

OBTENCIÓN DE MANGANESO A PARTIR DE RESIDUOS MINEROS POR MEDIO DE BIO-OXIDACIÓN FÚNGICA

Ana Elisa Casas B.^{*†}, Juliana Saldarriaga G.^{**}, Andrés F. Betancur L.^{**}

^{*} Centro de estudios y de investigación en Biotecnología (CIBIOT), Universidad Pontificia Bolivariana, Cq. 1 #70-01, Bloque 11, Medellín, Colombia.

^{**} Facultad de Ingeniería Química, Universidad Pontificia Bolivariana, Cq. 1 #70-01, Bloque 11, Medellín, Colombia.

Recibido 10 Septiembre 2009; aceptado 04 Diciembre 2009
Disponible en línea: 27 Diciembre 2009

Resumen: La oxidación mineral consiste en la disolución de los componentes valiosos que están presentes en minerales de bajo tenor. Este proceso se da por agentes químicos o biológicos. La bio-oxidación presenta grandes ventajas tanto en el aspecto ambiental como en el económico. La bio-oxidación fúngica puede ser de dos tipos, In-situ o Ex-situ, en el primero el mineral está presente desde el inicio de la bio-oxidación, mientras que en la Ex-situ el mineral se pone en contacto con el licor filtrado de una fermentación líquida que se realiza previamente. En este estudio se realizaron estos dos tipos de bio-oxidaciones empleando el mineral pirrolusita y el microorganismo *Aspergillus niger*. Se obtuvo un 93.35% de manganeso disuelto en una bio-oxidación In-situ y en la Ex-situ se obtuvo un 48.11%. *Copyright © 2009 UPB.*

Abstract: Mineral oxidation consists in the dissolution of the components valuable from ores. This process may be mediated by chemical or biological agents. The bio-oxidation has advantages environmental and economical. The fungal bio-oxidation can be in two ways, In-situ or Ex-situ, in the first one the ore is present from the beginning of the bio-oxidation, while the ex-situ, the mineral enters in contact with the liquid filtering of liquid fermentation what is carried out previously. In this study the two kind of bio-oxidation were conducted with the pyrolusite ore and the *Aspergillus niger* microorganism. The result was a 93.35% manganese dissolved in a In-situ bio-oxidation and the Ex-situ was obtained 48.11%.

Keywords: Bio-oxidation, Manganese, *Aspergillus niger*.

1. INTRODUCCIÓN

En Colombia el sector minero constituye el 20% de las exportaciones totales del país, durante el cuatrienio 2003 – 2006 las exportaciones mineras tuvieron un crecimiento promedio anual del 28%. Este sector, posee varias ventajas comparativas, entre las cuales se encuentra la diversidad de

ambientes metalogénicos, que está relacionada con yacimientos de metales preciosos, metales base, piedras preciosas y varios minerales industriales.

Actualmente la demanda mundial del manganeso está en aumento, debido a la producción de acero, específicamente en China. Solo en el 2004, el

[†] Autor correspondiente:

Tel. (+574) 4488388 ext 9526.

E-mail: ana.casas@upb.edu.co (Ana Elisa Casas B.).

consumo de manganeso fue 60% mayor que en el 2003 ([Zhang et al., 2007](#)). Internacionalmente, el precio del mineral de grado metalúrgico (>40%) incrementó un 16% en el 2004, y un 63% en el 2005. ([Corathers, 2008](#)).

En Colombia se explota manganeso en minas en los sectores de Risaralda y Antioquia, a una tasa de 400 ton/mes de roca de Mn cuya composición consta de un 40% de manganeso al 45% de composición, siendo el 60 % restante material no aprovechado, denominado Jasped Rojo, que termina causando un impacto negativo ambiental y económico. El proceso de explotación de este metal se realiza inicialmente mediante voladura de las rocas con explosivos, para pasar posteriormente a un proceso físico-químico, como la gravimetría, la flotación, coagulación, entre otros. Estos procesos presentan poca selectividad para minerales de bajo tenor, grandes costos de infraestructura y reactivos, además de impactos ambientales negativos.

La bio-oxidación es una tecnología que emplea hongos o bacterias específicas para extraer un metal, el producto final de esta es una solución ácida que contiene el metal valor en su forma soluble. La bio-oxidación exhibe ventajas frente a la oxidación química y surge como una alternativa para el tratamiento de minerales con bajo contenido de metal en las minas (los que no pueden ser económicamente procesados por los métodos tradicionales y habitualmente se acumulan sin ningún tipo de tratamiento) ([Eun Young Lee et al., 2001](#)), tiene la ventaja de que se requiere de poca inversión de capital, tiene bajos costos de operación y poca contaminación.

