

**UNIVERSIDAD TECNICA FEDERICO SANTA
MARIA DEPARTAMENTO DE INGENIERIA
DE MINAS, METALURGIA Y MATERIALES**



**UNIVERSIDAD TECNICA
FEDERICO SANTA MARIA**

**“CINÉTICA DE FLOTACIÓN DE SULFUROS DE COBRE
CON *ACIDITHIOBACILLUS FERROOXIDANS* EN AGUA
DE MAR”**

**MEMORIA DE TITULACIÓN PARA OPTAR AL TÍTULO DE
INGENIERO CIVIL DE MINAS**

CARLOS BACHMANN CARRASCO

PROFESORA GUÍA: FRANCISCA SAN MARTÍN ROBBIANO

Santiago de Chile

2025

Resumen

El presente trabajo tiene como objetivo evaluar la cinética de flotación de un mineral real que contiene sulfuros de cobre, empleando bacterias *Acidithiobacillus ferrooxidans* en agua de mar como medio de flotación. Se estudió el comportamiento de la calcopirita y la pirita bajo distintas condiciones: con y sin la presencia de bacterias, y utilizando tanto agua destilada como agua de mar. Las flotaciones se llevaron a cabo a un pH fijo de 8 con una concentración bacteriana de $1,89 \times 10^7$ bacterias/mL. Además, se analizaron los datos experimentales mediante el ajuste a los modelos cinéticos de Klimpel y García-Zúñiga, con el fin de comparar parámetros como la velocidad de flotación (k) y la recuperación máxima (R_{∞}) en cada escenario.

Los resultados indican que el uso de agua de mar mejora la recuperación de calcopirita en comparación con el agua destilada, alcanzando valores cercanos al 70% al minuto 10 de flotación, mientras que la pirita mostró recuperaciones bajas en todos los ensayos (menores al 10%). La incorporación de *A. ferrooxidans* no generó un cambio significativo en la recuperación final de los minerales, lo cual se atribuye principalmente a la baja concentración bacteriana utilizada y a la limitada adhesión celular durante el bioacondicionamiento. No obstante, se observó que en presencia de bacterias la flotación de calcopirita en agua destilada ocurre más rápidamente, aunque sin impactar de forma sustancial la recuperación máxima.

Desde el punto de vista del modelamiento, el modelo de Klimpel mostró un mejor ajuste a los datos experimentales que el de García-Zúñiga, especialmente para la calcopirita, capturando de mejor forma el comportamiento cinético en diferentes etapas del proceso. Los parámetros k y R_{∞} fueron más altos en agua de mar, lo cual sugiere que este medio potencia la velocidad del proceso de flotación. Las curvas de recuperación acumulada mostraron un crecimiento típico de sistemas con cinética rápida, estabilizándose hacia los 10 minutos para flotaciones con agua destilada y a los 7 minutos en agua de mar.

El agua de mar se presenta como un medio eficaz para la flotación de sulfuros de cobre. Por otro lado, para evaluar la cinética de flotación con el uso de estos microorganismos se requiere aumentar su concentración en flotación para lograr un impacto más marcado del acondicionamiento biológico.

Índice

Resumen	2
1. Introducción.....	10
1.1. Hipótesis	11
1.2. Objetivo general	11
1.3. Objetivos específicos	11
2. Marco Teórico.....	12
2.1. Proceso de Flotación.....	12
2.1.1. Reactivos utilizados en flotación.....	13
2.1.2. Cinética de flotación.....	18
2.2. Bacterias Capaces de Oxidar Hierro y Componentes de Sulfuro	20
2.2.1. Interacción entre microorganismos y minerales sulfurados	26
2.3. Recurso Hídrico en Chile	35
2.4. Problemas Asociados con la Flotación en Agua de Mar	38
2.4.1. Excesivo consumo de cal.....	39
2.4.2. Baja en la recuperación de molibdeno.....	40
2.5. Flotación con Acondicionamiento Bacteriano (Bioflotación)	42
2.5.1. Biodepresión de pirita activada por cobre con <i>A. ferrooxidans</i>	43
2.5.2. Bioflotación con agua dulce	45
2.5.3. Bioflotación con agua salina utilizando <i>A. ferrooxidans</i>	61
2.5.4. Bioflotación con agua de mar utilizando <i>A. ferrooxidans</i>	62
3. Materiales y Métodos	64
3.1. Muestras Minerales	64
3.2. Microorganismos	65
3.3. Reactivos de Flotación	65
3.4. Equipos	65
3.5. Procedimientos	67
3.5.1. Selección y preparación de muestras minerales	67
3.5.2. Selección y preparación de microorganismos	67
3.5.3. Preparación de agua de mar.....	68
3.5.4. Flotación y bioflotación en agua destilada y agua de mar.....	69
4. Resultados y Discusiones	72

5.	Conclusiones y Recomendaciones	81
6.	Bibliografía.....	84
7.	Anexos	89

Índice de figuras

Figura 2.1. Funcionamiento de la celda de flotación mecánica (Wills & Finch, 2016).	12
Figura 2.2. Adsorción del colector en la flotación (Wills & Finch, 2016).	13
Figura 2.3. Clasificación de los colectores ionizantes según el tipo, aniónicos o catiónicos, y su aplicación, principalmente para no sulfuros o sulfuros (Wills & Finch, 2016).	14
Figura 2.4. Estructura general de las moléculas de espumante y su orientación en la interfase aire-agua.	16
Figura 2.5. (a) Distribución de constantes cinéticas del modelo de García Zúñiga. (b) Distribución de constantes cinéticas del modelo de Klimpel.	20
Figura 2.6. Superficie celular bacteriana (Hammond et al., 1984; Hancock, 1991).	22
Figura 2.7. Lixiviación por contacto, durante la cual las bacterias acondicionan activamente la interfaz pirita proporcionando una capa polimérica extracelular como medio de reacción: (a) T. ferrooxidans durante la extracción de azufre, (b) L. ferrooxidans durante la despolarización de la pirita.	25
Figura 2.8. Efecto de las supresiones microbianas en el cultivo de A. ferrooxidans sobre la flotabilidad de la pirita (Ohmura et al., 1993).	27
Figura 2.9. Efecto de A. ferrooxidans desactivada (triángulos) y activa (círculos) en la recuperación de pirita. Los símbolos rellenos y vacíos representan bacterias adheridas y agregadas, respectivamente (Ohmura et al., 1993).	27
Figura 2.10. Efecto de las bacterias con diferentes capacidades oxidantes de hierro en la supresión de la flotabilidad de la pirita. (Ohmura et al., 1993).	28
Figura 2.11. Cinética de adsorción de A. ferrooxidans en pirita y calcopirita a pH 2,2 (Chandrababha et al., 2004).	31
Figura 2.12. Efecto del pH sobre la adsorción de células de A. ferrooxidans sobre pirita y calcopirita (Chandrababha et al., 2004).	32
Figura 2.13. Cinética de adsorción de A. ferrooxidans en pirita, calcopirita y arsenopirita (Chandrababha et al., 2005).	33
Figura 2.14. Cinética de adsorción de A. thiooxidans en pirita y calcopirita (Chandrababha y Natarajan, 2006).	33
Figura 2.15. Cinética de adhesión de A. ferrooxidans a pirita en agua fresca y salina (35 g/L NaCl) y las pruebas de control para ambos casos (San Martín & Aguilar, 2019).	34
Figura 2.16. Distribución de demanda consuntiva por sector año 2015 (DGA, 2017; MOP, 2020).	36
Figura 2.17. Proyección esperada de uso de agua en la minería del cobre (COCHILCO, 2023).	36
Figura 2.18. Consumo operativo del agua según proceso en la minería del cobre (COCHILCO, 2024).	37
Figura 2.19. Proyección de demanda de agua en la minería del cobre para planta concentradora hacia el año 2034 (COCHILCO, 2023).	38
Figura 2.20. Consumo de cal en flotación en función del pH en agua de mar y agua dulce (Castro, 2012).	40
Figura 2.21. Recuperación de Cu y Mo en flotación en agua dulce y agua de mar, en función del pH ajustado con cal (Ramos et al., 2013; Laskowski et al., 2014).	41

Figura 2.22. Recuperación de pirita activada en agua destilada a distintas concentraciones de colector. (A) sin bacterias y (B) con bacterias <i>A. ferrooxidans</i> (San Martín et al., 2021). ..	44
Figura 2.23. Recuperación de pirita activada en agua de mar cuando se encuentra (A) sin bacterias y (B) con bacterias <i>A. ferrooxidans</i> (San Martín et al., 2021).	45
Figura 2.24. Recuperación de pirita en flotación en función de la concentración de <i>A. ferrooxidans</i> para los diferentes medios de cultivo (Misra et al., 1996).	46
Figura 2.25. Recuperación de pirita en flotación en función del pH de bioacondicionamiento con <i>A. ferrooxidans</i> en PAM (Misra et al., 1996).	47
Figura 2.26. Recuperación de Fe (a) y Cu (b) de la muestra mineral en presencia de <i>A. Ferrooxidans</i> en presencia de medios de crecimiento ferrosos (Fe) y azufrados (S) en concentraciones de xantato de 100 y 200 g/t. (Hosseini et al., 2005).	49
Figura 2.27. Recuperación por flotación de (a) pirita y (b) calcopirita a diferentes concentraciones de colector, sin bacterias (Chandrababha et al., 2004).	50
Figura 2.28. Recuperación por flotación de (a) pirita y (b) calcopirita después del acondicionamiento con <i>A. ferrooxidans</i> y colector (Chandrababha et al., 2004).	51
Figura 2.29. (a) Flotación de pirita, calcopirita y arsenopirita a diferentes concentraciones del colector (PIPX). (b) Efecto del activador de sulfato de cobre en la flotación inducida por xantato de pirita, calcopirita y arsenopirita (Chandrababha et al., 2005).	53
Figura 2.30. Efecto de las células sobre el comportamiento de flotación inducido por xantato de pirita, calcopirita y arsenopirita en ausencia (símbolos cerrados) y presencia (símbolos abiertos) del activador CuSO_4 (Chandrababha et al., 2005).	54
Figura 2.31. Efecto de <i>A. ferrooxidans</i> en la recuperación de pirita en agua dulce. La concentración de <i>A. ferrooxidans</i> y xantato en el acondicionamiento fue de 3×10^8 bacterias/ml y $4,74 \times 10^{-5}$ M, respectivamente (San Martín et al., 2018).	55
Figura 2.32. (a) Comportamiento de flotación de pirita y calcopirita con respecto al pH a diferentes concentraciones del colector (PIPX). (b) Efecto de las células en la flotación inducida por xantato de pirita y calcopirita (Chandrababha & Natarajan, 2006).	56
Figura 2.33. Flotación con xantato de pirita y calcopirita en presencia de células de <i>L. ferrooxidans</i> (Vilinska and Rao, 2008).	58
Figura 2.34. Efecto del tiempo de interacción (t_i) con <i>L. ferrooxidans</i> sobre la flotabilidad de la calcopirita. 10^{-5} M XEK, pH 9 (Pecina et al., 2009).	58
Figura 2.35. Efecto del tiempo de interacción (t_i) con <i>L. ferrooxidans</i> sobre la flotabilidad de la esfalerita activada con cobre. 10^{-5} M XEK, pH 9 (Pecina et al., 2009).	59
Figura 2.36. Efecto del tiempo de interacción (t_i) con <i>L. ferrooxidans</i> sobre la flotabilidad de la pirrotita. 10^{-5} M XEK, pH 9 (Pecina et al., 2009).	59
Figura 2.37. Recuperación de Cpy y Py en función de las condiciones de crecimiento. (a) Pruebas de flotación sin colector y (b) en presencia de colector PIPX. (Bleeze et al., 2018).	60
Figura 2.38. Efecto de <i>A. ferrooxidans</i> sobre la recuperación de pirita en agua salina, 35 g/l de NaCl. La concentración de <i>A. ferrooxidans</i> y xantato en el acondicionamiento fue de 3×10^8 bacterias/ml y $4,74 \times 10^{-5}$ M, respectivamente.	61

Figura 2.39. Efecto de <i>A. ferrooxidans</i> sobre la recuperación de pirita en agua de mar. La concentración de <i>A. ferrooxidans</i> y xantato en el acondicionamiento fue de 3×10^8 bacterias/ml y $4,74 \times 10^{-5}$ M, respectivamente.....	62
Figura 3.1. Diagrama de flujo del proceso de flotación con agua destilada o de mar.	70
Figura 3.2. Diagrama de flujo del proceso de bioflotación con agua destilada o de mar utilizando <i>A. ferrooxidans</i>	71
Figura 4.1. Recuperación mineralógica acumulada de calcopirita en ensayos de flotación con agua destilada a pH 8 y su ajuste a los modelos Klimpel y GZ. SB: Sin bacterias; CB: Con bacterias. Concentración bacteriana de $1,89 \times 10^7$ bacterias/mL.	73
Figura 4.2. Recuperación mineralógica acumulada de calcopirita en ensayos de flotación con agua de mar a pH 8 y su ajuste a los modelos Klimpel y GZ. SB: Sin bacterias; CB: Con bacterias. Concentración bacteriana de $1,89 \times 10^7$ bacterias/mL.	74
Figura 4.3. Recuperación mineralógica acumulada de pirita en ensayos de flotación con agua destilada a pH 8 y su ajuste a los modelos Klimpel y GZ. SB: Sin bacterias; CB: Con bacterias. Concentración bacteriana de $1,89 \times 10^7$ bacterias/mL.	75
Figura 4.4. Recuperación mineralógica acumulada de pirita en ensayos de flotación con agua de mar a pH 8 y su ajuste a los modelos Klimpel y GZ. SB: Sin bacterias; CB: Con bacterias. Concentración bacteriana de $1,89 \times 10^7$ bacterias/mL.	76

Índice de tablas

Tabla 2.1. Rangos óptimos de pH y temperatura de oxidación de sulfuros metálicos para microorganismos acidófilos, mesófilos y moderadamente termófilos (Donati & Sand, 2007).	20
Tabla 2.2. Concentración celular aproximada en la superficie mineral (Bleeze et al., 2018).	35
Tabla 2.3. Composición química típica de agua de mar (Castro, 2018)	39
Tabla 2.4. Composición química de los medios de cultivo (Misra et al., 1996).	46
Tabla 2.5. Efecto de <i>A. ferrooxidans</i> sobre la flotabilidad de minerales seleccionados (Nagaoka et al., 1999)	48
Tabla 2.6. Remoción de pirita en mezclas de mineral sulfurado por flotación con <i>A. ferrooxidans</i> (Nagaoka et al., 1999).	48
Tabla 2.7. Recuperación de pirita y calcopirita acondicionadas y flotadas juntas cambiando el orden de los reactivos (bacterias y colector). Concentración de PIPX: 0,5 mM. Concentración de <i>A. ferrooxidans</i> : 4×10^8 bacterias/ml (Chandraprabha et al., 2004).	52
Tabla 2.8. Flotación diferencial de mezcla de pirita-calcopirita-arsenopirita (1:1:1) después del acondicionamiento con celdas seguido de un colector (Chandraprabha et al., 2005).	54
Tabla 2.9. Recuperación en flotación diferencial de mezcla de pirita-calcopirita (1:1) variando el orden de adición del colector y las bacterias (Chandraprabha & Natarajan, 2006).	57
Tabla 2.10. Recuperación por flotación de molibdenita, calcopirita y pirita con y sin bioacondicionamiento con <i>A. ferrooxidans</i> . Las bioflotaciones se realizaron en agua de mar a pH natural 8. La concentración de <i>A. ferrooxidans</i> y xantato en el acondicionamiento fue de 3×10^8 bacterias/ml y $4,74 \times 10^{-5}$ M, respectivamente. Los resultados corresponden a la flotación de un solo mineral.	63
Tabla 3.1. Composición química del mineral utilizado en las flotaciones y bioflotaciones con agua destilada y de mar.	64
Tabla 3.2. Caracterización mineralógica de la muestra de cabeza proporcionada por la mina Inca de Oro.	64
Tabla 3.3. Composición química del medio de cultivo para 1 L en agua destilada, con pH ajustado en 1,6 agregando ácido sulfúrico H_2SO_4 .	65
Tabla 3.4. Fórmula para 1 kg de agua de mar artificial con una salinidad de 35 g/L (Kester et al., 1967).	68
Tabla 4.1. Parámetros cinéticos ajustados y coeficientes de determinación de modelos García-Zúñiga y Klimpel para calcopirita. Flotación en agua destilada.	73
Tabla 4.2. Parámetros cinéticos ajustados y coeficientes de determinación de modelos García-Zúñiga y Klimpel para calcopirita. Flotación en agua de mar.	74
Tabla 4.3. Parámetros cinéticos ajustados y coeficientes de determinación de modelos García-Zúñiga y Klimpel para pirita. Flotación en agua destilada.	75
Tabla 4.4. Parámetros cinéticos ajustados y coeficientes de determinación de modelos García-Zúñiga y Klimpel para pirita. Flotación en agua de mar.	76
Tabla 7.1. Resultados de análisis químico (mineral de alimentación).	89

Tabla 7.2. Resultados de análisis químico para muestras minerales obtenidas en flotación y bioflotación.	89
Tabla 7.3. Datos de recuperaciones de calcopirita y pirita para flotación en agua destilada sin bacterias.	90
Tabla 7.4. Datos de recuperaciones de calcopirita y pirita para flotación en agua de mar sin bacterias.	91
Tabla 7.5. Datos de recuperaciones de calcopirita y pirita para flotación en agua destilada con bacterias.	91
Tabla 7.6. Datos de recuperaciones de calcopirita y pirita para flotación en agua de mar con bacterias.	92

1. Introducción

La minería, especialmente la del cobre, constituye la actividad económica más significativa para Chile. Este sector aporta más del 10% al PIB nacional, representa más del 50% de las exportaciones y es el principal destino de la inversión extranjera directa, concentrando uno de cada tres dólares que ingresan al país. Su crecimiento ha sido notable en las últimas seis décadas: entre 1960 y 1990, su producción se triplicó, y nuevamente experimentó un crecimiento similar entre 1990 y 2016, alcanzando los 5,5 millones de toneladas ese último año. Este nivel de producción posiciona a Chile como el mayor productor mundial, concentrando el 30% de la producción global de cobre. Además, el país cuenta con un tercio de las reservas conocidas a nivel mundial, consolidándose como líder en este recurso (cnep, 2017).

Asimismo, la minería es una actividad que demanda un uso intensivo de agua a lo largo de todas sus etapas, desde la extracción hasta el procesamiento y la disposición de residuos, requiriendo grandes cantidades de este recurso. Sin embargo, el país enfrenta actualmente una crisis hídrica agravada por el cambio climático, que se traduce en un aumento de las temperaturas y una significativa disminución de las precipitaciones. Este escenario es aún más crítico en el norte de Chile, donde se concentra la actividad minera y predominan condiciones climáticas áridas, con una limitada disponibilidad de agua dulce (Cochilco, 2022). Estas circunstancias, sumadas a la creciente demanda sobre los recursos hídricos, están redefiniendo las dinámicas de la industria minera. Por ello, resulta necesario buscar alternativas que permitan mitigar los impactos futuros.

Es en este contexto que surge el uso del agua de mar como alternativa al uso del agua fresca o continental en procesos de flotación de minerales sulfurados. El proceso de flotación presenta el mayor consumo de agua, representando el 76% del uso total de agua en minería para el 2023 (Cochilco, 2023). Existen empresas mineras que han implementado el uso del agua de mar en sus procesos de flotación de minerales de cobre, como lo pueden ser la planta Centinela-Antofagasta Minerals en 2011 y la planta Sierra Gorda en 2014, ambas localizadas aproximadamente a 150 km de la costa y a 2600 m.s.n.m. Sin embargo, se requieren procesos más elaborados para flotar con este tipo de agua, ya que, la composición salina del agua de mar introduce nuevos desafíos en el proceso de flotación, entre estos desafíos se encuentran principalmente la baja en recuperación de ciertos minerales sulfurados y subproductos causado principalmente por la precipitación de iones secundarios del agua de mar y un aumento exponencial en el consumo de cal (Castro, 2018), este último es un reactivo que se utiliza para regular el valor de pH en flotación a básico para lograr deprimir la pirita. El agua de mar tiene la capacidad de consumir este reactivo hasta 10 veces más en comparación con la flotación utilizando agua dulce, produciendo un exceso de cal en la pulpa que afecta negativamente la eficiencia de este proceso.

En los últimos años, ha habido un renovado interés en la flotación con bacterias o bioflotación debido a la creciente necesidad de procesos mineros más sostenibles y la presión para reducir el uso de agua dulce y químicos contaminantes. La investigación reciente se ha

centrado en la bioflotación de un mineral real proveniente de la tercera región de Chile (Atacama), así como en el efecto de las bacterias *A. ferrooxidans* en la flotación con agua de donde fueron utilizadas como depresante de pirita en reemplazo de la cal. Esta técnica ha sido investigada en laboratorios desde hace varios años, pero su aplicación industrial a gran escala es aún limitada. Existen varios estudios sobre este tipo de flotación a escala de laboratorio que demuestran que las bacterias, en específico *Acidithiobacillus ferrooxidans* podrían ser usadas como depresante de pirita en reemplazo de la cal, evitando así los problemas que causa este reactivo en agua de mar. Este microorganismo es una bacteria que vive en depósitos de pirita metabolizando hierro y azufre, produciendo ácido sulfúrico en el proceso. Es ampliamente conocida por su capacidad de oxidar minerales sulfurados como pirita, y otros sulfuros metálicos al adherirse con facilidad a superficies sólidas, logrando así modificar las propiedades superficiales de los minerales y facilitando su separación. Estas características que presenta la bacteria *Acidithiobacillus ferrooxidans*, así como su capacidad de prosperar en condiciones extremas la convierten en una herramienta valiosa en minería moderna, en especial en procesos de bioflotación.

1.1. Hipótesis

Mediante un acondicionamiento con bacterias *A. ferrooxidans* en flotación, se disminuye la flotabilidad de la pirita sin afectar la recuperación de calcopirita en agua de mar.

1.2. Objetivo general

Evaluar la cinética de flotación de un mineral real con bacterias *A. ferrooxidans* en agua de mar.

1.3. Objetivos específicos

- 1) Realizar ensayos de flotación con y sin bacterias en agua destilada y agua de mar.
- 2) Determinar la recuperación de calcopirita y pirita de un mineral real a distintos tiempos en flotación con agua de mar.
- 3) Ajustar los modelos de Klimpel y García Zúñiga a los datos experimentales.

2. Marco Teórico

2.1. Proceso de Flotación

La flotación es un proceso fisicoquímico utilizado para separar minerales valiosos de la ganga aprovechando propiedades superficiales de las partículas, principalmente su hidrofobicidad. Las partículas pueden ser hidrofílicas o hidrofóbicas, las primeras son atraídas por el agua mientras que las segundas repelen el agua. Esta propiedad se puede dar naturalmente o modificada por reactivos. El proceso se lleva a cabo en celdas de flotación mecánicas, la pulpa que ingresa a este proceso corresponde al mineral triturado y molido en húmedo. En estas celdas se introduce aire al sistema para formar las burbujas y se genera turbulencia a través del agitador para promover las colisiones entre partículas y burbujas. Las partículas hidrofóbicas (mineral de interés) se adhieren a las burbujas de aire, las que posteriormente serán recuperadas en la superficie de la celda como espuma o concentrado, mientras que las partículas hidrofílicas (ganga) permanecen en la pulpa en forma de relave (Wills & Finch, 2016). Esto se ilustra en la Figura 2.1.

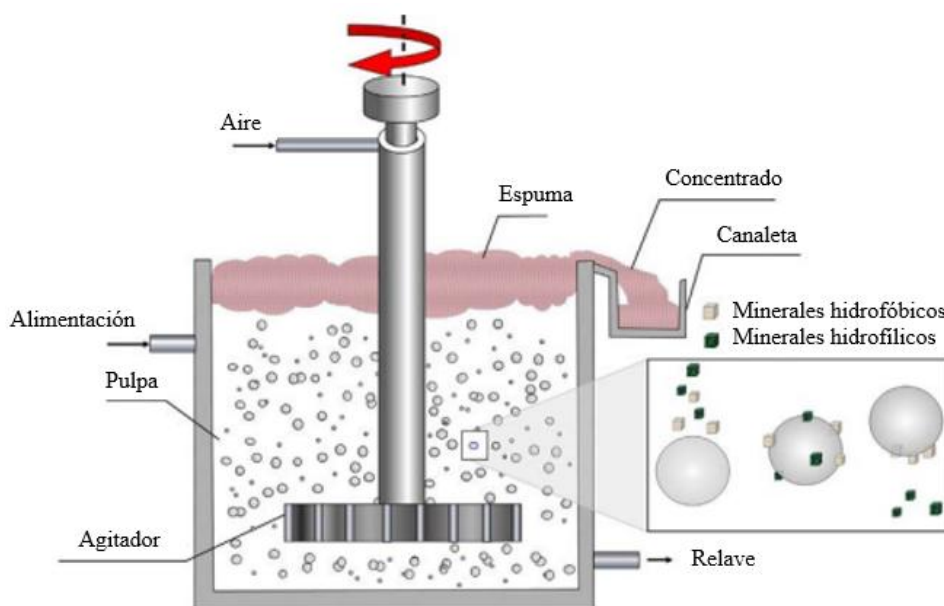


Figura 2.1. Funcionamiento de la celda de flotación mecánica (Wills & Finch, 2016).

En la minería del cobre, la flotación se utiliza para separar los sulfuros de cobre y la molibdenita de los minerales de ganga. Esto se debe a sus propiedades fisicoquímicas, como su hidrofobicidad natural, su afinidad por colectores como los xantatos y su selectividad frente a otros minerales. La acción combinada de colectores y reguladores, como la cal para ajustar el pH, favorece la flotación de los sulfuros de cobre, mientras que deprime minerales como la pirita, la cual es hidrofílica en condiciones alcalinas y constituye la principal ganga metálica asociada a los sulfuros de cobre.

2.1.1. Reactivos utilizados en flotación

El uso de reactivos químicos es esencial para modificar las propiedades superficiales de los minerales y garantizar una separación eficiente. Estos tienen como objetivo mejorar el proceso de concentración desde un punto vista técnico, siendo éstos categorizados en tres grupos principales de acuerdo a sus roles en el proceso:

- **Colectores**

Los colectores son compuestos orgánicos que tienen como objetivo aumentar la recuperación de los minerales, su principal función es modificar la superficie de las partículas de manera selectiva para que se vuelvan hidrofóbicas, y así crear condiciones favorables de adherencia entre la burbuja de gas y el mineral de interés. Esto es esencial para separar los minerales valiosos de la ganga durante el proceso de concentración. Los colectores más comunes en flotación son los de tipo iónico, los cuales están formados por moléculas heteropolares. Estas moléculas constan de un grupo apolar, que generalmente es una cadena corta de hidrocarburos (R), y un grupo polar. El grupo polar interactúa químicamente con la superficie del mineral, mientras que el grupo apolar se posiciona hacia el agua, generando un efecto de repulsión. Esta disposición convierte la superficie del mineral en hidrofóbica, facilitando su separación en el proceso de flotación. Esto se puede apreciar en la Figura 2.2.

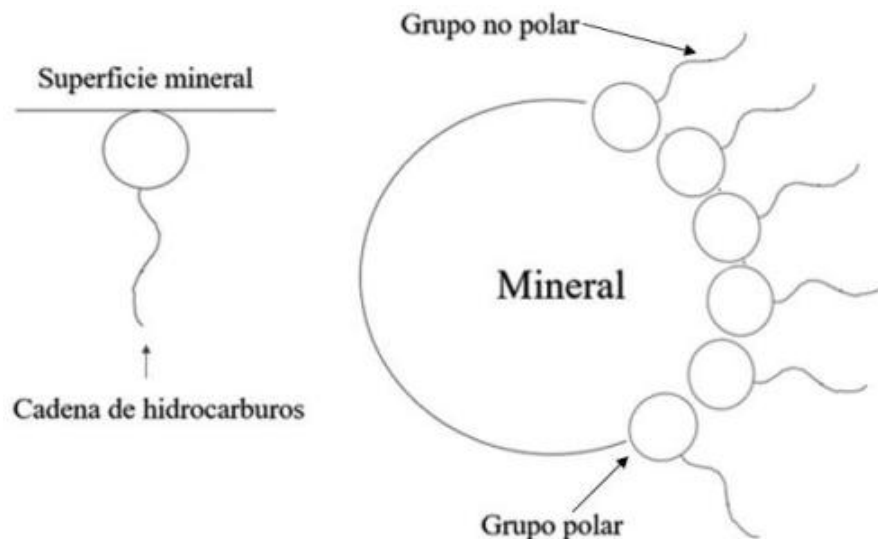


Figura 2.2. Adsorción del colector en la flotación (Wills & Finch, 2016).

Los colectores iónicos se diferencian de los no iónicos en que los primeros se disocian en iones cuando están en presencia de agua, mientras que los no iónicos al ser insolubles convierten el mineral en hidrofóbico debido a la cobertura del mineral con una delgada película en su superficie.

Los colectores ionizantes pueden clasificarse en función del tipo de ion que los caracteriza al disociarse en el agua, su parte principal puede pasar a ser un anión o un catión, así como por su aplicación principal, ya sea para minerales no sulfurados o sulfurados. En la Figura 2.3 se presenta la clasificación de los colectores.

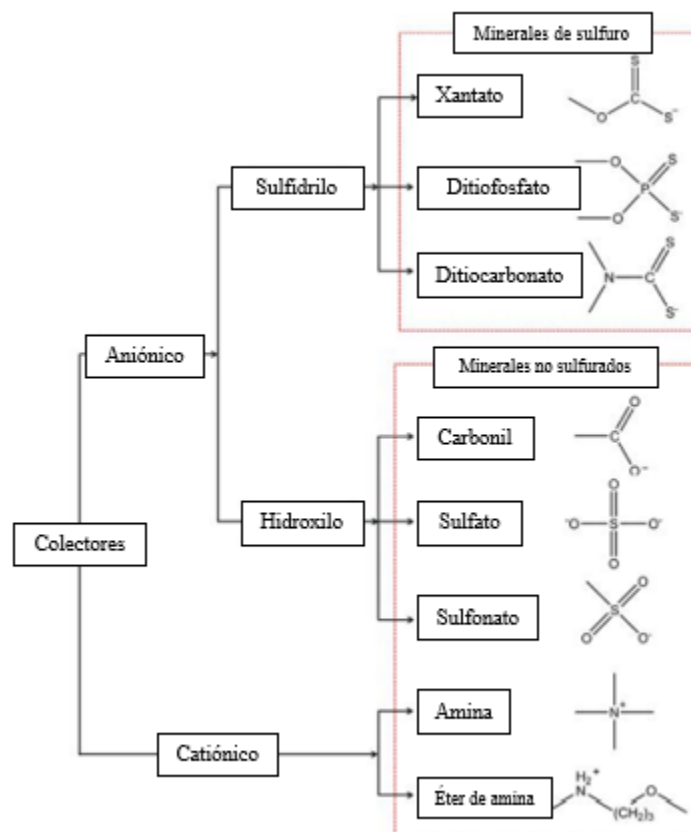


Figura 2.3. Clasificación de los colectores ionizantes según el tipo, aniónicos o catiónicos, y su aplicación, principalmente para no sulfurados o sulfurados (Wills & Finch, 2016).

Dentro de los colectores aniónicos, existen dos tipos principales según la estructura de su grupo polar: los de tipo sulfhidrilo y los de tipo oxihidrilo. El término sulfhidrilo hace referencia al grupo SH presente en su forma no disociada dentro del colector, mientras que tiol describe el carbono unido al grupo SH, representado como C-SH o R-SH. Ambos términos, sulfhidrilo y tiol, se emplean indistintamente para describir esta clase de colectores, que son ampliamente utilizados en la flotación de minerales sulfurados (Avotins et al., 1994). Por otro lado, los colectores de tipo oxihidrilo, que incluyen el grupo OH, se emplean mayormente en la flotación de minerales no sulfurados. En comparación con los colectores sulfhidrilo, suelen tener cadenas de hidrocarburos más largas y, por lo general, se presentan en forma de sales de sodio o potasio. Cabe destacar que los cationes de estas sales (Na^+ o K^+) no desempeñan un papel directo en la acción de estos colectores aniónicos.

