

Biodefosforización de minerales de hierro

P. Delvasto, A. Ballester, C. García, J. M. Igual, J. A. Muñoz,
F. González y M. L. Blázquez

Grupo de Biohidrometalurgia

Departamento de Ciencia de los Materiales e Ing^a Metalúrgica

Facultad de Ciencias Químicas



www.ucm.es/info/biohidro



Líneas de investigación

- **Biolixiviación de la calcopirita**
- **Defosforización por biolixiviación de minerales de hierro**
- **Bioadsorción: inmovilización de la biomasa con pectinas**
- **Bioadsorción: pretratamiento de la biomasa**
- **Atenuación natural de la contaminación en suelos con residuos mineros sulfurados**
- **Pilas bacterianas de energía**

El problema del fósforo en la industria siderúrgica

El fósforo es un elemento que compromete drásticamente la calidad del acero y que se encuentra usualmente asociado al mineral de hierro.

En los yacimientos sólo se explotan aquellas reservas de mineral con bajo contenido de P. Otra práctica consiste en dosificar minerales de bajo contenido de P con minerales de alto contenido de P.

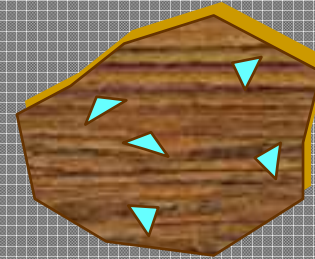
Estas prácticas generan acumulaciones de grandes cantidades de mineral rico en P que no pueden ser comercializadas o, de serlo, pierden rentabilidad.

Procesamiento



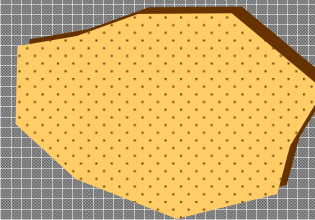
Tipos de asociación entre el mineral y el fósforo

Mineralización
primaria

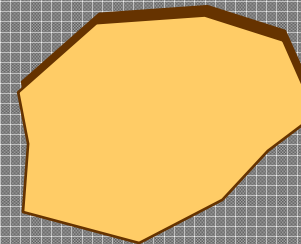


Fosfatos ocluidos
en la matriz de
óxidos de Fe

Mineralización
secundaria



Fosfatos
criptocristalinos o
asociados a ganga



P incorporado a la
red cristalina del
óxido de Fe

Rutas posibles para la defosforización de minerales de hierro

Mineralización primaria

Mineralización secundaria

Procesos físicos

Procesos hidrometalúrgicos

Liberación por
reducción de tamaño

Flotación

Separación Magnética

Lixiviación química

Biolixiviación

Biodefosforización de minerales de hierro

Rutas posibles para la defosforización de minerales de hierro

Mineralización Primaria

Procesos Físicos

Liberación por
reducción de tamaño
Flotación
Separación Magnética

Mineralización Secundaria

Procesos hidrometalúrgicos

Lixiviación Química
Biolixiviación

Biodefosforización de minerales de hierro

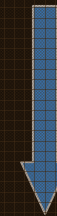
Rutas hidrometalúrgicas

Lixiviación química



- Puede requerir tratamiento térmico previo
- Emplea ácidos o álcalis fuertes
- La implementación industrial implica elevados costes
- Presentan elevado impacto medioambiental

Biolixiviación



- Imita el proceso natural de meteorización
- Permite el tratamiento en escombreras
- En principio, no requiere de fuertes inversiones adicionales
- Bajo impacto medioambiental

Biodefósforización de minerales de hierro

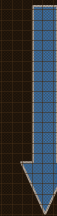
Rutas Hidrometalúrgicas

Lixiviación Química



- Puede requerir tratamiento térmico previo
- Emplea ácidos o álcalis fuertes
- La implementación industrial implica elevados costes
- Presentan elevado impacto medioambiental

Biolixiviación



- Imita el proceso natural de meteorización
- Permite el tratamiento en escombreras
- En principio, no requiere de fuertes inversiones adicionales
- Bajo impacto medioambiental

Biodefosforización de minerales de hierro

Defosforización química - Antecedentes

Composición	Tratamiento térmico	Aditivos	Agente lixiviante	Eliminación máxima de P (%)	Ref.
Óxido de Hierro	900 °C 2 hr.	LiCl	H ₂ SO ₄	96.4	Feld (1968)
Óxido de Hierro	900 °C 2 hr.	CaCl ₂	HNO ₃	96.6	Idem
Óxido de Hierro	900 °C 2 hr.	BaCl ₂	HCl	85.7	Idem
Hm; Goe	1200 °C 1 hr.	No	H ₂ SO ₄	68.0	Gooden (1974)
Hm ; Goe	1100 °C 1 hr.	No	NaOH	63.0	Idem
Mag	No	No	HNO ₃	75.0	Zhang (1989)
Mag ; Hm ; Goe	1200 °C 1 hr.	No	HF	72.7	Araújo (1994)
Mag ; Hm ; Goe	1200 °C 1 hr.	No	HCl	61.8	Idem
Hm ; Goe	1250 °C horas	No	H ₂ SO ₄	68.7	Cheng (1999)

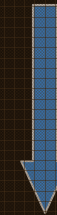
Rutas hidrometalúrgicas

Lixiviación química



- Puede requerir tratamiento térmico previo
- Emplea ácidos o álcalis fuertes
- La implementación industrial implica elevados costes
- Presentan elevado impacto medioambiental

Biolixiviación



- Imita el proceso natural de meteorización
- Permite el tratamiento en escombreras
- En principio, no requiere de fuertes inversiones adicionales
- Bajo impacto medioambiental

Biodefosforización de minerales de hierro

Rutas hidrometalúrgicas

Lixiviación Química



- Puede requerir tratamiento térmico previo
- Emplea ácidos o álcalis fuertes
- La implementación industrial implica elevados costes
- Presentan elevado impacto medioambiental

Biolixiviación



- Imita el proceso natural de meteorización
- Permite el tratamiento en escombreras
- En principio, no requiere de fuertes inversiones adicionales
- Bajo impacto medioambiental

Biodefosforización de minerales de hierro

Defosforización biológica - Fundamentos

El fósforo es un nutriente limitante para todas las formas de vida del planeta.

