

**UTILIZACIÓN DE LOS HUMEDALES CONSTRUIDOS EN EL TRATAMIENTO  
DEL DRENAJE ÁCIDO DE MINAS**

**ÁLVARO IVÁN GUEVARA ESLAVA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA AMBIENTAL  
BUCARAMANGA  
2012**

**UTILIZACIÓN DE LOS HUMEDALES CONSTRUIDOS EN EL TRATAMIENTO  
DEL DRENAJE ÁCIDO DE MINAS**

**ÁLVARO IVÁN GUEVARA ESLAVA**  
Químico

Trabajo de Grado para optar al título de Especialista en Química Ambiental

**Director**  
**Ricardo Restrepo Manrique**  
Biólogo  
Especialista en Química Ambiental

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA AMBIENTAL  
BUCARAMANGA  
2012**

## TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>32</b>
<b>1. GENERALIDADES .....</b>	<b>37</b>
1.1 DEFINICIÓN DEL PROBLEMA .....	37
1.2 OBJETIVOS.....	39
1.2.1 Objetivo general .....	39
1.2.2 Objetivos específicos .....	39
1.3 MARCO REFERENCIAL.....	40
1.3.1 Remoción de contaminantes con humedales construidos .....	40
1.3.2 Ventajas y desventajas de los humedales construidos.....	42
1.4 METODOLOGÍA.....	44
<b>2. EL DRENAJE ÁCIDO DE MINAS .....</b>	<b>45</b>
2.1 GENERACIÓN E IMPACTO DEL DRENAJE ÁCIDO DE MINAS .....	45
2.2 LOS DRENAJES DE MINA ÁCIDOS Y ALCALINOS.....	48
2.2.1 La pirita de hierro.....	49
2.3 REACCIONES QUÍMICAS INVOLUCRADAS EN EL DRENAJE ÁCIDO DE MINAS .....	50
2.3.1 Generación primaria de iones ferrosos, acidez y sulfatos .....	50
2.3.2 Oxidación del hierro ferroso a hierro férrico .....	51
2.3.3 Generación de hidróxido férrico.....	51
2.3.4 Generación secundaria de iones ferrosos, acidez y sulfatos.....	52
2.3.5 Reacción Global .....	53
2.3.6 Aspectos más relevantes.....	55
2.4 MICROBIOLOGÍA DEL DRENAJE ÁCIDO DE MINAS .....	57
2.5 FACTORES QUE INFLUYEN EN EL DRENAJE ÁCIDO DE MINAS.....	58
<b>3. TRATAMIENTO DEL DRENAJE ÁCIDO DE MINAS .....</b>	<b>60</b>
3.1 ALTERNATIVAS .....	60
3.2 CONTROL EN LA FUENTE Y PREVENCIÓN DE LA MIGRACIÓN DEL ADM .....	62
3.3 RECOLECCIÓN Y TRATAMIENTO DE EFLUENTES.....	64

3.3.1 Tratamientos Activos .....	65
3.3.1.1 Neutralización / Precipitación con agente alcalinizante .....	65
3.3.1.2 Otros tratamientos activos .....	70
3.3.2 Tratamientos Pasivos .....	72
3.3.3 Tratamientos Mixtos .....	73
3.4 CRITERIOS PARA LA ESCOGENCIA DEL TRATAMIENTO DEL AMD .....	74
<b>4. TRATAMIENTOS PASIVOS DEL DRENAJE ÁCIDO DE MINAS .....</b>	<b>76</b>
4.1 TRATAMIENTOS PASIVOS ABIÓTICOS .....	76
4.1.1 Drenaje anóxico de calizas (ALD) .....	76
4.1.2 Lagunas soportadas sobre lechos de calizas .....	79
4.1.3 Canales abiertos cubiertos con calizas (OLC) .....	79
4.2 TRATAMIENTOS PÁSIVOS BIÓTICOS .....	81
4.2.1 Humedales construidos .....	82
4.2.1.1 Humedales de flujo superficial .....	82
4.2.1.2 Humedales de flujo subsuperficial .....	82
4.2.1.3 Humedales aeróbicos .....	84
4.2.1.4 Humedales anaeróbicos .....	85
4.2.2 Biorreactores Anaeróbicos .....	86
4.3 TRATAMIENTOS PASIVOS COMBINADOS .....	88
4.3.1 Drenaje anóxico en calizas (ALD) acoplado con Humedal Aerobio .....	89
4.3.2 Sistemas de producción sucesiva de alcalinidad (SAPS) .....	89
<b>5. ESTRATEGIAS DE BIORREMEDIACION PASIVA DEL AMD .....</b>	<b>92</b>
5.1 PROCESOS AERÓBICOS Y ANAERÓBICOS .....	92
5.2 GENERACIÓN DE ALCALINIDAD EN PROCESOS REDUCTIVOS .....	94
5.3 LA MICROBIOLOGÍA DE LOS PROCESOS GENERADORES DE ALCALINIDAD .....	96
5.4 GENERACIÓN DE ALCALINIDAD PARA CONTRARRESTAR ACIDEZ DE EFLUENTES MINEROS ..	97
5.4.1 Remoción de hierro, sulfatos y metales tóxicos .....	98
5.4.2 Fuentes de carbono orgánico .....	100
5.4.2.1 Fuentes simples de carbono orgánico .....	101
5.4.2.2 Fuentes complejas de carbono orgánico .....	101

5.4.3 Preparación de los sustratos .....	102
5.5 LA ACTIVIDAD MICROBIANA .....	103
5.5.1 Microorganismos hidrolíticos.....	105
5.5.2 Microorganismos fermentadores primarios .....	105
5.5.3 Microorganismos fermentadores secundarios.....	106
5.5.4 Microorganismos metanógenos.....	106
5.5.5 Microorganismos acetógenos .....	107
5.5.6 Sintrofía entre metanógenos y fermentadores del etanol .....	108
5.5.7 Bacterias Sulfato-Reductoras .....	109
5.6 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LA BIORREMEDIACIÓN DEL AMD MEDIANTE GENERACIÓN DE ALCALINIDAD .....	111
<b>6. TRATAMIENTO DEL AMD CON HUMEDALES CONSTRUIDOS .....</b>	<b>113</b>
6.1 BIORREMEDIACION CON HUMEDALES CONSTRUIDOS .....	113
6.2 HUMEDALES AERÓBICOS .....	114
6.3 HUMEDALES ANAERÓBICOS .....	116
6.4. COMPARACIÓN ENTRE HUMEDALES AERÓBICOS Y ANAERÓBICOS.....	119
6.5 EL ROL DE LAS PLANTAS.....	119
6.5.1 La selección de las macrófitas .....	120
6.5.2 Interacción entre raíz - rizósfera y sustrato .....	122
6.5.2.1 Emisión de oxígeno a través de la rizósfera .....	122
6.5.2.2 Producción de exudatos .....	123
6.6 NUTRIENTES.....	124
6.6.1 Fósforo .....	125
6.6.2 Azufre.....	125
6.6.3 Nitrógeno .....	126
6.6.4 Metales .....	127
<b>7. REMOCION DE CONTAMINANTES DEL AMD CON HUMEDALES CONSTRUIDOS .....</b>	<b>129</b>
7.1 REMOCIÓN DE SULFATOS .....	129
7.2 MECANISMOS DE REMOCIÓN DE METALES.....	130
7.2.1 Precipitación.....	132
7.2.2 Intercambio iónico.....	133

7.2.3 Adsorción .....	135
7.2.4 Complejación.....	136
7.2.5 Captación por plantas y microorganismos.....	138
7.3 EFECTOS TÓXICOS E INHIBITORIOS SOBRE LAS BACTERIAS REDUCTORAS DE SULFATO .....	139
7.3.1 Efectos tóxicos e inhibitorios de los metales .....	140
7.3.2 Efectos tóxicos e inhibitorios de los sulfuros .....	141
7.4 REMOCIÓN DE MANGANESO.....	142
<b>8. ALGUNAS EXPERIENCIAS EN EL TRATAMIENTO DEL AMD CON HUMEDALES CONSTRUIDOS</b>	<b>144</b>
8.1 EXPERIENCIAS EN ESTADOS UNIDOS .....	144
8.1.1 Un tratamiento de lixiviados provenientes de una central termoeléctrica .....	145
8.1.2 Un análisis comparativo de tratamientos pasivos del AMD .....	145
8.2 EXPERIENCIAS EN COREA.....	146
8.3 LA PLANTA PILOTO DE WHEAL JANE .....	147
<b>9. CONCLUSIONES.....</b>	<b>150</b>
<b>10. RECAPITULACIÓN Y RECOMENDACIONES .....</b>	<b>152</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>154</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>157</b>

## LISTA DE FIGURAS

Pág.

<b>Figura 1. Utilización de humedales contruidos en el tratamiento de aguas residuales en el departamento de Risaralda. ....</b>	<b>35</b>
<b>Figura 2. Humedal construido de la planta piloto de tratamiento de aguas residuales domésticas de la Universidad de Boyacá (Tunja). ....</b>	<b>43</b>
<b>Figura 3. Aguas de drenaje ácido de mina con su típico color ocre. ....</b>	<b>46</b>
<b>Figura 4. Aspectos de la minería artesanal del carbón en el departamento de Boyacá y su impacto directo sobre los cuerpos hídricos.....</b>	<b>47</b>
<b>Figura 5. Esquema simplificado de la química del drenaje ácido de minas... </b>	<b>54</b>
<b>Figura 6. Esquema que ilustra el ciclo de propagación del AMD. ....</b>	<b>56</b>
<b>Figura 7. Tratamiento del drenaje ácido de minas.....</b>	<b>61</b>
<b>Figura 8. Esquema que ilustra el tratamiento convencional básico del drenaje ácido de minas utilizando cal. ....</b>	<b>68</b>
<b>Figura 9. Tratamiento convencional modificado del AMD con cal para producción de lodos de alta densidad.....</b>	<b>71</b>
<b>Figura 10. Sección transversal de un drenaje anóxico de calizas (ALD). ....</b>	<b>77</b>
<b>Figura 11. Corte longitudinal de un drenaje anóxico de calizas (ALD). ....</b>	<b>78</b>
<b>Figura 12. Sección transversal de un canal abierto cubierto con calizas (OLC) de forma trapecoide.....</b>	<b>80</b>

<b>Figura 13. Esquema de un sistema de canales abiertos cubiertos con calizas (OLC) en forma de zigzag.....</b>	<b>80</b>
<b>Figura 14. Ilustración de diferentes tipos de humedales clasificados de acuerdo al flujo. ....</b>	<b>83</b>
<b>Figura 15. Esquema básico de un humedal aeróbico utilizado para el tratamiento de AMD. ....</b>	<b>84</b>
<b>Figura 16. Esquema básico de un humedal anaeróbico utilizado para el tratamiento de AMD. ....</b>	<b>86</b>
<b>Figura 17. Biorreactor anaeróbico (o de compost) utilizado para el tratamiento de AMD. ....</b>	<b>88</b>
<b>Figura 18. Sistema de producción sucesiva de alcalinidad (SAPS) utilizado para el tratamiento de AMD.....</b>	<b>90</b>
<b>Figura 19. Actividad microbiana en los procesos de degradación anaeróbica. ....</b>	<b>104</b>
<b>Figura 20. Humedal Aeróbico (flujo superficial).....</b>	<b>115</b>
<b>Figura 21. Humedal anaeróbico (flujo sub-superficial y horizontal).....</b>	<b>118</b>
<b>Figura 22. Humedal anaeróbico (flujo sub-superficial y vertical). ....</b>	<b>118</b>
<b>Figura 23. Algunas de las macrófitas comúnmente usadas en humedales construidos. ....</b>	<b>121</b>
<b>Figura 24. Interacción entre raíz-rizósfera y sustrato.....</b>	<b>124</b>
<b>Figura 25. Principales mecanismos de remoción de metales en los humedales. ....</b>	<b>131</b>

<b>Figura 26. Fragmento de una molécula constituyente del humus y algunos de sus grupos funcionales con capacidad de intercambio catiónico.....</b>	<b>133</b>
<b>Figura 27. Partículas con capacidad de intercambio catiónico.....</b>	<b>134</b>
<b>Figura 28. Retención de metales sobre la pared celular de un microorganismo, mediante biosorción.....</b>	<b>135</b>
<b>Figura 29. Reacción entre una especie húmica y un metal para formar un quelato.....</b>	<b>137</b>
<b>Figura 30. Diagrama esquemático generalizado del sistema de tratamiento pasivo en Corea.....</b>	<b>147</b>
<b>Figura 31. Diagrama simplificado del sistema de tratamiento de Wheal Jane .....</b>	<b>149</b>

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
<b>Tabla 1. Relación entre los principales parámetros fisicoquímicos y los mecanismos físicos y/o químicos mediante los cuales se logra su remoción en un humedal.....</b>	<b>41</b>
<b>Tabla 2. Variaciones de los potenciales redox (<math>E_h</math>) asociados con los principales agentes oxidantes medioambientales (a pH 7 y 25°C).....</b>	<b>93</b>
<b>Tabla 3. Secuencia termodinámica de los principales procesos medioambientales reductivos de la materia orgánica (a pH 7 y 25°C).....</b>	<b>95</b>
<b>Tabla 4. Constantes producto de solubilidad (<math>k_{ps}</math>) para diferentes carbonatos. ....</b>	<b>158</b>
<b>Tabla 5. Constantes producto de solubilidad (<math>k_{ps}</math>) para diferentes hidróxidos. ....</b>	<b>159</b>
<b>Tabla 6. Constantes producto de solubilidad (<math>k_{ps}</math>) para diferentes sulfuros. ....</b>	<b>160</b>
<b>Tabla 7. Algunas de las especies de plantas más usadas en humedales construidos. ....</b>	<b>161</b>
<b>Tabla 8. Abreviaturas de carácter científico – técnico.....</b>	<b>162</b>

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
<b>ANEXO 1. CONSTANTES PRODUCTO DE SOLUBILIDAD (<math>K_{ps}</math>) .....</b>	<b>158</b>
<b>ANEXO 2. LISTADO DE MACROFITAS .....</b>	<b>161</b>
<b>ANEXO 3. LISTADO DE ABREVIATURAS .....</b>	<b>162</b>

## GLOSARIO DE TÉRMINOS

**ABIÓTICO:** proceso no biológico.

**ABSORCIÓN:** proceso en el cual átomos, moléculas o iones dejan una primera fase para penetrar en el interior de una segunda fase. A diferencia de la adsorción no es un fenómeno de superficie sino de volumen.

**ACEPTOR DE ELECTRONES:** sustancia que en una reacción química acepta electrones, experimentando una reducción.

**ACIDEZ:** medida de la capacidad de un agua para ceder protones ( $H^+$ ) o de su capacidad para aceptar hidroxilos ( $OH^-$ ).

**ADSORCIÓN:** proceso en el cual átomos, moléculas o iones son atrapados o retenidos en la superficie de un material.

**AERÓBICO:** proceso que tiene lugar en presencia de oxígeno disuelto. Microorganismo que usa  $O_2$  en su proceso de respiración.

**AFLUENTE:** el agua que entra a un sistema de tratamiento.

**ALCALINIDAD:** medida de la capacidad de un agua para captar protones ( $H^+$ ) o de su capacidad para ceder hidroxilos ( $OH^-$ ).

**ALGAS:** organismos unicelulares o multicelulares que contienen clorofila pero que no forman embriones durante el desarrollo y carecen de tejidos vasculares.

**ALGAS DE PIEDRA:** algas verdes multicelulares encontradas en lagunas de agua dulce.

**ANAERÓBICO:** proceso que tiene lugar en ausencia de oxígeno disuelto. Organismo que solamente crece o metaboliza en ausencia de oxígeno molecular.

**ANÓXICO:** ambiente libre de oxígeno que puede ser altamente reductor.

**ANTRACITA:** es el carbón mineral de más alto rango y el que presenta mayor contenido de carbono, es negro, brillante y muy duro.

**ARCILLA:** material terroso de grano fino que se hace plástico al ser mezclado con una cantidad limitada de agua.

**AUTÓTROFO:** que se nutre por sí mismo, (como los organismos que hacen fotosíntesis). Organismo capaz de sintetizar todo el material celular a partir de reactivos inorgánicos.

**BACTERIAS:** microorganismos unicelulares que al igual que las archaeas son procariotas. Son los organismos más abundantes del planeta. Las hay autótrofas y heterótrofas.

**BACTERIAS SULFATO REDUCTORAS:** grupo de bacterias estrictamente anaeróbicas que respiran utilizando el  $\text{SO}_4^{-2}$  como aceptor de electrones.

**BIODEGRADABLE:** material de residuo que puede ser fácilmente descompuesto en el ambiente por la acción de organismos vivos.

**BIOMASA:** es la cantidad total de material vivo, incluyendo las plantas y los animales, en un hábitat particular.

**BIOPELÍCULA:** ecosistema en donde colonias de microorganismos conviven adheridas a una superficie.

**BIÓTICO:** parte viva de un sistema. Mecanismo biológico o microbiológico involucrado en un sistema de tratamiento.

**BITUMINOSO:** tipo de roca que contiene compuestos orgánicos hidrocarbonados de color negro, tacto grasiento y en muchos casos olor fétido.

**BOCAMINA:** la entrada a una mina, generalmente mediante un túnel horizontal. Sitio en superficie por donde se accede a un yacimiento mineral.

**BOMBA:** máquina para evacuar agua u otro líquido, que puede funcionar eléctrica o neumáticamente.

**CAL:** producto que se obtiene de la calcinación de la piedra caliza por debajo de la temperatura de descomposición del óxido de calcio. La cal viva es el óxido de calcio (CaO). La cal hidratada o apagada es el hidróxido de calcio [Ca(OH)<sub>2</sub>].

**CALCAREO:** material que esta formado o que contiene carbonato de calcio.

**CALIDAD DEL AGUA:** conjunto de características organolépticas, físicas, químicas y microbiológicas propias de un agua.

**CALIZA:** roca sedimentaria (generalmente de origen orgánico) carbonatada que contiene al menor un 50% de calcita (CaCO<sub>3</sub>).

**CARBÓN:** roca sedimentaria de color negro, de fácil combustión que contiene mas del 50% en peso y mas del 70% en volumen de material carbonoso (incluida

la humedad inherente). El carbón se formó a partir de la compactación y el endurecimiento por calor y presión de restos de plantas químicamente alteradas y carbonizadas, durante el tiempo geológico.

**CARBÓN BITUMINOSO:** carbón de alto rango; pardo, oscuro y humeante cuando se quema. Es de mejor calidad que el lignito pero peor calidad que la antracita.

**CARGA CONTAMINANTE:** producto de la concentración de un contaminante multiplicado por el caudal del efluente que lo transporta.

**CARRIZOS (*Phragmites*):** plantas helófitas muy utilizadas en los humedales artificiales que son gramíneas y de tallos largos, entre las que se encuentra *Phragmites australis*.

**CLAUSURA:** acto de cerrar cualquier labor minera, generalmente subterránea, cuando finalizan las labores extractivas, con el fin de reducir los riesgos de accidentes y facilitar recuperación de terrenos.

**COLAS:** materiales resultantes de procesos de lixiviación y concentración de minerales que tienen muy poco valor.

**COLMATACIÓN:** deposición de partículas finas sobre una superficie, que conllevan a la reducción de su permeabilidad.

**COMPLEJO:** entidad molecular que se encuentra formada por la asociación entre dos o mas componentes unidos por enlaces covalentes coordinados (comúnmente mas débiles que los enlaces covalentes típicos).

**CONTAMINACIÓN DEL AGUA:** alteración en las características de un agua, como resultado de las actividades humanas o procesos naturales, que la hacen peligrosa para la salud humana y/o el medioambiente.

**DEGRADACIÓN:** transformación de sustancias complejas en sustancias simples.

**DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXÍGENO (DBO):** parámetro indicador de contaminación de un agua, que mide el contenido en el agua de sustancias bioquímicamente degradables.

**DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO):** concentración en mg/L de oxígeno, que es equivalente a la cantidad de un oxidante específico gastado en la digestión de un agua bajo condiciones definidas.

**DETRITUS:** restos de hojas y tallos de vegetación muerta.

**DONADOR DE ELECTRONES:** sustancia que en una reacción química cede electrones, experimentando oxidación.

**DRENAJE:** vías de evacuación de efluentes condicionadas a la topografía del terreno.

**DRENAJE ÁCIDO DE MINAS:** agua afectada por la oxidación microbiana de minerales de sulfuro de hierro. Suele ser muy ácida y con concentraciones altas de sulfatos y hierro.

**DUREZA:** medida del contenido de cationes metálicos polivalentes presentes en un agua (especialmente  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mg}^{+2}$ ).

**ECOSISTEMA:** sistema que integra la comunidad biótica y el ambiente abiótico. Unidad natural de partes vivas e inertes que interactúan, de tal forma que el intercambio entre materias vivas y no vivas sigue una vía circular.

**EFLUENTE:** el agua que sale de un sistema. Vertido sólido o líquido que es descargado sobre un cuerpo de agua y que tiene un potencial contaminante.

**ELEMENTOS TRAZA:** elementos presentes en concentraciones muy pequeñas.

**EMERGENTE:** planta acuática que su tallo sobresale por encima del nivel del agua.

**ENZIMA:** proteína catalizadora producida en el interior de un organismo vivo que acelera reacciones químicas específicas.

**ENERGÍA LIBRE DE GIBBS (G):** propiedad termodinámica cuya variación en los sistemas cerrados sirve como indicador de factibilidad. Para un proceso particular, cuando  $\Delta G$  es negativo, el proceso se puede dar espontáneamente, es decir que es viable; mientras que si  $\Delta G$  es positivo, el proceso no es viable.

**ESCOBRERA:** deposito donde se disponen de forma ordenada los estériles.

**ESCORIA:** masa vítrea de baja densidad resultante de los procesos de fusión y refinación de metales, que contiene la mayor parte de las impurezas de la materia prima.

**ESPADAJA (*Typha*):** macrófita que es común en pantanos, se caracteriza por tolerar bajos valores de pH y soportar concentraciones relativamente altas de metales pesados en sus raíces.

**ESTÉRILES:** materiales o residuos no aprovechables procedentes de la actividad minera. En la explotación carbonífera son los estratos sin carbón, o que contienen mantos de carbón muy delgados para ser minados.

**EUCARIÓTICO:** organismos que tienen núcleos rodeados de membranas, aparato de Golgi y mitocondrias. Célula con núcleo verdadero.

**FACULTATIVO:** organismo capaz de ajustarse eficientemente a diferentes condiciones ambientales sean aeróbicas o anaeróbicas.

**FERMENTACIÓN:** descomposición anaeróbica, por un sistema enzimático, en la que un compuesto orgánico sirve al mismo tiempo como donador y aceptor de electrones.

**FLOCULACIÓN:** proceso mediante el cual se da la aglomeración de partículas finas suspendidas en un líquido, en el tratamiento del agua es estimulado por procedimientos químicos y/o físicos.

**GRAVA:** material redondeado, producto de la desintegración, natural o artificial, de cualquier tipo de roca, especialmente de aquellas ricas en cuarzo, cuyo tamaño es superior a 2 mm de diámetro.

**HÁBITAT:** residencia natural de una especie animal o vegetal.

**HIDRÓFITO:** planta herbácea, arbustiva o leñosa que crece en terrenos anegados. Planta anfibia cuyos tallos emergen del agua y desarrollan hojas y flores en el medio aéreo.

**HELÓFITO:** planta perenne, con brotes de renovación comúnmente en forma de rizomas enterrados en suelo o lodo, bajo el nivel del agua.

**HETERÓTROFO:** organismo que requiere compuestos orgánicos como fuentes de carbono. Organismo que no puede sintetizar su propio alimento a partir de materiales inorgánicos y por lo tanto debe vivir a expensas de autótrofos o de materia en descomposición.

**HIDRÓLISIS:** desdoblamiento de un compuesto en sus partes gracias a su reacción con agua. El grupo hidroxilo es incorporado en uno de los fragmentos y el átomo de hidrógeno en el otro.

**HUMEDAL:** nombre genérico para designar al hábitat relacionado con un cuerpo de agua léntico, permanente o temporal, de nivel y extensión variable.

**HUMEDAL CONSTRUIDO (O ARTIFICIAL):** humedal construido por el hombre, para ser utilizado como sistema de tratamiento de aguas residuales. Su eficiencia como sistema de remoción de contaminantes recae sobre diferentes procesos físicos, químicos y biológicos que se encuentran típicamente en los humedales naturales.

**HUMEDAL DE FLUJO SUBSUPERFICIAL:** humedal construido en donde el agua residual circula subterráneamente pasando a través de un medio poroso.

**HUMEDAL DE FLUJO SUPERFICIAL:** humedal construido en donde el nivel de agua sobresale por encima del sustrato y la vegetación está parcialmente sumergida en el agua.

**HUMUS:** materia orgánica del suelo que se forma principalmente de tejidos vegetales en diversos estados de descomposición. Presenta una coloración que varía de castaño oscuro a negro.

**IMPACTO AMBIENTAL:** alteración o cambio en el medio ambiente que se da como resultado directo o indirecto de actividades humanas.

**INFILTRACIÓN:** sinónimo de percolación.

**INTERCAMBIO IÓNICO:** proceso químico reversible en donde un ion que está ligado a una matriz sólida, se intercambia por otro ion libre que tiene una carga eléctrica del mismo signo.

**IN SITU:** características de una muestra en el sitio mismo de su afloramiento.

**JUNCO (*Juncus*):** nombre común de un conjunto de plantas, de la familia de las juncáceas, que pueblan humedales. Varios tipos de juncos son comúnmente usados en humedales artificiales, pues pueden prosperar en una amplia gama de condiciones ambientales.

**LIGNINA:** sustancia de la cual depende la dureza e índole leñosa de tallos y raíces.

**LIXIVIACIÓN:** formación de un líquido residual con alta carga contaminante, cuyas características están determinadas por los efectos de la descomposición microbiana. Solubilización y eliminación a través de aguas de drenaje, de metales presentes en un mineral, por procesos de descomposición microbiana.

**LODO:** suspensión de un sólido en un líquido, de consistencia pastosa, emitida como efluente en diferentes procesos de tratamiento de residuos.

**MACRÓFITA:** planta que es fácilmente visible a simple vista. Plantas superiores, algas macroscópicas, musgos y briofitas adaptadas a la vida en un medio acuático.

**METABOLISMO:** transformaciones químicas y físicas que permiten la utilización de materia y energía por parte de un organismo.

**METALES PESADOS:** elementos de transición y post-transición, entre los que se encuentran algunos de los contaminantes ambientales más peligrosos como el mercurio, el cadmio y el plomo.

**METANOGENÉISIS:** producción biológica de metano (CH<sub>4</sub>).

**MICROBIO O MICROORGANISMO:** cualquier organismo vivo de tamaño microscópico, incluyendo archaeas, bacterias, virus, levaduras, hongos, protozoos y algunas algas.

**MICRONUTRIENTE:** nutriente esencial que requieren las plantas y animales en una cantidad muy pequeña.

**MINA:** excavación que tiene como propósito la explotación económica de un yacimiento mineral; puede ser a cielo abierto, en superficie o subterránea.

**MINA ABANDONADA:** mina que se encuentra clausurada y en la cual no se pretende llevar a cabo operaciones mineras futuras.

**MINA ACTIVA:** mina en la cual se mantienen las labores de explotación.

**NEUTRALIZACIÓN:** adición de un material ácido o alcalino a un agua o a un suelo para ajustar su pH hasta alcanzar un valor neutro.

