



UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, BIOTECNOLOGÍA Y  
MATERIALES

ESTUDIO, CARACTERIZACIÓN Y DISEÑO DE BIORREACTOR PARA SU  
INCORPORACIÓN EN PLANTA DE ABATIMIENTO DE ARSÉNICO Y ANTIMONIO DE  
ECOMETALES

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERA CIVIL QUÍMICA E INGENIERA  
CIVIL EN BIOTECNOLOGÍA

VICTORIA MARCELA GONZÁLEZ MUÑOZ

PROFESOR GUÍA:

JUAN ASENJO DE LEUZE

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

BÁRBARA ANDREWS FARROW

MARÍA ELENA LIENQUEO CONTRERAS

SANTIAGO DE CHILE

2018

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR AL  
TÍTULO DE: Ingeniera Civil Química e Ingeniera  
Civil en Biotecnología  
POR: Victoria Marcela González Muñoz  
FECHA: 05/03/2018  
PROFESOR GUÍA: Juan Asenjo de Leuze

## ESTUDIO, CARACTERIZACIÓN Y DISEÑO DE BIORREACTOR PARA SU INCORPORACIÓN EN PLANTA DE ABATIMIENTO DE ARSÉNICO Y ANTIMONIO DE ECOMETALES

La minería en Chile es una actividad clave para el desarrollo del país y actualmente se enfrenta a problemáticas relacionadas a la presencia de elementos contaminantes en sus efluentes que son altamente tóxicos como el arsénico. Las normativas medioambientales existentes, el riesgo para las especies pertenecientes al ecosistema, incluyendo la salud humana, y la penalización en mercados internacionales por la presencia de arsénico en concentrados de cobre exportados, han derivado en la necesidad de desarrollar tecnologías para la recuperación de metales que sean amigables con el medioambiente y económicamente rentables.

EcoMetales es una filial de Codelco cuyo objetivo es dar solución a estos problemas y para ello cuenta con su Planta de Abatimiento de Arsénico y Antimonio en la cual utilizan peróxido de hidrógeno para oxidar el arsénico presente en los efluentes de la división Chuquicamata de Codelco. Este elemento oxidado posteriormente precipita en forma de escorodita y es almacenado en depósitos de la empresa. Sin embargo, este proceso posee un alto costo y el peróxido de hidrógeno corresponde al 50% de los gastos asociados a insumos. Además, el nuevo escenario normativo que entra en vigor en 2018 sumado al aumento en las impurezas debido al envejecimiento de los yacimientos pronostican un alza en los costos. Debido a esto EcoMetales ha encargado al ICDB y al CeBiB desarrollar un proyecto para reemplazar el uso de peróxido por microorganismos que oxiden el arsénico.

En el marco de este proyecto se encuentra el trabajo desarrollado en esta memoria que consiste en el estudio, dimensionamiento y diseño del biorreactor en el cual se llevará a cabo la oxidación biológica de arsénico junto con la determinación del punto de incorporación y la estimación del CAPEX. La metodología de trabajo consiste en una etapa de investigación bibliográfica, seguida por el diseño y dimensionamiento del sistema para finalmente estimar el CAPEX y realizar un análisis de sensibilidad. Los resultados principales indican que el microorganismo a utilizar es *Acidithiobacillus ferroxidans* y que se necesitarán dos biorreactores cuyos volúmenes son 51 [m<sup>3</sup>] y 304 [m<sup>3</sup>] para reducir el contenido de As<sup>+3</sup> de 4 [g/L] a 0,002 [g/L]. El costo de inversión se estima de US\$713.000 y el análisis arroja que el proyecto es altamente sensible a la cinética de crecimiento del microorganismo, mientras que se ve levemente afectado por las variaciones en el contenido de arsénico y presenta una mayor influencia a los cambios en la concentración de hierro. Finalmente, se concluye que el proyecto sería técnica y económicamente factible según el costo de inversión calculado y las dimensiones obtenidas, pero es necesario realizar la estimación de los costos de operación y el balance del flujo de caja para tener mayor seguridad de este resultado.

*“How wonderful it is that nobody need wait a  
single moment before starting to improve the  
world”*  
(Anne Frank)

## Agradecimientos

Primero que todo quiero agradecer a mi profesor guía, el Dr. Juan Asenjo, por darme la posibilidad de ser parte de este proyecto y confiarme este tema y a los miembros de la comisión: Dra. Bárbara Andrews y Dra. María Elena Lienqueo por sus comentarios. Quiero agradecer, también, a EcoMetales por la información que permitió el desarrollo de este trabajo, a María Paz Merino por su infinita ayuda y a Juan Amado por sus consejos y apoyo en los momentos de colapso.

A los profesores del DIQBT por compartir sus conocimientos durante mis años de estudio y especialmente por las enseñanzas que me dejaron más allá de lo académico. Por su esfuerzo para enseñarnos la importancia de ejercer la profesión de ingeniero con ética y responsabilidad, porque las decisiones que tomaremos causarán un gran impacto en la vida de otros.

A mi “familia de taller”: María Paz, Rosa y María Paulina por ayudarme cada vez que les pedí consejo durante el desarrollo de mi memoria, porque de todas he aprendido infinito, pero más que eso les quiero agradecer por su amistad y compañerismo a lo largo de la carrera, porque gracias a ellas todo este proceso fue muchísimo más ameno y por permitirme ser parte de esta familia que está siempre llena de amor. A Vicky, Sergio y Chris por sus siempre excelentes consejos y, también, por su simpatía, por hacer de los cursos una experiencia mucho más agradable. Mención especial a Vicky por su amistad y por toda la ayuda y el apoyo que he recibido de ella tanto en la carrera como en mi vida personal.

A mis amigos de la vida: Miguel, Loreto, Valeria, Daniela y Ariel. Porque han estado conmigo en este proceso desde antes que todo esto iniciara... desde mi locura de estudio para dar la PSU... mis años de “quiero ser astrónoma” y mi última locura “quiero ser ingeniera”. Porque durante todos estos años siempre me han apoyado y lo más importante siempre me hicieron ver que creían en mí. Gracias infinitas por ser parte de mi vida.

A los amigos que hice gracias a la U: Pancho, Valentina y Nicolás. Agradecerles por mantener la amistad incluso en momentos difíciles y por vivir este proceso de “ser beauchefianos” juntos. Mención especial a Pancho porque fue quién más estuvo presente y dándome ánimos el último tiempo, por acompañarme en cada locura que le pedí, porque siempre que estoy triste logra hacerme reír con su gran sentido del humor y porque, aunque pasemos tiempo sin vernos, nuestra amistad sigue intacta.

A mis hermanos, por soportarme todo este tiempo y por creer en mí. A mis sobrinos: Ángel, Amelie y Francisca, porque son lo más bonito de este mundo, muchísimas gracias por existir. A mi mamá, porque desde siempre me motivó a soñar en grande, a perseguir mis objetivos, porque alimentó mi curiosidad desde pequeña y porque siempre me dio su apoyo para cada proyecto que quise emprender en mi vida... porque sin ella no habría entrado a esta universidad. Y, finalmente, sobre todas las cosas quiero agradecer a mi papá porque siempre ha estado conmigo, por siempre ponernos en primer lugar, porque siempre me instó a aprender, porque me enseñó a ser disciplinada y me ha dado los valores que hoy forman la persona que soy. Quiero agradecerle porque sin el nada de esto habría sido posible.

# Tabla de contenido

Agradecimientos .....	iii
Tabla de contenido .....	iv
Índice de tablas.....	vii
Índice de figuras.....	viii
Capítulo 1: Introducción.....	1
1.1. Antecedentes generales .....	1
1.2. Motivación .....	1
1.3. Descripción del proyecto.....	2
1.4. Justificación.....	3
1.5. Antecedentes bibliográficos .....	3
1.5.1. Arsénico .....	3
1.5.1.1. Propiedades químicas .....	3
1.5.1.2. Especiación de arsénico .....	4
1.5.1.3. Toxicidad.....	5
1.5.1.4. Óxido-reducción del arsénico.....	5
1.5.1.5. El arsénico en la minería .....	5
1.5.1.6. Normativas ambientales .....	6
1.5.2. Técnicas para la oxidación de arsénico .....	7
1.5.3. Oxidación biológica de As <sup>+3</sup> .....	8
1.5.3.1. Ancylobacter sp. TS-1 .....	9
1.5.3.2. Sulfolobus metallicus .....	9
1.5.3.3. Acidithiobacillus ferrooxidans .....	9
• Oxidación de Fe <sup>+2</sup> :.....	10
• Factores que afectan su crecimiento:.....	10
• Biooxidación de arsénico: .....	11
1.5.4. Biorreactores .....	11
1.5.4.1. Dimensionamiento: .....	11
1.5.4.2. Modo de operación:.....	11
1.5.4.3. Configuración del biorreactor: .....	13
1.5.4.4. Condiciones de operación: .....	14
Capítulo 2: Objetivos .....	14
2.1 Objetivo general .....	14
2.2 Objetivos específicos.....	14

Capítulo 3: Metodología.....	14
Capítulo 4: Resultados y discusiones .....	15
4.1. Microorganismo seleccionado y parámetros cinéticos.....	16
4.2. Elección del sistema biorreactor.....	18
4.3. Punto de incorporación del biorreactor en el proceso AAA.....	19
4.4. Diagrama de flujos del proceso con la incorporación del biorreactor .....	20
4.5. Balance de masa.....	22
4.6. Dimensionamiento de equipos .....	23
4.7. Balance de energía .....	24
4.8. Costos de inversión (CAPEX).....	25
4.9. Análisis de sensibilidad.....	29
4.2.1. Cinética de crecimiento.....	29
4.2.2. Flujo de PLS.....	30
4.2.3. Concentración de arsénico en PLS.....	30
4.2.4. Concentración de hierro en PLS.....	31
4.2.5. Análisis para caso sin centrífuga de discos .....	34
Capítulo 5: Conclusiones .....	35
Capítulo 6: Recomendaciones .....	36
6.1. Para el microorganismo.....	36
6.2. Para el sistema de biorreactores .....	36
6.3. Para la evaluación económica .....	36
Capítulo 7: Bibliografía.....	37
Capítulo 8: Anexos.....	41
Anexo A: Minería en cifras. Producción de cobre .....	41
Anexo B: Minería en cifras. Consumo de cobre .....	41
Anexo C: Proceso de Abatimiento de Arsénico y Antimonio de EcoMetales (AAA).....	41
Anexo D: Tipos de reactores Airlift.....	42
Anexo E: Cálculo de rendimientos y velocidad específica de producción de As+5 para Acidithiobacillus ferrooxidans.....	43
Anexo F: Balance de masa del proceso.....	45
Anexo G: Especificaciones del medio de cultivo y PLS.....	48
Anexo H: Dimensionamiento de equipos.....	49
• Quimiostato:.....	49
• Centrífuga.....	56

• Reactor de biooxidación.....	58
Anexo I: Balance de energía .....	63
• Quimiostato .....	64
• Biorreactor de oxidación .....	69
• Intercambiador de calor.....	71
Anexo J: Estimación del CAPEX.....	74

## Índice de tablas

Tabla 1: Comparación de microorganismos biooxidantes .....	16
Tabla 2: Parámetros cinéticos para <i>A. ferrooxidans</i> a 30°C, 200 [rpm] pH 1,8, concentración celular inicial $260 \times 10^6$ [cel./ml] y concentración de arsénico 300 [mg/L] (Pérez and Poblete, 2010). .....	17
Tabla 3: Rendimientos y velocidad específica de producción para <i>A. ferrooxidans</i> a 30°C pH 1.8 , concentración celular inicial $260 \times 10^6$ [cel./ml] y concentración de arsénico 300 [mg/L] .....	18
Tabla 4: "Características de biorreactor para generación de biomasa y biorreactor para biooxidación de $As^{+3}$ " .....	18
Tabla 5: "Balance de masa de la línea de biooxidación incorporada al proceso AAA" .....	22
Tabla 6: "Concentraciones de hierro y arsénico a la entrada y salida de la etapa de biooxidación" .....	22
Tabla 7: "Resultados del dimensionamiento de equipos" .....	23
Tabla 8: "Especificaciones dimensionamiento de biorreactores" .....	23
Tabla 9: "Especificaciones dimensionamiento de centrífuga de discos" .....	23
Tabla 10: "Balance de energía y áreas de intercambio" .....	24
Tabla 11: "Costo de equipos" .....	26
Tabla 12: "Costos directos" .....	26
Tabla 13: "Costos indirectos" .....	27
Tabla 14: "Análisis de sensibilidad para cinética de crecimiento" .....	29
Tabla 15: "Análisis de sensibilidad para flujo de PLS" .....	30
Tabla 16: "Análisis de sensibilidad para concentraciones de arsénico en PLS" .....	31
Tabla 17: "Análisis de sensibilidad para concentraciones de Hierro en PLS" .....	32
Tabla 18: "Dimensionamiento y CAPEX para caso con y sin centrífuga de discos" .....	34
Tabla 19: "Concentraciones de $As^{+5}$ y $Fe^{+2}$ para el cálculo de rendimientos" .....	43
Tabla 20: "Balance de masa en quimiostato" .....	45
Tabla 21: "Balance de masa en centrífuga de discos" .....	45
Tabla 22: "Balance de masa en intercambiador de calor" .....	46
Tabla 23: "Balance de masa en biorreactor de oxidación" .....	47
Tabla 24: "Composición de medio de cultivo 9K" (Silverman and Lundgren, 1958). .....	48
Tabla 25: "Composición PLS que ingresa a la etapa de oxidación en EcoMetales" .....	48
Tabla 26: "Características del PLS de EcoMetales" .....	49
Tabla 27: "Datos para dimensionamiento del quimiostato" .....	49
Tabla 28: "Datos para el escalamiento de la velocidad de agitación del impeller en el quimiostato" .....	53
Tabla 29: "Datos para el dimensionamiento de la centrífuga de discos" .....	57
Tabla 30: "Datos cinéticos de <i>A. ferrooxidans</i> para dimensionamiento de biorreactor" .....	58
Tabla 31: "Concentraciones en PLS luego de 28 horas entregadas por el modelo de biooxidación de <i>A. ferrooxidans</i> " .....	59
Tabla 32: "Datos para el cálculo de la potencia de aireación en el biorreactor airlift de oxidación" .....	63
Tabla 33: "Datos para balance de energía en quimiostato" .....	65
Tabla 34: "Datos para cálculo de flujo másico de agua de enfriamiento para chaqueta del quimiostato" .....	65
Tabla 35: "Datos para el cálculo del coeficiente de transferencia del medio de cultivo" .....	68
Tabla 36: "Datos para el cálculo del área de intercambio de la chaqueta de enfriamiento del quimiostato" .....	68
Tabla 37: "Datos para el balance de energía en biorreactor de oxidación" .....	69
Tabla 38: "Datos para cálculo de flujo másico de agua de enfriamiento para chaqueta del biorreactor de oxidación" .....	70
Tabla 39: "Datos para el cálculo del área de intercambio de la chaqueta de enfriamiento del biorreactor de oxidación" .....	71

Tabla 40:"Ponderación para cálculo del calor específico del PLS" .....	72
Tabla 41:"Datos para calcular el flujo de calor necesario para subir la temperatura del PLS con el intercambiador de calor" .....	72
Tabla 42:"Datos para calcular el flujo másico de vapor requerido por el intercambiador" .....	73
Tabla 43:"Resultados para la diferencia de temperaturas media logarítmica en intercambiador de calor" .....	73
Tabla 44:"Datos para cálculo de coeficiente global de transferencia de calor en intercambiador" .....	74

## Índice de figuras

Figura 1:"Diagrama de Eh-pH del arsénico y 101,3 kPa para una concentración de 10 – 5molL de arsénico y 10 – 3molL de sulfuro." .....	4
Figura 2: "Esquema de la metodología de trabajo" .....	15
Figura 3: "Diagrama de bloques del proceso de EcoMetales con posibles puntos de incorporación del biorreactor de oxidación y el punto seleccionado (FONDEF, 2016)" .....	19
Figura 4:"Diagrama de flujos del proceso AAA de EcoMetales con la incorporación de la etapa de biooxidación" .....	21
Figura 5:"Gráfica del porcentaje de costos asociados al costo de inversión del proyecto (CAPEX)" .....	25
Figura 6:"Porcentaje de costos de equipos" .....	26
Figura 7:"Porcentaje de costos directos" .....	27
Figura 8:"Porcentaje de costos indirectos" .....	28
Figura 9:"Gráfico del efecto de las variables sensibilizadas en el CAPEX del proyecto" .....	33
Figura 10:"Producción y reservas mundiales de cobre por país (Consejo Minero, 2017)" .....	41
Figura 11:"Consumo mundial de cobre y oro por país, 2015" (Consejo Minero, 2017). .....	41
Figura 12: "Proceso AAA de Ecometales" (EcoMetales, 2017) .....	42
Figura 13:" Tipos de reactores Airlift" (Merchuk and Gluz, 2002) .....	42
Figura 14:"Gráfica para obtener el número de potencia del agitador. (1) corresponde a turbina de disco con 6 paletas planas, (2) turbina de 4 paletas rectas y (3) hélice marina" (Acevedo, et al, 2002). .....	54
Figura 15:"Gráfica para calcular la potencia de agitación con aireación. 1 es el agitador de turbina plana, 2 el agitador de discos y 3 el agitador de paleta" (Acevedo, et al, 2002). .....	56
Figura 16:"Cinética de biooxidación de A.ferrooxidans para concentraciones de EcoMetales" .....	59

# Capítulo 1: Introducción

## 1.1. Antecedentes generales

En las últimas décadas, el desarrollo humano y tecnológico ha contribuido al deterioro de la salud humana y a la pérdida de diversas especies animales y vegetales, ocasionando graves problemas medioambientales que alteran la vida de todos los seres que conviven en este planeta (Camino, 2009). Debido a lo anterior surge la necesidad de buscar alternativas para reducir el impacto de la actividad humana mediante el desarrollo de nuevas tecnologías. En este contexto destaca la participación y el protagonismo que ha tomado la biotecnología.

Existen diversos sectores productivos que son posibles de abordar mediante herramientas biotecnológicas. Uno de ellos, perteneciente a la biotecnología verde, corresponde al medio ambiente. Esta área surge como respuesta a las problemáticas ambientales que se tienen actualmente y busca soluciones para reducir la contaminación asociada al desarrollo de la actividad humana mediante, por ejemplo, la biorremediación de contaminantes orgánicos, el tratamiento de lodos, residuos industriales y la restauración o rehabilitación ecológica de desechos mineros y suelos contaminados con metales (Innova Chile, 2007).

Además, existe un área de la biotecnología que centra sus investigaciones en la industria de la minería mediante el desarrollo de tecnologías de biolixiviación y de biorremediación de productos mineros (Innova Chile, 2007). En Chile, debido a la importancia que presenta la actividad minera y considerando los efectos negativos para el medio ambiente asociados a esta, se plantea como un campo de gran interés para la investigación científica y el desarrollo tecnológico idear nuevas formas de unir estas áreas para implementar mejoras en la industria.

## 1.2. Motivación

La minería es una actividad clave para el desarrollo del país y le otorga a Chile una identidad como nación. El 55% de las exportaciones nacionales provienen de la industria minera y más del 90% de estas corresponden al cobre. Chile produce anualmente un promedio de 5,55 millones de toneladas métricas (TM) de cobre representando un 27% de la producción mundial de este mineral (Anexo A) (Consejo Minero, 2017). En esta industria destaca la presencia de CODELCO como la principal productora de cobre de mina a nivel mundial registrando un nivel de producción de 1,83 millones de TM para el año 2016 (CODELCO, 2017).

Actualmente, la industria minera se enfrenta a dos grandes desafíos. Uno de ellos corresponde a la recuperación de metales secundarios que son de interés en el desarrollo de tecnologías modernas y que se obtienen como subproducto en el procesamiento del cobre como es el caso del selenio y el telurio, entre otros (Dreisinger, 2017). La otra gran problemática tiene relación con la presencia de arsénico en los efluentes mineros. El arsénico es un elemento natural presente en la corteza terrestre que en su forma inorgánica resulta altamente tóxico debido a los efectos que tiene en la salud humana, ya que la exposición prolongada a este elemento se encuentra asociada a enfermedades pulmonares, cardiovasculares, diabetes y cáncer. Debido a esto y a las normativas existentes es necesario reducir la concentración de este elemento en los efluentes. Además, la presencia de arsénico es penalizada en mercados internacionales; un ejemplo de esto es el caso de China que es el principal consumidor de cobre a nivel mundial (Anexo B) y que ha impuesto restricciones para la importación de concentrados con contenido de arsénico superior al 0,5 % (FONDEF, 2016). Bajo

este contexto surge EcoMetales que es una filial de CODELCO dedicada a entregar soluciones ambientales con recuperación de metales. El objetivo de EcoMetales es reducir la concentración de arsénico presente en los efluentes mineros de la división Chuquicamata de CODELCO a menos de  $1\left[\frac{g}{L}\right]$ . Esto se encuentra regulado por medio de un acuerdo contractual que indica que si EcoMetales no reduce el contenido de arsénico bajo el nivel establecido debe pagar una multa a CODELCO. El proceso de EcoMetales está diseñado para abatir 10.000 toneladas por año de arsénico y recuperar 25.000 toneladas anuales de cobre (FONDEF, 2016). Comienza con el ingreso de la solución proveniente de la lixiviación (PLS) a la etapa de oxidación en la cual, mediante el uso de peróxido de hidrógeno, se produce la oxidación de  $As^{+3}$  a  $As^{+5}$ . Luego, la solución obtenida es bombeada a una etapa de precipitación que se realiza en dos reactores agitados en serie, en la cual se agrega lechada de caliza para aumentar el pH desde 0,8 a 1,5 y se le inyecta vapor saturado para aumentar la temperatura de la solución (ambiente) hasta aproximadamente  $85^{\circ}C$  ya que bajo esas condiciones se produce la precipitación del  $As^{+5}$  a escorodita, que es la forma más estable para almacenar este elemento (González, 2012). Finalmente, se tiene la etapa de separación que se realiza en un espesador y un filtro prensa. De esta etapa se obtiene el flujo con la solución enriquecida en cobre que es enviada a la división Chuquicamata y el arsénico precipitado en forma de escorodita que es enviado al depósito de la empresa (Anexo C) (Acuña, 2016).

El peróxido utilizado por EcoMetales para la etapa de oxidación en el Proceso de Abatimiento de Arsénico y Antimonio (AAA) representa, actualmente, un 50% de los costos totales de insumos. El envejecimiento de los yacimientos y la baja en la ley del cobre han aumentado la generación de impurezas y elementos contaminantes como el arsénico. Esto sumado al nuevo escenario normativo que entra en vigor el año 2018 y que limita el contenido de arsénico en los efluentes y las emisiones mineras a niveles más estrictos que los existentes actualmente, significarán un aumento en los costos del proceso lo cual se presenta como una gran problemática que EcoMetales debe enfrentar. Como solución a este problema surge el proyecto desarrollado en forma conjunta por el Instituto de Dinámica Celular y Biotecnología (ICDB) y el Centro de Biotecnología y Bioingeniería (CeBiB) a petición de EcoMetales, para diseñar un proceso de abatimiento de arsénico en efluentes mineros por medio de microorganismos extremófilos (ICDB, 2017).

### 1.3. Descripción del proyecto

El proyecto desarrollado por el ICDB y el CeBiB tiene como objetivos reducir los costos operacionales de EcoMetales y el nivel de arsénico presente en los efluentes bajo la normativa que se tiene hoy en día.

Actualmente, el proyecto se encuentra una etapa de pruebas enfocadas en la búsqueda del microorganismo que cumpla con la función esperada y se adecue a las condiciones del proceso. La Universidad de Antofagasta está desarrollando esta búsqueda de microorganismos que oxiden  $As^{+3}$  bajo distintos ángulos. Uno de ellos consiste en estudiar microorganismos que han sido aislados desde sitios geotermales donde se encuentra el arsénico de forma natural. Las observaciones han indicado que estos microorganismos son capaces de reducir, acumular arsénico y algunos de oxidarlo, pero se están realizando pruebas para estudiar su resistencia a ambientes de pH bajo, debido a que estos microorganismos no son acidófilos y el pH presente en la solución a tratar se encuentra en un rango de 0,8 y 1,5.

Otro de los estudios que se están desarrollando en esta etapa del proyecto involucra a una cepa de *Leptospirillum ferrivorans* que es acidófilo, oxida fierro y según su genoma tiene capacidad de

oxidar arsénico por lo que se están realizando pruebas con las soluciones trabajadas en EcoMetales para verificar los resultados.

Sumado a lo anterior, se extrajeron muestras de ADN desde la solución de PLS del proceso y se enviaron a secuenciar para saber qué tipo de microorganismos se encuentran naturalmente en la planta y posteriormente estudiar si oxidan arsénico.

El trabajo desarrollado en esta tesis se enmarca en el proyecto detallado anteriormente y comprende el diseño del biorreactor en el cual se realizará la oxidación de arsénico por medio de microorganismos, la determinación del punto de incorporación de éste dentro del proceso de EcoMetales y una estimación de los costos de inversión.

## 1.4. Justificación

El desarrollo de nuevas tecnologías que permitan la recuperación de metales por medio de procesos que sean amigables con el medio ambiente, que cumplan con las normativas existentes y que sean económicamente rentables es un desafío permanente para la industria de la minería.

La toxicidad del arsénico, el riesgo que involucra para la salud humana y la penalización en mercados internacionales por la presencia de este elemento en los concentrados de cobre exportados han permitido el desarrollo de empresas como es el caso de EcoMetales que se dedica a tratar estas problemáticas por medio de su Proceso de Abatimiento de Arsénico y Antimonio. Sin embargo, los altos costos de insumos, el nuevo escenario normativo, el envejecimiento de los yacimientos y la baja en la ley del cobre hacen que sea necesario idear nuevas fórmulas para continuar con este desarrollo y solucionar el problema del arsénico en la minería del cobre.

Hoy en día gracias al desarrollo biotecnológico se sabe que es común encontrar comunidades microbianas en ambientes como el de los yacimientos minerales y que estas poseen metabolismos capaces de disolver estos minerales y emplearlos para la obtención de energía y nutrientes. Además, poseen tolerancia a ambientes de temperatura y acidez extremos por lo cual la utilización de estos se prevé como una alternativa factible en el desarrollo de tecnologías para la eliminación de contaminantes en efluentes mineros como es el caso del arsénico.