En cuanto a los colectores catiónicos, su base química se encuentra en el nitrógeno pentavalente, como ocurre en las aminas primarias (grasas) y las aminas de éter, siendo estas últimas las más utilizadas (Nagaraj y Ravishankar, 2007). En este caso, la cadena de

hidrocarburos suele variar entre C12 y C24, mientras que el anión asociado, típicamente un haluro, no tiene un rol activo en la acción del colector. Estos colectores se emplean principalmente en la flotación de minerales no sulfurados.

En la flotación de minerales sulfurados, los colectores más importantes son los xantatos, ditiofosfatos y carbamatos. Entre los xantatos, siendo los más utilizados el etilo, isopropilo, isobutilo, amilo y hexilo (Adkins and Pearse, 1992). Los xantatos tienen buena solubilidad en agua y estabilidad en condiciones alcalinas con un costo relativamente bajo y facilidad de fabricación, transporte, almacenamiento y manipulación. Son especialmente efectivos para los minerales sulfurados sobre los minerales de ganga no sulfurados porque forman precipitados insolubles con metales básicos como el cobre, pero no con elementos como Si, Ca y Mg (Bulatovic, 2007).

La reacción entre el xantato y la superficie del mineral puede seguir dos mecanismos principales: el intercambio iónico y el mecanismo electroquímico.

- 1) En el caso del intercambio iónico, los minerales sulfurados se oxidan en presencia de oxígeno, generando especies como S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ y SO_4^{2-} . Estas especies pueden ser reemplazadas por el S del xantato, formándose un enlace químico entre el catión metálico del mineral y el azufre del xantato. Este mecanismo también explica por qué un pH elevado reduce la hidrofobicidad, ya que los iones OH^- compiten con el xantato por los sitios de adsorción en la superficie mineral (Wills y Finch, 2016).
- 2) En cuanto al mecanismo electroquímico, la superficie del mineral actúa simultáneamente como sitio anódico y catódico. En el sitio anódico, el mineral sufre oxidación, liberando electrones que son transferidos al sitio catódico. En este último, los electrones son aceptados por el oxígeno, generando iones OH^- . Posteriormente, en el sitio anódico, los electrones del xantato son transferidos al mineral. En este proceso, las reacciones electroquímicas involucran dos etapas principales: una reducción catódica del oxígeno, donde el mineral transfiere electrones al oxígeno, y una oxidación anódica, donde el colector de xantato transfiere electrones al mineral (Wills y Finch, 2016).

En cuanto a la interacción entre el xantato y la pirita, el único producto que se genera a partir de la oxidación del xantato en la superficie de este mineral es el dixantógeno. Este compuesto es una molécula neutra que se caracteriza por su alta hidrofobicidad y su baja solubilidad.

- **Espumantes**

Los espumantes son reactivos esenciales en el proceso de flotación, diseñados para facilitar la formación de espuma y prevenir tanto la coalescencia de las burbujas como su ruptura. Estas sustancias están formadas por moléculas heteropolaes que incluyen un grupo hidrófilo, responsable de interactuar en la interfaz aire-agua, y un grupo hidrófobo,

compuesto por una cadena de hidrocarburos que se orienta hacia el aire (Figura 2.4). Esta configuración reduce la tensión superficial de las burbujas, estabilizándolas (Wills y Finch, 2016).

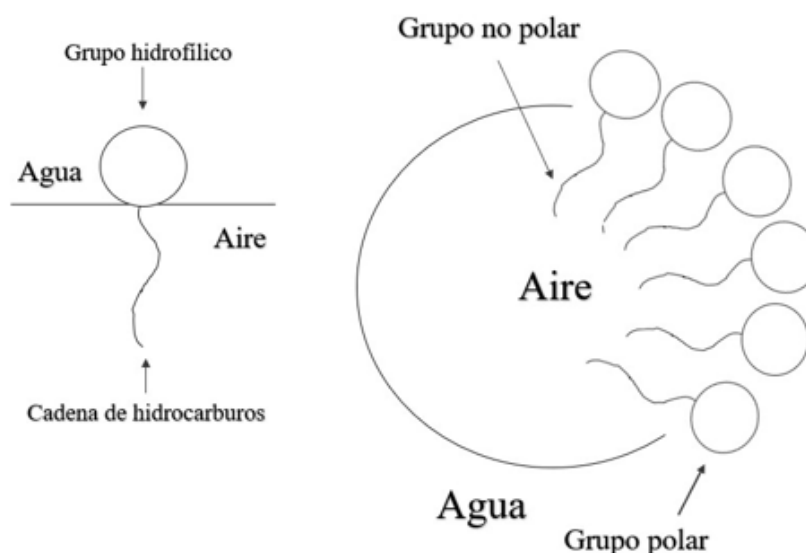


Figura 2.4. Estructura general de las moléculas de espumante y su orientación en la interfase aire-agua.

El grupo hidrófilo puede variar entre diferentes tipos (hidroxilo, carboxilo, carbonilo, amina y sulfo). Sin embargo, los espumantes más utilizados en la industria son los alcoholes, como el metilisobutilcarbinol (MIBC), y los poliglicoles, entre ellos DF250 y F150 (Bulatovic et al., 1998; Napier-Munn y Wills, 2006). En general, el MIBC se adapta a partículas más finas, los poliglicoles a partículas más gruesas (Klimpel, 1995).

Entre las principales funciones que tienen los espumantes en flotación se tienen (Klimpel and Isherwood, 1991):

- 1) Ayuda a la formación y conservación de pequeñas burbujas, al crear una capa protectora en la superficie de las burbujas. Esta estabilidad es crucial para aumentar la eficiencia del proceso de flotación, ya que las burbujas pequeñas ofrecen una mayor área superficial, mejorando la probabilidad de colisión y adhesión de partículas minerales hidrofóbicas.
- 2) Reduce la velocidad de ascenso de las burbujas. Esto se logra al aumentar la viscosidad del líquido que rodea la burbuja y al evitar deformaciones en su estructura. Una velocidad de ascenso más baja permite que las partículas hidrofóbicas tengan más tiempo para adherirse a las burbujas, optimizando la separación de los minerales valiosos.
- 3) Ayuda a la formación de espuma, gracias a su estructura molecular heteropolar, donde el grupo hidrofóbico (orientado hacia el aire) estabiliza las burbujas en la espuma, mientras que el grupo hidrófilo (en contacto con el agua) asegura la cohesión entre las burbujas. De esta manera, la espuma actúa como el medio de transporte para los minerales valiosos hacia su recolección.

- **Modificadores**

Los reguladores, también conocidos como modificadores, desempeñan un papel fundamental en el proceso de flotación al ajustar la acción del colector sobre la superficie de los minerales. Estos reactivos pueden intensificar o disminuir la capacidad hidrofóbica inducida por el colector, logrando que este actúe de manera más selectiva sobre minerales específicos. Según su función, los reguladores se dividen en cuatro categorías principales: activadores, depresores, dispersantes y modificadores de pH (Wills y Finch, 2016).

- 1) Los activadores mejoran la flotación de ciertos minerales al modificar su superficie para que interactúen mejor con los colectores. Estos reactivos son clave para minerales que naturalmente presentan baja flotabilidad. Generalmente son sales inorgánicas solubles que se ionizan en solución, los iones reaccionan entonces con la superficie del mineral alterando su estructura y creando sitios activos en la superficie del mineral que permitan la adsorción con colectores.
- 2) Los depresores inhiben la flotación de minerales no deseados, aumentando la selectividad del proceso. Actúan modificando la superficie de los minerales para hacerlos más hidrofílicos. Los reactivos involucrados se dividen en tres clases (Nagaraj y Ravishankar, 2007): inorgánicos, orgánicos pequeños y polímeros orgánicos. El mecanismo de acción de los depresores puede ser por adsorción física o química en la superficie del mineral o por formación de películas de compuestos no flotantes que bloquean la adsorción de colectores.
- 3) Los dispersantes facilitan la dispersión de ciertas partículas que la pulpa contiene en suspensión o sobre la superficie de ellas, evitando así la aglomeración de partículas minerales, asegurando una distribución uniforme en la pulpa. Esto mejora la interacción entre las partículas y los reactivos. Un reactivo utilizado principalmente como dispersante es el silicato de sodio, que dispersa arcillas y silicatos, evitando que interfieran con el proceso de flotación. Otro ejemplo de dispersante son los polifosfatos, estos evitan la formación de aglomerados en minerales de difícil separación. Los dispersantes también reducen la viscosidad de la pulpa al reducir las interacciones entre partículas (Jones y Horsley, 2000; Nagaraj y Ravishankar, 2007).
- 4) Los reguladores de pH ajustan la acidez o alcalinidad del medio, controlando la carga superficial de los minerales y su interacción con los colectores. El pH influye significativamente en la selectividad del proceso de flotación, ya que éste se realiza comúnmente en condiciones alcalinas, lo que presenta varias ventajas. Por un lado, la mayoría de los colectores, como los xantatos, mantienen su estabilidad en este rango de pH. Por otro lado, se reduce significativamente la corrosión de equipos como celdas, tuberías y otros componentes del sistema. Para controlar la alcalinidad, se utilizan reactivos como la cal y el carbonato de sodio, mientras que el hidróxido de sodio y el amoníaco se emplean con menor frecuencia. La cal es por mucho el regulador más comúnmente usado (Wills y Finch, 2016), es utilizada para elevar el pH, favoreciendo la flotación de sulfuros de cobre como la calcopirita y al mismo tiempo deprimiendo la pirita. A pH alcalino, la pirita forma una capa de óxidos que inhibe su flotabilidad (Chandrababha et al., 2004, 2005).

2.1.2. Cinética de flotación

La cinética de flotación es el estudio de la velocidad a la que ocurre el proceso de flotación, es decir, la rapidez con la que las partículas minerales valiosas se separan de la ganga y se recuperan en el concentrado. Este análisis permite identificar cómo varía la composición del concentrado en relación con el mineral de interés a medida que transcurre el tiempo durante la operación.

Dentro del análisis de la cinética de flotación, destacan dos modelos principales que se utilizan para describir este fenómeno: el modelo de Klimpel y el modelo de García-Zúñiga.

- **Modelo cinético de García-Zúñiga**

El modelo cinético de García-Zúñiga establece que la concentración del mineral flotable (C) es proporcional a la cantidad de reactivo utilizado, bajo las siguientes premisas: Se asume un orden de reacción unitario ($n=1$) y que la constante cinética de reacción (k) se considera un valor fijo.

La evidencia experimental respalda la aplicabilidad del modelo de García-Zúñiga en flotaciones de corta duración. Este enfoque, que supone un valor constante para k, permite observar que, en tiempos prolongados, la pendiente de la curva de recuperación varía significativamente (García-Zúñiga, 1935). Este modelo es útil en sistemas donde la respuesta cinética es relativamente uniforme, ya que es un modelo sencillo que no considera explícitamente la existencia de fracciones rápidas, lentas o no flotables.

Se puede representar una ecuación diferencial de velocidad de flotación (Ecuación 1) o como recuperación en función del tiempo (Ecuación 2).

$$-\frac{dc}{dt} = k * c^n \quad (1)$$

$$R(t) = R_{\infty} * (1 - e^{-tk_{GZ}}) \quad (2)$$

Donde:

c: Concentración de especie flotable.

n: Orden de reacción

R(t): Recuperación acumulada para el tiempo t (%)

R_{∞} : Recuperación a tiempo infinito (%). Corresponde a la máxima recuperación obtenible de la especie o elemento de interés para las condiciones dadas

k_{GZ} : Constante cinética de García-Zúñiga (1/min).

t: Tiempo de flotación (min).

- **Modelo cinético de Klimpel**

El modelo de Klimpel plantea que no existe una constante de flotación fija, lo que lleva a considerar dos aspectos clave: la cinética de flotación está influenciada por el tiempo y la constante de flotación debe interpretarse como una variable estadística que se distribuye a lo largo del tiempo. Este enfoque resulta particularmente útil para analizar procesos de flotación con tiempos prolongados.

El modelo matemático desarrollado por Klimpel (Ecuación 3) para estudiar los parámetros de la cinética de flotación se fundamenta en una distribución rectangular de flotabilidades. Esta aproximación permite describir de manera efectiva las variaciones en el comportamiento de las partículas durante el proceso (Klimpel, 1980). Este modelo es muy usado en estudios de cinética más detallados, en especial cuando se analizan muestras con mezcla de especies minerales o diferente grado de liberación.

$$R(t) = R_{\infty} * \left[1 - \left(\frac{1}{kt} \right) * (1 - e^{-tk_{Klimpel}}) \right] \quad (3)$$

Donde:

$R(t)$: Recuperación acumulada para el tiempo t (%)

R_{∞} : Recuperación a tiempo infinito (%). Corresponde a la máxima recuperación obtenible de la especie o elemento de interés para las condiciones dadas

$k_{Klimpel}$: Constante cinética de Klimpel (1/min).

t : Tiempo de flotación (min).

En estos modelos, la constante cinética de velocidad (k) es la que indica que tan rápido flota el mineral. Mientras mayor es k , más rápido es el proceso de flotación.

Los parámetros R_{∞} y k son característicos de cada componente flotable (por ejemplo, cobre, molibdeno o hierro) y dependen tanto de la etapa de flotación en la que se encuentren (rougher, cleaner, recleaner, scavenger, etc.) como de las propiedades del mineral (granulometría, grado de liberación) y las condiciones operativas (pH, tipo y dosis de reactivos, velocidad de agitación, flujo de aire, diseño de la celda, entre otros). Por esta razón, dichos parámetros deben determinarse específicamente para cada situación y para cada componente de la mena.

El modelo de García-Zúñiga parte del supuesto de que todas las partículas presentan la misma velocidad de flotación, por lo que utiliza una constante cinética única (k_{GZ}) que representa el comportamiento de todo el mineral flotable (Figura 2.5a). En contraste, el modelo de Klimpel considera que las partículas poseen velocidades de flotación distintas, lo que implica la existencia de un número infinito de constantes cinéticas, una para cada fracción flotable. Este modelo también asume que todas las fracciones flotables son de igual magnitud, por lo que las constantes cinéticas se distribuyen de manera rectangular, con valores que van desde 0 hasta una constante máxima (k_{max}). Esta última corresponde a la constante cinética de Klimpel ($k_{Klimpel} = k_{max}$) (Figura 2.5b).

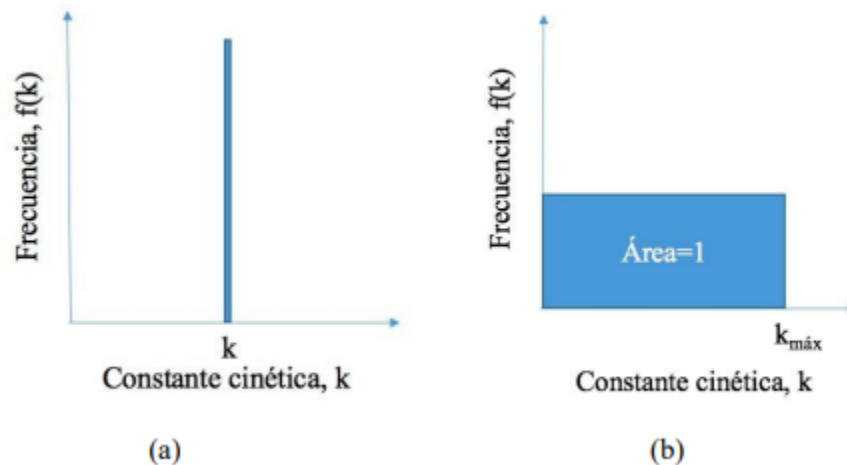


Figura 2.5. (a) Distribución de constantes cinéticas del modelo de García Zúñiga. (b) Distribución de constantes cinéticas del modelo de Klimpel.

2.2. Bacterias Capaces de Oxidar Hierro y Componentes de Sulfuro

Los microorganismos capaces de oxidar compuestos de hierro y azufre incluyen bacterias y arqueas acidófilas y aerobias, ampliamente utilizadas en biolixiviación. Estos microorganismos son quimiolitautotrófos, lo que significa que obtienen energía mediante la oxidación de compuestos inorgánicos (quimiolitótropa) y adquieren carbono a partir del dióxido de carbono (CO_2) presente en el aire, utilizando el ciclo de Calvin-Benson (autótrofo). Según su temperatura óptima de crecimiento, estos microorganismos se clasifican en tres grupos: mesófilos (hasta aproximadamente 40°C), moderadamente termófilos (entre 40°C y 55°C) y extremadamente termófilos (entre 55°C y 80°C). La mayoría son bacterias mesófilas y moderadamente termófilas, mientras que las arqueas predominan en las condiciones termófilas extremas. La Tabla 2.1 presenta un resumen de las bacterias y arqueas, indicando sus rangos óptimos de pH y temperatura de crecimiento (Donati & Sand, 2007).

Tabla 2.1. Rangos óptimos de pH y temperatura de oxidación de sulfuros metálicos para microorganismos acidófilos, mesófilos y moderadamente termófilos (Donati & Sand, 2007).

Especie	pH óptimo	Rango de pH aceptable	Temperatura óptima ($^\circ\text{C}$)	Rango de temperatura aceptable ($^\circ\text{C}$)
<i>Acidimicrobium ferrooxidans</i>	2	SI	45 – 50	< 30 – 35
<i>Acidithiobacillus albertensis</i>	3,5 – 4,0	2,0 – 4,5	25 – 30	SI
<i>Acidithiobacillus caldus</i>	2,0 – 2,5	1,0 – 3,5	45	32 – 52
<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	2,5	1,3 – 4,5	30 -35	10 – 37
<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	2,0 – 3,0	0,5 – 5,5	28 – 30	10 – 37
<i>Alicyclobacillus disulfidooxidans</i>	1,5 – 2,5	0,5 – 6,0	35	4 – 40

<i>Alicyclobacillus tolerans</i>	2,5 – 2,7	1,5 – 5,0	37 – 42	<20 – 55
<i>“Caldibacillus ferrivorus”</i>	1,8	SI	45	<35 - >55
<i>“Ferrimicrobium acidiphilum”</i>	2,0 -2,5	1,3 – 4,8	37	<10 – 45
<i>Leptospirillum ferriphilum</i>	1,3 – 1,8	SI	30 – 37	SI – 45
<i>“Leptospirillum ferrodiazotrophum”</i>	SI	< 1,2 <	SI	< 37 <
<i>Leptospirillum ferrooxidans</i>	1,5 – 3,0	1,3 – 4,0	28 – 30	SI
<i>Sulfobacillus acidophilus</i>	2	SI	45 – 50	< 30 – 55
<i>“Sulfobacillus montserratensis”</i>	1,6	0,7 – >2	37	<30 – 43
<i>Sulfobacillus sibiricus</i>	2,2 – 2,5	1,1 – 3,5	55	17 – 60
<i>Sulfobacillus thermosulfidooxidans</i>	2	1,5 – 5,5	45 – 48	20 – 60
<i>Sulfobacillus thermotolerans</i>	2,0 – 2,5	1,2 – 5,0	40	20 – 60
<i>“Thiobacillus plumbophilus”</i>	SI	4,0 – 6,5	27	9 – 41
<i>“Thiobacillus prosperus”</i>	2	1,0 – 4,5	33 – 37	23 – 41
<i>Thiomonas cuprina</i>	3,5 – 4	1,5 – 7,2	30 – 36	20 – 45

*SI: Sin información.

Entre los microorganismos más utilizados en la biolixiviación se destacan las bacterias *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* y *Leptospirillum ferrooxidans*. Las especies del género *Acidithiobacillus* son bacilos móviles y gramnegativos. Por otro lado, las bacterias del género *Leptospirillum* son móviles, con formas que varían de vibrioides a espirilos, aunque pueden adoptar formas de cocos o pseudococos dependiendo de las condiciones ambientales y la etapa de crecimiento. También son gramnegativas.

Las bacterias gramnegativas presentan una estructura más compleja en comparación con las grampositivas. Su membrana externa se encuentra situada sobre una capa delgada de peptidoglicano. Esta bicapa lipídica y proteica contiene proteínas, fosfolípidos y lipopolisacáridos, y actúa como una barrera que separa el ambiente externo del espacio periplásmico. Entre la membrana externa y la membrana plasmática se encuentra una matriz densa de textura gelatinosa conocida como periplasma. Por lo tanto, la envoltura de las bacterias gramnegativas está formada por tres componentes principales: la membrana externa, la capa de peptidoglicano y el periplasma (Figura 2.6).

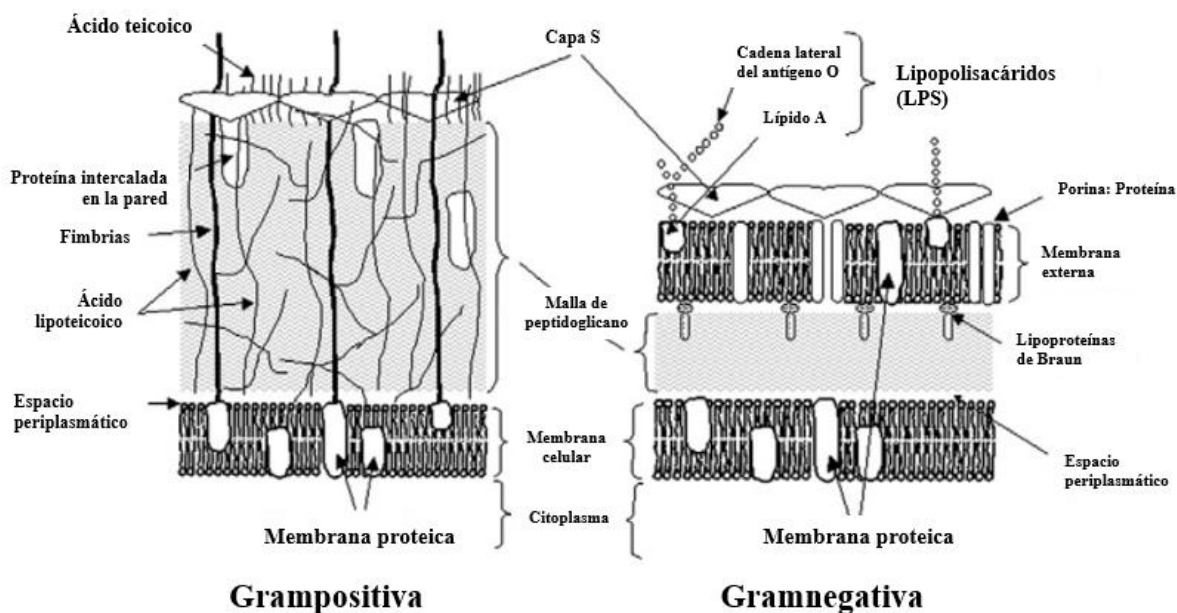


Figura 2.6. Superficie celular bacteriana (Hammond et al., 1984; Hancock, 1991).

A. ferrooxidans es una proteobacteria extremófila. Su metabolismo es quimiolitotrófico y autótrofo, lo que le permite obtener electrones (oxidación) de compuestos inorgánicos reducidos de azufre (RISCs) o de sulfuros metálicos Fe(II) como la pirita (FeS_2) y la calcopirita (CuFeS_2). Estos compuestos son oxidados y generan hierro férrico, sulfatos y ácido sulfúrico. Esta bacteria puede desarrollarse sobre minerales como arsenopirita (AsFeS), bornita (Cu_5FeS_4), calcosina (Cu_2S), calcopirita (CuFeS_2), covelita (CuS), enargita ($3 \text{ Cu}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_5$), galena (PbS), pirita (FeS_2), entre otros. También es capaz de desarrollarse en sulfuro de galio y sulfuros metálicos sintéticos. Su capacidad para tolerar altas concentraciones de iones metálicos le permite prosperar en ambientes extremos como suelos ácidos, depósitos de azufre y desechos mineros (Rawlings, 2005; Donati & Sand, 2007).

Por su parte, *A. thiooxidans* puede oxidar compuestos de azufre, pero no es capaz de oxidar Fe(II). Este microorganismo crece en sulfuros metálicos como covelita, galena, esfalerita y wurtzita, aunque no puede oxidar pirita. Al igual que *A. ferrooxidans*, sus cepas se han aislado de ambientes ácidos (Donati et al., 2007).

Finalmente, *L. ferrooxidans* oxida Fe(II) pero no compuestos de azufre. Es capaz de desarrollarse en minerales como pirita, esfalerita y calcopirita, y demuestra resistencia frente a iones metálicos (Donati & Sand, 2007).

- **Carga superficial de las bacterias**

En condiciones de pH fisiológico, las bacterias presentan una carga negativa en la superficie de su pared celular. Esto se debe a la ionización de los grupos funcionales presentes

en su superficie, como fosfatos, aminos y carboxilatos, un proceso que está estrechamente relacionado con el pH del medio (Kinnunen et al.,2020).

Desde una perspectiva fisicoquímica, las bacterias se comportan como sistemas coloidales en solución. La neutralización de su carga superficial resulta del equilibrio entre las fuerzas químicas y electrostáticas. Los contraiones en el medio se asocian con los grupos cargados de la superficie bacteriana, formando una doble capa eléctrica en la interfaz célula/solución (Chandraprabha y Natarajan, 2009). Las propiedades de la carga pueden caracterizarse mediante el potencial zeta y el punto isoeléctrico, evaluados a través de la movilidad electroforética. En medios con alta fuerza iónica, la capacidad de las bacterias para adherirse a superficies cargadas negativamente aumenta, ya que la mayor disponibilidad de iones permite que actúen como puentes entre las superficies célula/mineral y se reduzca el grosor de la doble capa eléctrica. Por el contrario, la adhesión bacteriana a superficies con carga positiva, como los oxihidróxidos de hierro y otros metales, alcanza su máximo en condiciones de baja fuerza iónica. Similar a la adsorción de aniones inorgánicos, la interacción de las bacterias con estas superficies también depende del pH. En resumen, la adsorción bacteriana a superficies cargadas positivamente, como las de hierro, es más efectiva bajo una baja fuerza iónica y en función del pH del sistema.

- **Naturaleza hidrofílica de la superficie celular**

La afinidad celular por el agua resulta de una combinación de estructuras o moléculas hidrofílicas presentes en la superficie bacteriana. La cantidad de lípidos en la pared celular juega un papel clave en esta propiedad, ya que una mayor proporción de lípidos aumenta la hidrofilia de la célula. Además, los grupos ricos en nitrógeno presentes en la superficie celular también contribuyen a inducir características hidrofílicas a las superficies minerales.

Esta característica tiene un impacto directo en diversos procesos: en la floculación mediante la interacción célula-célula, en flotación debido a la interacción bacteria-gas y en la adhesión celular cuando hay contacto con partículas sólidas o líquidas. A medida que la hidrofiliidad bacteriana aumenta, la fuerza de repulsión con colectores aniónicos (como xantato) y con burbujas aumenta, mejorando las interacciones con otras superficies.

Las bacterias hidrofílicas tienden a adherirse a las superficies debido a la repulsión que ejercen sobre las moléculas polares de agua. Sin embargo, cuando la carga superficial de la célula aumenta, también lo hace la probabilidad de interacciones polares con el agua, lo que disminuye la hidrofiliidad. En este sentido, cualquier tratamiento que reduzca la carga negativa de la superficie bacteriana potenciará su hidrofiliidad. Un mayor nivel de hidrofiliidad reduce la movilidad eléctrica y, en consecuencia, promueve una mayor adhesión celular.

Su carácter hidrofílico está determinado por la composición química y la organización física de las capas externas de la pared celular. Las proteínas y los polisacáridos de la superficie juegan un rol importante en la adhesión celular. Estas moléculas hidrofílicas

pueden actuar como un puente, conectando los ácidos grasos o lípidos asociados a la pared celular y facilitando las interacciones con otras superficies (van Loosdrecht et al., 1987).

- **Función del material polimérico extracelular**

Las sustancias poliméricas extracelulares (EPS) se definen como polímeros orgánicos de origen microbiano que, en los sistemas de biopelículas, desempeñan un papel crucial al unir las células entre sí y con partículas externas (cohesión) y al sustrato (adhesión). En las bacterias grampositivas, los EPS se encuentran sobre la capa de peptidoglicano de la pared celular, mientras que en las gramnegativas se localizan fuera de la membrana externa. Aunque su composición varía incluso entre cepas de la misma especie, generalmente están compuestos por una mezcla de macromoléculas, como proteínas, polisacáridos, lípidos y ácidos nucleicos, que facilitan la adhesión bacteriana al sustrato (Diao et al., 2014).

El sustrato de crecimiento influye directamente en la composición de los EPS (Devasia et al., 1993), lo que a su vez determina las propiedades superficiales de las bacterias. Por ejemplo, las bacterias cultivadas en sulfato de Fe(II) presentan EPS con mayor contenido de iones Fe(III) y azúcares en comparación con aquellas cultivadas en azufre. Esto les confiere una mayor hidrofilia.

En contraste, los EPS de bacterias cultivadas en azufre carecen de Fe(III) y contienen una mayor proporción de lípidos y ácidos grasos libres, lo que incrementa su hidrofobicidad y favorece una fijación basada en interacciones hidrófobas. Por su parte, las bacterias cultivadas en pirita presentan EPS con una composición intermedia, lo que les permite adherirse tanto a la pirita como al azufre a través de fuerzas hidrofílicas y/o electrostáticas (Gehrke et al., 1998).

Los EPS no solo son fundamentales en la adhesión celular, sino también en la protección de las bacterias contra compuestos tóxicos. Sin embargo, en cultivos a escala de laboratorio, su presencia no es esencial, ya que no afecta directamente al crecimiento bacteriano.

En el contexto del procesamiento de minerales sulfurados, se ha observado que los EPS que rodean a las células de *A. ferrooxidans* y *L. ferrooxidans* adheridas a la superficie mineral están impregnados de iones férricos hexahidratados y gránulos de politionato, que aparecen incorporados como depósitos de azufre coloreado (Arredondo et al., 1994).

Por otra parte, durante la depresión de pirita en biolixiviación, las células se adhieren a la superficie del mineral a través de los EPS, lo que permite la oxidación del mineral y la producción de ácido sulfúrico e iones férricos Fe(III). La adhesión inicial, en condiciones de pH ácido, es facilitada por los iones férricos complejados por exopolímeros, mediante interacciones electrónicas con la superficie cargada negativamente del mineral. Las células desprovistas de EPS no son capaces de atacar ni oxidar la pirita. Además, los iones férricos están presumiblemente unidos a subunidades de ácido glucurónico presentes en la parte

carbohidratada de los EPS, lo que otorga a las células una carga positiva neta que favorece su fijación y ataque sobre la pirita.

Los iones Fe(III) son esenciales para la adherencia bacteriana y también participan activamente en las primeras etapas de la degradación de sulfuros metálicos. Para que la biolixiviación comience, debe haber una cantidad mínima de 0,2 g/L de hierro en el medio, ya sea generado por la oxidación química de iones ferrosos o añadido externamente. Una vez que se alcanza esta concentración, las células de *A. ferrooxidans* pueden iniciar la lixiviación de la pirita sin una fase inicial de ataque (Ballester, 2005).

Tributsch (2001) destaca la importancia de los EPS en el uso de microorganismos para el procesamiento de minerales, ya que, en algunos casos, las bacterias no pueden aprovechar directamente las especies químicas disponibles en su entorno natural. En tales situaciones, deben generar un portador energético de naturaleza química o incrementar artificialmente la concentración del aceptor final de electrones (Fe^{3+}) cerca de la superficie del mineral. En ambos escenarios, la bacteria crea una zona de reacción controlada, representada por una capa de EPS situada entre la membrana bacteriana y el sulfuro (Figura 2.7).