**NICHO ECOLÓGICO:** comprende todas las interacciones entre el medio vivo (biótico) y el medio físico (abiótico). Función que desempeña cada una de las especies dentro de un ecosistema.

**NUTRIENTE:** sustancia disuelta en el agua que es requerida por organismos vivos para su metabolismo.

**ÓXICO:** ambiente que posee oxígeno molecular y que tiene elevado potencial redox.

**OXIDACIÓN:** proceso en virtud del cual son eliminados los electrones de un átomo o molécula. Proceso químico de combinación con oxígeno que da como resultado una nueva sustancia química.

**OXIDACIÓN BIOLÓGICA:** proceso en el cual los electrones procedentes de un átomo o molécula son transferidos a través del sistema de transporte de electrones de las mitocondrias.

**OXÍGENO DISUELTO:** cantidad de oxígeno molecular (O<sub>2</sub>) existente en un agua.

**PAPIRO (*Cyperus papyrus*):** especie de planta con un tallo de sección triangular que en su extremo superior porta un penacho de hojas con forma de agujas que se proyectan radialmente desde un punto de unión. Se reproduce especialmente a través de sus rizomas.

**PERCOLACIÓN:** penetración de un agua en el interior de una matriz sólida a través de sus intersticios, que es favorecida por la porosidad y la permeabilidad de la matriz sólida.

**PERMEABILIDAD:** capacidad de un medio poroso para permitir que un fluido fluya a través suyo.

**PIRITA:** mineral común que contiene hierro,  $\text{FeS}_2$ .

**POTENCIAL REDOX ( $E_h$ ):** parámetro que mide la fuerza oxidante o reductora de un agua. Altos valores de  $E_h$  significa que las sustancias dominantes en el agua son agentes oxidantes. Por el contrario, valores de  $E_h$  bajos corresponderán a medios reductores.

**PRECIPITACIÓN:** sedimentación de un sólido que ha sido generado a partir de una fase líquida como resultado de una reacción química.

**PROCARIONTE:** célula u organismo que carece de un núcleo verdadero. Célula cuyo cromosoma flota libremente en el citoplasma.

**RECALCITRANTE:** resistente a la biodegradación.

**REFINACIÓN:** proceso de purificación de un metal, en el cual se eliminan las impurezas presentes usando métodos químicos, físicos, eléctricos o combinados.

**RELAVES:** sinónimo de colas.

**RESIDUOS MINEROS:** desmontes, escombreras, colas, desechos y escorias resultantes de las actividades mineras.

**RESPIRACIÓN ANAERÓBICA:** respiración en la que algunas sustancias como  $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$  o  $\text{NO}_3^-$  sirve como aceptor terminal de electrones en vez del  $\text{O}_2$ .

**RIZOMA:** tallo subterráneo con varias yemas que crece de forma horizontal emitiendo raíces y brotes herbáceos de sus nudos.

**RIZOSFERA:** la región inmediatamente adyacente a las raíces de la planta.

**SEDIMENTADOR:** unidad de una planta de tratamiento de aguas que sirve para separar sólidos de líquidos al permitir que los sólidos sedimentables puedan decantar.

**SEDIMENTO:** material sólido que luego de estar suspendido en un líquido puede llegar a ser decantado por la acción de la gravedad.

**SINÉRGICO:** cuando dos componentes de un ecosistema actúan juntos y el efecto neto se ve magnificado con respecto al efecto acumulativo que tendría la actividad aislada de cada una de las componentes.

**SINTROFÍA:** proceso por el que dos o más microorganismos cooperan para degradar una sustancia que ninguno de ellos puede degradar por separado.

**SOCAVÓN:** galería principal de una mina de la cual parten las galerías secundarias.

**SÓLIDOS SUSPENDIDOS:** partículas sólidas que pueden retirarse de un líquido mediante filtración.

**SORCIÓN:** retención de una sustancia en una matriz sólida; los mecanismos de sorción incluyen fenómenos tales como absorción, adsorción e intercambio iónico.

**SUSTRATO:** medio natural sobre el que se asienta y crece una planta.

**TIEMPO DE RETENCIÓN HIDRÁULICO (TRH):** indica el tiempo de permanencia de un agua residual dentro de un sistema de tratamiento.

**TOTORA (*Scirpus*):** plantas acuáticas que son herbáceas perennes, de la familia de las Ciperáceas, entre las que se encuentra *Scirpus californicus* muy común en lagos, esteros y pantanos de América del Sur.

**TOXICIDAD:** capacidad de una sustancia de causar daños en la salud de los seres vivos.

**TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES:** proceso mediante el cual, unas aguas contaminadas son transformadas química y físicamente, con el objeto de reducir los riesgos a la salud y al medio ambiente.

**TURBA:** roca sedimentaria orgánica de formación reciente, formada por la acumulación de restos vegetales, con posterior concentración de carbono, debido a la putrefacción anaeróbica de organismos vegetales muertos. Acumulación de materia vegetal no consolidada y parcialmente descompuesta que se encuentra en hábitats más o menos inundados de pantano o Ciénega.

## RESUMEN

**TÍTULO: UTILIZACIÓN DE LOS HUMEDALES CONSTRUIDOS EN EL TRATAMIENTO DEL DRENAJE ÁCIDO DE MINAS\***

**AUTOR:** Álvaro Iván Guevara Eslava\*\*

**Palabras Claves:** Humedales construidos, drenaje ácido de minas, tratamiento.

Los humedales construidos ofrecen una alternativa efectiva y eficiente de saneamiento de aguas residuales mineras. Esta tecnología se caracteriza por ser relativamente fácil de implementar y de bajo costo. Dados los graves problemas que Colombia afronta en lo que se refiere al tratamiento de desechos provenientes de la explotación minera, es lamentable que en este país los humedales construidos tengan un uso tan limitado como sistemas de remediación.

Esta es una revisión bibliográfica sobre el tratamiento de aguas provenientes del drenaje ácido de minas mediante humedales construidos. Comienza con una exposición sobre el drenaje ácido de minas, en donde se da un énfasis especial en los aspectos químicos y microbiológicos de dicho fenómeno. Después se hace una breve exposición de los métodos activos y pasivos más comunes que se utilizan en el tratamiento de las aguas de mina. Enseguida se exponen las estrategias de remediación del drenaje ácido de mina con humedales construidos. Finalmente se entra a detallar sobre los humedales aeróbicos y anaeróbicos.

Se espera que este documento contribuya a la implementación de humedales en el tratamiento de efluentes mineros, y que sirva de base para trabajos a nivel de maestría o doctorado encaminados al estudio de los tratamientos pasivos del drenaje ácido de mina.

---

\* Monografía

\*\* Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Especialización en Química Ambiental.  
Director Biol. Ricardo Restrepo Manrique. Esp. Química Ambiental.

## SUMMARY

**TITLE: UTILIZATION OF CONSTRUCTED WETLANDS FOR ACID MINE DRAINAGE TREATMENT\*.**

**AUTHOR:** Álvaro Iván Guevara Eslava\*\*

**KEYWORDS:** Constructed Wetlands, Acid mine drainage, treatment.

Constructed wetlands provide an effective and efficient mining waste water treatment. This technology is characterized by being relatively easy to implement and inexpensive. Given the serious problems that Colombia is facing in regard to treatment of waste from mining, it is unfortunate that in this country constructed wetlands have such limited use as remediation systems.

This is a literature review on the treatment of water from acid mine drainage using constructed wetlands. It begins with a discussion of acid mine drainage, where there is a special emphasis on chemical and microbiological aspects of this phenomenon. Afterwards, a brief dissertation about the most common active and passive methods used in the treatment of mine waters. Then it sets out remediation strategies for acid mine drainage with constructed wetlands. Finally it comes to detail on aerobic and anaerobic wetlands.

It is expected that this paper contributes to the implementation of wetlands in the treatment of mining effluents and as a basis for work at masters or doctoral study aimed at passive treatment of acid mine drainage.

---

\*Monograph

\*\* Faculty of Sciences. School of Chemistry. Specialization in Environmental Chemistry.  
Director. Biol. Ricardo Restrepo Manrique. Esp. Environmental Chemistry.

## **DEDICATORIA**

*A la memoria de María Elisa Pirazán Rodríguez.*

*Con tu reciente partida, nos dejas a muchos un gran vacío.*

*Muchas gracias por toda la bondad que desde el comienzo de mi vida prodigaste hacia mí.*

## **AGRADECIMIENTOS**

A los profesores de la Especialización en Química Ambiental, especialmente a mi Director Ricardo Restrepo y a la Profesora Marianny Combariza.

A mis compañeros: Rocío, Nora, Yamile, Carolina, Viviana, Silvia y Javier.

A Elizabeth Bravo.

## INTRODUCCIÓN

Los sistemas de tratamiento de aguas residuales, han desarrollado tecnologías que reproducen la forma como espontáneamente se da la depuración de residuos en la naturaleza. En los reactores que utilizan lodos enriquecidos con bacterias, el papel protagónico de las bacterias como organismos descomponedores, es análogo al que estos mismos organismos desempeñan en la degradación natural de diferentes tipos de materia orgánica.

El uso extensivo de los humedales en el tratamiento tecnificado de vertimientos es de más reciente data que el de los reactores. A pesar de esto, los humedales ya habían tenido una utilización sanitaria en muchas culturas antiguas, la cual se ha extendido a lo largo de varios siglos, subsistiendo hasta el día de hoy. Estos ecosistemas han sido tradicionalmente utilizados para disponer diferentes tipos de residuos, evitando así, que dichos residuos lleguen directamente a otra clase de cuerpos hídricos como quebradas o ríos. Para citar un caso, el Humedal de la Conejera, en Bogotá, recibe descargas de aguas residuales industriales, domésticas y hospitalarias; pero gracias a su gran potencial de autodepuración, es capaz de emitir efluentes con muy buenas remociones de carga contaminante a nivel de la demanda bioquímica de oxígeno (DBO) (Sánchez, 2007). Este uso que se le ha dado a los humedales, ha llevado a una explotación abusiva de estos ecosistemas. La disposición de grandes cantidades de residuos sobre un humedal puede ir acompañada de altas cargas contaminantes que hacen que el humedal pierda su capacidad homeostática, produciéndose así graves problemas de contaminación, que pueden poner en serio riesgo la integridad del humedal.

La gran importancia de los humedales naturales como ecosistemas estratégicos, tiene que ver con que cumplen una gran variedad de funciones, entre las que cabe mencionar las siguientes (Sánchez, 2007):

- Control de inundaciones.
- Purificación del agua.
- Estabilización de líneas costeras.
- Recarga y descarga de acuíferos.
- Retención, detoxificación y eliminación de materia orgánica y sustancias tóxicas.
- Retención de nutrientes.
- Exportación de biomasa.
- Estabilización de microclimas.

El uso descontrolado de humedales naturales como botaderos de residuos líquidos y sólidos, infortunadamente es una práctica que todavía resulta común en algunos países. Esta es una de las causas por las cuales en Colombia los humedales se consideran ecosistemas frágiles de alto riesgo que requieren protecciones especiales. Los humedales construidos (o artificiales) constituyen precisamente una de las mejores alternativas para evitar ese mal uso que tanto daño ha hecho a muchos humedales naturales en Colombia y en el mundo.

Los humedales construidos (en inglés: Constructed Wetlands [CW]) son unidades hechas por el hombre, en donde el agua puede circular a través de un entorno que

ha sido poblado con plantas emergentes tales como espadañas, carrizos y juncos. Estas plantas son acondicionadas en un medio que simula sus condiciones naturales, manteniendo una interacción permanente con diferentes microorganismos. El uso de humedales construidos para tratar vertimientos aprovecha la capacidad que los microorganismos, las plantas y su entorno físico tienen para retener sólidos, depurar residuos y asimilar nutrientes.

La gran popularidad que ha llegado a tener los humedales construidos se debe así a que su tecnología es vista como una alternativa práctica, económica y sostenible para el tratamiento de aguas residuales. A pesar de las virtudes que se les atribuye, la implementación de humedales construidos en Colombia ha sido muy limitada. Esta situación en buena medida se ha dado por desconocimiento, pues es común que los humedales construidos aún sean vistos como métodos alternativos de tratamiento de residuos que juegan un rol secundario con respecto a los denominados “métodos convencionales”.

En lo que respecta al estudio e implementación de humedales construidos, una de las experiencias positivas en Colombia que merece especial mención, ha tenido como epicentro a la ciudad de Pereira. El Grupo de Investigación de Agua y Saneamiento (GIAS) de la Facultad de Ciencias Ambientales de la Universidad Tecnológica de Pereira (UTP) ha estimulado el uso de humedales en el saneamiento de los recursos hídricos de pequeñas localidades y zonas suburbanas del país (especialmente la región cafetera). En el año de 2001 el grupo GIAS de la UTP organizó el evento: “Seminario Humedales Artificiales para el Tratamiento de Aguas Residuales”. En el año de 2007, este grupo de investigación programó en Pereira el Seminario Internacional: Fundamentos y Diseño de Humedales Artificiales para el Tratamiento de Aguas Residuales. Gracias a este impulso, varios de estos sistemas han sido construidos y se tiene proyectada la construcción de muchos otros en la zona cafetera colombiana. En 2012, de nuevo la UTP, organizó el evento: “Panamerican Conference on Wetland

Systems for Water Quality Improvement, Management and Treatment”, el cual se realizó en la ciudad de Pereira y contó con la participación entre otros del célebre ingeniero estadounidense George Tchobanoglous.

En la Universidad Industrial de Santander (UIS), se ha publicado una serie de trabajos de grado sobre humedales construidos, que han explorado diferentes temas: Tratamiento de aguas residuales domésticas (Ramírez *et al.*, 1998; Villareal y Zafra, 2003), Caracterización de humedales construidos a escala piloto de la Universidad de Pamplona (Mogollón, 2005), Tipo de vegetación y su función en los humedales construidos (Arias, 2010), Evaluación de humedales construidos utilizados en el tratamiento de aguas residuales provenientes de la industria avícola (Arena y Nuncira, 2010).

**Figura 1. Utilización de humedales construidos en el tratamiento de aguas residuales en el departamento de Risaralda.**



Fuente: El autor. Fotografías tomadas en el evento: Panamerican Conference on Wetland Systems for Water Quality Improvement, Management and Treatment (Pereira 2012).

Esta monografía del programa de Especialización en Química Ambiental de la Universidad Industrial de Santander, está enmarcada dentro de la misma línea de trabajo sobre el uso de los humedales en el tratamiento de aguas residuales. El aspecto particular que se desarrolla es la utilización de humedales construidos para el tratamiento de aguas provenientes del drenaje ácido de minas.

El primer paso para aprovechar los humedales artificiales como opción económica y práctica en el tratamiento del drenaje ácido de minas, es la divulgación del conocimiento acumulado. Una revisión cuidadosa y sistemática del desarrollo que ha tenido esta tecnología, contribuye muy significativamente a remediar una parte de los graves problemas ambientales asociados con la minería en Colombia.

## 1. GENERALIDADES

### 1.1 DEFINICIÓN DEL PROBLEMA

La minería es una de las actividades que ejercen mayor contaminación en el mundo moderno. Entre las diferentes problemáticas ambientales asociadas con la explotación minera, el drenaje ácido de las minas es una de las que mayor impacto medioambiental reviste. (Neculita *et al.*, 2007).

Según un informe de la Agencia para la Protección Ambiental de los Estados Unidos (Environmental Protection Agency EPA) para el año de 1995, aproximadamente 20000 km de corrientes hídricas en los Estados Unidos estaban degradados por el drenaje de minas. Alrededor de un 90 % de este drenaje de minas, recaía en explotaciones de carbón abandonadas (Ziemkiewich *et al.*, 2003).

El drenaje ácido de minas tradicionalmente ha sido asociado con las explotaciones carboníferas. El carbón es un combustible fósil que tiene como unos de sus componentes sulfuros metálicos, entre los que sobresale la pirita de hierro ( $\text{FeS}_2$ ). La generación del drenaje ácido minero se presenta cuando la pirita de hierro y otros minerales sulfurados (como la galena, que contiene un 86% de plomo y Cd, Sb, Bi, Cu en pequeñas proporciones) se mantienen expuestos a un ambiente aerobio, en estas condiciones estos compuestos experimentan un proceso microbiológico, mediado por bacterias tales como el *Thiobacillus ferrooxidans* (Akçil y Koldas, 2004).

El drenaje ácido de minas se desarrolla durante todo el proceso de extracción del carbón, y durante mucho tiempo después de abandonada la mina, pues las corrientes subterráneas y/o las aguas de escorrentía que penetran la mina se

verán afectadas en su composición con los productos que se forman en dicho proceso (Johnson y Hallberg, 2004).

La transformación química específica que experimenta la pirita de hierro bajo el influjo de las bacterias, es un proceso complejo, que usualmente genera drenajes caracterizados por los bajos valores de pH y por los altos niveles en las concentraciones de hierro y sulfato.

Además de liberar hierro hacia las aguas, el drenaje ácido de minas de carbón, también conlleva a la exposición de las aguas al contacto con otros metales, principalmente: manganeso y aluminio.

El drenaje ácido de las minas no solo está asociado con las explotaciones carboníferas, esta problemática también se presenta en minas de metales como oro, cobre y níquel. En estas minas el impacto medioambiental se ve seriamente agravado por la liberación hacia las aguas de metales y metaloides tóxicos como: As, Cd, Pb, Hg, Cu y Zn. Además de metales pesados, algunos efluentes de la industria minera pueden contener cantidades considerables de otras sustancias tóxicas como los cianuros, haciéndose así, más nocivos para la salud humana y el medioambiente (Akcil y Koldas, 2004).

El hierro y el manganeso comúnmente se encuentran en elevadas concentraciones en las aguas de drenaje de minas de carbón y de minas de metales. Otros metales pesados suelen estar presentes en cantidades muy inferiores (Halberg *et al.*, 2005).

Los procedimientos utilizados para la remediación de las aguas provenientes del drenaje de minas, comúnmente se han clasificado dentro de dos grandes grupos: Los tratamientos activos y los tratamientos pasivos. Los tratamientos tradicionales o activos se basan en coleccionar y tratar químicamente los efluentes ácidos en

plantas de tratamiento. Los tratamientos pasivos han sido destacados por representar una opción más económica y sustentable (Kalin et al.,2005). Dentro de los tratamientos pasivos sobresalen los humedales construidos, cuyo uso para el tratamiento del drenaje ácido de mina ha ido cobrando un gran impulso a partir de la década de 1980. (Johnson y Hallberg, 2004; Kalin *et al.*,2005).

## **1.2 OBJETIVOS**

### **1.2.1 Objetivo general**

Elaborar un documento monográfico sobre el uso de los humedales construidos en el tratamiento de aguas residuales provenientes del drenaje ácido de minas.

### **1.2.2 Objetivos específicos**

- Realizar un estudio sobre el uso actual de los humedales construidos como sistemas de tratamiento del drenaje ácido de minas.
- Detallar los aspectos químicos y microbiológicos involucrados en el drenaje ácido de minas.
- Describir los fenómenos físicos, químicos, fisicoquímicos y biológicos que involucran la interacción entre el suelo, el agua y la biota en un humedal y su relación con la remoción de contaminantes de las aguas de mina.
- Analizar la incidencia de los principales factores bióticos y abióticos que intervienen en el tratamiento de las aguas ácidas de mina con humedales construidos.

- Realizar un análisis comparativo entre humedales aeróbicos y humedales anaeróbicos confrontando su potencial uso en la remediación de aguas residuales mineras.

## **1.3 MARCO REFERENCIAL**

### **1.3.1 Remoción de contaminantes con humedales construidos**

La compleja red de procesos físicos, químicos y biológicos que hacen útiles a los humedales en la captación y/o inmovilización de contaminantes; involucra fenómenos tales como: floculación, precipitación, co-precipitación, sedimentación, filtración, absorción, adsorción, volatilización, complexación (formación de complejos), intercambio aniónico, intercambio catiónico, captación de nutrientes por parte de las plantas y las reacciones de oxidación-reducción mediadas por microorganismos que conllevan a la degradación y mineralización de materia orgánica. Estos procesos incluyen una combinación de reacciones bióticas y abióticas que ocurren en zonas oxidativas y anóxicas. Los principales factores que afectan estos procesos son: pH, temperatura, potencial redox, composición del agua, composición del suelo, características de las descargas, especies de plantas dominantes, actividad microbiana y diversidad microbiana (Champagne, 2007).

Hay una gran variación entre los metales y también entre los humedales en lo que tiene que ver con los porcentajes de remoción. La remoción del hierro del drenaje ácido de mina varía en un rango muy amplio comprendido entre un 28% y un 95%. En el caso del manganeso el rango de remoción puede darse entre un 8% y un 98%. Los mecanismos de remoción y la interrelación de estos mecanismos, no han sido aún bien comprendidos (Ye *et al.*, 2001). Los humedales que contengan sedimentos orgánicos, facilitan la retención de metales como formas residuales

inmovilizadas de sulfuros metálicos, limitando así la biodisponibilidad y la toxicidad de estos elementos, siempre y cuando las capas de sedimentos se mantengan a pH's neutros o alcalinos y en condiciones reductoras. (Champagne, 2007).

**Tabla 1. Relación entre los principales parámetros fisicoquímicos y los mecanismos físicos y/o químicos mediante los cuales se logra su remoción en un humedal.**

Parámetros	Principales mecanismos de remoción
Sólidos Suspendidos	Sedimentación, precipitación y filtración.
DBO y DQO	Sedimentación de materia orgánica, filtración, absorción, Degradación microbiana (aerobia y anaerobia) ejercida principalmente por bacterias que crecen sobre la superficie de las plantas o que forman parte de las biopelículas (biofilms) del humedal.
Nitrógeno	Amonificación, nitrificación, desnitrificación, volatilización, asimilación por parte de plantas y microorganismos.
Fósforo	Absorción, precipitación (con aluminio, hierro, calcio ....), adsorción, captación por parte de las plantas y microorganismos.
Patógenos	Sedimentación y filtración, depredación, muerte natural, muerte por acción de la radiación ultravioleta, secreción de antibióticos desde las raíces de las plantas.
Metales Pesados	Absorción en las raíces de las plantas y detritos, sedimentación, precipitación, filtración.

Fuente: Brix, 1994; Champagne, 2007.

En la tabla anterior se mencionan algunos de los mecanismos usuales en los humedales construidos que contribuyen a la remoción de contaminantes.

### **1.3.2 Ventajas y desventajas de los humedales construidos**

A continuación se enumeran algunas de las ventajas que comúnmente se le atribuyen a los humedales construidos como sistemas de tratamiento (Al-Rekabi *et al.*,2007):

- Son sistemas que utilizan la energía natural ambiental para purificar el agua.
- En el tratamiento de aguas residuales domésticas, son sistemas ideales para pequeños núcleos urbanos de hasta 2000 habitantes.
- En el tratamiento de aguas residuales domésticas, son sistemas ideales para el tratamiento de efluentes en fincas, sitios de camping, y hospedajes localizados en zonas rurales (como los de los parques naturales).
- Constituyen una alternativa muy versátil para el tratamiento de residuos, pues se pueden utilizar con éxito en fines tan diversos como: el saneamiento de pequeños núcleos urbanos, tratamiento de lixiviados de vertederos, explotaciones mineras, drenajes agrícolas, aguas industriales, escorrentías de aguas lluvias y tratamiento de lodos de planta depuradora.
- Los humedales artificiales son sistemas de tratamiento con un costo de construcción y mantenimiento sensiblemente inferior a los tratamientos convencionales.

- Pueden ser adecuados de tal manera que la producción de lodos sea baja o nula.
- Los humedales construidos al ser unas réplicas de ecosistemas naturales, se integran muy bien al medio ambiente, por lo que ofrecen una alternativa de alto valor ecológico y estético para el tratamiento de residuos.
- Pueden llegar a ser incorporados en los sistemas de tratamiento de aguas sin que estos generen malos olores.
- El manejo de los humedales no exige de personal técnico altamente capacitado.

**Figura 2. Humedal construido de la planta piloto de tratamiento de aguas residuales domésticas de la Universidad de Boyacá (Tunja).**



Fuente: El autor.

Como desventajas de los humedales construidos cabe mencionar las siguientes (Al-Rekabi *et al.*,2007):

- Normalmente se necesita disponer de extensas superficies para poder implementar adecuadamente esta tecnología. Pueden llegar a requerir

superficies de tratamiento entre 20 y 80 veces más grandes a las requeridas en tecnologías convencionales.

- Los humedales construidos atraen huéspedes incómodos como zancudos, mosquitos y otros insectos.
- Los humedales de flujo subsuperficial suelen ser muy susceptibles a la colmatación.
- El diseño de los humedales exige personal técnico altamente capacitado.
- Los humedales construidos pueden requerir tiempos de retención muy altos para poder ofrecer eficiencias satisfactorias.

#### **1.4 METODOLOGÍA.**

La elaboración de la monografía comprendió los siguientes procedimientos y actividades:

1. Revisión bibliográfica de bibliotecas y bases de datos virtuales de entidades tales como: La Universidad Industrial de Santander, la Universidad Nacional de Colombia y la Universidad Tecnológica de Pereira.
2. Visitas técnicas a minas y/o a entidades educativas e investigativas para conocer experiencias relacionadas con el tratamiento de aguas provenientes del drenaje ácido de minas.
3. Asistencia a la Conferencia Panamericana en sistemas de humedales para el manejo, tratamiento y mejoramiento de la calidad de agua realizado en la ciudad de Pereira del 26 de febrero al 1 de marzo de 2012.

## 2. EL DRENAJE ÁCIDO DE MINAS

### 2.1 GENERACIÓN E IMPACTO DEL DRENAJE ÁCIDO DE MINAS

En las minas profundas, los drenajes ácidos generalmente representan un problema de menor importancia cuando la mina esta en actividad y los niveles de agua se mantienen artificialmente bajos mediante bombeo. Sin embargo cuando las minas son clausuradas, abandonadas y las bombas dejan de utilizarse, los niveles de las aguas subterráneas contaminadas pueden ascender hasta llegar a ser descargadas fuera del interior de la mina, algunas veces conllevando a eventos catastróficos tales como el que aconteció en la mina Wheal Jane (Reino Unido) en 1992. Estas aguas típicamente conllevan un riesgo adicional para la salud humana y el medioambiente, pues generalmente contienen una elevada concentración de metales (hierro, aluminio, manganeso y posiblemente otros metales pesados) y metaloides (de los cuales el arsénico es el que más preocupación causa). La acidez y los metales disueltos hacen que el drenaje de minas resulte tóxico para la vida acuática. Además, esas aguas contaminadas no son adecuadas para el consumo humano, ni para el uso industrial. La contaminación con metales asociada con el drenaje de minas depende del tipo y cantidad de sulfuros presentes, al igual que de la composición de la roca hospedera. El hierro es el metal que comúnmente predomina (Ziemkiewicz *et al.*, 2003; Johnson y Hallberg, 2005 b).

El agua ácida rica en metales también puede formarse en escombreras y relaves (también llamados colas o estériles, que son los desechos tóxicos subproductos de actividad minera). Debido a los mayores niveles de desagregación, a la poca compactación y la mayor concentración (en el caso de los relaves), de los minerales generadores de acidez, el drenaje ácido que fluye a partir de estos materiales de residuo, puede ser más agresivo que el que proviene de las minas

como tal, pues en estas condiciones se facilita la percolación del agua y la entrada de aire. Otra importante consideración aquí es la problemática a largo plazo pues la generación de drenaje ácido puede extenderse por muchos años después de que la mina ha sido clausurada y las presas para disponer los relaves han quedado fuera de servicio (Johnson y Hallberg, 2005 b).