## 1.5. Antecedentes bibliográficos

### 1.5.1. Arsénico

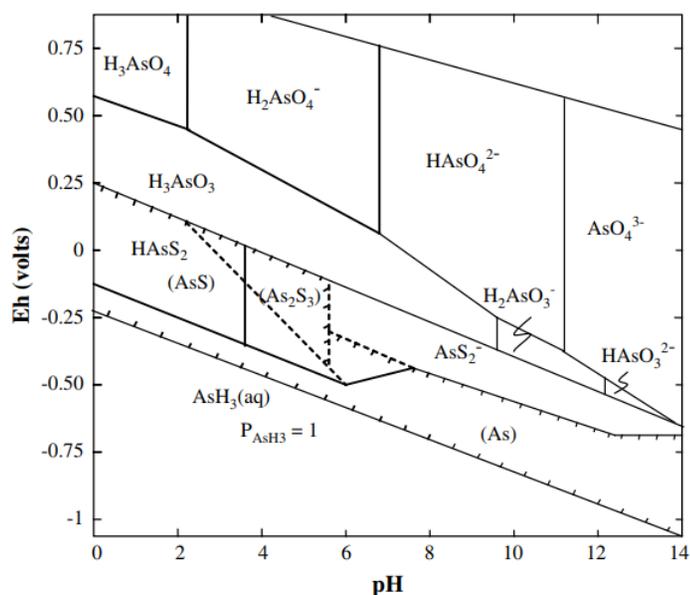
#### 1.5.1.1. Propiedades químicas

El arsénico es un elemento del grupo 15 de la tabla periódica que exhibe propiedades físicas y químicas de metales y no metales por lo que es considerado un metaloide. Los estados de valencia en que se puede encontrar son -3 (arsenida), 0 (elemental), +3 (arsenito) y +5 (arseniato). La mayor parte del arsénico que existe en la naturaleza posee estados de oxidación +3 o +5 y raramente se encuentra en su estado elemental.  $\text{As}^{+3}$  se presenta mayoritariamente en aguas subterráneas con baja oxigenación y en aguas hidrotermales. Dependiendo del pH puede existir como  $\text{H}_3\text{AsO}_3^0$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ ,  $\text{HAsO}_3^{2-}$  o  $\text{AsO}_3^{3-}$ . En cambio,  $\text{As}^{+5}$  se encuentra comúnmente en aguas subterráneas con alta oxigenación y aguas superficiales. Dependiendo del pH puede existir como  $\text{H}_3\text{AsO}_4^0$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$  o  $\text{AsO}_4^{3-}$  (Henke and Hutchison, 2009).

### 1.5.1.2. Especiación de arsénico

Tanto en aguas subterráneas como en suelos el arsénico se encuentra mayoritariamente en sus estados de valencia  $\text{As}^{+3}$  y  $\text{As}^{+5}$ .  $\text{As}^{+3}$  se encuentra principalmente en ausencia de oxígeno, bajo condiciones reductoras mientras que en presencia de oxígeno predomina el  $\text{As}^{+5}$ , sin embargo, debido a que la oxidación es cinéticamente lenta es posible que se presenten ambos estados de valencia (Wang and Zhao, 2009).

Los principales factores que controlan la especiación del arsénico son el potencial redox (Eh) y el pH. La proporción de  $\text{As}^{+3}/\text{As}^{+5}$  aumenta a medida que el potencial disminuye debido a condiciones reductoras o a la saturación del agua. Se han reportado estudios que indican una razón  $\text{As}^{+3}/\text{As}^{+5}$  de un 10% en aguas subterráneas con valores de potencial entre 272-352 [mV] y de un 58% en aquellas con potencial redox entre 87-172 [mV]. Ambos estados de valencia del arsénico pueden formar oxoaniones protonados en solución acuosa y en el rango de pH en que usualmente se encuentran suelos y aguas subterráneas (pH= 3-9).  $\text{As}^{+5}$  se puede presentar como un compuesto con carga negativa ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ) mientras que  $\text{As}^{+3}$  existe como compuesto sin carga ( $\text{H}_3\text{AsO}_3^0$ ) como se observa en la Figura 1 (Wang and Zhao, 2009). Debido a lo anterior la remoción de  $\text{As}^{+3}$  desde una solución es difícil de lograr con tecnologías de sorción o intercambio iónico y se hace necesario oxidar el arsenito a arseniato antes de realizar el tratamiento para la eliminación de este elemento. Para realizar esta pre-oxidación existen químicos oxidantes como el ozono, cloro, hipoclorito de sodio, dióxido de cloro, permanganato de potasio, manganoso, manganita y pirolusita. También se ha utilizado energía solar para acelerar la oxidación y el peróxido de hidrógeno, pero este último bajo condiciones de pH neutro y ácido es un oxidante lento, por lo que se utiliza junto con hierro para catalizar la reacción (Pérez and Poblete, 2010).



**Figura 1:** "Diagrama de Eh-pH del arsénico y 101,3 kPa para una concentración de  $10^{-5}$  [mol/L] de arsénico y  $10^{-3}$  [mol/L] de sulfuro."

### 1.5.1.3. Toxicidad

La OMS considera al arsénico como una de las 10 sustancias químicas más preocupantes para la salud pública (OMS, 2016) y está registrado como tóxico peligroso en diversas bases de datos tales como *Chemical Abstract Service*, *Hazaourds Substances Data Bank* y *National Institute for Occupational Safety*, entre otras (Mateo, 2004). La toxicidad de este metaloide depende del estado de oxidación, estructura química y su solubilidad biológica. El arsénico trivalente ( $\text{As}^{+3}$ ) es 10 veces más tóxico que el pentavalente ( $\text{As}^{+5}$ ) ya que posee mayor efecto en actividades enzimáticas (Castro de Esparza, 2006). El arsénico elemental ingerido por una persona se absorbe lentamente y luego se elimina mientras que los compuestos solubles de arsénico se absorben rápidamente en el tracto intestinal (Mateo, 2004).

Los riesgos que presenta este elemento para la salud humana se asocian a la concentración de éste en el agua, aire y suelos. Sus efectos tóxicos se deben a la ingesta e inhalación de este químico. Si la exposición ocurre de forma prolongada la acumulación de arsénico en el organismo puede ocasionar alteraciones en la piel y efectos secundarios en el sistema nervioso y respiratorio. Además, puede producir cáncer a la piel, vejiga y de pulmón (OMS, 2016).

El límite establecido por la OMS considera que la concentración máxima, permitida, de arsénico en agua potable es de  $1 \left[ \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \right]$  (Castro de Esparza, 2006) y la dosis letal de trióxido de arsénico para adultos es de  $1.4-1.5 \left[ \frac{\text{mg de As}}{\text{kg de peso corporal}} \right]$  (Mateo, 2004).

### 1.5.1.4. Óxido-reducción del arsénico

La oxidación del arsénico hace referencia al incremento en la valencia de este elemento debido a la pérdida de electrones causada por una reacción química. La cinética y termodinámica de la oxido-reducción del arsénico es un problema de gran complejidad debido a que en la práctica el equilibrio termodinámico se alcanza lentamente y los procesos de óxido-reducción son controlados cinéticamente por otros pares redox, lo que origina respuestas distintas para cada situación y que ha ocasionado que se detecten diferencias entre los cálculos teóricos y las respuestas experimentales. Termodinámicamente los cálculos predicen que el  $\text{As}^{+5}$  prevalecería por sobre el  $\text{As}^{+3}$  en la mayoría de los ambientes, a excepción de aquellos en los cuales predominan las condiciones reductoras, sin embargo, en la práctica esto muchas veces no ocurre (Mateo, 2004).

El  $\text{As}^{+3}$  en agua es oxidado lentamente por el aire y oxígeno puro. En aguas ácidas esta conversión puede acelerarse bajo condiciones químicas y microbiológicas oxidantes (Mateo, 2004).

Algunos reductores naturales del arsénico son el carbono orgánico y el sulfuro de hidrógeno. Bajo condiciones ácidas la reducción de  $\text{As}^{+5}$  por  $\text{H}_2\text{S}$  es especialmente rápida y se han identificado algunos microorganismos como importantes reductores del arsénico pentavalente como es el caso de las bacterias *Pseudomonas fluorescens* y *Anabaena oscillaroides* (Pérez and Poblete, 2010).

### 1.5.1.5. El arsénico en la minería

Los minerales en la corteza terrestre se encuentran naturalmente mezclados. La industria metalúrgica mediante la extracción de algunos elementos de alto valor como son el cobre, oro y plata trae como consecuencia la extracción de otros que pueden ser dañinos para el medio ambiente, como es el caso del arsénico (EcoMetales, 2017). Elevadas concentraciones de este elemento

pueden ser liberadas debido a la actividad minera mediante la oxidación de minerales de sulfuro en las operaciones pirometalúrgicas. Estos procesos operan a altas temperaturas, superiores a los 700°C, por lo que se produce la volatilización del arsénico (González, 2012).

La presencia de arsénico en los minerales de interés es un problema serio para la minería, ya que incrementa los costos de producción, interfiere en la extracción de metales, deteriora la pureza del producto, representa desafíos medioambientales para la industria y ocasiona problemas en la eliminación de residuos (Riveros, et al, 2001).

La cantidad de arsénico presente en los minerales de cobre extraídos ha ido en aumento el último tiempo. Esto se debe a que ha sido necesario explotar yacimientos de mayor profundidad, que contienen mayor concentración de arsénico, producto del agotamiento de minerales de más alta ley de cobre. En Chile, se extraen entre 30 y 40 mil toneladas anuales de arsénico en la zona norte debido a la minería del cobre (EcoMetales, 2017).

#### 1.5.1.6. Normativas ambientales

Para la comunidad internacional la sustentabilidad y el medio ambiente se han convertido en temas prioritarios en los últimos años. La exigencia de gestiones ambientales más sustentables para el sector productivo ha hecho que sea necesario acogerse a normativas cada vez más estrictas.

Para el caso de la minería la presencia de arsénico, entre otros metales, ha derivado en el aumento de restricciones para el transporte y procesamiento de concentrados de cobre y residuos. Se ha implementado una penalización en los mercados internacionales para la importación de materiales con contenido de arsénico superior a 0,5% (EcoMetales, 2017).

La normativa Chilena que regula la industria minera es la siguiente: Reglamento sobre Condiciones Sanitarias y Ambientales Básicas en los Lugares de Trabajo (D.S.:N°594/2000) que señala los límites permisibles de exposición ambiental y tolerancia biológica para los trabajadores a agentes químicos y físicos: el Reglamento Sanitario sobre el Manejo de Residuos Peligrosos (D.S.:N°148/2003) que controla todas las operaciones que producen sobre 12 kg anuales de residuos tóxicos agudos o 12 toneladas anuales de residuos peligrosos. Esta normativa establece estándares para el transporte, almacenamiento, reutilización, incineración y disposición final de los residuos. La Ley de Cierre de Faenas Mineras (Ley N °: 20551/2011) que obliga a que todos los proyectos mineros deban contar con un plan de cierre para minimizar y controlar los efectos de sus operaciones en el medio ambiente, la norma de emisión de aire SEGPRES (D.S.:165/1999) que establece un estándar de emisión de arsénico para todas las fundiciones de cobre, la Ley de Bases del Medio Ambiente (Ley N °: 19300/1994) que aborda la evaluación de impacto ambiental y aprobación para cualquier proyecto que afecte al medio ambiente y la salud de la población, la regulación en la descarga de residuos industriales en el agua (D.S.:90/2000, CONAMA), la Nueva Norma de Emisión de Fundiciones (D.S.: 28/2013) que es una actualización del D.S.165 que fija un nuevo estándar para las emisiones de arsénico y restringe las emisiones de SO<sub>2</sub>, Hg y PM. Esta última normativa entra en vigor el año 2018 (EcoMetales, 2017).

Internacionalmente la industria minera se rige por el siguiente marco normativo: Convención de Basilea sobre el Control del Movimiento Transfronterizo de Residuos Peligrosos y su Disposición (1989). Esta norma regula el movimiento de residuos para impedir que éstos sean transportados a países que no tienen la capacidad de tratarlos. El Sistema de Clasificación Globalmente Armonizado de Peligrosidad y Etiquetado de Sustancias de las Naciones Unidas (2011) que introduce por primera vez criterios para determinar la peligrosidad para la vida acuática. Directiva

de Clasificación y Etiquetado de Peligro de Sustancias de la Unión Europea (2008), Directiva de Registro, Evaluación y Autorización de Sustancias Químicas de la Unión Europea (2008) que es obligatoria para todas las sustancias químicas fabricadas e importadas por la Unión Europea y busca reducir el riesgo asociado a sustancias. Nuevo Anexo V de la Convención para la Prevención de la Contaminación del Mar por Barcos (MARPOL) (2013) que define criterios para clasificar una sustancia como “perjudicial para el medio ambiente marino” y aplica a todas las sustancias sólidas transportadas marítimamente a granel (EcoMetales, 2017).

### 1.5.2. Técnicas para la oxidación de arsénico

En la actualidad existen las siguientes alternativas al uso de peróxido de hidrógeno para la oxidación de  $\text{As}^{+3}$ .

- Oxidación con aire inyectado a velocidad supersónica: este sistema es trabajado por Glencore Technology. Glencore se especializa en lixiviación, oxidación y diseño de ingeniería. Su tecnología de inyección de aire a velocidades supersónicas se llama HyperSparge™ y consiste en inyectar un chorro de concentrado de gas (aire, oxígeno) a velocidades superiores a los 400 m/s en la solución del proceso, por medio de una lanza externa de manera suave y operando a baja presión, por lo que se forma una zona de gran cizalle local favoreciendo la transferencia de masa (Glencore Technology, 2017). EcoMetales realizó pruebas con este sistema en sus instalaciones, pero no fue posible verificar que efectivamente ocurriera la oxidación de arsénico ( $\text{As}^{+3}$ ) por lo que la alternativa fue desechada.
- Oxidación mediante Ozono: el Ozono es la forma triatómica del oxígeno y se presenta como un gas incoloro de olor fuerte que posee un alto poder oxidante. Al encontrarse en fase acuosa el ozono se disuelve a oxígeno y especies radicales de forma rápida. Los primeros estudios del ozono como parte de las tecnologías de oxidación datan de 1973 cuando se empleó en combinación con radiación ultravioleta para oxidar complejos de cianeto. El Ozono es empleado en el tratamiento de aguas contaminadas con arsénico y debido a su poder oxidante su utilización en el tratamiento de efluentes industriales está sonando cada vez más fuerte en las investigaciones (Rodríguez, et al, 2008). Esta tecnología fue probada por EcoMetales. Sin embargo, los resultados obtenidos en el laboratorio no fueron escalables.
- Oxidación mediante dióxido de azufre y oxígeno: al mezclar  $\text{SO}_2$  con  $\text{O}_2$  se obtiene un poderoso oxidante en soluciones ácidas por lo que este sistema posee potencial para aplicaciones en la industria de la hidrometalurgia (Zhang, et al, 2000). Este sistema solo ha sido probado en escala de laboratorio y requiere una fuente fija de  $\text{SO}_2$  que en el caso de EcoMetales podría provenir de la fundición de Chuquicamata. Sin embargo, la empresa ha desechado esta alternativa debido a que su objetivo es operar con la mayor autonomía posible y utilizar la fundición de Chuquicamata como fuente de  $\text{SO}_2$  implicaría mantener una dependencia que atenta contra este objetivo.
- Microorganismos para el abatimiento de arsénico: algunos organismos como bacterias, hongos y plantas pueden ser empleados para el tratamiento de arsénico. Algunas bacterias

pueden oxidar  $\text{As}^{+3}$  y posteriormente el  $\text{As}^{+5}$  puede ser removido mediante otras operaciones como la precipitación (Pérez and Poblete, 2010).

Actualmente solo existe una alternativa que se encuentra patentada y que corresponde a la tecnología de Paques. Consiste en el proceso de remoción e inmovilización de arsénico en un medio acuoso utilizando una bacteria oxidante que trabaja en un rango de pH entre 0,5 – 4 y un rango de temperatura entre 20 y 90 °C (Ruitenbergh and Cees Jan, 2003). EcoMetales estudió la posibilidad de implementar esta tecnología, sin embargo, se presentaron limitantes que obligaron a desecharla. Una de estas es el alto contenido de arsénico que poseen los efluentes que trabaja EcoMetales que superan el nivel de trabajo de la tecnología de Paques. La otra limitación para implementar este sistema es que la solución de Paques realiza la oxidación en la etapa de precipitación y esta etapa posee limitantes para EcoMetales por lo que fue imposible compatibilizar con las necesidades de la empresa (FONDEF, 2016).

### 1.5.3. Oxidación biológica de $\text{As}^{+3}$

Los agentes químicos empleados en la industria para oxidar arsénico son efectivos, pero pueden tener costos elevados y presentar efectos secundarios. Debido a esto el uso de microorganismos que tengan la habilidad de oxidar este elemento ha sido objeto de estudio durante los últimos años (Katsoyiannis and Zouboulis, 2003).

En 1989, durante una investigación realizada con microorganismos mesófilos que oxidaban minerales de arsenopirita, se determina que la oxidación de arsénico no ocurre solo por la presencia de hierro, sino que es la bacteria en conjunto con el hierro la que permite la oxidación del  $\text{As}^{+3}$  (Barret , et al, 1989). Estudios posteriores confirmarían este planteamiento identificando que la pirita es el mejor agente catalizador para la oxidación del arsénico, pero que requiere de microorganismos para ser realmente efectiva (Mateo, 2004).

En 1995 (Monroy, et al, 1995) un estudio acerca de la oxidación de  $\text{As}^{+3}$  mediante  $\text{Fe}^{+3}$ , utiliza pirita en conjunto con un microorganismo mesófilo llamado *Acidithiobacillus ferrooxidans* y determina un modelo cinético para esta reacción catalizada por una bacteria (Mateo, 2004).

Finalmente, en 2001 se realizan estudios en Francia sobre la disminución del arsénico en drenajes ácidos de mina y se concluye que se trata de bacterias pertenecientes al género de *A.ferrooxidans* que catalizan las reacciones de oxidación de  $\text{As}^{+3}$  mediante la oxidación de  $\text{Fe}^{+2}$  en un proceso natural llamado biooxidación de arsénico (Mateo, 2004).

Pese a que aún se tiene poca información acerca de este proceso, se han identificado dos mecanismos de acción: directo e indirecto.

La biooxidación directa puede ser utilizada como una forma de desintoxicar ambientes contaminados o como una manera de obtener energía. La desintoxicación es realizada principalmente por microorganismos heterótrofos arsenito-oxidantes (HAOs) que obtienen su energía de materia orgánica que utilizan como donador de electrones (Anguita, et al, 2017). La oxidación biológica de arsénico como una forma de obtener energía es realizada por bacterias quimiolitioautótrofas arsenito-oxidantes (CAO) que utilizan al  $\text{As}^{+3}$  como donador de electrones. Se han identificado sólo 4 bacterias aeróbicas CAO que crecen mediante la oxidación directa de arsénico: *Rhizobium* sp. NT-26, *Thiomonas arsenivorans* DSM16361, *Sinorhizobium* sp. M14 y *Acylobacter dichloromethanicus* As 3-1b (Anguita, et al, 2017).

En la biooxidación indirecta el microorganismo obtiene energía al oxidar el ión ferroso ( $\text{Fe}^{+2}$ ) a férrico ( $\text{Fe}^{+3}$ ) y éste, a su vez, permite que se produzca la oxidación de  $\text{As}^{+3}$  a  $\text{As}^{+5}$ . Al ocurrir la oxidación del arsenito, el ión férrico se reduce a  $\text{Fe}^{+2}$  y de esta forma el microorganismo puede iniciar nuevamente el ciclo de oxido-reducción (Pérez and Poblete, 2010).

A continuación, se describen algunos microorganismos estudiados con sus principales características.

#### 1.5.3.1. *Ancylobacter* sp. TS-1

Esta bacteria fue aislada recientemente de muestras de sedimentos extraídas de una fuente hidrotermal en la parte alta del río Lluta en el norte de Chile (Anguita, et al, 2017), por lo que aún no se tiene suficiente información. El estudio realizado indica que es una bacteria Gram negativa con forma de pequeños bastones de 0,5 [ $\mu\text{m}$ ] de diámetro por 1 [ $\mu\text{m}$ ] de largo. Es neutrófilo ya que crece a  $\text{pH}=5,9$  y mesófilo ya que su temperatura óptima es  $34^{\circ}\text{C}$ . El análisis taxonómico muestra que posee secuencias similares con otra bacteria reportada CAO llamada *Ancylobacter dichloromethanicus* por esto se ha denominado *Ancylobacter* sp. TS-1. Esta bacteria realiza biooxidación directa ya que utiliza al  $\text{As}^{+3}$  como donador de electrones y a  $\text{CO}_2\text{-HCO}_3^-$  como fuente de carbono (Anguita, et al, 2017).

#### 1.5.3.2. *Sulfolobus metallicus*

Este microorganismo pertenece al dominio de las arqueas termófilas oxidantes de sulfuros que han sido aisladas de fuentes geotermales y aguas muy ácidas. Posee una forma esférica de dimensiones entre 1 y 1,5 [ $\mu\text{m}$ ]. Algunas células poseen en su pared un polisacárido viscoso llamado glicocálix que le permite adherirse a la superficie de minerales. Es aeróbico facultativo ya que utiliza al oxígeno como aceptor de electrones, aunque también puede utilizar al hierro. Sus condiciones óptimas de crecimiento son a  $\text{pH}$  ácidos (1-2) y temperaturas altas ( $70^{\circ}\text{C}$ ) (Mateo, 2004).

Este microorganismo es quimiolitautótrofo y utiliza al ión ferroso ( $\text{Fe}^{+2}$ ) y a otros compuestos reducidos del azufre como donadores de electrones para obtener energía (Mateo, 2004).

Esta arquea oxida indirectamente el arsénico y ha sido utilizada en procesos de biolixiviación a temperaturas altas que logran aumentar la velocidad de oxidación del hierro y arsénico por lo que presentan ventajas con respecto a las bacterias debido a su capacidad termófila (Mateo, 2004).

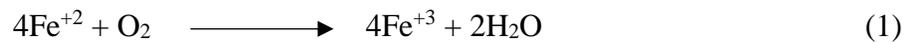
#### 1.5.3.3. *Acidithiobacillus ferrooxidans*

Nombrado inicialmente como *Thiobacillus ferrooxidans*, este microorganismo es un bacilo Gram negativo acidófilo y mesófilo. Su temperatura y  $\text{pH}$  óptimos son  $30^{\circ}\text{C}$  y 2, respectivamente, sin embargo, puede crecer en  $\text{pH}$  menores a 1 (Valdés, et al, 2008). Mide entre 0,5 y 0,6 [ $\mu\text{m}$ ] de ancho y 1,0 a 2,0 [ $\mu\text{m}$ ] de largo. Posee forma de bastón y tiene un flagelo polar que le otorga movilidad. Esta bacteria es quimiolitautótrofa obligada ya que obtiene energía por medio de la oxidación de sustancias inorgánicas y por medio de un mecanismo similar al que usan las plantas en la fotosíntesis fija el  $\text{CO}_2$  del ambiente para obtener el carbono que necesita en la biosíntesis celular. Es una bacteria aeróbica ya que el oxígeno es el aceptor final de electrones, pero algunos estudios

han registrado que bajo condiciones anaerobias puede crecer utilizando como último aceptor al ión férrico (Mateo, 2004). Es la única de su género que oxida al ión ferroso (Pérez and Poblete, 2010).

- Oxidación de  $\text{Fe}^{+2}$ :

La oxidación de  $\text{Fe}^{+2}$  provoca que el citocromo c, que se encuentra asociado a la parte exterior de la membrana plasmática, sea reducido. El citocromo c, a su vez, presenta una proteína, llamada rusticianina, que se encuentra asociada al cobre. Los electrones del citocromo c pasan al citocromo a y este los entrega al oxígeno molecular. Los electrones se transfieren desde la oxidación del ión ferroso en la pared celular hasta el oxígeno molecular intracelular y los protones son bombeados hacia el exterior de la célula. Esto sumado a la hidrólisis del ión férrico en el espacio extracelular genera un gradiente de protones que funciona como fuerza motriz y provoca un potencial eléctrico transmembrana. La membrana celular es impermeable a los protones, excepto en algunos canales especiales que están asociados a la enzima ATPasa, por lo que el movimiento de los protones transmembrana entrega la energía necesaria para que ocurra la fosforilación del ADP (Pérez and Poblete, 2010). La ecuación de oxidación que gobierna este sistema se muestra a continuación (1).



- Factores que afectan su crecimiento:

El crecimiento y la oxidación de  $\text{Fe}^{+2}$  dependen de la temperatura, pH, disponibilidad de oxígeno,  $\text{CO}_2$  y la concentración de ión férrico y ferroso en el medio.

La temperatura afecta la velocidad de crecimiento y la transferencia de gases como el  $\text{O}_2$  y el  $\text{CO}_2$ . La velocidad de crecimiento se ve afectada por este factor como ocurre en general con los microorganismos. A temperaturas cercanas al óptimo ( $30^\circ\text{C}$ ) se tiene la mayor velocidad específica de crecimiento, a temperaturas mayores a  $35^\circ\text{C}$  la viabilidad celular se ve afectada y en un rango de  $15$  a  $20^\circ$  bajo el óptimo se puede mantener una actividad adecuada (Pérez and Poblete, 2010).

El pH afecta a los grupos ionizables de las enzimas que se ubican en el citoplasma y periplasma, el rango óptimo se encuentra entre  $2,0$  y  $2,5$ ; el rango de crecimiento según diversos autores está entre  $1,3$  y  $3,8$  (Pérez and Poblete, 2010).

El potencial de óxido reducción también tiene efecto sobre el crecimiento celular, cepas adaptadas a una corriente de  $1000$  [mA] aumentaron su rendimiento  $8$  veces y mostraron un incremento de  $6$  veces en la velocidad de producción de proteína y de  $1,5$  en la de oxidación del ión ferroso (Pérez and Poblete, 2010).

En relación con los nutrientes, se ha demostrado que el ión férrico posee un efecto inhibitorio en el crecimiento del microorganismo, al igual que el aumento en las concentraciones de amonio y nitrato, sin embargo, el incremento en la concentración de magnesio tiene un efecto positivo (Pérez and Poblete, 2010).

- Biooxidación de arsénico:

Esta bacteria oxida de forma indirecta el arsenito, ya que lo hace por medio del ión ferroso. Como se menciona en este trabajo, *Acidithiobacillus ferrooxidans* obtiene energía oxidando  $\text{Fe}^{+2}$  con lo que se produce la oxidación de  $\text{As}^{+3}$  mediante la reacción de oxido-reducción indicada en la ecuación (2) (Pérez and Poblete, 2010).



#### 1.5.4. Biorreactores

“El reactor es el corazón de cualquier proceso de fermentación o conversión de enzimas” (Doran, 1995). El diseño de biorreactores requiere de una serie de complejas decisiones que involucran desde los aspectos básicos de microbiología hasta las estrategias de marketing. Todas estas variables deben ser consideradas para determinar la configuración, diseño, dimensiones y condiciones de operación apropiadas para entregar un ambiente favorable al sistema biológico con el cual se va a trabajar, maximizando la producción y minimizando los costos (Asenjo and Merchuk, 1995).

Las decisiones que se toman para el diseño del biorreactor tienen alto impacto en el desempeño de todo el proceso y para determinar el diseño apropiado es necesario acoplar los conocimientos de distintas áreas como: operaciones de transferencia, balances de masa, energía, cinética de reacciones, entre otras (Doran, 1995).

Antes de comenzar a diseñar el biorreactor es necesario definir algunos objetivos importantes para las decisiones que se tomarán posteriormente. Estos objetivos están relacionados con el proceso general como por ejemplo el nivel de producción que se desea alcanzar y la pureza que debe tener el producto final. También es necesario considerar los aspectos económicos, la seguridad del proceso y del producto (Doran, 1995).

##### 1.5.4.1. Dimensionamiento:

El dimensionamiento del biorreactor involucra el volumen o el tiempo necesarios para cumplir con los objetivos de producción y la potencia que se le debe aplicar a los agitadores y sopladores (Doran, 1995).