Se encuentra en moléculas tan importantes como el ADN, molécula fundamental para la perpetuación de la vida, y el ATP, principal responsable de la transferencia de energía en los procesos celulares.

Defosforización biológica - Fundamentos

Bajo condiciones de escasez, hay muchos microorganismos capaces de movilizar el fósforo contenido en los minerales con el fin de utilizarlo en sus procesos biológicos. A este proceso se le denomina solubilización.

Minerales tales como la fosforita, los feldespatos o la biotita pueden ser solubilizados por multitud de microorganismos. Estos hechos han sido estudiados exhaustivamente en agricultura ya que en ellos se basa la fertilidad natural de muchos tipos de suelos.

Defosforización biológica - Antecedentes

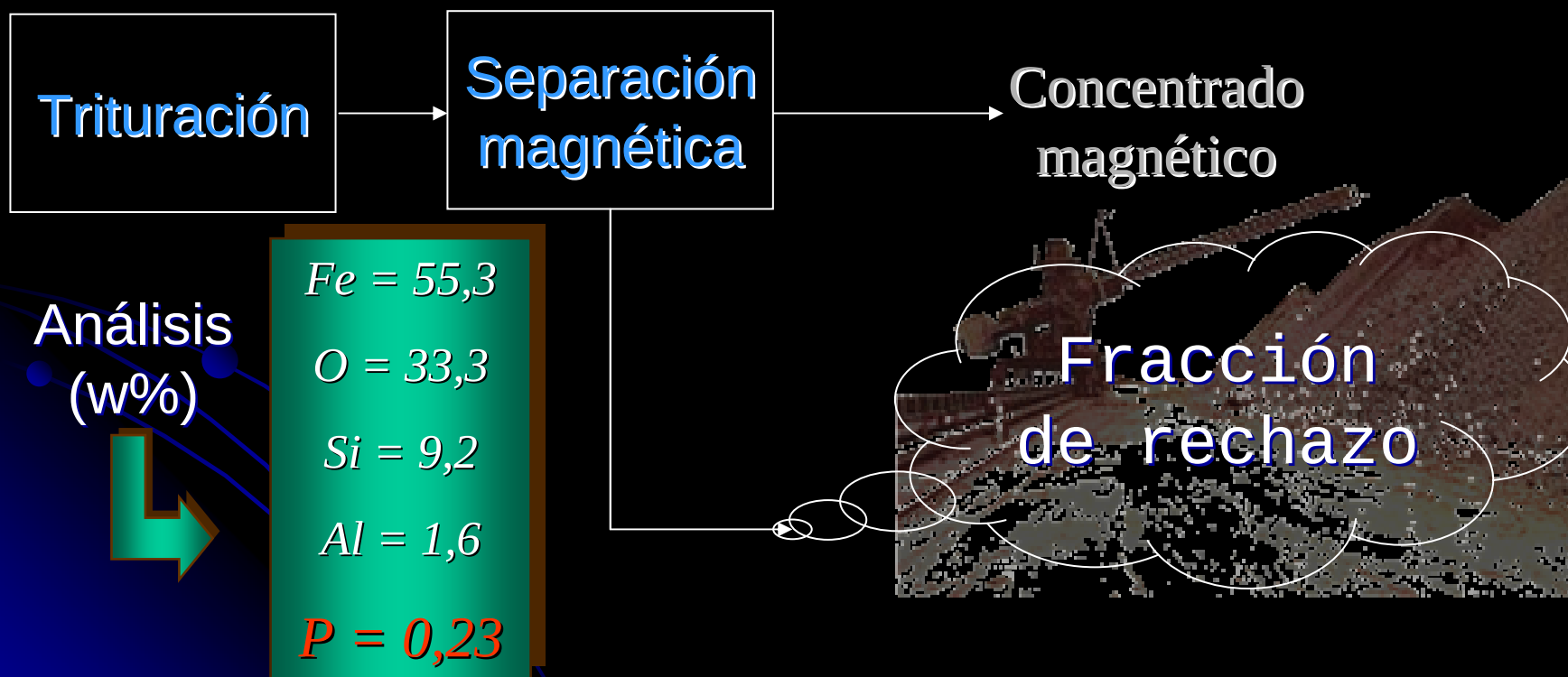
Material	Microorganismo	Producto metabólico	% Eliminación de P	Ref.
Mineral de hierro: magnetita, hematita	<i>Penicillium sp.</i> (Hongo)	Ácido itacónico Ácido oxálico	20 - 50 %*	Parks (1990)
Mineral de hierro: hematita, goetita magnetita, siderita	<i>Paxillus sp.</i> , <i>Hebeloma sp.</i> , <i>Thelephora sp.</i> , <i>Laccaria sp.</i> (Hongos)	Sin identificar	~ 1%	Buis (1995)
Escoria de acería: 30 % Ca, 20 % Fe, 5 % Mg, 1,4 % P	<i>Frateuria aurentia</i> (Bacteria)	Posibles ácidos orgánicos	72 – 90 %	Pradhan (2004)

