

SON MICROORGANISMOS ACIDÓFILOS

- El pH en el cuál se desarrollan fluctúa entre 1.5 y 2.5, con pH óptimo que depende de la fuente de energía que estén utilizando, Fe(II) o azufre reducido.
- ¿Qué se obtiene a bajos pH?
- Solubilización de sustratos
- $\text{FeS}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{FeSO}_4 \text{ (Fe}^{+2}\text{)}$

SON MICROORGANISMOS ACIDÓFILOS

- Mantención de sustratos en forma soluble
- A más alto pH menor cantidad de Fe(II) disponible por precipitación de Fe(OH)₃, por la oxidación del Fe(II).
- $2\text{Fe}^{+2} + 1/2 \text{O}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Fe}^{+3} + \text{H}_2\text{O}$
(química)
- $\text{Fe}^{+3} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe(OH)}_3 \text{ pp} + 3\text{H}^+$
a partir de pH 1.5

SON MICROORGANISMOS ACIDÓFILOS

- La membrana celular de estos M.O. es impermeable a los protones, que se encuentran en el medio de cultivo. (pH 1.6)
- pH al interior del citoplasma es alrededor de 7
- Bacterias acidófilas requieren una diferencia de pH entre el medio y el citoplasma, para generar energía (ATP) por fosforilación oxidativa.