El microorganismo *Aspergillus niger* es un hongo capaz de oxidar diferentes metales como Al, Cd, Cr, Cu, Zn y Mn ([Mulligan et al., 2004](#)). El proceso de oxidación se asocia con la formación de compuestos ácidos ([Veglió, 1997](#)), como resultado del metabolismo de este microorganismo. La recuperación de manganeso por el *Aspergillus niger* se da mediante la producción de ácido cítrico principalmente. Durante cincuenta años el *Aspergillus niger* ha sido ampliamente utilizado como productor comercial de ácido cítrico, se han realizado numerosas investigaciones bioquímicas sobre la complejidad de esta producción y su dependencia de las condiciones nutricionales ([Netik et al., 1997](#)).

En este trabajo se realizaron procesos de bio-oxidación de residuos de pirolusita de una mina ubicada en Antioquia. Se realizaron bio-oxidaciones In-situ y Ex-situ, con lo que se determinó en base a los resultados la capacidad de oxidación del microorganismo *Aspergillus niger* y las mejores condiciones de oxidación para una alta remoción de manganeso y su posterior recuperación.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Caracterización de metales en el mineral.

La muestra de mineral pirolusita que se utilizó en la experimentación fue facilitada por una mina ubicada en el municipio de Santa Bárbara, Antioquia. Esta muestra fue molida y el material resultante fue clasificado mediante una serie de tamices por un tiempo de 50 minutos. Se decidió realizar las bio-oxidaciones con el mineral retenido en la malla No. 270 de la serie Tyler.

Se le realizó una digestión ácida al mineral pirolusita y posteriormente se realizaron cuantificaciones en un espectrofotómetro de absorción atómica 3100, para determinar la concentración de los metales presentes en la muestra. El análisis se realizó para los metales manganeso, hierro, níquel y magnesio. Se emplearon lámparas y longitudes de onda características para cada elemento.

2.2. Producción de ácidos orgánicos empleando el microorganismo *Aspergillus niger*.

El microorganismo utilizado en este estudio fue el hongo *Aspergillus niger*, el cual fue suministrado por los laboratorios de biotecnología de la Universidad Pontificia Bolivariana. El aislamiento y adaptación del mismo se realizó mediante una serie de replicaciones en cajas de petri que contenían medio sólido Agar Sabouraud, éstas se incubaron a temperatura ambiente durante un periodo de 9 a 18 días para asegurar el crecimiento del microorganismo.

Con este microorganismo se realizó una fermentación líquida. La fuente de carbono seleccionada fue sacarosa refinada. Como fuente de nitrógeno se emplearon sales de amonio y nitratos. La composición del medio de cultivo se muestra en la Tabla 1.

El proceso de fermentación se efectuó en un erlenmeyer en forma aerobia, a temperatura ambiente y con agitación. Esta fermentación se realizó por un periodo de 14 días y se tomaron muestras cada 24 horas.

La determinación del crecimiento del microorganismo se realizó filtrando y secando la biomasa de cada muestra para posteriormente pesarlas.

Tabla 1. Medio de cultivo para la fermentación.

Compuesto	Concentración (g / L)
Sacarosa	140
NaNO ₃	1.50
(NH ₄) ₂ SO ₄	2.50
KH ₂ PO ₄	0.50
MgSO ₄ - 7H ₂ O	0.25
ZnSO ₄ - 7H ₂ O	2.5 x 10 ⁻⁴
FeSO ₄ - 7H ₂ O	2.5 x 10 ⁻⁴
CuSO ₄	4.0 x 10 ⁻⁴
MnSO ₄	1.5 x 10 ⁻⁴
NaCl	6.00

2.3. Cuantificación de ácidos orgánicos.

Los ácidos orgánicos producidos por el microorganismo *Aspergillus niger* durante la fermentación se cuantificaron por medio de un equipo de cromatografía líquida de alta resolución HPLC/RID, teniendo en cuenta las condiciones cromatográficas que se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. HPLC.