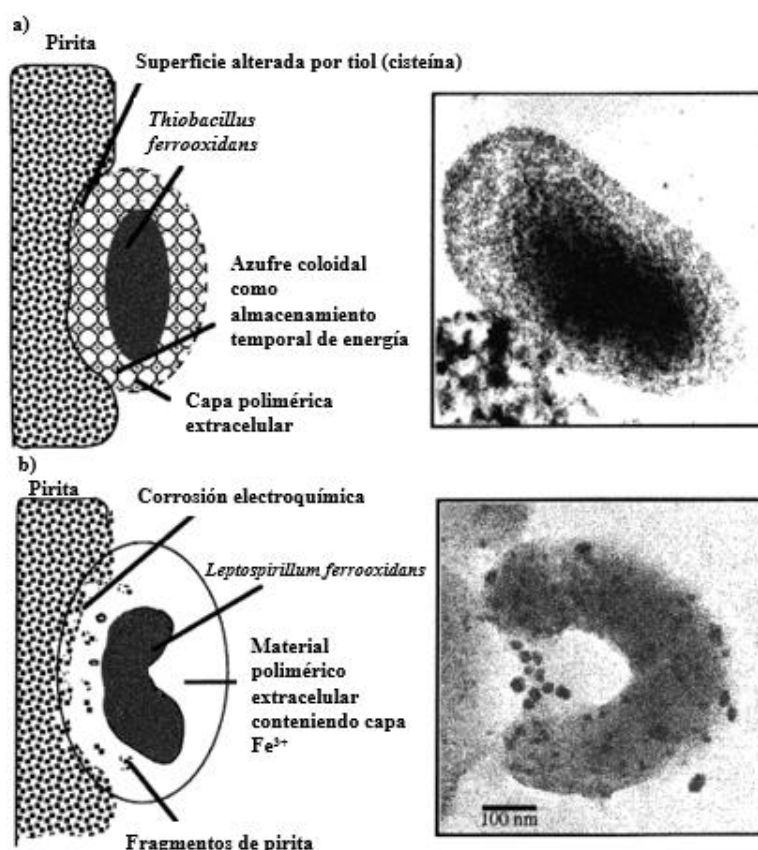


Figura 2.7. Lixiviación por contacto, durante la cual las bacterias acondicionan activamente la interfaz pirita proporcionando una capa polimérica extracelular como medio de reacción: (a) *T. ferrooxidans* durante la extracción de azufre, (b) *L. ferrooxidans* durante la despolarización de la pirita.

2.2.1. Interacción entre microorganismos y minerales sulfurados

Para que los microorganismos mejoren el rendimiento de la flotación y compitan eficazmente con los reactivos químicos convencionales, es necesario emplear altas concentraciones de estos. Diversos estudios han demostrado que el uso de bacterias es eficaz en el tratamiento de diferentes tipos de minerales, utilizando distintas cepas (Chandrababha y Natarajan, 2009).

Un factor clave en la flotación con microorganismos es la adaptación de las células al mineral que se desea procesar. Las células adaptadas al mineral tienden a rendir mejor en procesos de bioflotación que aquellas que no han sido sometidas a dicha adaptación (Misra et al., 1996; Kinnunen et al., 2020).

Ohmura et al. (1993) estudiaron el efecto de *Acidithiobacillus ferrooxidans*, cultivada en sulfato de Fe(II), sobre la flotación de pirita. Los experimentos de bioflotación se llevaron a cabo en una micro columna durante 2 minutos, utilizando aire a un caudal de 1 l/min y metil isobutil carbinol (MIBC) como espumante. Antes del proceso de flotación, la pirita fue sometida a un bioacondicionamiento de 10 minutos con tres tipos de suspensiones biológicas: una suspensión bacteriana a pH 2, una suspensión de cultivo (conteniendo bacterias y productos metabólicos) y una suspensión con solo productos metabólicos. Adicionalmente, evaluaron la relación entre la adherencia de bacterias y la depresión de la pirita, comparando bacterias activas e inhibidas (para desactivar las bacterias, se suspendieron en una solución de cianuro de sodio de 10 μ M durante 10 minutos). Estos ensayos se realizaron con agua dulce.

En la Figura 2.8 se observa el efecto de las diferentes suspensiones biológicas sobre la recuperación de pirita. En el control, una solución de ácido sulfúrico a pH 2, la recuperación alcanzó el 92%. Sin embargo, esta disminuyó al 32% cuando se utilizó una suspensión bacteriana ($5,5 \times 10^8$ bacterias/ml). Para la suspensión de cultivo ($4,4 \times 10^8$ bacterias/ml) y la suspensión con productos metabólicos, la recuperación fue del 41% y 72%, respectivamente. Esto sugiere que las bacterias ejercen un efecto depresor mayor sobre la pirita en comparación con sus productos metabólicos.

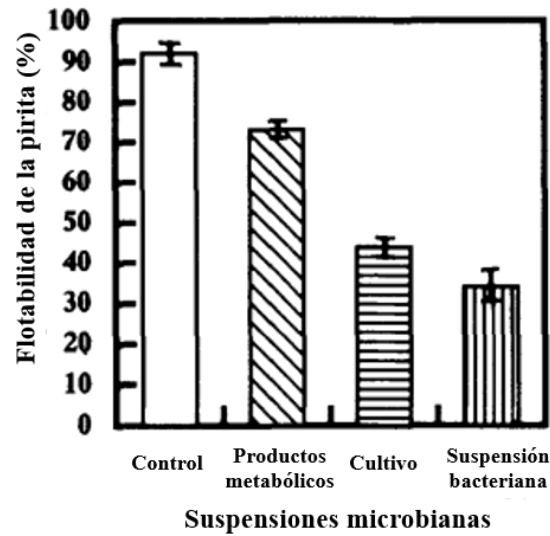


Figura 2.8. Efecto de las supresiones microbianas en el cultivo de *A. ferrooxidans* sobre la flotabilidad de la pirita (Ohmura et al., 1993).

Este estudio también muestra cómo *A. ferrooxidans*, tanto activa como desactivada, afecta la recuperación de pirita, además de ilustrar la relación entre el número de bacterias adheridas y la flotabilidad de la pirita (Figura 2.9). Por otra parte, no hubo diferencias significativas en la supresión de la flotabilidad de la pirita entre bacterias con diferentes capacidades oxidantes del hierro (Figura 2.10).

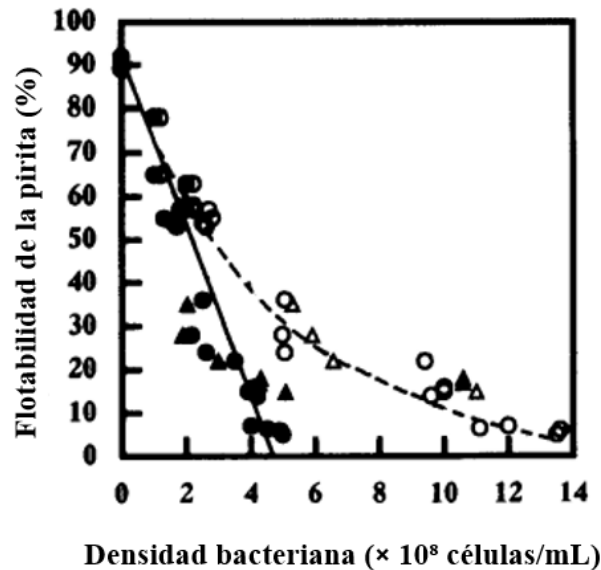


Figura 2.9. Efecto de *A. ferrooxidans* desactivada (triángulos) y activa (círculos) en la recuperación de pirita. Los símbolos rellenos y vacíos representan bacterias adheridas y agregadas, respectivamente (Ohmura et al., 1993).

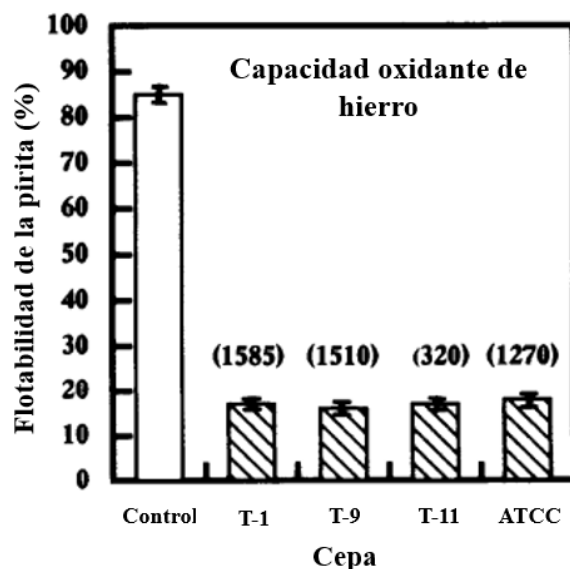


Figura 2.10. Efecto de las bacterias con diferentes capacidades oxidantes de hierro en la supresión de la flotabilidad de la pirita. (Ohmura et al., 1993).

La adición de bacterias al sistema de flotación reduce de manera exponencial la flotabilidad de la pirita. Es evidente que la oxidación superficial de la pirita por bacterias no tiene relación con el efecto supresor de la flotabilidad de la pirita. Gracias a este estudio, se pudo demostrar también que este efecto depresor aumenta con el número de bacterias adheridas a la superficie del mineral, mostrando una correlación directa entre la cantidad de células adheridas y la disminución en la recuperación de pirita (línea continua). Tanto las bacterias activas como las desactivadas demostraron la capacidad de adherirse a la pirita y suprimir su flotabilidad, lo que indica que el principal mecanismo de depresión es la unión de las bacterias a la superficie del mineral, en lugar de un proceso de biooxidación.

La interacción entre bacterias y minerales ocurre principalmente mediante procesos de oxidación o reducción, así como a través de la producción de EPS y polisacáridos. Las membranas celulares de los microorganismos varían en su composición de proteínas y liposacáridos según el entorno en el que se encuentran, lo que confiere a cada cepa propiedades bioquímicas y cargas superficiales únicas. Además, si la carga superficial de las bacterias aumenta, las interacciones polares con moléculas de agua también aumentan, lo que disminuye la hidrofobicidad. Asimismo, el pH de la solución influye tanto en la carga superficial del mineral como en la de las bacterias. Cuando ambos tienen la misma carga, se generan fuerzas de repulsión que reducen la adsorción. Por otro lado, cerca del punto isoelectrónico de las bacterias, donde la carga neta es casi nula, la repulsión desaparece.

En el proceso de flotación, el comportamiento de las bacterias está vinculado al pH. Por encima del punto isoelectrónico, las bacterias adquieren carga negativa, mientras que por debajo de este punto se cargan positivamente. La carga superficial de los microorganismos influye en su capacidad para adherirse a sustratos durante las diferentes etapas de crecimiento. Los sustratos hidrofóbicos tienden a retener más células hidrofóbicas,

promoviendo la adherencia bacteriana a sustratos en lugar de partículas cargadas (Chandraprabha y Natarajan, 2009).

La Vars et al. (2018) detectó la presencia de EPS producidos por *A. ferrooxidans* apenas dos horas después del contacto con el mineral (pirita). Durante las etapas iniciales, las bacterias secretaron polisacáridos y compuestos de ácidos grasos, mientras que, en fases más avanzadas, produjeron EPS ricos en proteínas y ácidos nucleicos hidrofílicos. En general, la composición de los compuestos excretados varía dependiendo de la etapa de formación de EPS. Por su parte, Bleeze et al. (2018) observó que *Leptospirillum ferrooxidans* se adhería preferentemente a la pirita sobre la calcopirita, formando biopelículas más desarrolladas en el mineral al que mostraba mayor afinidad.

La adhesión bacteriana a los minerales está relacionada con el potencial eléctrico y la hidrofiliidad, así como también por las características interfaciales y superficiales del mineral en un sistema acuoso. Este proceso ocurre en dos etapas principales: una adhesión primaria, de carácter reversible, y una adhesión secundaria, que es irreversible. Esta última implica la formación de una biopelícula compuesta por polisacáridos, proteínas, ácidos nucleicos y lípidos. Cada una de estas fases es regulada por la expresión de diferentes productos génicos. Los mecanismos que facilitan el transporte de bacterias hacia el sustrato incluyen el movimiento browniano, la gravitación, la difusión, la convección y la motilidad intrínseca de los microorganismos (Chandraprabha y Natarajan, 2009).

La unión bacteriana comienza con una etapa inicial de adsorción, mediada por fuerzas electrostáticas o hidrofílicas. Esta fase es reversible y depende de diversas variables fisicoquímicas que determinan la interacción entre la superficie celular y la superficie acondicionada del mineral. Para que esta adhesión inicial tenga lugar, el microorganismo debe acercarse a una distancia inferior a 1 nm de la superficie del sustrato. La estabilidad de la unión se define por la suma neta de las fuerzas de atracción y repulsión que operan entre ambas superficies.

En la segunda fase, la adhesión se vuelve irreversible debido a la unión molecular específica entre adhesinas bacterianas y la superficie del sustrato. Durante esta etapa, las bacterias producen exopolímeros que anclan la célula a la superficie mineral. Esta producción de EPS es estimulada por la adsorción inicial, y los microorganismos adheridos comienzan a multiplicarse y a formar una biopelícula sobre la superficie.

Se describen dos enfoques principales para estudiar la adhesión celular: el enfoque termodinámico y el enfoque DLVO clásico. El enfoque termodinámico se basa en las energías libres superficiales de las especies que interactúan y no considera las interacciones electrostáticas, mientras que el enfoque DLVO incorpora tanto las fuerzas atractivas como las repulsivas en un balance energético para describir este fenómeno (Chandraprabha y Natarajan, 2009).

El balance de energía del modelo termodinámico es:

$$\Delta G_{adhesión} = \gamma_{sb} - \gamma_{sl} - \gamma_{bl}$$

Donde, γ_{sb} , γ_{sl} , γ_{bl} son las energía libre interfacial bacteria/sustrato, sustrato/líquido y bacteria/líquido respectivamente.

La adhesión se considera favorable cuando la energía libre de adhesión tiene un valor negativo ($\Delta G_{\text{adhesión}} < 0$). Aunque determinar experimentalmente las energías libres interfaciales es un desafío, es posible medir los ángulos de contacto en superficies sólidas y bacterianas. Estos ángulos pueden relacionarse con la energía libre superficial mediante la ecuación de Young:

$$\gamma_{lg} \cdot \cos \theta = \gamma_{sg} - \gamma_{sl}$$

Los subíndices l, g y s indican fases líquidas, gaseosas y sólidas respectivamente.

El enfoque fisicoquímico para estudiar la adhesión bacteriana, que considera la influencia de las interacciones de carga eléctrica, se basa en la teoría DLVO. Esta teoría se utiliza principalmente para analizar la cinética de la adhesión microbiana, describiéndola como un equilibrio entre las fuerzas atractivas de van der Waals y las fuerzas electrostáticas, que pueden ser repulsivas o atractivas.

La teoría DLVO extendida, propuesta por Van Oss, Good y Chaudhury (1986), amplía el alcance de la teoría DLVO clásica al incluir las interacciones ácido-base de Lewis de corto alcance. Este enfoque considera tanto la atracción hidrofílica como la repulsión hidrofóbica, aspectos que han sido incorporados para explicar el origen de las interacciones hidrofóbicas en la adhesión microbiana. En este modelo, se tienen en cuenta cuatro tipos principales de interacciones no covalentes: las fuerzas de Lifshitz–van der Waals, las fuerzas electrostáticas, las interacciones ácido-base de Lewis y las fuerzas derivadas del movimiento browniano. Las cargas eléctricas de las superficies determinan las fuerzas electrostáticas, mientras que los ángulos de contacto proporcionan información sobre las fuerzas hidrofílicas.

Las fuerzas de adherencia entre bacterias *A. ferrooxidans* y sulfuros de cobre, como la calcopirita, están reguladas principalmente por interacciones electrostáticas e hidrofílicas. Similares a las observadas en *A. thiooxidans*, aunque menores en comparación con *L. ferrooxidans*. La fuerza adhesiva tiene una estrecha relación con la adhesión inicial: a mayor fuerza adhesiva, más células se fijan a la superficie mineral. Además, los EPS desempeñan un papel crucial en este proceso, ya que su eliminación disminuye significativamente tanto la fuerza de adherencia como la fijación bacteriana (Zhu et al., 2012).

Como ya se ha mencionado, la densidad de adhesión de las bacterias a un sólido está influenciada por la cantidad y composición de sus EPS, las cuales dependen del sustrato de crecimiento. Sin embargo, independientemente del sustrato utilizado, *A. ferrooxidans* muestra una mayor capacidad de adherencia a ciertos minerales en comparación a otros. Diversos estudios han demostrado que *A. ferrooxidans* tiene mayor afinidad por la pirita que por minerales como cuarzo, calcopirita, arsenopirita, molibdenita, calcosina, millerita, galena y esfalerita (Ohmura et al., 1993; Harneit et al., 2006; Solari et al., 1992; Chandraprabha et al., 2004, 2005; Hosseini et al., 2005; Nagaoka et al., 1999).

En cuanto a la cinética de adhesión de *A. ferrooxidans* a los minerales sulfurados y el grado de adsorción alcanzado, Chandraprabha et al. (2004) realizó estudios experimentales mediante la preparación de una pulpa compuesta por mineral y solución bacteriana. Esta mezcla fue agitada durante un tiempo específico, tomando recuentos bacterianos en intervalos determinados. Los resultados mostraron que la cinética de adsorción es mayor en la pirita en comparación con otros sulfuros, como la calcopirita. Según los experimentos, la densidad de adsorción en la calcopirita se estabiliza más rápidamente que en la pirita, aunque esta última alcanza casi el doble de densidad de adsorción en equilibrio (Figura 2.11).

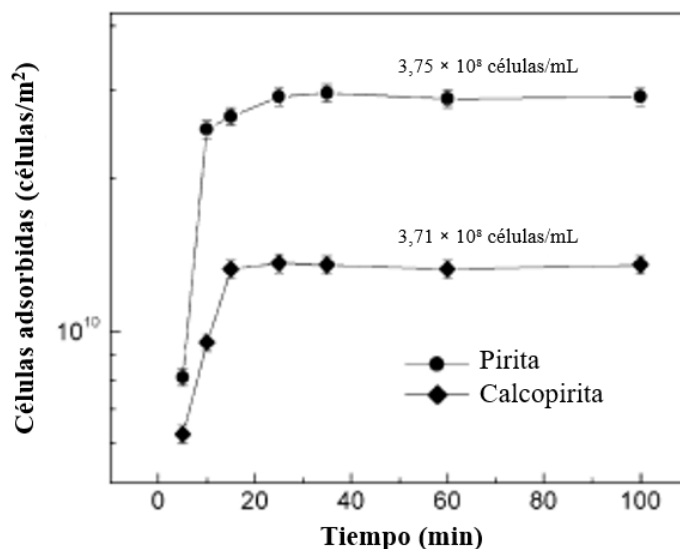


Figura 2.11. Cinética de adsorción de *A. ferrooxidans* en pirita y calcopirita a pH 2,2 (Chandraprabha et al., 2004).

Estos hallazgos resaltan la selectividad que la bacteria muestra hacia la pirita. En particular, la alta capacidad oxidante de *A. ferrooxidans* sobre este mineral se atribuye a la interacción de la proteína apo-rusticianina en su estructura celular, que tiene una afinidad preferente por la pirita en comparación con otros sulfuros que contienen hierro (Blake et al., 2001).

El impacto del pH en la densidad de adsorción de *A. ferrooxidans* sobre pirita y calcopirita se ilustra en la Figura 2.12. En el caso de la pirita, la adhesión celular permanece prácticamente constante en un rango de pH ácido a neutro (hasta pH 6). Sin embargo, en condiciones alcalinas (pH > 6), la capacidad de adherencia disminuye progresivamente con el aumento del pH.

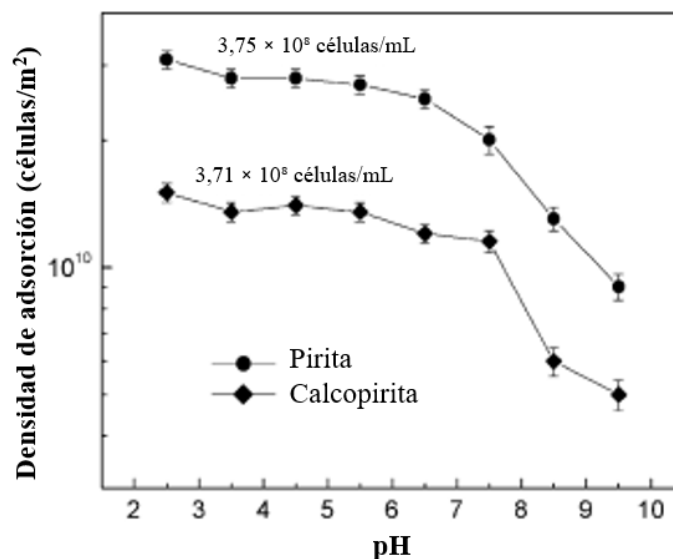


Figura 2.12. Efecto del pH sobre la adsorción de células de *A. ferrooxidans* sobre pirita y calcopirita (Chandraprabha et al., 2004).

El pH afecta de manera distinta la capacidad de las bacterias para adherirse a la superficie mineral en ambientes ácidos y neutros, ya que la carga superficial de las células y del mineral varía según el pH. Los lipopolisacáridos (LPS) de la superficie celular desempeñan un papel fundamental en las propiedades de adhesión, ya que su eliminación puede alterar las características de la superficie bacteriana, incluyendo su carga y su hidrofiliicidad. Estos cambios, a su vez, influyen directamente en la capacidad de las bacterias para fijarse a las superficies minerales.

Chandraprabha et al. (2005) llevó a cabo experimentos para estudiar la adhesión celular de *A. ferrooxidans* en minerales como pirita, calcopirita y arsenopirita. En estos ensayos, las muestras minerales se mezclaron con una suspensión celular en agua fresca, formando una pulpa que fue agitada. Se registraron datos a distintos intervalos de tiempo para evaluar la cinética de adhesión.

Los resultados mostraron que la cinética de adhesión en pirita y calcopirita es relativamente similar, alcanzando el equilibrio en aproximadamente 15 minutos. Sin embargo, la densidad celular en la superficie de la calcopirita fue notablemente menor en comparación con la pirita. Por otro lado, como se muestra en la Figura 2.13, la cinética de adhesión en la arsenopirita fue mucho más lenta en comparación con los otros minerales, ya que la oxidación de la arsenopirita ocurre rápidamente en medios ácidos, lo que da lugar a la formación de una capa superficial rica en arsénico, dificultando la adhesión bacteriana. Además, los estudios de adsorción revelaron que la densidad celular en la pirita es aproximadamente cuatro veces mayor que en la arsenopirita.

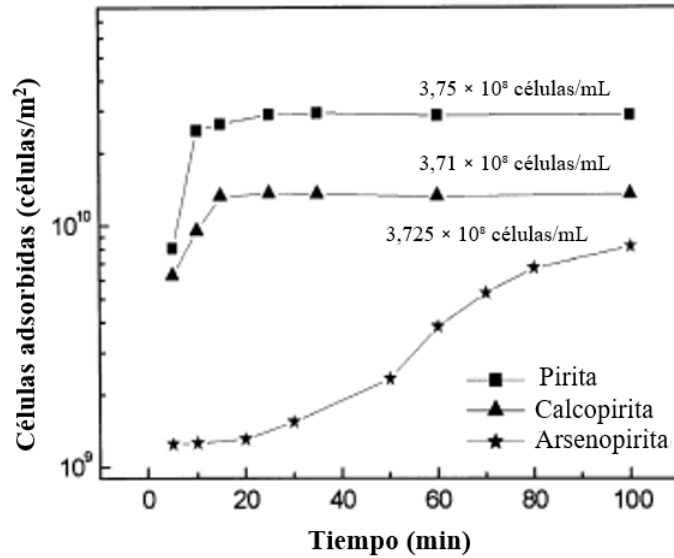


Figura 2.13. Cinética de adsorción de *A. ferrooxidans* en pirita, calcopirita y arsenopirita (Chandraprabha et al., 2005).

Chandraprabha y Natarajan (2006) llevaron a cabo experimentos de adhesión celular de *A. thiooxidans* en calcopirita y pirita utilizando agua dulce. En estas pruebas, se preparó una pulpa compuesta por mineral y solución bacteriana que fue agitada, mientras se medía la población bacteriana en distintos intervalos de tiempo. Según los resultados, la cinética de adhesión alcanzó el equilibrio en aproximadamente una hora para ambos minerales (Figura 2.14). Este estudio también reveló que la densidad de adsorción aumenta con la población bacteriana en equilibrio, alcanzando $2,2 \times 10^9$ bacterias/mL para la calcopirita y 7×10^9 bacterias/mL para la pirita. Además, se confirmó que la densidad de adsorción es mayor en la pirita que en la calcopirita, lo que sugiere una mayor afinidad de *A. thiooxidans* por la pirita.

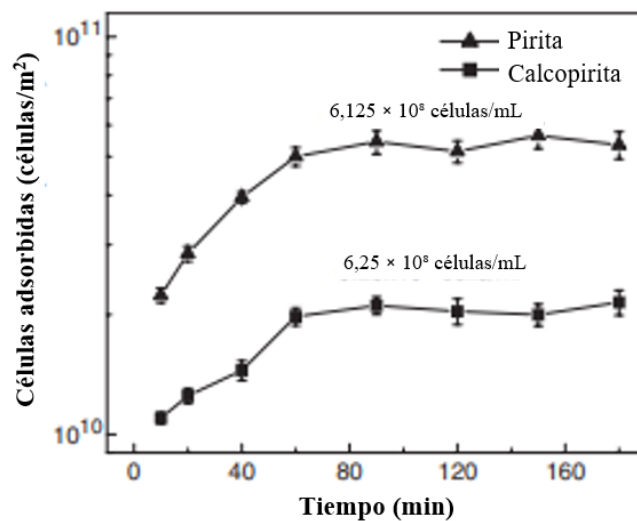


Figura 2.14. Cinética de adsorción de *A. thiooxidans* en pirita y calcopirita (Chandraprabha y Natarajan, 2006).

En el estudio de San Martín et al. (2018), se llevaron a cabo experimentos para evaluar la fijación de *A. ferrooxidans* en pirita utilizando agua de mar a pH 8. Las pruebas se realizaron en un matraz Erlenmeyer donde se mezclaron el mineral, agua de mar y una solución bacteriana. La pulpa fue agitada, y se registraron datos sobre la población de bacterias en diferentes intervalos de tiempo. La concentración inicial de bacterias en la solución fue de $3,5 \times 10^8$ bacterias/mL. Tras 15 minutos, la población en solución disminuyó a $2,5 \times 10^8$ bacterias/mL, lo que indica que el 28% de las bacterias iniciales se adhirieron a la pirita. Esto se traduce en una densidad de adhesión de $1,99 \times 10^9$ bacterias/g de pirita.

En un estudio complementario, San Martín y Aguilar (2019) analizaron los mecanismos de adhesión de *A. ferrooxidans* en pirita utilizando tanto agua fresca como agua salina (con 35 g/L de sal) a pH 4. Estos experimentos incluyeron pruebas cinéticas con una concentración inicial de $2,52 \times 10^8$ bacterias/mL y pruebas de control sin mineral para descartar la posibilidad de que las bacterias se adhirieran a las paredes del matraz durante la agitación. Según los resultados, representados en la Figura 2.15, no hubo aumento en la cantidad de bacterias adheridas a las paredes del matraz (ver curva de control), confirmando que la adhesión se produjo exclusivamente en el mineral. Respecto a la adhesión bacteriana en la pirita, se observó que la densidad de células adheridas aumentó con el tiempo tanto en agua salina como en agua destilada. Sin embargo, la adhesión fue mayor cuando se utilizó agua dulce.

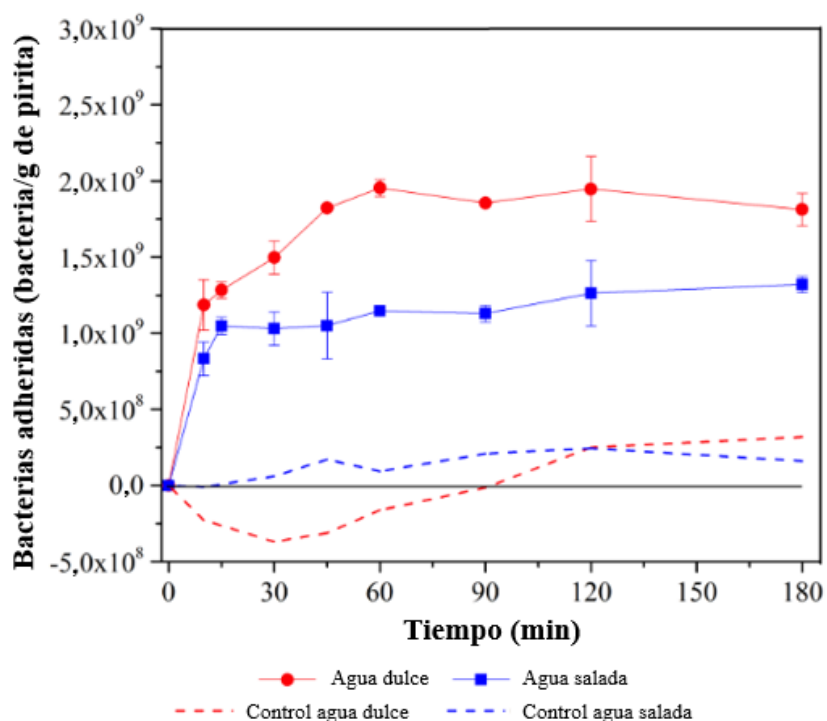


Figura 2.15. Cinética de adhesión de *A. ferrooxidans* a pirita en agua fresca y salina (35 g/L NaCl) y las pruebas de control para ambos casos (San Martín & Aguilar, 2019).

San Martín y Aguilar (2019) demostraron además que la adhesión bacteriana puede ser controlada ajustando el pH o la fuerza iónica del medio, ya que estos parámetros influyen

directamente en las interacciones electrostáticas. En este sentido, el agua salina presenta una mayor fuerza iónica debido a la alta concentración de NaCl (35 g/L). Por ello, en procesos de flotación que utilizan agua de mar, se recomienda operar en condiciones de pH alcalino para aumentar la atracción electrostática y facilitar la unión bacteriana. A pesar de que las interacciones electrostáticas entre *A. ferrooxidans* y la pirita tienden a ser repulsivas, esta bacteria logra adherirse gracias a que las fuerzas de atracción hidrofílicas y de Lifshitz-Van der Waals superan dichas repulsiones.

Bleeze et al. (2018) investigaron la fijación selectiva de *Leptospirillum ferrooxidans* en pirita y calcopirita utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM). Para este propósito, llevaron a cabo pruebas de adhesión bacteriana. Los experimentos comenzaron con el cultivo de *L. ferrooxidans* en un medio de cultivo HH modificado, que contenía ((NH₄)₂SO₄, MgCl₂6H₂O, KH₂PO₄, CaCl₂2H₂O). Los cultivos fueron inoculados en la fase exponencial tardía en el mineral. El ciclo de cultivo base tuvo una duración de 4 días, mientras que los cultivos con minerales en ciclos de 21 días.

Los resultados de las pruebas indicaron que *L. ferrooxidans* muestra una mayor adhesión a la pirita en comparación con la calcopirita, destacándose su selectividad hacia la pirita durante las primeras 168 horas de exposición (ver Tabla 2.2). Además, se observó que la adhesión a la pirita se vuelve permanente tras las primeras 2 horas de contacto, lo cual ocurre mediante un mecanismo de contacto indirecto.

Tabla 2.2. Concentración celular aproximada en la superficie mineral (Bleeze et al., 2018).

Tiempo de exposición (h)	Pirita (células/mm ²)	Calcopirita (células/mm ²)
2	$1,5 \times 10^6 \pm 0,04 \times 10^6$	0
24	$3,8 \times 10^6 \pm 0,13 \times 10^6$	0
48	$3,9 \times 10^6 \pm 0,19 \times 10^6$	0
72	$4,0 \times 10^6 \pm 0,16 \times 10^6$	0
168	$1,3 \times 10^7 \pm 0,65 \times 10^6$	$1,6 \times 10^6 \pm 0,03$

2.3. Recurso Hídrico en Chile

Según el Ministerio de Obras Públicas (2020) en Chile la agricultura representa el mayor porcentaje de extracciones de agua (72,3%), seguido por el consumo de doméstico (16,3%), el consumo industrial (7,4%) y el consumo minero (3,9%) (Figura 2.16). Aunque la minería utiliza solo el 3,9% del agua total, esta actividad se concentra en el norte del país, una zona caracterizada por su extrema escasez hídrica y donde muchas fuentes de agua ya están agotadas. En respuesta a esta limitación, las empresas mineras han invertido en la exploración de aguas subterráneas, la implementación de tecnologías que aumenten la eficiencia en el uso del agua y el empleo de agua de mar ya sea de forma directa o a través de desalinización.