* Añadiendo HCl

- Descripción del mineral
- Microorganismos utilizados
- Defosforización empleando cultivos mixtos
- Defosforización empleando cultivos bacterianos puros
- Defosforización empleando cultivos de hongos puros

Descripción del mineral

El mineral estudiado (principalmente **hematita y cuarzo**, con presencia minoritaria de **goetita**) fue un rechazo proveniente de la Mina “Jangada”, localizada en Minas Gerais, Brasil. **El fósforo se encontraba asociado a la goetita y a los aluminosilicatos presentes en la ganga.**



Biodefosforización de minerales de hierro

Se aislaron, mediante técnicas microbiológicas, 3 tipos de poblaciones microbianas presentes, de forma natural, en el propio mineral y que son capaces de disolver fosfatos:

1. Cultivos mixtos heterótrofos (hongos y bacterias)
2. Cultivos puros bacterianos de la especie *Burkholderia caribiensis*
3. Cultivos puros de hongos filamentosos de la especie *Aspergillus niger*

Se utilizó un medio nutriente (libre de P) que contenía 10 g/L de glucosa y 6 g/L de sales minerales.

Experimentos de defosforización



Se llevaron a cabo en frascos de 250 mL de capacidad a los que se añadieron 150 mL de medio nutriente estéril y 7,5 g de mineral de hierro esterilizado (autoclave, 121° C, 20 min.)

Los frascos se inocularon añadiendo los microorganismos en forma de suspensiones celulares concentradas (aprox. 10^8 células/mL)

Los microcosmos se incubaron a 30° C y con agitación (150 rpm), a intervalos de tiempo definidos (1, 3, 7, 14 y 21 días) y siempre por triplicado

El objetivo fue forzar a los microorganismos a utilizar el P presente en el mineral ya que era la única fuente disponible en el microcosmos

Biodefosforización de minerales de hierro

Se midieron las siguientes variables :

- pH
- Fe en disolución
- Producción de ácidos orgánicos
- P remanente en el mineral

Resultados, cinética de defosforización

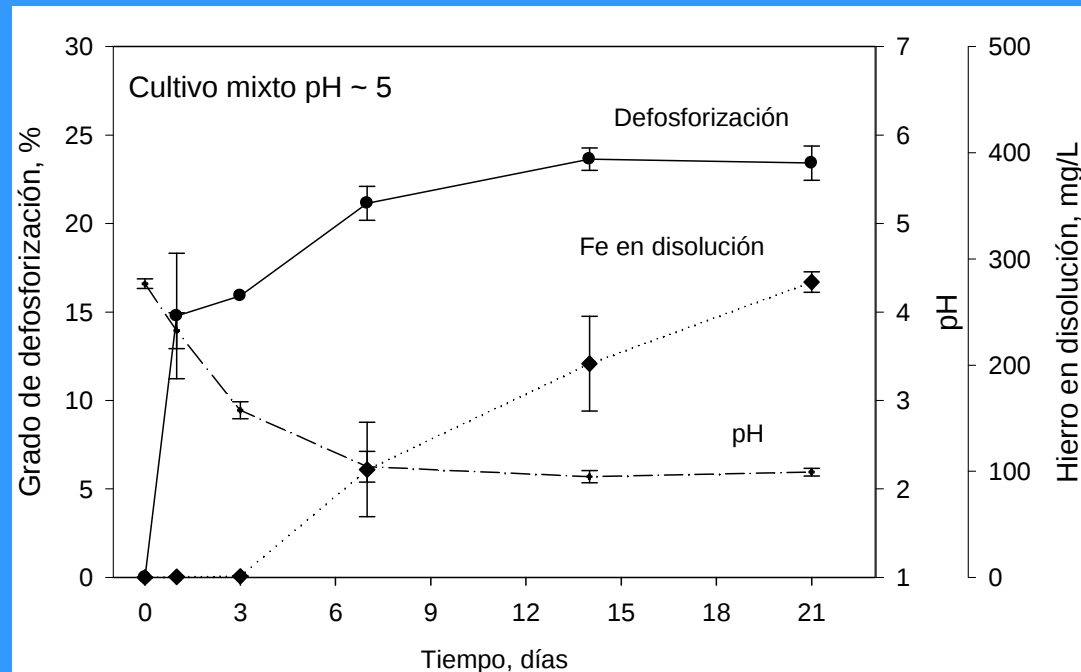


Figura 1 Porcentaje de defosforización, aumento de hierro en la disolución y evolución del pH durante el biobeneficio del mineral de hierro utilizando cultivos mixtos heterótrofos provenientes del propio mineral. Condiciones de incubación: 30 °C, 150 rpm. Fuente de carbono: glucosa 10 g/L. Tamaño de partícula del mineral: 0,2 mm.