Condiciones cromatográficas	
Columna	C18, 5 mm, 250 x 4.6 mm
Fase móvil	H ₂ SO ₄ (0.005N)
Detector	Índice de Refracción
Flujo	0.6 mL/min.
Temperatura	30°C
Volumen de inyección	10 mL

La fase móvil se preparó midiendo 250µL de H₂SO₄ al 95%-97%, se transfirió a un balón volumétrico de 1000mL en donde se aforó y se homogenizó con agua grado HPLC. Posteriormente se filtró por membrana de 0.45µm.

Las muestras tomadas de fermentación se prepararon centrifugándolas por 10 minutos, posteriormente se introdujo 1.5mL del sobrenadante en un vial, filtrando previamente con un filtro-jeringa de acetato de celulosa de 0.45µm.

Se realizaron 6 inyecciones de la mezcla de estándares de referencia y por duplicado se inyectaron las muestras de fermentación.

2.4. Determinación de la bio-oxidación fúngica de manganeso.

Para las bio-oxidaciones se utilizó mineral con diámetro inferior a 53µm y se le retiró la humedad dejándolo en una estufa a 80°C por un periodo de 24 horas.

Bio-oxidación In-situ. El mineral está en contacto directo con el microorganismo desde el inicio de la bio-oxidación. La cantidad de pirolusita empleada en este proceso fue proporcional a la cantidad de manganeso encontrado inicialmente en el mineral mediante una digestión ácida. Se tomaron muestras cada 24 horas durante tiempo estándar de 15 días, sin suministro de aire, con agitación constante y midiendo el pH de cada muestra. Este tipo de bio-oxidación también se realizó de igual forma con óxido de manganeso en lugar del mineral pirolusita.

Bio-oxidación Ex-situ. Se realizó también para el óxido de manganeso y el mineral. Inicialmente se realizó una fermentación líquida aerobia libre del mineral tomando muestras cada 12 horas y midiéndoles el pH, se detuvo el día de mayor producción de ácidos orgánicos según la cuantificación que se realizó de estos. La fermentación fue filtrada y el sobrenadante se puso en contacto con el mineral y el óxido de manganeso independientemente. En erlenmeyers de 500mL, se adicionaron 250mL del sobrenadante con una densidad de pulpa del 12%, por un tiempo estándar de 3 horas, tomando muestras cada 15 minutos con agitación constante.

Todas las muestras de estos dos tipos de bio-oxidaciones fueron analizadas por medio de un espectrofotómetro de absorción atómica para determinar la concentración del manganeso que se obtuvo en solución.

2.5. Análisis del proceso de bio-oxidación por espectroscopía infrarroja (FTIR).

Mediante la técnica de infrarrojo realizada en un equipo FTIR Nicolet 6700, se estableció la

modificación superficial del mineral pirolusita y del óxido de manganeso debido al cambio de los grupos funcionales presentes antes y después de la bio-oxidación. La modelación de los grupos funcionales es un indicativo de la capacidad que tienen los ácidos orgánicos producidos por el microorganismo de solubilizar el manganeso.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1. Caracterización de metales en el mineral.

Las concentraciones encontradas de los metales hierro, magnesio, manganeso y níquel en el mineral pirolusita se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Contenido de metales en el mineral.

Metal	Concentración (% p/p)
Manganeso	1.57
Magnesio	0.355
Níquel	0
Hierro	0.255

3.2. Crecimiento del *Aspergillus niger*.

En la Fig. 1 se muestra el crecimiento del microorganismo *Aspergillus niger* en el tiempo en la fermentación líquida realizada.

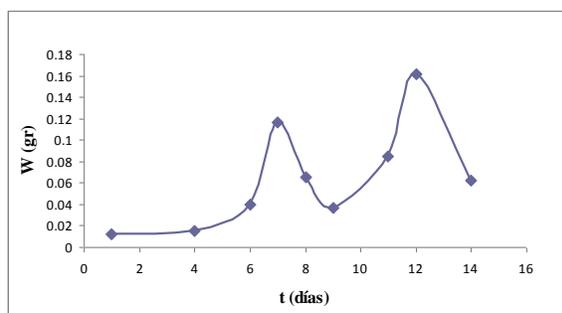


Fig. 1. Curva de crecimiento del microorganismo *Aspergillus niger*.

En la Fig. 1 se observa que el crecimiento del microorganismo es diauxico en el tiempo. Inicialmente el microorganismo aprovecha al máximo los nutrientes del medio de cultivo pero en el día octavo estos se empiezan a agotar y muere gran parte de la población, entonces se da un periodo de adaptación del microorganismo a un medio limitado en nutrientes y comienza

nuevamente el crecimiento de su población, alcanzando un valor más alto en biomasa que en la etapa inicial en el día 12, para presentar de nuevo un declive en el día 14.