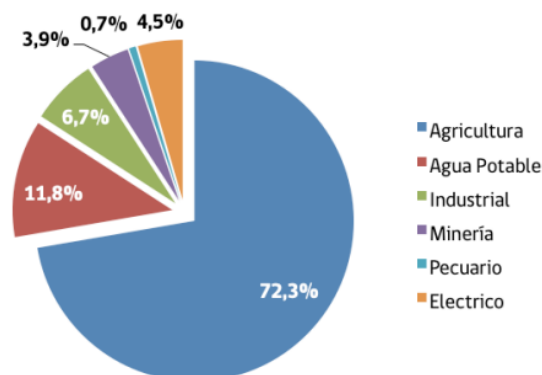


Figura 2.16. Distribución de demanda consuntiva por sector año 2015 (DGA, 2017; MOP, 2020).

Actualmente, la minería del cobre en Chile combina el uso de agua dulce y agua de mar. El agua dulce proviene de fuentes como precipitaciones, escorrentías, embalses, lagos, ríos y acuíferos subterráneos, mientras que el agua de mar se utiliza de manera directa o después de ser desalinizada. Las proyecciones de COCHILCO (2023), mostrado en la Figura 2.17, indican que el consumo de agua dulce para 2034 será de 7,5 m³/s, lo que representa una disminución del 38,6% respecto a 2022. En contraste, el consumo de agua de mar crecerá significativamente, alcanzando los 16,53 m³/s en el mismo año, lo que significa un aumento del 157% con relación al 2022.

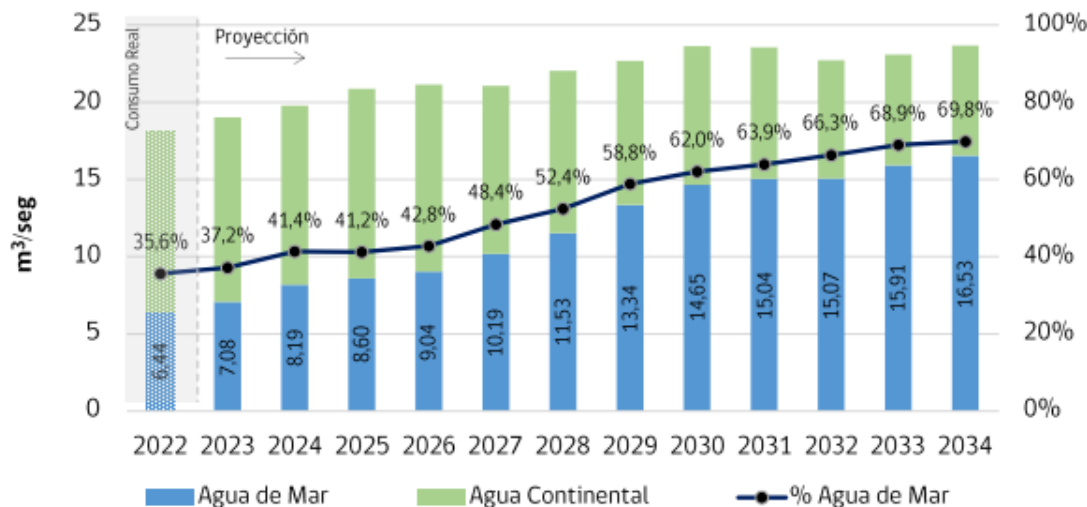


Figura 2.17. Proyección esperada de uso de agua en la minería del cobre (COCHILCO, 2023).

Una de las principales razones detrás de esta reducción en el uso de agua dulce y el aumento del consumo de agua de mar es la operación de la planta desalinizadora Escondida Water Supply (EWS), la más grande de América Latina. Esta planta, con una capacidad de 2.500 l/s, comenzó a operar en 2017 y se espera que para 2034 el agua de mar represente el 69,8% del total de agua utilizada por la minería del cobre en Chile.

El último catastro de inversiones mineras proyecta que en los próximos 10 años la producción de cobre en Chile estará cada vez más orientada hacia concentrados. Se estima que la producción de concentrados de cobre aumentará un 44,1% hacia el año 2034, respecto a la producción real del 2022, este aumento está acompañado de un crecimiento significativo en el procesamiento de minerales sulfurados en plantas concentradoras. Se proyecta que dicho procesamiento pasará de 657,9 millones de toneladas en 2022 a 1014,6 millones de toneladas para el año 2034, lo que representa un incremento del 54,2%.

Este cambio en la matriz productiva tiene implicaciones significativas para el consumo de agua, ya que el proceso de flotación, utilizado para obtener concentrados, demanda el 76,03% del agua consumida por la minería del cobre (Figura 2.18). Por lo tanto, el aumento en la producción de concentrados impulsará un mayor consumo de agua.

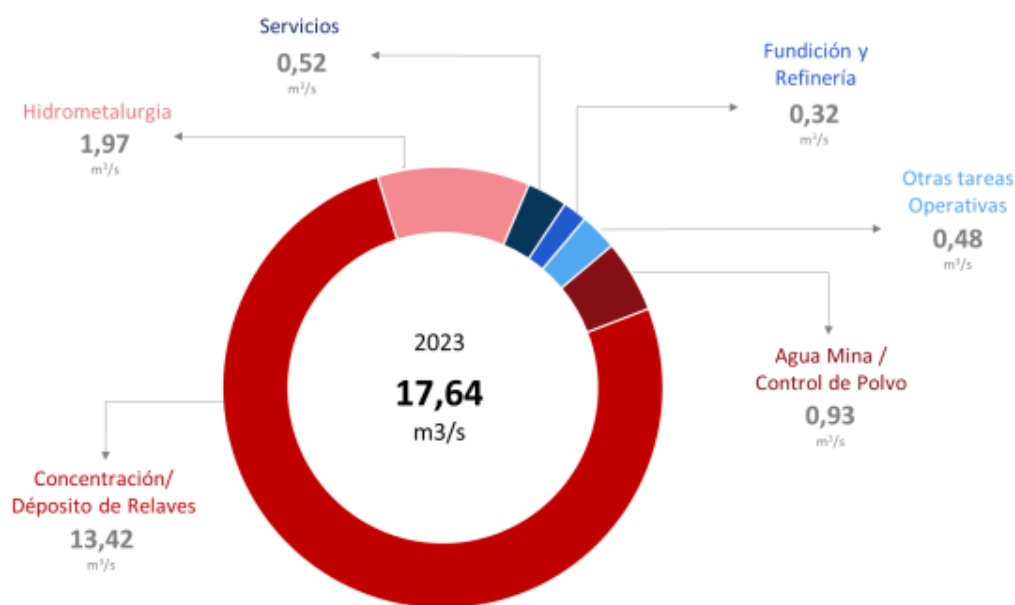


Figura 2.18. Consumo operativo del agua según proceso en la minería del cobre (COCHILCO, 2024).

La Figura 2.19 muestra una proyección del consumo de agua dulce y agua de mar para el proceso de concentración y su proyección para 2034. En minería, el agua de mar se emplea principalmente en flotación (concentración) e hidrometalurgia (LX-SX-EW). Tanto el consumo de agua dulce como el de agua de mar será mayor en los procesos de concentración, incrementándose con el tiempo debido a la explotación intensiva de sulfuros. Para 2034, se prevé que más del 90% del agua extraída del océano se destine al tratamiento de sulfuros para la producción de concentrados.

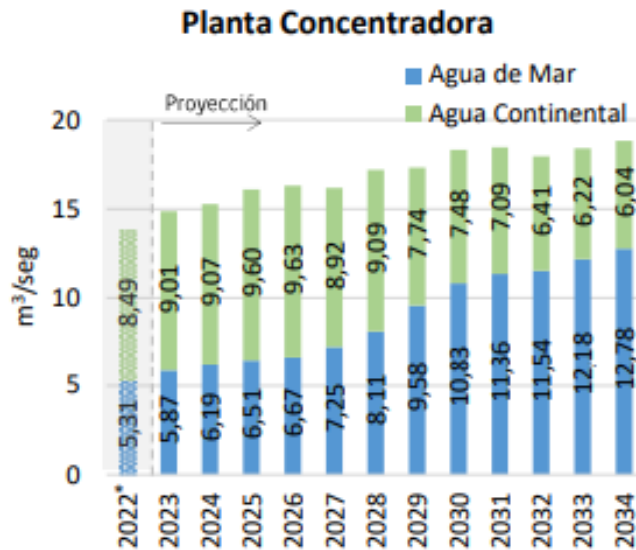


Figura 2.19. Proyección de demanda de agua en la minería del cobre para planta concentradora hacia el año 2034 (COCHILCO, 2023).

2.4. Problemas Asociados con la Flotación en Agua de Mar

El uso del recurso hídrico marino por parte de la industria minera ha ido en aumento, sin embargo, su aplicación presenta ciertos desafíos. La flotación con agua de mar presenta dos grandes problemas: tiende a generar un excesivo consumo de cal y menores recuperaciones de algunos minerales sulfurados y principalmente subproductos asociados a la producción del cobre como el molibdeno (Castro, 2012).

Para abordar estas problemáticas, es fundamental considerar la composición química del agua de mar. En términos generales, la salinidad del agua de mar es de aproximadamente 35 g/L, lo que equivale a 0,55 M de NaCl. Además, contiene iones secundarios como sulfatos, magnesio y calcio, entre otros. La Tabla 2.3 detalla en profundidad la composición del agua de mar.

Tabla 2.3. Composición química típica de agua de mar (Castro, 2018)

Iones	Concentración (g/Kg)	Salinidad total (%)
Cloruro (Cl⁻)	19,345	55,03
Sodio (Na⁺)	10,752	30,59
Sulfato (SO₄²⁻)	2,701	7,68
Magnesio (Mg²⁺)	1,295	3,68
Calcio (Ca²⁺)	416	1,18
Potasio (K⁺)	390	1,11
Bicarbonato (HCO₃³⁻)	145	0,41
Bromuro (Br⁻)	66	0,19
Borato (BO₃³⁻)	27	0,08
Estroncio (Sr²⁺)	13	0,04
Fluoruro (F⁻)	1	0,003

2.4.1. Excesivo consumo de cal

El reactivo más comúnmente empleado para deprimir la pirita es la cal, debido a su bajo costo, esta se emplea como regulador de pH, lo que permite efectuar la flotación en un rango de pH alcalino, logrando así la depresión de la pirita presente en el mineral de cobre. Sin embargo, el agua de mar actúa como una solución buffer, lo que obliga a utilizar grandes cantidades de cal para alcanzar el pH requerido. El pH natural del agua de mar varía entre 7,8 y 8,2, dependiendo de factores como su salinidad y la presencia de pares iónicos bicarbonato/carbonato (HCO₃⁻/CO₃²⁻) y ácido bórico/borato (B(OH)₃/B(OH)₄⁻), responsables de su capacidad de amortiguación (Pytkowicz y Atlas, 1975). En la Figura 2.20 se compara el consumo de cal entre agua dulce y agua de mar en un proceso de flotación de un mineral típico de cobre. Este gráfico evidencia que, a medida que se incrementa el pH, el consumo de cal aumenta de manera considerable, siendo necesario utilizar aproximadamente 10 veces más cal para alcanzar un pH de 11 en agua de mar en comparación con agua dulce (Castro, 2012).

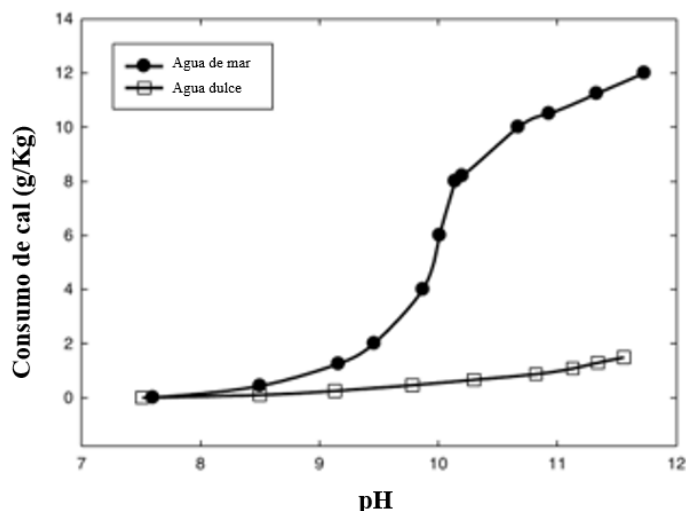
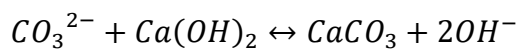
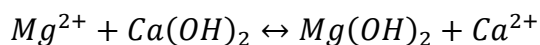
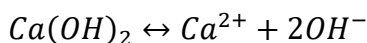


Figura 2.20. Consumo de cal en flotación en función del pH en agua de mar y agua dulce (Castro, 2012).

El aumento de consumo en pH cercano al natural del mar (7,9 – 8,2) se debe al efecto buffer. Sin embargo, a medida que aumenta el pH (10,0 – 11,0), el exceso en consumo se debe a las reacciones laterales provocada por la precipitación de iones secundario que reaccionan con la cal. Estas reacciones involucran principalmente a los iones hidrolizables, como Mg^{2+} y Ca^{2+} , los cuales reaccionan con los iones OH^- para formar, en una primera etapa, especies hidroxicomplejas que luego precipitan como hidróxidos sólidos, tales como $Mg(OH)_{2(s)}$ y $Ca(OH)_{2(s)}$ como muestran las siguientes ecuaciones.



2.4.2. Baja en la recuperación de molibdeno

El molibdeno tiene un valor significativo como subproducto en la minería del cobre, ya que su venta constituye una parte relevante del negocio. Por ello, es crucial garantizar que su recuperación no se vea comprometida durante la flotación con agua de mar. La principal fuente de molibdeno es la molibdenita (MoS_2), que generalmente se concentra mediante un proceso de flotación en dos etapas. La primera etapa, conocida como flotación colectiva, produce un concentrado que incluye molibdenita y sulfuros de cobre. En la segunda etapa, se lleva a cabo una flotación selectiva para separar la molibdenita de los sulfuros de cobre. Sin embargo, una de las principales desventajas del uso de agua de mar en la flotación de molibdenita, como subproducto, es su fuerte depresión a valores de pH superiores a 9,5 (Figura 2.21). Esta depresión ocurre cuando se alcanza el pH crítico de precipitación del $Mg(OH)_2$, el cual puede generar heterocoagulación al recubrir la superficie de la molibdenita mediante mecanismos de formación de limo, mientras que a valores inferiores a 9,0 no se

forma esta precipitación y, por ende, no se observa depresión en la molibdenita. Por lo tanto, el pH se destaca como un factor clave para regular la flotación o depresión de la molibdenita en los procesos de flotación de minerales Cu-Mo en agua de mar. Este principio es aplicable también a aguas salinas e hipersalinas que contienen magnesio (Laskowski, 2014; Castro, 2012; Ramos y Castro, 2013; Laskowski y Castro, 2015; Hirajima et al., 2016; Qiu et al., 2016; Nagaraj et al., 2016; Laskowski y Castro, 2017; Suyantara et al., 2018).

Además, debido a la especificidad del efecto depresor del hidróxido de magnesio sobre la molibdenita, se considera posible un proceso de quimisorción en los sitios de borde de su superficie, como la formación de molibdato de magnesio (MgMoO_4) (Ricci et al., 1951).

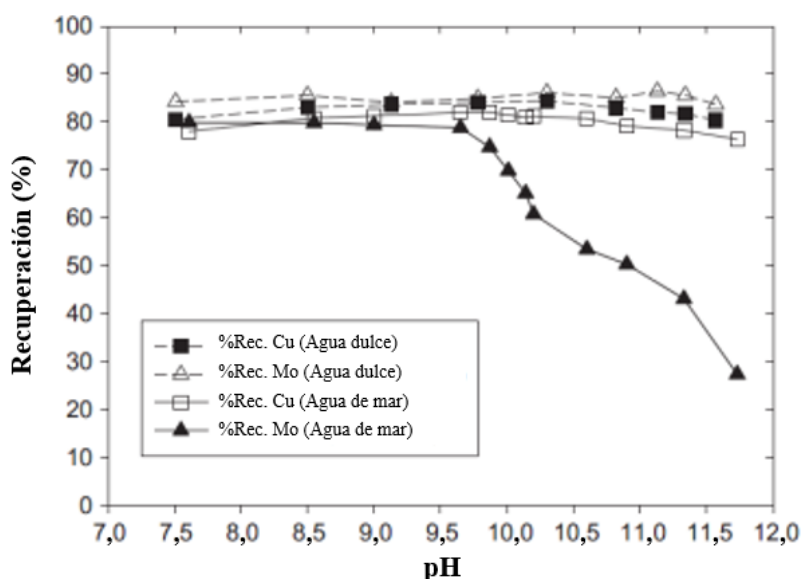


Figura 2.21. Recuperación de Cu y Mo en flotación en agua dulce y agua de mar, en función del pH ajustado con cal (Ramos et al., 2013; Laskowski et al., 2014).

El mecanismo por el cual el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ deprime la molibdenita implica la formación de un recubrimiento hidrófilo de este precipitado coloidal sobre sus partículas. Diversas técnicas experimentales, como SEM-AES, XPS y ToF-SIMS, han demostrado que el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ coloidal se adhiere a los microbordes de las caras y bordes de las partículas de molibdenita cuando el pH supera 10, generando la depresión de estas partículas (Komiya et al., 2004; Qiu et al., 2016).

Castro et al. (2014) señalaron que el tiempo de inducción de la molibdenita aumenta con el pH en condiciones donde el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ precipita en solución y deprime la molibdenita. Esto indica que la adsorción de especies como $\text{Mg}(\text{OH})^+$ y las interacciones entre el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ coloidal y la superficie de la molibdenita reducen su hidrofobicidad. Durante este proceso, también se detectaron pequeñas cantidades de CaCO_3 , pero su efecto sobre la flotabilidad de la molibdenita parece ser mínimo (Qiu et al., 2016).

Además, se observó que la flotabilidad de la molibdenita se recuperó cuando se utilizó agua de mar sin magnesio (Castro, 2010b; Jeldres et al., 2017). Se ha sugerido que la

adsorción de especies de Mg en las burbujas de aire puede contribuir a la depresión de la molibdenita. Una técnica experimental utilizada para analizar el comportamiento electrocinético de las burbujas en soluciones acuosas demostró que las burbujas presentan carga negativa en soluciones de NaCl, mientras que, en soluciones de MgCl_2 , bajo ciertas condiciones, adquieren carga positiva (Li y Somasundaran, 1991; 1992). La inversión de carga, observada en el rango de pH entre 9 y 11, se atribuye a la precipitación de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en la interfaz gas-líquido. Por otro lado, la reducción en la magnitud del potencial zeta de las burbujas en pH ácido se asocia con la adsorción específica de iones Mg^{2+} (Li y Somasundaran, 1991). Posteriormente, Han et al. (2004) confirmaron la alta afinidad de los iones $\text{Mg}(\text{OH})^+$ y el coloide $\text{Mg}(\text{OH})_2$ hacia la superficie de las burbujas.

2.5. Flotación con Acondicionamiento Bacteriano (Bioflotación)

La bioflotación es una técnica que emplea microorganismos en el proceso de flotación, actuando como biorreactivos capaces de modificar las propiedades superficiales de los minerales mejorando o disminuyendo su flotabilidad en procesos de separación. Los microorganismos, como *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* y *Leptospirillum ferrooxidans*, son capaces de interactuar con las superficies minerales debido a su capacidad para adherirse a ellas. Estos microorganismos pueden cumplir funciones similares a los reactivos tradicionales utilizados en flotación, como colectores, depresores o modificadores, con la ventaja adicional de ser biodegradables.

Durante el acondicionamiento, los microorganismos pueden modificar la hidrofobicidad de los minerales, ya sea aumentándola para facilitar la flotación o disminuyéndola para lograr su depresión selectiva. Esto puede ocurrir a través de los siguientes mecanismos:

- Adhesión directa: Los microorganismos se adhieren a los minerales, alterando su carga superficial y, en consecuencia, su afinidad por los colectores.
- Producción de EPS: Los polisacáridos extracelulares actúan como un recubrimiento que modifica la hidrofobicidad del mineral al reaccionar con él.
- Reacciones químicas: Las bacterias pueden oxidar o reducir compuestos en la superficie del mineral, cambiando su composición y sus propiedades flotantes.

Aunque la bioflotación aún no ha sido implementada a escala industrial, varios estudios han explorado su uso en laboratorio utilizando agua dulce. En estas investigaciones se emplean microorganismos comúnmente utilizados en biolixiviación, como *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* y *Leptospirillum ferrooxidans*.

2.5.1. Biodepresión de pirita activada por cobre con *A. ferrooxidans*

San Martín et al. (2021) investigó el efecto de las bacterias en la flotación de pirita activada por cobre, realizando ensayos con agua destilada y agua de mar en un rango de pH de 4 a 12, utilizando concentraciones de CuSO_4 de $2,5 \times 10^{-5} \text{ M}$ y $5 \times 10^{-5} \text{ M}$, y una dosis de colector xantato isopropílico de sodio de 150 g/t. Los resultados indicaron que, en flotaciones con agua destilada sin bacterias, las recuperaciones de pirita oscilaron entre 80% y 88% para pH entre 4 y 10, pero disminuyeron significativamente a pH 12. En general, la pirita mostró una buena flotabilidad con el colector de xantato a pH bajo, lo cual se atribuyó a la formación de dixantógeno y compuestos de xantato de hierro, que confieren hidrofobicidad al mineral. Además, al incrementar la concentración de CuSO_4 , las recuperaciones de pirita aumentaron, evidenciando la activación de la pirita con iones de cobre, que reaccionan con el xantato para formar xantato de cobre(I) y dixantógeno en la superficie del mineral.

Cuando se emplearon bacterias en la flotación de pirita activada, la flotabilidad del mineral disminuyó significativamente, alcanzando valores entre 10% y 38%, lo que refleja el efecto depresor de los microorganismos sobre la pirita. Según se observa en la Figura 2.22, las recuperaciones del mineral aumentaron ligeramente con una mayor disponibilidad de iones de cobre.

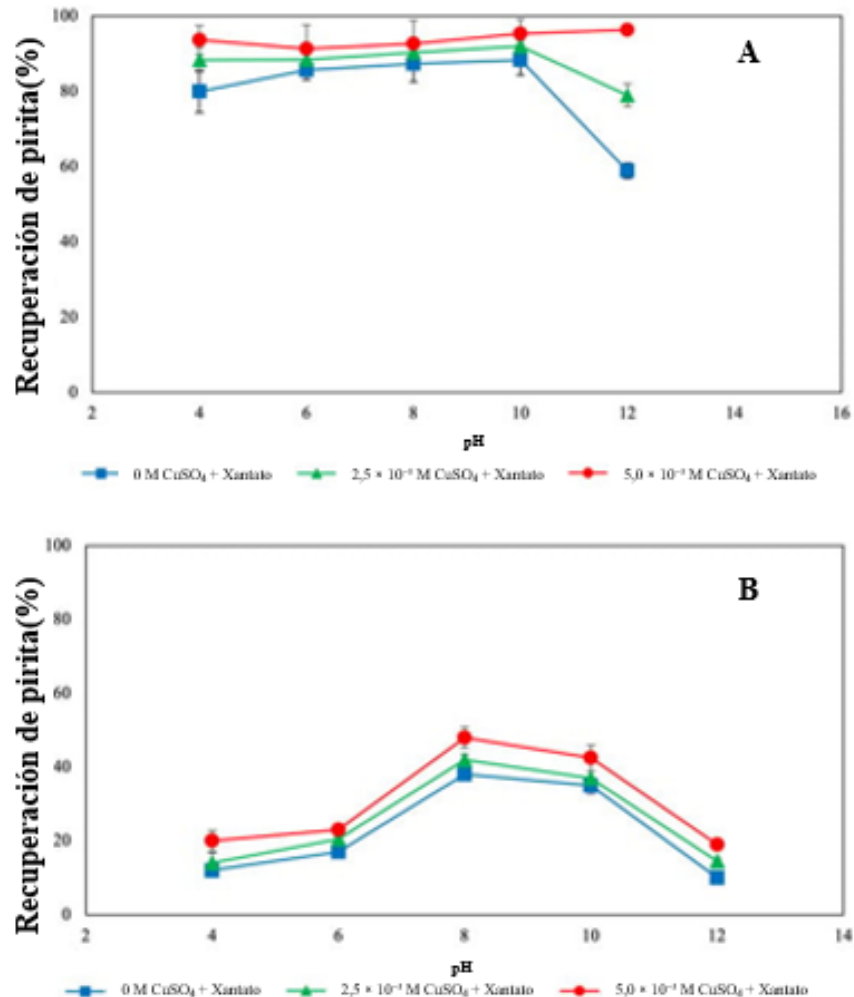


Figura 2.22. Recuperación de pirita activada en agua destilada a distintas concentraciones de colector: (A) sin bacterias y (B) con bacterias *A. ferrooxidans* (San Martín et al., 2021).

En flotaciones con agua de mar sin bacterias, el comportamiento de la pirita fue similar al observado con agua destilada. Las recuperaciones metalúrgicas se situaron entre 92% y 96% para pH de 4 a 10, pero descendieron a 46% a pH 12. Sin embargo, en este caso, la activación de la pirita no fue evidente, ya que las recuperaciones no variaron significativamente con las diferentes concentraciones de sulfato de cobre. San Martín et al. (2021) atribuyó esto a que, en agua de mar, la pirita adsorbe otros cationes presentes en el medio en lugar de interactuar preferentemente con Cu^{2+} . La selectividad de los cationes sigue la secuencia: $\text{Ba}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ag}^{2+} > \text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Li}^+$.

En la Figura 2.23 se observa el efecto de *Acidithiobacillus ferrooxidans* sobre la flotabilidad de la pirita activada en agua de mar a diferentes concentraciones de CuSO_4 . Para pH menores a 8, las bacterias no lograron deprimir la pirita; sin embargo, a medida que aumentó el pH, la flotabilidad de la pirita activada disminuyó. Además, San Martín et al.

(2021) mostró mediante análisis XPS que, al utilizar CuSO_4 , se forman calcopirita e hidróxido de cobre(II) en la superficie de la pirita tanto en agua dulce como en agua de mar.

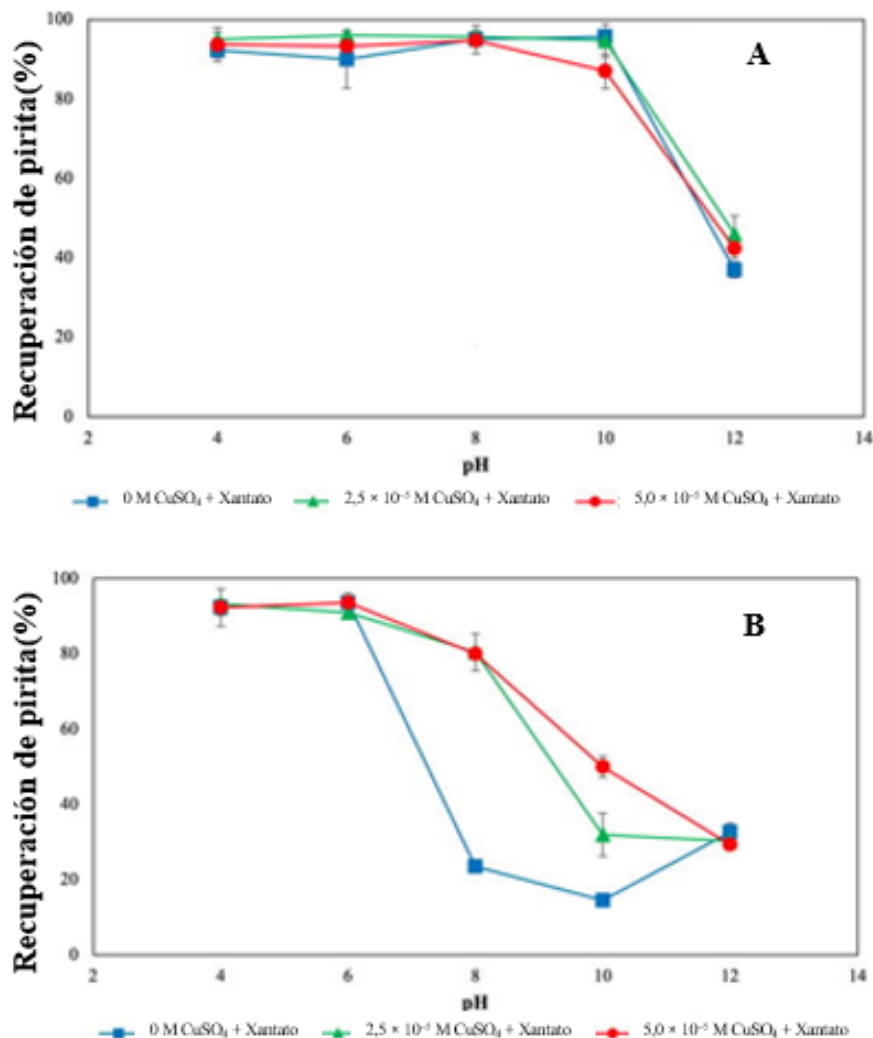


Figura 2.23. Recuperación de pirita activada en agua de mar cuando se encuentra (A) sin bacterias y (B) con bacterias *A. ferrooxidans* (San Martín et al., 2021).

2.5.2. Bioflotación con agua dulce

- *Acidithiobacillus ferrooxidans*

Misra et al. (1996) investigaron el efecto de *Acidithiobacillus ferrooxidans* cultivado en diferentes medios sobre la flotación de pirita. Para ello, utilizaron tres tipos de medios de cultivo: un medio estándar (SM), un medio deficiente en fosfatos (PDM) y un medio enriquecido con pirita (PAM). La composición química de cada medio se detalla en la Tabla 2.4. Tanto el SM como el PDM emplearon sulfato de hierro(II) (FeSO_4) como sustrato de crecimiento, mientras que el medio PAM utilizó pirita.

Tabla 2.4. Composición química de los medios de cultivo (Misra et al., 1996).

Medio Estándar 9K (SM)	Medio Deficiente en Fosfatos (PDM)	Medio Enriquecido con Pirita (PAM)
3,0 g/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	3,0 g/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	3,0 g/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
0,5 g/L $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$	0,5 g/L $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$	0,5 g/L $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$
0,1 g/L KCl	0,1 g/L KCl	50 g/L pirita
0,5 g/L K_2HPO_4	42,2 g/L $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$	
142,2 g/L $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$		

Los experimentos de bioflotación se realizaron en un tubo Hallimond bajo condiciones controladas: un pH de 9, un tiempo de flotación de 90 segundos y un flujo de gas argón a 104 ml/min. El procedimiento incluyó una etapa de flotación previa, seguida de un bioacondicionamiento con *A. ferrooxidans* durante 30 minutos a pH 1,8. Posteriormente, se realizó un acondicionamiento con colector de isopropil xantato de sodio (0,16 mM) durante 5 minutos a pH 9.

El resultado de este estudio presentado en la Figura 2.24 corresponde a las recuperaciones de pirita a distintas concentraciones de *Acidithiobacillus ferrooxidans* cultivada en diferentes medios (PAM, SM y PDM). Los resultados indican que las bacterias cultivadas en el medio PAM tienen un efecto depresor más pronunciado sobre la pirita en comparación con aquellas cultivadas en los medios SM y PDM. Esto se explica porque el medio PAM utiliza pirita como sustrato, lo que estimula la producción de mayores cantidades de EPS (sustancias extracelulares poliméricas) en comparación con el sulfato ferroso, empleado en los medios SM y PDM. Estas EPS favorecen una mayor adherencia de las bacterias a la pirita, intensificando su depresión.