Resultados, cinética de defosforización

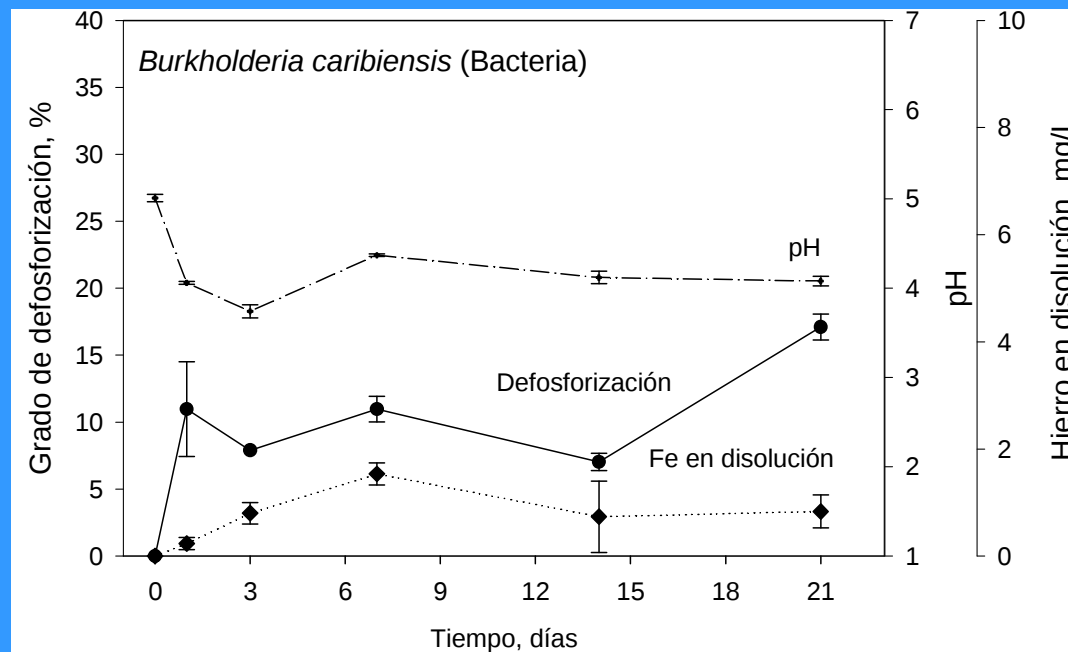


Figura 2 Porcentaje de defosforización, comportamiento del hierro en la disolución y evolución del pH durante el biobeneficio del mineral de hierro utilizando cultivos puros de la bacteria *Burkholderia caribiensis* FeGL03 aislada del propio mineral. Condiciones de incubación: 30 °C, 150 rpm. Fuente de carbono: glucosa 10 g/L. Tamaño de partícula del mineral: 0,2 mm.

Resultados, cinética de defosforización

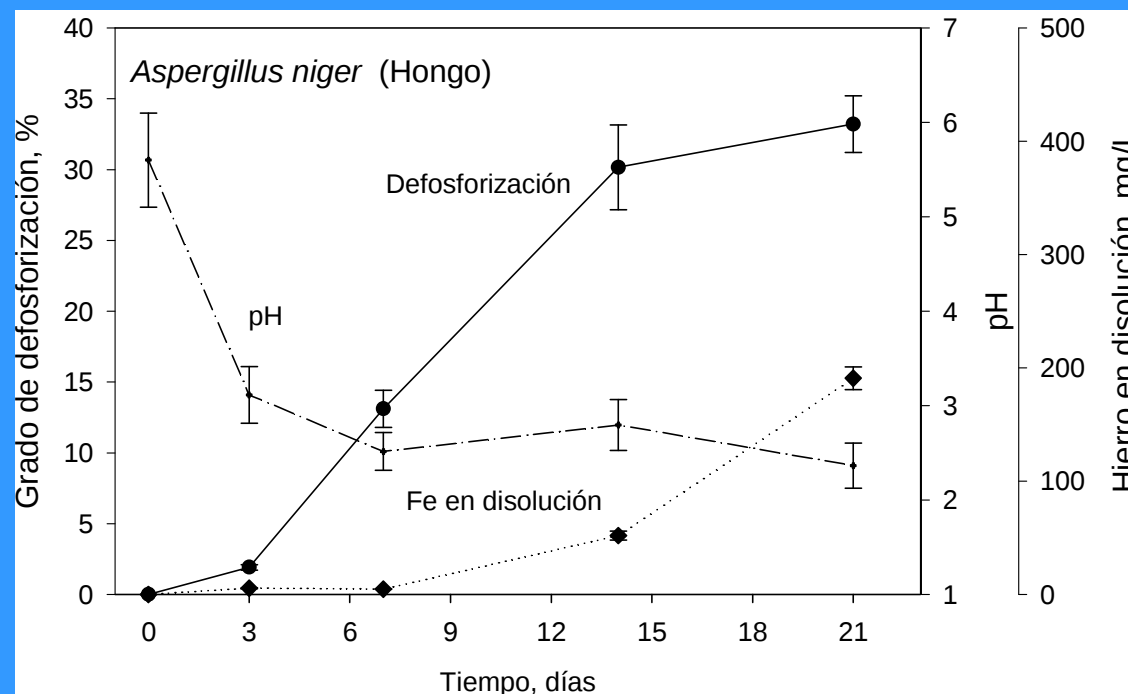


Figura 3 Porcentaje de defosforización, aumento de hierro en la disolución y evolución del pH durante el biobeneficio del mineral de hierro utilizando cultivos puros del hongo *Aspergillus niger* HNA-1 aislado del propio mineral. Condiciones de incubación: 30 °C, 150 rpm. Fuente de carbono: glucosa 10 g/L. Tamaño de partícula del mineral: 0,2 mm.