Para determinar el volumen o el tiempo se deben plantear los balances de masa global, de la biomasa, sustrato y producto. Estos van a depender del modo de operación del reactor y de los supuestos que se consideren para el dimensionamiento (Acevedo, et al, 2002)

##### 1.5.4.2. Modo de operación:

La modalidad en la que opera el biorreactor puede ser batch, continua o fedbatch. Para tomar esta decisión es necesario considerar ciertas ventajas y desventajas, además de los requerimientos que tiene el proceso con el cual se trabaja ya que el modo de operación tiene un alto impacto en la conversión de sustrato, la concentración de producto y en los riesgos de contaminación para el proceso por lo que va a depender del valor del producto, y de los objetivos de producción (maximizar calidad o productividad) la forma en que se va a decidir operar (Doran, 1995).

- Cultivo batch:

Los biorreactores batch operan de forma discontinua. Tienen etapas de carga, fermentación y descarga por lo que el sustrato es adicionado al inicio del proceso y el producto es retirado al final. El costo del proceso va a estar asociado al tiempo que se requiera para alcanzar el nivel de conversión deseado o la concentración de producto que se quiere obtener, por lo que es importante dimensionar el tiempo de batch (Doran, 1995).

Este modo de operación es utilizado ampliamente en la industria (Doran, 1995) pero se emplea preferentemente en aquellos procesos en los cuales el producto es de alto valor y el riesgo de contaminación puede ocasionar graves pérdidas y cuando se tienen reacciones químicas, en las cuales la velocidad decrece a medida que aumenta la concentración de producto, ya que el tiempo de batch es menor para estos casos (Acevedo, et al, 2002)

- Cultivo fedbatch:

En este modo de operación uno o más nutrientes son adicionados al reactor de forma continua o intermitente durante la producción, pero el producto es retirado al finalizar el lote por lo que no se tiene un flujo de salida continuo. Esta modalidad es una mejora del proceso batch y una de sus ventajas es que se puede controlar la velocidad y la concentración de la alimentación. Es útil para evitar la inhibición del crecimiento por concentración de sustrato, para alcanzar altos niveles de producción de biomasa y también se utiliza para controlar la expresión de algún gen cuando esta depende de la adición de algún compuesto (Acevedo, et al, 2002).

- Cultivo continuo:

Los cultivos continuos se pueden operar de distintas formas: Quimiostato (perfectamente agitado) y Flujo pistón (PFR). Los cultivos continuos se prefieren cuando la reacción es autocatalítica, como en el caso del crecimiento celular o de productos asociados al crecimiento, ya que la velocidad en estas reacciones aumenta con la concentración del producto (Acevedo, et al, 2002).

Algunas industrias en las cuales los biorreactores operan de forma continua son: tratamiento de RILES, producción de catabolitos y metabolitos, conversión con enzimas y producción de levadura para panadería (Acevedo, et al, 2002).

Algunas de las ventajas del cultivo continuo son que se tiene la capacidad de trabajar con altas cantidades de producto, la productividad es mayor, los resultados obtenidos tienen mayor reproducibilidad, se pueden determinar constantes cinéticas y rendimientos con mayor precisión y la represión catabólica puede ser minimizada. Sin embargo, este modo de operación presenta algunas desventajas ya que existe mayor peligro de contaminación, existe mayor riesgo de pérdida de estabilidad en las cepas y presenta dificultades para el crecimiento de microorganismos filamentosos (Acevedo, et al, 2002)

El quimiostato (CSTR) se denomina así porque la composición química y biológica del medio se mantiene constante, por lo que la corriente de salida posee la misma composición que el interior del biorreactor. Para lograr esto es necesario controlar que el volumen del líquido en el estaque se mantenga constante y que exista un nivel de agitación adecuado para mantener la homogeneidad en el interior del reactor (Acevedo, et al, 2002).

En un reactor de flujo pistón existe un frente en el cual avanza la reacción por lo que la composición del medio es diferente en cada punto a lo largo del estanque, pero se mantiene constante en el tiempo (Acevedo, et al, 2002).

#### 1.5.4.3. Configuración del biorreactor:

La configuración seleccionada va a depender de algunas necesidades del proceso y puede ser un estanque agitado mecánicamente o con aireación (Doran, 1995).

- Agitación mecánica:

Este tipo de reactores presenta un alto requerimiento energético. Se tienen diversas configuraciones y formas para los agitadores, lo cual va a definir los patrones de flujo que se formarán en el interior del estanque. Los reactores con agitación mecánica son utilizados para reacciones con enzimas libres o inmovilizadas y para cultivos de células en suspensión o inmovilizadas. El esfuerzo de corte en sistemas con este tipo de agitación puede ser muy alto y provocar daños en cultivos de organismos más sensibles por lo que no se recomienda en el caso de células animales o de plantas. Además, para volúmenes superiores a los 500 [m<sup>3</sup>] es preferible no utilizar biorreactores con agitación mecánica ya que el requerimiento energético para lograr una mezcla adecuada en estos volúmenes es demasiado alto, por lo que el costo asociado lo hace poco rentable. Otros factores que se deben tener en cuenta son: la viscosidad del fluido con el que se va a trabajar, ya que la agitación mecánica es preferible cuando se tiene líquidos viscosos, y la transferencia de calor en el sistema ya que la agitación mecánica genera más calor que la agitación por aireación (neumática) (Doran, 1995).

- Agitación Neumática:

En esta configuración se tienen dos tipos de biorreactores: columnas de burbujeo y reactores airlift. La columna de burbujeo es un dispositivo simple y de bajo costo que consiste en un estanque, generalmente de forma cilíndrica, en el cual el gas es rociado al líquido en el interior del reactor por la parte inferior (Asenjo and Merchuk, 1995). Este equipo no posee partes móviles y su altura es aproximadamente dos veces su diámetro. Se utiliza industrialmente para la producción de vinagre y para el tratamiento de aguas residuales (Doran, 1995).

El biorreactor airlift es un dispositivo más complejo que la columna de burbujeo. Este equipo se caracteriza por tener un patrón de circulación de flujo definido que está dado por la geometría del estanque. El reactor airlift posee 4 secciones con diferentes características de flujo: zona elevada (*Riser*), zona de descenso (*Downcomer*), la base y la zona de eliminación (*Gas separator*). El gas es inyectado en la parte inferior de la zona elevada, por lo que la dirección del flujo líquido y gaseoso en esta sección es ascendente, luego en la zona de eliminación el aire inyectado es separado del líquido y éste último pasa a la zona de bajada. Esta sección se encuentra conectada de forma paralela al tubo de subida y el flujo predominantemente de líquido va hacia abajo en dirección a la base. La fuerza motriz en el movimiento del flujo es la diferencia de densidades entre la zona elevada y de bajada debido a la presencia de gases en una sección y su ausencia en la otra (Merchuk and Gluz, 2002).

Según su estructura física, se distinguen tres tipos de reactores Airlift: loop-interno con baffle, loop-interno con tubo concéntrico y loop-externo (Anexo D). La principal diferencia entre estas configuraciones es que en el loop externo la eliminación del gas es más efectiva. (Merchuk and Gluz, 2002).

#### 1.5.4.4. Condiciones de operación:

Las condiciones de operación que se necesitan mantener en el interior del biorreactor como la temperatura, pH, presión y oxígeno disuelto están dadas por los requerimientos del proceso y del microorganismo con el que se está trabajando (Doran, 1995). Para mantener estos parámetros en los rangos adecuados es necesario implementar un sistema de instrumentación y control que se encargue de medirlos, indicar su valor y ejecutar acciones para corregir cuando este se aleja del *setpoint*.

## Capítulo 2: Objetivos

### 2.1 Objetivo general

- Diseñar un sistema de biorreactores, evaluar prefactibilidad técnica y estimar el costo de inversión de su incorporación en la Planta de Abatimiento de Arsénico y Antimonio de EcoMetales.

### 2.2 Objetivos específicos

- Seleccionar microorganismo para realizar la oxidación de  $As^{+3}$ .
- Elegir el tipo de biorreactor que se va a utilizar para la biooxidación de  $As^{+3}$  en la planta AAA de EcoMetales.
- Estudiar y determinar el punto de incorporación del biorreactor en el proceso AAA.
- Determinar las condiciones óptimas de operación del biorreactor.
- Dimensionar biorreactor y equipos auxiliares.
- Estimar CAPEX del proyecto.
- Realizar un análisis de sensibilidad para rangos de cinética, flujo y concentración de arsénico

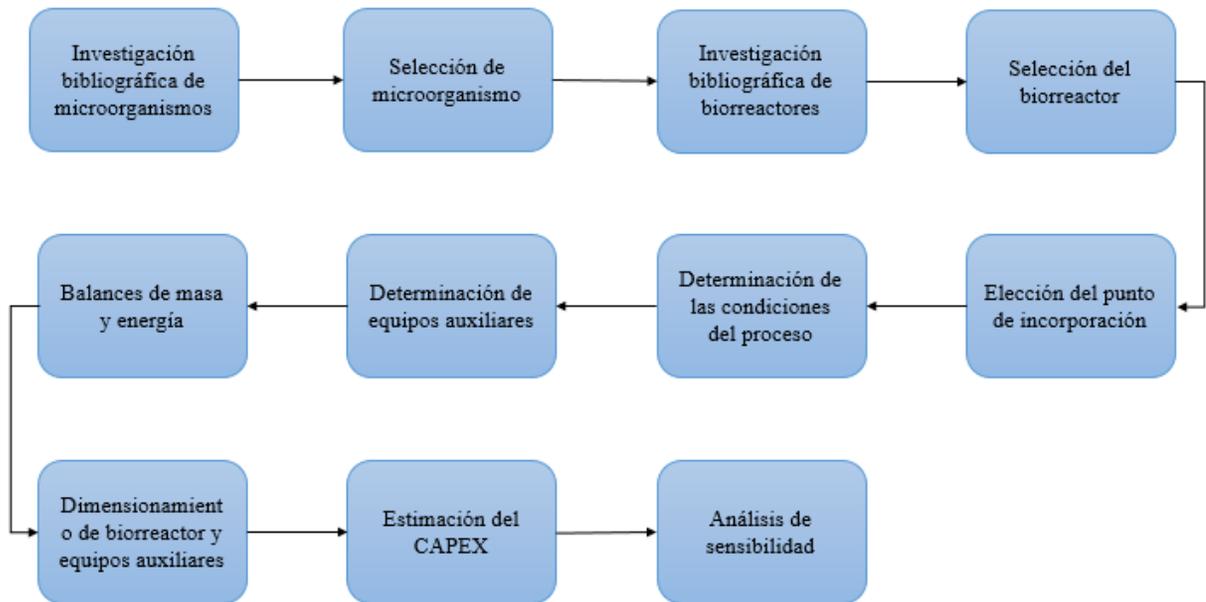
## Capítulo 3: Metodología

En esta sección se describe la estrategia que se emplea para cumplir con los objetivos planteados en el capítulo 2.

Las herramientas que se utilizan para el desarrollo de este trabajo son las siguientes:

- AutoCad.
- Matlab.
- Microsoft Excel.

En el esquema de la Figura 2 se dan a conocer, de manera general, las etapas de la metodología de trabajo.



**Figura 2:** "Esquema de la metodología de trabajo"

La metodología comienza con la etapa de investigación bibliográfica de microorganismos que realizan oxidación de  $As^{+3}$  y del mecanismo asociado a esta reacción. Una vez que se tiene suficiente información se selecciona el microorganismo a utilizar para realizar la biooxidación en el proceso. La selección del microorganismo se hace en función de la información disponible y de los parámetros cinéticos de crecimiento y de biooxidación que se logran obtener de la bibliografía consultada y de supuestos. La etapa siguiente consiste en investigar los biorreactores existentes, su modo de operación, condiciones de operación y las ventajas y desventajas de las distintas opciones existentes. Luego de estudiar los reactores se selecciona el o los que son más adecuados para el proceso. Cuando se tiene el microorganismo y el sistema de biorreactor se determina el punto de incorporación de la biooxidación dentro del proceso y las condiciones de operación. Posteriormente, se determina qué equipos auxiliares es necesario tener para realizar las operaciones asociadas al proceso de biooxidación como la separación, el intercambio de calor, etc. Luego, se realizan los balances de masa y energía en los equipos para obtener el dimensionamiento. Una vez que se ha dimensionado el biorreactor y los equipos auxiliares se estima del costo de inversión asociado a la incorporación de esta oxidación biológica en el proceso AAA de EcoMetales y, finalmente, se realiza el análisis de sensibilidad para rangos de cinética, flujo y concentración de arsénico establecidos luego de una investigación previa.

## Capítulo 4: Resultados y discusiones

En este capítulo se presentan los resultados más importantes obtenidos en el desarrollo de la memoria. El microorganismo seleccionado, el biorreactor escogido y los respectivos dimensionamientos junto con la estimación del costo de inversión y un análisis de sensibilidad se detallan a continuación en las siguientes secciones acompañados con una breve discusión en torno al resultado. El detalle de los cálculos realizados para cada sección se encuentra adjunto en el capítulo de Anexos.

#### 4.1. Microorganismo seleccionado y parámetros cinéticos

De la etapa de investigación bibliográfica que se realiza para seleccionar al microorganismo con el cual se dimensiona el biorreactor de oxidación, se tienen tres posibles candidatos; *Ancylobacter* sp. TS-1, *Sulfolobus metallicus* y *Acidithiobacillus ferrooxidans*.

La idea de hacer esta selección es obtener un microorganismo que cumpla con las necesidades del proceso para poder realizar el dimensionamiento del biorreactor y entregarle a la empresa una estimación del volumen y los costos asociados al desarrollo del proyecto. Además, los parámetros cinéticos de este microorganismo pueden servir como una guía en las investigaciones que se están realizando.

A continuación, se muestra una tabla comparativa de los microorganismos que se tienen como candidatos para realizar el dimensionamiento del biorreactor y sus principales características.

**Tabla 1:** Comparación de microorganismos biooxidantes

	<i>Ancylobacter</i> sp. TS-1 (Anguita, et al, 2017)	<i>Sulfolobus metallicus</i> (Mateo, 2004)	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> (Valdés, et al, 2008)
Temperatura óptima [°C]	34	70	30
pH	5-6	1-2	1-3
Mecanismo de biooxidación	Directa	Indirecta	Indirecta

El microorganismo que se selecciona para este trabajo es *Acidithiobacillus ferrooxidans* debido a que se encuentra ampliamente estudiado por lo que se tiene la información y los datos cinéticos para realizar el dimensionamiento. Además, las condiciones óptimas para esta bacteria son 30°C y pH entre 1 y 3 por lo que es adecuada para el ambiente proporcionado por el PLS que se trata en la planta de EcoMetales. Sin embargo, este microorganismo debe ser adaptado para trabajar en presencia de arsénico y la cinética empleada en esta memoria se obtiene de una investigación en la que se adapta a concentraciones de 2 [g/L], por lo que es necesario estudiar su adaptación a concentraciones mayores para estudiar cómo será su comportamiento y cinética bajo las condiciones que se tienen en el PLS de EcoMetales. En el trabajo citado se realiza la adaptación hasta ese nivel de arsénico porque es la cantidad que ellos quieren trabajar, no porque el microorganismo presente problemas para concentraciones mayores. *Ancylobacter* sp. TS-1 es descartada porque es un neutrófilo que trabaja a pH entre 5-6 por lo que, pese a que oxida directamente arsénico y se conoce su cinética de crecimiento y de biooxidación, no es adecuada para las condiciones que existen en la planta. Finalmente, *Sulfolobus metallicus* se descarta porque no se encuentran los datos necesarios y, además, debido a las condiciones de temperatura y pH en las que opera, esta arquea realiza la oxidación simultáneamente con la etapa de precipitación y esta etapa posee limitantes en el proceso de EcoMetales. Esta es una de las razones por las cuales la empresa rechazó la tecnología de Paques en la cual el microorganismo realizaba la biooxidación junto con la precipitación.

Los parámetros cinéticos que se utilizan y se observan en la Tabla 2 corresponden a una cepa adaptada a concentraciones de arsénico de 2 [g/L] que se emplea en uno de los trabajos citados en

esta memoria (Pérez and Poblete, 2010). Para este caso de oxidación indirecta se considera como sustrato  $Fe^{+2}$  y como producto  $As^{+5}$  (Harvey and Crundwell, 1996).

**Tabla 2:** Parámetros cinéticos para *A. ferrooxidans* a 30°C, 200 [rpm] pH 1,8, concentración celular inicial  $260 \times 10^6$  [cel./ml] y concentración de arsénico 300 [mg/L] (Pérez and Poblete, 2010).

$\mu_{m\acute{a}x} [1/h]$	$Q_p [g/L \cdot h]$	$q_s [g/g \cdot h]$	$k_s [g/L]$
0,16	0,405	0,115	0,062

Donde,

$\mu_{m\acute{a}x}$  es la velocidad específica de crecimiento.

$Q_p$  es la productividad volumétrica.

$q_s$  es la velocidad específica de consumo de sustrato.

$k_s$  es la constante de saturación.

Las ecuaciones cinéticas, obtenidas de bibliografía, que rigen la biooxidación de  $As^{+5}$  para *A. ferrooxidans* son las siguientes (Pérez and Poblete, 2010):

$$-r_{As^{+3}} = k_2 [As^{+3}] [Fe^{+3}]^2 \quad (3)$$

$$[Fe^{+2}] = [Fe^{+2}]_0 \cdot \exp(-q_s \cdot t) \quad (4)$$

$$\frac{d[As^{+3}]}{dt} = -k_2 [As^{+3}] ([Fe^{+3}]_0 \cdot \exp(q_s \cdot t))^2 \quad (5)$$

Donde,

$r_{As^{+3}}$  es la velocidad de oxidación del arsenito.

$k_2$  es la constante de la velocidad de reacción en la oxidación del arsenito y tiene un valor de  $5 \cdot 10^{-6} [h^{-1}] [mmol \cdot L^{-1}]^2$  (Pérez and Poblete, 2010).

$[As^{+3}]$  es la concentración de arsenito.

$[Fe^{+3}]$  es la concentración de ión ferrico.

Con los datos obtenidos de bibliografía se calculan los parámetros cinéticos faltantes (Anexo E). Para esto se supone una cinética de tipo Monod. El resumen de los resultados se muestra a continuación en la Tabla 3.

**Tabla 3:** Rendimientos y velocidad específica de producción para *A.ferrooxidans* a 30°C pH 1.8 , concentración celular inicial  $260 \times 10^6$  [cel./ml] y concentración de arsénico 300 [mg/L]

$Y_{\frac{X}{Fe^{+2}}}$ $\left[ \frac{g \text{ biomasa}}{g Fe^{+2}} \right]$	$Y_{\frac{As^{+5}}{Fe^{+2}}}$ $\left[ \frac{g As^{+5}}{g Fe^{+2}} \right]$	$Y_{\frac{As^{+5}}{X}}$ $\left[ \frac{g As^{+5}}{g biomasa} \right]$	$qp$ $\left[ \frac{g}{g \cdot h} \right]$
0,43	0,023	0,053	0,003

Donde,

$Y_{\frac{X}{Fe^{+2}}}$  es el rendimiento de producción de biomasa por sustrato consumido.

$Y_{\frac{As^{+5}}{Fe^{+2}}}$  es el rendimiento de producto por sustrato consumido.

$Y_{\frac{As^{+5}}{X}}$  es el rendimiento de producto por biomasa que se tiene.

$qp$  es la velocidad específica de producción.

Los parámetros cinéticos empleados en este trabajo se obtienen de fuentes distintas por lo que pueden contener errores, debido a esto se sensibilizará uno de estos parámetros en el análisis final para conocer el efecto que tiene en el proceso trabajar con cinéticas diferentes.

## 4.2. Elección del sistema biorreactor

Como la cinética de biooxidación con la que se trabaja considera una concentración inicial de células de  $260 \times 10^6$  [cel./ml] y ya que debido a requerimientos del proyecto y del proceso de EcoMetales el biorreactor de oxidación debe operar de forma continua, se decide que es necesario incorporar un biorreactor para la generación de inóculo. A continuación, se presenta una tabla resumen con las principales características establecidas para los biorreactores del sistema.

**Tabla 4:** "Características de biorreactor para generación de biomasa y biorreactor para biooxidación de  $As^{+3}$ "

Objetivo del biorreactor	Modo de operación	Condiciones de operación	Configuración del reactor	Tipo de reactor
Generación de biomasa	Continua	T=30°C pH=1.5	Agitación mecánica	Quimiostato
Biooxidación de $As^{+3}$	Continua	T=30°C pH=1.5	Agitación neumática	Airlift

Se decide incorporar un biorreactor para la generación de biomasa ya que al ser un proceso continuo existe peligro de que la cepa pierda estabilidad si no se mantiene esta fuente y, además, es necesario tener una determinada concentración inicial de células para reducir el tiempo de latencia y acelerar el proceso de biooxidación.

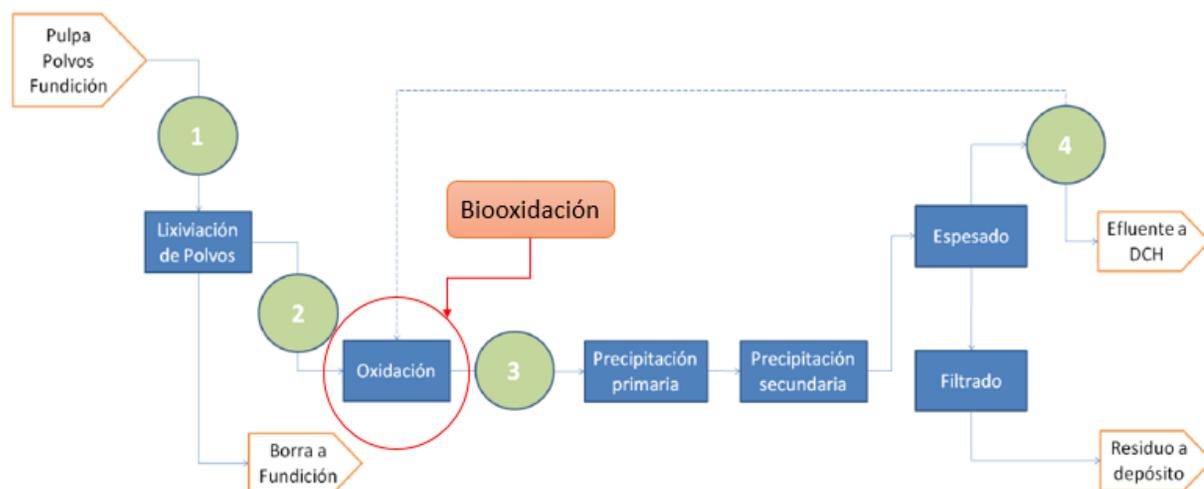
Como el biorreactor para la generación del inóculo está enfocado en el crecimiento celular se decide utilizar un reactor perfectamente agitado (quimiostato) para cumplir con este propósito ya que este

tipo de reactores es recomendable para reacciones auto catalíticas como por ejemplo la fase de crecimiento exponencial de la biomasa (Acevedo, et al, 2002). La decisión de utilizar un reactor airlift para la biooxidación se basa en el volumen de trabajo que se obtiene en el dimensionamiento y que se indica en la sección 4.6 de este informe. El volumen que se tiene es elevado y podría aumentar para cinéticas más lentas por lo que no es recomendable que sea trabajado mediante agitación mecánica debido al costo energético que esto implica (Doran, 1995). Además, en el proceso de biooxidación se pueden obtener algunos precipitados que pueden dañar los estanques de agitación mecánica, por lo que es recomendable utilizar agitación neumática para este caso (González, 2012) y en el proceso similar realizado por Paques el biorreactor utilizado es de tipo airlift. Finalmente, se escoge el reactor airlift por sobre la columna de burbujeo ya que por los patrones de flujo la mezcla en el interior de los reactores airlift es más homogénea y el cizalle es menor (Merchuk and Gluz, 2002).

Las condiciones de operación están dadas por la temperatura y el pH óptimo para el crecimiento y la biooxidación de *Acidithiobacillus ferrooxidans*.

### 4.3. Punto de incorporación del biorreactor en el proceso AAA

En este trabajo se plantea que la etapa de biooxidación reemplaza por completo a la etapa que actualmente tiene el proceso AAA de Ecometales, en la cual se realiza la oxidación con peróxido de hidrógeno. En la Figura 3 se muestra el punto de incorporación elegido para la etapa de biooxidación con *Acidithiobacillus ferrooxidans* y, además, se muestran las otras alternativas propuestas en el proyecto pero que fueron descartadas en este informe.



**Figura 3:** “Diagrama de bloques del proceso de EcoMetales con posibles puntos de incorporación del biorreactor de oxidación y el punto seleccionado (FONDEF, 2016)”

Los principales factores que se consideran para determinar el punto de incorporación son las condiciones de pH y temperatura óptimas para que el microorganismo, *Acidithiobacillus ferrooxidans*, pueda oxidar el  $As^{+3}$ . Actualmente, en el proceso de EcoMetales el pH en la etapa de oxidación es de 0,8 y en la etapa posterior, precipitación, aumentan este pH a 1,5 con lechada de caliza. Debido a esto se considera que se puede adicionar la lechada antes para subir el pH a 1,5 para la etapa de biooxidación sin afectar mayormente el desempeño del proceso de la empresa.

Se descarta la alternativa 1 señalada en la figura ya que la biooxidación se propone antes del proceso de lixiviación de polvos y en ese punto el pH de la solución es de 0,26 por lo que no es apto para el microorganismo y se desconoce el efecto que tenga aumentar el pH a esa altura del proceso. Además, como se tiene un pH más ácido esto sería más costoso. Los puntos 2 y 3 señalados en la figura no se consideran ya que se está reemplazando completamente el proceso de oxidación con peróxido y estos están considerando una biooxidación como complemento a la oxidación que se tiene actualmente. Podrían considerarse estos puntos en caso de que no se logre adaptar la cepa a las concentraciones de arsénico que se tienen en el PLS.

Finalmente, el punto 4 se descarta porque también considera una etapa de biooxidación como complemento a la oxidación con peróxido y porque el flujo de salida de una etapa de biooxidación con *A.ferrooxidans* en ese punto tendría que pasar por una precipitación, nuevamente, para remover el arsénico que ha sido oxidado. Además, las etapas de precipitación requieren una temperatura de, aproximadamente, 80°C mientras que la biooxidación con este microorganismo se realiza a 30°C por lo que se tendrían cambios de temperatura que encarecerían el proceso y lo harían más complejo. Para incorporar una etapa de biooxidación complementaria en el punto 4 se tendría que utilizar un microorganismo con las características de *Sulfolobus metallicus* que es acidófilo, termófilo y, además, realiza la precipitación en la misma etapa que la oxidación por lo que se deja propuesta esta alternativa para estudios futuros ya que debe ser analizada con detenimiento debido a que los microorganismos que realizan oxidación y precipitación al mismo tiempo son muy sensibles a perturbaciones en las condiciones de operación y estas pueden hacer que precipiten otros compuestos distintos a la escorodita, que es la forma estable de almacenar el arsénico.

#### 4.4. Diagrama de flujos del proceso con la incorporación del biorreactor

La Figura 4 muestra el diagrama de flujos del Proceso de Abatimiento de Arsénico y Antimonio de EcoMetales (AAA) en el cuál se ha reemplazado la etapa de oxidación con peróxido de hidrógeno por la biooxidación y, además, se ha incorporado el biorreactor para la generación de biomasa (quimiostato) y los equipos auxiliares necesarios para el correcto funcionamiento de la línea adicionada (intercambiador de calor y centrífuga de discos).