**Figura 3. Aguas de drenaje ácido de mina con su típico color ocre.**



Fuente: El autor.

Las plantas de generación de energía eléctrica que se abastecen con carbón también producen drenajes ácidos. Tales efluentes son producidos durante el almacenamiento y procesamiento del carbón, y el almacenamiento y disposición en el suelo de los residuos de las cenizas del carbón producidos durante los procesos de combustión. Tal como sucede en las minas, estas descargas contienen una variedad de contaminantes incluyendo metales pesados, sulfatos y acidez (bajo pH), que pueden degradar seriamente la calidad y biodiversidad del agua cuando son arrojados sobre quebradas y ríos (Ye *et al.*,2001).

**Figura 4. Aspectos de la minería artesanal del carbón en el departamento de Boyacá y su impacto directo sobre los cuerpos hídricos.**



Fuente: El autor.

## 2.2 LOS DRENAJES DE MINA ÁCIDOS Y ALCALINOS

El drenaje ácido de minas AMD (en inglés Acid Mine Drainage) se desarrolla generalmente a través de una combinación de procesos químicos y biológicos, por medio de los cuales la pirita ( $\text{FeS}_2$ ) y otros sulfuros metálicos como la pirrotita [sulfuro de hierro (II) no estequiométrico], pueden ser convertidos a sulfatos e hidróxidos metálicos. Cuando los sulfuros son expuestos a agua y oxígeno, se genera el AMD, y cuando la reacción es catalizada por bacterias aerobias tales como *Acidithiobacillus* (principalmente *Thiobacillus ferrooxidans*), el proceso de generación de drenaje ácido se verá seriamente amplificado. De manera que la generación de AMD es un proceso que ocurre naturalmente, pero la minería puede promover su generación, debido al incremento de las cantidades expuestas de minerales que incorporen sulfuros (Akciil *et al.*, 2005; Johnson y Hallberg, 2005).

Después de la oxidación del sulfuro, los productos de la acidez pueden ser inmediatamente arrastrados por agua en movimiento que se desplace sobre la roca o, si no hay agua en movimiento, puede irse acumulando, retardándose así su incorporación a las aguas de escorrentía. Si los productos de la acidez son arrastrados por el agua y de esta forma removidos de los minerales sulfurados, estos pueden eventualmente encontrarse con minerales consumidores de ácido; la neutralización resultante servirá para reducir la acidez y aumentar el pH, pero la concentración de sulfatos usualmente no se verá afectada. Es por esto que la concentración de sulfatos, puede servir como indicador de la extensión del drenaje minero, aun cuando este se vea afectado por el contacto con minerales alcalinos (Akciil *et al.*, 2005).

Aunque el término genérico drenaje ácido de mina es usado frecuentemente para describir descargas de agua de mina, el pH de estas aguas puede estar por encima de 6, particularmente en el punto de descarga (donde las concentraciones de oxígeno disuelto son frecuentemente muy bajas). En el caso del hierro y el

manganeso, estos metales estarán mayoritariamente presentes en su forma reducida ( $\text{Fe}^{+2}$  y  $\text{Mn}^{+2}$ ) en el AMD anóxico, y en estos estados iónicos estos metales son mucho más estables a valores de pH altos, que sus correspondientes formas oxidadas ( $\text{Fe}^{+3}$  y  $\text{MnO}_2$ ). Algunas corrientes de AMD se pueden mantener neutras o alcalinas, aunque otras muestran una marcada declinación en su pH, a medida que se van oxidando. La acidez neta en el AMD, estará condicionada a la presencia de sustancias alcalinas, principalmente bicarbonatos ( $\text{HCO}_3^-$ ) derivados de la disolución de minerales básicos (por ejemplo carbonato de calcio). Los procesos biológicos también pueden generar alcalinidad en las corrientes de AMD. En general sitios ricos en sulfuros y pobres en carbonatos producen drenajes ácidos, mientras que los sitios ricos en carbonatos aunque puedan tener cantidades significativas de sulfuros, típicamente producen aguas de drenaje alcalinas o neutras (Ziemkiewicz *et al.*, 2003).

### **2.2.1 La pirita de hierro**

La pirita de hierro es el sulfuro más abundante en el planeta. Se caracteriza por formar una estructura cristalina altamente insoluble. Es muy común que se encuentre en carbones bituminosos, pero también es común encontrarla en muchos otros depósitos minerales, en donde esta asociada con otros sulfuros metálicos (como la esfalerita, que es un sulfuro de zinc  $\text{ZnS}$ ). En los depósitos de carbón el contenido de sulfuros orgánicos: pirita, marcasita y otros sulfuros de hierro, es muy variable, generalmente se encuentra en un rango comprendido entre un 1 y un 20% (Johnson y Hallberg, 2005 b; Madigal *et al.*, 2000).

La oxidación de la pirita es un proceso que combina reacciones catalizadas química y enzimáticamente. En este proceso puede haber dos aceptores de electrones: oxígeno molecular ( $\text{O}_2$ ) y ion férrico ( $\text{Fe}^{+3}$ ). En la desintegración de la pirita se pueden alcanzar valores de pH tan bajos como 2. El ácido formado ataca

otros minerales presentes en la roca, liberando metales como el aluminio que en forma iónica ( $Al^{+3}$ ) es soluble solo a pH bajo (Madigal *et al.*,2000).

## **2.3 REACCIONES QUÍMICAS INVOLUCRADAS EN EL DRENAJE ÁCIDO DE MINAS**

Los ingredientes primarios para la generación de AMD son los siguientes (Akcil y koldas, 2006):

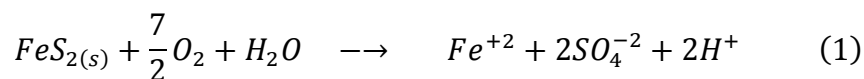
- a) Minerales que tengan incorporados sulfuros.
- b) Agua o humedad artificial.
- c) Un oxidante, comúnmente oxígeno proveniente de la atmósfera.

En la mayoría de los casos las bacterias juegan un rol fundamental en el aumento de la velocidad de generación de ácido; la inhibición de la actividad bacteriana puede así mismo reducir el ritmo de generación.

Se conocen bien las reacciones que están involucradas en el AMD proveniente de la transformación de la pirita las cuales, son explicadas a continuación (Akcil y koldas, 2006; Neculita *et al.*,2007).

### **2.3.1 Generación primaria de iones ferrosos, acidez y sulfatos**

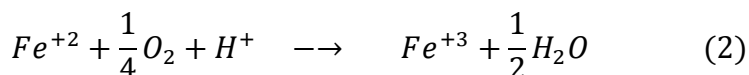
El proceso se inicia a pH neutro, o cercano a la neutralidad, al generarse iones  $Fe^{+2}$  y  $SO_4^{-2}$  como productos de la oxidación de la pirita, etapa que conlleva a un incremento en los sólidos disueltos totales y en la acidez del agua.



La oxidación de los iones sulfuros puede ser acelerada en presencia de la bacteria *Thiobacillus spp.*

### 2.3.2 Oxidación del hierro ferroso a hierro férrico

La siguiente etapa ocurre a un valor de pH bajo (<4) y corresponde a la oxidación del hierro ferroso a hierro férrico. Dicha etapa del proceso puede ser impulsada tanto por el O<sub>2</sub> proveniente del medio circundante como por la actividad bacteriana. Con el pH bajo, la oxidación química del hierro ferroso es lenta, razón por la cual primará la oxidación bacteriana.

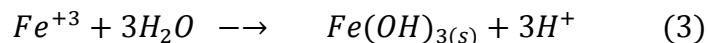


Las bacterias ferro oxidantes, muchas de las cuales tienden a ser mas activas en un intervalo de pH comprendido entre 2,0 y 4,0, pueden incrementar la velocidad de la oxidación del Fe<sup>+2</sup> por un factor superior a 10<sup>6</sup> (Neculita *et al.*,2007). La *Thiobacillus ferrooxidans* puede catalizar la oxidación del hierro ferroso en un proceso primario generador de energía. Debido a la poca energía que se genera en la oxidación de hierro ferroso a férrico, estas bacterias tienen que oxidar grandes cantidades de hierro para desarrollarse. Por consiguiente una pequeña cantidad de bacterias puede causar la precipitación de una gran cantidad de hierro (Madigal *et al.*,2000).

### 2.3.3 Generación de hidróxido férrico

El hierro férrico presenta una baja solubilidad en agua cuando el valor de pH está por encima de 2,5, por lo que en su mayoría precipitará como hidróxido férrico

Fe(OH)<sub>3</sub> quedando en solución un pequeño remanente de Fe<sup>+3</sup>. La generación de iones H<sup>+</sup> a partir del hierro férrico, producirá una disminución en el pH.



La hidrólisis del Fe<sup>+3</sup> para formar hidróxido férrico insoluble es un proceso pH-dependiente que ocurre rápidamente cuando el pH > 4 (Sangwoo *et al.*, 2008).

### 2.3.4 Generación secundaria de iones ferrosos, acidez y sulfatos

Como el pH decrece, el ciclo se reinicia porque el hierro férrico que permanece en solución (Fe<sup>+3</sup>) actúa como agente oxidante de la pirita, generando hierro ferroso adicional y acidez, retroalimentándose así el proceso, hasta un punto tal que todo el hierro férrico (o la pirita) se puedan agotar:

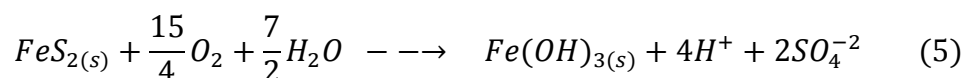
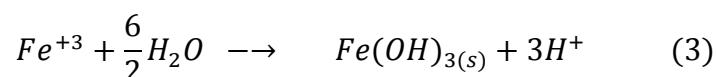
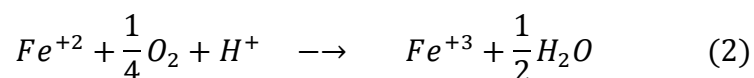
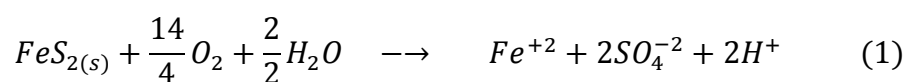


La velocidad de oxidación de la pirita por medio del Fe<sup>+3</sup> es mucho más grande que su velocidad de oxidación por medio del O<sub>2</sub>. Además, la oxidación de un mol de pirita con Fe<sup>+3</sup> produce 16 moles de H<sup>+</sup> (ecuación 4) comparado con solo 2 moles de H<sup>+</sup> en la oxidación de un mol de pirita con O<sub>2</sub> (ecuación 1). Por esta razón, la oxidación de Fe<sup>+2</sup> a Fe<sup>+3</sup> (ecuación 2) es generalmente referida como “la etapa que determina la velocidad” en el AMD (Neculita *et al.*, 2007). Para valores de pH por encima de 4, esta reacción puede ser mediada química o biológicamente (por bacterias oxidantes del hierro como la *Gallionella ferruginea*). En cambio para los valores de pH por debajo de 4, la oxidación abiótica del hierro es insignificante, y por lo tanto la actividad de las bacterias ferro-oxidantes, que van de moderadamente a extremadamente acidófilas, jugará un papel fundamental en la producción del AMD. La oxidación bacteriana del hierro en el

AMD, se constituye así en la etapa clave que retroalimenta la transformación de la pirita, y conlleva a que la generación de efluentes ácidos de mina ricos en sulfatos y hierro se pueda llegar a prolongar por largos periodos de tiempo, pues el fenómeno se hace auto-sostenible (Kalin *et al.*, 2005; Johnson y Hallberg, 2005 b)).

### 2.3.5 Reacción Global

La reacción global (5) que representa la oxidación de la pirita cuando el agente oxidante es el  $O_2$ , es obtenida a continuación después de sumar las reacciones 1, 2 y 3.



La ecuación 5 sintetiza el proceso completo de oxidación de la pirita. Esta ecuación también puede ser escrita tal como se presenta a continuación, en donde solo se utilizan números enteros para los coeficientes estequiométricos:

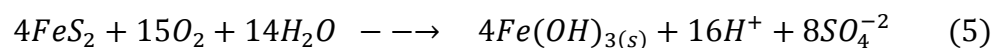
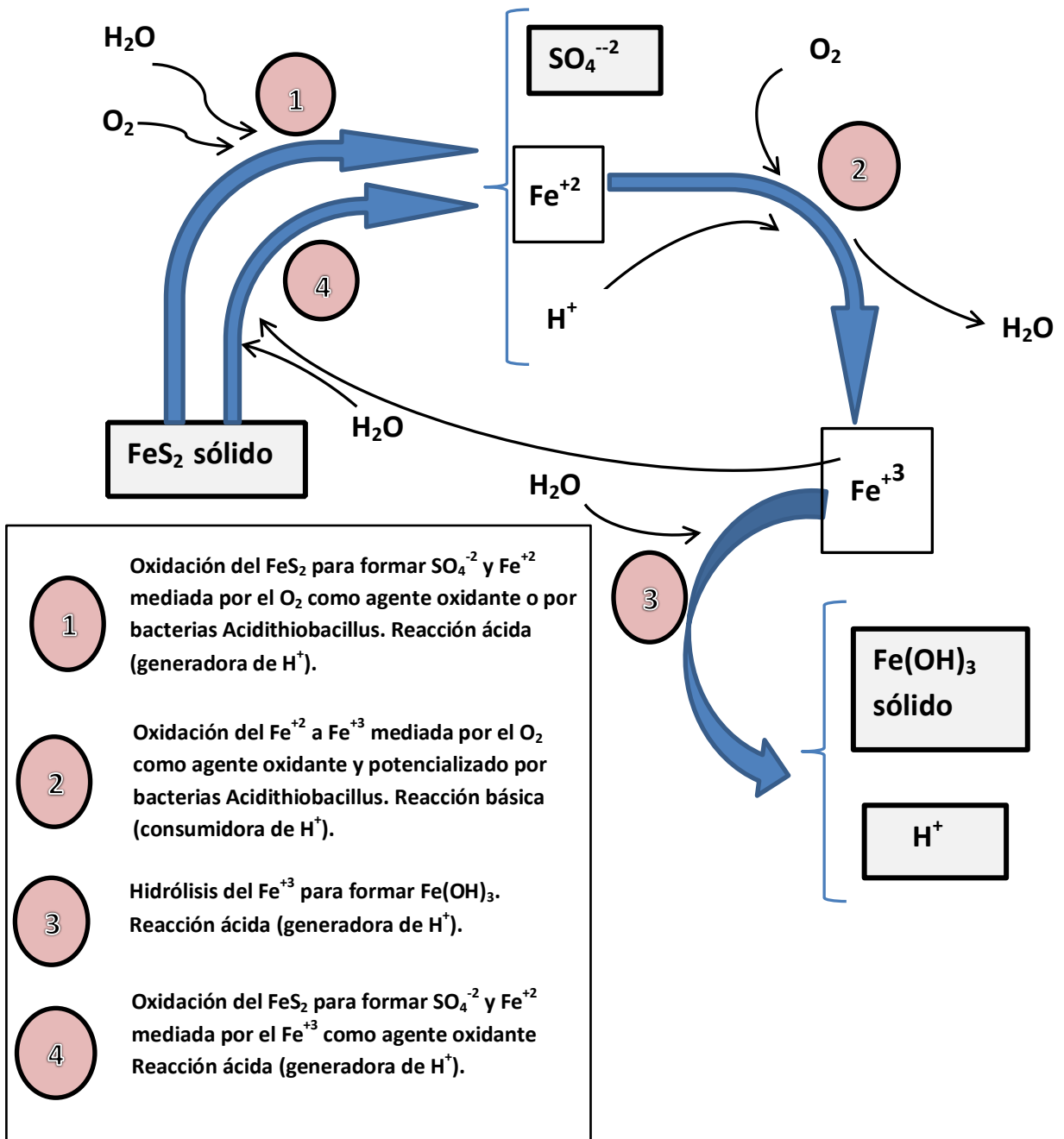


Figura 5. Esquema simplificado de la química del drenaje ácido de minas.



Fuente: El autor.

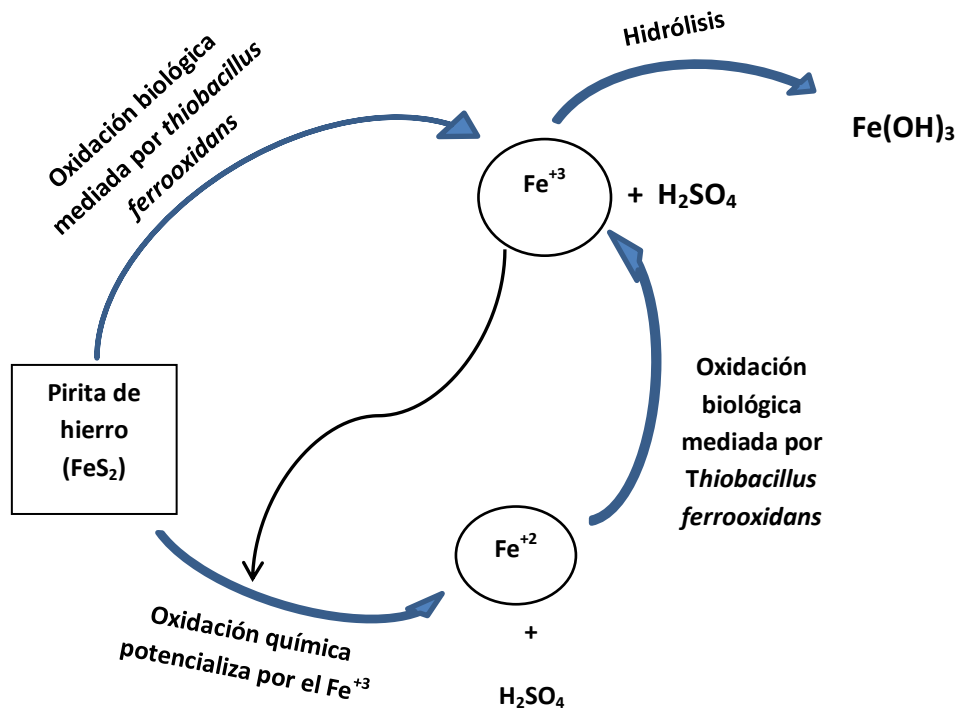
### 2.3.6 Aspectos más relevantes

Después de haber explicado en detalle el mecanismo de la reacción química mediante el cual se produce el drenaje ácido de minas, a continuación, se destacan los aspectos más relevantes del fenómeno, que pueden ser comprendidos a partir de su mecanismo de reacción.

- 1) En la mayoría de los casos, el agente oxidante principal envuelto en la oxidación de la pirita, es el ion férrico  $\text{Fe}^{+3}$ , y no la molécula de oxígeno  $\text{O}_2$ .
- 2) La oxidación de la pirita es un proceso que involucra una reacción “oxígeno – independiente”: el ataque del ion férrico sobre el mineral, y unas reacciones “oxígeno – dependientes”: la oxidación del hierro ferroso a hierro férrico y la oxidación hasta la forma de sulfatos de los sulfuros.
- 3) La secuencia de reacciones mediante las cuales se desarrolla el drenaje ácido de minas, produce un aumento progresivo en la acidez del agua, que conlleva a la movilización de metales en residuos mineros.
- 4) La acidez total o “neta” en el AMD se deriva de:
  - a) La acidez asociada con la oxidación de los iones sulfuros.
  - b) La acidez que se deriva de la hidrolisis experimentada por metales solubles como hierro, aluminio y manganeso.
  - c) La acidez debida al dióxido de carbono disuelto.
- 5) A valores de pH bajos, las bacterias ferro-oxidantes amplifican la oxidación de iones ferrosos a férricos. Los iones férricos formados bajo condiciones ácidas, al ser solubles, pueden reaccionar espontáneamente con más pirita para

oxidarla, produciéndose iones ferrosos y iones sulfato. Los iones ferrosos formados son oxidados de nuevo a iones férricos por las bacterias, y estos iones férricos, a su vez, reaccionan con más pirita. Por tanto, la oxidación de la pirita aumenta progresiva y rápidamente en un proceso de retroalimentación. Este proceso se conoce como *ciclo de propagación*, y es el que explica porque el drenaje ácido de minas se puede prolongar por largos periodos de tiempo (Madigal *et al.*,2000).

**Figura 6. Esquema que ilustra el ciclo de propagación del AMD.**



Fuente: El autor.

Las reacciones químicas involucradas en el AMD, fueron referidas a la oxidación de la pirita. Para otros sulfuros como la pirrotita ( $\text{FeS}$ ) y la calcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), la estequiometría de las reacciones y/o el metal cambia. Las reacciones, sus estequiometrías y sus correspondientes velocidades también cambiarían cuando

intervenga otra sustancia química diferente en el rol de agente oxidante (Akciil y koldas, 2006).

## **2.4 MICROBIOLOGÍA DEL DRENAJE ÁCIDO DE MINAS**

Ya se ha dicho que la oxidación del hierro ferroso a férrico en aguas de mina acidificadas ( $\text{pH} < 4$ ) es grandemente acelerada por organismos procariotas ferro-oxidantes (bacterias y arqueas) muchas de las cuales son autótrofas, es decir que al igual que las plantas verdes, fijan carbono inorgánico y tienen requerimientos nutricionales mínimos. La oxidación bacteriana del azufre presente en sulfuros como la piritita y pirrotita, acelera la generación del AMD, pues la oxidación de sulfuros catalizada por estas bacterias puede tener velocidades de reacción con un orden de magnitud un millón de veces más grandes que la misma reacción en un medioambiente abiótico (Johnson y Hallberg, 2005 b; Champagne, 2007).

Se ha llegado a establecer que existe una considerable biodiversidad de procariotas ferro-oxidantes, con diferente afinidad por el hierro ferroso y diferentes temperatura y pH óptimos. De acuerdo con esto para una condición particular de un AMD existirán ciertas especies de procariotas ferro-oxidantes más apropiadas que otras, por ejemplo las bacterias moderadamente acidofílicas: *Thiomonas spp*, acelerarán la oxidación del hierro en aguas de mina con pH por encima de 3 (Johnson y Hallberg, 2005 b).

La *Acidithiobacillus ferrooxidans* es el microorganismo ferro-oxidante que mas se ha estudiado y por lo tanto el que mejor se conoce, esta es una bacteria forzosamente acidofílica que también tiene la capacidad de oxidar varios compuestos inorgánicos de azufre en forma reducida. El factor limitante de la velocidad en la oxidación biológica del hierro es generalmente el número de bacterias ferro-oxidantes presentes (Johnson y Hallberg, 2005 b).

La *Thiobacillus ferrooxidans* vive en ambientes en los que el ácido sulfúrico es el ácido dominante y donde, además, hay gran cantidad de sulfato. En estas condiciones el hierro férrico no precipita como hidróxido, sino formando un complejo de sulfato mineral llamado jarosita [el cual normalmente se encuentra en la forma  $\text{HFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ]. La Jarosita es un precipitado de coloración ocre o marrón, causante del aspecto típico que caracteriza el drenaje ácido de las minas (Madigal *et al.*, 2000).

## **2.5 FACTORES QUE INFLUYEN EN EL DRENAJE ÁCIDO DE MINAS**

La mineralogía y otros factores que afectan la formación de AMD son muy variables de un sitio a otro. La predicción del potencial para el AMD puede ser reto difícil y costoso.

Los principales factores que determinan la velocidad de generación ácida son (Akcil y koldas, 2006):

- pH
- Temperatura
- Tipos de sulfuros
- Área superficial de los sulfuros metálicos expuestos
- Energía de activación química requerida para la generación de ácido
- Concentración de oxígeno
- Grado de saturación con agua

- Actividad química del  $\text{Fe}^{+3}$
- La actividad bacteriana

Los factores químicos, biológicos y físicos son importantes para determinar la velocidad de generación de ácido. Factores físicos, particularmente la permeabilidad de las rocas de desecho arrojadas, resulta particularmente importantes. Vertederos con alta permeabilidad tienen alto ingreso de oxígeno, el cual contribuye con altas velocidades de reacciones químicas. La mayoría de los análisis de *Acidithiobacillus ferrooxidans*, llevan envuelta la oxidación de la pirita ( $\text{FeS}_2$ ), Sin embargo, la bacteria puede acelerar la oxidación de sulfuros de antimonio, galio, molibdeno, arsénico, cobre, cadmio, cobalto, níquel, plomo y zinc. Las condiciones medioambientales pueden favorecer la actividad bacteriana. Por ejemplo, *Acidithiobacillus ferrooxidans* es más activa en agua con un pH por debajo de 3,2. Si las condiciones no son favorables la influencia bacteriana sobre la generación ácida será mínima (Akcil y Koldas, 2006).

### 3. TRATAMIENTO DEL DRENAJE ÁCIDO DE MINAS

#### 3.1 ALTERNATIVAS

Cada mina es única en términos de su potencial para el AMD, así, la naturaleza y dimensión de los riesgos asociados y la factibilidad de las opciones de mitigación puede variar de un sitio a otro. No hay métodos estandarizados para clasificar, medir y reducir el riesgo de AMD (Akcil y Koldas, 2006).

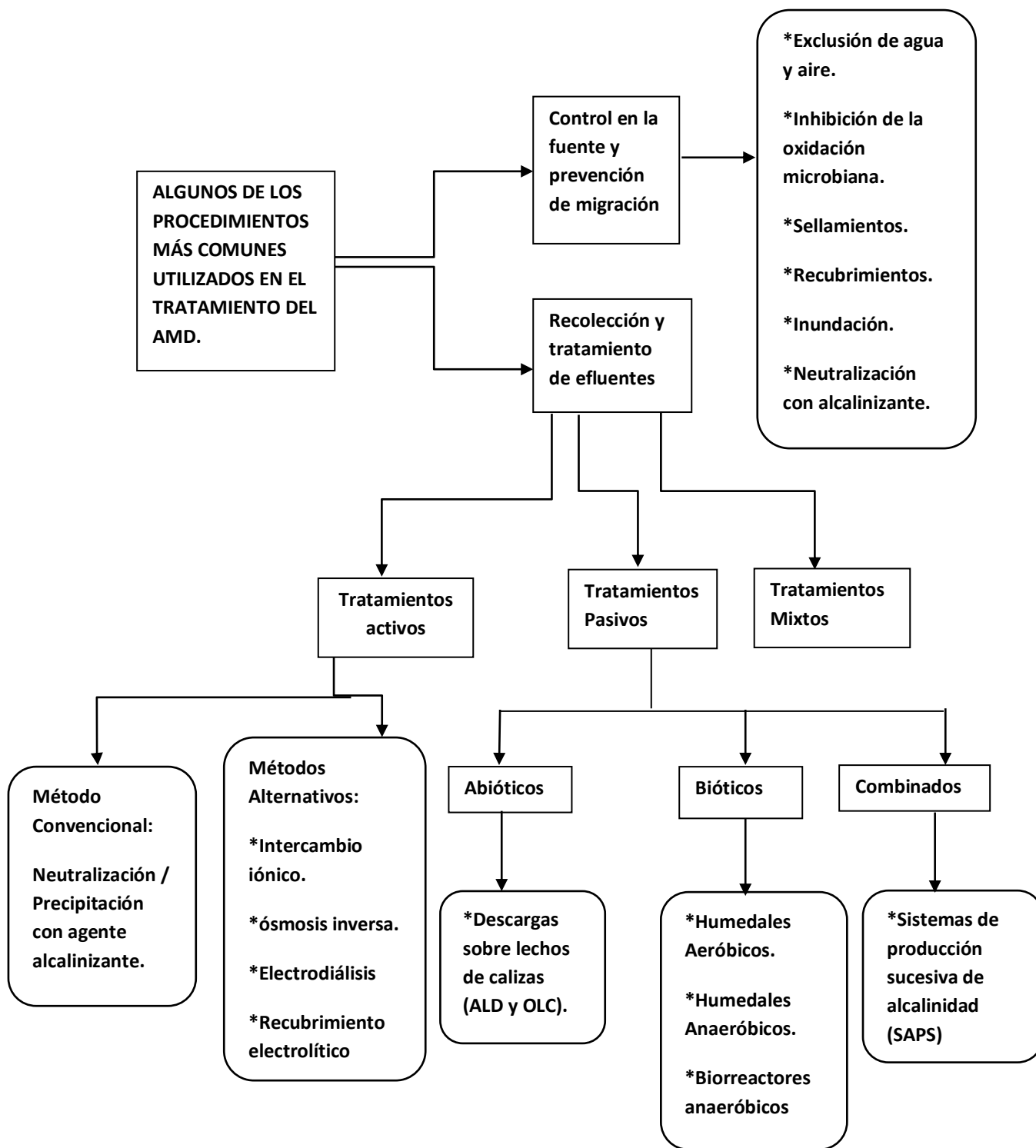
El impacto medioambiental del AMD, puede ser minimizado en dos niveles básicos:

- Mediante control en la fuente, de los procesos de generación de acidez y/o el despliegue de medidas de prevención de la migración del drenaje ácido.
- Mediante la recolección y tratamiento de efluentes.