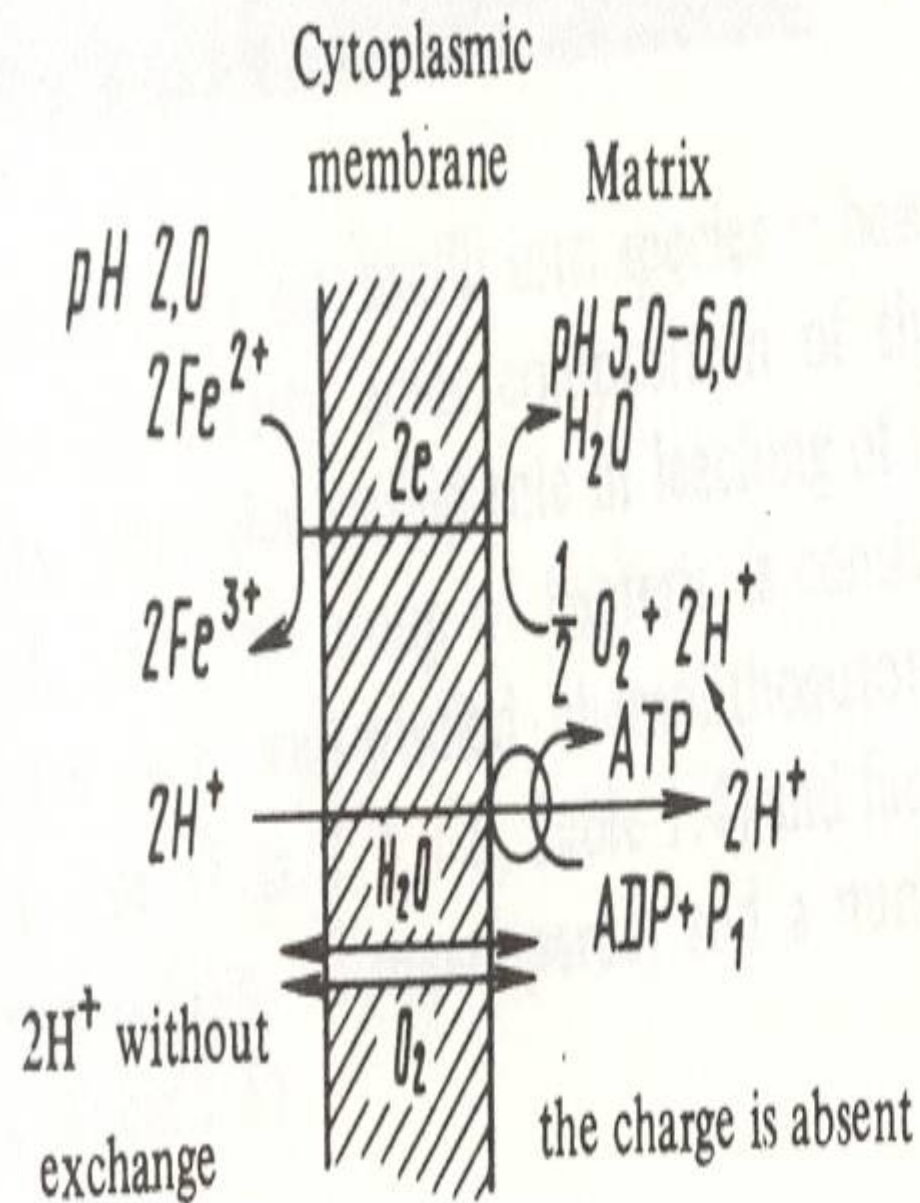


Fig. 1.5. Scheme for oxidative phosphorylation in *T. ferrooxidans*

SON MICROORGANISMOS ACIDÓFILOS

- La transferencia de electrones y protones desde el medio al interior de la célula lleva a la generación de un potencial electroquímico de transmembrana debido a lo cuál se produce síntesis de ATP



SON MICROORGANISMOS ACIDÓFILOS

- La oxidación de S o sulfuros genera ácido, por lo que el pH del medio ambiente puede ser más alto.
- $2\text{S}^0 + 3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2\text{SO}_4$
- Se ha descrito crecimiento en medio S algo menor para cultivos a pH 5.

CAPACIDAD DE FIJAR NITRÓGENO

- Se ha demostrado que un gran número de cepas que participan en los procesos de biolixiviación son capaces de fijar nitrógeno. Esta característica es debida a la presencia de Nitrogenasa.
- $\text{N}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$ Nitrogenasa
- $\text{NH}_3 \rightarrow \text{Aminoácidos} \rightarrow \text{Proteínas}$
- $\text{NH}_3 \rightarrow \text{Bases orgánicas} \rightarrow \text{Acidos nucleicos}$
-

CAPACIDAD DE FIJAR NITRÓGENO

- Esta capacidad se ha demostrado en cepas de:
- *Acidithiobacillus ferrooxidans*
- *Leptospirillum ferrooxidans*
- *Acidithiobacillus thiooxidans* no está comprobado.
- NH_4^+ se encuentra presente en la ganga.

¿AERÓBICOS ESTRUCTOS O FACULTATIVOS?

- Se ha demostrado que los M.O. como *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* y *Sulfolobus metallicus*, que oxidan compuestos de S reducido en condiciones aeróbicas, también lo pueden hacer en ausencia de oxígeno, pero en presencia de Fe(III), que actuaría como aceptor de los electrones.

AERÓBICOS ESTRUCTOS O FACULTATIVOS?

- Así estos M.O. serían **anaerobios facultativos**, por lo que serían capaces de oxidar los minerales en ausencia de oxígeno.
- $\text{CuS} + 8\text{Fe}^{+3} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 + 8\text{H}^+ + 8\text{Fe}^{+2}$
- Mecanismo propuesto:
- $\text{CuS} + 2\text{Fe}^{+3} \rightarrow \text{Cu}^{+2} + \text{S} + 2\text{Fe}^{+2}$
- $\text{S} + 2\text{Fe}^{+3} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{Fe}^{+2} + \text{SO}_4 + 8\text{H}^+$

MECANISMOS DE LIXIVIACIÓN

- Lixiviación ácida
- $MS + H_2SO_4 \rightarrow MSO_4$
- Se consume el ácido, se detiene la reacción y el pH sube.

MECANISMOS DE LIXIVIACIÓN

- Lixiviación férrica
- Es el mecanismo más efectivo de lixiviación, disuelve los sulfuros metálicos, pero genera una capa de S elemental, que impide que este proceso continúe:
-
- $MS + Fe^{+3} \rightarrow MSO_4 + Fe^{+2} + S$
- Además cuando se consume el Fe(III), se detiene la reacción.