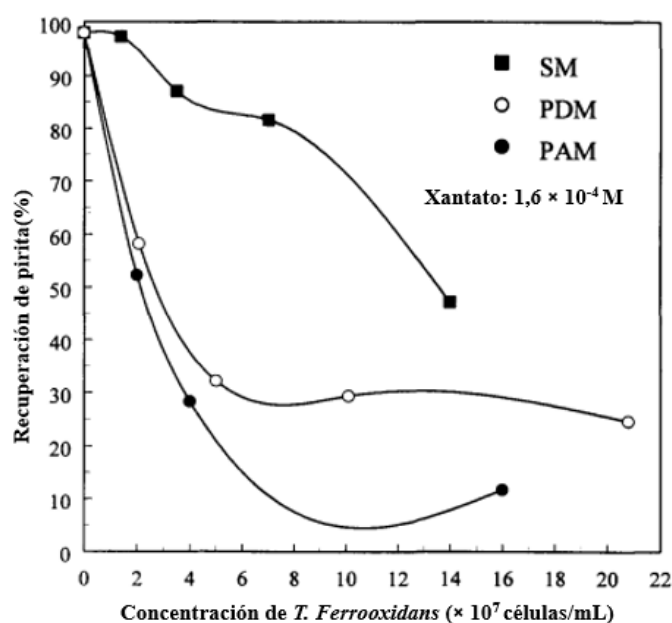


Figura 2.24. Recuperación de pirita en flotación en función de la concentración de *A. ferrooxidans* para los diferentes medios de cultivo (Misra et al., 1996).

También realizó un estudio en función de bioacondicionamientos bacterianos a diferente pH. La Figura 2.25 muestra el efecto de *A. ferrooxidans* cultivada en el medio PAM sobre la pirita a diferentes pH de bioacondicionamiento. Los resultados evidencian que las bacterias deprimen significativamente la pirita en todos los rangos de pH estudiados.

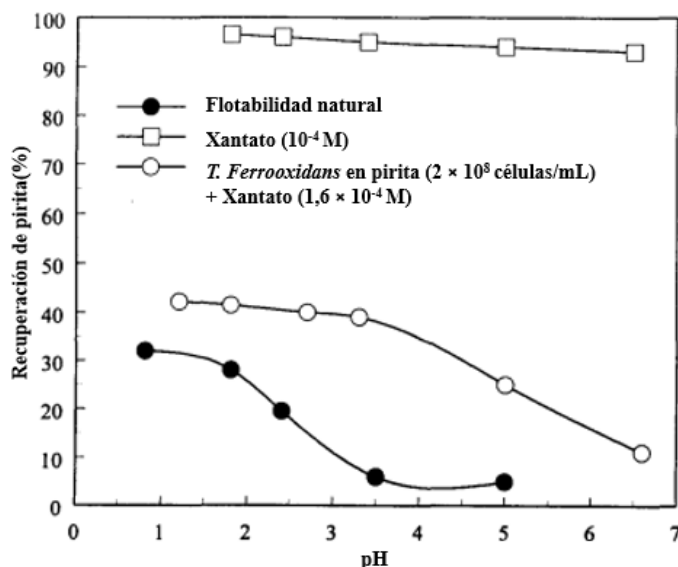


Figura 2.25. Recuperación de pirita en flotación en función del pH de bioacondicionamiento con *A. ferrooxidans* en PAM (Misra et al., 1996).

Nagaoka et al. (1999) investigaron la depresión de la pirita en una mezcla de minerales sulfurados (pirita, calcosina, molibdenita, millerita y galena) utilizando *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Los experimentos se realizaron en columnas de microflotación, añadiendo 0,5 g de cada mineral de sulfuro a una solución bacteriana con una concentración de $3,2 \times 10^8$ células/mL. El procedimiento incluyó un bioacondicionamiento de 6 minutos seguido de un proceso de flotación de 10 minutos. Los resultados se muestran en las Tablas 2.5 y 2.6.

La Tabla 2.5 muestra las recuperaciones de pirita, millerita, calcosina, molibdenita y galena, con y sin la presencia de *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Sin el uso de bacterias, la pirita alcanza una recuperación del 95,9%, la cual disminuye drásticamente a 19,3% cuando se añade *A. ferrooxidans*. En contraste, las recuperaciones de los demás minerales no se ven afectadas de manera significativa.

Por su parte, la Tabla 2.6 presenta las recuperaciones de pirita en mezclas con otros minerales tras ser bioacondicionada con *A. ferrooxidans*. Los resultados evidencian que la recuperación de pirita disminuye considerablemente bajo estas condiciones, mientras que la recuperación de los demás minerales permanece prácticamente inalterada. Esto sugiere que la capacidad específica de *A. ferrooxidans* para suprimir la flotabilidad de la pirita puede ser aprovechada como una herramienta útil para la separación selectiva de pirita en mezclas minerales.

Tabla 2.5. Efecto de *A. ferrooxidans* sobre la flotabilidad de minerales seleccionados (Nagaoka et al., 1999).

Mineral	Recuperación (%)	
	Con Bacterias	Sin Bacterias
Pirita	95,9	19,3
Calcopirita	99,0	98,8
Molibdenita	97,9	96,5
Millerita	95,5	83,8
Galena	90,8	81,8

Tabla 2.6. Remoción de pirita en mezclas de mineral sulfurado por flotación con *A. ferrooxidans* (Nagaoka et al., 1999).

Mezcla	Mineral	Recuperación (%)	
		Con Bacterias	Sin Bacterias
Pirita-Molibdenita	Pirita	98,6	7,4
	Molibdenita	100	100
Pirita-Calcocita	Pirita	90,2	4,9
	Calcocita	99,9	99,2
Pirita-Millerita	Pirita	95,3	16,3
	Millerita	99,2	72,3
Pirita-Galena	Pirita	100	8,3
	Galena	99	91,1

Hosseini et al. (2005) estudiaron el efecto de *Acidithiobacillus ferrooxidans* cultivada en azufre y sulfato de Fe(II) sobre la flotación de un mineral de pórfido de cobre que contenía pirita y sulfuros de cobre. Los experimentos de bioflotación se llevaron a cabo en una celda Denver de 2,5 litros a pH natural de los respectivos minerales durante 6 minutos. El procedimiento incluyó una etapa de flotación previa, seguida de un bioacondicionamiento con *A. ferrooxidans* durante 15 minutos y un acondicionamiento posterior con isopropil xantato de sodio como colector y metil isobutil carbinol (MIBC) como espumante, durante 5 minutos.

La Figura 2.26 presenta las recuperaciones de hierro y cobre, respectivamente, para diferentes concentraciones de *A. ferrooxidans* cultivada en sulfato de Fe(II) y azufre, y para concentraciones de xantato de 100 y 200 g/t. En ausencia de bacterias, la recuperación de hierro alcanzó el 70% y 80% para concentraciones de xantato de 200 y 100 g/t, respectivamente, mientras que la recuperación de cobre fue del 80% y 40% bajo las mismas condiciones. Tras un bioacondicionamiento con *A. ferrooxidans*, la recuperación de hierro disminuyó significativamente, lo que indica una reducción en la flotabilidad de la pirita, mientras que la flotabilidad del cobre permaneció inalterada. Además, las bacterias cultivadas tanto en azufre como en sulfato de Fe(II) demostraron ser igualmente efectivas para deprimir la pirita.

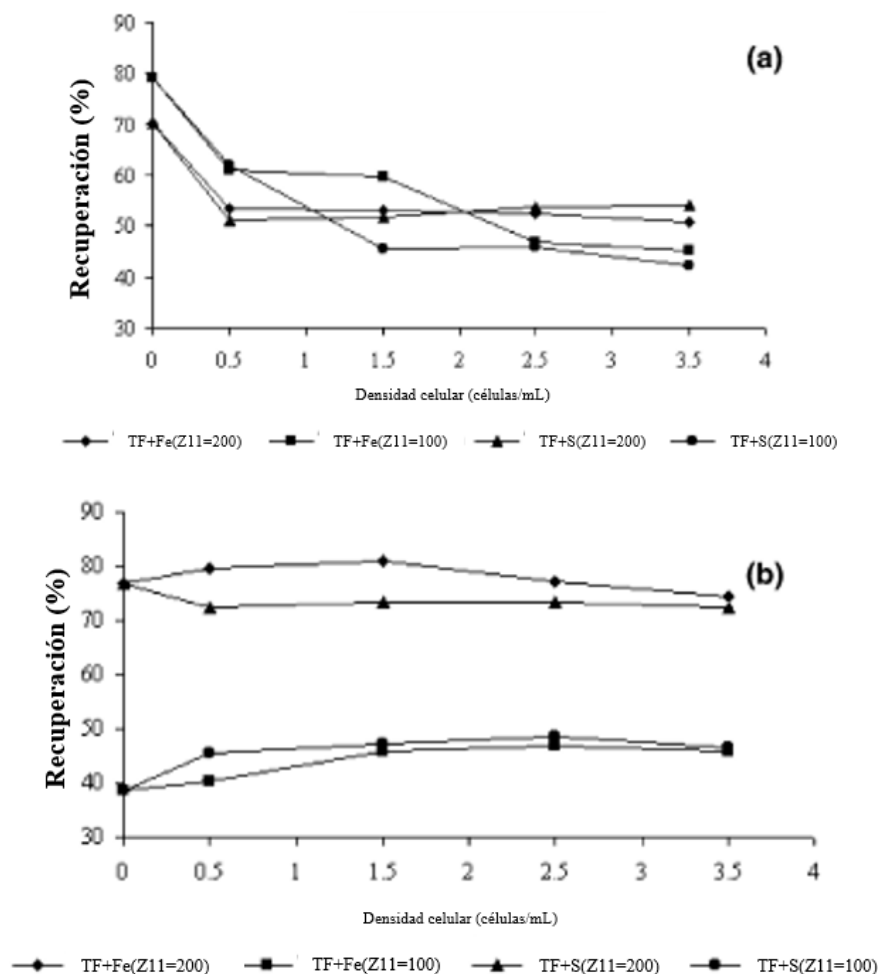


Figura 2.26. Recuperación de Fe (a) y Cu (b) de la muestra mineral en presencia de *A. Ferrooxidans* en presencia de medios de crecimiento ferrosos (Fe) y azufrados (S) en concentraciones de xantato de 100 y 200 g/t. (Hosseini et al., 2005).

Chandraprabha et al. (2004) llevaron a cabo un estudio sobre la flotación de pirita y calcopirita, utilizando un acondicionamiento bacteriano previo con *Acidithiobacillus ferrooxidans* combinado con diferentes concentraciones de colector (SIPX). La investigación incluyó experimentos de microflotación y flotación diferencial empleando una muestra sintética compuesta por 0,5 g de pirita y 0,5 g de calcopirita. Los resultados obtenidos se presentan en las Figuras 2.27a y 2.27b.

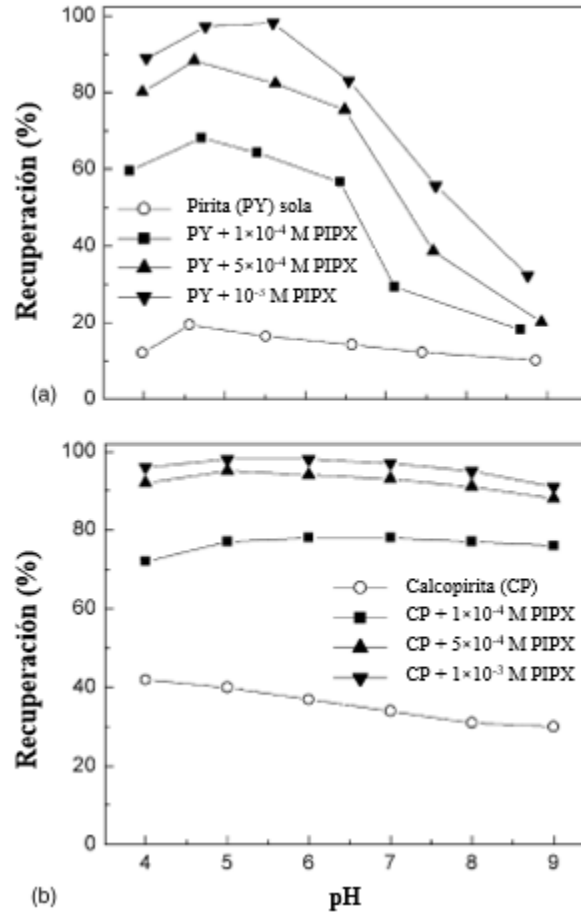


Figura 2.27. Recuperación por flotación de (a) pirita y (b) calcopirita a diferentes concentraciones de colector, sin bacterias (Chandraprabha et al., 2004).

En el caso de la pirita, se observó que su flotabilidad se ve favorecida a medida que aumenta la concentración de colector, también mostró una mayor flotabilidad en condiciones ácidas, mientras que su recuperación disminuyó a medida que aumentaba la alcalinidad del medio. Este comportamiento está relacionado con los cambios en la solubilidad de los hidróxidos de hierro que se forman en la superficie de la pirita al variar el pH. Por otro lado, la recuperación de calcopirita se mantuvo prácticamente constante a lo largo de todo el rango de pH evaluado mientras que la presencia del colector mejora su flotabilidad.

Los resultados de la recuperación por flotación de pirita y calcopirita después del acondicionamiento bacteriano (4×10^8 bacterias/mL) y un posterior acondicionamiento con colector se presentan en la Figura 2.28a y 2.28b.

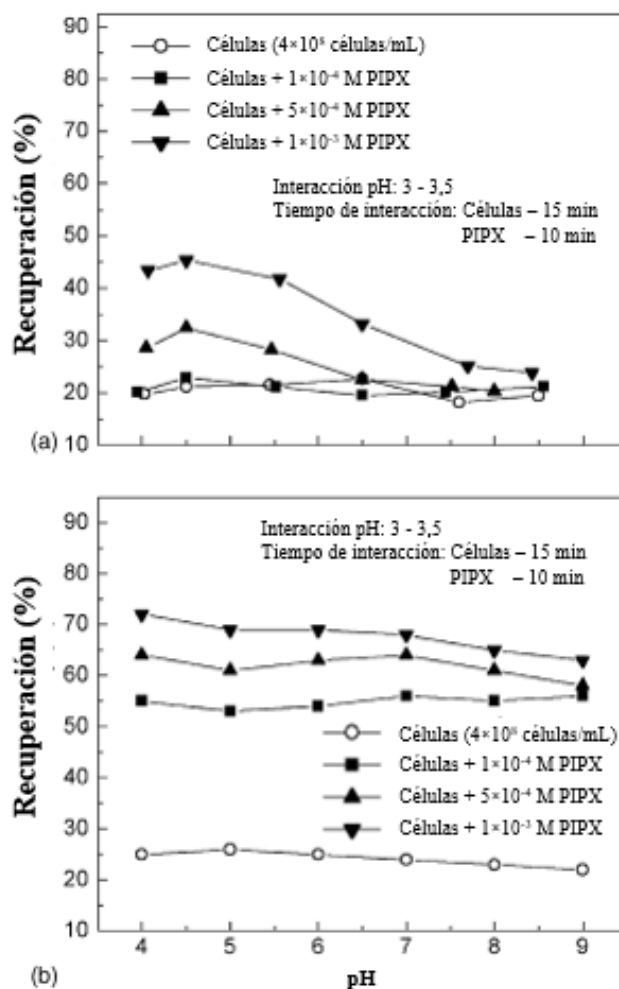


Figura 2.28. Recuperación por flotación de (a) pirita y (b) calcopirita después del acondicionamiento con *A. ferrooxidans* y colector (Chandrababha et al., 2004).

En el caso de la pirita, tras interactuar con células y ser acondicionada con colector, esta mostró una baja significativa en su flotabilidad (Figura 2.28a) en comparación con el experimento sin el uso de bacterias. Por el contrario, el acondicionamiento con células no tuvo un efecto significativo en la recuperación en flotación de calcopirita (Figura 2.28b). Según los resultados, al interactuar con células y ser acondicionada con distintas concentraciones de PIPX, la calcopirita alcanzó recuperaciones de aproximadamente 55%, 65% y 73%, sin una dependencia significativa del pH en el rango estudiado.

La diferencia en la flotabilidad de estos dos minerales puede explicarse por la naturaleza de las especies formadas durante su tratamiento con PIPX. Cuando la pirita es tratada con una solución acuosa de alquilxantato de potasio, se forma dialquil dixantógeno, una especie hidrófoba que se adhiere a la superficie del mineral mediante fisisorción en sistemas acuosos. En el caso de la calcopirita, los iones de alquilxantato interactúan específicamente con sitios de iones Cu en la superficie del mineral, dando lugar a la formación de alquilxantato de cobre (I) sólido, una especie sólida altamente hidrófoba que

se adsorbe de manera más fuerte a través de quimisorción en sitios específicos de iones de cobre Cu(I) en la superficie del mineral.

Estas diferencias en el mecanismo de adsorción explican las variaciones observadas en la flotabilidad de la pirita y la calcopirita después del acondicionamiento con células bacterianas y posteriormente colector. Aunque se observó que la pirita se deprimía mientras que la calcopirita mantenía una buena flotabilidad, la selectividad lograda fue baja. Esto se atribuyó a la disolución de cobre desde la calcopirita, lo que activó la flotabilidad de la pirita. Además, las células bacterianas deprimieron el colector que había interactuado con la pirita, mientras que tenían un efecto insignificante sobre la calcopirita.

Al invertir el orden de acondicionamiento, es decir, tratando primero los minerales con el colector antes de interactuar con las células, se consiguió una mejor selectividad durante la flotación. Asimismo, la selectividad se mantuvo cuando los minerales fueron acondicionados simultáneamente con células bacterianas y el colector (Tabla 2.7). Esto demuestra la capacidad de las células para deprimir la pirita selectivamente. La rápida adsorción química del colector en la superficie de la calcopirita resultó en una buena flotabilidad del mineral. De esta manera, se logró la separación selectiva de la pirita de la calcopirita debido a la adsorción selectiva de las células bacterianas y el colector en las superficies de la pirita y la calcopirita, respectivamente, lo que sugiere una interacción selectiva de las células con la pirita y del colector con la calcopirita. Es importante mencionar que los experimentos de bioflotación realizados por Chandraprabha et al. (2004) se llevaron a cabo utilizando agua destilada. Por lo tanto, el orden de acondicionamiento propuesto en sus estudios es aplicable únicamente en sistemas de flotación que empleen este tipo de agua.

Tabla 2.7. Recuperación de pirita y calcopirita acondicionadas y flotadas juntas cambiando el orden de los reactivos (bacterias y colector). Concentración de PIPX: 0,5 mM. Concentración de *A. ferrooxidans*: 4×10^8 bacterias/ml (Chandraprabha et al., 2004).

pH	Reactivos	Recuperación (%)	
		Calcopirita	Pirita
6,5	Bacterias y Colector	70	31
	Colector y Bacteria	85	22
	Colector y Bacterias juntos	84	15
8,5	Bacterias y Colector	71	22
	Colector y Bacteria	82	15
	Colector y Bacterias juntos	85	21

Gracias a este estudio de flotación diferencial del sistema pirita-calcopirita, se demostró que *Acidithiobacillus ferrooxidans* se empleó con éxito para la separación selectiva de pirita en este sistema. Además, los resultados sugieren que la pirita puede ser deprimida selectivamente en mezclas de pirita/calcopirita mediante el tratamiento con células de *A. ferrooxidans*.

Chandraprabha et al. (2005) investigaron la depresión de la pirita en sistemas que contenían calcopirita y arsenopirita. Como parte de su estudio, llevaron a cabo experimentos

de microflotación y flotación diferencial utilizando mezclas minerales en proporción 1:1:1 para calcopirita, pirita y arsenopirita, respectivamente. Además, realizaron microflotaciones individuales con soluciones enriquecidas en iones de cobre.

Las pruebas de microflotación se llevaron a cabo para cada mineral de manera independiente utilizando un tubo Hallimond, tras un acondicionamiento con colectores a diferentes concentraciones. Los resultados mostraron que la calcopirita tuvo la mayor recuperación metalúrgica, en contraste con la pirita y la arsenopirita. La pirita mostró mejor flotabilidad en condiciones de pH ácido (4-6), mientras que la calcopirita mantuvo una flotabilidad estable en todos los rangos de pH evaluados.

Como se observa en la Figura 2.29, tanto la recuperación de calcopirita como la de pirita aumentaron al incrementar la dosis de xantato. Sin embargo, en presencia de sulfato de cobre, la flotabilidad de la pirita aumentó significativamente, mientras que la calcopirita permaneció inalterada. Además, ambos minerales experimentaron depresión en presencia de *Acidithiobacillus ferrooxidans* (Figura 2.30), siendo este efecto más pronunciado en la pirita.

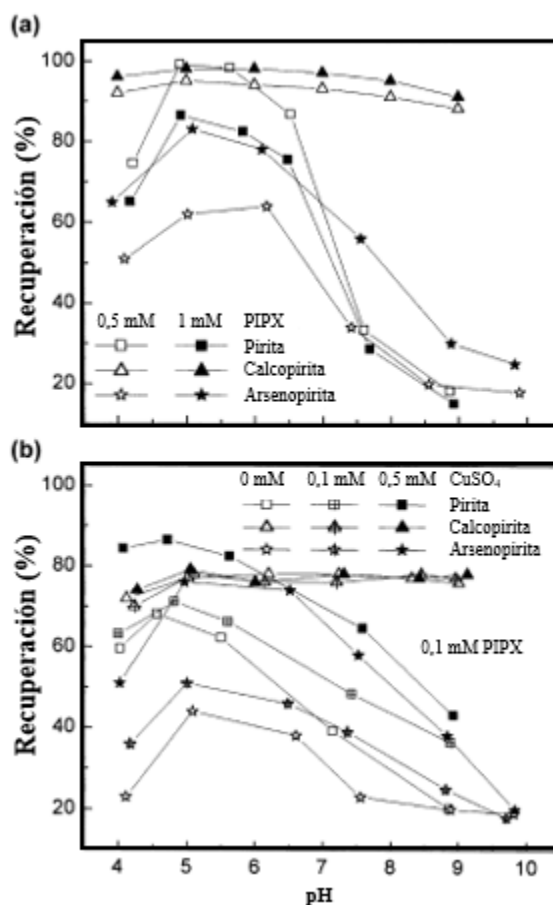


Figura 2.29. (a) Flotación de pirita, calcopirita y arsenopirita a diferentes concentraciones del colector (PIPX). (b) Efecto del activador de sulfato de cobre en la flotación inducida por xantato de pirita, calcopirita y arsenopirita (Chandrababha et al., 2005).

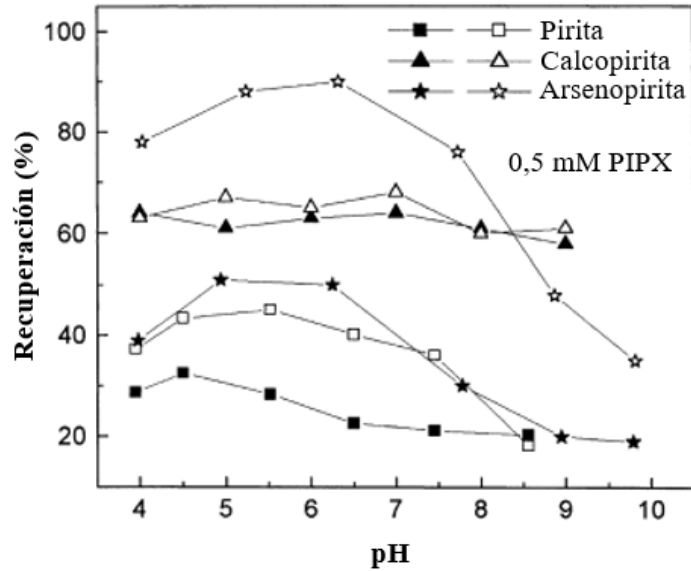


Figura 2.30. Efecto de las células sobre el comportamiento de flotación inducido por xantato de pirita, calcopirita y arsenopirita en ausencia (símbolos cerrados) y presencia (símbolos abiertos) del activador CuSO_4 (Chandraprabha et al., 2005).

En este estudio, los experimentos de flotación diferencial se llevaron a cabo tras realizar un acondicionamiento bacteriano y posteriormente con colector, tanto de manera individual para cada mineral como de forma conjunta. Los resultados obtenidos para el acondicionamiento conjunto se presentan en la Tabla 2.8.

Tabla 2.8. Flotación diferencial de mezcla de pirita-calcopirita-arsenopirita (1:1:1) después del acondicionamiento con celdas seguido de un colector (Chandraprabha et al., 2005).

pH	Condición experimental	Recuperación (%)		
		Pirita	Calcopirita	Arsenopirita
4,5	Separados	24,4	65,4	56,3
	Juntos	19,3	60,2	69,8
6,5	Separados	25,1	63,2	52,3
	Juntos	20,3	61,6	63,1

Condiciones: PIPX: 0,5 mM (5 min). Células (pH 4,5): 4×10^8 bacterias/ml (5 min).

Cuando los minerales fueron acondicionados en conjunto, la recuperación de la calcopirita mostró una ligera disminución, mientras que la depresión de la pirita fue exitosa y la flotabilidad de la arsenopirita aumentó (ver Tabla 2.8). Este comportamiento observado en la pirita y la arsenopirita se atribuye al efecto del contacto galvánico, que inhibe la adsorción de xantato en la pirita, favoreciendo, en cambio, la adsorción del colector en la calcopirita.

San Martín et al. (2018) llevaron a cabo experimentos de flotación utilizando *Acidithiobacillus ferrooxidans* en agua dulce. Como se observa en la Figura 2.31, la pirita presenta una alta recuperación natural a pH 4, pero esta disminuye progresivamente a medida que el ambiente se vuelve más alcalino. Esta disminución se atribuye a la formación de

especies oxidadas en la superficie del mineral, como $\text{Fe}(\text{OH})$ y $\text{FeO}(\text{OH})$, las cuales son hidrofílicas y reducen la flotabilidad de la pirita.

Por otro lado, la adición de colector incrementa significativamente la recuperación de pirita debido a la activación del mineral mediante xantato. Además, los resultados demuestran que el bioacondicionamiento con *A. ferrooxidans* provoca una reducción notable en la recuperación de pirita, evidenciando el efecto depresor de las bacterias sobre este mineral.

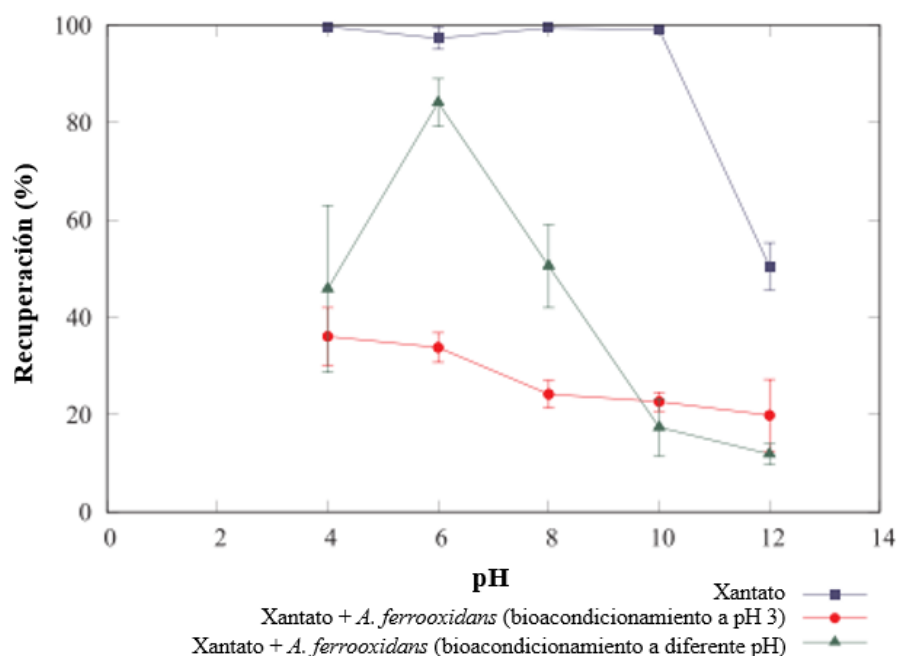


Figura 2.31. Efecto de *A. ferrooxidans* en la recuperación de pirita en agua dulce. La concentración de *A. ferrooxidans* y xantato en el acondicionamiento fue de 3×10^8 bacterias/ml y $4,74 \times 10^{-5}$ M, respectivamente (San Martín et al., 2018).

- ***Acidithiobacillus thiooxidans***

Chandraprabha y Natarajan (2006) estudiaron el efecto depresor de *Acidithiobacillus thiooxidans* en la pirita mediante experimentos de microflotación y flotación diferencial. Las microflotaciones se realizaron en un tubo Hallimond, con un acondicionamiento previo utilizando colector (PIPX) y espumante. Adicionalmente, se evaluó el efecto de un bioacondicionamiento antes de la flotación, variando el orden de adición del colector y las bacterias. Los resultados indicaron que la calcopirita no mostró cambios significativos en su flotabilidad a diferentes valores de pH, mientras que la pirita experimentó una depresión progresiva a medida que el entorno se volvía más alcalino (Figura 2.32). En presencia de *A. thiooxidans*, ambos minerales fueron deprimidos.

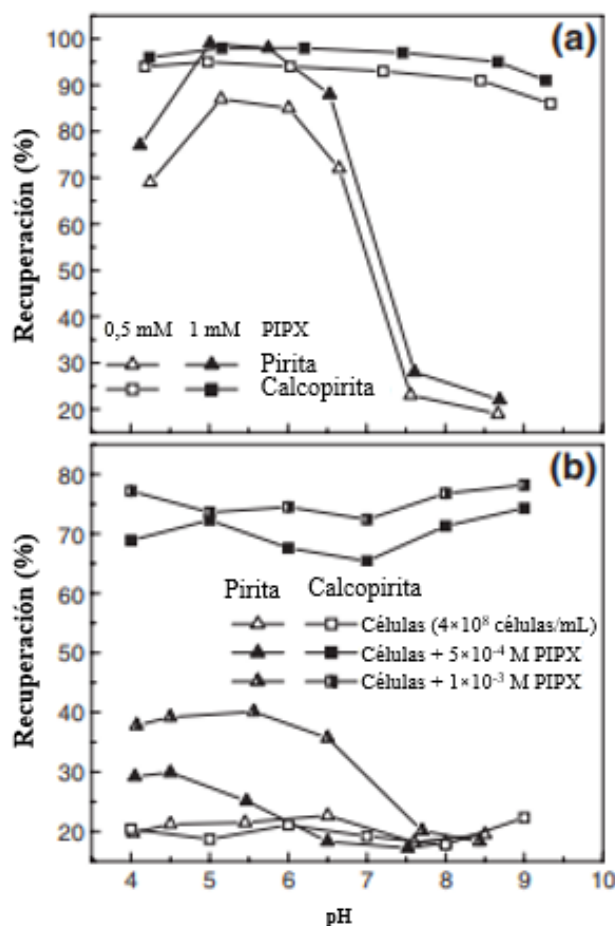


Figura 2.32. (a) Comportamiento de flotación de pirita y calcopirita con respecto al pH a diferentes concentraciones del colector (PIPX). (b) Efecto de las células en la flotación inducida por xantato de pirita y calcopirita (Chandrababha & Natarajan, 2006).

Cuando la pirita fue acondicionada primero con células bacterianas y posteriormente con colector, el aumento en la concentración del reactivo incrementó su flotabilidad en condiciones de pH ácido. Por otro lado, la calcopirita no mostró una respuesta significativa frente al uso combinado de bacterias y colector. Este comportamiento se explica por las diferencias en los mecanismos de interacción de los minerales con el colector. En el caso de la pirita, la interacción con una solución acuosa de alquixantato de potasio produce dialquil dixantógeno, una especie hidrofóbica que se adhiere a la superficie del mineral. En contraste, en la calcopirita, los iones de alquixantato se coordinan con sitios específicos de iones de Cu en la superficie mineral, formando alquixantato de cobre sólido, una especie altamente hidrofóbica que también se adhiere fuertemente a la superficie.

La flotación diferencial se llevó a cabo utilizando una mezcla de pirita y calcopirita en una proporción de 1:1, evaluando diferentes condiciones de acondicionamiento (Tabla 2.9). Los resultados más favorables se obtuvieron cuando la mezcla fue acondicionada primero con colector y luego con bacterias, lo que resultó en una mayor depresión de la pirita y una flotabilidad superior de la calcopirita. Cuando el acondicionamiento se realiza primero

con bacterias y luego con colector, se pierde la selectividad, ya que los iones Cu(II) liberados desde la calcopirita activan la pirita. En cambio, al acondicionar inicialmente con un colector y posteriormente con bacterias, se forma alquilxantato(I) de cobre en la superficie de la calcopirita. Este compuesto, al ser altamente hidrofóbico e insoluble, evita la liberación de iones Cu(II) a la solución, lo que impide la activación de la pirita.