Los hongos, a diferencia de las bacterias, no son nutricionalmente exigentes; aprovechan los remanentes de los nutrientes para su crecimiento. Los hongos pueden subsistir a diferencia de las bacterias sin una fuente de nitrógeno, lo que explica por qué este puede mantener un crecimiento en el medio de cultivo empleado.

3.3. Cuantificación de ácidos orgánicos.

Se encontró que el microorganismo produjo los ácidos cítrico, acético, fórmico y fumárico, estos dos últimos en forma despreciable. Los valores de concentración de los ácidos cítrico y acético en el tiempo se reportan en las Tablas 4 y 5. Estos resultados de producción de ácidos están ligados a las condiciones de fermentación y al tipo de microorganismo empleado.

Las bajas concentraciones que se obtuvieron de ácido acético y las cantidades despreciables de los ácidos fórmico y fumárico, indican que el microorganismo *Aspergillus niger* tiene preferencia a producir ácido cítrico, siendo entonces éste el principal responsable de la bio-oxidación.

Tabla 4. Concentración de ácido cítrico en el tiempo.

Acido cítrico	
t (días)	Concentración (g/L)
1	4.47
2	3.92
3	4.34
4	4.66
5	5.09
5.5	4.96

Tabla 5. Concentración de ácido acético en el tiempo.

Acido acético	
t (días)	Concentración (g/L)
1	0
2	0.049
2.5	0.074
3	0.077
4	0.126
4.5	0.148

El modo de fermentación juega un papel importante en el mejoramiento de la producción de ácido cítrico, esto debido a la diferente morfología que puede alcanzar el microorganismo bajo diferentes condiciones, como el enriquecimiento de oxígeno, entre otras.

3.4. Determinación de la bio-oxidación fúngica de manganeso.

3.4.1. Bio-oxidación In-situ

En la [Fig. 2](#) se muestra el comportamiento del pH y del porcentaje de manganeso disuelto en el tiempo para la bio-oxidación In-situ realizada con el mineral pirolusita.

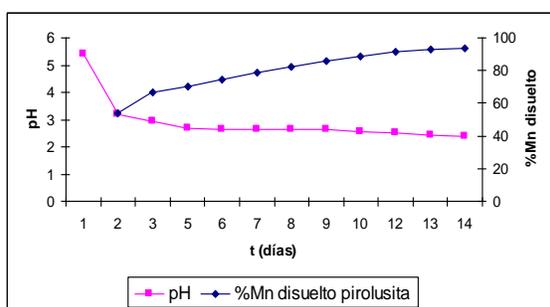


Fig. 2. Bio-oxidación In-situ para el mineral pirolusita.

En la [Fig. 2](#) se observa que el porcentaje de manganeso disuelto aumenta en el tiempo, alcanzando su máximo valor en el día 14 con un 93.35%.

Los altos porcentajes de manganeso disuelto utilizando el tipo de bio-oxidación In-situ se deben en gran parte a que se aplicaron condiciones de oxígeno limitado. En un sistema con alto suministro de aire, el microorganismo usa el oxígeno como receptor final de electrones y su crecimiento no produce ninguna reducción del óxido de manganeso. Mientras que utilizando condiciones limitadas de oxígeno en el sistema, el microorganismo es obligado a utilizar el óxido de manganeso como receptor final de electrones y la bio-reducción del mineral se lleva a cabo. En la literatura [Vegliò et al \(1997\)](#) utilizan al igual que en este trabajo condiciones limitadas de oxígeno para mejorar los resultados de manganeso disuelto.

[Acharya et al \(2003\)](#) obtuvieron un 58% de manganeso disuelto utilizando una bio-oxidación In-situ, los resultados se obtuvieron en un tiempo

de 30 días, empleando el microorganismo *Penicillium citrium* y logrando un pH final de 5.25. Los resultados obtenidos en este trabajo son mejores que los reportados por Acharya et al, lo que indica que las condiciones empleadas en este estudio de tiempo, microorganismo y pH son mejores que las propuestas por estos autores

En la [Fig. 3](#) se muestra el comportamiento del pH y el porcentaje de manganeso disuelto en el tiempo para la Bio-oxidación In-situ que se realizó con el óxido de manganeso, para un posterior análisis con los resultados obtenidos con el mineral.