Resultados, producción de bioácidos

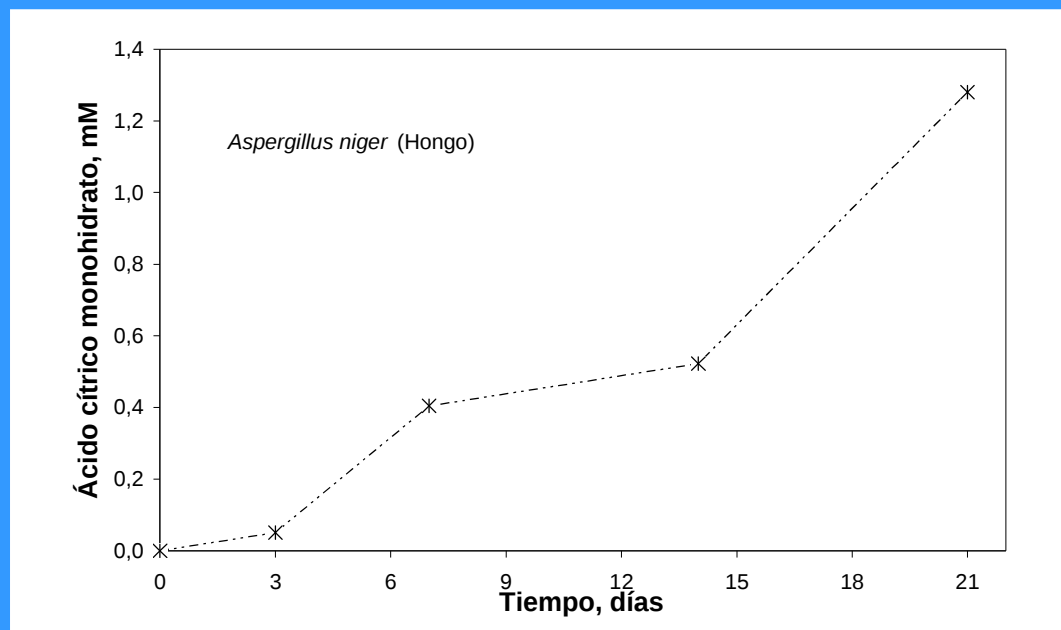


Figura 4 Acumulación de ácido cítrico producido por el hongo *Aspergillus niger* HNA-1 durante la defosforización del mineral de hierro en el experimento mostrado en la Figura 3.

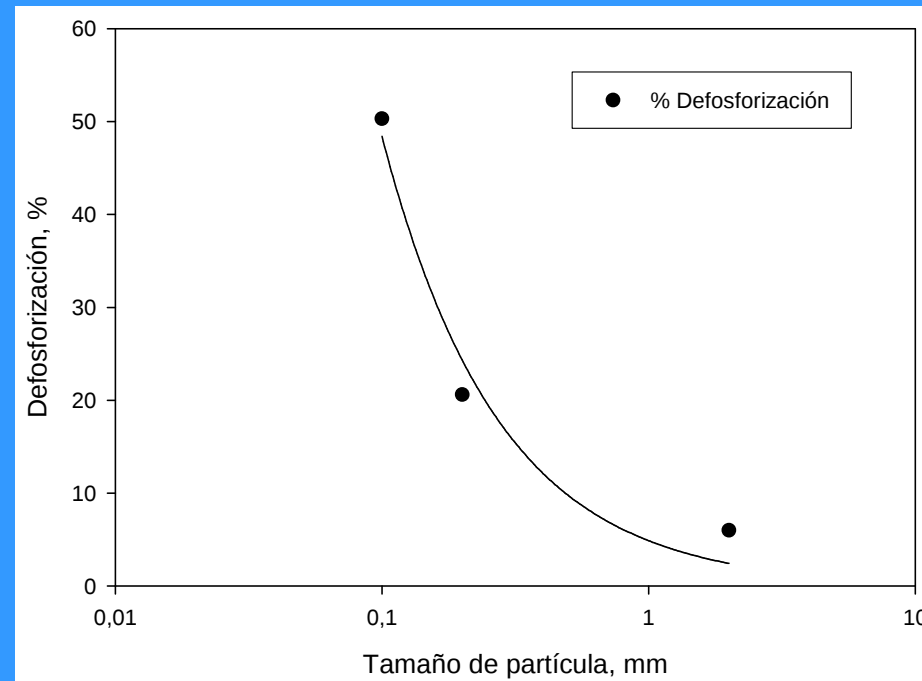


Figura 5 Efecto de la variación del tamaño de partícula sobre la defosforización del mineral de hierro Jangada utilizando el hongo *Aspergillus niger* HNA-1 a un tiempo fijo de incubación de 10 días. Condiciones de incubación: 30 °C, 150 rpm. Fuente de carbono: glucosa 10 g/L.