MECANISMOS EN PRESENCIA DE BACTERIAS

A partir de 1960 cuando recién comenzaron estudios biológicos sobre participación de M.O. en lixiviación de minerales sulfurados se consideró que los M.O. actuaban mediante alguno o los dos mecanismos siguientes:

MECANISMO DIRECTO

- Los M.O. se adhieren al sólido, generando un biofilm, luego comienzan a disolver directamente el sulfuro o el S elemental:
- $MS + 2O_2 \rightarrow MSO_4$
- $2S^0 + 3O_2 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SO_4$
- Este mecanismo sólo lo ejercen los M.O. capaces de oxidar compuestos reducidos de S.

MECANISMO INDIRECTO

- Los M.O. adheridos así como los que se encuentran en solución, en presencia de oxígeno y de H^+ pueden oxidar el Fe(II) a Fe(III), según:
- $2Fe^{+2} + 1/2 O_2 + 2H^+ \rightarrow 2 Fe^{+3} + H_2O$
- Esta reacción consume H^+ por lo que se puede producir precipitación de $Fe(OH)_3$
- $Fe^{+3} + H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 \text{ pp} + 3H^+$

MECANISMO INDIRECTO

- Reacción que sería 1.000.000 de veces más rápida que la reacción en ausencia de bacterias.
- El Fe(III) es un muy buen oxidante de sulfuros:
- $MS + Fe^{+3} \rightarrow MSO_4 + Fe^{+2} + S$
- El Fe(II) resultante de esta reacción puede ser nuevamente oxidado a Fe(III) por las bacterias, así esta cadena de reacciones: oxidación de Fe(II) por bacterias y oxidación de los sulfuros por el Fe(III) puede continuar dando lugar a la disolución de los sulfuros metálicos mediante la acción indirecta de los M.O.

REACCIONES ASOCIADAS A LOS PROCESOS DE BIOLIXIVIACIÓN

1. Lixiviación férrica (producto de la acción bacteriana)



2. Consumo de ácido por oxidación de Fe(II)
3. Precipitación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y generación de ácido asociada a esta reacción.
4. Oxidación de S y generación de H_2SO_4

MECANISMOS DE ACCIÓN DE ALGUNOS MICROORGANISMOS

- Mecanismo Directo:
- *Acidithiobacillus ferrooxidans*
- *Acidithiobacillus thiooxidans*
- Otros M.O. con capacidad de oxidar compuestos de S reducido.
- Mecanismo Indirecto
- *Acidithiobacillus ferrooxidans*
- *Leptospirillum ferrooxidans*
- Otros M.O. con capacidad de oxidar Fe(II)

NUEVOS MECANISMOS

- Estudios realizados a partir de 1995, por W. Sand han determinado o demostrado que el mecanismo directo de oxidación de sulfuros no existiría. Es decir, no existirían mecanismos en ausencia de Fe(III), para disolución de sulfuros.
- Ac. Glucurónico de los LPS de *At. ferrooxidans* se uniría a Fe(III) formando complejos los cuales se encontrarían en el biofilm que producen las células al adherirse al mineral.

NUEVOS MECANISMOS

- Las células que no contienen LPS no pueden adherirse al mineral y tampoco pueden disolver los sulfuros.
- Células + Mineral \rightarrow Adherencia (LPS)
- De acuerdo a esta teoría células crecidas en S no se adhieren a pirita (FeS_2) y tampoco la oxidarían.