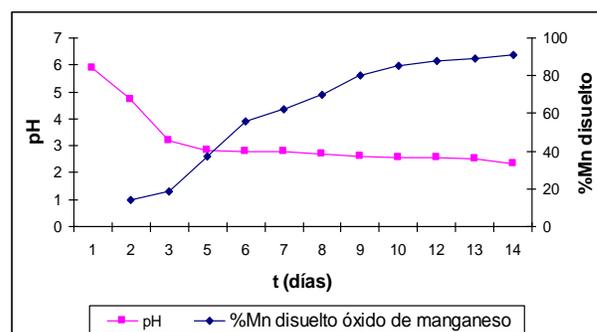


Fig. 3. Bio-oxidación In-situ para el óxido de manganeso.

En la [Fig. 3](#) se observa al igual en las curvas anteriores de pH que después del día 5 no se presentan cambios significativos en la reducción del pH. Al igual que sucede con el mineral pirolusita, la presencia del óxido de manganeso en la bio-oxidación no detiene la producción de ácidos orgánicos.

En la [Fig. 3](#) se observa que el máximo valor de manganeso disuelto obtenido fue de 91.28% en un periodo de tiempo de 14 días. Aunque el valor máximo de manganeso disuelto para la bio-oxidación In-situ con óxido de manganeso es muy alto, no es superior al máximo valor obtenido en la bio-oxidación In-situ realizada con el mineral pirolusita. Esto puede deberse a que en el mineral pirolusita el manganeso no sólo está presente como óxido de manganeso si no también en otras formas, sin embargo es necesario comprobar lo anterior con una difracción de rayos X, por lo que se recomienda que ésta sea realizada en próximas investigaciones.

El periodo de tiempo empleado por la bio-oxidación In-situ es mayor que el empleado por la Ex-situ dado que en la primera los ácidos orgánicos son producidos en este periodo por el

microorganismo en presencia del mineral, mientras que en el periodo de tiempo de la bio-oxidación Ex-situ se pone en contacto los ácidos ya producidos con el mineral.

3.4.2. Bio-oxidación Ex-situ

El comportamiento del pH en el tiempo para la bio-oxidación Ex-situ se muestra en la Fig. 4. Estos datos fueron tomados de la fermentación realizada para la producción de ácidos orgánicos, antes de ser filtrada y puesta en contacto con el mineral pirolusita y el óxido de manganeso.

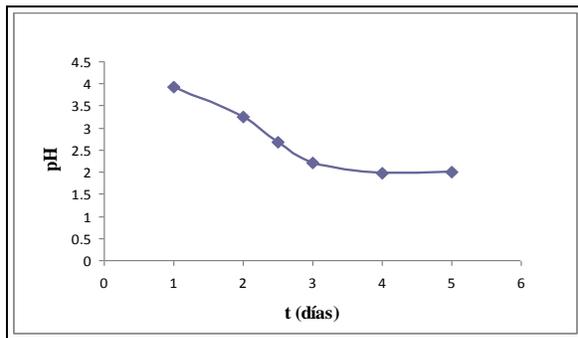


Fig. 4. Curva de comportamiento de pH en el tiempo para una bio-oxidación Ex-situ.

En la Fig. 4 se observa que se logra disminuir el pH hasta un valor de 2, es el valor más bajo de pH logrado en todos los procedimientos de este proyecto. Esto se debe a que se presenta una buena producción de ácido cítrico, en este caso favorecida con el suministro de aire al sistema. El porcentaje de manganeso disuelto en el tiempo para una Bio-oxidación Ex-situ con el mineral pirolusita se muestra en la Fig. 5.

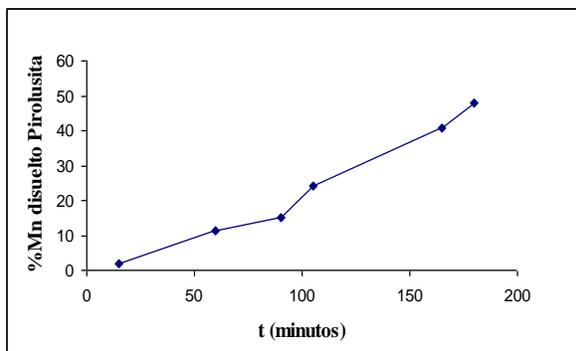


Fig. 5. Porcentaje de manganeso disuelto en el tiempo en una bio-oxidación Ex-situ con el mineral pirolusita.

