias (B, C, y D), los porcentajes de uranio extraído presentan un comportamiento similar al hierro. Esto podría ser debido a que la velocidad de biolixiviación se basa en una reacción química superficial donde los iones Fe^{+3} adsorbidos en la superficie del mineral determinan la velocidad de la reacción. Además cabe destacar que en las condiciones donde hubo inóculo bacteriano, la extracción de molibdeno resultó exitosa, en comparación con la condición control, como ya se discutió anteriormente.

De acuerdo a los resultados, en las cuatro condiciones propuestas es posible llevar a cabo el proceso de biolixiviación. Los sistemas en los que se observa comportamiento similar B y C, presentan porcentajes similares de extracción de uranio y molibdeno.

Las mejores condiciones para la biolixiviación resultan C y D. En la muestra C, la disolución de uranio y molibdeno aumenta, manteniéndose la concentración de bacterias en el tiempo. Este comportamiento es similar al observado en la condición B donde los microorganismos obtienen sus nutrientes del medio de cultivo provisto. Por lo tanto, se produciría además la reducción de costos y la disminución de problemas en la extracción por solvente que ocurren en presencia de un medio de cultivo.

En el caso D se logran los mayores porcentajes de extracción tanto de uranio como de molibdeno (cerca del 80%), en presencia de lixiviado agotado puro, donde si bien ocurre disminución en el número de bacterias, lo mismo sucede de manera gradual y no pareciera afectar el rendimiento del proceso. Asimismo, es la condición donde los porcentajes de metales extraídos resultan más significativos respecto a la condición control.

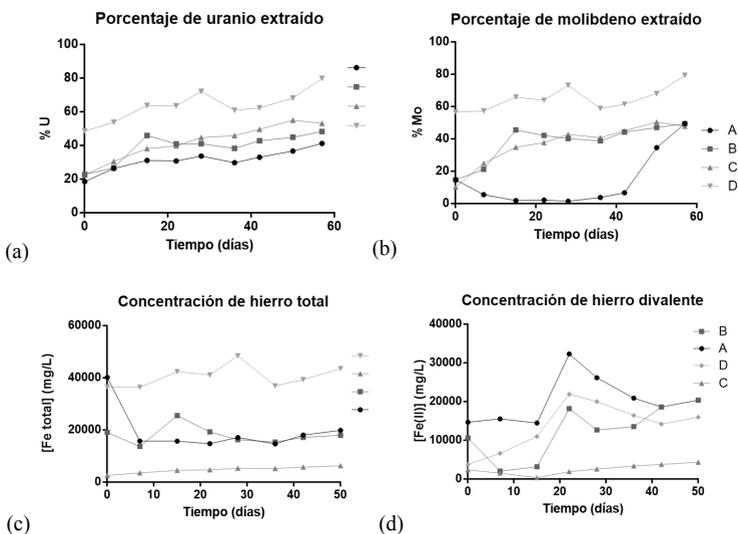


Figura 3. Porcentajes de extracción de uranio (a) y molibdeno (b) en función del tiempo para todas las condiciones. Valores calculados respecto al metal total disponible. Concentraciones de hierro total (c) y divalente (d) para todas las condiciones.

CONCLUSIÓN

De los ensayos efectuados se rescata que es posible llevar a cabo la biolixiviación en todos los sistemas propuestos, considerando como más adecuados los sistemas C y D. Para las condiciones del medio D, la biolixiviación contribuye al tratamiento de efluentes y residuos del proceso global, generando una alternativa ambientalmente amigable, además de permitir la recuperación de uranio y molibdeno residuales, que de otra forma constituirían valores perdidos.

AGRADECIMIENTOS

A la Ing. Patricia Díaz, quien desarrolló el presente trabajo a finales de 2017 como parte de su trabajo final de la Carrera de Especialización en Aplicaciones Tecnológicas de la Energía Nuclear, dictada por el Instituto Sábato.

REFERENCIAS

1. D. Rawlings, D. Johnson. "Biomining". Springer. 2002.
2. Ballester. "Fundamentos y perspectivas de las tecnologías biomineras". Ediciones Universitarias del Valparaíso. 2005.
3. P. Abhilash. "Microbially assisted leaching of uranium - A review". Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. 34 (2), 81-113. 2013.
4. Gonzaga, L. et al., (2011), Biohydrometallurgical processes: A practical Approach, Centre for mineral technology - CETEM, Ministry of Science, technology and Innovation - MCTI, Río de Janeiro.