La línea de biooxidación incorporada considera un quimiostato, cuyo objetivo es generar biomasa para que el biorreactor de oxidación tenga una concentración inicial de  $260 \times 10^6$  [cel./ml] y de esta forma se reduzca el tiempo de latencia y se acelere la reacción de biooxidación. Los flujos de entrada al biorreactor de generación de biomasa contemplan la adición del medio, inóculo y magnetita. El medio está compuesto por agua destilada (mayoritariamente) y sales; la magnetita ingresada tiene como objetivo proporcionar  $Fe^{+2}$  que es el sustrato para *A. ferrooxidans*. Posteriormente, el flujo proveniente del quimiostato (F17) pasa a una etapa de separación, en la centrífuga de discos, que tiene como propósito separar la biomasa del medio para lograr la concentración inicial de células necesaria en la biooxidación. El flujo de biomasa ingresa al biorreactor airlift junto con el PLS, que se encuentra a temperatura ambiente. Este pasa por un intercambiador de calor antes para subir la temperatura de la solución hasta 30°C. Finalmente, el flujo de PLS sale del biorreactor de oxidación para ingresar a la etapa de precipitación y continuar con el proceso AAA de EcoMetales. Este proceso considera que el pH del PLS que ingresa a la etapa de oxidación debe ser de 1,5. En el proceso original se agrega lechada de caliza en la etapa de precipitación para subir el pH de la solución hasta este valor por lo que no debiese presentar inconvenientes agregar el flujo de lechada de caliza antes de la etapa de biooxidación, en el estanque de almacenamiento.



#### 4.5. Balance de masa

En la Tabla 5 se muestran los flujos de la línea de oxidación biológica incorporada al proceso de abatimiento de arsénico y antimonio. En la Tabla 6 se muestran las concentraciones de arsénico y hierro en los flujos de entrada y salida del reactor de biooxidación.

**Tabla 5:** “Balance de masa de la línea de biooxidación incorporada al proceso AAA”

	Flujos másicos [ $kg/h$ ]							
	F16	F19	F17	F4	F30	F3	F5	F2
Medio de cultivo	6700	-	6700	-	6700	-	-	-
Magnetita	-	74	74	-	74	-	-	-
PLS	-	-	-	-	-	39195	39195	39195
Bacterias	-	-	6,7	3,7	3	-	1516	-
Flujo total	6700	74	6781	3,7	6777	39195	41786	39195

**Tabla 6:** “Concentraciones de hierro y arsénico a la entrada y salida de la etapa de biooxidación”

	Concentraciones [ $g/L$ ]	
	F3	F5
As total	16,2	16,2
As <sup>+3</sup>	4	0,002
As <sup>+5</sup>	12,2	16,198
Fe total	8,1	8,1
Fe <sup>+2</sup>	6,6	0,029
Fe <sup>+3</sup>	1,5	7,8

En las tablas anteriores se muestran los flujos másicos pertenecientes a la línea que se propone incorporar y no los del proceso completo de EcoMetales debido a que es una tabla resumen y a que hay datos del resto del proceso que se desconocen ya que no son relevantes para la etapa de biooxidación.

Las concentraciones que se indican corresponden a las más importantes para este trabajo, pero no son los únicos componentes que se tienen en la solución. El balance de masa completo se encuentra en el Anexo F.

Para el flujo másico del medio de cultivo se considera que se trabaja con el medio 9K que es apropiado para *A.ferrooxidans* y está compuesto mayoritariamente por agua destilada por lo que se toma esta densidad para obtener su flujo másico. El detalle de la composición del medio 9K se encuentra en el Anexo G.

Para calcular el flujo másico de vapor se realizó un balance de energía en el intercambiador de calor. Como no se tiene información del calor específico del PLS, pero si se conoce su composición,

se tomaron los elementos más relevantes y se hizo una ponderación con sus calores específicos por lo que este flujo puede ser inexacto. Las especificaciones del PLS se encuentran en el Anexo G.

#### 4.6. Dimensionamiento de equipos

A continuación, en la Tabla 7, se muestra el resultado del dimensionamiento de los equipos correspondientes a la línea de biooxidación. Los detalles del cálculo se encuentran en el Anexo H.

**Tabla 7:** "Resultados del dimensionamiento de equipos"

Equipo	Parámetro dimensionado	Unidades	Resultado del dimensionamiento
Quimioestado	Volumen	[m <sup>3</sup> ]	51
Reactor de biooxidación	Volumen	[m <sup>3</sup> ]	304
Centrífuga de discos	Área característica ( $\Sigma$ ), flujo volumétrico a tratar	[m <sup>2</sup> ] [m <sup>3</sup> /h]	195.335; 6,7

Además, para el caso de los biorreactores se obtienen las especificaciones que se muestran a continuación.

**Tabla 8:**"Especificaciones dimensionamiento de biorreactores"

Equipo	Volumen [m <sup>3</sup> ]	Altura [m]	Diámetro [m]	Potencia [kW]
Quimioestado	51	6,4	3,2	153
Biorreactor de oxidación	304	24	4	774

Para el caso de la centrífuga, según la capacidad de flujo que debe tratar se utiliza una cotización realizada en otro trabajo para este equipo bajo características similares y se tienen las siguientes especificaciones (Zuñiga, 2018):

**Tabla 9:**"Especificaciones dimensionamiento de centrífuga de discos"

Equipo	Área característica [m <sup>2</sup> ]	Capacidad [m <sup>3</sup> /h]	Velocidad de agitación [rpm]	Potencia [kW]
Centrífuga de discos	195.335	6,7	4.800	44

Los volúmenes obtenidos para el quimioestado y para el biorreactor de oxidación consideran un factor de seguridad del 20%. Las dimensiones obtenidas para los reactores son acordes a los flujos que trabajan y, además, al comparar el reactor de oxidación biológica con reactores de biolixiviación utilizados por la misma empresa, estos tienen volúmenes entre 1200-1400 [m<sup>3</sup>] por lo que los resultados obtenidos son menores a lo esperado e indican que bajo la cinética empleada en este trabajo el proyecto sería técnicamente factible de realizar, sin embargo, es necesario tener en cuenta que dado los supuestos utilizados este resultado podría estar sub dimensionado .

Para el caso de la centrífuga de discos el flujo está dado por el proceso ya que proviene del quimioestado y es definido como un 20% del flujo tratado en la biooxidación para poder dimensionar

el quimiostato. Se escoge ese caudal ya que en un trabajo consultado se consideró este porcentaje del caudal de biooxidación para el reactor que genera la biomasa (Pérez and Poblete, 2010).

Para el cálculo del área característica de la centrífuga se considera la viscosidad y densidad del agua destilada para el medio, debido a que es el componente que se encuentra en mayor proporción, por lo que el resultado podría estar sub-dimensionado.

La potencia obtenida para los biorreactores es consistente debido a que en la industria el rango aceptable se encuentra entre  $1 \left[ \frac{kW}{m^3} \right]$  y  $5 \left[ \frac{kW}{m^3} \right]$  (Morchain, et al, 2013).

#### 4.7. Balance de energía

En esta sección se muestran los resultados del balance de energía en ambos biorreactores. La reacción para la generación de biomasa es una reacción exotérmica por lo que genera calor y esto hace que aumente la temperatura en el interior del biorreactor por lo que es necesario adicionar una chaqueta o un serpentín de enfriamiento para mantener la temperatura adecuada para el crecimiento de *A.ferrooxidans* (30°C). El serpentín de enfriamiento es recomendable debido a que la transferencia de calor es mejor que en el caso de las chaquetas, sin embargo, debido a que se trabaja con microorganismos se ha optado por utilizar chaqueta en ambos biorreactores. Además, el uso de serpentín en el reactor airlift interferiría con la fluidodinámica que se da en el interior y por tanto afectaría el desempeño del equipo.

Debido a que el microorganismo necesita una temperatura de 30°C y el flujo de PLS que ingresa al biorreactor se encuentra a temperatura ambiente, se propone incorporar un intercambiador de calor antes del reactor airlift de oxidación biológica. Este intercambiador tiene el objetivo de aumentar la temperatura del PLS que viene del estanque de almacenamiento hasta la temperatura requerida por el proceso de biooxidación. Se considera como temperatura ambiente la media anual de la ciudad de Calama, 12,8°C (CLIMATE-DATA, 2017).

A continuación, se muestran los resultados del balance de energía y las áreas de intercambio obtenidas. El detalle del cálculo se encuentra en el Anexo I.

**Tabla 10:** Balance de energía y áreas de intercambio

Equipos	Quimiostato	Biorreactor de oxidación	Intercambiador de calor
Flujo de calor [kJ/h]	155.440	$1,37 \times 10^8$	253.809
Área de intercambio [m <sup>2</sup> ]	61	7.928	6,3

Los resultados obtenidos pueden estar sobredimensionados debido a que se tomaron supuestos para obtener el calor específico y los coeficientes de transferencia de calor y de ensuciamiento ya que no se encuentran estos datos en bibliografía. Además, no se consideran las pérdidas de calor con el ambiente.

Para el caso del quimiostato, al comparar el valor obtenido para el área de la chaqueta de enfriamiento con el área del manto del reactor (64[m<sup>2</sup>]) se observa que son similares por lo que el resultado es consistente con el volumen trabajado.

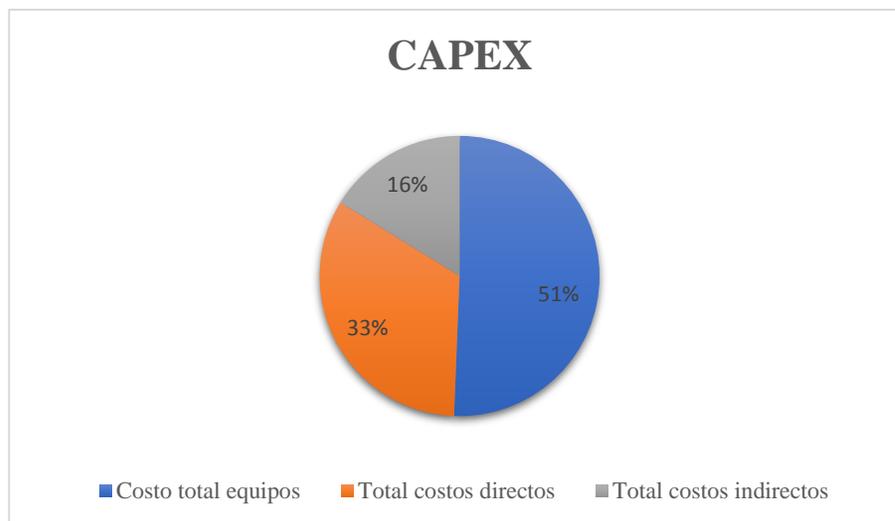
Al realizar un análisis similar para el caso del biorreactor de oxidación se observa una gran diferencia, ya que el área del manto es de 303 [m<sup>2</sup>]. Este resultado se puede explicar por el coeficiente de transferencia de calor utilizado para el PLS ya que se calculó según la ecuación para el interior de un reactor con agitación mecánica y esto implica que el coeficiente obtenido es mayor al real. Además, para el calor específico se realizó una ponderación con el de los principales componentes del PLS. Debido a esto el resultado obtenido para el área de intercambio se encuentra sobredimensionado. Además, se observa que el flujo de calor calculado para el biorreactor de oxidación es significativamente mayor que el correspondiente al generador de biomasa, lo cual explica el área de chaqueta obtenido.

Para el caso del intercambiador de calor se obtiene un área menor a la esperada. Esto se puede explicar por los coeficientes utilizados ya que corresponden a vapor sobrecalentado y por el coeficiente de transferencia de calor y el calor específico utilizados para el PLS.

Una alternativa para el uso de vapor en el intercambiador de calor puede ser realizar una integración energética con algún otro proceso que se realice en la planta. Esto podría disminuir los costos asociados al flujo de vapor empleado en el proceso.

#### 4.8. Costos de inversión (CAPEX)

En esta sección se muestran los resultados obtenidos de la estimación de los costos de inversión asociados al desarrollo del proyecto. Los detalles del cálculo realizado se encuentran en el Anexo J. El CAPEX estimado tiene un valor total de US\$713.000 con un costo total de equipos de US\$361.000 que corresponde al 51% del costo total de inversión, mientras que los costos directos e indirectos representan un 33% y un 16%, respectivamente, como se muestra en la figura a continuación.



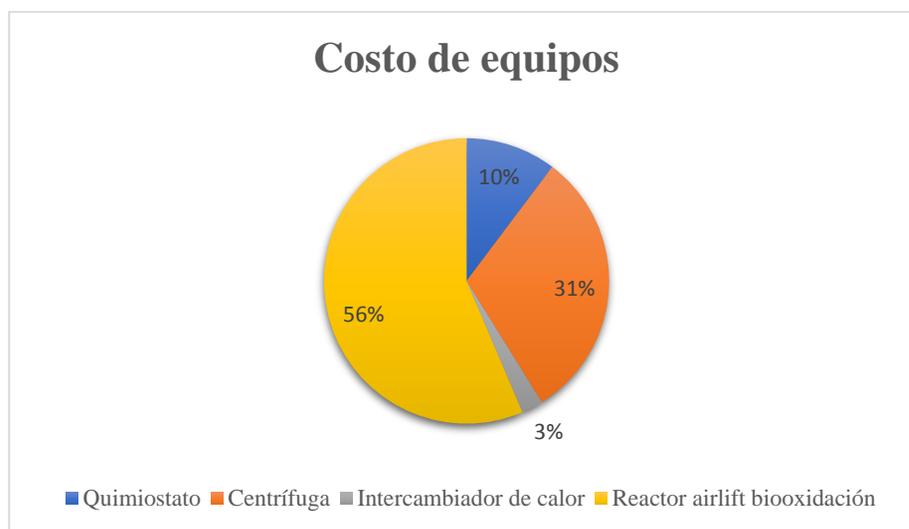
**Figura 5:** "Gráfica del porcentaje de costos asociados al costo de inversión del proyecto (CAPEX)"

En la Tabla 11 se muestra el costo de cada equipo y la referencia empleada para determinar estos valores. El precio de estos ha sido ajustado según el año y su capacidad. El detalle de esta estimación se encuentra en el Anexo J.

**Tabla 11:** "Costo de equipos"

Equipo	Costo FOB [US\$]	Referencia
Quimiostato	37.081,28	(Zuñiga, 2018)
Centrífuga	111.522,31	(Zuñiga, 2018)
Intercambiador de calor	8765,98	(Couper, et al , 2005)
Reactor airlift biooxidación	203.635,82	(SHBXBIO, 2018)
Costo total equipos	361.005,40	-

Del costo total de equipos el porcentaje mayor corresponde al biorreactor de oxidación con un valor de, aproximadamente, US\$204.000 que corresponde a un 56% del total como se muestra en la Figura 6.



**Figura 6:** "Porcentaje de costos de equipos"

Para estimar los costos directos, que corresponden a la instalación de los equipos, la instrumentación, *pipng* y servicios, se utilizan los porcentajes obtenidos de bibliografía para cada sección (Peters and Timmerhaus, 1991). El porcentaje se aplica al costo total de equipos excepto para el caso del equipo comprado (valor CIF) y de la instalación ya que para este cálculo no se considera el valor del quimiostato debido a que la cotización incluye este gasto. Los resultados se muestra en la Tabla 12.

**Tabla 12:** "Costos directos"

Ítem	Porcentaje [%]	Costo [US\$]
Equipo comprado	0,25	80.981,03
Instalación equipo	0,09	29.153,17
Instrumentación y control	0,07	25.270,38
<i>Piping</i>	0,08	28.880,43
Sistema eléctrico	0,05	18.050,27
Instalaciones de servicios	0,15	54.150,81
Total de costos directos	US\$	236.486,09

la proporción de cada sección se muestra en la Figura 7 donde se aprecia que el porcentaje mayor corresponde al valor CIF (*Cost, insurance and freight*) de los equipos que representa un 34% de los costos indirectos totales y que hace referencia al precio para cubrir el transporte del equipo y el seguro.



**Figura 7:** "Porcentaje de costos directos"

Para el caso de los costos indirectos que involucran gastos de construcción, honorarios de contratistas, ingeniería, supervisión y contingencia, la estimación se realiza de forma análoga que para el caso de los costos directos y la proporción correspondiente a cada sección se obtiene de bibliografía (Peters and Timmerhaus, 1991). El costo asociado a cada sección se muestran en la Tabla 13 y los porcentajes de estas con respecto al costo total se indican en la Figura 8 en la cual se aprecia que el porcentaje mayor corresponde a gastos de construcción que representan un 38% del total. Estos gastos pueden estar asociados a construcciones o modificaciones en las estructuras de la planta que sean necesarios para incorporar los nuevos equipos.

**Tabla 13:** "Costos indirectos"

Ítem	Porcentaje [%]	Costo [US\$]
Ingeniería y supervisión	0,10	36.100,54
Gastos de construcción	0,12	43.320,65
Honorarios de contratista	0,02	7.220,11
Contingencia	0,08	28.880,43
Total de costos indirectos	US\$	115.521,73



**Figura 8:** "Porcentaje de costos indirectos"

El resultado del CAPEX debe ser tomado solo como referencia debido a los supuestos y a las aproximaciones utilizadas para su estimación. Para analizar los resultados se hace una comparación del costo total de equipos obtenido en esta evaluación con el total para los equipos que operan en la planta y que corresponde a un dato entregado por la empresa con el cual se determina que el costo de los equipos propuestos para incorporar la oxidación biológica corresponden a un 3% del total invertido en los equipos para la puesta en marcha inicial de la planta AAA, lo cual es un porcentaje bastante bajo pero que es consistente si se considera que los reactores de la planta tienen volúmenes de 1200 [m<sup>3</sup>] y el volumen estimado para la oxidación biológica es de 304 [m<sup>3</sup>]. Además, se hace un análisis análogo para el valor total estimado del CAPEX para el desarrollo del proyecto y se determina que corresponde a un 0,2% del costo de inversión para la puesta en marcha de la planta AAA. Este porcentaje es bastante bajo, pero es consistente con el proyecto debido a que se está evaluando una modificación al proceso actual y algunos ítems que se consideran para la estimación de la inversión no tienen sentido para este trabajo como es el caso de los costos asociados al terreno.

Además, para tener otro punto de comparación se realiza una simulación del CAPEX de este proyecto con un volumen para los reactores de generación de biomasa y de biooxidación con las dimensiones de los reactores que se tienen actualmente en la planta (1.400[m<sup>3</sup>]) y se obtiene una estimación del costo de inversión total de US\$1.719.000, que correspondería a un 0,55% del CAPEX inicial de la planta y que podría servir como límite para este proyecto. Dado lo anterior el trabajo indica que la incorporación del proceso de biooxidación sería económicamente factible, sin embargo, es necesario realizar la estimación de los costos de operación y el flujo de caja para obtener un resultado más seguro.

Al analizar los costos de los equipos se observa que en segundo lugar se encuentra la centrífuga de discos con un 31% del total, implicando un gasto mayor que el biorreactor para la generación de biomasa (quimioestado). Debido a que la centrífuga fue adicionada pensando en reducir los costos este análisis muestra que podría no ser necesario incorporarla. El análisis para el caso en el que no se considera la centrífuga de discos se realiza en la sección de análisis de sensibilidad.

## 4.9. Análisis de sensibilidad

Esta sección tiene como objetivo estudiar cómo afectan ciertas variables al proyecto mediante un análisis de sensibilidad. Este se realiza para facilitar la toma de decisiones dentro de una empresa indicando qué variables afectan mayormente el resultado económico de un proyecto. Para el caso de este trabajo las variables que se decide sensibilizar son cuatro: la cinética de crecimiento, el flujo de PLS que ingresa a la planta AAA, la concentración de arsénico en el flujo de PLS y la concentración de hierro en el caudal de PLS que ingresa a la etapa de oxidación. Para cada una de las variables escogidas se plantean escenarios pesimistas y optimistas. Para estudiar cómo afectan estas variables al desarrollo del proyecto se decide analizar, además de los cambios en el CAPEX, las variaciones en los volúmenes dimensionados para el quimiostato y el biorreactor de oxidación.

### 4.2.1. Cinética de crecimiento

Esta variable es importante para el análisis debido a que los parámetros utilizados en este estudio fueron obtenidos de bibliografía y de cálculos realizados en base a datos experimentales de otros estudios. Además, para el caso del proyecto como aún no se ha decidido qué microorganismo utilizar, analizar cómo afecta la cinética de crecimiento puede servir para imponer ciertos límites en la investigación.

De los parámetros cinéticos se decidió estudiar la variación de la velocidad máxima de crecimiento debido a que ésta se obtuvo de una fuente distinta a la que se utilizó para los otros parámetros. Además, esta es la que tiene un impacto más directo en el dimensionamiento. Para decidir entre qué valores fluctuar este parámetro se tomó otro dato encontrado en bibliografía que indica que la velocidad específica de crecimiento de *A.ferrooxidans* en un medio cultivo 9K en ausencia de arsénico es de 0,14 [h<sup>-1</sup>]. Este valor corresponde a un 87% del utilizado en este trabajo. Para el caso optimista se decide entonces incrementar en un 13% el valor base. Además, se toman otros valores para estudiar situaciones más extremas para lo cual se considera una variación de 50% tanto en el escenario pesimista como en el optimista. Los resultados obtenidos se muestran a continuación en la Tabla 14.

**Tabla 14:** "Análisis de sensibilidad para cinética de crecimiento"

Escenario	%	$\mu_{m\acute{a}x}$ [h <sup>-1</sup> ]	CAPEX [US\$]	% variación del CAPEX	Volumen quimiostato [m <sup>3</sup> ]	Volumen biorreactor oxidación [m <sup>3</sup> ]
Pesimista	50	0,08	955.800	134	102	607
Pesimista	87	0,14	752.300	105	58	347
Caso base	-	0,16	713.000	-	51	304
Optimista	113	0,18	680.900	95	45	270
Optimista	150	0,24	611.300	85	34	203

De los resultados obtenidos se puede apreciar que para el caso pesimista en el que la velocidad específica de crecimiento es un 50% del caso base, el costo de inversión estimado aumenta en un 34% pero aún con este incremento el CAPEX sigue siendo un valor bajo en relación con el costo de inversión inicial realizado por la empresa y representa un 0,3% de éste. Además, los volúmenes obtenidos tanto para el biorreactor de oxidación como para el quimiostato en el caso pesimista son menores al de los reactores que trabaja la empresa.

#### 4.2.2. Flujo de PLS

Esta variable es importante de estudiar debido a que pueden existir fluctuaciones en el flujo que trata la empresa que pueden afectar el resultado del proyecto. Para plantear los escenarios se considera un dato entregado por la empresa que consiste en un flujo PLS de 54.800  $[L/h]$  que es un 64% mayor al flujo base considerado en este trabajo. Además, se analiza como escenario optimista un flujo correspondiente a un 65% del caso base y para comparar con las otras variables sensibilizadas se toma, también, el 50% tanto para escenario pesimista como optimista. Los resultados obtenidos se muestran a continuación.

**Tabla 15:** "Análisis de sensibilidad para flujo de PLS"

Escenario	%	Flujo PLS $[L/h]$	CAPEX [US\$]	% variación del CAPEX	Volumen quimiostato $[m^3]$	Volumen biorreactor oxidación $[m^3]$
Pesimista	164	54.800	879.000	123	83	500
Pesimista	150	50.250	846.200	118	76	456
Caso base	-	33.500	713000	-	51	304
Optimista	64	21.100	595.600	84	32	191
Optimista	50	16.750	548.000	77	25	152

En los resultados se puede apreciar que para el caso límite entregado por la empresa el CAPEX aumenta en un 23% y para el caso pesimista del 50% la variación del costo de inversión aumenta en un 18%, sin embargo, la estimación del CAPEX sigue siendo un valor bajo con respecto al costo de inversión de la empresa en el proceso AAA y los volúmenes obtenidos para los biorreactores siguen siendo menores al volumen de los reactores que se utilizan en EcoMetales. Además, al analizar el escenario pesimista del 50% en esta variable con el mismo escenario para la cinética de crecimiento se puede notar que el incremento en el CAPEX para este caso es menor por lo que el proyecto es más sensible a variaciones en la velocidad específica de crecimiento del microorganismo que a fluctuaciones en el caudal a tratar.

#### 4.2.3. Concentración de arsénico en PLS

La concentración de arsénico en el PLS es una variable de interés en este estudio debido a que una de las principales preocupaciones de la empresa es que el envejecimiento de los yacimientos y la baja en la ley del cobre han aumentado la concentración de contaminantes como el arsénico en las extracciones por lo que es importante estudiar cómo se verá afectado el proyecto ante estas fluctuaciones.

Para plantear uno de los escenarios pesimistas de estudio se toma un dato entregado por la empresa que indica una concentración total de arsénico de 20  $[g/L]$  que corresponde a un incremento de aproximadamente un 20% en la concentración base considerada en este trabajo. Utilizando el mismo porcentaje se generó el escenario optimista y para tener un punto de comparación con las otras variables se generaron escenarios pesimistas y optimistas para variaciones del 50% en torno al caso base. Estas fluctuaciones se aplicaron tanto al contenido total de arsénico como a las concentraciones de  $As^{+3}$  y  $As^{+5}$ . Es importante mencionar que para realizar este análisis se debió simular el modelo en Matlab para todas las variaciones y dado que el dimensionamiento está hecho

en base al tiempo (t) y las concentraciones que arroja el modelo, se utilizó como criterio el tiempo en el cual la concentración final de  $As^{+3}$  fuera más cercana a la obtenida en el caso base. Los resultados obtenidos se muestran a continuación.

**Tabla 16:** “Análisis de sensibilidad para concentraciones de arsénico en PLS”

Escenario	%	$[As_{tot}]; [As^{+3}]$ $[As^{+5}][g/L]$	t [h]	CAPEX [US\$]	% variación del CAPEX	Volumen quimiostato [ $m^3$ ]	Volumen biorreactor oxidación [ $m^3$ ]
Pesimista	150	24,3; 6; 18,3	29	718.000	100,7	51	298
Pesimista	120	19,44; 4,8; 14,6	28	713.000	-	51	304
Caso base	-	16,2; 4; 12,2	28	713.000	-	51	304
Optimista	80	12,96; 3,2; 9,76	28	713.000	-	51	304
Optimista	50	8,1; 2; 6,1	27	708.500	99	51	310

De la tabla de resultados se puede observar que para el escenario pesimista del 20% no hay cambios en el CAPEX y tampoco se aprecian variaciones en el volumen de los equipos. Para el escenario del 50% se observa que la estimación del costo de inversión aumenta en un 0,7% por lo que el proyecto es levemente sensible a las fluctuaciones en las concentraciones de arsénico del PLS. Esto es consistente con el modelo ya que el microorganismo empleado en este trabajo realiza oxidación biológica indirecta de  $As^{+3}$ , eso quiere decir que la biooxidación del arsénico está dada por las concentraciones de  $Fe^{+2}$  y  $Fe^{+3}$ . Además, se observa que el quimiostato no varía su volumen debido a que la composición del PLS solo influye en la etapa de oxidación y no en la generación de biomasa. El resultado de este análisis es de gran relevancia debido a que indica que utilizar un microorganismo que oxida mediante un mecanismo indirecto permite atenuar el impacto que tiene el aumento de la presencia de arsénico en el cobre extraído de los yacimientos, sin embargo, es importante considerar la concentración máxima de este elemento que la bacteria puede tolerar.