Siguiendo aquel axioma que dice que “prevenir es mejor que curar”, la prevención de la formación o de la migración del ADM desde su fuente, generalmente se considera la mejor opción para el tratamiento de este problema medioambiental, sin embargo esto no resulta fácil ni pragmático en muchas locaciones, y en tales casos, es necesario coleccionar, tratar, y luego si descargar el agua de mina. El éxito global del manejo del impacto medioambiental asociado con ADM esta en diseñar e implementar medidas de mitigación que minimicen el impacto residual de la mina (Johnson y Hallberg, 2005 b).

En la figura 7 se presenta un esquema en donde se incluyen los principales métodos de tratamiento del drenaje ácido de minas, tanto de control en la fuente y prevención de migración, como de recolección y tratamiento de efluentes.

**Figura 7. Tratamiento del drenaje ácido de minas.**



Fuente: El autor.

### **3.2 CONTROL EN LA FUENTE Y PREVENCIÓN DE LA MIGRACIÓN DEL ADM**

Puesto que tanto el oxígeno como el agua se requieren para perpetuar la formación del AMD, se infiere que al excluir uno de estos dos o los dos, resulta posible prevenir o minimizar la producción de AMD. Los principales métodos que han sido evaluados con esta finalidad son los siguientes (Akcil y koldas, 2006):

- Desviación del agua superficial que fluye hacia el sitio de contaminación.
- Prevención de la infiltración de agua subterránea dentro del sitio de polución.
- Prevención de la infiltración de aguas lluvias y de escorrentía dentro de la fuente de contaminación.
- Inundación/ sellamiento de minas subterráneas.
- Disposición de desechos mineros dentro de depósitos de aguas profundas.
- Disposición de pilas de desechos dentro de depósitos sellados localizados superficialmente.
- Mezclado de residuos minerales.
- Solidificación total de desechos.
- Aplicación de biosidas para contrarrestar la actividad bacteriana.
- Microencapsulación (recubrimiento).

Las principales técnicas de control en la fuente son brevemente descritas a continuación:

Con el fin de evitar el contacto con potenciales fuentes de ADM de las aguas de corrientes superficiales, lluvias, de escorrentía o subterráneas, se han utilizado

diferentes tipos de dispositivos mecánicos como: platos, capas sellantes de materiales impermeables, sistemas colectores, muros y zanjas.

Una forma mediante la cual se puede lograr el aislamiento de una potencial fuente generadora de ADM es inundando y sellando minas profundas abandonadas. El oxígeno disuelto presente en los aguas de inundación será consumido por microorganismos presentes (como aquellos capaces de oxidar minerales), y su restitución por transferencia de masa y difusión, será impedida por el sellamiento de la mina. Si embargo, esto solo es posible de realizar en aquellas minas donde se conozca la localización precisa de todos los socavones y pozos de ventilación, y en donde no se presenten entradas de aguas que transporten oxígeno disuelto (Johnson y Hallberg, 2005 b).

Algunos depósitos de aguas subterráneas pueden ser usados para la disposición y almacenamiento de relaves de mina que son potenciales productores de acidez. De nuevo, el objetivo es prevenir el contacto entre los minerales y el oxígeno disuelto. Los relaves pueden quedar cubiertos con una capa de agua de poca profundidad, y su efectividad puede ser mejorada cubriendo de antemano los relaves con una capa de sedimentos o materia orgánica, la cual ofrece un doble beneficio: limita el ingreso de oxígeno y proporciona protección contra la re-suspensión de los relaves. Los cubrimientos secos se usan en depósitos superficiales de relaves provenientes de minerales reactivos, a los cuales también se les puede incorporar una capa de materia orgánica. Para la capa sellante que cubre los relaves, usualmente se utiliza arcilla (Johnson y Hallberg, 2005 b).

Como tecnología de recubrimiento se ha implementado la aplicación de fosfato soluble (junto con peróxido de hidrógeno). La oxidación de la pirita incorporada en residuos mineros con el peróxido, produce hierro férrico, el cual reacciona con los fosfatos para formar una “coraza” protector de fosfato férrico sobre los residuos mineros. La precipitación del hierro (III) en la forma de fosfato férrico ( $\text{FePO}_4$ ),

reduce su potencialidad para actuar como agente oxidante de minerales sulfurados (Johnson y Hallberg, 2005 b).

Finalmente como las bacterias oxidantes de hierro y azufre, juegan un papel determinante en la generación del AMD, actuando como auténticas “devoradoras de rocas”, varios ensayos a nivel tanto de laboratorio como de campo han ido encaminados a inhibir su actividad en escombros y relaves. Esto se ha ensayado principalmente con surfactantes aniónicos tales como el dodecil sulfato de sodio (SDS), sustancia que resulta altamente tóxica para este grupo de microorganismos. Sin embargo, la efectividad de las aplicaciones de biosida ha resultado ser altamente variable, por lo que este procedimiento se suele implementar solo para controles a corto plazo del problema requiriendo aplicaciones repetidas de los reactivos químicos (Johnson y Hallberg, 2005 b).

### **3.3 RECOLECCIÓN Y TRATAMIENTO DE EFLUENTES**

Debido a las dificultades prácticas envueltas en los procedimientos que inhiben en la fuente la formación de AMD, generalmente, la única alternativa es minimizar el impacto que estas aguas contaminadas producen sobre los ríos y demás corrientes receptoras. Estos procedimientos irán encaminados a la recolección y tratamiento de efluentes, y se conocen como métodos de remediación del ADM (Johnson y Hallberg, 2005 b).

Una cierta cantidad de factores determinan el nivel de sofisticación del sistema de tratamiento que es necesario implementar. Estos incluyen:

- Las características químicas de AMD.
- Los caudales de agua que necesitan se tratados.

- El clima local.
- Las características del terreno.
- Las características de los lodos.
- La vida útil del sistema de tratamiento.

Se dispone de varias opciones para la remediación del ADM, las cuales pueden ser divididas en químicas o biológicas, dependiendo de los mecanismos que priman en los procesos de neutralización de ADM y la remoción de metales de la solución. Otra forma de clasificar estos procedimientos es en activos y pasivos (Ziemkiewicz *et al.*, 2003).

Los métodos activos de remediación son aquellos que requieren un suministro continuo de recursos para sustentar el proceso, generalmente, aunque no exclusivamente, se basan en la continua aplicación de materiales alcalinos para neutralizar las aguas ácidas de mina y precipitar metales.

Los métodos pasivos requieren el suministro de cantidades relativamente pequeñas de recursos una vez que el proceso entra en operación. En esta categoría están clasificados los humedales naturales y construidos.

### **3.3.1 Tratamientos Activos**

**3.3.1.1 Neutralización / Precipitación con agente alcalinizante:** Tal como ya se ha explicado, cuando la explotación de una mina abandonada ha cesado, esta puede seguir emitiendo una considerable cantidad de agua ácida durante muchos años, capaz de emerger desde las profundidades hacia la superficie. En el intento por evitar que el agua subterránea afecte los ambientes y ecosistemas superficiales, lo primero que se ha ensayado es la construcción de represas que

retengan el agua emergente. Una planta de tratamiento de aguas o una planta de desalinización pueden ser construidas, haciendo posible que el agua de mina se adecue a los estándares de agua potable, industrial o agrícola. El agua contaminada con AMD será colectada y sometida a un tratamiento que permita remover metales e incrementar el valor del pH, antes de ser descargada a una fuente natural (Akcil y Koldas, 2006).

Tradicionalmente, el tratamiento del AMD se ha hecho utilizando algún reactivo alcalino, como la cal, para neutralizar acidez, aumentar el pH, y precipitar metales como hidróxidos y carbonatos. Estos productos pueden ser floculados, formando un lodo, el cual una vez se ha sedimentado, hace que el efluente líquido se clarifique, y así pueda ser descargado a un cuerpo de agua receptor. La elevación en el pH, cumple una función adicional, pues cuando se sobrepasa el rango de acción de las bacterias ferro-oxidantes la velocidad de generación de ácido se ve radicalmente reducida.

La neutralización /precipitación con cal es referida en los círculos mineros como el “proceso químico”. El AMD es descargado directamente a una cámara de mezcla rápida donde la cal hidratada es adicionada en forma seca o disuelta. Concentraciones bajas de ion ferroso (<50 mg/L) son tratadas a un pH de 6,5 – 8,0 y así descargadas directamente a una cámara de sedimentación, donde los metales pesados son removidos de la solución mediante precipitación (Akcil y koldas, 2006).

Además de la cal hidratada ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), otros químicos que usualmente se han usado para tratar el AMD son:

Cal viva ( $\text{CaO}$ )

Caliza ( $\text{CaCO}_3$ )

Soda ash ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )

Soda cáustica ( $\text{NaOH}$ )

Óxido de magnesio ( $\text{MgO}$ )

Hidróxido de magnesio [ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ]

Amoniaco ( $\text{NH}_3$ )

Peróxido de calcio ( $\text{CaO}_2$ )

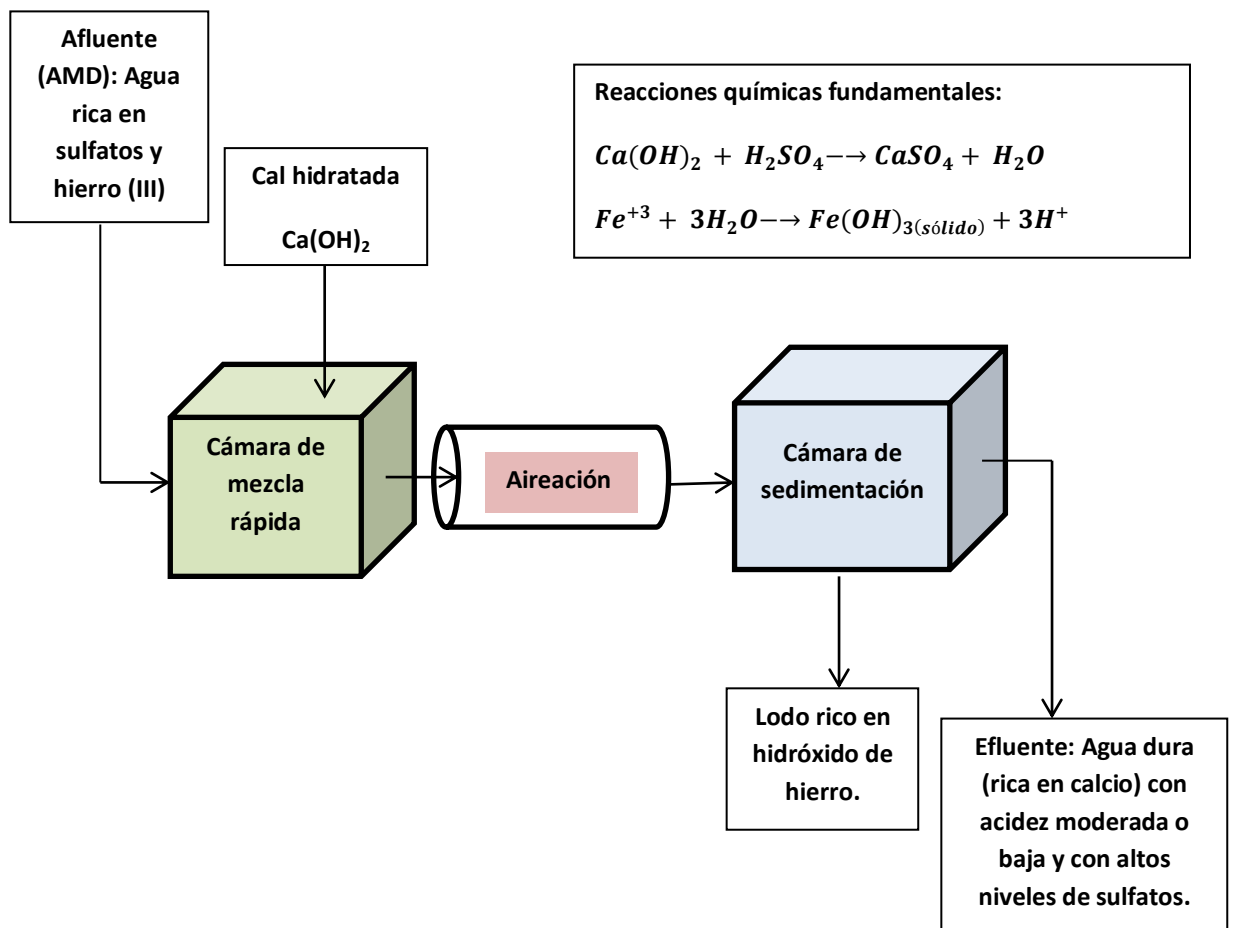
La preferencia del reactivo utilizado para tratar el AMD, tendrá que ver con las variaciones en costo y efectividad. Aunque la caliza es generalmente un reactivo barato, y que su aplicación produce bajos volúmenes de lodo, este reactivo no es usado extensivamente, principalmente porque el dióxido de carbono actúa como un buffer, haciendo difícil elevar el pH por encima de 6. La caliza también es ineficiente para tratar aguas con alto contenido de hierro ferroso, y el método de aplicación es más complejo que el que involucra la cal. El hidróxido de sodio es alrededor de 1,5 veces más efectivo pero alrededor de 9 veces más costoso que la cal. La remoción de sulfato como yeso ( $\text{CaSO}_4$ ) es estimulada cuando se neutraliza con un reactivo que contenga calcio (Johnson y Hallberg, 2005 b).

La caliza triturada también puede ser añadida al agua. En algunos casos el tratamiento conjunto del AMD con cal y caliza puede llevar a resultados más deseables.

La precipitación de metales específicos ocurre a niveles de pH particulares. Por ejemplo, hidróxidos de  $\text{Fe}^{+3}$  precipitan alrededor de  $\text{pH}=3$ , mientras que los de aluminio a pH comprendido entre 3,7 y 4,5. La precipitación de iones metálicos divalentes suele darse en el rango alcalino de pH: el níquel alrededor de  $\text{pH}=8$ , el hierro ferroso a un pH entre 8 y 9 el zinc a un pH superior a 9. Además el cambio

de estado de los metales de solubles en fase líquida a sólidos, es un proceso heterogéneo y lento en comparación con la neutralización de los iones hidronios la cual es homogénea y rápida. A pesar de la importancia del pH, no es el único factor importante en la remoción de metales del AMD, también se debe tener en cuenta factores como la temperatura y el potencial redox. (Kalin *et al.*, 2005).

**Figura 8. Esquema que ilustra el tratamiento convencional básico del drenaje ácido de minas utilizando cal.**



Fuente: El autor.

En síntesis, el método de neutralización/ precipitación para el tratamiento de AMD, ofrece los siguientes beneficios a medida que este va siendo implementado (Akcil y koldas, 2006):

- Remoción de acidez y adición de alcalinidad.
- Aumento del pH.
- precipitación de metales pesados en forma de hidróxidos.
- Inhibición de la oxidación bacteriana del hierro ferroso a hierro férrico.
- Posibilidad de remover sulfatos, una vez que la solubilidad del sulfato de calcio sea excedida por la adición de suficiente calcio.

Como desventajas del método de neutralización/ precipitación para el tratamiento de AMD cabe mencionar:

- El agua neutralizada contendrá sulfatos, principalmente de magnesio y calcio, lo que se manifiesta en un producto secundario constituido por un agua con altos niveles de dureza que va a reincidir negativamente en los cuerpos de agua receptores.
- No es un método auto-sostenible pues su continuidad exige una demanda permanente de agentes alcalinizantes.
- El AMD es un sistema amortiguador de tal complejidad que la adición de cal, en si misma no conlleva a la precipitación completa del hierro y otros metales basado sobre sus equivalencias estequiométricas.

- Los lodos producidos requieren una disposición muy cuidadosa para prevenir la re-emisión de metales al ambiente.

Kalin et al (2005) concluye con la siguiente afirmación su discusión sobre el método convencional de tratamiento del AMD: “La cal es efectiva para remover metales y iones hidrónios del drenaje de minas pero crea residuos secundarios abundantes e inestables. No es la panacea y no puede ser considerado como un procedimiento medioambientalmente sostenible”.

**3.3.1.2 Otros tratamientos activos:** Otro método que se ha ensayado para el tratamiento del drenaje ácido de minas es el intercambio iónico con resinas para absorber del AMD, cationes (como  $\text{Ca}^{+2}$ ) y aniones (como  $\text{SO}_4^{-2}$ ) intercambiándolos por iones hidronio y iones hidroxilo, respectivamente. Este es un método muy bien conocido, usado para la desionización de soluciones. Cuando la resina está completamente saturada, esta deberá ser regenerada con un ácido y un álcali, respectivamente. Comúnmente el ácido sulfúrico y la cal son usados para este fin debido a su bajo costo, aun así, la demande de estos reactivos representa un 85% del costo operacional del proceso (Akcil y koldas, 2006).

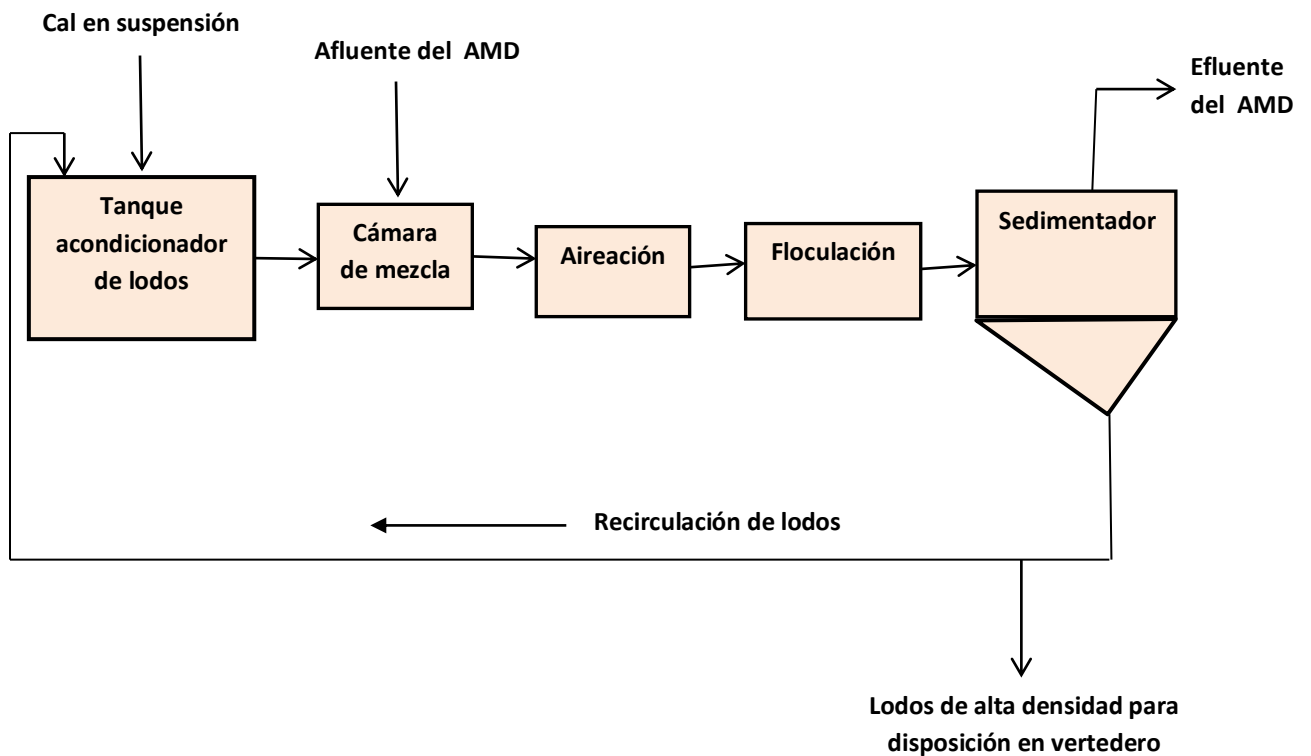
Además del tratamiento con alcalinizantes y el intercambio iónico, otras tecnologías activas como la ósmosis inversa, la electrodiálisis y el recubrimiento electrolítico están también disponibles, pero son caras y poco propicias para implementar en sitios remotos por lo que no tiene un uso común en el tratamiento de AMD.

Aunque los métodos activos utilizados para el tratamiento del AMD, han tenido un uso extensivo, estos métodos presentan una serie de desventajas, que hacen de los métodos pasivos, una mejor opción en muchas situaciones prácticas. Los sistemas de tratamiento activos requieren de acceso y mantenimiento permanente; pues involucran el manejo de motores y bombas, el suministro

continuo de reactivos, la remoción de flóculos que van quedando sedimentados, disposición de lodos...etc. Es así como estos sistemas son confiables y efectivos, si regularmente son controlados, pero su costo, demanda de energía y requerimientos de mantenimiento los hacen impracticables en las minas abandonadas más remotas (Ziemkiewicz *et al.*, 2003).

La implementación de refinamientos ha conllevado a mejorar la eficiencia de los procesos activos y reducir problemas asociados con la producción de lodos voluminosos. Por ejemplo la adición en varios pasos de reactivos, controlando las variaciones de pH, puede propiciar la remoción selectiva de algunos componentes del AMD, tales como arsénico y molibdeno (Johnson y Hallberg, 2005 b).

**Figura 9. Tratamiento convencional modificado del AMD con cal para producción de lodos de alta densidad.**



Fuente: El autor.

Varios reactivos floculantes pueden ser usados para promover agregación o precipitación, facilitando su remoción en lagunas de sedimentación. Los lodos ricos en hierro producidos por la adición de reactivos alcalinos son muy voluminosos y ricos en agua, típicamente contienen solo entre un 2 a un 4 % de sólidos. Algunas técnicas modificadas, envuelven recirculación parcial de lodos dentro de tanques contenedores de cal que pueden producir lodos con un 20% de sólidos. La principal ventaja de un “lodo de alta densidad” (en ingles high density sludge HSD) es que los costos de disposición y almacenamiento del producto final se ven considerablemente reducidos (Johnson y Hallberg, 2005 b).

### **3.3.2 Tratamientos Pasivos**

En los últimos 25 años, la investigación sobre métodos pasivos para el tratamiento del AMD ha cobrado gran relevancia, debido a sus ventajas con respecto a los métodos químicos tradicionales. Los sistemas de tratamiento pasivos se fundamentan en procesos biológicos y/o geoquímicos naturales para neutralizar la acidez y propiciar la precipitación- adsorción de metales, es por esto que no necesitan un suministro continuo de reactivos químicos, siendo ampliamente usados para el tratamiento del AMD.

Estos sistemas pasivos pueden ser de tres tipos, los cuales se especifica a continuación:

- a) Tratamientos pasivos abióticos
- b) Tratamientos pasivos bióticos
- c) Tratamientos pasivos combinados

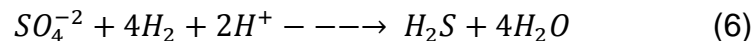
La selección y diseño de un sistema de tratamiento pasivo efectivo esta basado en la naturaleza química del agua, caudal, topografía local y características del sitio. El siguiente capítulo esta dedicado a detallar sobre los diferentes sistemas que han sido mas exitosamente usados como tratamientos pasivos para el drenaje ácido de minas.

### 3.3.3 Tratamientos Mixtos

Son sistemas de tratamiento que combinan tecnologías pasivas con tecnologías activas. Suelen tener dos componentes una biológica y una química las cuales operan independientemente.

Dentro de estos tratamientos mixtos cabe destacar biorreactores y humedales anaeróbicos, en donde la reducción biológica de los sulfatos es facilitada mediante la implementación de un proceso químico. Este es el caso de los humedales construidos que incorporan inyección de gas hidrógeno (Kuschik *et al.*, 2012).

En los humedales anaerobios con inyección de gas hidrógeno, este elemento puede sustituir y/o reforzar a la materia orgánica del sustrato como donador de electrones en el proceso de reducción del sulfato. La reacción 6 ilustra este proceso.



Estos sistemas ingenieriles que combinan tecnologías pasivas y activas para la generación de sulfuro tienen ciertas ventajas potenciales sobre la remediación netamente pasiva:

- El funcionamiento de los sistemas se puede hacer más predecible y fácil de controlar.

- La concentración de los sulfatos en las aguas tratadas pueden ser reducidas de forma significativa.
- El uso de inyección de hidrógeno en biorreactores puede reducir considerablemente la producción de biomasa bacteriana.

Como punto en contra el costo de construcción y operación de estos sistemas puede llegar a ser considerablemente más alto que el de sus pares que operan de manera netamente pasiva.

### **3.4 CRITERIOS PARA LA ESCOGENCIA DEL TRATAMIENTO DEL AMD**

La elección del tipo de tratamiento que se va a usar para remediar un agua proveniente de AMD esta condicionada principalmente a factores económicos y medioambientales. Muchas veces el costo medioambiental de un sistema de biorremediación no se evidencia de forma inmediata. Uno de tales costos es la cantidad de combustible fósil que se necesita para transportar insumos químicos como cal o caliza, involucrando muchas veces grandes distancias desde la fuente de los insumos hasta el sitio donde esta la mina. Tradicionalmente, las aguas de mina con grandes volúmenes de descarga se han tratado por medio de procesos químicos activos, particularmente cuando las aguas son ácidas. La necesidad de disponer de grandes áreas de tierra y los problemas topográficos pueden incidir negativamente en la preferencia por los tratamientos biológicos pasivos. Sin embargo en la industria minera el interés por estos tratamientos pasivos ha aumentado, pues evitan los altos costos que involucran la recurrente demanda de caliza y la disposición de lodos (Johnson y Hallberg, 2005 b).