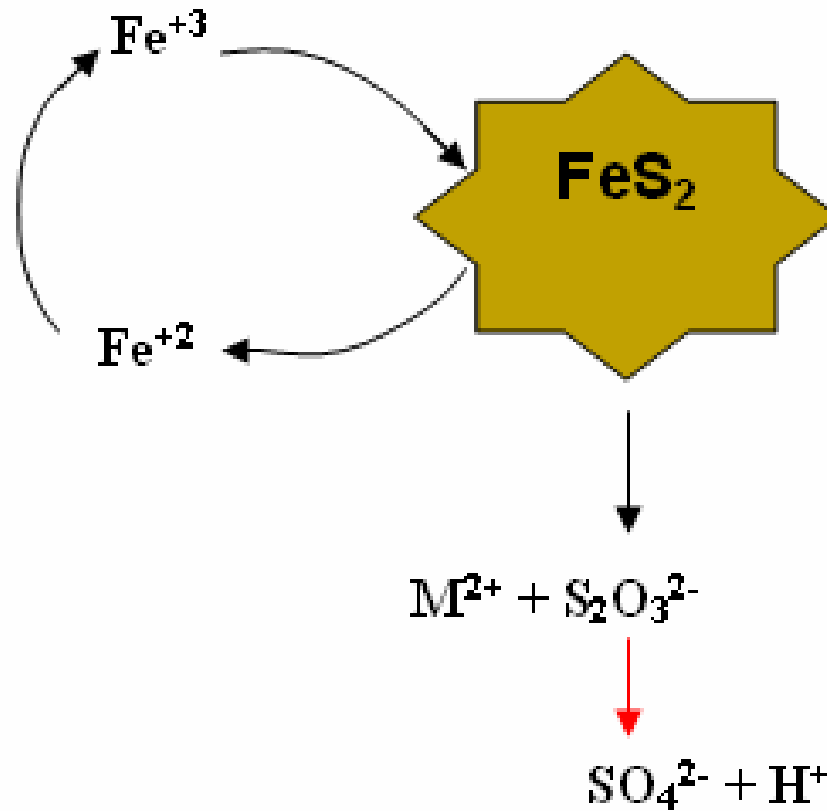
NUEVOS MECANISMOS

- Proposición de W. Sand en 1999
- De acuerdo a estudios cristalográficos de los sulfuros metálicos, existirían dos grupos de sulfuros:
- Sulfuros constituídos por cristales que pueden ser solubilizados sólo por Fe(III).
- Sulfuros constituídos por cristales que pueden ser solubilizados por Fe(III) y H^+ .

MECANISMOS PROPUESTOS POR W. SAND

- Mecanismo del tiosulfato
- Los sulfuros que serían disueltos sólo por Fe(III) serían FeS_2 , MoS_2 , WS_2 y un producto intermedio importante sería el tiosulfato.
- Con este mecanismo de lixiviación química y bacteriana, a partir del sulfuro se produce tiosulfato, tetrationato y sulfato como producto final.
- $\text{FeS}_2 + \text{Fe}^{+3} \rightarrow (\text{Fe}^{+2}) + \text{S}_2\text{O}_3^{-2} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{-2} \rightarrow \text{SO}_4^{-2}$
(en presencia de oxígeno)