#### 4.2.4. Concentración de hierro en PLS

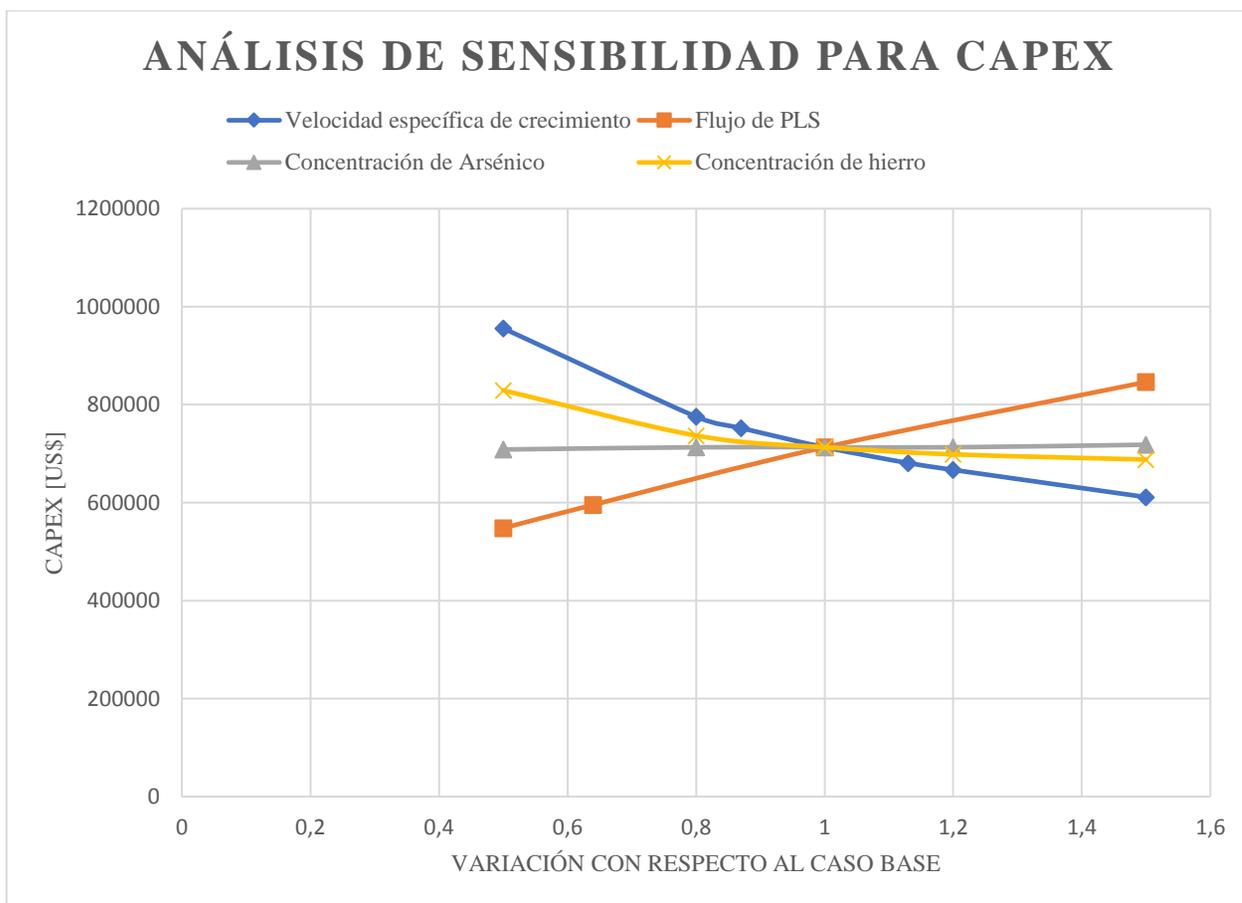
Debido a que *A.ferrooxidans* realiza la biooxidación mediante un mecanismo indirecto, el modelo cinético depende fuertemente de las concentraciones de hierro en el PLS, particularmente de  $Fe^{+3}$ . Es por esto por lo que estudiar el efecto que tienen las fluctuaciones de las concentraciones de este elemento en el resultado del proyecto es de gran interés para este trabajo. Para plantear los escenarios pesimistas y optimistas se utilizaron las mismas variaciones que en el caso del arsénico. Al igual que en la parte anterior como el dimensionamiento depende del tiempo y las concentraciones entregadas por el modelo, se utilizó el mismo criterio que para el arsénico. Los resultados se muestran en la siguiente tabla.

**Tabla 17:** Análisis de sensibilidad para concentraciones de Hierro en PLS"

Escenario	%	$[Fe_{tot}]; [Fe^{+2}]$ $[Fe^{+3}][g/L]$	t [h]	CAPEX [US\$]	% variación del CAPEX	Volumen quimiostato [ $m^3$ ]	Volumen biorreactor oxidación [ $m^3$ ]
Optimista	150	12,5; 9,9; 2,25	24	687.900	96	51	273
Optimista	120	9,72; 7,92; 1,8	26	698.600	98	51	286
Caso base	-	8,1; 6,6; 1,5	28	713.000	-	51	304
Pesimista	80	6,48; 5,28; 1,2	30	736.900	103	51	334
Pesimista	50	4,05; 3,3; 0,75	34	829.200	116	51	461

De los resultados obtenidos se observa que las variaciones en esta variable no afectan en el volumen del quimiostato ya que, como se explica anteriormente, la composición del PLS no influye en la generación de biomasa. También se observa que para este caso el escenario optimista es el incremento en la concentración de hierro, contrario al caso del arsénico. Además, se puede apreciar que el proyecto es más sensible a las fluctuaciones en el contenido de hierro del PLS que en el contenido de arsénico y eso se explica por el mecanismo de oxidación indirecta del microorganismo. Para el escenario pesimista del 50% se tiene que el costo de inversión incrementa en un 16% por lo que el proyecto es más sensible a cambios en la velocidad específica de crecimiento del microorganismo que a las concentraciones de Fe. Los resultados de este análisis son importantes ya que muestran que el proyecto es más rentable cuando el contenido de hierro del PLS aumenta, este resultado es particular para el caso de la cinética de biooxidación de *A.ferrooxidans* ya que el modelo depende fuertemente de la concentración de  $Fe^{+3}$ . Esto podría ser positivo para la empresa ya que EcoMetales posee su propia planta para la generación de magnetita que es una fuente importante de hierro.

A continuación, se presenta una gráfica (Figura 9) con las distintas variables sensibilizadas y su efecto en el CAPEX que permite visualizar con mayor claridad el efecto de cada una.



**Figura 9:** "Gráfico del efecto de las variables sensibilizadas en el CAPEX del proyecto"

Los análisis realizados permiten apreciar que la variable a la cual el resultado económico del proyecto es más sensible es a la velocidad específica de crecimiento del microorganismo presentando un incremento del 34% en el costo total de inversión para una variación del 50%, mientras que la variable a la cual es menos sensible es a las fluctuaciones de las concentraciones de arsénico, presentando un incremento del 0,7% en el CAPEX para fluctuaciones del 50%. Esto se debe a que la cinética de biooxidación del  $As^{+3}$ , al ser un mecanismo indirecto, depende en mayor medida de la concentración de  $Fe^{+3}$ , mejorando la rentabilidad cuando la concentración de este elemento es mayor. Pese al resultado anterior es necesario tener en consideración el nivel máximo de arsénico que la bacteria puede tolerar para mantener la viabilidad de la cepa. Además, se debe considerar que el resultado obtenido es particular para la cinética de oxidación de *A.ferrooxidans*, sin embargo, es importante tener en cuenta que utilizar microorganismos que oxidan arsénico indirectamente podrían presentar esta ventaja al reducir el impacto que tendría el aumento en las concentraciones de arsénico producto del envejecimiento de los yacimientos, por lo que es recomendable realizar este análisis en el caso de considerar otro microorganismo para el proyecto.

Además, se aprecia que el CAPEX se ve medianamente afectado por las fluctuaciones en el flujo de PLS que trata la empresa, presentando un incremento del 18% en los costos de inversión para variaciones del 50% en el caudal. Pese a esto, tanto las variaciones en la cinética del microorganismo como el aumento en el flujo de trabajo presentan un costo de inversión bajo en relación con el que hizo la empresa para la puesta en marcha de la planta, representando en el peor de los escenarios un 0,3% de éste, lo cual es bajo si se considera que este proyecto es una

modificación al proceso actual que pretende reemplazar por completo la etapa de oxidación que corresponde a 1/3 del proceso completo.

Finalmente, el análisis también muestra cual sería el costo de utilizar la etapa biooxidación como un complemento a la oxidación química que se emplea actualmente ya que para el escenario en el que la concentración de arsénico disminuye en un 50% se tiene un CAPEX de US\$708.500 que corresponden a un 99% del costo estimado para el caso base, por lo que para este microorganismo es conveniente plantear una etapa que reemplace completamente la oxidación química actual en lugar de complementarla ya que la diferencia de costos de inversión es mínima y la diferencia en los volúmenes de los biorreactores también por lo que es probable que los costos de operación difieran en un bajo porcentaje, sin embargo, se recomienda realizar esta estimación en estudios futuros para confirmar el resultado.

#### 4.2.5. Análisis para caso sin centrífuga de discos

Dado los resultados del CAPEX en los cuales se aprecia que la centrífuga de discos representa un 31% del costo total de los equipos, superando al quimiostato, se decide hacer este análisis para evaluar el caso en el que no se utiliza la centrífuga para separar las bacterias del medio de cultivo antes de ingresar al biorreactor de oxidación, por lo que en este escenario el flujo que sale del biorreactor de generación de biomasa pasa directamente al reactor de biooxidación, lo cual modifica tanto el flujo de trabajo en la etapa de oxidación, como las concentraciones de hierro y arsénico y la concentración de biomasa final que se debe alcanzar en el quimiostato para lograr la requerida en la alimentación del biorreactor de oxidación. Los resultados obtenidos se muestran a continuación.

**Tabla 18:** " Dimensionamiento y CAPEX para caso con y sin centrífuga de discos"

Caso	Volumen quimiostato [m <sup>3</sup> ]	Volumen biorreactor de oxidación [m <sup>3</sup> ]	CAPEX [US\$]
Con centrífuga de discos	51	304	713.000
Sin centrífuga de discos	51	365	536.400

Del resultado obtenido se observa que el volumen del quimiostato permanece intacto debido a que lo que se ve afectado en el dimensionamiento de este equipo es el sustrato consumido para alcanzar la concentración de biomasa final requerida. Para el biorreactor de oxidación se aprecia un aumento del 20% en el volumen del equipo debido al aumento en el flujo a tratar. En cuanto al costo total de inversión, pese a que el volumen del biorreactor de oxidación aumenta el CAPEX disminuye en un 25% ya que no se considera el costo de la centrífuga en la estimación. Finalmente, el resultado indica que la rentabilidad del proyecto aumenta si no se considera esta etapa de separación, sin embargo, es necesario evaluar esta decisión en caso de que la concentración requerida de biomasa en la alimentación de la etapa de biooxidación aumente, ya que podría ser necesario contar con esta operación al igual que para la implementación de una recirculación.

## Capítulo 5: Conclusiones

Una cepa adaptada de *Acidithiobacillus ferrooxidans* es el microorganismo escogido en este trabajo para el estudio, dimensionamiento y diseño del reactor de oxidación biológica de arsénico que se pretende incorporar en la Planta de Abatimiento de Arsénico y Antimonio de EcoMetales. El sistema diseñado consiste en dos biorreactores, uno para la generación de biomasa y otro para la biooxidación; una centrífuga de discos, ubicada entre ambos reactores para separar la biomasa del medio de cultivo y un intercambiador de calor para subir la temperatura del PLS antes de ingresar al biorreactor de oxidación.

Del desarrollo de este trabajo se concluye que el punto de incorporación en el proceso, dado las condiciones de pH y temperatura del microorganismo, es antes de la etapa de precipitación reemplazando completamente el proceso actual desarrollado por la empresa con peróxido de hidrógeno. El modo de operación es continuo y los equipos seleccionados son un quimiostato para la generación de biomasa y un biorreactor de tipo airlift para la oxidación biológica.

El resultado del dimensionamiento determina que el volumen del quimiostato es de  $51 [m^3]$  con  $6,4 [m]$  de altura,  $3,2 [m]$  de diámetro y con una potencia requerida para su agitación y aireación es de  $153 [kW]$ , mientras que para el biorreactor de oxidación se obtiene  $304 [m^3]$  con  $24 [m]$  de alto,  $4 [m]$  de diámetro y  $774 [kW]$  de potencia. Para la centrífuga el resultado del dimensionamiento indica un área característica de aproximadamente  $195 \cdot 10^3 [m^2]$ , un caudal de trabajo de  $6,7 [m^3/h]$  y una potencia de  $44 [kW]$ . Los resultados indican que el proyecto sería técnicamente factible para la cinética de crecimiento y biooxidación utilizada ya que los volúmenes obtenidos son menores al de los reactores que actualmente tiene la planta.

El balance de energía indica que los reactores requieren chaquetas de enfriamiento para mantener la temperatura óptima del microorganismo y las áreas dimensionadas son  $61 [m^2]$  para el quimiostato y  $7,9 \cdot 10^3 [m^2]$  para el biorreactor de oxidación. Para el caso del intercambiador de calor el área determinada es de  $6,3 [m^2]$ . Debido a los supuestos utilizados para los coeficientes de transferencia de calor y otros datos termodinámicos estos resultados se encuentran sobre dimensionados.

En la parte económica, el desarrollo de este trabajo determina que el costo total de inversión requerido para la incorporación de la oxidación biológica en el proceso AAA es de US\$713.000, que corresponden a un 0,2% del costo del CAPEX para la puesta en marcha inicial de la planta, por lo que el proyecto sería económicamente factible, sin embargo, esta estimación se hizo en base a aproximaciones y supuestos por lo que se debe tomar solo como referencia y se deben evaluar los costos operacionales y el flujo de caja para una mayor seguridad. El porcentaje mayor del CAPEX corresponde al precio total de los equipos de los cuales el biorreactor de oxidación presenta el mayor costo con un 56% del total, seguido por la centrífuga de discos. Debido a esto, un análisis desarrollado posteriormente concluye que se puede prescindir del uso de la centrífuga en el proceso reduciendo así los costos de inversión a US\$536.400, pero se advierte que en caso de implementar una recirculación o de aumentar la concentración de biomasa en la alimentación se debe realizar una evaluación más profunda al respecto.

Del análisis de sensibilidad realizado se concluye que el proceso es altamente sensible a la cinética de crecimiento del microorganismo, mientras que el CAPEX se ve levemente afectado por las

concentraciones de arsénico en el PLS y muestra una mayor influencia a los cambios en el contenido de hierro, presentando mayor rentabilidad en los casos en que este elemento incrementa su concentración. Este resultado es positivo para el estudio ya que el pronóstico futuro es que tanto las concentraciones de hierro como arsénico aumenten, sin embargo, se debe prestar atención al nivel máximo de arsénico que pueda tolerar el microorganismo.

Finalmente, se estudia, dimensiona y diseña este proceso de oxidación que reduce la concentración de  $\text{As}^{+3}$  de  $4 \text{ [g/L]}$  a  $0,002 \text{ [g/L]}$ , con lo que se concluye que se cumplen los objetivos planteados al inicio del trabajo.

## Capítulo 6: Recomendaciones

Las siguientes son algunas recomendaciones antes de pasar a la siguiente etapa en la implementación de este proyecto.

### 6.1. Para el microorganismo

En caso de utilizar *Acidithiobacillus ferrooxidans* se recomienda realizar la adaptación para las concentraciones de arsénico que se tienen en el PLS y estudiar su cinética de biooxidación. Si esta alternativa no es factible se recomienda considerar una etapa complementaria de biooxidación con este microorganismo. Además, se sugiere estudiar la cinética para una mayor concentración inicial de células que podrían disminuir el tiempo de latencia y acelerar el proceso de biooxidación.

También, se recomienda estudiar la opción de implementar una etapa de oxidación biológica complementaria a la oxidación química con la incorporación al final del proceso, después del espesador, de una cepa con las características de *Sulfolobus metallicus* que pueda oxidar y precipitar el arsénico en la misma etapa. Además, se recomienda para esto estudiar rigurosamente las condiciones para que precipite escorodita, ya que pueden existir otros precipitados indeseados.

### 6.2. Para el sistema de biorreactores

Se recomienda estudiar la incorporación de una recirculación en caso de tener la cinética de biooxidación para una concentración mayor de células en la alimentación y estudiar la posibilidad de trabajar con células inmovilizadas.

Se sugiere también analizar la posibilidad de realizar integración energética con otros equipos que existan en la planta para reducir costos de operación.

### 6.3. Para la evaluación económica

Se recomienda realizar la estimación de los costos de operación del proyecto y el flujo de caja.

## Capítulo 7: Bibliografía

1. Acevedo, F., Gentina, J. C., and Illanes, A. (2002). Fundamentos de Ingeniería Bioquímica. Valparaíso. Universidad Católica de Valparaíso.
2. Acuña, M. (2016). Presentación Proceso PTP/AAA. EcoMetales. Santiago, Chile.
3. Anguita, J. M., Rojas, C., Pastén, P., and Vargas, I. T. (2017). A new aerobic chemolithoautotrophic arsenic oxidizing microorganism isolated from a high Andean watershed. *Biodegradation*. 29, 59-69.
4. Asenjo, J. A., and Merchuk, J. C. (1995). *Bioreactor System Design*. Nueva York. Marcel Dekker, Inc. 184p.
5. Atkins, P. (1998). *Physical Chemistry*. Nueva York. W.H. Freeman and Company.
6. Barret, J.E., D. K., Hughes, M. N., Nobar, A. M., and Poole, R. K. (1989). The oxidation of arsenic in arsenopyrite: the toxicity of As(III) to a moderately thermophilic mixed culture. *Biohydrometallurgy*. 89, 50-57.
7. Belter, P., Cussler, E. L., and Hu, W. S. (1988). *Bioseparations : Downstream Processing for*. John Wiley and Sons .
8. Camino, C. D. (2009). *Biotecnología y Medioambiente*. [ en línea ]. Ambientalex.info. <<http://uniciencia.ambientalex.info/infoCT/Biotecnologiayma.pdf>> [consulta: 10 febrero 2018].
9. Castro de Esparza, M. L. (2006). Presencia de Arsénico en el agua de bebida en América Latina y su efecto en salud pública. *Natural Arsenic in Groundwaters of Latin America*. México. Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente.
10. Chisti, M. Y., and Moo-Young, M. (1987). Airlift Reactors: Characteristics, Applications and design considerations. *Chemical Engineering Communications*, 195-242.
11. CLIMATE-DATA. (2017). Clima: Calama. [ en línea ]. CLIMATE-DATA. <<https://es.climate-data.org/location/2058/>> [consulta: 11 febrero 2018].
12. CODELCO. (2017). Producción 2016. [ en línea ]. CODELCO. <[https://www.codelco.com/produccion-2016/prontus\\_codelco/2017-04-26/093557.html](https://www.codelco.com/produccion-2016/prontus_codelco/2017-04-26/093557.html)>. [consulta: 10 febrero 2018].
13. FONDEF. (2016). Abatimiento de arsénico en la industria del cobre utilizando métodos biotecnológicos de última generación: genomas y bioinformática. Santiago.
14. Consejo Minero. (2017). Chile, país minero. [ en línea ]. Consejo Minero. <<http://dev.consejominero.cl/chile-pais-minero/>> [consulta: 10 febrero 2018].
15. Couper, J. R., Penney, W. R., Fair, J. R., and Walas, S. M. (2005). *Chemical Process Equipment Selection and Design*. Burlington, Estados Unidos. Elsevier Inc.
16. Doran, P. M. (1995). *Bioprocess Engineering Principles*. Londres. ACADEMIC PRESS.

17. Dreisinger, D. (2017). The Economic Implications of Impurities and Contaminants in Semi Finished Mining Products. Canada. Universidad de British Columbia.
18. EcoMetales. (2017). Arsénico y minería. [ en línea ]. EcoMetales <<http://www.ecometales.cl/difusion/arsenico-y-mineria/>> [consulta: 10 febrero 2018].
19. EcoMetales. (2017). Proceso de Abatimiento de Arsénico y Antimonio. [ en línea ]. <<http://www.ecometales.cl/operaciones-y-proyectos/abatimiento-de-arsenico-y-antimonio/>> [consulta: 10 febrero 2018].
20. Esquivel, J. R. (2007). Evaluación Económica Preliminar de Plantas Químicas Usando Aspen Icarus Process Evaluator 2004.2. México. Universidad de las Américas Puebla. Tesis Pregrado.
21. Geankoplis, C. J. (1998). Procesos de Transporte y Operaciones Unitarias. México. CECSA.
22. Glencore Technology. (2017). *HyperSparge*. [ en línea ] <<http://www.hypersparge.com/es/acerca/Paginas/default.aspx>> [consulta: 10 febrero 2018].
23. González, P. A. (2012). Bioscorodite: Biological crystallization of scorodite for arsenic removal . Wageningen. Wageningen University. Ph.D. Thesis.
24. Harvey, P. I., and Crundwell, F. K. (1996). The effect of AS(III) on the growth of Thiobacillus ferrooxidans in an electrolytic cell under controlled redox potentials. Minerals Engineering. 9(10), 1059-1068.
25. Henke, K. R., and Hutchison, A. (2009). Arsenic Environmental Chemistry, Helth, Threats and Waste Treatment. USA. Wiley and Sons Publications.
26. ICDB. (2017). Innovador Proyecto Busca Usar Microorganismos Extremófilos Para Estabilizar El Arsénico Como Residuo. [ en línea ] <<http://icdb.cl/es/innovador-proyecto-busca-usar-microorganismos-extremofilos-para-estabilizar-el-arsenico-como-residuo/>> [consulta:10 febrero 2018].
27. Industrias EMU S.A. (2017). Hoja de seguridad de Sulfato Ferroso Heptahidratado. [en línea].<[http://www.industriasemu.com/PDFS/HojaSeguridad\\_Sulfato\\_Ferroso\\_Heptahidratado.pdf](http://www.industriasemu.com/PDFS/HojaSeguridad_Sulfato_Ferroso_Heptahidratado.pdf)> [consulta: 16 febrero 2018].
28. Katsoyiannis, I. A., & Zouboulis, A. I. (2003). Application of biological processes for the removal of arsenic from groundwaters. Water Research. 38(1), 17-26.
29. Mateo, M. (2004). Oxidación de Arsénico (III) en soluciones de biolixiviación con Acidithiobacillus ferrooxidans y Sulfolobus Metallicus. Chile. Pontificia Universidad Católica de Valparaíso. Tesis Magíster.
30. Merchuk, J. C., and Gluz, M. (2002). Bioreactors, Air-Lift Reactors. En J. C. Merchuk, and M. Gluz, Encyclopedia of Bioprocess Technology. John Wiley & Sons.

31. Mignard, D. (2013). Correlating the chemical engineering plant cost index with macro-economic indicators. *Chemical Engineering Research and Design*. 92(2), 285-294.
32. Monroy, M. G., Mustin, C., de Donato, P., Barres, O., Marion, P., and Berthelin, J. (1995). Occurrences at mineral–bacteria interface during oxidation of arsenopyrite by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Biotechnology and Bioengineering*. 46(1), 13-21.
33. Morchain, J., Gabelle, J.-C., and Cockx, A. (2013). A Coupled Population Balance Model and CFD Approach for the Simulation of Mixing Issues in Lab-scale and Industrial Bioreactors. *AIChE Journal*. 60(1), 27-40.
34. Nordstrom D.K., Archer D.G. (2003) Arsenic thermodynamic data and environmental geochemistry. In *Arsenic in ground water*. Springer, Boston, MA.
35. OMS. (2016). Arsénico. [en línea]. <<http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs372/es/>> [consulta: 12 febrero 2018].
36. Pérez , D. F., and Poblete, J. E. (2010). Biooxidación de As(III) en soluciones ácidas con alto contenido de arsénico y metales pesados mediante *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Chile. Pontificia Universidad Católica de Valparaíso. Tesis Pregrado.
37. Perry, R. H., and Green, D. W. (1999). *Chemical Engineer's Handbook*. Nueva York. McGraw Hill.
38. Peters, M. S., and Timmerhaus, K. D. (1991). *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*. Singapur. McGraw-Hill.
39. Riveros, P., Dutrizac, J., & Spencer, P. (2001). Arsenic disposal practices in the metallurgical industry. *Canadian Metallurgical Quarterly*. 40(4), 394-420.
40. Rodríguez, T., Botelho, D., and Cleto, E. (2008). Tratamiento de Efluentes Industriales de Naturaleza Recalcitrante Usando Ozono, Peróxido de Hidrógeno Y Radiación. Universidad de Antioquia. *Revista Facultad de Ingeniería*. 46, 24-38.
41. Ruitenber, R., and Cees Jan, N. (2003). Estados Unidos Patente nº US6656722 B1.
42. SHBXBIO (2018). Airlift fermenter bioreactor industrial. [en línea]. <[https://www.alibaba.com/product-detail/Airlift-fermenter-bioreactor-industrial\\_60722524226.html?spm=a2700.7724857.main07.158.5b2419c9T6wdrt](https://www.alibaba.com/product-detail/Airlift-fermenter-bioreactor-industrial_60722524226.html?spm=a2700.7724857.main07.158.5b2419c9T6wdrt)> [Consulta: 16 febrero 2018].
43. Silverman, M. P., and Lundgren, D. G. (1958). Studies on the chemoautotrophic iron bacterium *Ferrobacillus ferrooxidans*. *Journal of Bacteriology*. 78(3), 326.
44. Ulrich, G. D., and Vasudevan, P. T. (2009). Capital Cost Quickly Calculated. *Chemical Engineering*. 116(4), 46.
45. Valdés, J., Pedroso, I., Quatrini, R., Dodson, R. J., Tettelin, H., Blake II, R., and Holmes, D. S. (2008). *Acidithiobacillus ferrooxidans* metabolism: from genome sequence to industrial applications. *BMC Genomics*. 9(1), 597.

46. Wang, S., and Zhao, X. (2009). On the potential of biological treatment for arsenic contaminated soils and groundwater. *Environmental Management*. 90(8), 2367-2376.
47. Zhang, W., Singh, P., & Muir, D. M. (2000). SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> an oxidant in hydrometallurgy. *Minerals Engineering*. 13(13), 1319-1328.
48. Zuñiga, V. B. (2018). Estudio Técnico Económico del Proceso de Extracción de Florotaninos desde *M.pyrifera*. Chile. Universidad de Chile. Tesis Pregrado.