Tabla 2.9. Recuperación en flotación diferencial de mezcla de pirita-calcopirita (1:1) variando el orden de adición del colector y las bacterias (Chandraprabha & Natarajan, 2006).

pH	Reactivos	Recuperación (%)	
		Pirita	Calcopirita
4,5	Bacteria y Colector	41,3	69,1
	Colector y Bacteria	21,3	86,2
6,5	Bacteria y Colector	32,3	72,3
	Colector y Bacteria	19,3	84,6

- ***Leptospirillum ferrooxidans***

Vilinska y Rao (2008) investigaron la interacción bacteriana en la flotación y biofloculación utilizando *Leptospirillum ferrooxidans*. Los experimentos de flotación se realizaron por separado para los minerales de pirita y calcopirita. En cada caso, el mineral fue acondicionado con los microorganismos durante 30 minutos a un pH específico, seguido de un acondicionamiento adicional de 5 minutos con un colector de xantato en una concentración de $0,5 \times 10^{-4}$ mol/mL.

Como se muestra en la Figura 2.33, la recuperación de ambos minerales disminuyó en presencia de *L. ferrooxidans*. No obstante, la depresión fue más pronunciada en la calcopirita, cuya recuperación se redujo del 95% al 25% con una concentración de bacterias de $2,5 \times 10^8$ células/mL. En comparación, la recuperación de pirita bajo las mismas condiciones disminuyó al 67%. Este comportamiento contrasta con lo reportado por Chandraprabha et al. (2004), quienes encontraron que la flotación de pirita disminuía significativamente al interactuar con *Acidithiobacillus ferrooxidans*, mientras que la calcopirita mostraba poca sensibilidad a los microorganismos. Sin embargo, cabe destacar que la adhesión de las bacterias era mayor en la calcopirita que la pirita en este estudio, lo que explica el efecto depresor más intenso sobre este mineral en este estudio en particular.

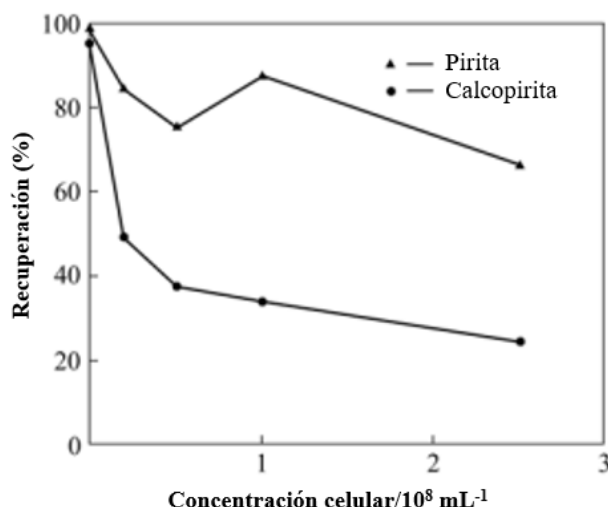


Figura 2.33. Flotación con xantato de pirita y calcopirita en presencia de células de *L. ferrooxidans* (Vilinska and Rao, 2008).

Pecina et al. (2009) estudiaron el efecto de *Leptospirillum ferrooxidans*, cultivada en sulfato de Fe(II), sobre la flotación de calcopirita, esfalerita y pirrotita. Los experimentos de bioflotación se llevaron a cabo en un tubo Hallimond utilizando gas nitrógeno a un flujo de 23 cc/min. Antes del proceso de flotación, los minerales fueron sometidos a un bioacondicionamiento con *L. ferrooxidans* (1.45×10^7 bacterias/ml) durante diferentes tiempos, seguido de un acondicionamiento con el colector XEK (10^{-5} M) a pH 9 durante 10 minutos.

Las Figuras 2.34, 2.35 y 2.36 muestran el efecto del tiempo de bioacondicionamiento con *L. ferrooxidans* sobre la flotación de calcopirita, esfalerita y pirrotita, respectivamente. En los tres minerales, se observó que la interacción con las bacterias generó un aumento en la recuperación, evidenciando el impacto positivo del bioacondicionamiento en el proceso de flotación.

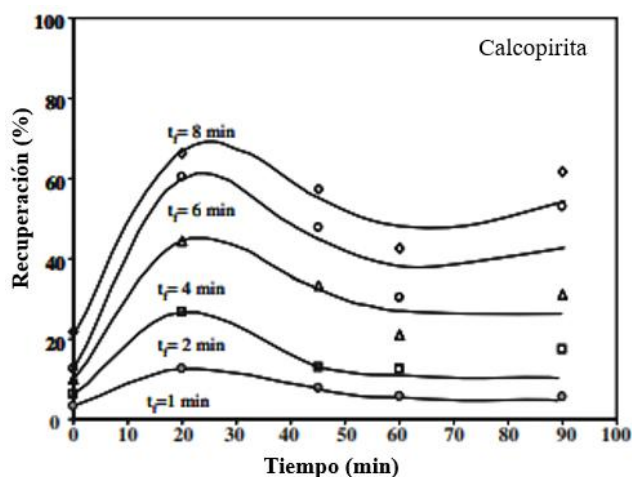


Figura 2.34. Efecto del tiempo de interacción (t_i) con *L. ferrooxidans* sobre la flotabilidad de la calcopirita. 10^{-5} M XEK, pH 9 (Pecina et al., 2009).

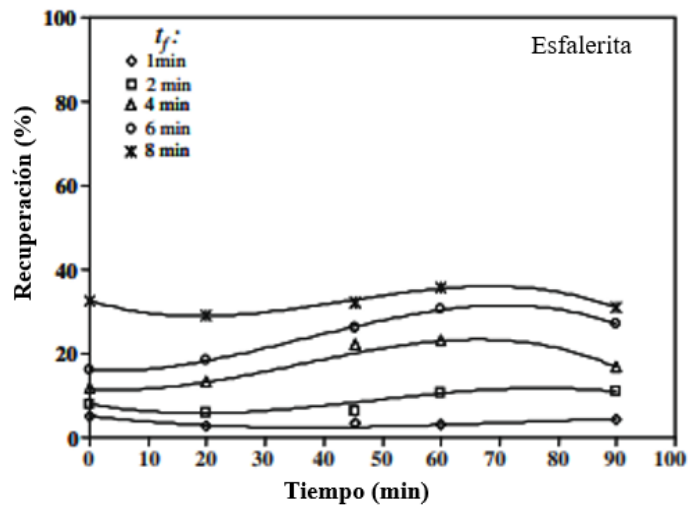


Figura 2.35. Efecto del tiempo de interacción (t_i) con *L. ferrooxidans* sobre la flotabilidad de la esfalerita activada con cobre. 10^{-5} M XEK, pH 9 (Pecina et al., 2009).

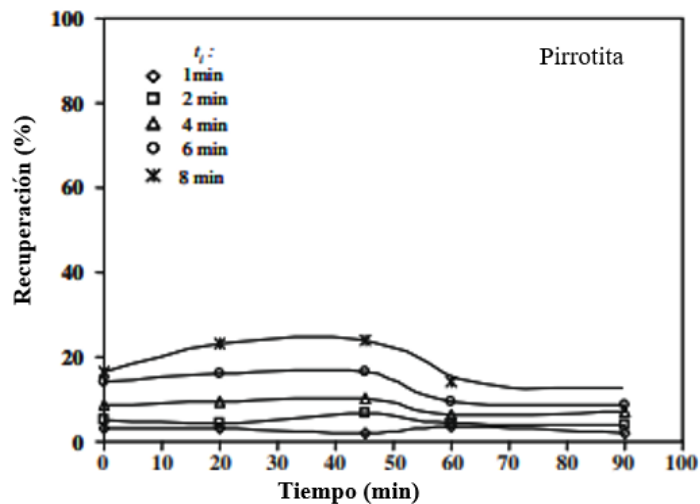


Figura 2.36. Efecto del tiempo de interacción (t_i) con *L. ferrooxidans* sobre la flotabilidad de la pirrotita. 10^{-5} M XEK, pH 9 (Pecina et al., 2009).

Bleeze et al. (2018) investigaron la fijación selectiva de *Leptospirillum ferrooxidans* en pirita y calcopirita utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM). Los experimentos comenzaron con el cultivo de *L. ferrooxidans* en un medio de cultivo HH modificado, que contenía $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KH_2PO_4 , $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y en presencia de los minerales de calcopirita y pirita. Los cultivos fueron inoculados en la fase exponencial tardía en el mineral. El ciclo de cultivo base tuvo una duración de 4 días, mientras que los cultivos con minerales en ciclos de 21 días. Las pruebas de microflotación se realizaron en un tubo Hallimond modificando condiciones como el tiempo de exposición (24, 48 y 72 h), el medio de cultivo y el uso de colectores químicos (PIPX).

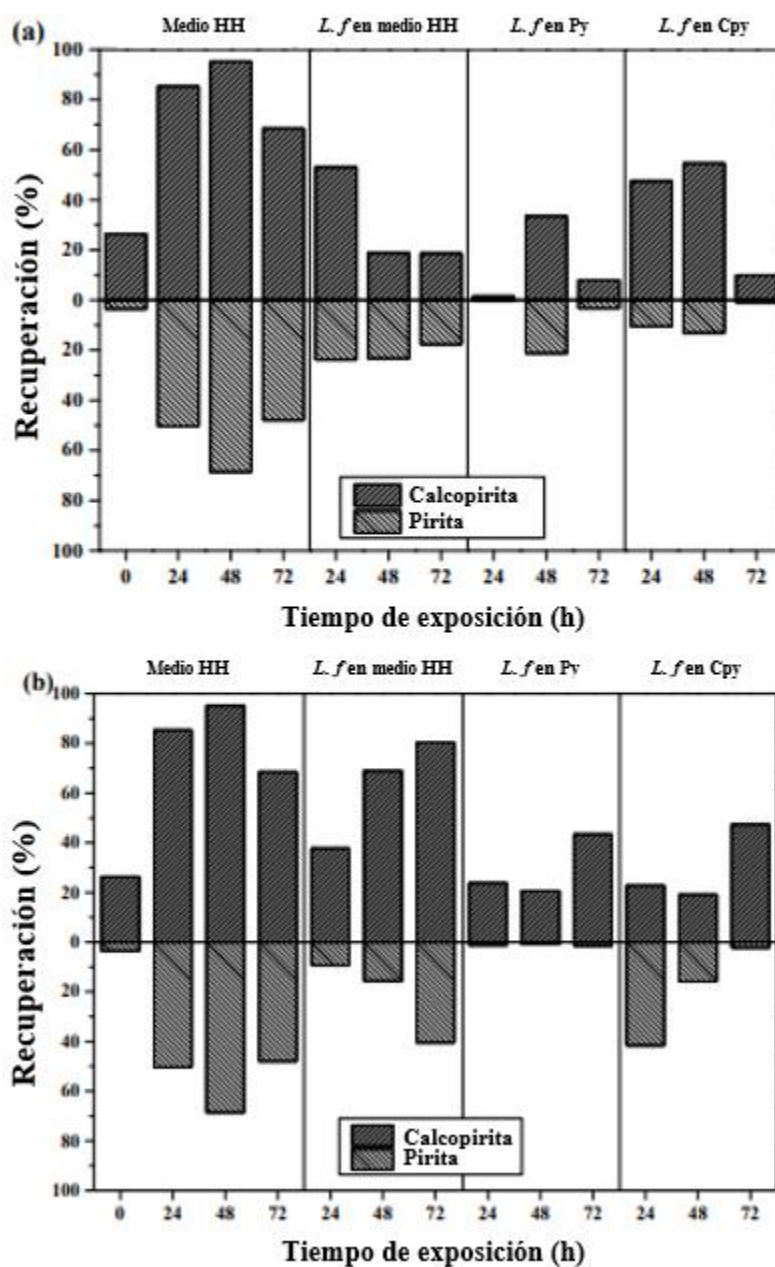


Figura 2.37. Recuperación de Cpy y Py en función de las condiciones de crecimiento. (a) Pruebas de flotación sin colector y (b) en presencia de colector PIPX. (Bleeze et al., 2018).

Como se ve en la Figura 2.37, cuando *L. ferrooxidans* fue cultivada en medio con sulfato ferroso (Fe^{2+}), las bacterias mostraron una adhesión menos selectiva a las superficies minerales, lo que resultó en una menor diferenciación entre pirita y calcopirita. Por el contrario, las bacterias cultivadas en presencia de pirita como sustrato presentaron una adhesión más específica hacia la superficie de la pirita. Este comportamiento se asoció con un incremento en la afinidad bacteriana por el mineral utilizado en el medio de cultivo.

Respecto a la flotabilidad de los minerales, las bacterias cultivadas en pirita lograron deprimir significativamente su flotabilidad, lo que permitió una mejor separación de la

calcopirita. En el caso de las bacterias cultivadas con sulfato ferroso, la depresión de la pirita fue menos pronunciada, lo que disminuyó la eficiencia de la separación. Por lo que se demostró que este tipo de bacterias cultivadas en medios ricos en pirita tienen un mayor potencial para la bioflotación selectiva.

2.5.3. Bioflotación con agua salina utilizando *A. ferrooxidans*

San Martín et al. (2018) investigó el efecto de la depresión de la pirita en procesos de flotación utilizando agua salina con una concentración de 35 g/L de NaCl, equivalente a la del agua de mar. Para ello, se realizaron pruebas de flotación con acondicionamiento convencional y bioacondicionamiento con *Acidithiobacillus ferrooxidans* en muestras de pirita, calcopirita y molibdenita. Los resultados indicaron que, al emplear únicamente un colector, la recuperación de los minerales es cercana al 100% en un rango de pH entre 4 y 10 (Figura 2.38). Sin embargo, al incorporar bacterias (*A. ferrooxidans*), la pirita experimenta una fuerte depresión en valores de pH entre 8 y 10. También se muestra que el valor de pH utilizado durante el acondicionamiento bacteriano no genera cambios significativos en la flotabilidad del mineral.

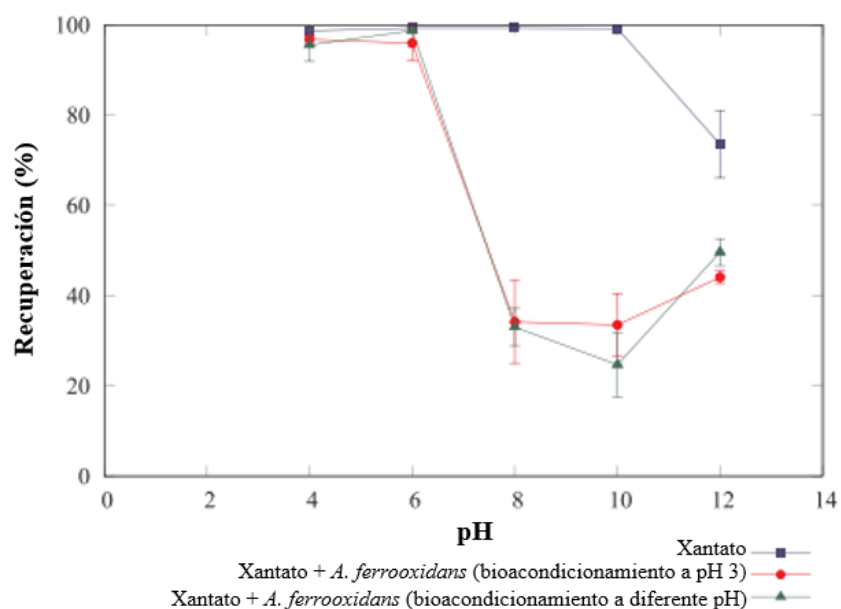


Figura 2.38. Efecto de *A. ferrooxidans* sobre la recuperación de pirita en agua salina, 35 g/l de NaCl. La concentración de *A. ferrooxidans* y xantato en el acondicionamiento fue de 3×10^8 bacterias/ml y $4,74 \times 10^{-5}$ M, respectivamente.

2.5.4. Bioflotación con agua de mar utilizando *A. ferrooxidans*

San Martín et al. (2018) llevó a cabo pruebas de flotación en agua de mar para evaluar el comportamiento de distintos minerales (pirita, calcopirita y molibdenita) en presencia de *Acidithiobacillus ferrooxidans* bajo diferentes condiciones de pH (Figura 2.39). Los resultados muestran que, al emplear solo el colector, la pirita alcanza una recuperación cercana al 100% en el rango de pH 4 a 8. Sin embargo, al añadir bacterias, su flotabilidad disminuye drásticamente entre pH 6 y 8. Además, se observa que el pH del acondicionamiento bacteriano no influye significativamente en el proceso. Es importante destacar que, en el rango de pH 10-12, existen diferencias en la recuperación de la pirita entre las flotaciones con agua salina y agua de mar, lo que se atribuye a la presencia de iones secundarios en el agua marina, como calcio, borato y magnesio, entre otros.

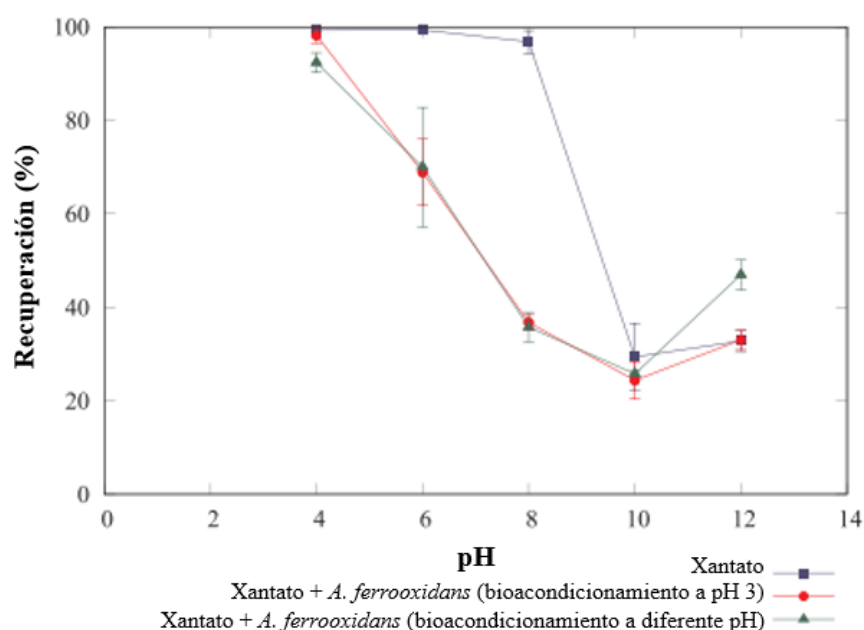


Figura 2.39. Efecto de *A. ferrooxidans* sobre la recuperación de pirita en agua de mar. La concentración de *A. ferrooxidans* y xantato en el acondicionamiento fue de 3×10^8 bacterias/ml y $4,74 \times 10^{-5}$ M, respectivamente.

Por otro lado, la Tabla 2.10 presenta las recuperaciones de calcopirita, pirita y molibdenita en flotaciones con agua de mar, tanto en ausencia como en presencia de bacterias. Según San Martín et al. (2018), la presencia de *A. ferrooxidans* provoca una disminución significativa en la flotabilidad de la pirita, reduciendo su recuperación del 97% al 36%. En contraste, la calcopirita y la molibdenita no experimentaron variaciones significativas en su recuperación, lo que sugiere que la presencia de bacterias no afecta su flotabilidad.

*Tabla 2.10. Recuperación por flotación de molibdenita, calcopirita y pirita con y sin bioacondicionamiento con *A. ferrooxidans*. Las bioflotaciones se realizaron en agua de mar a pH natural 8. La concentración de *A. ferrooxidans* y xantato en el acondicionamiento fue de 3×10^8 bacterias/ml y $4,74 \times 10^{-5}$ M, respectivamente. Los resultados corresponden a la flotación de un solo mineral.*

Mineral	Recuperación (%)	
	Sin Bacterias	Con Bacterias
Pirita	$97 \pm 2,4$	$36 \pm 3,1$
Calcopirita	$97 \pm 1,1$	$94 \pm 0,7$
Molibdenita	$97 \pm 0,03$	$96 \pm 0,5$

3. Materiales y Métodos

3.1. Muestras Minerales

La muestra utilizada corresponde a una mezcla de minerales reales provenientes de la mina Inca de Oro, ubicada en la comuna de Diego de Almagro, Provincia de Chañaral, Región de Atacama, Chile. Para asegurar una mayor representatividad, la selección del material se realizó mediante un cortador giratorio. Posteriormente, la muestra fue caracterizada tanto química como mineralógicamente a través de diversos análisis.

La composición química se determinó mediante análisis químico y se detalla en la Tabla 3.1. La caracterización mineralógica de las muestras de cabeza fue entregada por MAM LTDA. y se presenta en la Tabla 3.2.

Tabla 3.1. Composición química del mineral utilizado en las flotaciones y bioflotaciones con agua destilada y de mar.

Composición química	%Cu	%Fe
Muestra	0,768	2,240

Tabla 3.2. Caracterización mineralógica de la muestra de cabeza proporcionada por la mina Inca de Oro.

Minerales	Fórmula química	% Peso
Calcopirita	CuFeS_2	4,16
Calcosina	Cu_2S	0,08
Covelina	CuS	0,0235
Bornita	Cu_5FeS_4	0,0261
Tennantita	$\text{Cu}_{11}\text{FeAs}_4\text{S}_{13}$	0,18
Enargita	Cu_3AsS_4	0,04
Atacamita	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$	0,05
Copper Wad	Óxidos de Mn, Cu, Si	0,20
Pirita	FeS_2	2,43
Hematita	Fe_2O_3	0,09
Limonita	$\text{FeO}(\text{OH})$	0,38
Rutilo	TiO_2	0,18
Arcilla	$\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_3$	4,12
Anhidrita	$\text{Ca}(\text{SO}_4)$	0,56
Illita	$\text{K}_{0,6}(\text{H}_3\text{O})_{0,4}\text{Al}_{1,3}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}^{2+}_{0,1}\text{Si}_{3,5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$	18,51
Siderita	FeCO_3	1,8
Sericita	$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_{1,8}\text{F}_{0,2}$	5,74
Cuarzo	SiO_2	42,94
Feldespató	$\text{NiAlSi}_3\text{O}_8$	11,81
Circón	ZrSiO_4	0,01
Turmalina	$\text{NaFe}_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_4$	6,49
Total		100,00

3.2. Microorganismos

En esta investigación se empleó la cepa *Acidithiobacillus ferrooxidans*, obtenida a través de la Universidad de Chile. Para su cultivo en laboratorio, se utilizó un medio basal estéril (Tabla 3.3), el cual fue inoculado con un cultivo activo de *A. ferrooxidans* y una solución de sulfato de hierro heptahidratado (33% m/v), obteniendo una concentración de 0,05 M de $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$.

Tabla 3.3. Composición química del medio de cultivo para 1 L en agua destilada, con pH ajustado en 1,6 agregando ácido sulfúrico H_2SO_4 .

Nombre	Formula Química	Cantidad (g)
Sulfato de Amonio	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,4
Sulfato de Magnesio heptahidratado	$\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$	0,4
Hidrogenofosfato de di-potasio trihidratado	$\text{K}_2\text{HPO}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$	0,28

3.3. Reactivos de Flotación

El principal reactivo utilizado para el acondicionamiento fue el colector isopropil xantato de sodio (SIPX), con una dosis de 25 g/ton de mineral. Además, se empleó el espumante Aerofroth 70 MIBC en una dosis de 22,04 g/ton de mineral (15 μL). Los ensayos de flotación, tanto con acondicionamiento bacteriano como convencional, se llevaron a cabo en condiciones de pH 8, manteniéndose estable mediante la adición de NaOH o H_2SO_4 .

3.4. Equipos

- **Chancador**

Para la conminución del mineral, se empleó un chancador de mandíbulas de la serie 0405M-15 de Labtech Hebro. Este equipo es capaz de procesar muestras de hasta 4", logrando una reducción del material con un 85% bajo malla #10 (1,7 mm). Cuenta con un motor de 10 HP y una boca de alimentación de 230×130 mm.

- **Molino de bolas**

La granulometría requerida para la flotación se obtuvo mediante un proceso de molienda en un molino de bolas. Para ello, se utilizó un molino modelo MB-316 de Labtech Hebro, serie 5502M00-15. Este equipo, fabricado en acero inoxidable AISI 316, emplea bolas estándar de laboratorio y cuenta con dimensiones externas de 8" de diámetro por 11" de alto.

- **Vibrador de tamices**

La distribución granulométrica se determinó mediante un tamiz vibratorio Ro-Tap, modelo Labtech Hebro, serie 8612600-15. Este equipo mecánico, que opera con un movimiento circular y golpes verticales, genera 278 oscilaciones y 150 golpes por minuto, cumpliendo con los métodos normados ASTM. Además, cuenta con un motor de ¼ HP para 230V/50Hz.

- **Divisor giratorio de muestras**

Se empleó un divisor rotatorio sin rechazo de Labtech Hebro para lograr una separación homogénea de las muestras de mineral. El proceso de reducción consistió en depositar la muestra en la tolva, desde donde fue transportada mediante un alimentador de correa vibratorio hacia los 20 segmentos de la tornamesa rotatoria. Este equipo permite dividir la muestra en porciones equitativas.

- **Microscopio**

Para el conteo bacteriano se utilizó un microscopio OLYMPUS, equipado con una cámara microscópica digital modelo EP50.

- **Incubador shaker orbital**

El cultivo de microorganismos se llevó a cabo utilizando un shaker orbital jSR. Este equipo de diseño compacto cuenta con un microprocesador digital que permite controlar y visualizar la velocidad, la temperatura y los sistemas de seguridad. Tiene una capacidad de 115 L, con velocidades ajustables en un rango de 60 a 300 rpm y temperaturas que varían entre 12 °C y 60 °C

- **Celda de flotación**

Para los ensayos de flotación se utilizó una celda de flotación de laboratorio EDEMET con una capacidad de 1,5 L. Este equipo es de tipo mecánico con aireación forzada. Su diseño permitió reducir la variabilidad en los resultados al repetir las pruebas bajo las mismas condiciones operativas y con los mismos elementos mecánicos.

Entre sus principales características técnicas se tiene:

- Tiempos de acondicionamiento y flotación programables.
- Motor trifásico de 0,37 kW.
- Variador de frecuencia con entrada monofásica de 220 V, que permite un control preciso y estable de la velocidad en un rango de 600 a 1600 RPM.
- Inyección de aire regulada a 10 L/min.

3.5. Procedimientos

3.5.1. Selección y preparación de muestras minerales

La muestra fue sometida a un proceso de chancado y molienda en un molino de bolas. Posteriormente, el material molido se clasificó en un tamizador vibratorio en dos fracciones: una con partículas sobre la malla #70 y otra con partículas bajo esta malla. El objetivo de este procedimiento fue garantizar que toda la muestra estuviera por debajo de la malla #70 para asegurar una flotación eficiente.

Para el mineral sobre la malla #70, se empleó un vibrador de tamices. Los tamices se dispusieron en orden decreciente, desde la malla #70 hasta la #400, formando una torre y se colocó una bandeja de residuos en la base. Luego, se pesaron 100 g de muestra y se depositaron en el tamiz superior y se cubrió la parte superior de la torre con una tapa. Una vez ensamblada la torre, se trasladó al vibrador de tamices, donde se mantuvo en funcionamiento durante 10 minutos. El material retenido sobre la malla #70 se sometió nuevamente a molienda hasta alcanzar la granulometría deseada.

Una vez obtenida la distribución de tamaño adecuada, la muestra se dividió en lotes de 550 g utilizando un cortador giratorio de muestras. Para ello, el material se depositó en la tolva de alimentación del equipo, que al activarse distribuyó la muestra de manera uniforme en cada bandeja receptora. Una de estas muestras se reservó para su caracterización química con el fin de determinar la composición mineralógica.

3.5.2. Selección y preparación de microorganismos

Las bacterias fueron cultivadas a 30 °C en un medio basal estéril, cuya composición se detalla en la Tabla 3.3. Este medio fue inoculado con un 5% de inóculo activo de *Acidithiobacillus ferrooxidans* y un 4,5% de solución de sulfato de hierro heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$), alcanzando una concentración final de 0,05 M de $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$. Para ello, en un matraz Erlenmeyer se añadieron 362 mL del medio de cultivo estéril, 18 mL de solución de $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ y 20 mL de solución bacteriana, obteniendo un volumen total de 400 mL.

El proceso de incubación bacteriana tuvo una duración de 3 días. Al finalizar este período, la solución adquirió un color anaranjado debido a la oxidación del hierro. Luego, la solución con bacterias fue filtrada con papel filtro Whatman 42 para eliminar el precipitado de hierro. Posteriormente, el filtrado se sometió a un segundo proceso de filtración mediante una membrana Millipore de 0,22 μm para retener las bacterias.

La concentración bacteriana se determinó mediante un recuento directo. Para ello, se preparó una dilución 1:40 mezclando 20 μL de la solución bacteriana concentrada con 780

μL de agua destilada, luego se utilizó un mezclador de vórtice MX-S para homogeneizar la solución. A partir de esta dilución, se tomaron 20 μL y se analizaron en una cámara de Neubauer, utilizando un microscopio con un aumento de 40x. La concentración de bacterias en la solución utilizada para las pruebas de flotación fue en promedio de $8,1 \times 10^9$ bacterias/mL, agregándose 3 mL por ensayo de flotación, por lo que la concentración de *A. ferrooxidans* en la celda de flotación es de $1,9 \times 10^7$ bacterias/mL.

3.5.3. Preparación de agua de mar

Antes de realizar los experimentos de flotación, se preparó agua de mar artificial con una salinidad de 35 g/L siguiendo la metodología descrita por Kester et al. (1967). Este procedimiento consistió en mezclar diferentes componentes en 1 kg de agua destilada, asegurando que los reactivos estuvieran correctamente pesados y estandarizados. Para evitar la precipitación de compuestos insolubles, la preparación se llevó a cabo en dos recipientes separados, los cuales fueron combinados posteriormente.

En el primer recipiente, se preparó la solución de sales gravimétricas (Tabla 3.4) utilizando aproximadamente 2/3 del volumen total de agua, mientras que en el segundo se disolvieron las sales volumétricas en el agua restante. Cada solución fue sometida a agitación mecánica durante 1 hora para asegurar una correcta disolución. Posteriormente, ambas soluciones se combinaron y se agitaron mecánicamente por 2 horas adicionales, permitiendo su equilibrio con los gases atmosféricos y la eliminación del exceso de CO_2 generado por la conversión de HCO_3^- en CO_3^{2-} . Finalmente, se verificó que el pH se encontrara dentro del rango de 7,8 a 8,2, correspondiente al agua de mar natural.

Tabla 3.4. Fórmula para 1 kg de agua de mar artificial con una salinidad de 35 g/L (Kester et al., 1967).

Sales Gravimétricas	
Sal	Cantidad
NaCl	23,926
Na_2SO_4	4,008
KCl	0,677
NaHCO_3	0,196
KBr	0,098
H_3BO_3	0,026
NaF	0,003
Sales Volumétricas	
Sal	Cantidad
$\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$	0,05327
$\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$	0,01033
$\text{SrCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$	0,00009

3.5.4. Flotación y bioflotación en agua destilada y agua de mar

Antes de comenzar los ensayos, se verificó el correcto funcionamiento de la celda de flotación EDEMET. Luego, se añadieron 1.283 mL de agua (destilada o de mar) y 550 g de mineral, alcanzando una concentración de sólidos (C_p) del 30%.

A continuación, se activó el sistema de agitación de la celda y se llevó a cabo un acondicionamiento de 20 minutos. Durante los primeros 15 minutos, se mantuvo un pH fijo de 8, ajustándolo con NaOH o H_2SO_4 según fuera necesario. En los últimos 5 minutos, se incorporaron el colector (SIPX), el espumante (MIBC) en concentraciones de 25 g/t y 22,04 g/t respectivamente.