Efecto del tipo de nutriente

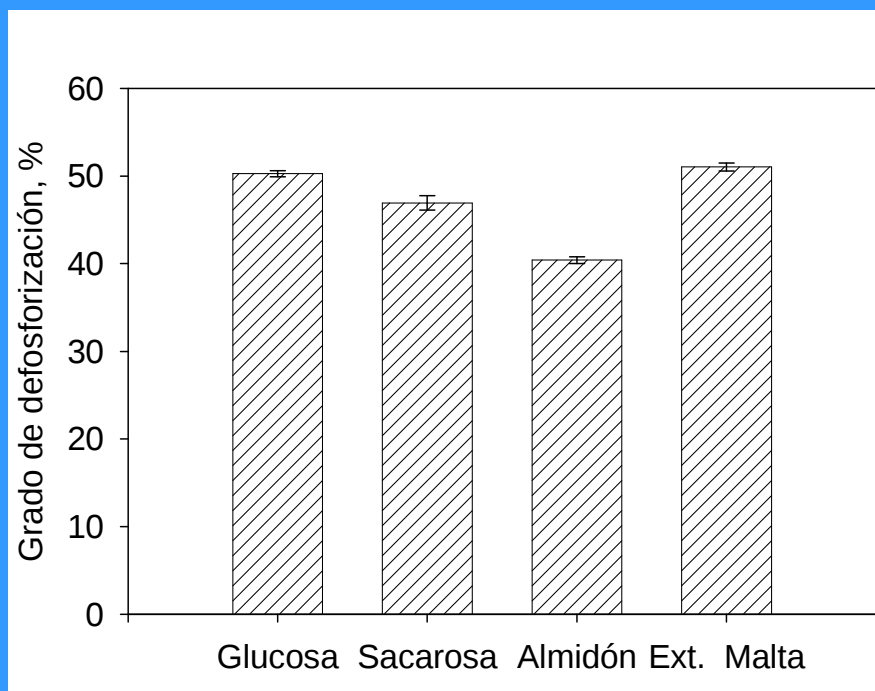
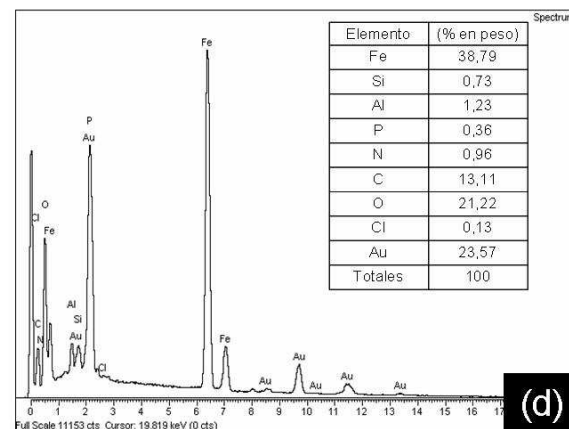
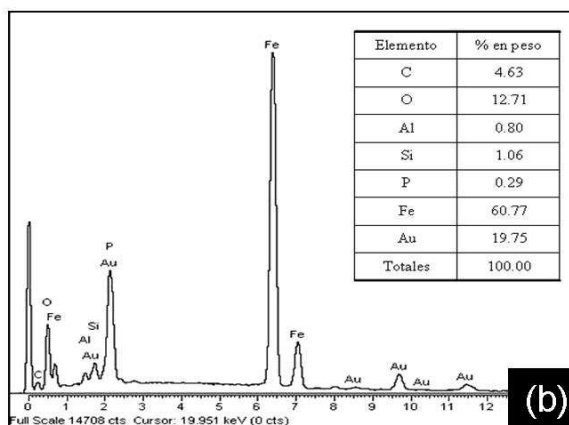


Figura 6 Efecto de la variación del tipo de nutriente (fuente de carbono) sobre la defosforización del mineral de hierro Jangada utilizando el hongo *Aspergillus niger* HNA-1 a un tiempo fijo de incubación de 10 días. Condiciones de incubación: 30 °C, 150 rpm. Tamaño de partícula del mineral: 0,1 mm. Todas las fuentes de carbono se añadieron a razón de 10 g/L.

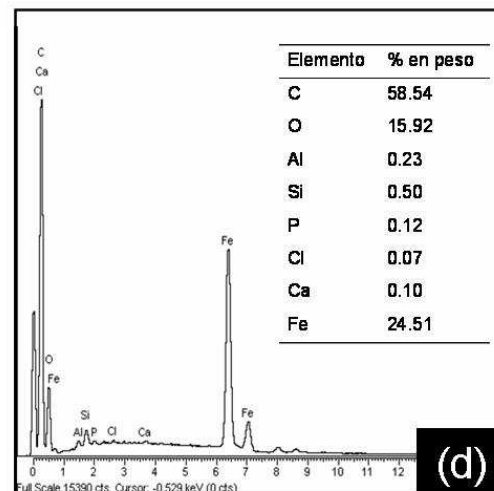
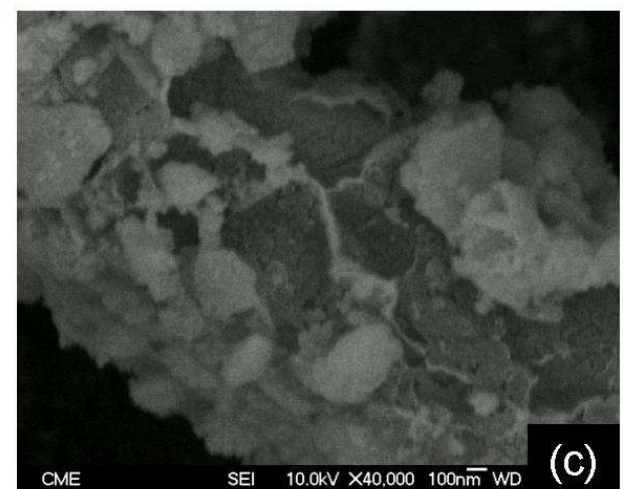
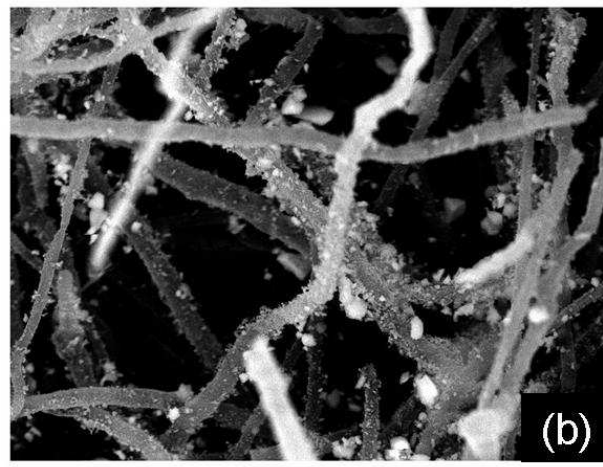
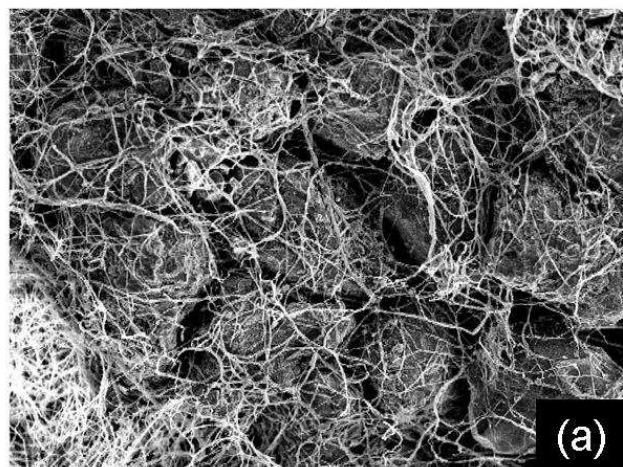
Estudio SEM, cultivos mixtos y bacterias