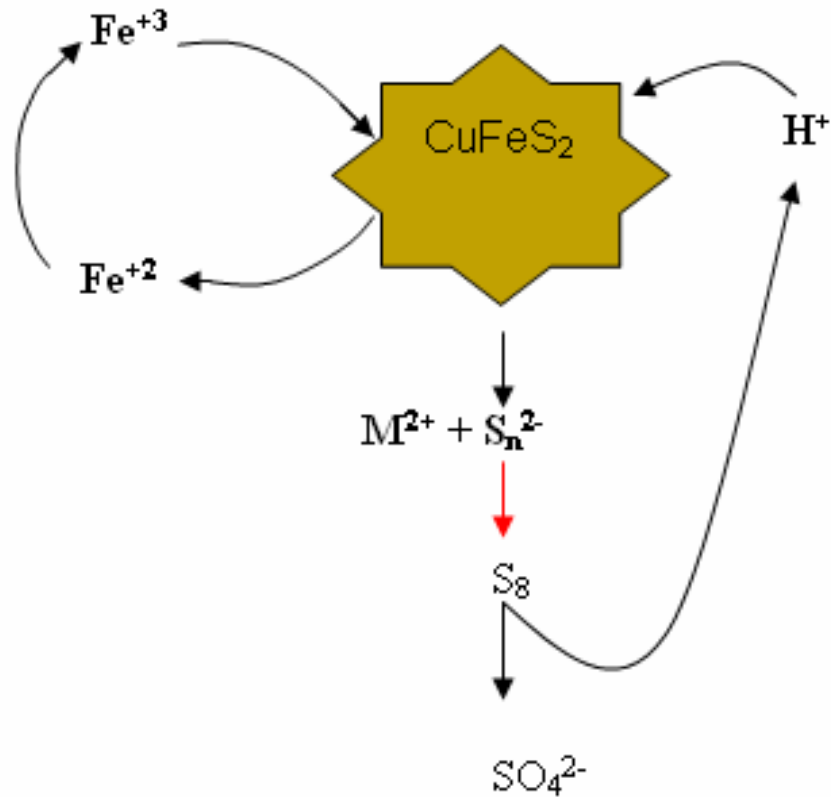
MECANISMO DEL TIOSULFATO



MECANISMOS PROPUESTOS POR W. SAND

- Mecanismo del polisulfuro
- Los sulfuros que serían disueltos por Fe(III) y H⁺ serían CuFeS₂, CuS y un producto intermedio importante sería el polisulfuro.
- Con este mecanismo de lixiviación química y bacteriana, a partir del sulfuro se produce polisulfuro, S elemental y sulfato como producto final.