En la Fig. 5 se observa que el porcentaje de manganeso disuelto aumenta en el tiempo

alcanzando un valor máximo de 48.11% en un tiempo de 180 minutos.

Acharya et al (2003) obtuvieron un 19.63% de manganeso disuelto en una bio-oxidación Ex-situ, empleando las mismas condiciones de su bio-oxidación In-situ; en un periodo de 30 días con el microorganismo *Penicillium citrinum* y logrando un valor de pH final de 4.5. El porcentaje de manganeso disuelto para este tipo de bio-oxidación en este trabajo fue mayor que el reportado por estos autores debido a que se emplearon condiciones diferentes de producción de ácidos orgánicos y del contacto de estos con el mineral.

En la Fig. 6 se muestra el porcentaje de manganeso disuelto en el tiempo para una bio-oxidación Ex-situ con óxido de manganeso.

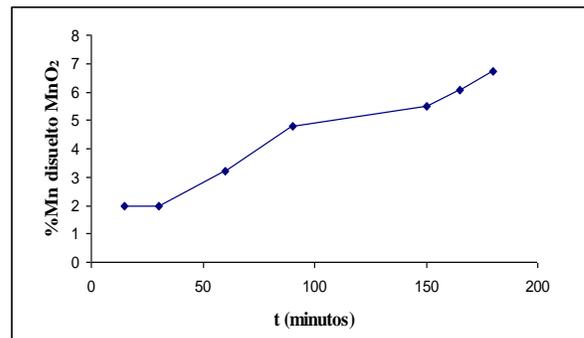


Fig. 6. Porcentaje de manganeso disuelto en el tiempo para una bio-oxidación Ex-situ con óxido de manganeso.

En la Fig. 6 se observa que el porcentaje de manganeso disuelto aumenta en el tiempo y consigue un valor máximo de 6.74% en un tiempo de 180 minutos. El porcentaje máximo de esta bio-oxidación es muy bajo respecto a los porcentajes obtenidos en las demás bio-oxidaciones realizadas, esto indica que el tiempo de contacto de los ácidos con el óxido de manganeso no fue suficiente, no se logró extraer el manganeso en cantidades significativas.

En este estudio se presentaron mayores porcentajes de manganeso disuelto en las bio-oxidaciones In-situ que en las Ex-situ, esto se debe a lo siguiente:

- Cuando el microorganismo se encuentra presente desde el inicio de la bio-oxidación, ocurre una bio-acumulación que aumenta la

oxidación de metales a través de la alteración del equilibrio de los metales que se encuentran en suspensión ([Wan-Xia Ren et al., 2009](#)).

- Los ácidos orgánicos producidos no fueron los mismos ni en las mismas cantidades para los dos tipos de bio-oxidaciones. En la bio-oxidación In-situ la producción de ácidos orgánicos es dependiente de la presencia del metal, mientras que en la bio-oxidación Ex-situ la producción de ácidos orgánicos solo depende de las condiciones de la fermentación ([Wan-Xia Ren et al., 2009](#)).

- En este caso se observa según los resultados de la bio-oxidación In-situ que el microorganismo necesita el manganeso para realizar una ruta metabólica específica, que rompe el óxido de manganeso y libera en el tiempo mayor cantidad de manganeso. Por el contrario cuando la bio-oxidación esta a cargo exclusivamente de los ácidos orgánicos, como ocurre en la bio-oxidación Ex-situ, no se presentan tan buenos resultados de manganeso disuelto, pues no se cuentan con las enzimas responsables del ataque a los compuestos que contengan en manganeso.

Sin embargo para otros metales se ha encontrado que se obtienen mejores resultados con la bio-oxidación Ex-situ. Para metales como el Hierro y el Cobre, se reportan en la literatura mejores resultados con este tipo de bio-oxidación. Esto debido a la débil biosorción selectiva del metal de interés por el micelio del *Aspergillus niger* que para otros metales que puedan estar presentes en el mineral.

3.5. Análisis del proceso de bio-oxidación por espectroscopía infrarroja (FTIR).

Las [Fig.s 7 y 8](#), muestran los espectros de infrarrojo de los minerales de Pirolusita y óxido de manganeso antes y después de la bio-disolución.