(a) Imagen SEM de microorganismos filamentosos colonizando partículas de mineral de hierro durante el biobeneficio empleando cultivos mixtos heterótrofos. (b) El espectro EDX y cuantificación corresponde al análisis de uno de los filamentos, observándose la presencia de hierro y fósforo, entre otros elementos. (c) Imagen SEM de células bacterianas de *Burkholderia caribiensis* FeGL03 colonizando la superficie de una partícula de mineral de hierro durante el biobeneficio; se aprecia como las bacterias conforman una biopelícula sobre el mineral. (d) Espectro EDX de la biopelícula y su cuantificación, destacando la presencia de hierro, fósforo y nitrógeno.

Biodefosforización de minerales de hierro

Estudio SEM, hongos (*A. niger*)

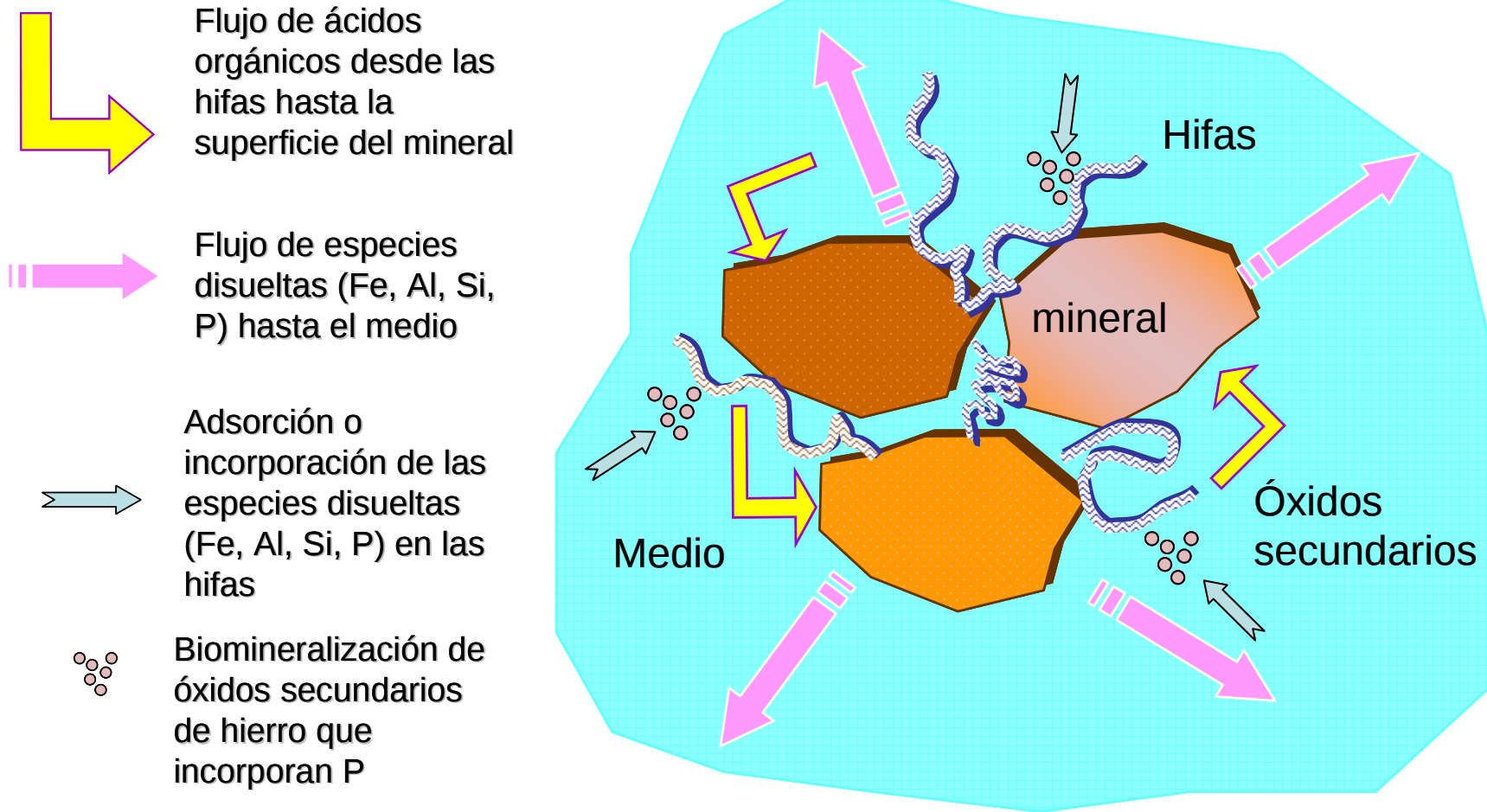


(a) Filamentos del hongo *Aspergillus niger* HNA-1 colonizando partículas de mineral de hierro durante el biobeneficio. (b) y (c) Detalles de los filamentos, en los que se aprecia la presencia de abundantes partículas adheridas a los mismos, que pueden ser minerales secundarios. (d) El espectro EDX del filamento mostrado en (c) indica que la hifa contiene hierro y fósforo.