## Capítulo 8: Anexos

### Anexo A: Minería en cifras. Producción de cobre

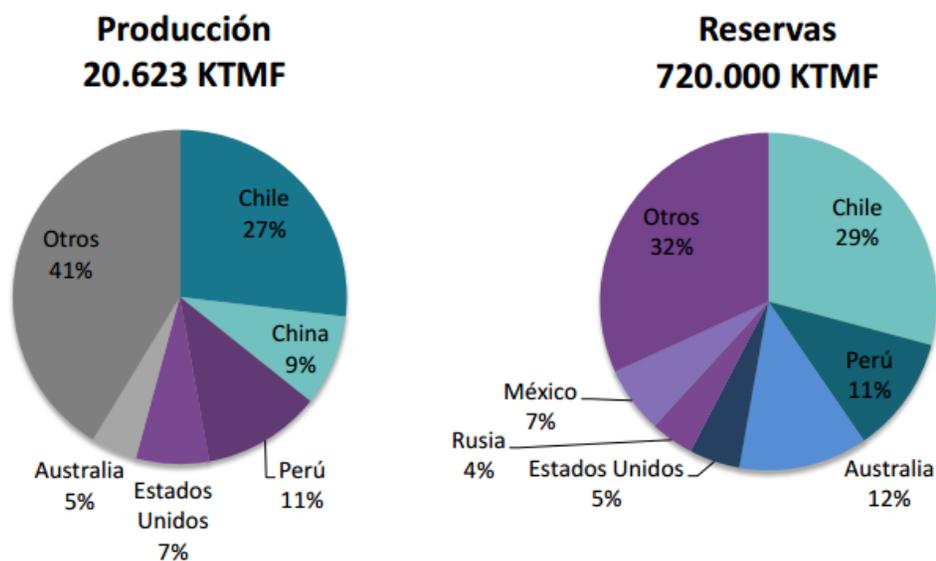


Figura 10: "Producción y reservas mundiales de cobre por país (Consejo Minero, 2017)"

### Anexo B: Minería en cifras. Consumo de cobre

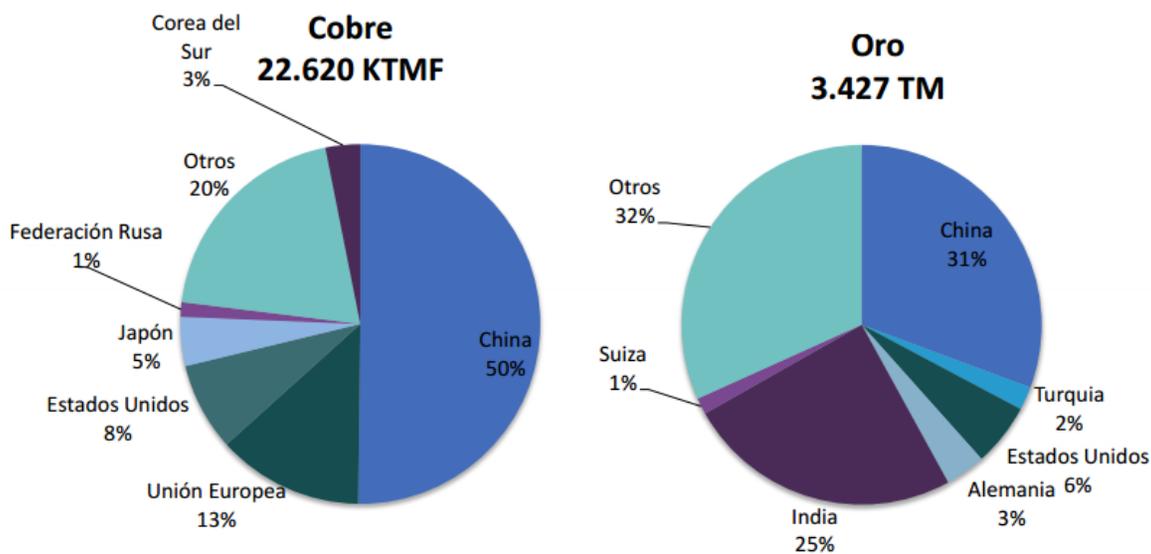


Figura 11: "Consumo mundial de cobre y oro por país, 2015" (Consejo Minero, 2017).

### Anexo C: Proceso de Abatimiento de Arsénico y Antimonio de EcoMetales (AAA)

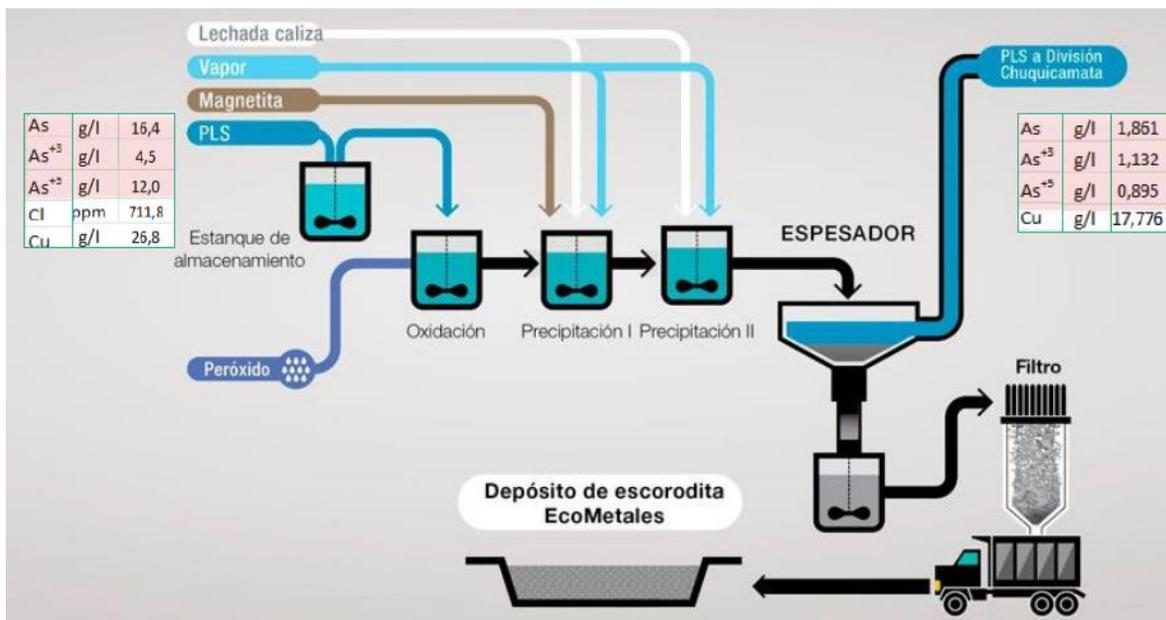


Figura 12: "Proceso AAA de Ecometales" (EcoMetales, 2017)

#### Anexo D: Tipos de reactores Airlift

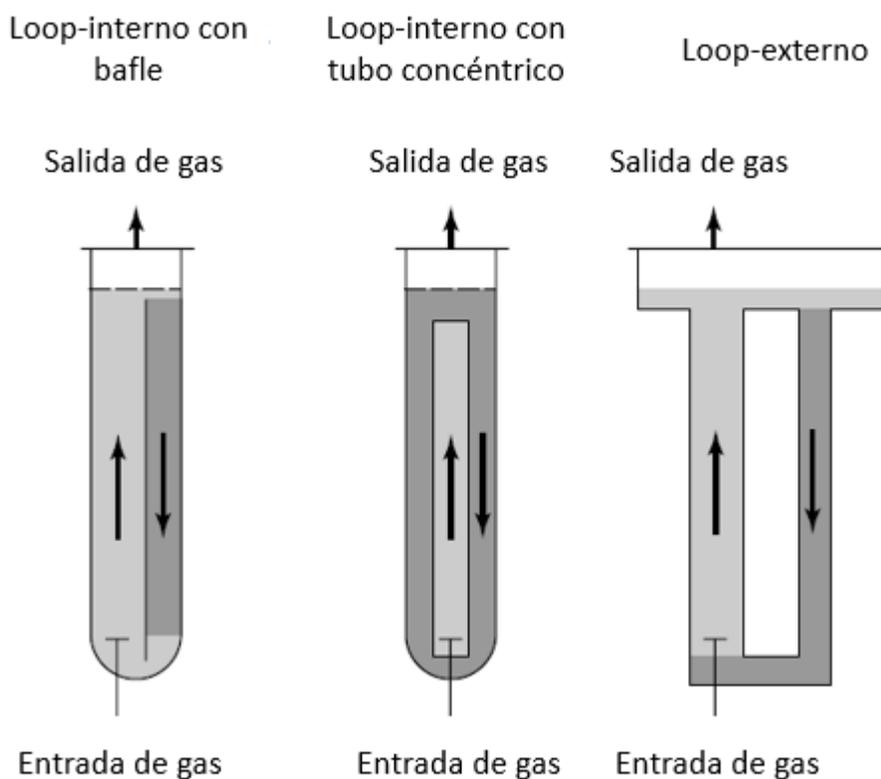


Figura 13: "Tipos de reactores Airlift" (Merchuk and Gluz, 2002)

## Anexo E: Cálculo de rendimientos y velocidad específica de producción de As<sup>+5</sup> para *Acidithiobacillus ferrooxidans*

Para calcular los rendimientos se utiliza la velocidad específica de consumo de sustrato obtenida de bibliografía  $q_s = 0,115 \left[ \frac{g}{g \cdot h} \right]$  (Pérez and Poblete, 2010).

Este parámetro se define como gramos de sustrato consumido por gramos de biomasa por hora. En la bibliografía consultada este dato se obtuvo experimentalmente. La experiencia realizada considera un tiempo de cultivo de 20 [h] y las siguientes concentraciones, aproximadas, de sustrato (Fe<sup>+2</sup>) y producto (As<sup>+5</sup>) (Pérez and Poblete, 2010):

**Tabla 19:** Concentraciones de As<sup>+5</sup> y Fe<sup>+2</sup> para el cálculo de rendimientos

	Fe <sup>+2</sup>	As <sup>+5</sup>
Concentración inicial (t=0) $\left[ \frac{g}{L} \right]$	8	0,09
Concentración final (t=20 h) $\left[ \frac{g}{L} \right]$	0	0,275

Con la información anterior se obtienen los gramos de biomasa producida durante un tiempo de cultivo de 20 horas con la siguiente ecuación:

$$q_s = \frac{S(t = 0) - S(t = t)}{X(t = t) \cdot t} \quad (6)$$

Donde,

$q_s$  es la velocidad específica de consumo de sustrato.

$t$  es el tiempo de cultivo en horas.

$S(t = 0)$  son los gramos de sustrato inicial.

$S(t = t)$  los gramos de sustrato luego del tiempo de cultivo  $t$ .

$X(t = t)$  los gramos de biomasa producida desde el tiempo 0 al tiempo  $t$ .

De la Ecuación (6) se despejan la biomasa producida luego de 20 horas de cultivo como se muestra a continuación. Debido a que el volumen con el cual se realiza la experiencia en el trabajo consultado se mantiene constante se realizan los cálculos con las unidades de concentración.

$$X(t = t) = \frac{8 \left[ \frac{g}{L} \right] - 0 \left[ \frac{g}{L} \right]}{0,115 \left[ \frac{g}{g \cdot h} \right] \cdot 20[h]} = 3,48 \left[ \frac{g}{L} \right] \quad (7)$$

Luego, se calculan los rendimientos de biomasa por consumo de sustrato, producto por sustrato y producto por biomasa como se muestra en las ecuaciones siguientes:

$$Y_{\frac{X}{Fe^{+2}}} = \frac{X(t=t)}{S(t=0) - S(t=t)} = \frac{3,48 \left[ \frac{g}{L} \right]}{8 \left[ \frac{g}{L} \right] - 0 \left[ \frac{g}{L} \right]} = 0,43 \quad (8)$$

$$Y_{\frac{As^{+5}}{Fe^{+2}}} = \frac{P(t=t) - P(t=0)}{S(t=0) - S(t=t)} = \frac{0,275 \left[ \frac{g}{L} \right] - 0,09 \left[ \frac{g}{L} \right]}{8 \left[ \frac{g}{L} \right] - 0 \left[ \frac{g}{L} \right]} = 0,023 \quad (9)$$

$$Y_{\frac{As^{+5}}{X}} = \frac{P(t=t) - P(t=0)}{X(t=t)} = \frac{0,275 \left[ \frac{g}{L} \right] - 0,09 \left[ \frac{g}{L} \right]}{3,48 \left[ \frac{g}{L} \right]} = 0,053 \quad (10)$$

Donde,

$P(t=t)$  es la concentración de  $As^{+5}$  en el tiempo  $t$ .

$P(t=0)$  es la concentración de  $As^{+5}$  inicialmente.

$Y_{\frac{X}{Fe^{+2}}}$  es el rendimiento de producción de biomasa por sustrato consumido.

$Y_{\frac{As^{+5}}{Fe^{+2}}}$  es el rendimiento de producto por sustrato consumido.

$Y_{\frac{As^{+5}}{X}}$  es el rendimiento de producto por biomasa que se tiene.

Análogamente, se calcula la velocidad específica de producción  $qp \left[ \frac{g}{g \cdot h} \right]$ :

$$qp = \frac{P(t=t) - P(t=0)}{X(t=t) \cdot t} = \frac{0,275 \left[ \frac{g}{L} \right] - 0,09 \left[ \frac{g}{L} \right]}{3,48 \left[ \frac{g}{L} \right] \cdot 20[h]} = 0,003 \left[ \frac{1}{h} \right] \quad (11)$$

## Anexo F: Balance de masa del proceso

A continuación, se muestran los balances de masa por equipo y las concentraciones de cada flujo.

**Tabla 20:** "Balance de masa en quimiostato"

Flujos	Unidades	Entrada (F16)	Entrada (F19) *	Salida (F17)	Entrada (F16)	F19 *	Salida (17)
Caudal	[L/h]	6700,000		6700,000			Concentraciones [g/L]
Fe <sup>+2</sup>	[kg/h]	53,305		4,309	7,956		0,643
Flujo másico de biomasa	[kg/h]	0,000		6,700	0		1
Composición del medio de cultivo 9k en los flujos de entrada y salida							
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	[kg/h]	20,100		20,100	3		3
KCl	[kg/h]	0,670		0,670	0,1		0,1
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	[kg/h]	3,350		3,350	0,5		0,5
MgSO <sub>4</sub> 7H <sub>2</sub> O	[kg/h]	3,350		3,350	0,5		0,5
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	[kg/h]	0,067		0,067	0,01		0,01
Agua destilada	[kg/h]	4690,000		4690,000	700		700
FeSO <sub>4</sub> 7H <sub>2</sub> O	[kg/h]	296,140		296,140	44,2		44,2
Fe <sup>+2</sup>	[kg/h]	53,305		53,305	7,956		7,956
Magnetita	[kg/h]	-	74*	74*	-	-	0,011*

(\*) Fuente alternativa de hierro (Fe) con magnetita.

**Tabla 21:** "Balance de masa en centrífuga de discos"

		Entrada	Salida		Entrada	Salida	
	Unidades	F17	F14	F30	F17	F14	F30
Flujo volumétrico	[L/h]	6700,000	-	6700,000	Concentraciones [g/L]		

Biomasa	[kg/h]	6,700	3,685	3,015	1,000	-	0,450
Medio de cultivo							
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	[kg/h]	20,100	-	20,100	3	-	3,000
KCl	[kg/h]	0,670	-	0,670	0,1	-	0,100
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	[kg/h]	3,350	-	3,350	0,5	-	0,500
MgSO <sub>4</sub> 7H <sub>2</sub> O	[kg/h]	3,350	-	3,350	0,5	-	0,500
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	[kg/h]	0,067	-	0,067	0,01	-	0,010
Agua destilada	[kg/h]	4690,000	-	4690,000	700	-	700,000
FeSO <sub>4</sub> 7H <sub>2</sub> O	[kg/h]	296,140	-	296,140	44,2	-	44,200
Fe <sup>+2</sup>	[kg/h]	53,305	-	53,305	7,956	-	7,956
Magnetita (*) Alternativa	[kg/h]	74	-	74	0,011	-	0,011

Tabla 22: "Balance de masa en intercambiador de calor"

	Entrada		Salida		Entrada		Salida	
	F2 (PLS)	F25 (Vapor)	F14 (PLS)	F3 (Vapor)	F2 (PLS)	F25 (Vapor)	F14 (PLS)	F3 (Vapor)
Flujo volumétrico [L/h]	33500,000	45654396,758	33500,000	45654396,758	Concentraciones [g/L]/ ppm *			
Flujos máxicos [kg/h]								
As total	542,700	-	542,700	-	16,200	-	16,200	-
As+3	134,000	-	134,000	-	4,000	-	4,000	-
As+5	408,700	-	408,700	-	12,200	-	12,200	-
Cl *	19,746	-	19,746	-	590,100	-	590,100	-
Cu	1078,700	-	1078,700	-	32,200	-	32,200	-
Fe total	271,350	-	271,350	-	8,100	-	8,100	-

Fe+2	221,100	-	221,100	-	6,600	-	6,600	-
Fe+3	50,250	-	50,250	-	1,500	-	1,500	-
Mo*	15,844	-	15,844	-	473,500	-	473,500	-
Pb*	1,074	-	1,074	-	32,100	-	32,100	-
Sb*	5,327	-	5,327	-	159,200	-	159,200	-
Ss*	10,832	-	10,832	-	323,700	-	323,700	-

**Tabla 23:** "Balance de masa en biorreactor de oxidación"

		Entrada		Salida	Entrada		Salida
		F3 (biomasa)	F5(PLS)	F6	F3 (biomasa)	F5(PLS)	F6
Flujo volumétrico	[L/h]	-	33500,000	33500,000	Concentraciones [ $g/L$ ]/ (* ppm)		
Flujo másico	[kg/h]	3,685	39195,000	5910,035	-	0,000	176,419
As total	[kg/h]	0,000	542,700	542,700	0,000	16,200	16,200
As+3	[kg/h]	0,000	134,000	0,051	0,000	4,000	0,002
As+5	[kg/h]	0,000	408,700	542,649	0,000	12,200	16,198
Cl *	[kg/h]	0,000	19,746	19,746	0,000	590,100	590,100
Cu	[kg/h]	0,000	1078,700	1078,700	0,000	32,200	32,200
Fe total	[kg/h]	0,000	271,350	271,350	0,000	8,100	8,100
Fe+2	[kg/h]	0,000	221,100	9,912	0,000	6,600	0,296
Fe+3	[kg/h]	0,000	50,250	261,438	0,000	1,500	7,804
Mo*	[kg/h]	0,000	15,844	15,844	0,000	473,500	473,500
Pb*	[kg/h]	0,000	1,074	1,074	0,000	32,100	32,100
Sb*	[kg/h]	0,000	5,327	5,327	0,000	159,200	159,200
Ss*	[kg/h]	0,000	10,832	10,832	0,000	323,700	323,700

## Anexo G: Especificaciones del medio de cultivo y PLS

A continuación, se muestra la composición del medio de cultivo 9K. La fuente de energía en este medio de cultivo es el hierro presente en el Sulfato Ferroso Hepta-hidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). Este está compuesto por un 18% de  $\text{Fe}^{+2}$  (Industrias EMU S.A., 2017). Pese a que el medio de cultivo posee la concentración de hierro necesaria para utilizar como sustrato, se considera un flujo de magnetita que ingresa al biorreactor ya que en caso de no optar por el medio de cultivo 9K, se puede tener una fuente de hierro alternativa.

**Tabla 24:** "Composición de medio de cultivo 9K" (Silverman and Lundgren, 1958).

Componente	Concentración en [ $\text{g/L}$ ]
$(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$	3
KCl	0,1
$\text{K}_2\text{HPO}_4$	0,5
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,5
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0,01
Agua destilada	700
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	44,2
$\text{Fe}^{+2}$	7,9

A continuación, se muestra la composición del PLS tratado por EcoMetales y sus características principales en distintas etapas del proceso.

**Tabla 25:** Composición PLS que ingresa a la etapa de oxidación en EcoMetales"

Flujo	[ $\text{L/h}$ ]	33500
As total	[ $\text{g/L}$ ]	16,2
$\text{As}^{+3}$	[ $\text{g/L}$ ]	4,0
$\text{As}^{+5}$	[ $\text{g/L}$ ]	12,2
Fe total	[ $\text{g/L}$ ]	8,1
$\text{Fe}^{+2}$	[ $\text{g/L}$ ]	6,6
$\text{Fe}^{+3}$	[ $\text{g/L}$ ]	1,5
Cu	[ $\text{g/L}$ ]	32,2
Cl	ppm	590,1
Mo	ppm	473,5
Pb	ppm	32,1
Sb	ppm	159,2
Ss	ppm	323,7

**Tabla 26:** "Características del PLS de EcoMetales"

Densidad	$[kg/m^3]$	1170
Viscosidad	$[kg/m \cdot s]$	0,003
pH antes de lixiviación de polvos	-	0,26
pH después de lixiviación de polvos	-	0,8

## Anexo H: Dimensionamiento de equipos

- Quimiostato:

Este es el biorreactor seleccionado para la generación continua de biomasa que abastecerá al reactor de biooxidación. El quimiostato es un reactor continuo perfectamente agitado. Se selecciona este biorreactor para generar la biomasa debido a que es recomendado para reacciones auto catalíticas como el crecimiento celular en su etapa exponencial (Acevedo, et al, 2002).

Supuestos (Acevedo, et al, 2002)

- La densidad se mantiene constante.
- Opera en estado estacionario.
- La alimentación es estéril.
- Volumen constante.
- La tasa de muerte es inferior a la tasa de crecimiento.
- El requerimiento de mantención es menor al requerimiento de crecimiento.
- La formación de productos se puede despreciar.
- El reactor se encuentra perfectamente agitado por lo que la composición en el interior es igual a la composición de salida

Datos:

**Tabla 27:** " Datos para dimensionamiento del quimiostato"

Datos para dimensionamiento de quimiostato				Referencia
Masa de célula	$m_p$	$[g]$	4,202E-13	-
Diámetro de célula	$d_p$	$[m]$	5,00E-07	(Mateo, 2004)
Largo de célula	$L_p$	$[m]$	2,00E-06	(Mateo, 2004)
Volumen de una célula	$V_p$	$[m^3]$	3,93E-19	-
Densidad de célula	$\rho_p$	$[kg/m^3]$	1,07E+03	(Doran, 1995)
Constante de saturación	$K_s$	$[g/L]$	0,062	(Harvey and Crundwell, 1996)
Concentración inicial de sustrato ( $Fe^{+2}$ )	$S_0$	$[g/L]$	8,0	-

Velocidad específica de crecimiento	$\mu_{m\acute{a}x}$	$[1/h]$	0,16	(Harvey and Crundwell, 1996)
Rendimiento de biomasa por sustrato	$\frac{Y_x}{F e^{+2}}$	-	0,43	-
Flujo volumétrico	F	$[L/h]$	6700	-

Como se sabe la concentración que debe tener el biorreactor de oxidación en la alimentación y se conoce el flujo que ingresa a ese reactor, se asume un flujo de un 20% del flujo que se va a tratar en la oxidación biológica para el reactor de generación de biomasa. Este porcentaje se obtiene de un estudio similar en el que se utiliza esa proporción de flujos (Pérez and Poblete, 2010).

Con la información que se tiene es posible calcular la concentración de biomasa que se necesita alcanzar en el quimiostato. Para esto se considera que la eficiencia de separación de la centrífuga es un 55% (Acevedo, et al, 2002) y de esta forma se puede alcanzar la concentración deseada en el biorreactor de oxidación tomando en cuenta la etapa de separación.

Para calcular la concentración final de biomasa en el quimiostato, primero se calcula la concentración que se necesita en el biorreactor de oxidación en g/L considerando que se debe tener  $260 \times 10^6$  [cel/ml]

$$X_0 = 260 \cdot 10^6 \left[ \frac{cel.}{ml} \right] \cdot \frac{1000[ml]}{1 L} \cdot 4,202 \cdot 10^{-13}[g] = 0,11 [g/L] \quad (12)$$

Donde,

$X_0$  es la concentración inicial de células en el biorreactor de oxidación.

Luego, se calcula el flujo másico de células que se necesita para alcanzar esa concentración.

$$F4 = F3 * X_0 = 33500 [L/h] \cdot 0,11 [g/L] = 3685 [g/h] \quad (13)$$

Donde,

$F4$  es el flujo másico de biomasa que ingresa al biorreactor de oxidación.

$F3$  es el flujo volumétrico que ingresa al biorreactor y viene del intercambiador de calor. Es un flujo de PLS.

Como que flujo másico calculado es el que debe ingresar al biorreactor de oxidación quiere decir que es el 55% del flujo másico que sale del biorreactor ya que se debe considerar la eficiencia de separación en la centrifuga de discos. Esto quiere decir que el flujo másico ( $F17_{biomasa}$ ) que sale del quimiostato es:

$$F17_{biomasa} = \frac{F4}{0,55} = \frac{3685 \left[ \frac{g}{h} \right]}{0,55} = 6700 \left[ \frac{g}{h} \right] \quad (14)$$

Por lo que la concentración que se debe alcanzar a la salida del quimiostato ( $X$ ) es:

$$X = \frac{6700 \left[ \frac{g}{h} \right]}{6700 \left[ \frac{L}{h} \right]} = 1 \left[ \frac{g}{L} \right] \quad (15)$$

Como se conoce la concentración de biomasa que se debe alcanzar, se puede obtener la concentración final de sustrato del siguiente balance de masa:

$$\begin{aligned} \text{Sustrato}_{entra} - \text{Sustrato}_{sale} - \text{Consumo}_{Crecimiento} - \text{Consumo}_{mantención} \\ - \text{Consumo}_{formación de producto} = \text{Acumulación} \end{aligned} \quad (16)$$

$$F \cdot S_0 - F \cdot S + \frac{\mu \cdot X \cdot V}{Y_{X/S}} - m \cdot X \cdot V - \frac{q_P \cdot X \cdot V}{Y_{P/S}} = \frac{d(S \cdot V)}{dt} = S \frac{dV}{dt} + V \frac{dS}{dt} \quad (17)$$

Aplicando los supuestos queda la siguiente ecuación:

$$X = Y_{X/S} (S_0 - S) \quad (18)$$

Reemplazando los datos de la Tabla 27 en la ecuación (18) se puede despejar la concentración final de sustrato.

$$S = S_0 - \frac{X}{Y_{X/S}} = 8 \left[ \frac{g}{L} \right] - \frac{1 \left[ \frac{g}{L} \right]}{0,43} = 5,7 \left[ \frac{g}{L} \right] \quad (19)$$

Con la concentración final se puede calcular la velocidad de crecimiento ( $\mu$ ) según la ecuación del modelo de Monod (Acevedo, et al, 2002).

$$\mu = \frac{\mu_{m\acute{a}x} \cdot S}{K_s + S} \quad (20)$$

$$\mu = \frac{0,16 \left[ \frac{1}{h} \right] \cdot 5,7 \left[ \frac{g}{L} \right]}{0,062 \left[ \frac{g}{L} \right] + 5,7 \left[ \frac{g}{L} \right]} = 0,158 \left[ \frac{1}{h} \right] \quad (21)$$

La velocidad obtenida es cercana a la velocidad máxima a la que se puede operar.

Luego del balance de biomasa en el interior del reactor se tiene lo siguiente:

$$Biomasa_{entra} - Biomasa_{sale} + Crecimiento - Muerte = Acumulación \quad (22)$$

$$F \cdot X_0 - F \cdot X + \mu \cdot X \cdot V - \alpha \cdot X \cdot V = \frac{d(X \cdot V)}{dt} = X \frac{dV}{dt} + V \frac{dX}{dt} \quad (23)$$

Donde,

$X_0$  es la concentración de biomasa en la alimentación.

$X$  es la concentración de biomasa a la salida del reactor.

$\alpha$  es la tasa de muerte.

$V$  es el volumen del reactor.

Aplicando los supuestos establecidos en la ecuación (23) queda lo siguiente:

$$V = \frac{F}{\mu} \quad (24)$$

Reemplazando el resultado de la ecuación (13) en la ecuación (24) se tiene:

$$V = \frac{6700 \left[ \frac{L}{h} \right]}{0,158 \left[ \frac{1}{h} \right]} = 42405 [L] = 42,4 [m^3] \quad (25)$$

Aplicando el factor de seguridad del 20% se tiene que el volumen del quimiostato es 51 [m<sup>3</sup>].