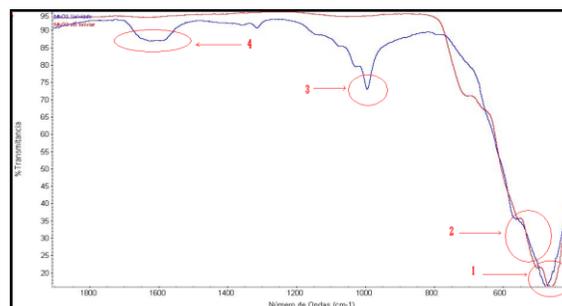


Fig. 7. Espectro Infrarrojo del óxido de manganeso antes y después de realizar la bio-oxidación.

En la [Fig. 7](#) la curva de color azul representa el óxido de manganeso después de la bio-oxidación y la curva roja el óxido de manganeso antes de la bio-oxidación. En la [Fig. 8](#) la curva de color azul representa el mineral pirolusita antes de la bio-oxidación y la curva roja el mineral pirolusita después de la bio-oxidación.

En la [Fig. 7](#) se muestra el espectro del óxido de manganeso, sobresalen picos señalados con números de ondas de 1000cm^{-1} para el círculo 3, con una transmitancia aproximada de 70% y alrededor de 500cm^{-1} para los círculos 1 y 2, que le corresponden una transmitancia de 20% a 35% respectivamente. Las longitudes de onda características para la Pirolusita en la [Fig. 8](#) son de valores aproximados a la de la [Fig. 7](#), pues las más pronunciadas están alrededor de 500cm^{-1} , es decir entre los círculos 1, 2, 3 y 4, por tanto se puede asumir que es en este ancho de banda donde se encuentran las vibraciones generadas por los enlaces de manganeso.

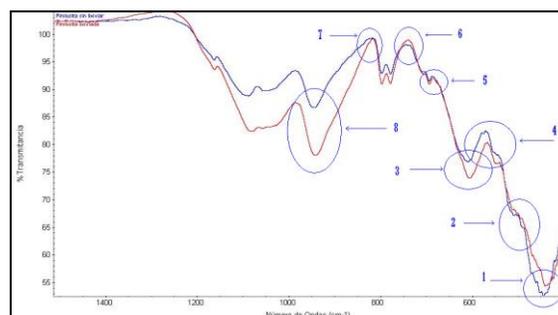


Fig. 8. Espectro Infrarrojo de Pirolusita antes y después de realizar la bio-oxidación.

Las vibraciones que están cerca de 525cm^{-1} ([Zhihui Ai et al., 2008](#)), se encuentran en las figuras en mayor cantidad debido a su transmitancia que esta en un rango aproximado de 10% a 20 %, por lo que su absorbancia es de las más grandes indicando una mayor concentración del manganeso.

Al observar los cambios configuracionales de los minerales, se puede resaltar que la configuración con más cantidad de picos es la de pirolusita, debido a que es un mineral extraído directamente de las minas, sin recibir un tratamiento en especial y que contiene en su configuración una cantidad de formas en las cuales el manganeso se puede encontrar. Los cambios en la transmitancia después de realizar la bio-oxidación, en cada uno de los picos, indica cuales configuraciones o formas del manganeso presentan un mejor comportamiento en el proceso realizado.

Después de realizarse la bio-oxidación, se observa en las [Figs. 7 y 8](#) la disminución en el grupo funcional característico del óxido de Manganeso que se presenta en el mineral, debido a que las transmitancias toman valores más grandes en las líneas oxidadas, esto indica una disminución en la absorbancia, parámetro que es proporcional a la concentración. Para el caso de la pirolusita este cambio se nota considerablemente en los rangos mencionados por [Zhihui Ai et al. \(2008\)](#).

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

Se obtuvieron mejores resultados para la bio-oxidación In-situ con el mineral pirolusita, obteniendo un 93.35% de manganeso disuelto, que para la Ex-situ con el mismo mineral, con un 48.11% de manganeso disuelto. Porque en la primera se presenta un mejor ataque al mineral para la extracción del manganeso. En la bio-oxidación In-situ no se suministró aire lo que obligó al microorganismo a utilizar en óxido de manganeso como receptor final de electrones provocando la dilución del metal.

En la bio-oxidación In-situ la captación de metal se da mediante células vivas, es decir, la cantidad de manganeso disuelto depende del metabolismo del *Aspergillus niger*, que como se observó mejora los resultados de la bio-oxidación. Se recomienda hacer un seguimiento de enzimas tipo oxidativas que puedan favorecer la disolución y una cuantificación de ácidos orgánicos durante el tiempo de la bio-oxidación In-situ.