- $\text{CuFeS}_2 + \text{Fe}^{+3} + \text{H}^+ \rightarrow (\text{Cu}^{+2} + \text{Fe}^{+2}) + \text{S}_n^{-2}$
- $\rightarrow \text{S} \rightarrow \text{SO}_4^{-2}$ (en presencia de oxígeno)

MECANISMO DEL POLISULFURO

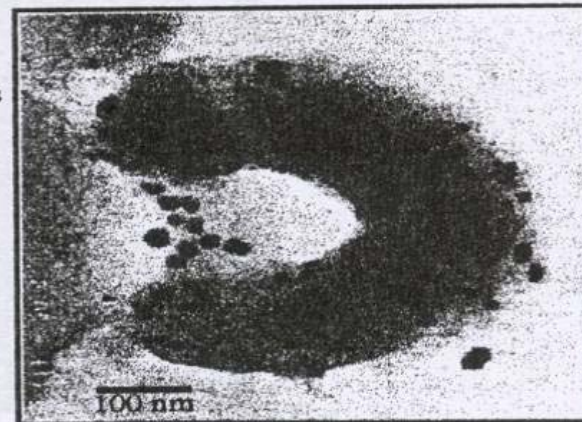
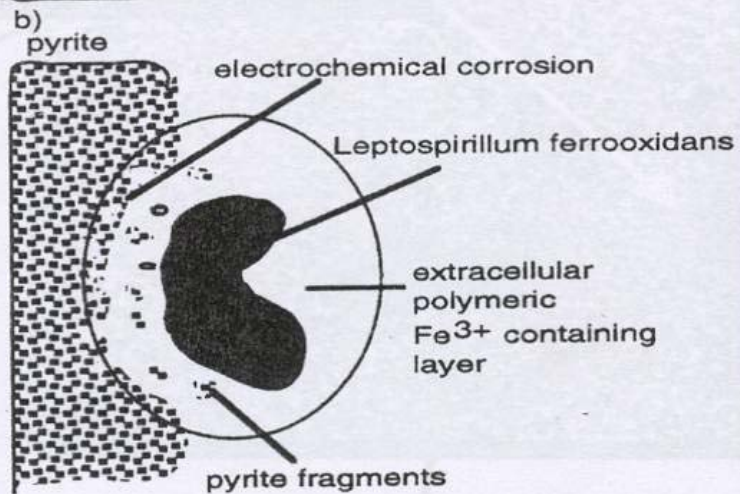
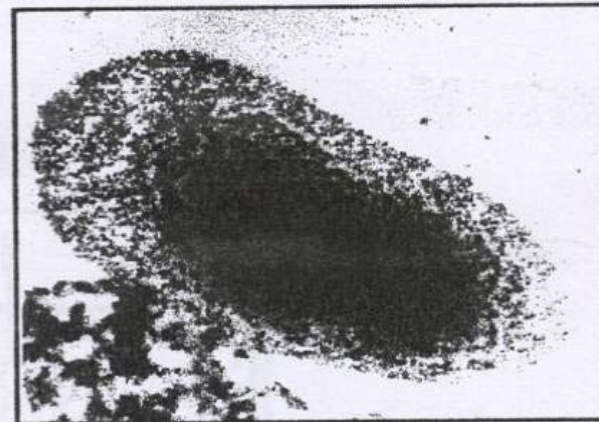
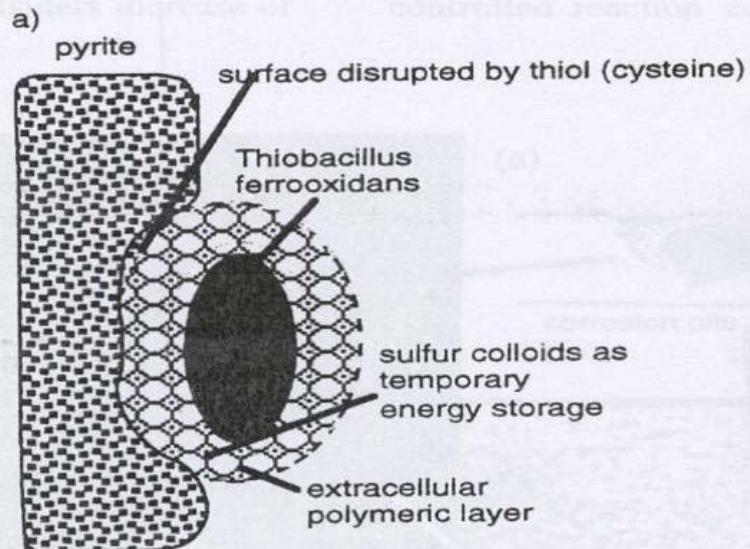