Es necesario enfatizar en que ningún sistema de remediación esta libre de mantenimiento. Los sistemas pasivos también lo requieren. En los humedales

aeróbicos se requerirá estar removiendo los sedimentos que color ocre que se van acumulando y en los humedales y biorreactores anaeróbicos se necesitará remover las deposiciones de sulfuros. La estabilidad a largo plazo de estos materiales es incierta, pero debido a que pueden contener elementos tóxicos (arsénico, cadmio, etc), su almacenamiento y disposición requieren de una consideración cuidadosa (Johnson y Hallberg, 2005 b).

La sustentabilidad de algunos sistemas de remediación es un hecho que cada vez cobra mas peso a la hora de decidir cual elegir. Uno de los problemas es que tradicionalmente los productos de la remediación del AMD no han sido percibidos como un recurso (Johnson y Hallberg, 2005 b).

Otro factor fundamental que debe ser tenido en cuenta al momento de elegir el sistema de remediación es la legislación. Aspectos tales como lo referente a los límites en la concentración de sulfatos, metales y acidez del AMD que pueden ser descargados a los cuerpos de agua, resultarían contundentes a la hora de preferir un método eficiente sobre otro que no lo sea (Johnson y Hallberg, 2005 b).

## **4. TRATAMIENTOS PASIVOS DEL DRENAJE ÁCIDO DE MINAS**

### **4.1 TRATAMIENTOS PASIVOS ABIÓTICOS**

En estos métodos comúnmente el agua del AMD es forzada a pasar a través de un lecho relleno con un mineral alcalino que está triturado o fragmentado en rocas de tamaño pequeño. La neutralización se va logrando en la medida que el efluente va circulando a través del lecho y disolviendo el alcalinizante, lo que evita el suministro continuo de este. El mineral más utilizado en los tratamientos pasivos abióticos es la caliza. Desafortunadamente, las descargas de AMD sobre lechos de caliza funcionan bien, únicamente mientras el agua se mantenga anóxica. Cuando el agua neutralizada es expuesta a la atmósfera, el hierro ferroso se oxida, hidroliza y precipita, cubriendo la caliza, y disminuyendo su velocidad de disolución. El hidróxido de aluminio también puede producir el mismo efecto.

Los tratamientos pasivos abióticos incluyen los siguientes procedimientos:

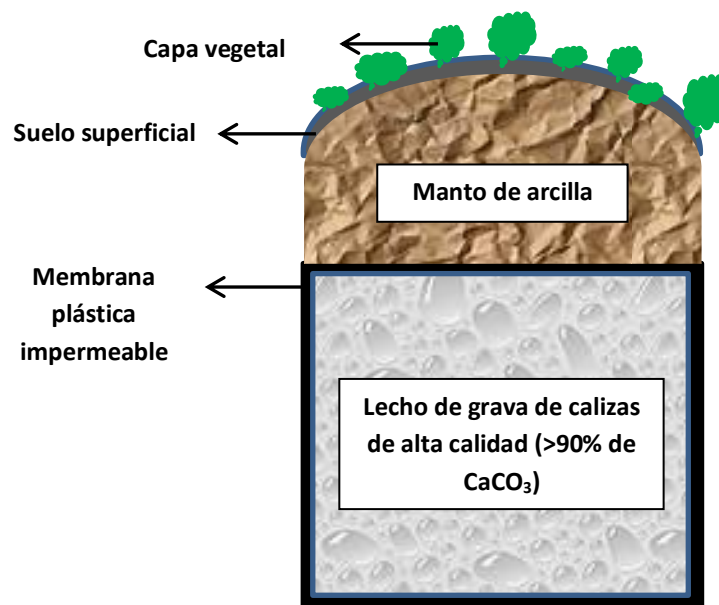
- Drenaje anóxico de calizas (en inglés: anoxic limestone drains ALD).
- Lagunas soportadas sobre lechos de calizas.
- Canales abiertos cubiertos con calizas (en inglés: open limestone channels OLC).

#### **4.1.1 Drenaje anóxico de calizas (ALD)**

En estos sistemas se le adiciona alcalinidad al AMD, mientras se mantiene el hierro en su forma reducida para evitar la oxidación del hierro ferroso y la subsecuente precipitación de hidróxido férrico sobre la caliza. De esta manera se

busca evitar la formación de recubrimientos sobre la superficie de caliza, los cuales reducen severamente su efectividad como agente neutralizante. Se necesita que el agua esté en condiciones anóxicas y reductoras (sin oxígeno disuelto y concentraciones bajas de  $\text{Fe}^{+3}$  y  $\text{Al}^{+3}$ ) pues los recubrimientos de hidróxidos metálicos dentro del ALD retardan el flujo de agua al reducir la permeabilidad. Las fallas prematuras en el funcionamiento del sistema, por efecto de las concentraciones significativas de hierro férrico y/o aluminio, se pueden manifestar antes de 6 meses de funcionamiento. Cuando el ALD es usado para tratar aguas de mina aireadas, el paso previo del ADM a través de lagunas anóxicas, puede resultar necesario para disminuir la concentración de oxígeno disuelto a los niveles requeridos para prevenir la oxidación del hierro (Ziemkiewicz *et al.*, 2003).

**Figura 10. Sección transversal de un drenaje anóxico de calizas (ALD).**

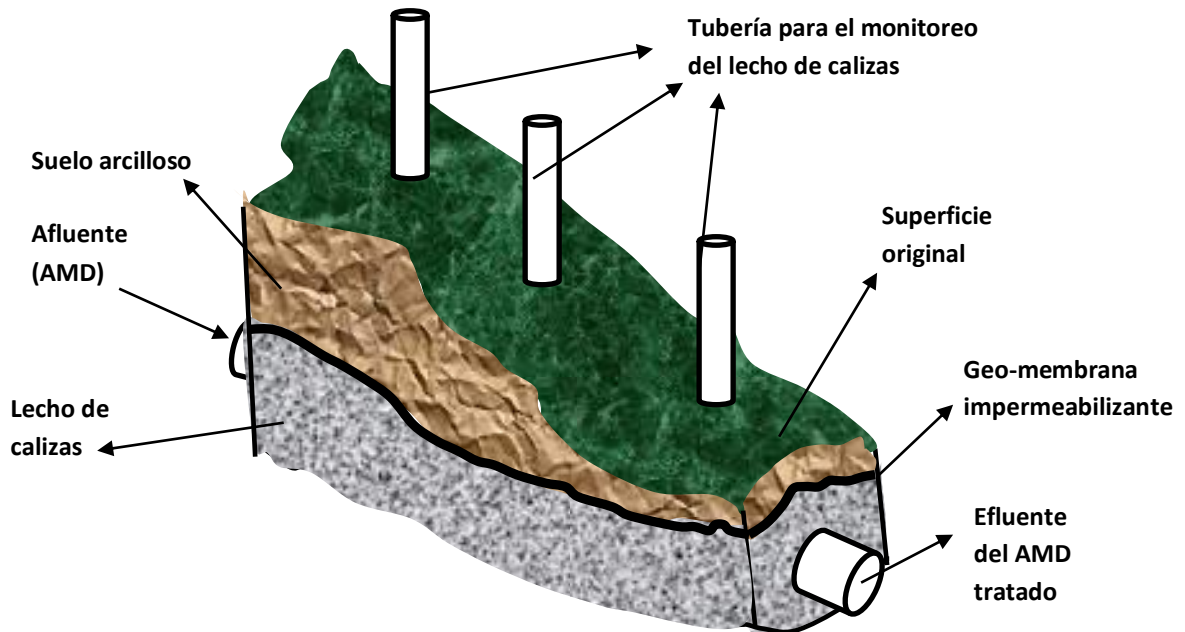


Fuente: El autor.

La tecnología ALD utiliza una zanja que incorpora un lecho con grava de caliza enterrado y sellado, dentro del cual el agua anóxica del ALD es forzada a fluir. La

zanja debe ser impermeable tanto al agua como al aire, por lo que generalmente presenta un revestimiento plástico recubierto con arcilla. Las profundidades de las zanjas usualmente varían de 1,0 a 2,0 m.

**Figura 11. Corte longitudinal de un drenaje anóxico de calizas (ALD).**



Fuente: El autor.

En los sistemas ALD, La caliza se disuelve en el ADM, y puesto que el  $\text{CO}_2$  no se puede escapar, se formará bicarbonato el cual adiciona alcalinidad. Dentro del agua de drenaje, la presión parcial del dióxido de carbono se incrementa, acelerando la velocidad de disolución de la caliza y consecuentemente aumentando la alcalinidad, la cual puede elevarse por encima de 275 mg/L cuando se compara con un sistema abierto en el cual, en equilibrio, podría producir solo de 50 a 60 mg de alcalinidad/L. El pH del efluente para un adecuado funcionamiento de estos sistemas de tratamiento es alrededor de 6,3, pues a este pH el hidróxido ferroso no precipita, mientras que el hidróxido férrico y el hidróxido de aluminio si precipitan. Un inconveniente potencial es la formación de geles de

carbonato ferroso y carbonato de manganeso dentro del ALD, lo cual puede afectar la disolución de la grava de caliza (Ziemkiewicz *et al.*, 2003).

En teoría los sistemas ALD requieren un mantenimiento mínimo una vez han sido construidos, es por esto que se considera una tecnología pasiva. El tiempo de vida de un sistema ALD esta muy condicionada a la tendencia de los hidróxidos de  $Fe^{+3}$  y  $Al^{+3}$  de taponar los lechos formados por las gravas de caliza. Al igual que los humedales, ALDs puede ser una solución para el tratamiento de tipos específicos de AMD para periodos finitos de tiempo, después de los cuales el sistema puede ser reaprovisionado o remplazado (Ziemkiewicz *et al.*, 2003).

#### **4.1.2 Lagunas soportadas sobre lechos de calizas**

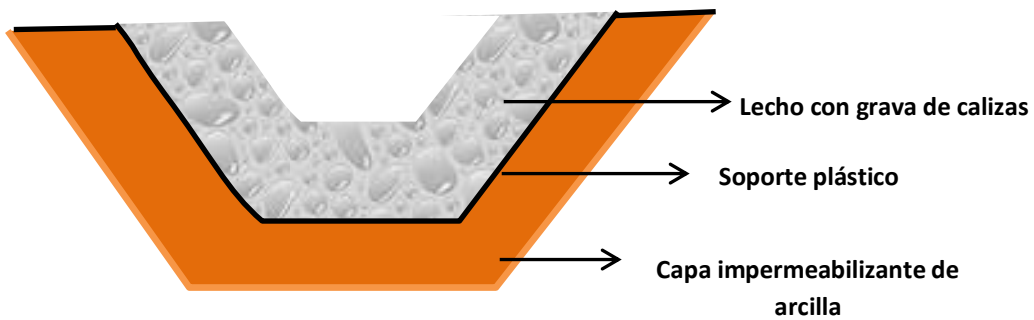
Son lagunas artificiales sobre las que se descarga el agua del AMD que se caracterice por tener cantidades muy bajas de alcalinidad y metales disueltos. La laguna esta llena con caliza, y diseñada con tiempos de retención de al menos 12 horas. Cuando el agua es vertida sobre el lecho de caliza, se produce una reacción de neutralización. Si la caliza se agota por efecto de la disolución, mas caliza puede ser fácilmente adicionada a la laguna lo que representa una ventaja con respecto a los sistemas ALD. La facilidad de construcción y de restitución de las calizas hace atractivos estos sistemas. (Ziemkiewicz *et al.*, 2003).

#### **4.1.3 Canales abiertos cubiertos con calizas (OLC)**

Son canales abiertos o discos alineados rellenos con caliza. Hasta hace poco se asumía que la formación de recubrimientos de hidróxidos de hierro o aluminio sobre la caliza bloqueaban el proceso de disolución, pero los experimentos han mostrado que la caliza cuando se va recubriendo puede continuar la disolución

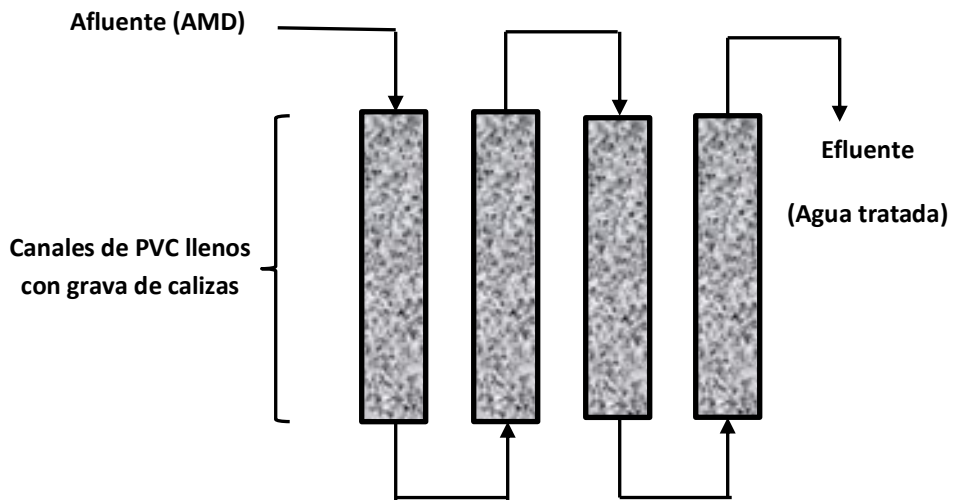
aunque reducida a un rango comprendido entre un 20 y un 50 % de la velocidad asociada con la caliza no recubierta (Ziemkiewicz *et al.*, 2003).

**Figura 12. Sección transversal de un canal abierto cubierto con calizas (OLC) de forma trapecoide.**



Fuente: El autor.

**Figura 13. Esquema de un sistema de canales abiertos cubiertos con calizas (OLC) en forma de zigzag.**



Fuente: El autor.

La velocidad de disolución dependerá del pH, espesor del cubrimiento, y otras variables. La longitud de los canales y los gradientes de canal (que pueden verse

afectados por turbulencia y la acumulación de recubrimientos) son factores de diseño que pueden ser variados. El funcionamiento óptimo se logra cuando el ángulo de inclinación excede un 12%, en donde las velocidades de flujo mantienen los hidróxidos precipitados en suspensión evitando que se depositen sobre las superficies de caliza. Los sistemas OLC pueden ser usados solos o en combinación con otros sistemas de tratamiento pasivo. Los tiempos de residencia son críticos en el funcionamiento del OLC (Ziemkiewicz *et al.*, 2003).

#### **4.2 TRATAMIENTOS PÁSIVOS BIÓTICOS**

La biorremediación del AMD se fundamenta en la habilidad de algunos microorganismos para generar alcalinidad e inmovilizar metales, contrarrestando de esta manera las reacciones responsables del AMD. Dentro de los tratamientos pasivos bióticos del AMD sobresalen los siguientes tipos de sistemas (Johnson y Hallberg, 2005 b):

- Humedales aeróbicos
- Humedales anaeróbicos
- Biorreactores anaeróbicos

Estos métodos pasivos producen un alto grado de remoción de metales a bajo pH (pH 3 a 6), lodos mas estables, densos y menos voluminosos comparados con los lodos que se obtienen a partir del tratamiento químico del AMD. Además, los métodos pasivos bióticos permiten reducir los costos de operación, y minimizar consumos de energía, pues requieren relativamente poco mantenimiento con respecto a los tratamientos abióticos, son propicios para ser instalados en minas abandonadas localizadas en sitios remotos. No obstante, la eficiencia y el

funcionamiento de estos tratamientos a largo plazo aun necesitan ser mejorados (Neculita *et al.*, 2007).

#### **4.2.1 Humedales construidos**

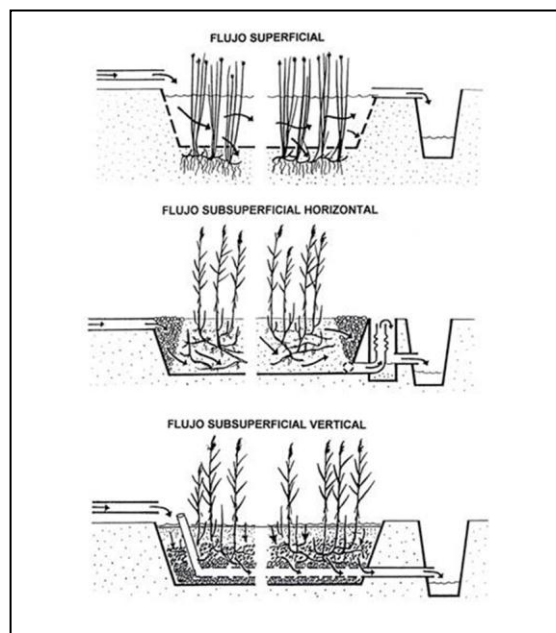
Los tipos más comunes de humedales construidos utilizados en el tratamiento de aguas son: humedales de flujo subsuperficial y humedales de flujo superficial, ambos pueden ser utilizados para remediación de agua de mina.

**4.2.1.1 Humedales de flujo superficial:** (En ingles surface flow constructed wetlands o también free water surface constructed wetlands) Son humedales en donde la circulación del agua es de tipo superficial, esto quiere decir que el agua dentro del humedal está expuesta directamente a la atmósfera, y circula mayoritariamente a través de los tallos de las macrófitas, cuyas raíces están enraizadas en el fondo del humedal. En la construcción de estos humedales se suele impermeabilizar el terreno con dispositivos tales como geo membranas y materiales arcillosos (García *et al.*, 2004; Champagne, 2007).

**4.2.1.2 Humedales de flujo subsuperficial:** (En ingles subsurface flow constructed wetlands) Son humedales en donde la circulación del agua es de tipo subterránea, pasando a través de un medio granular que está conformado por material de relleno tal como grava y/o arena. El material de relleno se asienta sobre un medio material impermeable, que evite la infiltración en aguas subterráneas naturales, del agua que circula dentro del humedal. Para lograr la impermeabilización se puede utilizar una geo membrana recubierta con arcilla. En la medida que el agua circula a través del material de relleno entra en contacto con los rizomas y las raíces de las plantas macrófitas al igual que con los microorganismos asociados con estas. En este tipo de humedales no hay agua en la superficie del material del relleno, de manera que la lámina de agua no es visible. Se clasifican según el sentido de circulación del agua en horizontales y

verticales. Tradicionalmente en los humedales con flujo horizontal la zona de circulación se mantiene permanentemente llena de agua. Los humedales con flujo vertical se diseñan con funcionamiento intermitente, alternando fases de llenado, reacción y vertido (García *et al.*, 2004; Champagne, 2007).

**Figura 14. Ilustración de diferentes tipos de humedales clasificados de acuerdo al flujo.**

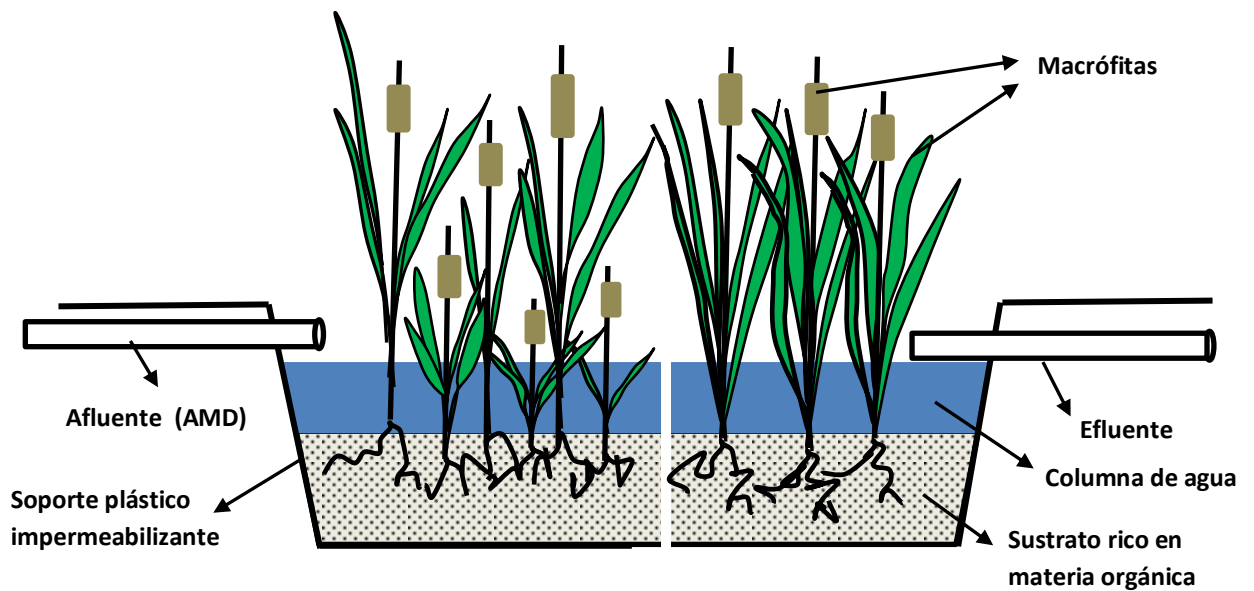


Fuente: Brix, 1994.

Los humedales construidos que se utilizan en el tratamiento de las aguas de drenaje ácido de minas se acostumbra a clasificar en aeróbicos y anaeróbicos, pues cada uno de estos dos tipos de humedales utiliza procesos químicos distintos como mecanismos de remoción de contaminantes. Como es lógico los humedales aeróbicos proporcionan entornos oxidantes mientras que los humedales anaeróbicos proporcionan entornos reductivos.

**4.2.1.3 Humedales aeróbicos:** Los humedales aeróbicos o de oxidación, suelen ser humedales de flujo superficial, en donde las plantas se siembran a poca profundidad, sobre un sustrato preparado con sedimentos que constan de componentes tales como: suelo, turba de musgo, arcilla, caliza, desechos mineros (Ziemkiewicz *et al.*, 2003).

**Figura 15. Esquema básico de un humedal aeróbico utilizado para el tratamiento de AMD.**



Fuente: El autor.

Los humedales aeróbicos son diseñados para garantizar suficientes tiempos de residencia que permitan la oxidación de los metales y su hidrólisis, causando así la precipitación y retención física de los hidróxidos de Fe, Al y Mn. Las plantas del humedal, tales como *Typha sp.*, *Juncus sp.*, y *Scirpus sp.*, posibilitan flujos mas uniformes, ayudan a estabilizar el sustrato y a mantener la población microbiana, también aportan cualidades estéticas (Ziemkiewicz *et al.*, 2003).

Los humedales aerobios de flujo superficial han sido ampliamente usados en los Estados Unidos para el tratamiento de drenajes de mina de carbón alcalinos, neutros y ligeramente ácidos (Kalin et al, 2005).

**4.2.1.4 Humedales anaeróbicos:** Los humedales anaeróbicos o de reducción, suelen ser humedales de flujo subsuperficial que utilizan *Typha sp.* y otras plantas sembradas a profundidades mayores que las utilizadas en los humedales aeróbicos. Utilizan substratos orgánicos compuestos de: suelo, turba de musgo, compost de hongos en descomposición, aserrín, estiércol mezclado con paja, heno y otras mezclas orgánicas. Estos sistemas son usados cuando el agua de mina es netamente ácida (Ziemkiewicz *et al.*, 2003).

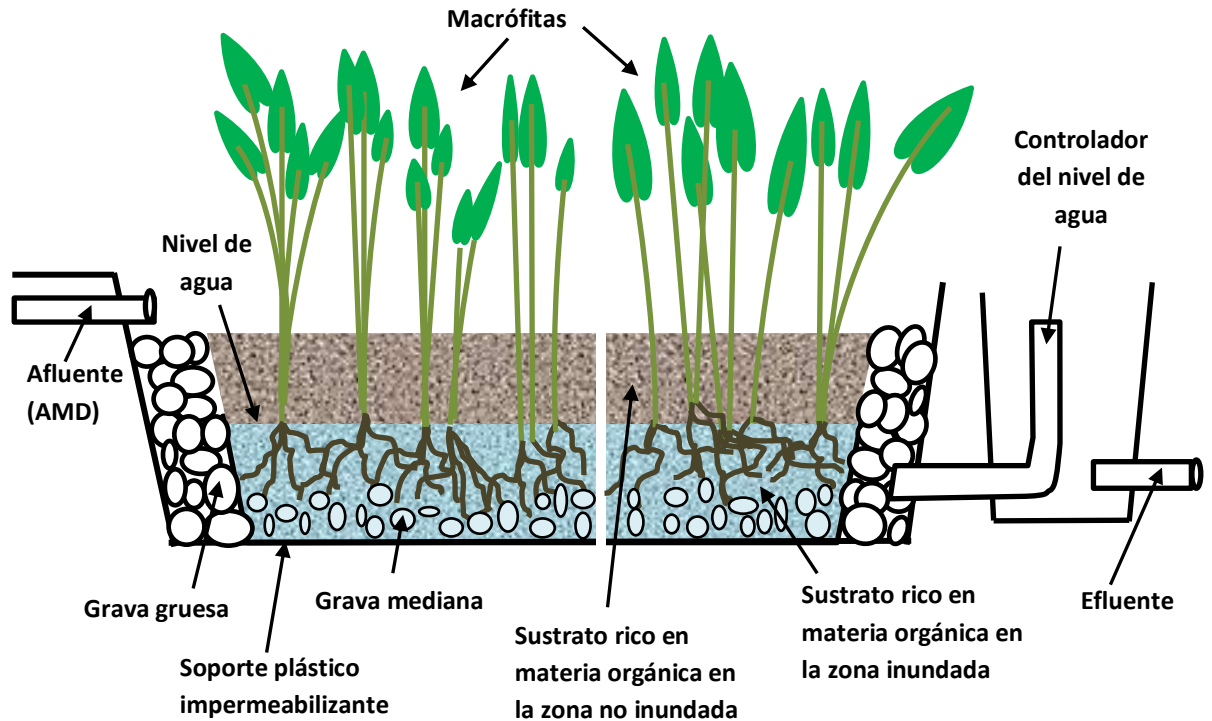
Los humedales anaeróbicos (o anóxicos) hacen uso de las bacterias sulfato-reductoras (conocidas con su sigla en inglés SRB) para la producción de alcalinidad y remoción de metales, las cuales forman parte de una microflora anaerobia, incorporada en la mezcla reactiva que constituye el sustrato. Las SRB son, en su mayoría, bacterias heterotróficas que a diferencia de las ya referidas *acidófilas ferro-oxidantes*, requieren provisiones de materia orgánica que sirvan como fuentes de carbono y energía (Ziemkiewicz *et al.*, 2003).

Como sus contrapartes aeróbicos, los humedales anaeróbicos necesitan tiempos largos de residencia para el agua, por consiguiente, estos requieren áreas muy amplias para tratar grandes volúmenes de AMD fuertemente ácido (Ziemkiewicz *et al.*, 2003).

Además de servir como fuentes de carbono, la matriz de materia orgánica también sirve como un soporte para la adhesión microbiana y precipitación de metales. Adicionalmente a los procesos mediados biológicamente, la calidad del agua proveniente del AMD es mejorada en los humedales anaeróbicos mediante

filtración de materiales suspendidos y coloidales y adsorción de metales sobre la matriz orgánica.

**Figura 16. Esquema básico de un humedal anaeróbico utilizado para el tratamiento de AMD.**



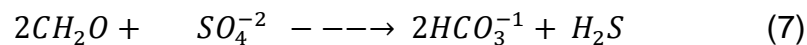
Fuente: El autor.