Asumiendo que el biorreactor tiene forma cilíndrica y que la relación entre el diámetro ( $Dt$ ) y la altura ( $H$ ) es  $H = 2 \cdot Dt$  (Acevedo, et al, 2002), se obtiene la altura con la siguiente ecuación:

$$V = \pi \cdot \left[ \frac{Dt}{2} \right]^2 \cdot H = \pi \cdot \left[ \frac{H}{4} \right]^2 \cdot H = 51 [m^3] \quad (26)$$

Despejando el valor de H de la ecuación (26) se obtiene que la altura del reactor es de 6,4 [m] y reemplazando ese valor en la relación de altura diámetro se obtiene que el diámetro del estanque es de 3,2 [m]. Aplicando la relación que indica que el diámetro del agitador es de aproximadamente 1/3 del diámetro del estanque (Doran, 1995) se tiene para el *impeller* un diámetro de 1,2 [m].

Para el cálculo de la potencia se debe considerar la agitación y aireación del estanque debido a que *A.ferrooxidans* necesita de una fuente de oxígeno para realizar la oxidación. Para esto se toma como

dato el promedio del valor usual que tiene la velocidad de aireación para el caso industrial que es de 0,45 [vvm] (Acevedo, et al, 2002). Además, se necesita tener la velocidad de agitación requerida y para esto se realiza un escalamiento de las condiciones empleadas en el estudio a nivel de laboratorio en el cual se basa este trabajo para obtener la cinética de crecimiento del microorganismo y de biooxidación que son 200 [rpm] en un volumen de 0,002 [m<sup>3</sup>]. A continuación se muestran las ecuaciones y datos empleados en el escalamiento.

Según el criterio de similitud dinámica en el cual se mantiene la potencia por unidad de volumen se tiene (Acevedo, et al, 2002):

$$(N^3 \cdot D_i^2)_{Escala\ 1} = (N^3 \cdot D_i^2)_{Escala\ 2} \quad (27)$$

Donde,

$N$  es la velocidad de agitación en [rps].

$D_i$  es el diámetro del *impeller* (agitador) en [m].

Escala 1 es el laboratorio.

Escala 2 es industrial.

Datos:

**Tabla 28:** Datos para el escalamiento de la velocidad de agitación del *impeller* en el quimiostato

Datos para escalamiento				Referencias
Volumen escala 1	$V_1$	[m <sup>3</sup> ]	0,002	(Pérez and Poblete, 2010)
Diámetro del reactor escala 1	$D_1$	[m]	0,1	Se obtiene aplicando la misma relación que se aplicó para determinar las dimensiones del quimiostato.
Altura del reactor escala 1	$H_{t,1}$	[m]	0,21	Se obtiene aplicando la misma relación que se aplicó para determinar las dimensiones del quimiostato.
Diámetro del agitador escala 1	$D_{i,1}$	[m]	0,04	Se obtiene aplicando la misma relación que se aplicó para determinar las dimensiones del quimiostato.
Velocidad de agitación escala 1	$N_1$	[rps]	3,33	(Pérez and Poblete, 2010)
Diámetro del agitador escala 2	$D_{i,2}$	[m]	1,2	-

Con los datos de la Tabla 28 en la ecuación (27) se despeja la velocidad de agitación para el quimiostato y se obtiene  $N = 0,34$  [rps] = 20,6 [rpm].

Con la velocidad obtenida se puede calcular el Número de Reynold ( $N_{Re}$ ), con la siguiente ecuación, para conocer la potencia requerida (Acevedo, et al, 2002):

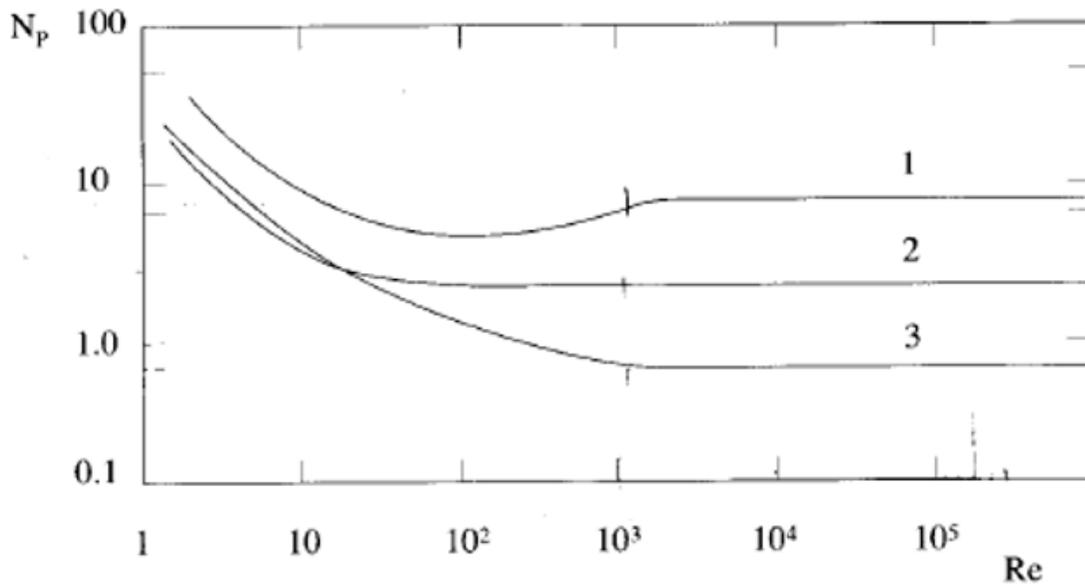
$$N_{Re} = \frac{N \cdot D_i^2 \cdot \rho}{\gamma} \quad (28)$$

Donde,

$\rho$  es la densidad del medio que se asume como la del agua  $1000 \left[ \frac{kg}{m^3} \right]$  (Atkins, 1998).

$\gamma$  es la viscosidad del medio que se asume como la del agua  $0,001 \left[ \frac{kg}{m \cdot s} \right]$  (Atkins, 1998).

El resultado es  $N_{Re} = 4,8 \cdot 10^5$ . Con esto se utiliza la gráfica para turbina con paletas planas, debido a que este tipo de agitador es apropiado para la viscosidad del medio (Doran, 1995), y se obtiene el número de potencia ( $N_p$ ).



**Figura 14:** "Gráfica para obtener el número de potencia del agitador. (1) corresponde a turbina de disco con 6 paletas planas, (2) turbina de 4 paletas rectas y (3) hélice marina" (Acevedo, et al, 2002).

Del gráfico se extrae que el número de potencia para este caso es  $N_p = 6$ . Con este valor se despeja la potencia ( $P_0$ ) de la siguiente ecuación (Acevedo, et al, 2002).

$$P_0 = \frac{N_p \cdot \rho \cdot N^3 \cdot D_i^5}{g_c} \quad (29)$$

Donde,

$g_c$  es un factor de conversión.  $9,8 \left[ \frac{kg \cdot m}{kgf \cdot s^2} \right]$ .

El resultado obtenido es  $P_0 = 60,2 [HP]$ , valor al cual se le debe aplicar un factor de corrección ( $F_C$ ) en base a las dimensiones estipuladas para el tipo de agitador que en el caso de la turbina plana indica las siguientes relaciones (Acevedo, et al, 2002).

$$\frac{D_t}{D_i} = 3 \quad (30)$$

$$\frac{H_L}{D_i} = 3 \quad (31)$$

Donde,

$H_L$  es la altura del líquido en el reactor, que para este caso se calcula considerando el 80% del volumen del estanque dimensionado aplicando las mismas relaciones que se utilizaron para la altura del reactor (Doran, 1995).  $H_L = 5,3 [m]$ .

$D_t$  es el diámetro del reactor  $3,2[m]$ .

Las relaciones establecidas en las ecuaciones (42) y (43) para el caso del quimiostato dan como resultado lo siguiente:

$$\frac{D_t}{D_i} = 2,66 \quad (32)$$

$$\frac{H_L}{D_i} = 4,44 \quad (33)$$

El factor de corrección se determina como se indica a continuación (Acevedo, et al, 2002):

$$F_C = \sqrt{\frac{\frac{D_t^*}{D_i} \cdot \frac{H_L^*}{D_i}}{\frac{D_t}{D_i} \cdot \frac{H_L}{D_i}}} \quad (34)$$

Donde (\*) corresponde a la relación obtenida para el quimiostato.

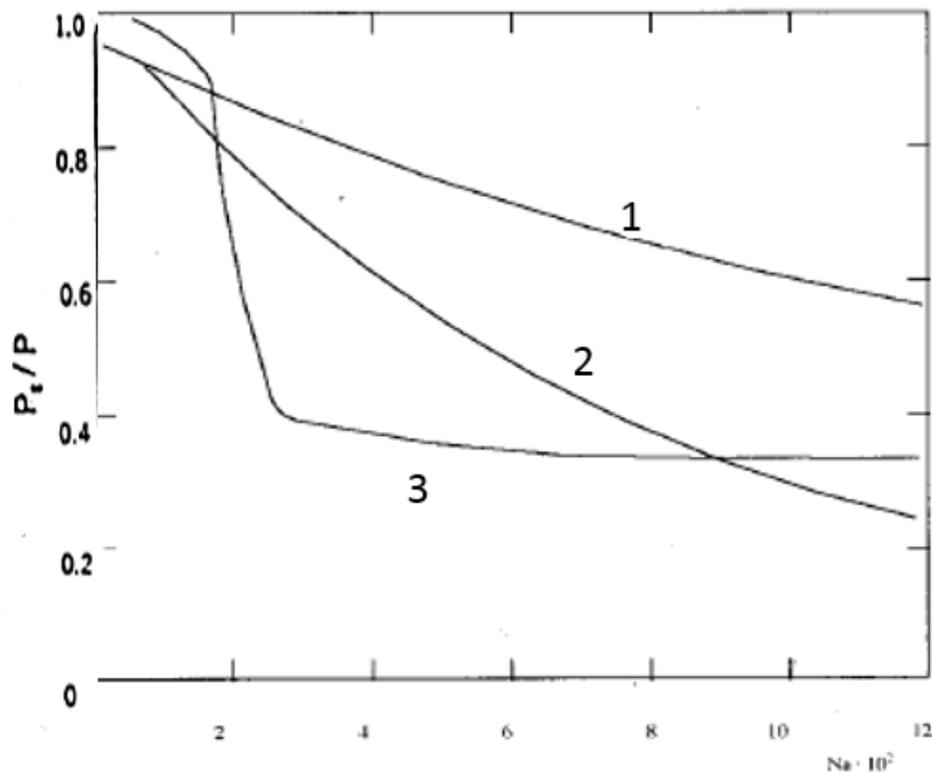
El resultado de este factor es  $F_C = 3,44$ . Por lo que la potencia real es  $P_0^* = F_C \cdot P_0 = 207,3 [HP]$ . Ahora se debe calcular la potencia considerando la aireación del biorreactor y para esto se calcula el número de aireación ( $N_a$ ) con la siguiente ecuación (Acevedo, et al, 2002).

$$N_a = \frac{F_a}{N \cdot D_i^3} \quad (35)$$

Donde,

$F_a$  es el flujo de aireación en  $[m^3/s]$ . Como se dijo al principio de este desarrollo la velocidad de aireación que se utilizará en este caso es  $0,45 [vvm]$  que corresponde a  $1,77 \cdot 10^4 [m^3/s]$ .

Con esto el número de aireación es  $N_a = 3,02 \cdot 10^{-4}$ . Este valor se utiliza en la gráfica que se muestra en la Figura 15 para obtener la potencia real con aireación ( $P_g$ ) y el resultado es  $P_g = 0,99 \cdot P_0^* = 0,99 \cdot 207,3 [HP] = 205 [HP]$ .



**Figura 15:** "Gráfica para calcular la potencia de agitación con aireación. 1 es el agitador de turbina plana, 2 el agitador de discos y 3 el agitador de paleta" (Acevedo, et al, 2002).

- Centrífuga

Este equipo se utiliza luego del quimiostato para separar el medio de cultivo de la biomasa y enviar las bacterias al segundo biorreactor en el cual se realiza la biooxidación. De esta forma se puede obtener la concentración de biomasa deseada en la alimentación del reactor airlift para la oxidación biológica. Se escoge la centrífuga de discos ya que tiene descarga continua de sólidos y, además, por el tamaño de partícula y la baja diferencia entre las densidades del medio y la célula este equipo es el adecuado para realizar la operación (Acevedo, et al, 2002)

Supuestos:

- La eficiencia de separación es de 55% (Belter, et al, 1988).
- La densidad y la viscosidad del medio se considera como la densidad del agua destilada debido a que es el componente que se encuentra en mayor proporción (Silverman and Lundgren, 1958).

Datos:

**Tabla 29:** "Datos para el dimensionamiento de la centrífuga de discos"

Datos para dimensionamiento				Referencia
Diámetro de la bacteria	$d_p$	[m]	5,000E-07	(Mateo, 2004)
Densidad de la bacteria	$\rho_p$	[kg/m <sup>3</sup> ]	1070,000	(Doran, 1995)
Densidad del medio	$\rho$	[kg/m <sup>3</sup> ]	1000,000	(Perry & Green, 1999)
Viscosidad del medio	$\gamma$	[kg/m · s]	0,001	(Perry & Green, 1999)
Aceleración de gravedad	$g$	[m/s <sup>2</sup> ]	9,800	-
Eficiencia de separación	$\eta$	%	55,000	(Belter, et al, 1988)
Flujo volumétrico	F	[m <sup>3</sup> /s]	0,002	-

La ecuación de diseño para la centrífuga de discos es la que se muestra a continuación (Belter, et al, 1988):

$$F = v_g \cdot \Sigma \quad (36)$$

Donde,

$v_g$  es la velocidad de sedimentación de la bacteria en [m/s].

$\Sigma$  es el área característica en [m<sup>2</sup>].

Para obtener la velocidad de sedimentación se utiliza la siguiente ecuación

$$v_g = \frac{d_p^2}{18 \cdot \gamma} (\rho_p - \rho) \cdot g \quad (37)$$

Reemplazando los datos de la Tabla 29 en la ecuación (37) se obtiene lo siguiente:

$$v_g = \frac{(5 \cdot 10^{-7})^2}{18 \cdot 0,001} (1070 - 1000) \cdot 9,8 = 9,53 \cdot 10^{-9} [m/s] \quad (38)$$

Reemplazando el resultado anterior en la ecuación (36) se obtiene que el área característica es:

$$\Sigma = \frac{F}{v_g} = \frac{0,002 \left[ \frac{m^3}{s} \right]}{9,53 \cdot 10^{-9} \left[ \frac{m}{s} \right]} = 195335 \left[ m^2 \right] \quad (39)$$

- Reactor de biooxidación

El reactor de biooxidación opera de forma continua a 30°C y un pH de 1,5. El tipo de biorreactor seleccionado es un airlift debido a que para volúmenes grandes es recomendable trabajar con biorreactores de agitación neumática (Doran, 1995) y se escoge airlift por sobre la columna de burbujeo debido a que posee menor cizalle y mejor agitación debida a los patrones de flujo que se forman en el interior (Asenjo and Merchuk, 1995). Además, un proceso similar en el que se realiza oxidación biológica emplea un biorreactor airlift para esta operación (González, 2012).

Datos:

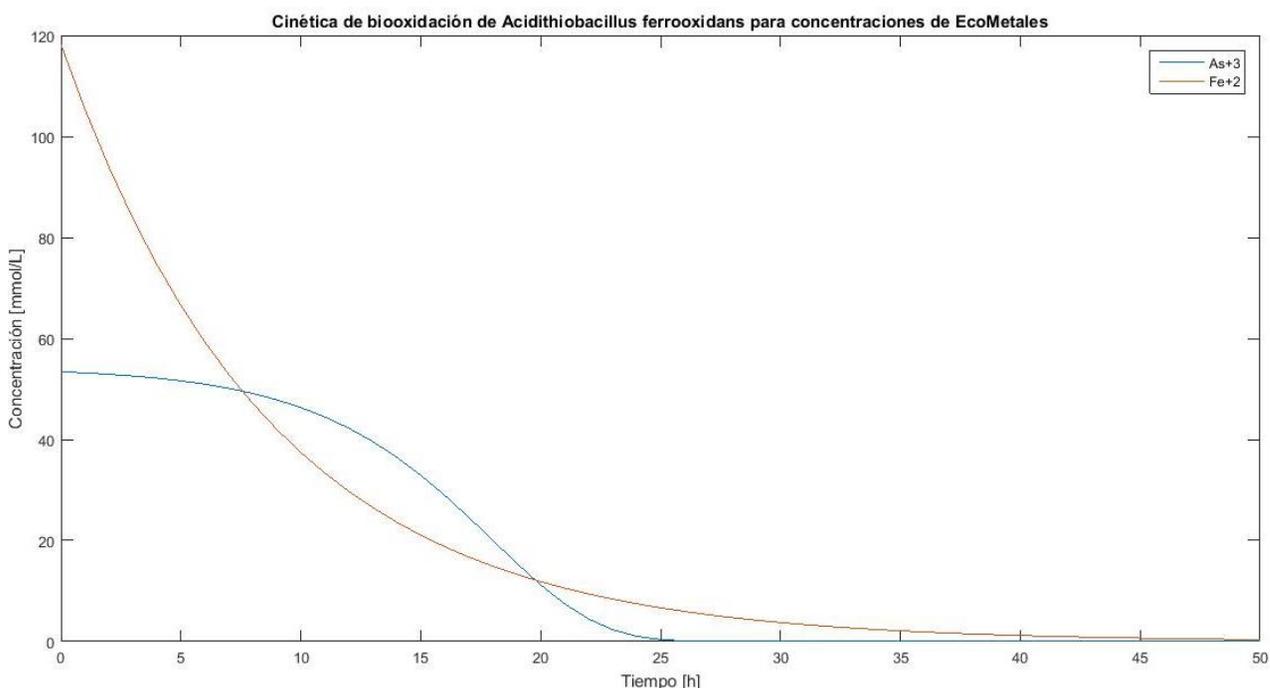
**Tabla 30:**Datos cinéticos de *A.ferrooxidans* para dimensionamiento de biorreactor"

Datos para dimensionamiento				Referencia
Productividad volumétrica	$Q_p$	$\frac{g}{L \cdot h}$	0,405	(Pérez and Poblete, 2010)
Velocidad específica de consumo de sustrato	$q_s$	$1/h$	0,115	(Pérez and Poblete, 2010)
Rendimiento de biomasa por sustrato	$\frac{Y_X}{F e^{+2}}$	-	0,430	-
Rendimiento de producto por sustrato	$\frac{Y_{AS^{+5}}}{F e^{+2}}$	-	0,023	-
Rendimiento de producto por biomasa	$\frac{Y_{AS^{+5}}}{X}$	-	0,053	-
velocidad máxima de crecimiento	$\mu_{máx}$	$1/h$	0,160	(Harvey and Crundwell, 1996)
Velocidad específica de producción	$q_P$	$1/h$	0,003	-
Constante de saturación	$K_S$	$\frac{g}{L}$	0,062	(Harvey and Crundwell, 1996)
Flujo volumétrico de PLS	F	$L/h$	33.500	-
Concentración inicial de sustrato	$S_0$	$\frac{g}{L}$	6,6	-
Concentración inicial de biomasa	$X_0$	$\frac{g}{L}$	0,11	-
Concentración inicial de producto	$P_0$	$\frac{g}{L}$	12,2	-

Supuestos:

- La densidad se mantiene constante.
- Opera en estado estacionario.
- Volumen constante.
- La tasa de muerte es inferior a la tasa de crecimiento.
- El requerimiento de mantención es menor al requerimiento de crecimiento.
- El reactor se encuentra perfectamente agitado por lo que la composición en el interior es igual a la composición de salida

Con la cinética de biooxidación obtenida desde bibliografía se resuelve la ecuación diferencial en Matlab con las concentraciones trabajadas por EcoMetales y se obtiene la siguiente gráfica de concentración de  $As^{+3}$  y  $Fe^{+2}$  en el tiempo.



**Figura 16:** "Cinética de biooxidación de *A.ferrooxidans* para concentraciones de EcoMetales"

El modelo en Matlab indica que el tiempo necesario para oxidar la concentración de  $As^{+3}$  del PLS tratado por EcoMetales es de 28 horas y las concentraciones luego de ese tiempo son las siguientes:

**Tabla 31:** "Concentraciones en PLS luego de 28 horas entregadas por el modelo de biooxidación de *A.ferrooxidans*"

Componente	$[mmol/L]$	$[g/L]$
$Fe^{+2}$	5,298	0,296
$Fe^{+3}$	602,340	7,804
$As^{+3}$	0,020	0,002
$As^{+5}$	216,268	16,198

Con las concentraciones indicadas en la Tabla 31 y los datos cinéticos del microorganismo (Tabla 30) se realiza el dimensionamiento del biorreactor como se muestra a continuación.

Como se trata de un biorreactor que opera en forma continua se calcula la velocidad de crecimiento del microorganismo ( $\mu$ ) con la ecuación (40) del modelo de Monod (Acevedo, et al, 2002).

$$\mu = \frac{\mu_{m\acute{a}x} \cdot S}{K_s + S} \quad (40)$$

Donde,

$\mu$  es la velocidad de crecimiento del microorganismo [1/h].

$S$  es la concentración de sustrato ( $\text{Fe}^{+2}$ ) final de la biooxidación [g/L].

Reemplazando los datos de las tablas anteriores en la ecuación (40) se obtiene:

$$\mu = \frac{\mu_{m\acute{a}x} \cdot S}{K_s + S} = \frac{0,16 \left[ \frac{1}{h} \right] \cdot 0,296 \left[ \frac{g}{L} \right]}{0,062 \left[ \frac{g}{L} \right] + 0,296 \left[ \frac{g}{L} \right]} = 0,132 \left[ \frac{1}{h} \right] \quad (41)$$

Luego se realizan los balances de biomasa, sustrato y producto que se muestran en las ecuaciones (42), (43) y (44) respectivamente (Acevedo, et al, 2002).

$$F \cdot X_0 - F \cdot X + \mu \cdot X \cdot V - \alpha \cdot X \cdot V = \frac{d(X \cdot V)}{dt} = X \frac{dV}{dt} + V \frac{dX}{dt} \quad (42)$$

$$F \cdot S_0 - F \cdot S - \frac{\mu \cdot X \cdot V}{Y_{\frac{X}{\text{Fe}^{+2}}}} - m \cdot X \cdot V - \frac{q_P \cdot X \cdot V}{Y_{\frac{A_{S+5}}{\text{Fe}^{+2}}}}} = \frac{d(S \cdot V)}{dt} = S \frac{dV}{dt} + V \frac{dS}{dt} \quad (43)$$

$$F \cdot P_0 - F \cdot P + q_P \cdot X \cdot V = \frac{d(P \cdot V)}{dt} = P \frac{dV}{dt} + V \frac{dP}{dt} \quad (44)$$

Aplicando los supuestos indicados al comienzo de la sección los balances de masa quedan de la siguiente forma:

$$F \cdot X_0 - F \cdot X + \mu \cdot X \cdot V = 0 \quad (45)$$

$$F \cdot S_0 - F \cdot S - \frac{\mu \cdot X \cdot V}{Y_{X/S}} - \frac{q_P \cdot X \cdot V}{Y_{A_S^{+5}}} = 0 \quad (46)$$

$$F \cdot P_0 - F \cdot P + q_P \cdot X \cdot V = 0 \quad (47)$$

Por lo que se tiene un sistema de 3 ecuaciones y 2 incógnitas que se puede resolver. Al despejar el volumen de la ecuación (45) se obtiene la siguiente expresión.

$$V = \frac{F(X - X_0)}{\mu \cdot X} \quad (48)$$

Reemplazando la expresión para el volumen de la ecuación(48) en la ecuación (47) se puede despejar la concentración final de biomasa y se obtiene lo siguiente:

$$X = \frac{\mu(P - P_0)}{q_P} + X_0 = \frac{0,132 [1/h] (16,198 [g/L] - 12,2 [g/L])}{0,003 [1/h]} + 0,11 [g/L] \quad (49)$$

$$= 176 [g/L]$$

Luego, se reemplaza el valor obtenido para la concentración final de biomasa en la ecuación (48) y se tiene el dimensionamiento del volumen del reactor como se muestra a continuación:

$$V = \frac{33500 [L/h] (176 [g/L] - 0,11 [g/L])}{0,132 [1/h] \cdot 176 [g/L]} = 253629 [L] = 253,6 [m^3] \quad (50)$$

Finalmente, aplicando el factor de seguridad del 20% al resultado anterior, se obtiene un volumen de 304[m<sup>3</sup>].

Para calcular la altura y el diámetro del reactor se utiliza la relación encontrada en bibliografía para biorreactores airlift (Merchuk and Gluz, 2002), que indica que la altura ( $H$ ) es 6 veces el diámetro ( $D_t$ ) y se considera que el equipo es cilíndrico por lo que su volumen corresponde a la siguiente ecuación.

$$V = \pi \cdot \left[ \frac{D_t}{2} \right]^2 \cdot H = \pi \cdot \left[ \frac{H}{4} \right]^2 \cdot H = 304 [m^3] \quad (51)$$

Despejando  $H$  de la ecuación anterior se obtiene que la altura del biorreactor es de 24 [m]y utilizando la relación de  $H/D_t$ se obtiene que el diámetro es de 4 [m].

Para el cálculo de potencia en este reactor, como se trata de un reactor airlift se utilizó la siguiente ecuación (Chisti and Moo-Young, 1987).

$$\frac{P_G}{V_L} = \rho \cdot g \cdot U_{sg} \quad (52)$$

Donde,

$P_G$  es la potencia en  $[W]$ .

$U_{sg}$  es la velocidad superficial media del gas  $[m/s]$ .

$V_L$  es el volumen del líquido en  $[m^3]$ .

$g$  es la aceleración de gravedad  $9,8 [m/s^2]$ .

Para calcular  $U_{sg}$  se utiliza la siguiente ecuación (Chisti and Moo-Young, 1987):

$$U_{sg} = \frac{Q_m \cdot R \cdot T}{A \cdot L \cdot \rho \cdot g} \ln \left( 1 + \frac{\rho \cdot g \cdot L}{P_h} \right) \quad (53)$$

Donde,

$Q_m$  es el flujo molar de gas  $[mol O_2/s]$ .

$R$  es la constante de gases ideales  $8,31 [\frac{kg \cdot m^2}{mol \cdot K \cdot s^2}]$ .

$T$  es la temperatura en el reactor  $[K]$ .

$A$  es el área de la sección transversal del reactor en  $[m^2]$ .

$L$  es la altura del líquido en el reactor  $[m]$ .

$P_h$  es la presión en la parte superior del reactor que se asume como presión atmosférica en  $[Pa]$  (Chisti and Moo – Young, 1987).

Para obtener el flujo molar se utiliza el mismo dato que para el quimiostato de una velocidad de aireación  $F_a = 0,45 [vvm]$  y se obtiene el flujo en  $[mol O_2/s]$  con la siguiente ecuación (Acevedo, et al, 2002):

$$vvm = \frac{N_A \cdot 22,4 \cdot T}{1000 \cdot 0,21 \cdot E \cdot P_h \cdot 273 \cdot 60} \quad (54)$$

Donde,

$N_A$  es el flujo molar de gas en  $[mmol O_2/h \cdot L]$ .