NUEVOS MECANISMOS

- Proposición de H. Tributsch en 1999
- A partir de estudios de microscopia electrónica se ha demostrado que para que se produzca la oxidación del sulfuro es necesario que las bacterias se contacten a través de los EPS con el sulfuro.
- Para el caso de *At. ferrooxidans* las bacterias almacenarían el S en el biofilm (EPS).
- Para el caso de *Leptospirillum ferrooxidans* las bacterias almacenarían fragmentos de pirita en el biofilm (EPS-Fe).

MECANISMOS PROPUESTOS POR H. TRIBUTSCH

- Según Tributsch existirían tres mecanismos utilizados por las bacterias para la disolución de los sulfuros:
- Lixiviación por contacto
- Lixiviación indirecta:
- $\text{MeS} + \text{Fe}^{+3} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MeSO}_4 + \text{Fe}^{+2} + \text{H}^+$
- Lixiviación cooperativa Se producen simultáneamente ambos mecanismos: por contacto e indirecto; bacterias utilizarían nutrientes solubilizados desde el mineral.



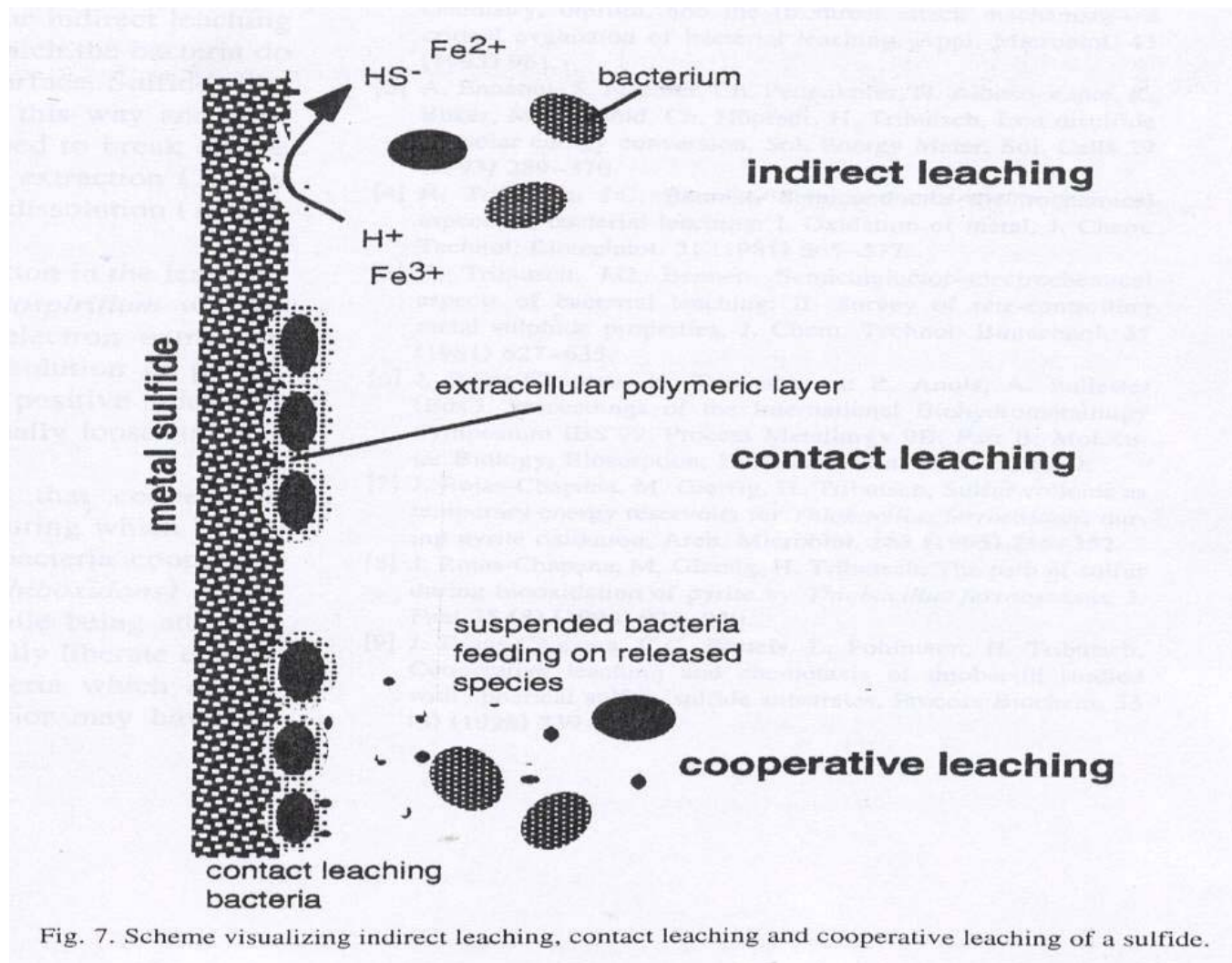


Fig. 7. Scheme visualizing indirect leaching, contact leaching and cooperative leaching of a sulfide.

LAS REACCIONES QUÍMICAS DE
GENERACIÓN DE H_2SO_4 Y Fe(III)
COMO SULFATO FÉRRICO
($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) EXPLICAN LA
ACTIVIDAD OXIDATIVA DE ESTAS
BACTERIAS SOBRE LOS SULFUROS
METÁLICOS

LA LIXIVIACIÓN BACTERIANA DE
MINERALES SULFURADOS ES UN
PROCESO NATURAL EN EL CUAL
PUEDEN PARTICIPAR BACTERIAS, LAS
QUE ACTÚAN COMO CATALIZADORES
Y LO HACEN ACTIVAMENTE CUANDO
EN EL AMBIENTE EN EL CUÁL ELLAS
SE ENCUENTRAN, SE DAN CIERTAS
CONDICIONES COMO HUMEDAD,
TEMPERATURA, DISPONIBILIDAD DE
NUTRIENTES, AUSENCIA DE
COMPUESTOS TÓXICOS, ETC.