#### 4.2.2 Biorreactores Anaeróbicos

La presencia o no de macrófitas en ecosistemas construidos anaeróbicos es un rasgo que distingue a los humedales de los biorreactores, si bien, esta consideración muchas veces responde a un criterio puramente estético, las raíces muy penetrantes de algunas plantas pueden causar el ingreso de oxígeno dentro de zonas anaeróbicas, lo cual va en detrimento de los procesos reductivos (Johnson y Hallberg, 2005 b).

Los biorreactores anaeróbicos promotores de bacterias reductoras de sulfato (SBR), también llamados biorreactores de compost, corresponden a aquellos sistemas que están completamente encerrados bajo tierra y no sostienen ninguna macrófita. En estos reactores biológicos el AMD a tratar se hace fluir a través de un sustrato conformado por una mezcla reactiva sólida, la cual actúa como fuente de carbono para las bacterias reductoras de sulfato y como soporte físico para la adhesión microbiana y la precipitación de sulfuros metálicos. El mecanismo de remediación en los biorreactores anaeróbicos es análogo al de los humedales anaerobios, por lo que comúnmente utilizan el mismo tipo de materiales para la preparación del sustrato. En ambos sistemas de tratamiento la precipitación de sulfuros es el mecanismo fundamental para remediar aguas contaminadas con AMD, y otros mecanismos alternos incluyen adsorción, precipitación de carbonatos e hidróxidos metálicos además de filtración de materiales suspendidos y coloidales (Johnson y Hallberg, 2005 b).

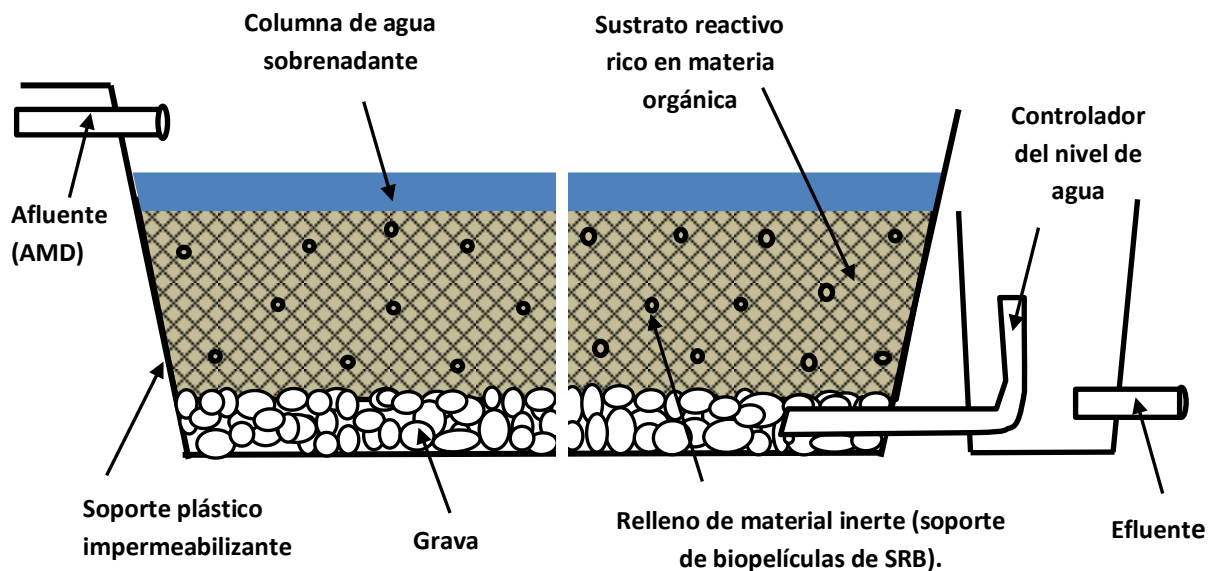
Las bacterias sulfato-reductoras son anaeróbicas, capaces de reducir los sulfatos a la forma de sulfuros cuando cuentan con fuentes de carbono orgánico apropiadas. En el proceso que se desarrolla en los reactores anaeróbicos: el sustrato actúa como donador de  $e^-$  (se oxida) y el ion sulfato es el aceptor terminal de  $e^-$  (se reduce).



En la reacción (7)  $CH_2O$  representa una fuente simple de carbono orgánico. El carbono inorgánico disuelto ( $CO_2$ ) neutraliza el pH y favorece la precipitación de carbonatos metálicos. Las formas asociada y disociadas del sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ,  $HS^-$  y  $S^{2-}$ ) reaccionan con metales (como Cd, Fe, Cu o Zn) para formar sulfuros metálicos que son precipitados (Neculita et al,2007).

El producto de solubilidad de la mayoría de los hidróxidos metálicos es mas alto que el de los sulfuros metálicos, es por esto que la estabilización de los metales resulta más adecuada en la forma de sulfuros que en la forma de hidróxidos. En las tablas 5 y 6 que aparecen en el anexo 1, se pueden comparar diferentes valores de las constantes producto de solubilidad (Kps) para hidróxidos y sulfuros de diferentes metales.

**Figura 17. Biorreactor anaeróbico (o de compost) utilizado para el tratamiento de AMD.**



Fuente: El autor.

### 4.3 TRATAMIENTOS PASIVOS COMBINADOS

La tecnología de drenaje anóxico en caliza (ALD) es generalmente usada como una componente en sistemas de tratamiento pasivo, en asociación con humedales aeróbicos y/o anaeróbicos. El acople de ALD a humedales construidos con eficiencias de funcionamientos muy pobres, han permitido mejoras

espectaculares en la calidad de las aguas drenadas. En esto se basa los dos principales tipos de tratamientos pasivos combinados:

- Drenaje anóxico en calizas (ALD) acoplado con Humedal aerobio.
- Sistemas productores de alcalinidad sucesiva [successive alkalinity producing systems (SAPS)].

#### **4.3.1 Drenaje anóxico en calizas (ALD) acoplado con Humedal Aerobio**

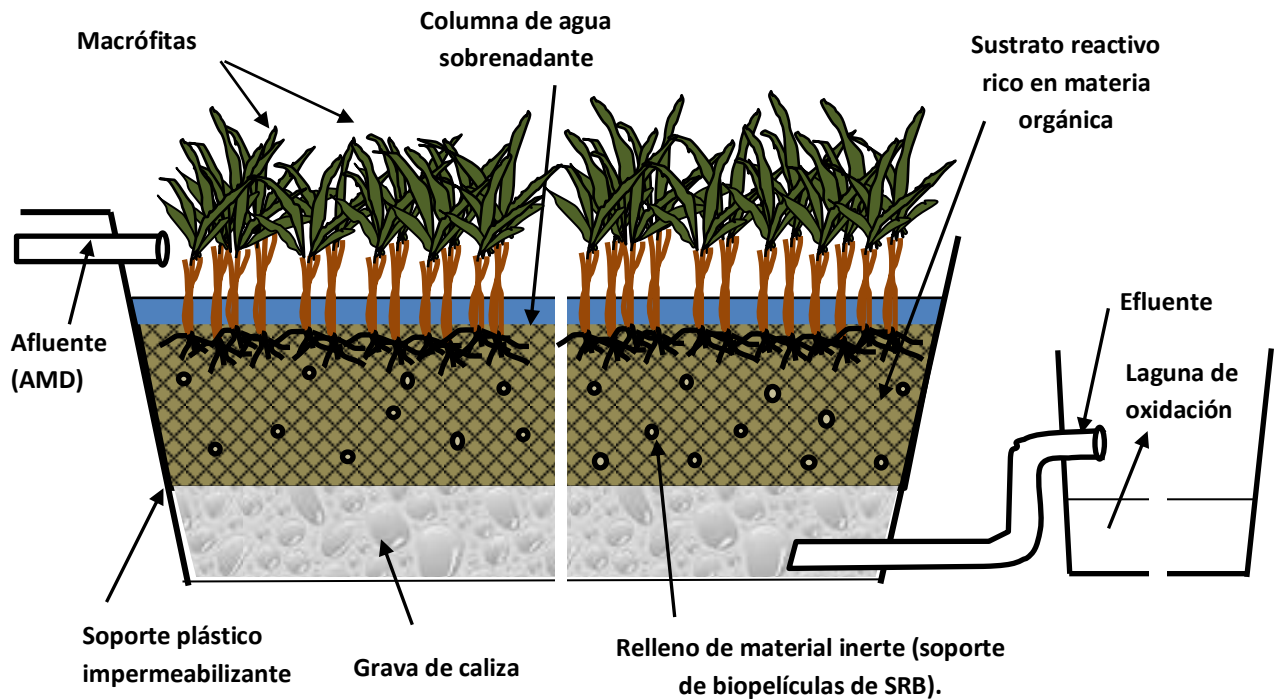
El pH del AMD debe generalmente ser corregido antes o durante el tratamiento biológico. La caliza ha sido exitosamente usada para este fin. Se ha encontrado que el ALD sirve para pre-tratar el agua ácida antes de enviarla a un humedal aeróbico. La idea es que en el ALD se trata el agua anóxica, incrementándole su alcalinidad, para luego hacerla fluir hacia el humedal, en donde el hierro se oxida y precipita como hidróxido.

#### **4.3.2 Sistemas de producción sucesiva de alcalinidad (SAPS)**

La tecnología de los sistemas de producción sucesiva de alcalinidad (SAPS) es una combinación de un sistema de drenaje anóxico de calizas (ALD) y un humedal anaeróbico. En estos sistemas, el agua primero fluye descendiendo a través de una capa de materia orgánica y después a través de un lecho de calizas. El efluente es evacuado a través de un sistema de drenaje que penetra el lecho de calizas. Cuando el AMD pasa a través de la materia orgánica se remueve el oxígeno disuelto, se reduce el hierro férrico a la forma ferrosa y se reducen los iones sulfatos a la forma de sulfuros. La precipitación de los sulfuros comenzará a darse en la capa orgánica. (Sangwoo *et al.*,2008).

El oxígeno disuelto del AMD es consumido por bacterias que degradan componentes presentes en la capa orgánica, utilizándolos como fuentes de alimento y energía. Las bacterias sulfato-reductoras en la zona anaeróbica de la capa orgánica generarán alcalinidad. Cuando el agua fluye a través del lecho de calizas, su condición anóxica evita la deposición de hidróxidos metálicos sobre las superficies de las gravas. De esta manera la alcalinidad se va incrementando de forma progresiva, evitando los incómodos recubrimientos sobre las gravas de caliza, que como ya se ha dicho pueden llegar a afectar muy seriamente su eficiencia. La reducción de los sulfatos, por la acción de las bacterias sulfato-reductoras disminuye la concentración de iones metálicos disueltos pues propicia la precipitación de los sulfuros metálicos.

**Figura 18. Sistema de producción sucesiva de alcalinidad (SAPS) utilizado para el tratamiento de AMD.**



Fuente: El autor.

Diferentes estudios sobre el funcionamiento de humedales receptores de AMD, han encontrado que pueden llegar a ser muy efectivos para la remoción de hierro pero no muy exitosos en el control de acidez y otros parámetros asociados a está (Al-Rekabi *et al.*,2007). Con el acople que se logra en un sistema SAPS, entre un humedal construido y un drenaje anóxico de calizas, se puede facilitar de manera sustancial el control de la áidez, alcanzando eficiencias de remoción muy buenas. Los sistemas SAPS pueden, a su vez, ser acoplados en serie con lagunas de oxidación o humedales aeróbicos para lograr un efluente con la calidad deseada. En estos casos una serie de tubos de drenaje dispuestos debajo de la caliza transportan el agua hacia la laguna aeróbica de sedimentación, o hacia el humedal aeróbico, en donde pueda quedar atrapado el remanente de hierro ferroso luego de ser oxidado y subsecuentemente precipitado (Johnson y Hallberg, 2005 b).

## 5. ESTRATEGIAS DE BIORREMEDIACION PASIVA DEL AMD

### 5.1 PROCESOS AERÓBICOS Y ANAERÓBICOS

Los niveles de oxígeno disuelto en un cuerpo de agua, marcan la diferencia entre los procesos aeróbicos y anaeróbicos. El agente oxidante por excelencia en los procesos naturales es el oxígeno molecular ( $O_2$ ). Una reducción progresiva de los niveles de  $O_2$  en un agua conlleva a la muerte gradual de los microorganismos aeróbicos cuyo hábitat comenzará a ser colonizado por microorganismos anaeróbicos capaces de sobrevivir en ambientes reductores al emplear como agentes oxidantes sustancias químicas distintas al  $O_2$ . (Spiro y Stigliani, 2004).

Los procesos anaeróbicos de degradación de la materia orgánica generan menores cantidades de energía que sus equivalentes aeróbicos, pero permiten la supervivencia de diferentes tipos de microorganismos, en nichos ecológicos que resultan inhóspitos para los aeróbicos. Ante la ausencia de  $O_2$ , los agentes oxidantes sustitutos fundamentales son mencionados a continuación en un orden jerárquico, dado de acuerdo al decrecimiento en la cantidad de energía que producen:

Iones Nitrato  $NO_3^-$

Dióxido de manganeso  $MnO_2$

Hierro férrico  $Fe^{+3}$

Iones sulfato  $SO_4^{-2}$

Dióxido de carbono  $CO_2$

En la siguiente tabla se presentan las reacciones químicas fundamentales asociadas con cada uno de los agentes oxidantes mencionados, con sus respectivos valores de potencial redox.

**Tabla 2. Variaciones de los potenciales redox ( $E_h$ ) asociados con los principales agentes oxidantes medioambientales (a pH 7 y 25°C).**

REACCIÓN	$E_h$ (V)
<b>a) Demanda de <math>O_2</math>:</b> $O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$	0,812
<b>b) Reducción de <math>NO_3^-</math> a <math>N_2</math>:</b> $NO_3^- + 6H^+ + 5e^- \longrightarrow \frac{1}{2}N_2 + 3H_2O$	0,747
<b>c) Reducción del <math>MnO_2</math> a <math>Mn^{2+}</math>:</b> $MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	0,526
<b>d) Reducción del <math>Fe^{+3}</math> a <math>Fe^{+2}</math>:</b> $Fe(OH)_3 + 3H^+ + 1e^- \longrightarrow Fe^{2+} + 3H_2O$	- 0,047
<b>e) Reducción de <math>SO_4^{2-}</math> a <math>H_2S</math>:</b> $SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^- \longrightarrow H_2S + 4H_2O$	- 0,221
<b>f) Reducción de <math>CO_2</math> a <math>CH_4</math>:</b> $CO_2 + 8H^+ + 8e^- \longrightarrow CH_4 + 2H_2O$	- 0,244

Fuente: Spiro y Stigliani, 2004.

A medida que el oxígeno disuelto en un cuerpo de agua va siendo consumido, el potencial redox va disminuyendo, y el papel de agente oxidante principal que

ocupaba el oxígeno va siendo sustituido por otra especie. La secuencia de pares redox ordenados de acuerdo a la forma como los valores de los potenciales van disminuyendo es la siguiente (Spiro y Stigliani, 2004):

- a)  $O_2/H_2O$
- b)  $NO_3^-/N_2$
- c)  $MnO_2/Mn^{2+}$
- d)  $Fe(OH)_3/Fe^{+2}$
- e)  $SO_4^{-2}/H_2S$
- f)  $CO_2/CH_4$

## **5.2 GENERACIÓN DE ALCALINIDAD EN PROCESOS REDUCTIVOS**

La mayoría de los procesos microbiológicos que generan alcalinidad neta se caracterizan por los siguientes aspectos: consumen hidronios ( $H^+$ ), elevan el pH y promueven la precipitación de metales. Estos procesos son en su mayoría procesos reductivos, que incluyen:

- Desnitricación
- Reducción de manganeso
- Reducción de hierro
- Sulfato reducción
- Metanogénesis

En la tabla 3 se especifican cada una de estas reacciones con sus correspondientes valores de energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) a condiciones estándar (pH 7 y 25°C). El reactante  $CH_2O$  que aparece en cuatro de estas reacciones, representa una sustancia orgánica simple. El reactante  $CH_3COO^-$  de la ecuación restante corresponde al ion acetato (Kalin *et al.*, 2005).

**Tabla 3. Secuencia termodinámica de los principales procesos medioambientales reductivos de la materia orgánica (a pH 7 y 25°C).**

REACCIÓN	$\Delta G$ (kJ/eq)
<b>a) Reducción de nitratos (Desnitrificación):</b> $4NO_3^- + 5CH_2O + 4H^+ \rightarrow 5CO_2 + 2N_2 + 7H_2O$	- 113
<b>b) Reducción del Manganeseo:</b> $2MnO_2 + CH_2O + 4H^+ \rightarrow CO_2 + 2Mn^{2+} + 3H_2O$	- 97
<b>c) Reducción del hierro:</b> $4Fe(OH)_3 + CH_2O + 8H^+ \rightarrow CO_2 + 4Fe^{2+} + 11H_2O$	- 47
<b>d) Reducción de sulfatos:</b> $SO_4^{2-} + 2CH_2O + 2H^+ \rightarrow 2CO_2 + H_2S + 2H_2O$	- 25
<b>e) metanogénesis:</b> $CH_3COO^- + H^+ \rightarrow CH_4 + CO_2$	- 36

Fuente: Kalin *et al.*, 2005.

En la naturaleza la cinética de estos procesos es lenta. Todas las cuatro reacciones son mediadas por microorganismos nativos en ambientes anóxicos con

aceptores de electrones apropiados que puedan suplir la ausencia del  $O_2$  ( $NO_3^{-1}$ ,  $Mn^{+4}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $SO_4^{-2}$ ). El rol de donadores de electrones, usualmente lo ejercen sustancias orgánicas simples ( $CH_2O$ ,  $CH_3COO^-$ ). Desde el punto de vista termodinámico la fuerza conductora de las reacciones es la energía libre de Gibbs, resultando ser más negativa para la desnitrificación y menos negativa para la sulfato-reducción (cuando el  $CH_2O$  actúa como donador de electrones). Esto indica que la reducción de nitratos es el proceso que prevalece en condiciones anóxicas (Kalin *et al.*, 2005).

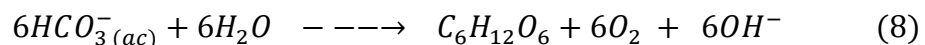
### **5.3 LA MICROBIOLOGÍA DE LOS PROCESOS GENERADORES DE ALCALINIDAD**

En cuerpos de agua con abundante cantidad de nutrientes y materia orgánica, en donde estén presentes todos los agentes oxidantes que previamente han sido referidos, se podrá apreciar el rol que cada una de estas especies va desempeñando, a medida que el potencial redox va disminuyendo. La reducción de los niveles de oxígeno disuelto en aguas o en suelos, ira acompañada de una disminución drástica en el potencial redox, en este caso los iones nitrato  $NO_3^-$  entran a ocupar el rol de agente oxidante principal. Las bacterias desnitrificantes consumen nitratos y generan  $N_2$  y  $N_2O$ . La amonificación (producción de amonio a partir de compuestos orgánicos que contienen nitrógeno) es también un proceso reductivo generador de alcalinidad. Cuando la concentración de nitratos se hace muy baja, las formas oxidadas del manganeso y del hierro ( $MnO_2$  y  $Fe(OH)_3$ ) se convierten en los agentes oxidantes principales. La reducción microbiana de estas especies bajo condiciones anaeróbicas, conlleva a la estabilización del hierro y del manganeso en formas reducidas altamente solubles ( $Mn^{+2}$  y  $Fe^{+2}$ ) (Spiro y Stigliani, 2005).

El orden jerárquico que establece cual es el agente oxidante prioritario (determinado por la energía libre de Gibbs y el potencial redox), conlleva a que en

condiciones anaeróbicas y con muy poca disponibilidad de  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Fe}^{+3}$  y/o  $\text{MnO}_2$ ; ese rol recaiga sobre los iones sulfato  $\text{SO}_4^-$ . La reducción microbiológica del  $\text{SO}_4^-$  a  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{HS}^-$  estará mediada por las bacterias sulfato reductoras. Por último, bajo condiciones anaeróbicas a potenciales redox inferiores a -200mV, y en presencia de bacterias metanogénicas, el carbono parcialmente reducido podrá ser transformado en  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$  (Spiro y Stigliani, 2005).

Los microorganismos fotosintéticos, capaces de consumir una base débil (bicarbonato) y convertirla en una base fuerte (iones hidroxilos), también generan alcalinidad neta:

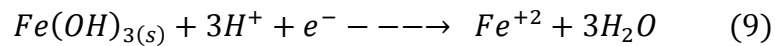


#### **5.4 GENERACIÓN DE ALCALINIDAD PARA CONTRARRESTAR ACIDEZ DE EFLUENTES MINEROS**

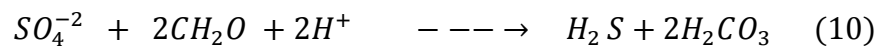
Las aguas de drenaje ácido de minas tienen unas características particulares, que determinarán la forma como pueden ser tratadas mediante procedimientos bióticos pasivos. El común denominador para la mayoría de estos efluentes es el pH bajo, lo que conlleva a que los procesos reductores generadores de alcalinidad sean los predilectos para su tratamiento. Los niveles de iones nitrato en el AMD normalmente son muy bajos, razón por la cual los procesos de desnitrificación y amonificación no tienen mayor relevancia en la producción de alcalinidad encaminada a la neutralización de drenajes mineros. Sin embargo, puesto que tanto el hierro férrico como los sulfatos tienden a ser muy abundantes, la alcali-génesis resultante de la reducción de estas dos especies, tiene la mayor significancia en el tratamiento biológico de aguas impactadas con AMD. De las relaciones termodinámicas que aparecen en la tabla 3 se evidencia la gran relevancia del hierro en la producción de alcalinidad (Johnson y Hallberg, 2005 b; Kalin *et al.*, 2005).

### 5.4.1 Remoción de hierro, sulfatos y metales tóxicos

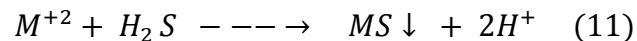
La reducción de compuestos de hierro férrico en fase sólida (cristalinos y amorfos) disminuye la acidez y por lo tanto aumenta la alcalinidad, tal como se indica en la ecuación (9) donde el rol de donador de electrones puede ser desempeñado por un sustrato orgánico (Johnson y Hallberg, 2005 b).



Las bacterias que catalizan la reducción de los sulfatos a sulfuros generan alcalinidad mediante transformación de un ácido fuerte (sulfúrico) en un ácido relativamente débil (sulfuro de hidrógeno) (Johnson y Hallberg, 2005 b).



Además de contribuir con el incremento en el pH, la reducción del sulfato es un mecanismo importante de remoción de metales tóxicos del AMD, pues muchos de estos (como Cd, Fe, Ni, Cu o Zn) forman sulfuros muy insolubles.



En la ecuación (11):  $M^{+2}$  representa un catión metálico con estado de oxidación +2 y MS el sulfuro metálico de baja solubilidad que se forma como producto de la reacción. (Neculita *et al.*,2007).

De lo discutido en esta sección se infiere que una forma efectiva de tratar biológicamente los drenajes ácidos de minas, es estimulando la reducción de los sulfatos a sulfuros y del hierro férrico a ferroso. Mediante este procedimiento, por

un lado se logra generar alcalinidad para neutralizar el agua de mina, y por otro lado se logra la retención de metales inmovilizándolos como sulfuros insolubles. Sin embargo un detalle que no se puede perder de vista es que para llevar a cabo estos procesos de oxido-reducción, se requiere disponer de donadores de electrones en cantidad suficiente. El AMD como tal, comúnmente presenta cantidades muy bajas de materia orgánica, esta limitante necesariamente deberá de ser suplida para que los procesos microbiológicos que implican la reducción de  $\text{Fe}^{+3}$  y  $\text{SO}_4^{-2}$  puedan prosperar.

En los tratamientos pasivos anaeróbicos (con humedales o biorreactores de compost) la actividad de las bacterias sulfato reductoras (SRB) es el factor clave que limita la velocidad de reacción. Las bacterias tienen requerimientos específicos que deben ser satisfechos para que el desempeño del sistema sea óptimo. Dichos requerimientos son mencionan a continuación:

- Un pH cercano a la neutralidad.
- Una fuente de sulfato.
- Una fuente de carbono orgánico.
- Un medioambiente reductor.
- Un soporte sólido para la adhesión y desarrollo de comunidades microbianas.
- Un medio para retener físicamente los sulfuros metálicos precipitados.

Durante la fase de puesta en marcha, los parámetros críticos son pH y condiciones reductoras, caudal, composición del AMD, nutrientes y temperatura. Durante el tratamiento, los factores más limitantes para el desarrollo de las SRB

son la concentración de sulfatos y el tipo de fuente de carbono orgánico (Neculita *et al.*,2007).

#### **5.4.2 Fuentes de carbono orgánico**

El AMD generalmente contiene concentraciones relativamente bajas de carbono orgánico disuelto (<10mg/L), así, el factor limitante mas crítico para la actividad microbiana es la disponibilidad de carbono. El reto para llegar a disponer de humedales y bio-reactores eficientes “in-sito” es seleccionar un sustrato orgánico apropiado que haga que el proceso sea eficiente y económicamente atractivo (Neculita *et al.*,2007).

En este punto encontramos una diferencia fundamental, en lo que tiene que ver con los tratamientos biológicos de las aguas residuales domésticas y de las aguas de drenaje ácido de mina. Las aguas residuales domésticas se caracterizan por contener grandes cantidades de materia orgánica. Esta materia es capaz de aportar donadores de electrones en cantidad suficiente para el pleno desarrollo de los procesos anaeróbicos, que son mediados por microorganismos tales como las bacterias desnitrificantes y las sulfato-reductoras. La deficiencia de materia orgánica en el agua de mina debe ser suplida incorporando suficiente cantidad de esta materia en el sustrato. El sustrato no es mas que el suelo a través del cual va a circular el agua y en donde, para el caso de los humedales anaeróbicos, se siembran las macrófitas.

La selección de la fuente de carbono orgánico, que se va a utilizar para la preparación del sustrato en un sistema biótico de tratamiento pasivo, se hace teniendo en cuenta algunos factores, tales como los que se mencionan a continuación (Neculita *et al.*,2007):

- Disponibilidad local de materia prima.

- Eficiencia comprobada en la generación de alcalinidad y remoción de contaminantes.
- Costo del donador de e<sup>-</sup> adicionado por unidad de sulfato reducido.

La contaminación remanente en el agua tratada debe estar presente en bajas concentraciones y debe ser fácil de remover.

**5.4.2.1 Fuentes simples de carbono orgánico:** Para la preparación de sustratos, en donde la materia orgánica se incorpora mediante fuentes simples, se utiliza sustancias fácilmente degradable como compuestos de bajo peso molecular con estructura simple (Ej: metanol, etanol, ácido láctico, ácido acético, carbohidratos monómeros simples como glucosa, sacarosa...etc) (Neculita *et al.*,2007).

Las bacterias y los hongos son generalmente los organismos pioneros que dan inicio a la secuencia de descomposición de materia orgánica y suelen ser los que primero acceden a fuentes simples de carbono orgánico fácilmente disponibles. Entre los hongos se destacan los mohos, que están asociados con detritos y capas de sedimentos donde puedan degradar materia orgánica proveniente de residuos u organismos muertos (Champagne, 2007).

**5.4.2.2 Fuentes complejas de carbono orgánico:** En la preparación de sustratos con este tipo de fuentes, se utiliza materiales de bajo costo, que incluyen residuos de industria alimenticia y agropecuaria.