Tras el acondicionamiento, se llevó a cabo la flotación durante 10 minutos con un flujo de aire de 10 L/min. Se recolectaron muestras de concentrado en los tiempos 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 y 10 minutos para capturar la evolución del proceso y evaluar su cinética de flotación. Durante este proceso, se agregó agua de reposición (destilada o de mar) según fuera necesario, asegurando que tenga el mismo valor de pH 8 que la mezcla en flotación mediante la adición de H_2SO_4 y NaOH.

Al finalizar el tiempo de flotación, se retiró el relave de la celda y se realizó un lavado minucioso del mecanismo de agitación. Posteriormente, todas las muestras de concentrado fueron filtradas y dejadas en horno de secado durante 24 horas. Una vez secas, se pesaron, disgregaron y pulverizaron hasta obtener una granulometría inferior a la malla #150. Finalmente, las muestras fueron separadas e identificadas para su posterior análisis.

En la Figura 3.1 se presenta un diagrama de flujo que ilustra el procedimiento experimental de los ensayos de flotación. Cada prueba se realizó por triplicado y los datos utilizados en la investigación corresponden al promedio de dichas repeticiones.

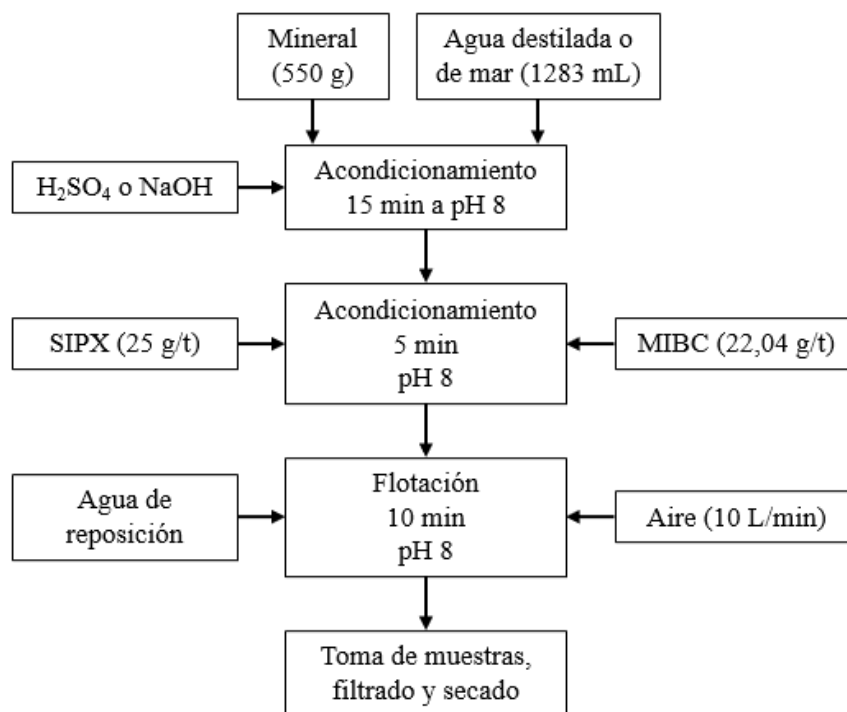


Figura 3.1. Diagrama de flujo del proceso de flotación con agua destilada o de mar.

En el caso de los ensayos de bioflotación, el procedimiento fue similar al descrito anteriormente, con la diferencia de que se realizó una etapa de bioacondicionamiento. Esta consistió en 15 minutos de contacto previo entre el mineral y 3 mL de *Acidithiobacillus ferrooxidans*, antes del acondicionamiento convencional con colector. El orden de acondicionamiento, primero con bacterias y luego con colector, se seleccionó en función de lo reportado por San Martín et al. (2018), quienes demostraron que invertir este orden (colector antes que bacterias) resulta en una menor depresión de la pirita.

En la Figura 3.2 se presenta un diagrama de flujo del procedimiento experimental de bioflotación. Al igual que en los ensayos de flotación, cada experimento se realizó por triplicado y los resultados obtenidos corresponden al promedio de las repeticiones.

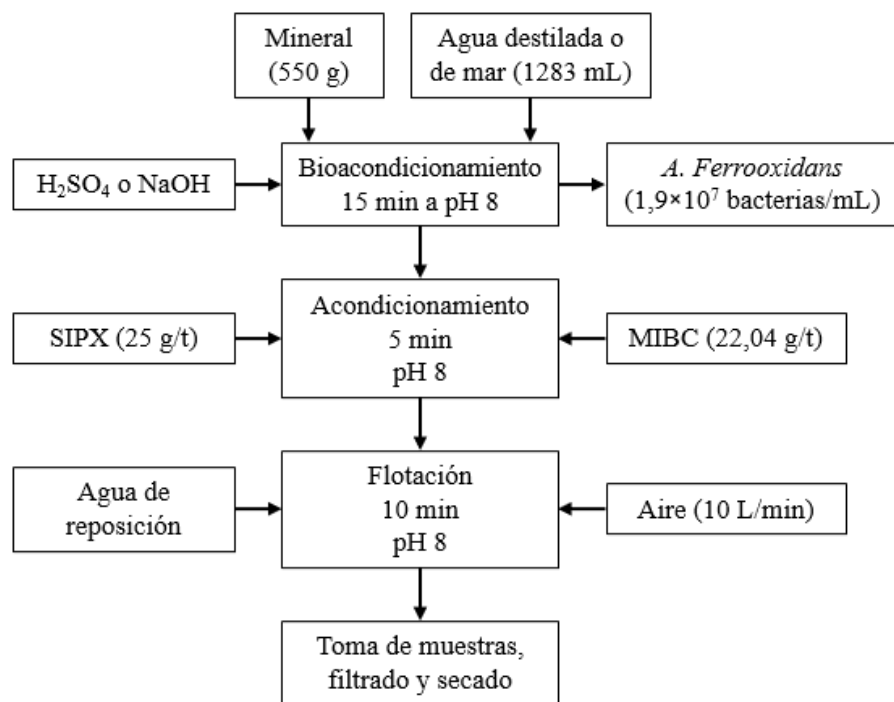


Figura 3.2. Diagrama de flujo del proceso de bioflotación con agua destilada o de mar utilizando *A. ferrooxidans*.

4. Resultados y Discusiones

La obtención de las recuperaciones de calcopirita y pirita se realizó a partir del análisis químico de las muestras de concentrado, que proporcionaba los porcentajes de cobre y hierro. Para calcular las recuperaciones de estos minerales, se utilizó la tabla de caracterización mineralógica de la muestra de cabeza (Tabla 3.2), la cual indica el porcentaje en peso de cada mineral presente en la muestra. En el caso de la calcopirita, 80,52% del cobre presente en la muestra corresponde a la calcopirita, y con base en la cantidad de cobre obtenida a través del análisis químico, se pudo calcular la cantidad de calcopirita presente en el concentrado. De manera similar, para la pirita, se utilizó el porcentaje de hierro en la muestra de cabeza que aporta la pirita (23,08% del hierro total de la muestra) y los datos obtenidos del análisis químico para calcular la cantidad de pirita en el concentrado.

La evolución de la recuperación metalúrgica de calcopirita (CuFeS_2) y pirita (FeS_2) en función del tiempo fue evaluada bajo cuatro condiciones distintas: flotación con agua destilada sin bacterias, agua de mar sin bacterias, agua destilada con bacterias (*A. ferrooxidans*) y agua de mar con bacterias. Las curvas experimentales fueron ajustadas a los modelos cinéticos propuestos por Klimpel y García-Zúñiga, ampliamente utilizados en el análisis de procesos de flotación de minerales sulfurados como se presenta en las Figuras 4.1, 4.2, 4.3, 4.4.

Cada gráfico incluye los datos experimentales junto con las curvas generadas por ambos modelos. En todos los casos, también se calcularon los parámetros cinéticos ajustados y los coeficientes de correlación (R^2), lo que permite una evaluación comparativa del desempeño de cada modelo bajo distintas condiciones presentados en las Tablas 4.1, 4.2, 4.3, 4.4.

En el caso de la calcopirita (Figura 4.1 y 4.2), se observa que las diferencias entre las condiciones con y sin la presencia de bacterias son mínimas una vez finalizada la flotación. Al emplear agua destilada, la recuperación al minuto 10 fue de 60,71% sin bacterias y aumentó levemente a 61,92% al incorporar *A. ferrooxidans*. En contraste, al utilizar agua de mar, las recuperaciones al minuto 10 alcanzaron un 69,99% en ausencia de bacterias y un 66,99% cuando se adicionaron microorganismos, mostrando una ligera disminución en este último caso.

En el caso de la pirita, las Figuras 4.3 y 4.4 muestran que sus niveles de recuperación son bajos y tampoco presentan cambios significativos en presencia de bacterias. Utilizando agua destilada, la recuperación al minuto 10 fue de 22,42%, incrementándose ligeramente a 23,84% al incorporar *A. ferrooxidans*. Por otro lado, al emplear agua de mar, se obtuvo una recuperación de 26,93% al minuto 10 en ausencia de bacterias, mientras que con su presencia esta no presentó cambios significativos llegando a un valor de 27,16%.

En los ensayos realizados con agua destilada, se observó que la presencia de *Acidithiobacillus ferrooxidans* generó un leve aumento en las recuperaciones tanto de calcopirita como de pirita. Este comportamiento podría estar asociado a una ligera activación

superficial de los minerales producto de la interacción con las bacterias, las cuales podrían liberar iones metálicos (como Cu^{2+} desde la calcopirita) que favorecen la adsorción de colectores en etapas iniciales, mejorando así la flotabilidad. Por otro lado, al utilizar agua de mar, la inclusión de bacterias provocó una disminución en la recuperación de calcopirita, mientras que la recuperación de pirita permaneció prácticamente igual. Esta caída en el rendimiento de la calcopirita puede explicarse por una adhesión de las bacterias a la superficie de la calcopirita, generando una ligera pasivación que redujo su flotabilidad. En el caso de la pirita, su baja flotabilidad natural y la escasa respuesta al biocondicionamiento en condiciones salinas sugieren que las bacterias no lograron generar un cambio significativo por su baja concentración.

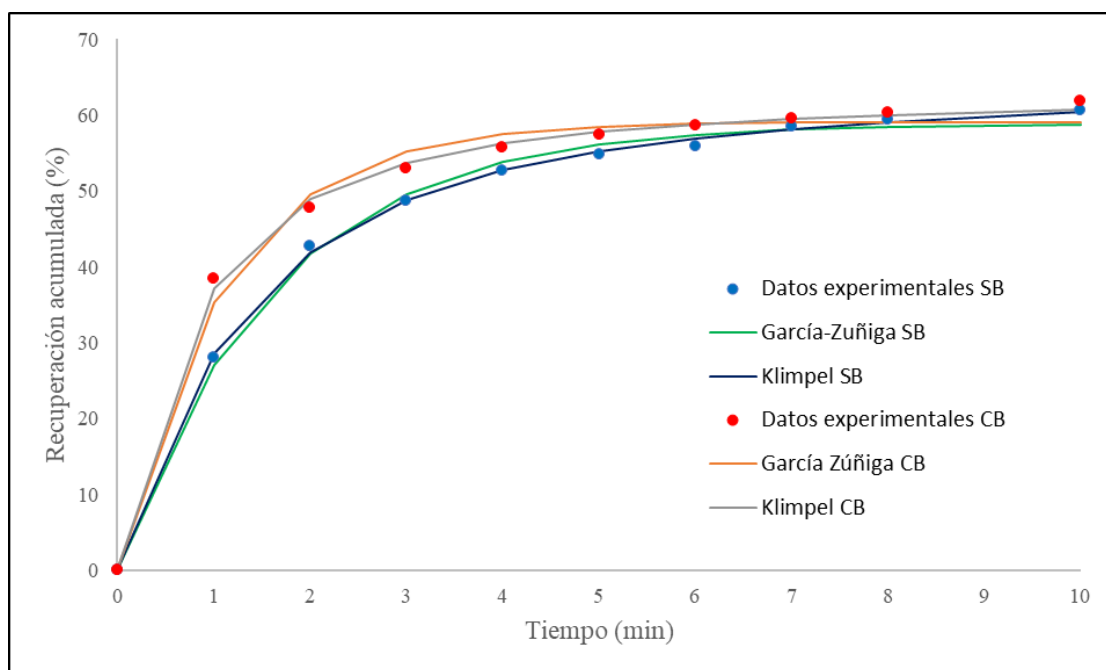


Figura 4.1. Recuperación mineralógica acumulada de calcopirita en ensayos de flotación con agua destilada a pH 8 y su ajuste a los modelos Klimpel y GZ. SB: Sin bacterias; CB: Con bacterias. Concentración bacteriana de $1,89 \times 10^7$ bacterias/mL.

Tabla 4.1. Parámetros cinéticos ajustados y coeficientes de determinación de modelos García-Zúñiga y Klimpel para calcopirita. Flotación en agua destilada.

Condición	Modelo	R_{∞} (%)	k (1/min)	R^2
Sin Bacterias	García-Zúñiga	58,91	0,62	0,996
Sin Bacterias	Klimpel	65,46	1,28	0,999
Con Bacterias	García-Zúñiga	59,11	0,91	0,990
Con Bacterias	Klimpel	63,82	2,11	0,998

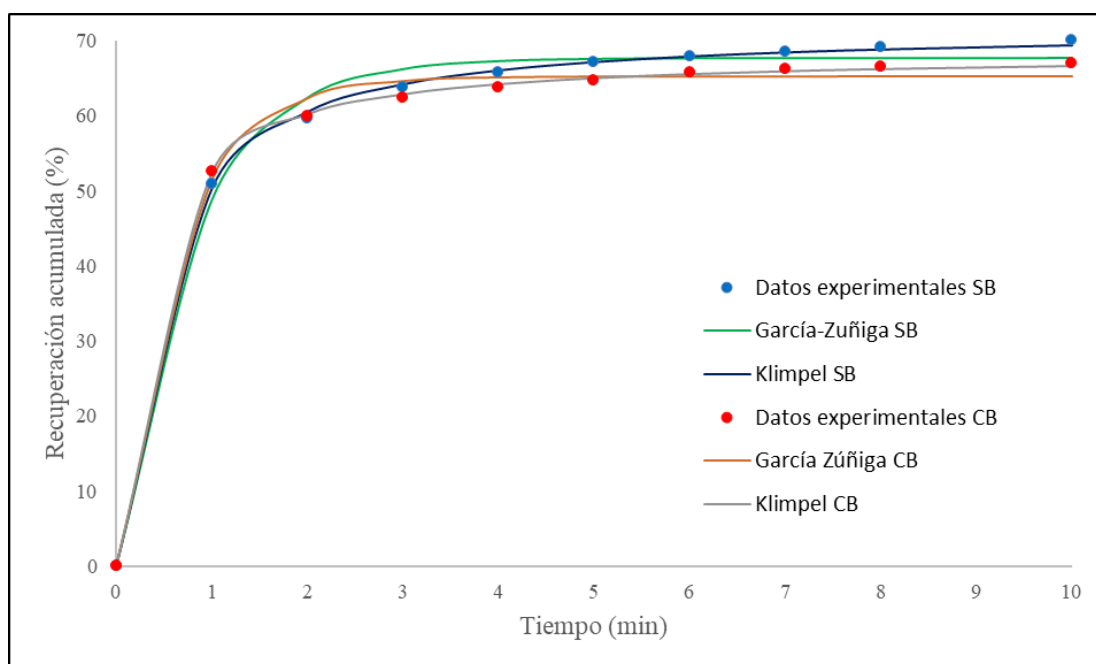


Figura 4.2. Recuperación mineralógica acumulada de calcopirita en ensayos de flotación con agua de mar a pH 8 y su ajuste a los modelos Klimpel y GZ. SB: Sin bacterias; CB: Con bacterias. Concentración bacteriana de $1,89 \times 10^7$ bacterias/mL.

Tabla 4.2. Parámetros cinéticos ajustados y coeficientes de determinación de modelos García-Zúñiga y Klimpel para calcopirita. Flotación en agua de mar.

Condición	Modelo	R_{∞} (%)	k (1/min)	R^2
Sin Bacterias	García-Zúñiga	67,64	1,27	0,993
Sin Bacterias	Klimpel	71,62	3,21	0,999
Con Bacterias	García-Zúñiga	65,15	1,55	0,995
Con Bacterias	Klimpel	68,25	4,23	0,999

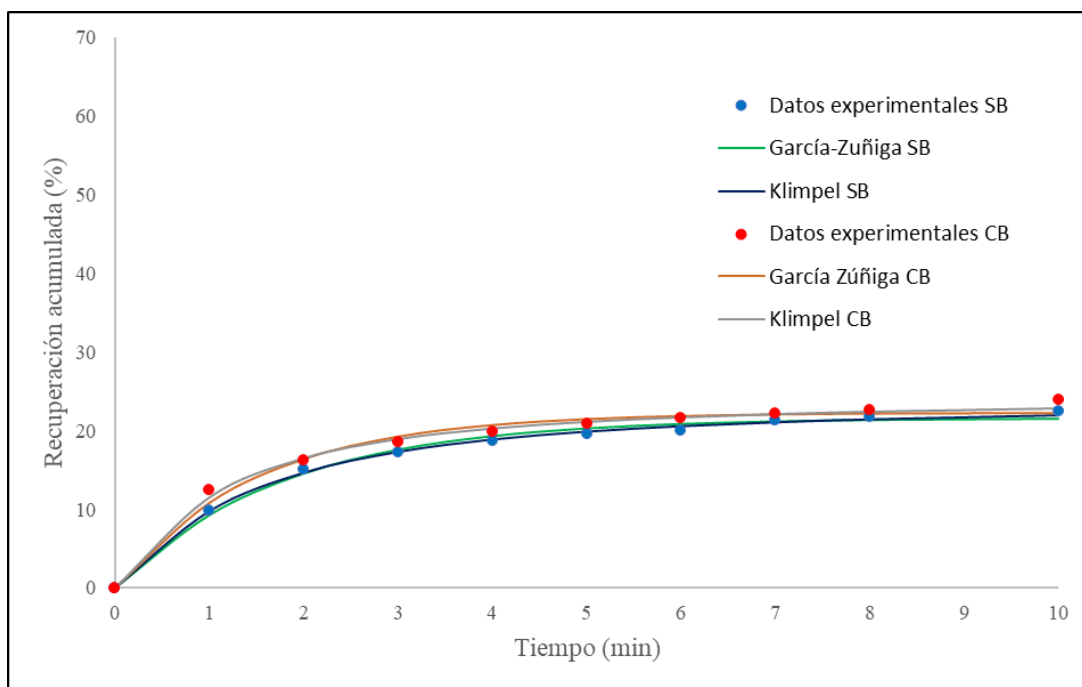


Figura 4.3. Recuperación mineralógica acumulada de pirita en ensayos de flotación con agua destilada a pH 8 y su ajuste a los modelos Klimpel y GZ. SB: Sin bacterias; CB: Con bacterias. Concentración bacteriana de $1,89 \times 10^7$ bacterias/mL.

Tabla 4.3. Parámetros cinéticos ajustados y coeficientes de determinación de modelos García-Zúñiga y Klimpel para pirita. Flotación en agua destilada.

Condición	Modelo	R_{∞} (%)	k (1/min)	R^2
Sin Bacterias	García-Zúñiga	21,53	0,56	0,993
Sin Bacterias	Klimpel	24,06	1,15	0,998
Con Bacterias	García-Zúñiga	22,32	0,66	0,985
Con Bacterias	Klimpel	24,59	1,44	0,995

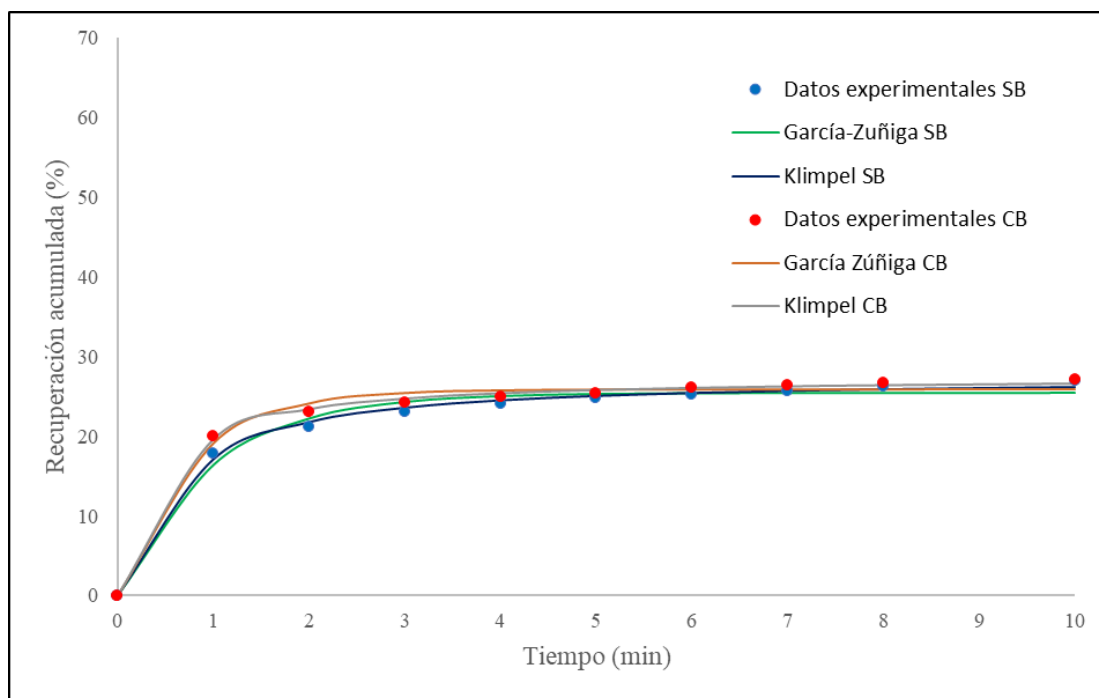


Figura 4.4. Recuperación mineralógica acumulada de pirita en ensayos de flotación con agua de mar a pH 8 y su ajuste a los modelos Klimpel y GZ. SB: Sin bacterias; CB: Con bacterias. Concentración bacteriana de $1,89 \times 10^7$ bacterias/mL.

Tabla 4.4. Parámetros cinéticos ajustados y coeficientes de determinación de modelos García-Zúñiga y Klimpel para pirita. Flotación en agua de mar.

Condición	Modelo	R_{∞} (%)	k (1/min)	R^2
Sin Bacterias	García-Zúñiga	25,41	1,03	0,985
Sin Bacterias	Klimpel	27,24	2,45	0,996
Con Bacterias	García-Zúñiga	25,84	1,34	0,988
Con Bacterias	Klimpel	27,33	3,40	0,998

Los resultados obtenidos muestran que tanto la calcopirita como la pirita presentaron una mayor recuperación metalúrgica al utilizar agua de mar en comparación con agua destilada. Este comportamiento puede explicarse por diversos factores asociados a la composición iónica y las propiedades fisicoquímicas del agua de mar. En primer lugar, la alta concentración de cationes multivalentes presentes en el agua de mar, como Ca^{2+} , Mg^{2+} y Na^+ , puede generar una activación superficial de los minerales sulfurados, favoreciendo la adsorción del colector xantato. En el caso de la pirita, la presencia de Ca^{2+} puede promover la formación de complejos superficiales que incrementan su hidrofobicidad, facilitando un poco su flotación. Además, la mayor fuerza iónica del medio salino contribuye a una mejor estabilidad de la espuma durante la flotación, lo cual mejora la interacción entre partículas minerales y burbujas, aumentando la eficiencia del proceso. Esto se traduce en un transporte

más efectivo de las partículas hidrofóbicas hacia la zona de espuma, incrementando la recuperación global del sistema. También es importante considerar que la adsorción del colector puede ser más eficiente en medios salinos, debido a que ciertas condiciones químicas favorecen la formación de especies colectoras más hidrofóbicas sobre la superficie del mineral. A esto se suma que, en algunos casos, el agua de mar puede reducir la oxidación superficial de los sulfuros, manteniendo la reactividad de sus superficies frente al colector. En conjunto, estos factores pueden explicar por qué se observó una recuperación mayor de ambos minerales al emplear agua de mar, especialmente a pH 8, donde el efecto depresor de iones secundarios aún no es dominante.

Se puede observar también que la incorporación de bacterias no genera un impacto significativo en la recuperación de los minerales, independientemente del tipo de agua utilizada. En agua destilada, la presencia de bacterias produjo una leve mejora de 1,19% en la recuperación de calcopirita, mientras que en agua de mar se evidenció una disminución de 3,00%. En el caso de la pirita, se observó un ligero aumento en la recuperación con la inclusión de bacterias en ambos tipos de agua que se mantuvo en todo momento por debajo del 10%. Cabe destacar que, en el estudio realizado por San Martín et al. (2018), donde también se evaluó el uso de microorganismos en flotaciones con agua dulce y de mar, se empleó una concentración de $3,0 \times 10^8$ bacterias/mL. En cambio, en la presente investigación, la concentración bacteriana utilizada fue considerablemente menor, equivalente a $1,89 \times 10^7$ bacterias/mL, por lo cual no se pudo evidenciar el efecto depresor de las bacterias sobre la pirita.

El parámetro k representa la constante cinética de la flotación y la rapidez con la que se alcanza la recuperación máxima R_{∞} . En el modelo de García-Zúñiga, un valor más alto de k indica que se alcanza un mayor porcentaje de R_{∞} en menor tiempo, reflejando una flotación más rápida. Por el contrario, valores bajos de k implican un proceso más lento, donde la curva de recuperación se aplana y toma más tiempo en acercarse a R_{∞} . En este modelo, k influye principalmente en la pendiente inicial de la curva y en la velocidad con la que el sistema se aproxima al límite de recuperación.

Por su parte, el modelo de Klimpel también incorpora k como parámetro de velocidad, pero lo hace de manera más compleja debido al término $1/kt$, lo que permite modelar con mayor flexibilidad distintos comportamientos cinéticos. Para valores bajos de k , el término $1/kt$ adquiere gran peso, generando una recuperación inicial más lenta y una curva más extendida. En cambio, valores altos de k reducen rápidamente el impacto del término $1/kt$, provocando una recuperación más rápida. Además, el modelo de Klimpel presenta una pendiente inicial más suave en comparación con García-Zúñiga, especialmente a bajos valores de k , y se adapta mejor a sistemas con una distribución amplia de velocidades de flotación, motivo por el cual produce curvas de recuperación menos abruptas.

Considerando la calcopirita en flotación con agua destilada (Tabla 4.1), se observa que, en ambos modelos, el valor del parámetro k se incrementa ligeramente al incorporar *A. ferrooxidans*. Este aumento sugiere una mejora moderada en la velocidad del proceso de flotación, posiblemente atribuible a oxidación superficial ligera de la calcopirita que a baja

concentración de bacterias y en agua destilada podrían generar una activación superficial leve, facilitando la adsorción del colector SIPX. En lo que respecta a la recuperación máxima (R_{∞}), con la inclusión de bacterias esta se mantiene prácticamente constante en el modelo de García-Zúñiga (con una variación menor al 0,3%) y presenta una leve disminución en el modelo de Klimpel (~1,6%). Dado que estas diferencias son pequeñas y no resultan estadísticamente significativas, se concluye que el uso de bacterias en agua destilada no produce un impacto relevante sobre el rendimiento global del proceso, lo cual concuerda con los resultados experimentales previamente analizados.

De manera análoga, al comparar las condiciones con y sin bacterias en agua de mar de la calcopirita (Tabla 4.2), se aprecia un comportamiento similar, pero con variaciones más acentuadas en los parámetros cinéticos. En este entorno, la incorporación de *A. ferrooxidans* genera un aumento más significativo en la constante k , con incrementos de aproximadamente un 22% en el modelo de García-Zúñiga y más del 30% en el modelo de Klimpel, lo cual sugiere una aceleración del proceso de flotación en sus etapas iniciales. No obstante, esta mejora en la velocidad no se traduce en una mayor recuperación total, ya que el valor de R_{∞} disminuye levemente en ambos modelos: un 2,5% en García-Zúñiga y más de un 3% en Klimpel. Esta ligera caída en la recuperación máxima alcanzable podría deberse a una interferencia superficial provocada por la adsorción parcial de bacterias sobre sitios activos del mineral, lo que bloquearía su interacción con los colectores en etapas posteriores. Asimismo, la presencia de cationes divalentes en el agua de mar podría competir con las bacterias por dichos sitios, alterando las condiciones de adsorción y afectando la eficiencia global del proceso. Si bien las variaciones observadas en los parámetros son más evidentes que en el caso del agua destilada, estas no alcanzan un nivel de impacto lo suficientemente alto como para modificar sustancialmente el comportamiento general del sistema.

Al comparar el desempeño del sistema sin bacterias entre agua destilada y agua de mar para la calcopirita (Tablas 4.1 y 4.2), se aprecia una mejora significativa en ambos parámetros al utilizar agua de mar. En García-Zúñiga, el valor de k se duplica (de 0,62 a 1,27), y en Klimpel, el incremento es aún mayor (de 1,28 a 3,21), indicando una flotación mucho más rápida con agua marina. Además, R_{∞} aumenta en ambos casos, alcanzando valores de 67,64% y 71,62% en GZ y Klimpel respectivamente, esto sugiere que el agua de mar favorece la flotabilidad de la calcopirita, posiblemente debido a la presencia de iones divalentes (Ca^{2+} , Mg^{2+}) que potencian la adsorción de colectores sobre este mineral, favoreciendo tanto la cinética como la capacidad máxima de flotación. Estas mejoras son significativas desde el punto de vista técnico y operacional.

Por otro lado, al incorporar bacterias en el sistema también se revela una mejora clara al pasar de agua destilada a agua de mar en lo que respecta a los parámetros cinéticos de la calcopirita. El valor de k se incrementa de 0,91 a 1,55 en García-Zúñiga y de 2,11 a 4,23 en Klimpel, lo que indica una mayor velocidad del proceso. R_{∞} también mejora de forma considerable (~5% en ambos modelos), pero no tan marcadamente como el parámetro cinético. Estos resultados reflejan que el uso de agua de mar potencia la flotabilidad incluso en presencia de bacterias, aunque con un efecto algo más limitado respecto al caso en agua de mar sin bacterias. Esto podría deberse a una ligera interferencia de los microorganismos

en la adsorción de reactivos, posiblemente por competencia entre cationes del medio y componentes bacterianos sobre la superficie del mineral. No obstante, el efecto global sigue siendo favorable.

En cuanto a los parámetros ajustados de la pirita (Tablas 4.3 y 4.4), tanto en el modelo de García-Zúñiga como en el de Klimpel, los valores de R^2 se mantienen bajos, fluctuando entre 21,53 y 25,84 en García-Zúñiga, y entre 24,06 y 27,33 en Klimpel. Esto respalda lo observado experimentalmente y confirma que el modelo no predice una recuperación significativamente mayor a la medida. Respecto al parámetro de velocidad k , los valores se mantienen bajos en ambos modelos, lo que es coherente con una cinética lenta y una pobre interacción entre las partículas de pirita y las burbujas.

Dado que las variaciones entre condiciones son pequeñas, y los valores de R^2 y k no presentan un patrón claro asociado al tipo de agua o al uso de bacterias, se puede concluir que ni el cambio en la salinidad ni la presencia de microorganismos modifican de forma significativa la flotabilidad de la pirita. Esto sugiere una estabilidad del comportamiento del mineral frente a los factores evaluados, reforzando la idea de que, bajo las condiciones de este estudio, la pirita se mantiene como una especie depresada de forma natural o poco reactiva a los colectores y bacterias utilizados.

A partir del análisis de los coeficientes de correlación R^2 para los modelos cinéticos de García-Zúñiga y Klimpel aplicados a los datos de flotación de calcopirita y pirita en diferentes condiciones experimentales, se puede observar una tendencia clara en la calidad del ajuste de cada modelo. La formula para el calculo de R^2 es la siguiente:

$$R^2 = 1 - \frac{SSR}{SST}$$

Donde:

SSR: Suma de las diferencias al cuadrado entre los datos experimentales y los valores del modelo.

SST: Suma de las diferencias al cuadrado de entre los datos experimentales y su media.