$E$  es la eficiencia de absorción y se toma como la mitad del valor usual  $E = 17\%$  (Acevedo, et al, 2002).

$P_h$  la presión en este caso se encuentra en  $[atm]$ .

Una vez calculado del valor de  $N_A$  se multiplica por el volumen del líquido y se transforman las unidades para obtener el flujo  $Q_m$ .

Datos:

**Tabla 32:** "Datos para el cálculo de la potencia de aireación en el biorreactor airlift de oxidación"

Datos para el cálculo de potencia				Referencias
Temperatura en el reactor	$T$	[K]	303	-
Área transversal del reactor	$A$	[m]	12,6	Calculado con las dimensiones determinadas para el reactor.
Densidad del fluido en el reactor	$\rho$	[kg/m <sup>3</sup> ]	1.170	Densidad del PLS.
Altura del líquido en el reactor	$L$	[m]	22,6	Calculado con las dimensiones dadas para el reactor considerando el volumen del 80% (Doran, 1995).
Volumen del líquido en el reactor	$V_L$	[m <sup>3</sup> ]	253	Calculado considerando el 80% del volumen del estanque (Doran, 1995).
Presión	$P_h$	[Pa]	101.325	(Chisti and Moo-Young, 1987)
Flujo de aireación	$F_a$	[vvm]	0,45	(Acevedo, et al, 2002)

Con los datos de la tabla y la ecuación (54) se despeja el valor de  $N_a$  y se obtiene un resultado de  $0,0012 \left[ \frac{\text{mol } O_2}{s} \cdot L \right]$  que al multiplicarlos por el volumen del líquido en el reactor entregan como resultado  $Q_m = 272,5 \left[ \frac{\text{mol } O_2}{s} \right]$ . Al reemplazar este valor en la ecuación (53) junto con los datos de la tabla, se obtiene que la velocidad media superficial del gas es  $U_{sg} = 0,27 \left[ \frac{m}{s} \right]$ . Con este dato y la ecuación (52) se obtiene la potencia de aireación que corresponde a  $P_G = 774 \left[ kW \right]$ .

## Anexo I: Balance de energía

El balance de energía ( $E$ ) de un sistema abierto es descrito por la siguiente ecuación (Doran, 1995):

$$E_{entra} - E_{sale} + E_{genera} - E_{consume} = \frac{dE}{dt} \quad (55)$$

La entrada y salida consideran las entalpías mientras que la generación y el consumo se consideran como trabajo o calor, por lo que la ecuación anterior queda como se indica a continuación.

$$\frac{dE}{dt} = \widehat{M}_i \cdot H_i - \widehat{M}_o \cdot H_o - Q + W \quad (56)$$

Donde,

$\widehat{M}_i, \widehat{M}_o$  son los flujos másicos de entrada y salida del sistema.

$H_i, H_o$  son las entalpías de entrada y salida del sistema.

$Q$  es el calor liberado.

$W$  es el trabajo aplicado al sistema.

En estado estacionario no existe acumulación ( $\frac{dE}{dt} = 0$ ) por lo que la ecuación queda como:

$$\widehat{M}_i \cdot H_i - \widehat{M}_o \cdot H_o - Q + W = 0 \quad (57)$$

- Quimiostato

Este equipo debe mantener una temperatura de 30°C, pero la reacción de crecimiento de biomasa es una reacción exotérmica por lo que se debe tener un equipo para enfriar el biorreactor. Existen diferentes opciones para cumplir con este objetivo: chaqueta de enfriamiento, serpentín de enfriamiento o un intercambiador de calor externo. Para este caso se decide utilizar la chaqueta de enfriamiento ya que es menos invasiva para los microorganismos que se encuentran en el interior del reactor. Para dimensionar el área de intercambio de la chaqueta primero es necesario calcular el calor generado por el quimiostato. Como las reacciones que ocurren en su interior son de oxidoreducción y la de crecimiento celular, solo se considerará el calor generado por la reacción de crecimiento bacteriano porque la concentración total de cada elemento permanece constante en ambos flujos. Además, no se consideran pérdidas de calor con el ambiente.

Para calcular el calor generado por la reacción de crecimiento bacteriano, considerando lo mencionado anteriormente, el balance de energía queda como se indica a continuación.

$$Q = H_{rxn} = -\widehat{M}_{biomasa} \cdot h_{c,biomasa}^{\circ} \quad (58)$$

Donde,

$H_{rxn}$  es la entalpía de reacción  $[kJ/h]$ .

$\widehat{M}_{biomasa}$  es el flujo másico de biomasa generada  $[g/h]$ .

$h_{c,biomasa}^{\circ}$  es el calor de combustión de la biomasa  $[kJ/g]$ .

Datos:

**Tabla 33:**"Datos para balance de energía en quimiostato"

Datos para balance de energía				Referencia
Flujo másico de biomasa	$\hat{M}_{biomasa}$	$[g/h]$	6.700	
Calor de combustión de la biomasa	$h^{\circ}_{c,biomasa}$	$[kJ/g]$	-21,3	(Doran, 1995)

Reemplazando los datos de la tabla en la ecuación del balance de energía se obtiene que el calor generado por el crecimiento bacteriano en el quimiostato es  $Q = 155.440 [kJ/h]$ .

Luego se calcula el área de intercambio requerida para mantener los 30°C en el quimiostato. Para esto primero se calcula la masa de agua requerida para enfriar con la siguiente ecuación.

$$Q = \hat{M}_c \cdot C_{p,c}(T_{c,o} - T_{c,i}) \quad (59)$$

Donde,

$\hat{M}_c$  es el flujo másico de agua de enfriamiento  $[kg/h]$ .

$C_{p,c}$  es el calor específico del agua  $[kJ/kg \cdot h]$ .

$T_{c,o}, T_{c,i}$  son las temperaturas de salida y de entrada del agua de enfriamiento [K].

La ecuación anterior se puede utilizar ya que no ocurre cambio de fase en ninguno de los fluidos. Para calcular el flujo de masa se impuso una temperatura de salida de 30°C y se consideró una temperatura de entrada de 9°C.

Datos:

**Tabla 34:**"Datos para cálculo de flujo másico de agua de enfriamiento para chaqueta del quimiostato"

Datos para cálculo de flujo de agua				Referencia
Calor específico del agua de enfriamiento	$C_{p,c}$	$[kJ/kg \cdot K]$	4,190	(Atkins, 1998)
densidad del agua de enfriamiento	$\rho$	$[kg/m^3]$	1.000	(Perry and Green, 1999)
Temperatura de entrada	$T_{c,i}$	$K$	282	
Temperatura de salida	$T_{c,o}$	$K$	303	

Reemplazando los datos de la tabla en la ecuación (59) se obtiene un flujo másico de agua de  $1.767 \left[ \frac{kg}{h} \right]$ , que corresponde a un flujo volumétrico de  $1,8 \left[ \frac{m^3}{h} \right]$ .

Para obtener el área de intercambio se utiliza la ecuación que se muestra a continuación (Doran, 1995):

$$Q = U \cdot A \cdot \Delta T_A \quad (60)$$

Donde,

A es el área de intercambio  $[m^2]$ .

$\Delta T_A$  es la diferencia de temperatura media aritmética  $[K]$ .

U es el coeficiente global de transferencia de calor  $\left[ \frac{W}{m^2 \cdot K} \right]$ .

La diferencia de temperatura media aritmética se calcula de la siguiente forma:

$$\Delta T_A = \frac{2 \cdot T_F - (T_1 + T_2)}{2} \quad (61)$$

Donde,

$T_F$  es la temperatura en el fermentador  $[K]$ .

$T_1$  y  $T_2$  Son las temperaturas de entrada y salida del agua de enfriamiento  $[K]$ .

Reemplazando los valores de la tabla en la ecuación la temperatura media aritmética es  $\Delta T_A = 10,5 [K]$ .

El coeficiente global de transferencia de calor se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_{th}} + \frac{1}{h_h} + \frac{B}{k} + \frac{1}{h_c} + \frac{1}{h_{tc}} \quad (62)$$

Donde,

$h_{th}$ : es el factor de ensuciamiento por el lado del fluido caliente  $\left[ \frac{W}{m^2 K} \right]$ .

$h_h$ : es el coeficiente de transmisión de calor en el fluido caliente  $\left[ \frac{W}{m^2 K} \right]$ .

$h_c$ : es el coeficiente de transmisión de calor en el fluido frío  $\left[ \frac{W}{m^2 K} \right]$ .

$h_{tc}$ : es el factor de ensuciamiento por el lado del fluido frío  $\left[ \frac{W}{m^2 K} \right]$ .

$B$ : es el grosor de la pared [m].

$k$ : es la conductividad térmica del material  $\left[\frac{W}{m \cdot K}\right]$ .

Supuestos:

- Se trabaja con agua de enfriamiento.
- Se considera que el fluido al interior del reactor está agitado de manera que el calor se dispersa homogéneamente por todo el volumen de éste.
- Se desprecia el trabajo realizado por los agitadores al interior del reactor, ya que se considera la agitación en el cálculo del coeficiente de transferencia de calor para el medio de cultivo.
- No se consideran las pérdidas de calor por transferencia del vapor hacia el ambiente.
- Se considera el sistema en estado estacionario, por lo que  $\Delta E = 0$ .
- Se considera un espesor de la pared del reactor de 5 mm y confeccionado en acero inoxidable en base a un equipo tomado posteriormente para realizar la estimación del CAPEX.

Para calcular el coeficiente de transferencia de calor se utiliza la siguiente ecuación para un fluido en el interior de un reactor agitado mecánicamente (Geankoplis, 1998):

$$\frac{h_h \cdot D_t}{k} = a \left( \frac{D_a^2 \cdot N \cdot \rho}{\gamma} \right) \cdot \left( \frac{c_p \cdot \mu}{k} \right)^b \cdot \left( \frac{\gamma}{\gamma_w} \right)^m \quad (63)$$

Donde,

$D_t$  es el diámetro en el interior de reactor [m].

$D_a$  es el diámetro del agitador [m].

$N$  es la velocidad de agitación [rps].

$\rho$  es la densidad del fluido  $\left[\frac{kg}{m^3}\right]$ .

$\gamma$  es la viscosidad del fluido a la temperatura del interior del reactor [Pa s].

$c_p$  es el calor específico del fluido en  $\left[\frac{J}{kg \cdot K}\right]$ .

$\gamma_w$  es la viscosidad del fluido a la temperatura de la pared del reactor [Pa s].

Los valores de  $a$ ,  $b$  y  $m$  están dados por el tipo de agitador empleado en el reactor (Geankoplis, 1998). Para este caso los valores son  $a=0,87$ ;  $b=0,62$  y  $m=0,4$ . Se considera que la viscosidad a la temperatura de la pared y en el interior del reactor es igual.

Datos:

**Tabla 35:**"Datos para el cálculo del coeficiente de transferencia del medio de cultivo"

Datos para cálculo de coeficiente convectivo				Referencia
Diámetro interior del tanque	$D_t$	[m]	3,186	-
Conductividad térmica	$k$	$\left[\frac{W}{m \cdot K}\right]$	45	(Geankoplis, 1998)
Diámetro del agitador	$D_a$	[m]	0,039	-
Velocidad de rotación	$N$	[rps]	0,343	-
Densidad del fluido	$\rho$	$\left[\frac{kg}{m^3}\right]$	1.000	(Perry and Green, 1999)
viscosidad a la temperatura del fluido	$\gamma$	[Pa · s]	0,001	(Perry and Green, 1999)
Calor específico del medio	$c_p$	$\left[\frac{J}{kg \cdot K}\right]$	4.180	(Atkins, 1998)

Reemplazando los datos de la tabla en la ecuación se tiene que el coeficiente de transferencia de calor del medio de cultivo es  $h_h = 273,3 \left[\frac{W}{m^2K}\right]$ .

**Tabla 36:**"Datos para el cálculo del área de intercambio de la chaqueta de enfriamiento del quimiostato"

Datos para cálculo de área				Referencias
Factor de ensuciamiento en lado caliente	$h_{th}$	$\left[\frac{W}{m^2K}\right]$	1.1350	(Geankoplis, 1998)
Coeficiente de transferencia de calor en fluido caliente	$h_h$	$\left[\frac{W}{m^2K}\right]$	273,3	(Geankoplis, 1998)
Conductividad térmica	$k$	$\left[\frac{W}{m \cdot K}\right]$	45	(Geankoplis, 1998)

Espesor de chaqueta	$B$	$[m]$	0,005	Se obtiene de cotización realizada en otro trabajo (Zuñiga, 2018)
Coefficiente de transferencia de calor en fluido frío	$h_c$	$\left[\frac{W}{m^2K}\right]$	17000	(Geankoplis, 1998)
Factor de ensuciamiento en lado frío	$h_{tc}$	$\left[\frac{W}{m^2K}\right]$	5680	(Geankoplis, 1998)

Reemplazando los valores de la Tabla 36 en la ecuación (62) se obtiene el valor del coeficiente global de transferencia de calor que da un valor de  $U = 244,32 \left[\frac{W}{m^2K}\right]$ . Con este valor y el flujo de calor calculado se puede obtener el área de transferencia mediante la ecuación (60) y el resultado es  $A = 61[m^2]$ .

- Biorreactor de oxidación

Para el balance de energía en este reactor se considera la reacción de la ecuación (2) para la oxidación del arsénico y la generación de biomasa, por lo que el calor se obtiene con la siguiente ecuación:

$$Q = -H_{rxn} = \left(\widehat{M}_{H_3AsO_4} \cdot h_{H_3AsO_4} + \widehat{M}_{H_3AsO_3} \cdot h_{H_3AsO_3} + \widehat{M}_{biomasa} h_{c,biomasa}^{\circ}\right)_{productos} - \left(\widehat{M}_{H_3AsO_4} \cdot h_{H_3AsO_4} + \widehat{M}_{H_3AsO_3} \cdot h_{H_3AsO_3} + \widehat{M}_{biomasa} h_{c,biomasa}^{\circ}\right)_{reactantes} \quad (64)$$

Datos:

**Tabla 37:** "Datos para el balance de energía en biorreactor de oxidación"

Datos para balance de energía				Referencia
Entalpía de $H_3AsO_4$	$h_{H_3AsO_4}$	$[kJ/g]$	-6,37	(Nordstrom and Archer, 2003)
Calor de combustión de la biomasa	$h_{c,biomasa}^{\circ}$	$[kJ/g]$	-21,3	(Doran, 1995)
Entalpía de $H_3AsO_3$	$h_{H_3AsO_3}$	$[kJ/g]$	-5,89	(Nordstrom and Archer, 2003)
Flujo másico de biomasa en productos	$\widehat{M}_{biomasa,p}$	$[kg/h]$	5910	
Flujo másico de $H_3AsO_4$ en productos	$\widehat{M}_{H_3AsO_4,p}$	$[kg/h]$	542,6	
Flujo másico de $H_3AsO_3$ en productos	$\widehat{M}_{H_3AsO_3,p}$	$[kg/h]$	0,067	
Flujo másico de biomasa en reactantes	$\widehat{M}_{biomasa,R}$	$[kg/h]$	3,6	

Flujo másico de $H_3AsO_4$ en reactantes	$\hat{M}_{H_3AsO_4,R}$	$[kg/h]$	408,7	
Flujo másico de $H_3AsO_3$ en reactantes	$\hat{M}_{H_3AsO_3,R}$	$[kg/h]$	134	

El calor generado por el biorreactor de oxidación es  $Q = 1,37 \cdot 10^8 [kJ/h]$ .

Luego se calcula el área de intercambio requerida para mantener los  $30^\circ C$  en el reactor de oxidación biológica. Para esto primero se calcula la masa de agua requerida para enfriar, con la siguiente ecuación.

Datos:

**Tabla 38:** "Datos para cálculo de flujo másico de agua de enfriamiento para chaqueta del biorreactor de oxidación"

Datos para cálculo de flujo de agua				Referencia
Calor específico del agua de enfriamiento	$C_{p,c}$	$[kJ/kg \cdot K]$	4,190	(Atkins, 1998)
densidad del agua de enfriamiento	$\rho$	$[kg/m^3]$	1.000	(Perry and Green, 1999)
Temperatura de entrada	$T_{c,i}$	$K$	282	-
Temperatura de salida	$T_{c,o}$	$K$	288	-

Reemplazando los datos de la Tabla 38 en la ecuación (59) se obtiene un flujo másico de agua de  $1,45 \cdot 10^6 [kg/h]$ , que corresponde a un flujo volumétrico de  $5.451 [m^3/h]$ .

Para obtener el área de intercambio se utiliza la ecuación (60). La temperatura media aritmética se calcula con la ecuación (61) y da un valor de  $18[K]$ . El coeficiente global de transferencia de calor se calcula mediante la ecuación (62) y da un valor de  $U = 953 [\frac{W}{m^2K}]$ .

Supuestos:

- Se trabaja con agua de enfriamiento.
- Se considera que el fluido al interior del reactor está agitado de manera que el calor se dispersa homogéneamente por todo el volumen de éste.
- Se considera como sistema de agitación mecánica para el cálculo del coeficiente convectivo del PLS.
- No se consideran las pérdidas de calor por transferencia del vapor hacia el ambiente.
- Se considera el sistema en estado estacionario, por lo que  $\Delta E = 0$ .
- Se considera un espesor de la pared del reactor de  $5 mm$  y confeccionado en acero inoxidable en base a un equipo tomado posteriormente para realizar la estimación del CAPEX.

Para calcular el coeficiente de transferencia de calor se utiliza la ecuación (63) y para esto se supone que el biorreactor de oxidación es un reactor perfectamente agitado y se realiza un cálculo análogo al que se hizo para el quimiostato. El resultado del coeficiente de convectivo para el PLS es  $h_h = 4980 \left[ \frac{W}{m^2K} \right]$ .

**Tabla 39:** "Datos para el cálculo del área de intercambio de la chaqueta de enfriamiento del biorreactor de oxidación"

Datos para cálculo de área				Referencias
Factor de ensuciamiento en lado caliente	$h_{th}$	$\left[ \frac{W}{m^2K} \right]$	1.990	(Geankoplis, 1998)
Coeficiente de transferencia de calor en fluido caliente	$h_h$	$\left[ \frac{W}{m^2K} \right]$	4.980	(Geankoplis, 1998)
Conductividad térmica	$k$	$\left[ \frac{W}{m \cdot K} \right]$	45	(Geankoplis, 1998)
Espesor de chaqueta	$B$	$[m]$	0,005	(Zuñiga, 2018)
Coeficiente de transferencia de calor en fluido frío	$h_c$	$\left[ \frac{W}{m^2K} \right]$	17.000	(Geankoplis, 1998)
Factor de ensuciamiento en lado frío	$h_{tc}$	$\left[ \frac{W}{m^2K} \right]$	5,680	(Geankoplis, 1998)

Reemplazando los valores de la Tabla 39 en la ecuación (62) se obtiene el valor del coeficiente global de transferencia de calor que da un valor de  $U = 953 \left[ \frac{W}{m^2K} \right]$ . Con este valor y el flujo de calor calculado se puede obtener el área de transferencia mediante la ecuación (60) y el resultado es  $A = 7988 [m^2]$ .

- Intercambiador de calor

Este equipo tiene el objetivo de calentar el PLS, que se ha almacenado luego de la lixiviación de polvos, para ser tratado en el biorreactor de oxidación. El PLS se encuentra a temperatura ambiente y para la etapa de oxidación biológica debe estar a 30°C. Se considera como temperatura ambiente 12,8°C que corresponde a la media anual en la ciudad de Calama (CLIMATE-DATA, 2017).

Para cumplir con este objetivo se ha decidido incorporar un intercambiador de calor de tubos y coraza de un paso debido a que este es uno de los intercambiadores más importantes en la industria de procesos que opera para flujos grandes de forma continua (Geankoplis, 1998).

Para determinar el área de intercambio que se necesita, primero se debe calcular el calor que se requiere entregar con el equipo. Esto se hace utilizando la ecuación (59) para el flujo másico y las temperaturas del PLS. Esta ecuación es válida porque no ocurre cambio de fase en el intercambiador.

Para aplicar la ecuación (59) se necesita el calor específico del PLS. Este dato no se encuentra en bibliografía por lo que según la composición de la solución (Anexo G: Especificaciones del medio de cultivo y PLS) se hace una ponderación con los calores específicos de sus principales componentes como se muestra a continuación.

**Tabla 40:** "Ponderación para cálculo del calor específico del PLS"

Elemento	Ponderación (%)	$c_P$ [ $J/mol \cdot K$ ] (Atkins, 1998)	Peso molecular [ $g/mol$ ] (Atkins, 1998)	$c_P$ [ $kJ/kg \cdot K$ ]	$c_{P,ponderado}$ [ $kJ/kg \cdot K$ ]
Cu	0,58	24,40	63,50	0,38	0,22
As	0,29	24,60	74,90	0,33	0,10
Fe	0,13	25,10	55,90	0,45	0,06

Con la ponderación indicada en la tabla se tiene que el calor específico del PLS es  $c_p = 0,38$  [ $kJ/kg \cdot K$ ].

Datos:

**Tabla 41:** "Datos para calcular el flujo de calor necesario para subir la temperatura del PLS con el intercambiador de calor"

Flujo másico de PLS	$\hat{M}_{PLS}$	[ $kg/h$ ]	39195
Calor específico del PLS	$c_{P,PLS}$	[ $kJ/kg \cdot K$ ]	0,38
Temperatura inicial	$T_{i,PLS}$	$K$	285,80
Temperatura final	$T_{o,PLS}$	$K$	303

Reemplazando los datos de la tabla en la ecuación (59) se obtiene que el calor que se debe adicionar al PLS y el resultado es  $Q = 253.809$  [ $kJ/h$ ].

Luego, se calcula la masa de vapor que se necesita para generar el flujo de calor obtenido. El vapor que trabaja la empresa se encuentra a 165 °C y se impone que la temperatura de salida es de 160 °C.

Datos:

**Tabla 42:** "Datos para calcular el flujo másico de vapor requerido por el intercambiador"

Datos para cálculo de flujo másico				Referencia
Calor específico del vapor	$c_{p,vapor}$	$[kJ/kg \cdot K]$	1,87	(Atkins, 1998)
Temperatura inicial	$T_{i,vapor}$	$K$	438	
Temperatura final	$T_{o,vapor}$	$K$	433	
Calor	$Q$	$[kJ/h]$	253.809	

Con los datos presentados en la Tabla 42 y la ecuación (59) se obtiene un flujo másico de  $\hat{M}_{vapor} = 27.210 [kg/h]$ . Con esta información se puede calcular el área de intercambio mediante la siguiente ecuación:

$$Q = U \cdot A \cdot \Delta T_L \quad (65)$$

Donde,  $U$  se encuentra definido en la ecuación (62) y  $\Delta T_L$  corresponde a la diferencia de temperatura media logarítmica que se define con la siguiente ecuación:

$$\Delta T_L = \frac{\Delta T_2 - \Delta T_1}{Ln(\Delta T_2 / \Delta T_1)} \quad (66)$$

Donde,

$\Delta T_1$  y  $\Delta T_2$  son las diferencias de temperatura entre el fluido caliente y frío a ambos lados del equipo.

Con los datos de las tablas Tabla 41 y Tabla 42 se obtienen los siguientes resultados:

**Tabla 43:** "Resultados para la diferencia de temperaturas media logarítmica en intercambiador de calor"

Diferencia de temperatura 1	$\Delta T_1$	$K$	135,00
Diferencia de temperatura 2	$\Delta T_2$	$K$	147,20
Diferencia de temperatura media logarítmica	$\Delta T_L$	$K$	3261,77

Ahora se debe calcular el coeficiente de transferencia global utilizando los siguientes datos:

**Tabla 44:** "Datos para cálculo de coeficiente global de transferencia de calor en intercambiador"

Datos para cálculo de área				Referencias
Factor de ensuciamiento en lado caliente	$h_{th}$	$\left[ \frac{W}{m^2 K} \right]$	19.000	(Geankoplis, 1998)
Coefficiente de transferencia de calor en fluido caliente	$h_h$	$\left[ \frac{W}{m^2 K} \right]$	12,50	(Geankoplis, 1998)
Conductividad térmica	$k$	$\left[ \frac{W}{m \cdot K} \right]$	45	(Geankoplis, 1998)
Espesor de chaqueta	$B$	$[m]$	0,005	(Zuñiga, 2018)
Coefficiente de transferencia de calor en fluido frío	$h_c$	$\left[ \frac{W}{m^2 K} \right]$	4980	(Geankoplis, 1998)
Factor de ensuciamiento en lado frío	$h_{tc}$	$\left[ \frac{W}{m^2 K} \right]$	1990	(Geankoplis, 1998)

Con estos datos y la ecuación (62) se obtiene un coeficiente de transferencia global  $U = 12,37 \left[ \frac{W}{m^2 K} \right]$ . Con el coeficiente calculado y la diferencia de temperaturas media logarítmica se obtiene, mediante la ecuación (65), un área de transferencia de  $A = 6,3 [m^2]$ .

## Anexo J: Estimación del CAPEX

El CAPEX corresponde al valor de la inversión para la puesta en marcha del proceso de oxidación biológica. Esta estimación considera el costo total de los equipos, los costos directos y los costos indirectos.

### - Costo total equipos:

El costo de los equipos se obtiene de distintas fuentes. Para el quimiostato y la centrífuga se considera el precio de una cotización realizada en otro proyecto (Zuñiga, 2018). Para el intercambiador de calor se obtiene el precio de bibliografía (Couper, et al, 2005) y para el biorreactor airlift de oxidación biológica se obtiene el valor de catálogo. Los precios según la capacidad del equipo se ajustan con la regla del exponente y luego se aplica el ajuste según el año con el índice CEPCI (*Chemical Engineering Plant Cost Index*) (Ulrich and Vasudevan, 2009) (Esquivel, 2007) como se muestra a continuación en el ejemplo de cálculo.

Ajuste con regla de los 6 décimos para el precio del intercambiador de calor:

$$P_a = P_b \left( \frac{C_a}{C_b} \right)^e \quad (67)$$

Donde,

$P_a$  es el precio del equipo para la capacidad que se necesita [US\$].

$P_b$  es el precio del equipo para la capacidad de referencia para el año 2003 [US\$ 9.796] (Couper, et al, 2005).

$C_a$  es la capacidad a la cual se quiere obtener el precio 6,3 [m<sup>2</sup>].

$C_b$  es la capacidad de la referencia 22 [m<sup>2</sup>] (Couper, et al, 2005).

$e$  es el exponente para el intercambiador de calor  $e=0,44$  (Esquivel, 2007).

$$P_a = 9796 \left( \frac{6,3}{22} \right)^{0,44} = US\$ 5.648 \quad (68)$$

Ajuste de precio según el índice CEPCI:

$$P^*_a = P_a \left( \frac{CEPCI_{2017}}{CEPCI_{2003}} \right) \quad (69)$$

Donde,

$P^*_a$  es el precio del equipo en el año actual.

$P_a$  es el precio del equipo en el año 2003 US\$ 5.648.

$CEPCI_{2017}$  es el índice para el año 2017. 623,5 (Mignard, 2013).

$CEPCI_{2003}$  es el índice para el año 2003. 401,7 (Esquivel, 2007).

$$P^*_a = 5.648 \left( \frac{623,5}{401,7} \right) = US\$ 8.766 \quad (70)$$