Estas fuentes alternativas de carbono orgánico pueden ser seleccionadas entre dos grupos de materiales: residuos celulósicos y residuos orgánicos. Generalmente los residuos celulósicos incluyen: aserrín, heno, alfalfa y astillas de madera. Los residuos orgánicos incluyen: estiércol de diferentes animales (vaca,

caballo, aves, oveja, conejo), lodo granulado de depuradora (PTAR), turba, pulpa de madera molida, pellejos de papa, melaza y compost (Neculita *et al.*,2007).

Aunque las fuentes simples de carbono orgánico son las más efectivas por unidad adicionada, las fuentes complejas son más atractivas desde el punto de vista medioambiental, pudiendo proporcionar sustratos orgánicos para la reducción biológica del sulfato, al igual que nutrientes tales como fosfatos y nitratos, durante periodos de tiempo largos. Estas fuentes complejas de carbono tienen la virtud de resultar fácilmente disponibles localmente a muy bajo o a ningún costo (Kalin *et al.*, 2005).

#### **5.4.3 Preparación de los sustratos**

Hay un consenso general en que un sustrato solo no permite llevar a cabo una promoción significativa de la actividad de las bacterias sulfato-reductoras. Las altas velocidades de reducción de sulfatos han sido obtenidas con mezclas reactivas que contienen más de una fuente de carbono orgánico. Generalmente estas mezclas contienen componentes relativamente biodegradables (guano de ave, estiércol de vaca o caballo, compost de hongos o lodo) y otros componentes más recalcitrantes (aserrín, heno, alfalfa, turba o pulpa de madera molida). Los componentes de baja biodegradabilidad en la mezcla se presume que actúan como provisiones a largo plazo de sustratos apropiados para bacterias nativas ferro y sulfato reductoras, las cuales juegan el rol principal en la remediación del AMD con humedales y biorreactores anaeróbicos (Neculita *et al.*,2007).

Los componentes de baja biodegradabilidad de los diferentes sustratos tienen una doble función, pues además de servir como provisiones a largo plazo de materia orgánica, permiten la formación de biopelículas. Diferentes especies potencialmente útiles en el tratamiento de los drenajes ácidos de mina, tales como los microorganismos detoxificadores de metales, tienen la capacidad de

adherirse sobre las biopelículas. Sobre estos soportes se podrán dar fenómenos tales como biosorción, que van a resultar cruciales en la remoción de metales tóxicos (Sánchez, 2007).

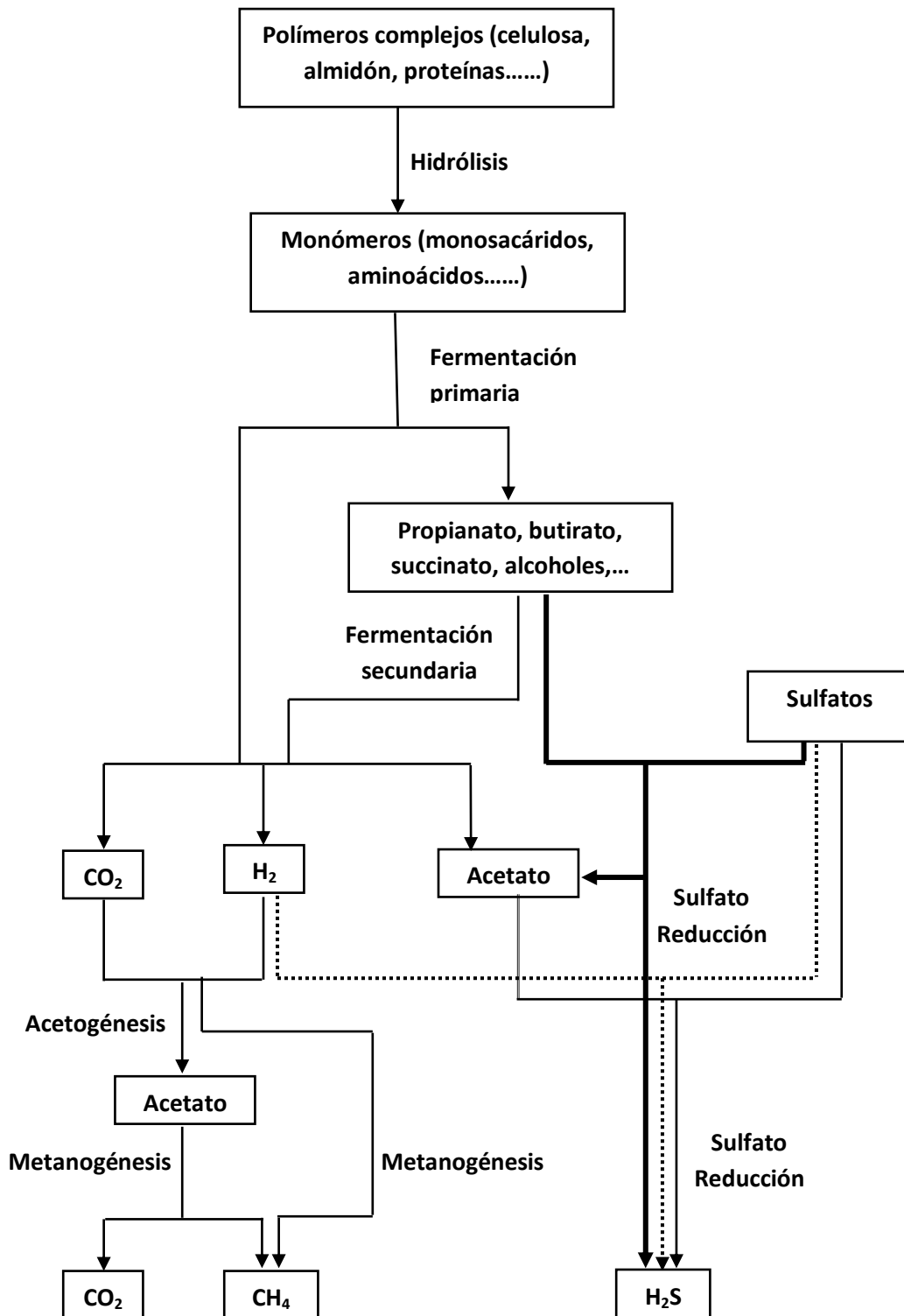
## **5.5 LA ACTIVIDAD MICROBIANA**

Las etapas fundamentales del proceso de degradación anaeróbica en sustratos ricos en materia orgánica se presentan en la figura 19. Este esquema sintetiza todos aspectos que serán discutidos en esta sección sobre la actividad microbiana.

En el tratamiento biótico del AMD que se da en condiciones anóxicas, se requiere la actividad conjunta de muchos tipos de microorganismos, pues involucra una compleja serie de reacciones que llevan a cabo diferentes especies. Cuando se prepara un sustrato para un sistema pasivo, utilizando fuentes de materia orgánica de diversa naturaleza, no basta con satisfacer los requerimientos particulares de las bacterias reductoras de sulfato. Se debe tener cuenta el rol que juegan los diferentes microorganismos en la degradación anaeróbica, pues la supervivencia de las SRB, esta condicionada y/o limitada por el desempeño de otras especies.

En los consorcios que se establecen entre diferentes tipos de microorganismos, un producto metabólico producido por un grupo microbiano sirve como sustrato a otro grupo. Se dan situaciones en las que un proceso no es termodinámicamente favorable, pero puede generar productos, que sean utilizados como sustratos en otros procesos que sí se ven muy favorecidos termodinámicamente. La reacción neta que se obtiene al tener en cuenta conjuntamente los dos procesos, puede llegar a tener una energía libre de Gibbs muy negativa, y que por lo tanto haga viable el primer proceso en la medida que funcione acoplado al segundo. Mas adelante se ilustrará este fenómeno con un ejemplo concreto cuando se haga referencia al concepto de sintrofia (Valencia et al., 2007).

Figura 19. Actividad microbiana en los procesos de degradación anaeróbica.



Fuente: El autor.

Las interacciones competitivas también son cruciales, ya que diferentes grupos de microorganismos pueden entrar a competir por un mismo sustrato. Las condiciones particulares podrán favorecer a una especie y limitar seriamente el desarrollo de otras.

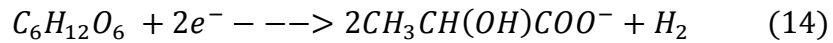
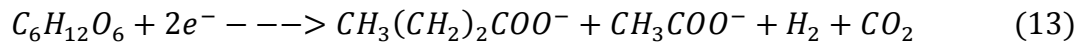
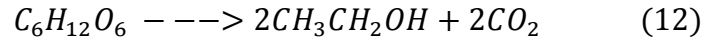
### **5.5.1 Microorganismos hidrolíticos**

La hidrólisis mediada por enzimas microbianas transforma compuestos complejos de carbono orgánico (como polisacáridos y proteínas) en moléculas simples (como azúcares y aminoácidos) asegurando la disponibilidad de fuentes nutricionales en la forma de componentes solubles. Entre el conjunto de microorganismos hidrolíticos, están las bacterias celulolíticas que son capaces de romper la molécula de celulosa de peso molecular elevado, en celobiosa y glucosa libre.

### **5.5.2 Microorganismos fermentadores primarios**

Las moléculas simples que son producidas por hidrólisis, son posteriormente fermentadas hasta tener una mezcla en donde priman ácidos grasos, hidrógeno y CO<sub>2</sub>. Por acción de los fermentadores primarios hexosas como la glucosa origina una gran variedad de productos de fermentación, entre los que se destacan: acetato, propionato, butirato, succinato, alcoholes, H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>. Como ejemplo se presentan a continuación tres reacciones de fermentación. La primera una fermentación alcohólica en donde una hexosa es transformada en etanol (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH) y CO<sub>2</sub>, un proceso mediado por levaduras. La segunda una fermentación butírica en donde una hexosa es transformada en butirato (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>), acetato (CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>), hidrógeno y CO<sub>2</sub>, un proceso mediado por *Clostridium butyricum*. La tercera una fermentación láctica en donde una hexosa

es transformada en dos lactatos [CH<sub>3</sub>CH(OH)COO<sup>-</sup>] e hidrógeno, proceso mediada por *Streptococcus* (Madigal et al.,2000).



### 5.5.3 Microorganismos fermentadores secundarios

Los ácidos grasos que son producidos en las reacciones 13 y 14, pueden a su vez ser fermentados por fermentadores secundarios para producir aun más acetato, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>. En este grupo se destacan las bacterias que oxidan ácidos grasos y producen H<sub>2</sub>, como es el caso de *Syntrophomonas* y *Syntrophobacter*. En la reacción 15 se presenta la reacción de fermentación del lactato:

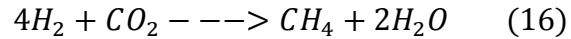


### 5.5.4 Microorganismos metanógenos

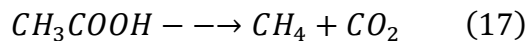
Tanto el acetato, como el CO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub> pueden servir de sustratos para los microorganismos metanogénicos.

Varios grupos de procariotas son capaces de usar el CO<sub>2</sub> como aceptor de electrones en la respiración anaeróbica. Entre los procariotas reductores de CO<sub>2</sub> se destacan los metanógenos, uno de los principales grupos del dominio Archaea, que son estrictamente anaerobios. La siguiente reacción muestra la forma como

pueden utilizar el H<sub>2</sub> como donador de electrones (fuente de energía), en la producción de metano (Madigal et al.,2000):

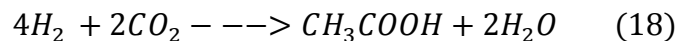


Además del CO<sub>2</sub>, Son pocos los compuestos que sirven como precursores directos de la metanogénesis, entre estos están: el metanol CH<sub>3</sub>OH, el formiato HCOO<sup>-</sup>, el metilmercaptano CH<sub>3</sub>SH, el acetato CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> y las metilaminas. Por esta razón, este es un proceso que depende de la producción de estos pocos compuestos de carbono por otros microorganismos a partir de materia orgánica compleja. La metanogénesis a partir de CH<sub>3</sub>COOH se muestra en la siguiente reacción.



### 5.5.5 Microorganismos acetógenos

Otro grupo de bacterias reductoras de CO<sub>2</sub> es el de los homoacetógenos que produce acetato en vez de metano a partir del CO<sub>2</sub>, tal como se muestra en la reacción 18. Este también es un grupo estrictamente anaeróbico, e incluye entre otros organismos *Clostridium aceticum* y *Acetobacterium woodi* (Madigal et al.,2000). Los homoacetógenos también tiene la capacidad de desarrollarse efectuando una fermentación ácida de azúcares, tal como la que se presenta en la ecuación 19, en donde la glucosa es transformada en ácido acético.

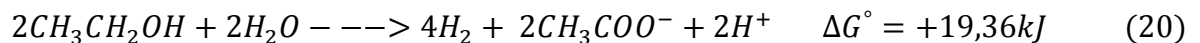


### 5.5.6 Sintrofia entre metanógenos y fermentadores del etanol

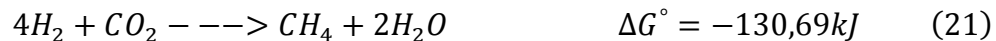
Las bacterias metanogénicas pueden actuar conjuntamente con organismos fermentadores del etanol, para propiciar la transformación de etanol en ácido acético.

A continuación se presentan las dos reacciones, y la reacción neta obtenida al sumarlas, con sus correspondientes energías libres de Gibbs estándar ( $\Delta G^\circ$ ).

Fermentación del etanol:



Metanogénesis:



Reacción acoplada:



Este tipo de fenómenos se conocen como sintrofia, y se da cuando hay un acoplamiento entre una reacción energéticamente desfavorable, en este caso la fermentación del etanol (con  $\Delta G^\circ$  positiva), con una reacción energéticamente favorable, en este caso la metanogénesis (con  $\Delta G^\circ$  negativa). La reacción que se obtiene del acople entre las dos es energéticamente favorable desde el punto de vista de la termodinámica.

De todo lo que se ha desarrollado hasta ahora en esta sección, se puede comprender porque en los procesos de degradación anaerobia los principales productos son metano ( $CH_4$ ) y  $CO_2$ . (Madigal *et al.*,2000). Para terminar la sección

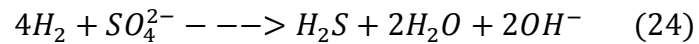
se va a revisar el papel de las bacterias sulfato-reductoras en los procesos de degradación anaeróbica de sustratos ricos en materia orgánica. Como ya se ha dicho este tipo de microorganismos son los más importantes en la remediación anaeróbica del AMD con humedales y biorreactores de compost.

### **5.5.7 Bacterias Sulfato-Reductoras**

El  $H_2$  y el acetato producidos por las bacterias fermentadoras durante la digestión anaeróbica, además de ser utilizados por los microorganismos metanogénicos y acetogénicos también pueden ser utilizados por las bacterias sulfato-reductoras.

En esta competencia por donadores de electrones, las bacterias reductoras de sulfato siempre resultan favorecidas cuando las concentraciones de sulfato son elevadas. Debido a la necesidad de donadores orgánicos de electrones (o de hidrógeno molecular, que a su vez procede de la fermentación de compuestos orgánicos), la reducción de sulfato tiene lugar únicamente en lugares donde haya una cantidad significativa de materia orgánica. Es por esto que los sustratos de los sistemas bióticos pasivos, necesitan disponer de materia orgánica en cantidad suficiente (Madigan *et al.*,2000).

Las bacterias sulfato reductoras (SRB) son organismos anaerobios estrictos, que utilizan el sulfato como aceptor final de electrones y que usan ácidos orgánicos, ácidos grasos, alcoholes e hidrógeno como donadores de electrones. Las SBR no pueden oxidar directamente los compuestos orgánicos complejos tales como carbohidratos, proteínas, lípidos, celulosa y polímeros de hemicelulosa. A continuación se presentan dos reacciones típicas que ilustran la reducción bacteriana de los sulfatos. En la primera de estas reacciones las bacterias reductoras generan acetato a partir de lactato. En la segunda se utiliza el  $H_2$  como donador de electrones (Champagne, 2007; Madigan *et al.*,2000).



Para que las SRB prosperen se requiere un pH en el rango de 5 a 8. Fuera de este rango, la velocidad de la sulfato reducción microbiana generalmente declina y la capacidad de remoción de metales se reduce. A valores bajos de pH (<5) normalmente se inhibe la reducción de sulfatos y se incrementa la solubilidad de sulfuros metálicos. En algunos casos la presencia de SRB ha sido detectada en aguas naturales con pH<3. Para su óptimo funcionamiento, las SRB necesitan un potencial redox (Eh) menor de -100mV (Neculita *et al.*,2007).

En biorreactores y humedales anaeróbicos, la temperatura de operación afecta:

- El crecimiento bacteriano.
- La cinética de la descomposición de sustratos orgánicos.
- La solubilidad del sulfuro de hidrógeno.

Generalmente las SRB pueden tolerar temperaturas que varían de -5 hasta 75 °C. Las bajas temperaturas particularmente afectan la habilidad de las SRB para aclimatarse, pero una vez que se han aclimatado a altas temperaturas, las SRB no se ven afectadas por bajas temperaturas. La metanogénesis, que se da cuando los sistemas anaeróbicos son suplidos con fuentes complejas de carbono orgánico, la llevan a cabo principalmente microorganismos mesófilos, por lo que son más sensibles a las bajas temperaturas que las SRB (Neculita *et al.*,2007).

## **5.6 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LA BIORREMEDIACIÓN DEL AMD MEDIANTE GENERACIÓN DE ALCALINIDAD**

Como todo sistema de tratamiento, los humedales y biorreactores anaeróbicos que usan bacterias sulfato-reductoras, presentará sus propias ventajas y desventajas.

Ventajas:

- Alta remoción de metales a bajo pH.
- Lodos estables.
- Bajo costo de operación y mantenimiento.
- Mínimo consumo de energía.
- Los productos en fase sólida obtenidos en el tratamiento del AMD quedan retenidos dentro del sustrato sólido de la unidad.

Desventajas:

- Son relativamente costosos de instalar.
- Pueden requerir áreas de tierra muy grandes.

Existen pocos datos cuantitativos sobre la significancia relativa de la reducción del hierro y los sulfatos en los humedales y biorreactores anaeróbicos, y virtualmente, nada se sabe acerca de la forma como la microbiología de estos sistemas va cambiando a mediano y largo plazo. Teóricamente las aguas contaminadas con AMD pueden ser exitosamente tratadas usando humedales y biorreactores, sin

embargo en la práctica son varios los problemas que ocurren durante el tratamiento, los cuales están relacionados con: patrones de flujo, colmatación, compactación, sobrecarga y agotamiento del carbono disponible para las SRB (Neculita *et al.*,2007).

La colmatación debida a sulfuros precipitados y a biomasa microbiana es un importante problema operacional que interfiere con la actividad biológica y microbiológica. Este problema se ve minimizado por el uso de una matriz física con grandes espacios de poro, una buena conductividad hidráulica y facilidades para la remoción de precipitados. La sobrecarga de AMD es otro factor que comúnmente lleva a que los sistemas pasivos anaeróbicos fallen (Neculita *et al.*,2007).

Ziemkiewich *et al.*, (2003) realizaron un análisis costo-efectividad de 137 sistemas pasivos de tratamiento de AMD en el este de los Estados Unidos. Al realizar una proyección de sus funcionamientos a largo plazo, se pudo concluir que en muchos casos la eficiencia de estos sistemas se ve drásticamente reducida debido al agotamiento de las fuentes de carbono.

## 6. TRATAMIENTO DEL AMD CON HUMEDALES CONSTRUIDOS

### 6.1 BIORREMEDIACION CON HUMEDALES CONSTRUIDOS

Con los humedales construidos se pretende optimizar y encaminar hacia la biorremediación los procesos que acontecen en sus homólogos naturales, tales como: filtración, sedimentación, adsorción, absorción, captación y descomposición. Cuando el humedal actúa como sistema de tratamiento se evita que estos diferentes procesos químicos, físicos y biológicos se den directamente sobre el cuerpo de agua receptor y de esta manera se atenúe el impacto ambiental.

Tanto los procesos aerobios como los anaerobios se han ensayado en el tratamiento del AMD con humedales, pero han sido los humedales anaerobios los que han dado mejores resultados, especialmente cuando se fundamentan en la acción de las bacterias sulfato reductoras.

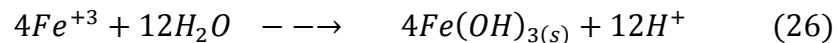
El tipo de humedal construido para el tratamiento de drenaje de mina, está condicionado en primera instancia a la acidez, la alcalinidad y el pH. En los drenajes ácidos la acidez total es mayor que la alcalinidad total y el pH está típicamente por debajo de 6. En los drenajes alcalinos, la alcalinidad total sobrepasa a la acidez total y el pH es mayor de 6. Los drenajes alcalinos se pueden tratar tanto en humedales de flujo superficial como en humedales de flujo sub-superficial. Los drenajes ácidos se tratan en humedales de flujo sub-superficial, pues solo este tipo de humedales pueden ofrecer una manera efectiva de incrementar la alcalinidad (Al-Rekabi *et al.*, 2007).

Los humedales de flujo superficial se utilizan especialmente para el tratamiento aeróbico de AMD mientras que los humedales de flujo subsuperficial son los

indicados para tratamientos anaeróbicos que generalmente hacen uso de las SBR (Al-Rekabi *et al.*,2007).

## 6.2 HUMEDALES AERÓBICOS

Los humedales aerobios son generalmente contruidos para tratar aguas de mina que son netamente alcalinas. Esto es debido a que la principal reacción remediativa que ocurre dentro de ellos es la oxidación del hierro ferroso y la subsecuente hidrólisis del hierro férrico producido (Johnson y Hallberg, 2005 b):



Al considerar conjuntamente las reacciones 25 y 26 se obtiene una reacción netamente generadora de acidez:

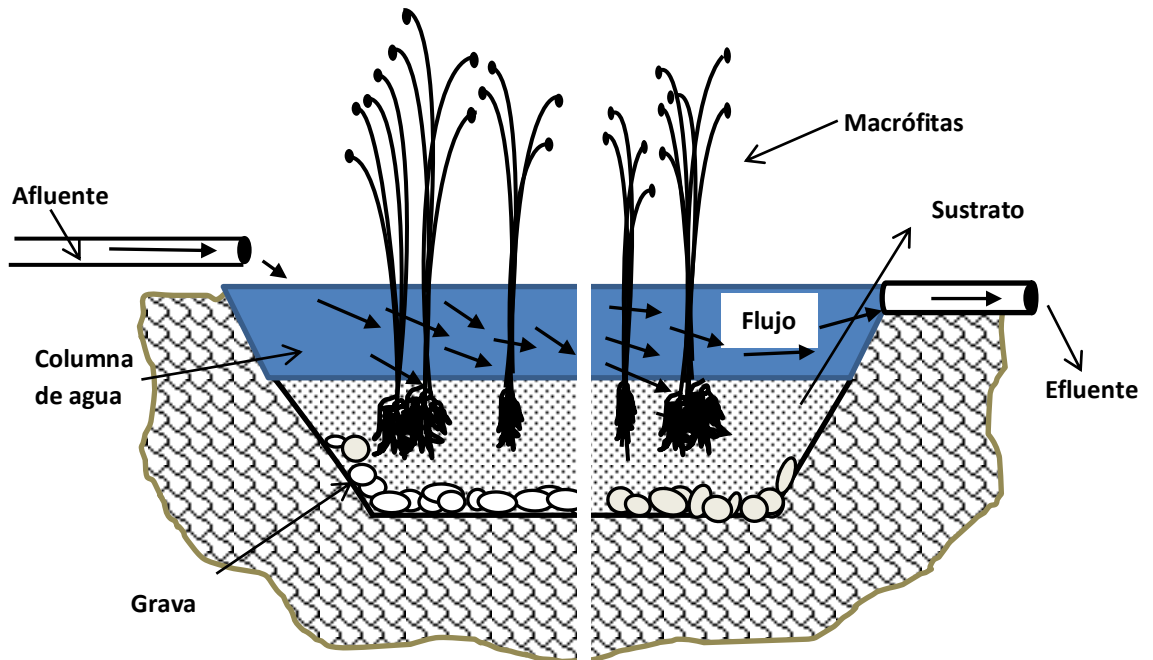


El tratamiento previo del agua de mina con un sistema tal como un drenaje anóxico de calizas (ALD), puede resultar necesario cuando la alcalinidad del agua es insuficiente para evitar una caída significativa en el pH como resultado de las reacciones 25 y 26.

Diseñados para mantener condiciones oxidativas, los humedales aeróbicos que operan con flujos superficiales, mantienen niveles de agua de baja profundidad. En los humedales aerobios, la oxidación del hierro y del manganeso se puede dar tanto químicamente como microbiológicamente. Las bacterias pueden transformar hierro y manganeso reducidos a sus formas oxidadas, de tal forma que el oxígeno

sea utilizado como aceptor de electrones. El pH, la acidez y la alcalinidad neta del humedal son particularmente importantes, porque el pH influye tanto en la solubilidad del subsecuente hidróxido precipitado, como en la cinética de oxidación y en la cinética de la hidrólisis del metal (Champagne, 2007).

**Figura 20. Humedal Aeróbico (flujo superficial).**



Fuente: El autor.

Las velocidades de reacción en la oxidación abiótica decrecen unas cien veces cada vez que el pH decrece en una unidad, pero la oxidación microbiana es usualmente acelerada cuando se aumenta la acidez. Una vez que el hierro es oxidado, la reacción de hidrólisis abiótica precipita hidróxidos de hierro. La hidrólisis de los metales produce iones  $H^+$ , pero la alcalinidad en el agua puede actuar como buffer amortiguando la caída en el pH y permitiendo así que la precipitación del metal continúe. La oxidación abiótica del manganeso ocurre más lentamente que la oxidación del hierro y es sensible a la presencia de hierro ferroso ( $Fe^{+2}$ ), el cual generalmente evita o reversa la oxidación del manganeso.

Como consecuencia de esto, hierro y manganeso tienden a precipitarse secuencialmente y no simultáneamente (Champagne, 2007).

En la remoción de metales, las plantas y microorganismos contribuyen de manera conjunta. Aunque las plantas parecen jugar un rol secundario en la retención de metales, es evidente que su capacidad de asimilarlos contribuye a la remoción de contaminantes. Además de los mecanismos que permiten la acumulación de metales en los tejidos de diferentes organismos, las macrófitas pueden proveer oxígeno y materia orgánica a la rizósfera que sirve para estimular el desarrollo de microorganismos capaces de oxidar metales a formas que puedan ser fácilmente inmovilizadas (Al-Rekabi *et al.*,2007).

Otro proceso de remediación de gran importancia que ocurre en los humedales aeróbicos utilizados para tratar AMD, es la remoción de arsénico, originado primordialmente de la disolución oxidativa de arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ) presente en materiales residuales de mina. El arsénico soluble presente en aguas de mina principalmente como  $\text{As(V)}$  aniónico ( $\text{AsO}_4^{-3}$ ) puede ser removido principalmente por adsorción sobre coloides de hierro férrico cargados positivamente y, en teoría, por la formación de escorodita ( $\text{FeAsO}_4$ ) (Johnson y Hallberg, 2005 b).

### **6.3 HUMEDALES ANAERÓBICOS**

Los humedales anaeróbicos, también llamados humedales de compost, corresponden a humedales sub-superficiales tanto de flujo horizontal como de flujo vertical. El hecho de que el agua no este expuesta a la superficie, facilita que se mantengan las condiciones anóxicas dentro de estos sistemas.