Biodefosforización de minerales de hierro

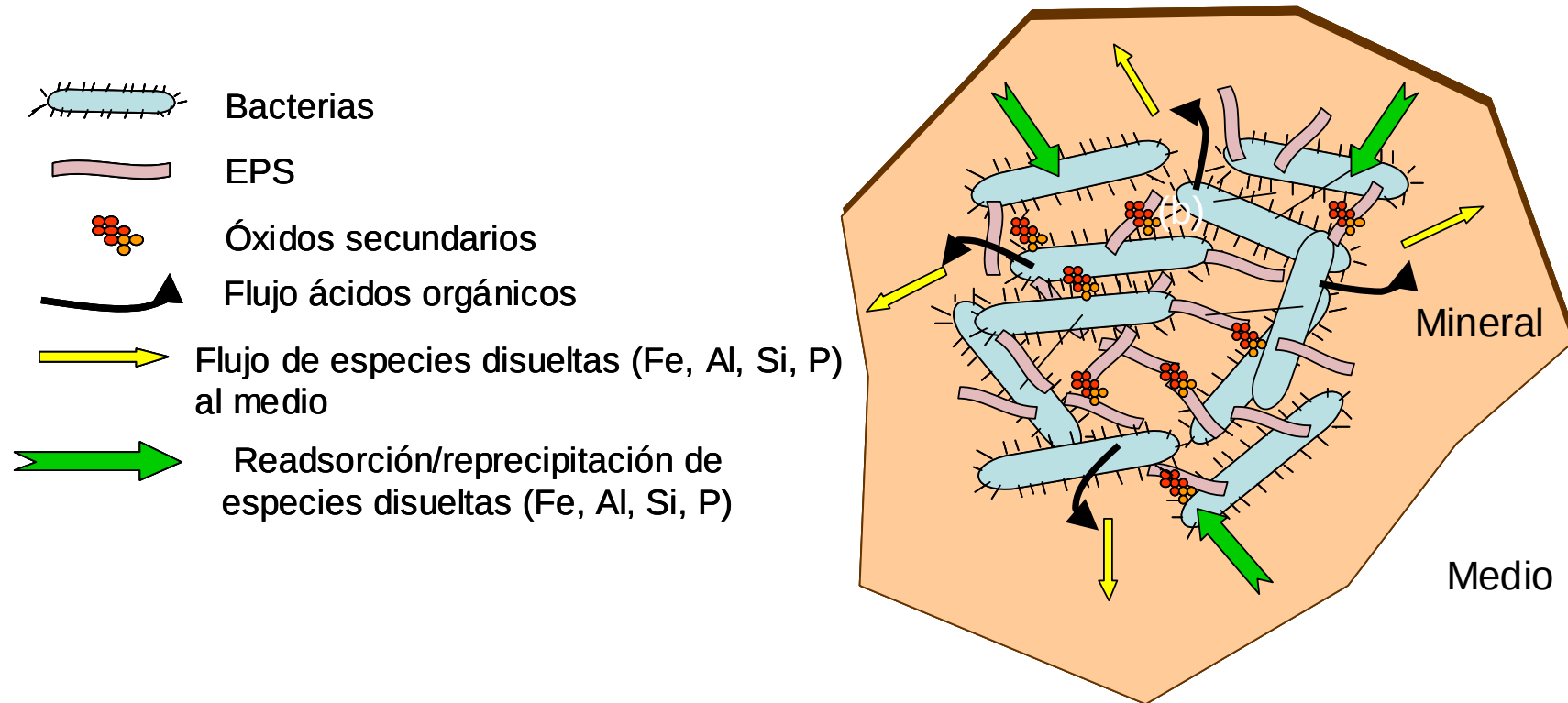
Mecanismo del proceso

Caso de los hongos



Mecanismo del proceso

Caso de las bacterias



- * Los resultados indican que es posible disminuir el contenido de P de minerales de Fe utilizando microorganismos y que este proceso resultó ser más eficiente utilizando cultivos puros del hongo *A. niger* HNA-1 frente a cultivos mixtos heterótrofos o cultivos puros bacterianos.
- * En este trabajo, se alcanzó un máximo del 51 % de defosforización, empleando el referido hongo sobre mineral finamente pulverizado ($< 0,1$ mm), en 21 días de incubación.
- * Debido al contenido de fósforo del mineral utilizado en este estudio ($\sim 0,23$ %), se estima que se necesita alcanzar valores de defosforización de entre el 60 y 70 % para que el proceso resulte económicamente viable.

Los autores agradecen los Profesores Virginia Ciminelli y Armando Côrrea de Araújo, de la Universidad Federal de Minas Gerais (Brasil), por suministrar las muestras de mineral de hierro utilizadas en el estudio.

P. Delvasto agradece el apoyo económico en forma de Beca Doctoral del Fondo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (FONACIT-Venezuela) y de la Universidad Simón Bolívar (Venezuela).

Gracias por su atención

Más información del grupo:
www.ucm.es/info/biohidro



Grupo de investigación en Biohidrometalurgia
Departamento de Ciencia de los Materiales e Ing^a Metalúrgica
Facultad de Ciencias Químicas