En este estudio para las bio-oxidaciones Ex-situ se obtuvieron los valores máximos de 48.11% de manganeso disuelto utilizando el mineral pirolusita y 6.74% empleando el óxido de

manganeso. Para ambos casos se observa que el porcentaje de manganeso tiene la tendencia de aumentar en el tiempo, por lo que se recomienda para mejorar los resultados aumentar el tiempo de contacto del licor de fermentación filtrado con el mineral pirolusita y con el óxido de manganeso, hasta observar un máximo de saturación.

En los casos de bio-oxidación estudiados, In-situ y Ex-situ, se presenta mejores resultados de manganeso disuelto para el mineral pirolusita que para el óxido de manganeso, esto puede deberse a que en la pirolusita el manganeso puede estar en otras formas además de óxido de manganeso. Se recomienda realizarle a la pirolusita una difracción de rayos X y FRX para conocer todas las formas en las que el manganeso esta presente.

AGRADECIMIENTO

Los autores expresan sus agradecimientos al Centro de Estudios y de Investigación en Biotecnología CIBIOT.

REFERENCIAS

- Acharya C., Kar R., Sukla L. (2003). Studies on reaction mechanism of bioleaching of manganese ore. *Minerals Engineering*. **16**:1027.
- Corathers, L. (2005). En línea, en Geological Survey (USGS) Minerals Yearbook: Manganese [<http://minerals.usgs.gov>], consultado en 2008-09-06.
- Finocchio E., Busca G. (2001). Characterization and hydrocarbon oxidation activity of coprecipitated mixed oxides Mn_3O_4/Al_2O_3 . *Catalysis Today*. **70**: 213–225.
- Hung-Yee W., Yen-Peng T. (2006). Metal extraction from municipal solid waste (MSW) incinerator fly ash - Chemical leaching and fungal bioleaching. *Enzyme and Microbial Technology*. **38**: 840.
- Julien C.M., Massot M., C. Poinsignon. Lattice vibrations of manganese oxides Part I. Periodic structures. (2003). *Spectrochimica Acta Part A* **60**: 5.
- Mulligan C., Kamali M., Gibbs B. (2004). Bioleaching of heavy metals from a low-grade mining ore using *Aspergillus niger*. *Journal of Hazardous Materials* **110**: 77–84.

- Netik A., Torres N., Riol J., Kubicek C. (1997). Uptake and export of citric acid by *Aspergillus niger* is reciprocally regulated by manganese ions. *Biochimica et Biophysica Acta* 1326: 287–294.
- Vegliò F., Beolchini F., Gasbarro A., Toro L., Ubaldini S., Abbruzzese C. (1997). Batch and semi-continuous tests in the bioleaching of manganiferous minerals by heterotrophic mixed microorganisms. *International journal of mineral processing*. 50: 263.
- Young, E., Noh S., Cho K., WOOK H. (2001). Leaching of Mn, Co, and Ni from Manganese Nodules Using an Anaerobic Bioleaching Method. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. 92: 354-356.
- Wan-Xia-Ren, Pei-Jun Li, Yong Geng, Xiao-Jun Li. (2009). Biological leaching of heavy metals from a contaminated soil by *Aspergillus niger*. *Journal of Hazardous Materials*. 167: 167.
- Zhang, W., Cheng, C. Y. (2007). Manganese metallurgy review. Part I: Leaching of ores/secondary materials and recovery of electrolytic/chemical manganese dioxide. *Hydrometallurgy*. 89:153-159.
- Zhihui A., Zhang L., Kong F., Liua H., Xinga W., Jianrong Q. (2008). Microwave-assisted green synthesis of MnO₂ nanoplates with environmental catalytic activity. *Materials Chemistry and Physics*. p. 3

SOBRE LOS AUTORES

Ana Elisa Casas Botero

Docente de la Universidad Pontificia Bolivariana en la Facultad de Ingeniería Química. Doctora en Ingeniería metalúrgica y Magister en Biotecnología. Investigadora del Centro de Estudios e Investigación en Biotecnología, CIBIOT.

Juliana Saldarriaga Gallego

Estudiante de Ingeniería química en la Universidad Pontificia Bolivariana. Estudiante en práctica en Compañía de galletas Noel S.A.S.

Andrés Felipe Betancur Lopera

Estudiante de decimo semestre de Ingeniería química en la Universidad Pontificia Bolivariana.