En el caso de la calcopirita, ambos modelos muestran un excelente ajuste a los datos experimentales en todas las condiciones. Sin embargo, el modelo de Klimpel destaca por presentar coeficientes R^2 consistentemente más altos, alcanzando valores de 0,999 en todas las condiciones evaluadas (agua destilada con y sin bacterias, y agua de mar con y sin bacterias). Esto sugiere que Klimpel representa con mayor fidelidad el comportamiento cinético de la calcopirita, probablemente se debe a que el modelo de Klimpel considera que las partículas flotan a diferente velocidad, lo cual representa de forma más realista el comportamiento del sistema. El modelo de García-Zúñiga, aunque también muestra altos coeficientes de correlación (entre 0,990 y 0,996), presenta un ajuste ligeramente menos preciso, especialmente en condiciones sin bacterias, lo cual es coherente con su suposición de que todas flotan a una misma velocidad.

Para la pirita, los coeficientes R^2 también indican un buen ajuste a los datos. Se observa que el modelo de Klimpel ofrece un mejor ajuste que el de García-Zúñiga en todos los casos, con R^2 entre 0,995 y 0,998, frente a valores entre 0,985 y 0,993 para García-Zúñiga.

En resumen, los coeficientes de correlación refuerzan la conclusión de que el modelo de Klimpel proporciona un mejor ajuste en todos los escenarios evaluados, tanto para la calcopirita como para la pirita. Esto valida su idoneidad para describir sistemas cinéticos de flotación más complejos o con múltiples etapas, y también su capacidad para adaptarse a casos con pobre flotabilidad, como el de la pirita.

Finalmente, estos parámetros cinéticos obtenidos (tasa de flotación, recuperación máxima teórica y coeficiente de correlación) permiten establecer las siguientes comparaciones directas entre condiciones:

- La recuperación máxima teórica (R_∞) se mantuvo alta en todos los casos para CuFeS_2 , mientras que fue baja y constante para FeS_2 .
- La tasa de flotación (k) para la calcopirita fue mayor en agua de mar que en agua destilada, lo que concuerda con la mayor pendiente inicial de la curva.
- El coeficiente de correlación fue mayor en Klimpel tanto para calcopirita como para pirita en cada caso estudiado.

Estos resultados sugieren que la flotación de calcopirita sigue una cinética rápida dominada por partículas fácilmente flotables, mientras que la pirita se comporta como un mineral de baja respuesta, cuya flotación es marginal y poco dependiente de los cambios en el entorno fisicoquímico en el rango ensayado.

5. Conclusiones y Recomendaciones

A partir de los resultados experimentales obtenidos en los ensayos de flotación, se pueden extraer las siguientes conclusiones relevantes respecto al comportamiento de la calcopirita (CuFeS_2) y la pirita (FeS_2) bajo las distintas condiciones de operación estudiadas:

1. Influencia del tipo de agua en la flotación

Se observó una mayor recuperación de ambos minerales al utilizar agua de mar, en comparación con agua destilada, tanto en ausencia como en presencia de bacterias. Este comportamiento puede atribuirse a la presencia de iones secundarios como Ca^{2+} , Mg^{2+} y Na^+ en el medio salino, los cuales actúan como activadores de superficies minerales o modifican la interfaz sólido-líquido, favoreciendo la hidrofobicidad y por ende la adhesión a las burbujas de aire.

En el caso específico de la calcopirita, el efecto fue más notorio, manteniéndose su flotabilidad por sobre el 66% en todas las condiciones evaluadas. Esta diferencia es especialmente notoria en los primeros minutos de flotación, lo que indica una mejora en la cinética del proceso. La pirita, por otro lado, también mostró un incremento de su recuperación en agua de mar, aunque siempre con valores por debajo del 28%, lo que indica que, si bien la salinidad favorece ligeramente su flotabilidad, esta se mantiene limitada en comparación con la calcopirita.

2. Efecto de las bacterias (bioacondicionamiento)

La incorporación de bacterias *Acidithiobacillus ferrooxidans* no generó un impacto significativo en las recuperaciones metalúrgicas de calcopirita ni de pirita bajo las condiciones experimentales aplicadas. En agua destilada, la inclusión de bacterias incrementó levemente la recuperación de calcopirita en solo 1,19%, mientras que en agua de mar se observó una disminución de 3,00%. Para la pirita, el efecto fue igualmente leve, con aumentos de recuperación de 1,41% y 0,23% en agua destilada y de mar respectivamente. Esto sugiere que el bioacondicionamiento no tuvo un efecto depresor eficaz bajo las condiciones evaluadas.

Este comportamiento puede deberse a la baja concentración bacteriana utilizada en este trabajo ($1,89 \times 10^8$ bacterias/mL), en comparación con estudios anteriores como San Martín et al. (2018), donde se emplearon hasta $3,0 \times 10^8$ bacterias/mL en ensayos con pirita pura. A esto se suma que en el presente trabajo se utilizó una mezcla de minerales, por lo que probablemente ambos factores influyeron y limitaron la cobertura superficial efectiva del mineral y, por ende, la acción depresora de las bacterias. Además, el tiempo de bioacondicionamiento, aunque adecuado según literatura (15 minutos), puede no haber sido suficiente dada la menor concentración celular. En este sentido, la falta de un efecto depresor significativo podría atribuirse más a las condiciones experimentales que a la incapacidad intrínseca del microorganismo para modificar la flotabilidad de los minerales.

3. Análisis y modelamiento cinéticos de flotación

El ajuste de los datos experimentales a los modelos cinéticos de Klimpel y García-Zúñiga permitió describir de forma detallada el comportamiento de la flotación a lo largo del tiempo. Ambos modelos evaluados ofrecieron buenos ajustes a los datos experimentales, con coeficientes de correlación R^2 cercanos a 0,99 en la mayoría de los casos para la calcopirita, y valores entre 0,98 a 0,99 para la pirita. Las curvas de recuperación acumulada mostraron un crecimiento típico de sistemas con cinética rápida, estabilizándose hacia los 10 minutos para flotaciones con agua destilada y a los a partir de los 7 minutos en agua de mar.

El modelo de Klimpel mostró un mejor ajuste global, en especial en los primeros minutos del ensayo, donde representa mejor los sistemas con una distribución de tasas de flotación. Esto se traduce en curvas más suaves y representativas de la realidad experimental. En cambio, el modelo de García-Zúñiga, aunque también efectivo, tiende a presentar una recuperación más abrupta y puede subestimar o sobrestimar los valores intermedios cuando la flotación no sigue un patrón exponencial puro.

En términos de parámetros, se observó que tanto k como R_{∞} aumentan sistemáticamente al pasar de agua destilada a agua de mar, validando que el tipo de agua influye positivamente tanto en la velocidad de flotación como en la capacidad máxima del sistema. Por otro lado, la incorporación de bacterias tendió a aumentar k (mayor velocidad de flotación) y a disminuir levemente R_{∞} en agua de mar, lo que podría estar asociado a interferencias superficiales generadas por los microorganismos.

En la pirita, las curvas fueron muy similares en todos los casos, con valores bajos de k y R_{∞} , reflejando su baja flotabilidad. Esto valida su carácter hidrofílico en medios alcalinos y su escasa respuesta a colectores y bacterias en los niveles experimentales utilizados.

A partir de los resultados obtenidos, se proponen las siguientes recomendaciones para futuras investigaciones y aplicaciones operativas:

1. Incrementar la concentración bacteriana en ensayos de bioflotación para evaluar de forma más representativa el efecto depresor de *A. ferrooxidans*, especialmente sobre la pirita. Se sugiere utilizar concentraciones similares a las empleadas por San Martín et al. (2018), del orden de 10^8 bacterias/mL.
2. Realizar análisis de caracterización superficial post-bioacondicionamiento para confirmar la presencia de bacterias o productos de oxidación sobre las superficies minerales.
3. Evaluar otros microorganismos con capacidad depresora como *Acidithiobacillus ferrooxidans* o combinaciones sinérgicas de especies, lo que podría mejorar los resultados de selectividad y recuperación.

4. Realizar pruebas con minerales más complejos y mezclas, para simular de forma más realista condiciones industriales y evaluar el impacto de la bioflotación en un contexto de mayor selectividad.
5. Realizar pruebas a mayor escala (semi-industrial o piloto) con inclusión bacterias, para evaluar la reproducibilidad de estos resultados en condiciones más representativas de una planta de flotación.
6. Se sugiere realizar una evaluación costo-beneficio y ambiental del uso de bacterias en flotación, considerando el costo de cultivo, manejo y disposición de microorganismos, así como los beneficios potenciales en selectividad y reducción de reactivos químicos.

6. Bibliografía

- A. Ballester, C. García, F. Gonzalez, M.L. Blázquez, Pyrite behaviour in a tailings pond, *Hydrometallurgy* 76 (2005) 25–36.
- Adkins, S.J., Pearse, M.J., 1992. The influences of collector chemistry on kinetics and selectivity in base-metal sulphide flotation. *Miner. Eng.* 5 (3-5), 295-310.
- Arredondo, R., García, A., and Jerez, C. A. (1994). Partial removal of lipopolysaccharide from *thiobacillus ferrooxidans* affects its adhesion to solids. *Applied and environmental microbiology*, 60(8):2846–2851.
- Avotins, P.V., et al., 1994. Recent advances in sulfide collector development. In: Mulukutla, P.S. (Ed.), *Reagents for Better Metallurgy*. SME, Littleton, CO, USA, pp. 47-56.
- Blake, R. C., Sasaki, K., and Ohmura, N. (2001). Does aporusticyanin mediate the adhesion of *thiobacillus ferrooxidans* to pyrite? *Hydrometallurgy*, 59(2):357–372.
- Bleeze, B., Zhao, J., & Harmer, S. (2018). Selective Attachment of *Leptospirillum ferrooxidans* for Separation of Chalcopyrite and Pyrite through Bio-Flotation. *Minerals*, 8(3), 86. <https://doi.org/10.3390/min8030086>
- Bulatovic, S.M., 2007. *Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice. Flotation of Sulfide Ores*, vol. 1. Elsevier, Amsterdam, Netherlands.
- Bulatovic, S.M., et al., 1998. Operating practice in the beneficiation of major porphory copper/molybdenum plants from Chile: innovated technology and opportunities: a review. *Miner. Eng.* 11 (4), 313-331.
- Castro, S. (2010). Proceso para pre-tratar agua de mar y otras aguas salinas para su utilización en procesos industriales. Patente de Invención Provisional, Universidad de Concepción, n°00475/INAPI (12 de mayo 2010).
- Castro, S. (2012). Challenges in Flotation of Cu-Mo Sulfide Ores in Seawater. In J. Drelich (Ed.), *Water in Mineral Processing* (pp. 29-40). Englewood, Colorado, USA: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration.
- Castro, S., Uribe, L. and Laskowski, J.S. (2014). Depression of inherently hydrophobic minerals by hydrolyzable metal cations: molybdenite depression in seawater. 27th Int. Mineral Processing Congress (IMPC 2014), Santiago, Chapter 3, pp. 207-216.
- Castro, S. (2018). Physico-chemical factors in flotation of Cu-Mo-Fe ores with seawater: A critical review [PDF]. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*; ISSN 2084- 4735. <https://doi.org/10.5277/PPMP18162>
- Chandra, A. P., Puskar, L., Simpson, D. J., & Gerson, A. R. (2012). Copper and xanthate adsorption onto pyrite surfaces: Implications for mineral separation through flotation. *International Journal of Mineral Processing*, 114-117, 16-26. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2012.08.003>
- Chandraprabha, M. N., & Natarajan, K. A. (2006). Surface chemical and flotation behaviour of chalcopyrite and pyrite in the presence of *Acidithiobacillus thiooxidans*. *Hydrometallurgy*, 83(1-4), 146-152. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.03.021>
- Chandraprabha, M. N., & Natarajan, K. A. (2009). Microbially Induced Mineral Beneficiation. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 31(1), 1-29. <https://doi.org/10.1080/08827500903404682>

- Chandraprabha, M.N., Natarajan, K.A. & Modak J. M. (2004). Selective separation of pyrite and chalcopyrite by biomodulation. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 37, 93–100. doi: 10.1016/j.colsurfb.2004.06.011.
- Chandraprabha, M.N., Natarajan, K.A. & Somasundaran, P. (2005). Selective separation of pyrite from chalcopyrite and arsenopyrite by biomodulation using *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *International Journal of Mineral Processing*, 75, 113–122. doi: 10.1016/j.minpro.2004.08.014.
- Comisión Chilena del Cobre (2022). Agua en la minería del cobre al año 2022. Chile: Ministerio de Minería, Gobierno de Chile.
- Comisión Chilena del Cobre (2023). Informe Consumo de Agua en la Minería del Cobre año 2023. Chile: Ministerio de Minería, Gobierno de Chile.
- Comisión Chilena del Cobre (2024). Consumo de Agua en la Minería del Cobre año 2024. Chile: Ministerio de Minería, Gobierno de Chile.
- Comisión Nacional de Productividad (2017). Productividad en la Gran Minería del Cobre. Chile.
- Devasia, P. & Natarajan, K. (2010). Adhesion of *Acidithiobacillus ferrooxidans* to mineral surfaces. *International Journal of Mineral Processing*, 94, 135–139. doi: 10.1016/j.minpro.2010.02.003.
- Dirección General de Aguas (2017). Balance de Gestión Integral año 2017.
- Diao, M., Taran, E., Mahler, S., & Nguyen, A. V. (2014). A concise review of nanoscopic aspects of bioleaching bacteria–mineral interactions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 212, 45–63. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.08.005>
- Donati, E. R., Sand, W., et al. (2007). *Microbial processing of metal sulfides*, volume 130. Springer.
- García-Zuñiga, H., 1935. La Eficiencia de la Flotación es una Función Exponencial del tiempo. *Boletín Minero Sociedad Nacional de Minería* 47, 83–86.
- Gehrke, T., Telegdi, J., Thierry, D. & Sand, W. (1998). Importance of Extracellular Polymeric Substances from *Thiobacilli*
- Hammond, S.M., Lambert, P.A., Rycroft, A.N., 1984. *The Bacterial Cell Surface*. Kapitán Szabo, Washington DC.
- Hancock, I.C., 1991. Microbial cell surface architecture. In: Mozes, N., Handley, P.S. (Eds.), *Microbial Cell Surface Analysis*. VCH, New York, pp. 22–59.
- Han, M.Y., Ahn, H.J., Shin, M.S., Kim, S.R. (2004). The effect of divalent metal ions on the zeta potential of bubbles. *Water Science and Technology*. 50(8) 49–56.
- Harneit, K., Göksel, A., Kock, D., Klock, J.-H., Gehrke, T., Sand, W., 2006. Adhesion to metal sulfide surfaces by cells of *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* and *Leptospirillum ferrooxidans*. *Hydrometallurgy* 83 (1), 245–254.
- Hirajima, T., Suyantara, G. P. W., Ichikawa, O., Elmahdy, A. M., Miki, H., and Sasaki, K. (2016). Effect of mg^{2+} and ca^{2+} as divalent seawater cations on the floatability of molybdenite and chalcopyrite. *Minerals Engineering*, 96:83–93.
- Hosseini, T., Kolahdoozan, M., Tabatabaei, Y., Oliazadeh, M., Noaparast, M., Eslami, A., Manafi, Z. & Alfantazi, A. (2005). Bioflotation of Sarcheshmeh copper ore using *Thiobacillus ferrooxidans* bacteria. *Minerals Engineering*, 18, 371–374. doi: 10.1016/j.mineng.2004.06.005.
- Hunter, R. J. (1981). *Zeta potential in colloid science: Principles and applications*. Academic Press.

- Jeldres, R.I., Arancibia-Bravo, M.P., Reyes, A., Aguirre, C.E., Cortes, L., Cisternas, L.A. (2017). The impact of seawater with calcium and magnesium removal for the flotation of copper-molybdenum sulphide ores. *Miner. Eng.* 109, 10–13.
- Jones, R.L., Horsley, R.R., 2000. Viscosity modifiers in the mining industry. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* 20 (1), 215-223.
- Kester, D. R., Duedall, I. W., Connors, D. N., & Pytkowicz, R. M. (1967). preparation of artificial seawater. *Limnology and Oceanography*, 12(1), 176–179.
doi:10.4319/lo.1967.12.1.0176
- Kinnunen, P., Miettinen, H., & Bomberg, M. (2020). Review of Potential Microbial Effects on Flotation. *Minerals*, 10(6), 533. <https://doi.org/10.3390/min10060533>
- Klimpel, R. R. (1980). Selection of chemical reagents for flotation. *Mineral processing plant design*, 2, 907-934.
- Klimpel, R., Isherwood, S., 1991. Some industrial implications of changing frother chemical structure. *Int. J. Miner. Process.* 33 (1-4), 369-381.
- Klimpel, R.R. (1995). The influence of frother structure on industrial coal flotation. In: Kawatra (Ed.), *High-Efficiency Coal Preparation*. SME, Littleton, CO, USA, pp. 141-151. (Chapter 12).
- Komiyama, M., Kiyohara, K., Li, Y., Fujikawa, T., Ebihara, T., Kubota, T., and Okamoto, Y., 2004, “Crater structures on a molybdenite basal plane observed by ultra-high vacuum scanning tunneling microscopy and its implication to hydrotreating.” *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 215(1–2). pp. 143–147.
- La Vars, S., Newton, K., Quinton, J., Cheng, P.-Y., Wei, D.-H., Chan, Y.-L., & Harmer, S. (2018). Surface Chemical Characterisation of Pyrite Exposed to *Acidithiobacillus ferrooxidans* and Associated Extracellular Polymeric Substances. *Minerals*, 8(4), 132. <https://doi.org/10.3390/min8040132>
- Laskowski, J., Castro, S., and Ramos, O. (2014). Effect of seawater main components on frothability in the flotation of cu-mo sulfide ore. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 50(1):17–29.
- Laskowski, J. and Castro, S. (2015). Flotation in concentrated electrolyte solutions. *International Journal of Mineral Processing* 144, 50–55.
- Laskowski, J. S. and Castro, S. (2017). Hydrolysis of metallic ions in mineral processing circuits and its effect on flotation. COM 2017 Conference of Metallurgists, Vancouver, August 27-30.
- Li, C. and Somasundaran, P. (1991). Reversal of bubble charge in multivalent inorganic salt solutions – effect of magnesium. *J. Coll. Interf. Sci.*, 146, 215-218.
- Li, C. and Somasundaran, P. (1992). Reversal of bubble charge in multivalent inorganic salt solutions – effect of aluminium. *J. Coll. Interf. Sci.*, 148, N°2, 587-591.
- Ministerio de Obras Públicas (2020). Mesa Nacional del Agua – Primer Informe.
- Misra, M., Bukka, K. & Chen, S. (1996). The effect of Growth Medium of *Thiobacillus ferrooxidans* on Pyrite Flotation. *Minerals Engineering*, 9, 157-168. doi: 10.1016/0892-6875(96)00001-5.
- Molaei, N., Sadat Hoseinian, F., & Rezai, B. (2018). A study on the effect of active pyrite on flotation of porphyry copper ores [PDF]. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*; ISSN 2084-4735. <https://doi.org/10.5277/PPMP1894>
- Mu, Y., Peng, Y., & Lauten, R. A. (2016). The depression of pyrite in selective flotation by different reagent systems – A Literature review. *Minerals Engineering*, 96-97, 143-156. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.06.018>

- Nagaoka, T., Ohmura, N & Saiki, H. (1999). A Novel Mineral Flotation Process Using *Thiobacillus ferrooxidans*. *Applied and Environmental Microbiology*, 65, 3588–3593.
- Nagaraj, D.R., Ravishankar, S.A. (2007). Flotation reagents—a critical overview from an industry perspective. In: Fuerstenau, M.C., et al., (Eds.), *Froth Flotation: A Century of Innovation*. SME, Littleton, CO, USA, pp. 375-423.
- Nagaraj, D. R., Farinato, R., and Tercero, N., 2016. Probing the interface and interphase region of molybdenite edge and face in ore flotation pulps: effect of Mg^{2+} ions and their hydrolysis products. *Proc. 28th Int. Mineral Processing Congress*, Quebec City, 2016.
- Napier-Munn, T. and Wills, B. A. (2006). *Wills' Mineral processing technology: An introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery*. Elsevier.
- Ohmura, N., Kitamura, K., & Saiki, H. (1993). Selective Adhesion of *Thiobacillus ferrooxidans* to Pyrite. *Applied and Environmental Microbiology*, 59, 4044-4050.
- Pecina, E., Rodríguez, M., Castillo, P., Diaz, V., and Orrantia, E. (2009). Effect of *leptospirillum ferrooxidans* on the flotation kinetics of sulphide ores. *Minerals Engineering*, 22(5):462–468.
- Pytkowicz, R. & Atlas, E. (1975). Buffer intensity of seawater. *Limnology and Oceanography*, 20, 222- 229.
- Qiu, Z., Liu, G., Liu, Q., Zhong, H., 2016. Understanding the roles of high salinity in inhibiting the molybdenite flotation. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 509, 123–129.
- Ramos, O., Castro, S., and Laskowski, J. (2013). Copper–molybdenum ores flotation in sea water: Floatability and frothability. *Minerals Engineering*, 53:108–112.
- Rao, S. R. (2004). *Surface Chemistry of Froth Flotation: Volume 1: Fundamentals*. Springer US. <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-4302-9>
- Rawlings, D.E., 2005. Characteristics and adaptability of iron-and sulfur-oxidizing microorganisms used for the recovery of metals from minerals and their concentrates. *Microb. Cell Fact.* 4 (1), 13.
- Ricci, J. E. and Linke, W.F., 1951. The System Magnesium Molybdate-Water and the 25° Isotherm of the System $MgMoO_4$ - $MgCl_2$ - H_2O . *J. Am. Chem. Soc.*, 73(8), 3603–3607.
- San Martín, F., Kracht, W., & Vargas, T. (2018). Biodepression of pyrite using *Acidithiobacillus ferrooxidans* in seawater. *Minerals Engineering*, 117, 127-131. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.11.005>
- San Martín, F., & Aguilar, C. (2019). Study of the Adhesion Mechanism of *Acidithiobacillus ferrooxidans* to Pyrite in Fresh and Saline Water. *Minerals*, 9(5), 306. <https://doi.org/10.3390/min9050306>
- San Martín, F., Valles, I., Kracht, W., Vargas, T., & Aguilar, C. (2021). Biodepression of Copper-Activated Pyrite with *Acidithiobacillus ferrooxidans* in Flotation with Fresh and Seawater. *Minerals*, 11(10), 1039. <https://doi.org/10.3390/min11101039>
- Solari, J., Huerta, G., Escobar, B., Vargas, T., Badilla-Ohlbaum, R. & Rubio, J. (1992). Interfacial phenomena affecting the adhesion of *Thiobacillus ferrooxidans* to sulphide mineral surfaces. *Colloids and Surfaces*, 69, 159-156. doi: 10.1016/0166-6622(92)80227-S
- Suyantara, G.P.W.; Hirajima, T.; Miki, H.; Sasaki, K., 2018. Floatability of molybdenite and chalcopyrite in artificial seawater. *Mineral Engineering*, 115, 117–130.

- Tributsch, H. (2001). Direct versus indirect bioleaching. 9.
- Van Loosdrecht, M.C.M., et al., (1987). The role of bacterial cell wall hydrophobicity in adhesion. *Appl. Environ. Microbiol.* 53, 1893–1897.
- Van Oss, C. J., Good, R. J., and Chaudhury, M. K., 1986, “The role of van der Waals forces and hydrogen-bonds in hydrophobic interactions between bio-polymers and low energy surfaces.” *Journal of Colloid and Interface Science*, 111, pp. 378–390.
- Vilinska, A., & Rao, K. H. (2008). *Leptospirillum ferrooxidans*-sulfide mineral interactions with reference to bioflotation nad bioflocculation. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 18(6), 1403-1409. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(09\)60016-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(09)60016-9)
- Wills, B. A., & Finch, J. E. (2016). *Wills’ mineral processing technology: An introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery* (Eighth edition). Elsevier.
- Woods, R. (2003). Electrochemical potential controlling flotation. *International Journal of Mineral Processing*, 72(1-4), 151-162. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(03\)00095-4](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(03)00095-4)
- Zhu, J., Li, Q., Jiao, W., Jiang, H., Sand, W., Xia, J., Liu, X., Qin, W., Qiu, G., Hu, Y., & Chai, L. (2012). Adhesion forces between cells of *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* or *Leptospirillum ferrooxidans* and chalcopyrite. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 94, 95-100. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2012.01.022>.

7. Anexos

Anexo A: Resultados de recuperación mineral obtenidos mediante análisis químico de muestras.

Tabla 7.1. Resultados de análisis químico (mineral de alimentación).

Peso (g)	% Cu	% Fe
550	0,768	2,240

Tabla 7.2. Resultados de análisis químico para muestras minerales obtenidas en flotación y bioflotación.

Condición Experimental	Tiempo (min)	Ensayo 1			Ensayo 2			Ensayo 3		
		Peso (g)	Cu (%)	Fe (%)	Peso (g)	Cu (%)	Fe (%)	Peso (g)	Cu (%)	Fe (%)
Agua Destilada - Sin Bacterias	1	7,73	15,913	16,3	6,21	15,882	16,3	7,29	18,433	18,8
	2	4,14	14,940	15,6	4,12	16,067	16	3,45	16,857	17,4
	3	2,12	12,887	13,9	1,56	16,493	17	1,7	13,564	14,6
	4	1,08	13,606	15,3	1,77	11,848	12,7	1,39	10,445	11,9
	5	0,60	10,923	13,1	0,87	11,629	12,8	1,02	8,665	11,1
	6	0,44	11,182	14,5	0,469	10,706	12,5	0,59	8,333	11,1
	7	1,55	10,158	13,4	0,52	10,739	13,1	1,98	5,981	8,98
	8	0,23	7,879	11,1	1,12	6,109	8,76	0,4	5,521	8,64
	10	0,64	5,284	8,54	1,52	5,734	8,66	1,17	3,836	7,37
Agua de Mar - Sin Bacterias	1	16,17	14,657	15,4	17,1	12,707	13,1	14,6	13,050	12,6
	2	2,91	10,947	11,5	4,0	9,410	11,1	4,3	9,694	10,8
	3	2,03	8,193	11,3	2,8	6,541	8,64	2,6	6,766	9,2
	4	0,97	5,476	8,52	1,8	5,187	7,56	1,8	5,689	7,82
	5	0,8	4,639	7,9	1,6	4,235	7,14	1,5	4,447	6,94
	6	0,66	3,398	6,05	1,0	3,181	6	1,1	3,644	6,44
	7	0,36	3,234	6,65	1,0	2,765	5,79	1,4	2,924	5,68
	8	1,84	2,348	5,48	1,0	2,134	5,06	0,9	2,404	5,29
	10	0,91	1,944	6,14	1,8	1,901	5,01	2,2	2,305	5,07
Agua Destilada - Con Bacterias	1	11,1	15,580	14,1	10,1	15,069	14,5	10,1	16,001	15,4
	2	3,2	11,665	15,6	3	14,035	14,9	3,2	12,383	14,1
	3	2,2	8,838	10,5	3,2	7,465	10,5	2,6	8,655	11,5
	4	3,3	4,745	6,95	2,1	5,220	7,4	1,4	5,745	8,79
	5	1,8	4,380	7,13	1,8	4,379	6,5	1,2	5,595	8,19

	6	1,3	4,143	7,11	1,6	3,271	5,59	1,1	4,494	7,3
	7	1,1	3,300	6,75	0,9	3,456	6,24	1,1	3,737	7,35
	8	0,9	3,469	6,46	0,8	3,585	6,62	0,8	3,416	7,11
	10	3,2	1,787	4,58	3,2	2,374	5,08	2,3	3,207	6,94
Agua de Mar - Con Bacterias	1	17,34	13,768	15,8	16,66	12,749	14,5	15,4	14,011	14,5
	2	3,1	11,284	13,1	3,11	9,784	11,9	2,8	10,055	11,6
	3	1,56	7,646	11,1	1,51	6,234	9,16	1,4	6,639	9
	4	1,11	6,221	9,52	0,87	5,423	9,2	1,3	4,785	5,89
	5	1,17	4,465	7,56	0,88	3,713	6,77	0,8	3,779	6,3
	6	2,29	3,178	6,05	0,7	3,025	6,03	1,1	3,023	5,58
	7	0,77	2,564	5,66	0,91	2,353	5,15	0,6	2,317	5,14
	8	0,7	2,123	5,43	0,59	1,908	4,75	0,4	1,910	4,7
	10	1,42	1,575	4,71	1,21	1,531	4,18	2,3	1,188	3,66

Tabla 7.3. Datos de recuperaciones de calcopirita y pirita para flotación en agua destilada sin bacterias.

Tiempo (min)	CuFeS ₂ (g)	R (%)	R acum. (%)	FeS ₂ (g)	R (%)	R acum. (%)
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1	2,759	28,094	28,094	0,602	9,856	9,856
2	1,443	14,694	42,788	0,315	5,155	15,011
3	0,590	6,006	48,794	0,134	2,186	17,197
4	0,389	3,960	52,755	0,092	1,503	18,700
5	0,198	2,013	54,768	0,050	0,820	19,521
6	0,115	1,172	55,940	0,031	0,508	20,029
7	0,257	2,618	58,558	0,075	1,227	21,256
8	0,084	0,857	59,415	0,026	0,428	21,684
10	0,129	1,309	60,724	0,045	0,737	22,422
Relave	3,857	39,276	-	4,738	77,578	-
Total	9,821			6,108		

Tabla 7.4. Datos de recuperaciones de calcopirita y pirita para flotación en agua de mar sin bacterias.

Tiempo (min)	CuFeS ₂ (g)	R (%)	R acum. (%)	FeS ₂ (g)	R (%)	R acum. (%)
0	0,000	0	0	0,000	0	0
1	4,998	50,886	50,886	1,086	17,776	17,776
2	0,862	8,774	59,659	0,205	3,363	21,139
3	0,407	4,146	63,805	0,117	1,922	23,061
4	0,193	1,964	65,769	0,059	0,973	24,034
5	0,133	1,354	67,123	0,047	0,762	24,796
6	0,073	0,744	67,868	0,028	0,462	25,258
7	0,062	0,633	68,501	0,027	0,437	25,694
8	0,067	0,680	69,181	0,033	0,539	26,233
10	0,080	0,810	69,991	0,043	0,697	26,930
Relave	2,947	30,009	-	4,463	73,070	-
Total	9,821			6,108		

Tabla 7.5. Datos de recuperaciones de calcopirita y pirita para flotación en agua destilada con bacterias.

Tiempo (min)	CuFeS ₂ (g)	R (%)	R acum. (%)	FeS ₂ (g)	R (%)	R acum. (%)
0	0,000	0	0	0,000	0	0
1	3,772	38,411	38,411	0,758	12,405	12,405
2	0,923	9,395	47,806	0,231	3,781	16,186
3	0,510	5,195	53,002	0,143	2,343	18,529
4	0,269	2,735	55,737	0,084	1,374	19,903
5	0,174	1,774	57,511	0,057	0,930	20,833
6	0,121	1,228	58,739	0,043	0,709	21,542
7	0,084	0,856	59,596	0,035	0,572	22,114
8	0,068	0,688	60,284	0,028	0,454	22,568
10	0,160	1,633	61,917	0,077	1,268	23,837
Relave	3,740	38,083	-	4,652	76,163	-
Total	9,821			6,108		

Tabla 7.6. Datos de recuperaciones de calcopirita y pirita para flotación en agua de mar con bacterias.

Tiempo (min)	CuFeS ₂ (g)	R (%)	R acum. (%)	FeS ₂ (g)	R (%)	R acum. (%)
0	0,000	0	0	0,000	0	0
1	5,169	52,628	52,628	1,221	19,990	19,990
2	0,725	7,383	60,012	0,182	2,979	22,969
3	0,237	2,418	62,429	0,072	1,184	24,153
4	0,138	1,408	63,837	0,043	0,710	24,862
5	0,089	0,909	64,746	0,033	0,537	25,399
6	0,099	1,004	65,750	0,040	0,655	26,054
7	0,043	0,434	66,184	0,020	0,328	26,383
8	0,026	0,266	66,451	0,014	0,230	26,612
10	0,053	0,538	66,989	0,033	0,546	27,158
Relave	3,242	33,011	-	4,449	72,842	-
Total	9,821			6,108		