Las reacciones sulfato-reductoras, catalizadas biológicamente, que ocurren en los humedales anaeróbicos, son netamente alcalinas. Por esta razón, estos sistemas pueden ser usados para tratar aguas de minas activas o clausuradas que tienen

acidez neta y que son ricas en metales. Las reacciones reductoras que ocurren dentro de los humedales anaeróbicos son conducidas por los donadores de electrones presentes en la matriz orgánica de sus sustratos (Johnson y Hallberg, 2005 b).

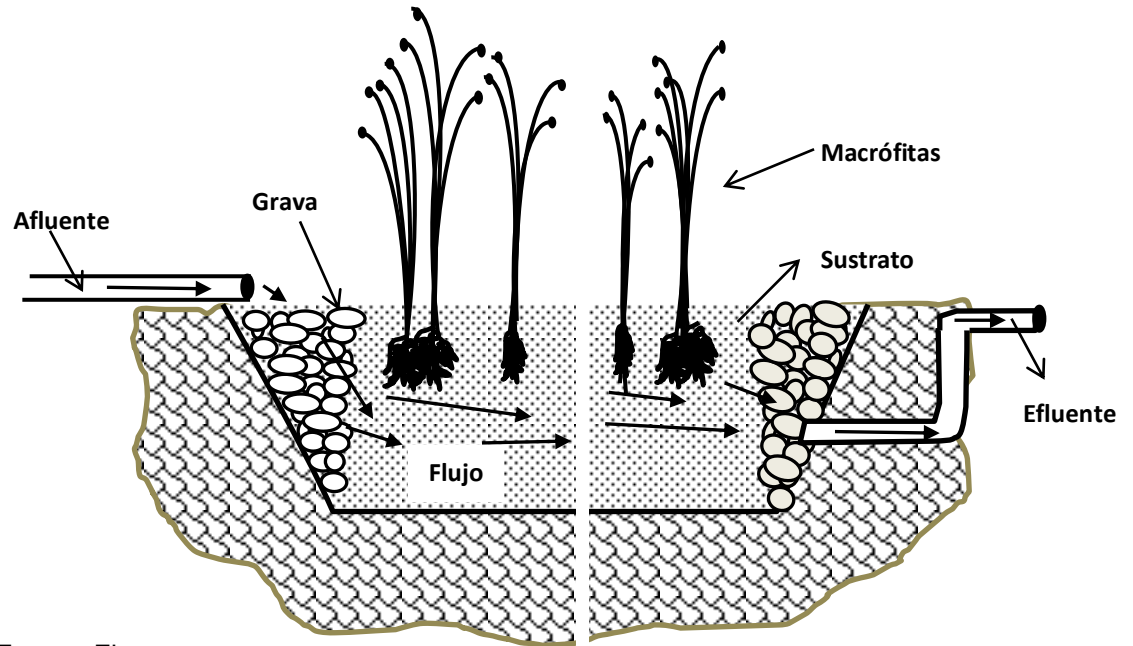
Los humedales anaeróbicos se suplen de sustratos ricos en materia orgánica para generar condiciones reductoras. Los sustratos generalmente son enriquecidos con caliza para favorecer la neutralización de la acidez. La alcalinidad es generada por medio de la reducción del sulfato y la disolución de la caliza. En síntesis, los metales son precipitados como sulfuros, hidróxidos y/o carbonatos (Ziemkiewicz *et al.*, 2003).

Los suelos de los humedales anaeróbicos son “sumideros” de metales potencialmente efectivos, debido a la relativa inmovilización que muchos metales experimentan en los ambientes reductores típicos de estos sistemas. Bajo condiciones de potencial redox apropiadas (en un rango de -50mV a -250mV), los sulfatos son reducidos a sulfuros por la acción de las SRB, los cuales son subsecuentemente enlazados en complejos metálicos insolubles. Los complejos de sulfuros metálicos formados posibilitan la precipitación de metales disueltos incluidos cadmio, cobre, hierro, níquel, plomo, manganeso, mercurio, plata y zinc (Champagne, 2007).

Se ha advertido que a potenciales redox ligeramente mas altos que los de la reducción de sulfatos, la reducción microbiana de manganeso (+225 mV a +120mV) y hierro (+120Mv a -150mV) también tiene lugar. Ambos elementos son más solubles y más fácilmente disponibles para los organismos cuando están en sus formas reducidas lo cual puede llevar a que a partir de los sedimentos se forme hierro disuelto, manganeso disuelto e iones asociados con estos dos metales. El hierro reducido (ferroso) produce una coloración gris verdosa en

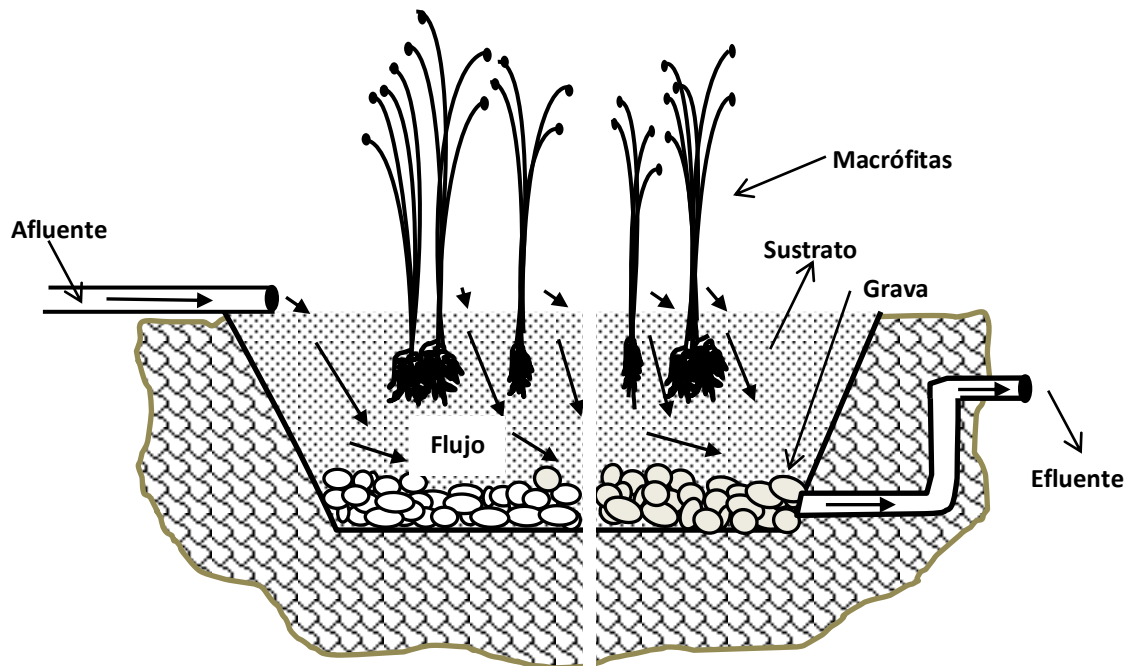
suelos minerales, en lugar del típico color ocre o zanahoria del hierro oxidado (férrico) (Champagne, 2007).

**Figura 21. Humedal anaeróbico (flujo sub-superficial y horizontal).**



Fuente: El autor.

**Figura 22. Humedal anaeróbico (flujo sub-superficial y vertical).**



Fuente: El autor.

#### **6.4. COMPARACIÓN ENTRE HUMEDALES AERÓBICOS Y ANAERÓBICOS**

Con respecto a los humedales aeróbicos, sus homólogos anaeróbicos ofrecen algunas ventajas:

- Requiere menos área, pues sus superficies activas para absorción, filtración y formación de biopelículas son mayores.
- Como las aguas residuales circulan bajo tierra se pueden reducir los problemas con insectos y malos olores.

En cuanto a las desventajas de los humedales anaeróbicos con respecto a los aeróbicos cabe mencionar:

- Exigen un mantenimiento más frecuente y complejo.
- Son más susceptibles a la colmatación.

#### **6.5 EL ROL DE LAS PLANTAS**

En los humedales construidos para tratar AMD, las macrófitas son las más obvias formas de vida presentes, pero su rol directo en el mejoramiento de la calidad de agua sigue siendo objeto de gran controversia, aun así a las macrófitas se les reconoce varias funciones que son referidas a continuación (Johnson y Hallberg, 2005 b):

- Embellecen el paisaje.

- Regular el flujo de agua.
- Propician sedimentación y filtración.
- Contribuyen a la estabilización de los precipitados férricos acumulados (de característico color ocre).
- Proveer área superficial adicional para la retención de compuestos previamente precipitados.
- Proporcionan áreas superficiales biológicamente activas, gracias a la formación de biopelículas microbianas.
- Aceleran la velocidad de oxidación del hierro ferroso, cuando por transporte activo se presenta flujo de oxígeno desde las partes expuestas al aire hacia las raíces de plantas acuáticas.

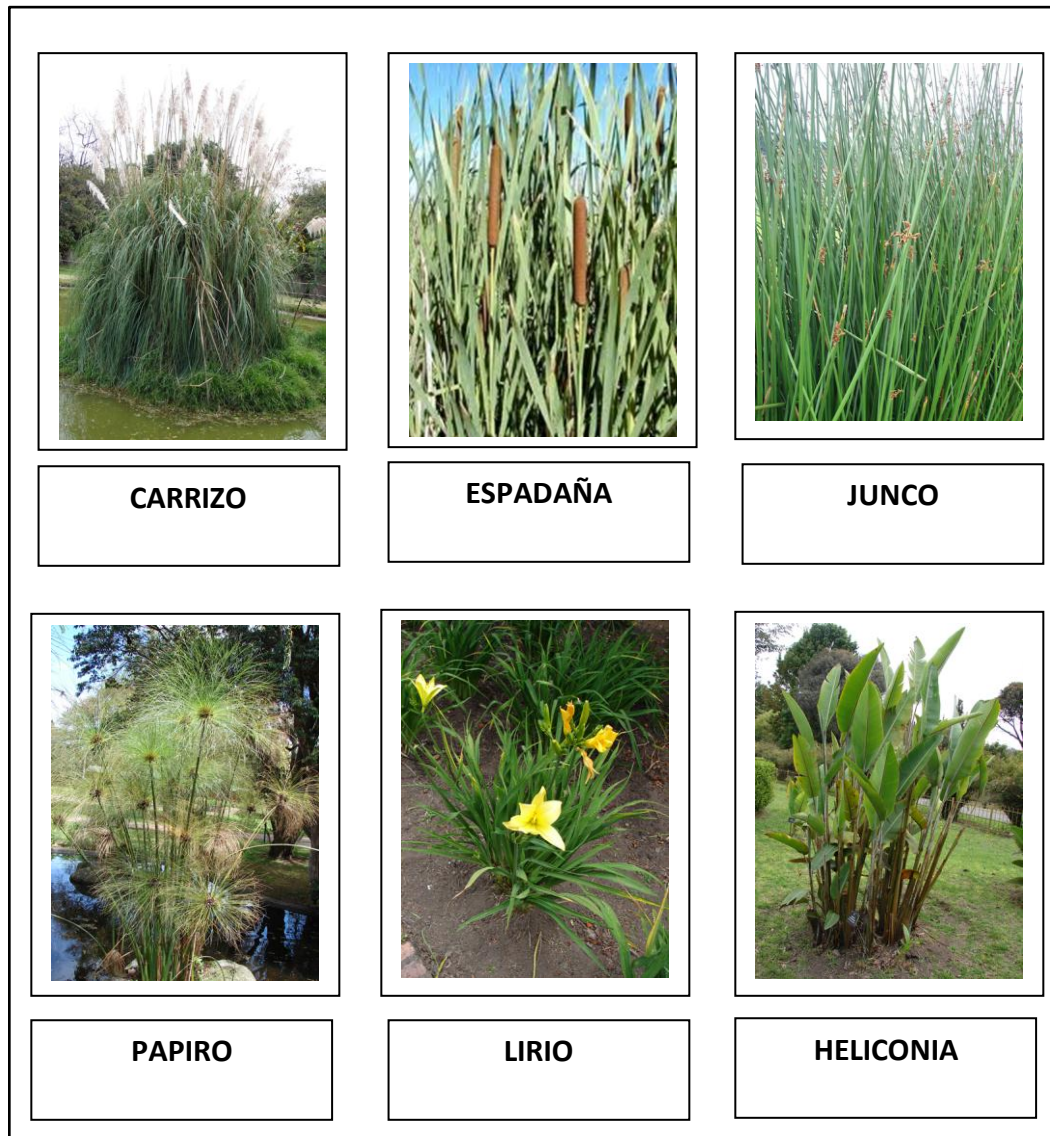
### **6.5.1 La selección de las macrófitas**

Puesto que el drenaje de mina puede ser muy ácido o muy básico y con concentraciones de metales relativamente altas, la selección de las plantas se debe hacer de manera cuidadosa, considerando su capacidad de resistir estas condiciones particulares. Las macrófitas tales como *Typha* y *Phragmites spp* son dos de las más utilizadas, gracias a su tolerancia a condiciones ácidas y su adaptabilidad a diferentes condiciones ambientales (Johnson y Hallberg, 2005 b).

El uso efectivo de los humedales construidos para la remoción de metales, requiere que la vegetación pueda tolerar los niveles de metales potencialmente tóxicos presentes en el agua residual. Sin embargo se ha visto que el crecimiento de especies tales como las espadañas (*Typhas*) no se ve gravemente afectada

por la presencia de metales, aun cuando se tengan concentraciones elevadas de estos tanto en sedimentos como en el agua (Ye *et al.*,2001).

**Figura 23. Algunas de las macrófitas comúnmente usadas en humedales construidos.**



Fuente: El autor.

Las espadañas juegan un importante rol en la retención de metales inmovilizándolos en la rizósfera oxigenada. Es así que los procesos de oxidación y

las concentraciones de hierro se ven amplificadas en la rizosfera con respecto a otras zonas del humedal (Ye *et al.*,2001).

La macrófita *Cyperus papyrus* posee una raíz con una estructura que presenta un gran número de sitios de adhesión microbiana dispuestos sobre los sólidos suspendidos que se van asentando y un área superficial muy grande para adsorción, captación y oxidación de especies orgánicas e inorgánicas en la rizósfera (Champagne, 2007).

### **6.5.2 Interacción entre raíz - rizósfera y sustrato**

Uno de los aspectos más importantes de los procesos complejos que tienen lugar en la rizósfera es la interacción entre raíz - rizósfera y sustrato. El suelo es el material de soporte principal para el crecimiento de las plantas y las biopelículas microbianas. Tanto la composición química del suelo como los parámetros físicos tales como distribución de tamaño de grano, espacios de poro intersticiales, tamaño efectivo de grano, grado de irregularidad y el coeficiente de permeabilidad son todos factores importantes que influyen en las eficiencias de remoción de contaminantes por parte del humedal. Se ha visto que el principal parámetro que influye en la hidráulica de los suelos es la distribución de tamaño de grano. El desarrollo de las raíces afecta la calidad hidráulica de los suelos. Las raíces y la biomasa microbiana pueden colmatar los poros de los suelos, pero el crecimiento de las raíces y la degradación microbiana de raíces muertas causa la formación de nuevos poros. El tiempo de retención hidráulica, incluyendo el tiempo de duración del contacto del agua con las raíces de la planta, afectan los alcances con los cuales la planta juega un papel significativo en la remoción o desintegración de contaminantes. (Stottmeister *et al.*,2003).

**6.5.2.1 Emisión de oxígeno a través de la rizósfera:** El hecho de que las plantas se adapten y puedan sobrevivir a rizósferas con condiciones anóxicas, se explica

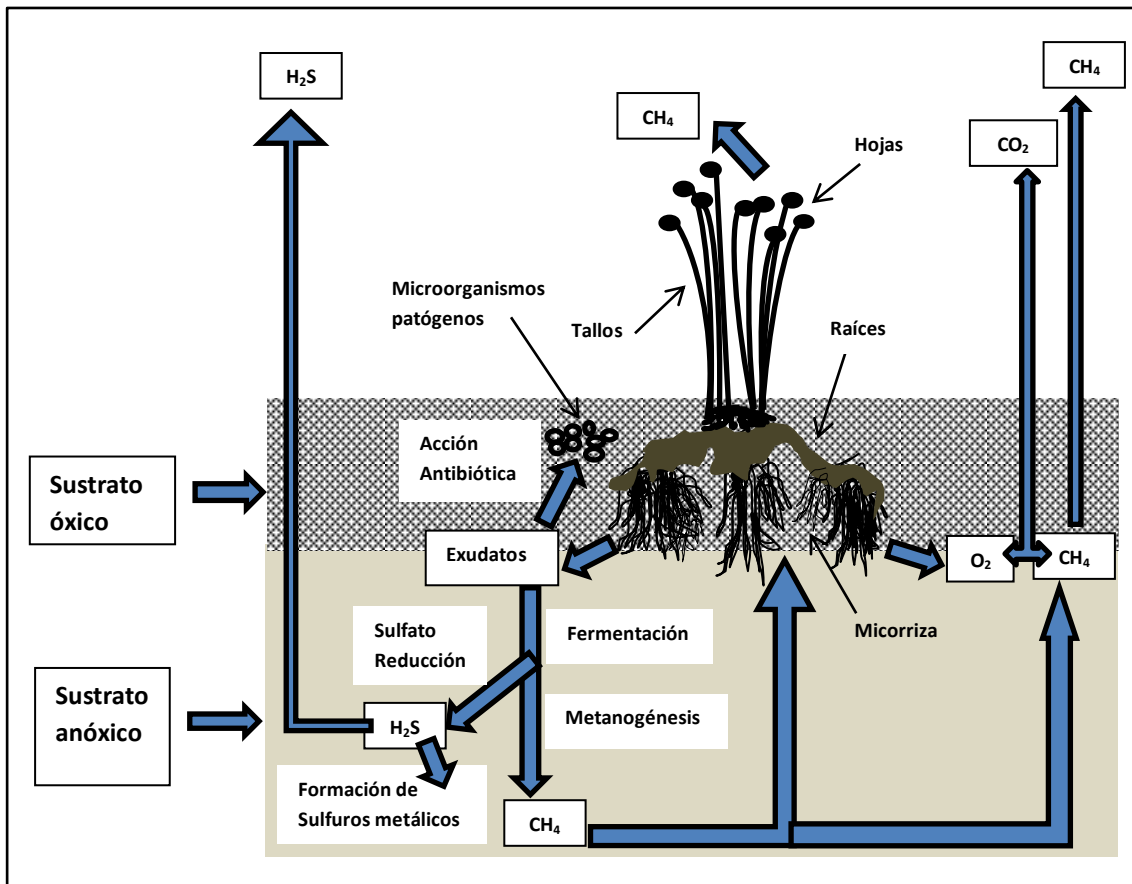
por su habilidad para suplir a las raíces con oxígeno de la atmósfera. Estas emisiones de oxígeno causan la formación de una película oxidativa protectora, colocada directamente sobre la superficie de la raíz. Esta película protege las áreas sensitivas de la raíz que en condiciones anóxicas (usualmente extremadamente reducidas) podrían ser dañadas por componentes tóxicos. Estas películas protectoras tienen un grosor entre 1 y 4 mm (Stottmeister *et al.*,2003).

En humedales de flujo subsuperficial, los procesos aeróbicos solo predominan en las películas oxidativas que protegen las raíces. En las zonas amplias del sustrato que están libres de oxígeno, los procesos anaeróbicos como desnitrificación, sulfato-reducción y metanogénesis podrán tener lugar (Johnson y Hallberg, 2005 b, Stottmeister *et al.*,2003).

**6.5.2.2 Producción de exudatos:** Además de oxígeno las plantas también pueden emitir exudatos a través de sus raíces hacia la rizósfera, que incluyen azúcares, alcoholes, ácidos carboxílicos, fenoles, aminoácidos, enzimas y vitaminas (como tiamina, riboflamina y piridoxina) (Champagne, 2007; Stottmeister *et al.*,2003).

Compuestos orgánicos como los azúcares y los aminoácidos pueden ser usados por los microorganismos como sustratos, las vitaminas excretadas pueden estimular el crecimiento microbiano. Los exudatos también pueden favorecer el crecimiento de hongos micorrizas. Estos hongos crecen formando una asociación simbiótica con las plantas que involucra rutas enzimáticas específicas para la degradación de materia orgánica. El efecto neto es un incremento en la biomasa microbiana que rodea la raíz, en un orden que puede ser ampliado de 100 a 10000 veces. Pero el efecto de los exudatos no siempre es beneficioso para los microorganismos, pues algunos de estos exudatos (como diferentes moléculas aromáticas) pueden presentar un efecto bactericida (Champagne, 2007; Stottmeister *et al.*,2003).

**Figura 24. Interacción entre raíz-rizósfera y sustrato.**



Fuente: Adaptado de Champagne, 2007 y Kayranli, 2010.

## 6.6 NUTRIENTES

La efectividad de un humedal construido como sistema de tratamiento de las aguas de drenaje de mina, exige que las necesidades nutricionales de los diferentes organismos sean satisfechas. Es por esto que se debe tener en cuenta la disponibilidad de nutrientes para las plantas, microorganismos y otras especies que intervienen en los diferentes procesos de remoción de contaminantes.

### **6.6.1 Fósforo**

Un aspecto clave en el tratamiento del AMD con procesos biológicos es la disponibilidad de fosfatos, los cuales son requeridos por todos los organismos para su normal desarrollo. El fosfato sin embargo es escaso en el AMD, y poco disponible para ser captado por plantas y microorganismos debido a su adsorción sobre las partículas de hidróxido de hierro (Kalin *et al.*, 2005).

La baja disponibilidad de los fosfatos, debido a su co-precipitación con hidróxido de hierro, ha resultado ser el factor limitante en los tratamientos biológicamente mediados del AMD que se desarrollan aeróbicamente. En sedimentos anóxicos los fosfatos son emitidos con la disolución reductiva de los hidróxidos de hierro y llegan así a estar disponible como nutriente para los microorganismos. Se puede así afirmar que las reacciones reductivas promueven la disponibilidad biológica del fósforo en el tratamiento biológico de los drenajes de mina (Kalin *et al.*, 2005).

### **6.6.2 Azufre**

La mayoría del azufre en los suelos de humedales esta presente como azufre orgánico. El azufre rara vez es un elemento limitante para el crecimiento de plantas y microorganismos en humedales porque usualmente se encuentra en concentraciones mas elevadas que las requeridas en procesos biológicos (Champagne, 2007).

Para el caso particular de los drenajes de mina, las elevadas concentraciones de sulfatos, garantizan aun más la suficiencia de azufre en formas disueltas y disponibles para la asimilación de plantas y microorganismos.

A continuación se mencionan algunos de los procesos del azufre mediados microbiológicamente que tienen lugar en sistemas humedales (Champagne, 2007):

- a) La disolución de minerales de azufre bajo condiciones ácidas.
- b) La precipitación de sulfuros metálicos bajo condiciones anaeróbicas.
- c) La adsorción de metales por bacterias o algas.
- d) La formación y destrucción de complejos órganometálicos.

### **6.6.3 Nitrógeno**

Al ser el nitrógeno uno de los elementos esenciales más importantes, su presencia en cantidad suficiente debe ser asegurada al preparar los sustratos de los humedales. El nitrógeno orgánico en la forma de urea y aminoácidos es biológicamente transformado a amonio a través del proceso de mineralización que se lleva a cabo por descomposición de organismos tanto aeróbicos como anaeróbicos.

Las macrófitas emergentes son eficientes en la remoción y almacenamiento de nitrógeno en sus raíces. El amoniaco puede enlazarse a matrices orgánicas pues los suelos tienen cargas negativas y los iones amonio están cargados positivamente. El amonio es una forma reducida del nitrógeno, y en ausencia de oxígeno este no podrá ser transformado. La nitrificación es el proceso aeróbico de dos etapas catalizado por *Nitrosomas* y *Nitrobacter*, que generalmente tiene lugar en las biopelículas de la rizósfera. Tanto las plantas como los microorganismos pueden asimilar el nitrato resultante de este proceso (Champagne, 2007).

Los humedales generalmente presentan diferentes concentraciones de nitrógeno orgánico en función de la profundidad, como resultado de la descomposición de la biomasa. Los humedales están verticalmente estratificados en zonas o microambientes los cuales promueven diferentes reacciones del nitrógeno. El nitrógeno es mayoritariamente captado por las plantas y microorganismos de los humedales en la forma de amonio o nitrato (Champagne, 2007).

#### **6.6.4 Metales**

En los humedales, los metales existen en coloides, partículas suspendidas y fases disueltas. En coloides y material suspendido los metales pueden encontrarse en hidróxidos, óxidos, silicatos, o sulfuros; también pueden encontrarse adsorbidos sobre arcilla, sílice o materia orgánica. Los metales solubles están generalmente presentes en la forma de iones o quelatos organometálicos no ionizados o complejos (Champagne, 2007).

Las aguas de drenaje ácido de mina presentan variaciones grandes en las proporciones y concentraciones de metales pesados que contienen. Además del hierro, el manganeso suele presentarse en concentraciones elevadas en aguas de drenaje tanto de carbón como de minas de metales. Otros metales pesados se suelen encontrar en concentraciones a nivel de trazas (Hallberg y Johnson, 2005 a).

La formación de sulfuros metálicos posibilita la precipitación de metales pesados que se encontraban disueltos. Aunque los sulfuros de hierro son los sulfuros metálicos más abundantes en la mayoría de los sedimentos, otros elementos también tienen la capacidad de formar sulfuros altamente insolubles entre los que se incluyen: plomo, cobre, cadmio, zinc, plata y mercurio (Champagne, 2007).

La precipitación mantiene las concentraciones de sulfuros solubles en niveles relativamente bajos. Lo que puede resultar de gran importancia porque las formas solubles de los sulfuros son tóxicas para muchos organismos, incluyendo plantas de humedal, y pueden inhibir la captación de nutrientes. Sin embargo, el zinc, el cobre y el hierro ferroso pueden llegar a precipitarse como sulfuros a unos niveles tales que no llegan a estar lo suficientemente disponibles para poder ser captados por las plantas como micronutrientes (Champagne, 2007).

## 7. REMOCION DE CONTAMINANTES DEL AMD CON HUMEDALES CONSTRUIDOS

### 7.1 REMOCIÓN DE SULFATOS

El drenaje ácido de minas contiene niveles de sulfato que comúnmente pueden variar entre 100 a 5000 mg/L. Además de la reducción biológica de sulfatos que se logra usando bacterias sulfato reductoras, los otros mecanismos principales de remoción de sulfatos, usando humedales construidos, son referidos a continuación (Sangwoo *et al.*,2008):

a) La precipitación de sustancias como el yeso ( $\text{CaSO}_4$ ) que se forman en los procesos de neutralización con cal o caliza. Este mecanismo de remoción se estimula integrando cal como parte de los componentes que se utilizan para preparar el sustrato. En los sistemas de producción sucesiva de alcalinidad (SAPS), la capa de gravas de caliza sobre la que se monta el humedal, también refuerza la remoción de sulfatos mediante este mecanismo.

b) La pérdida de sulfato debida a adsorción sobre (o coprecipitación) con oxihidróxidos férricos [como la goetita  $\text{FeO}(\text{OH})$ ].

La cantidad de sulfato removido estará relacionada con el área superficial disponible y el tiempo de retención hidráulico. La velocidad de su remoción mediante reducción dependerá de la concentración de sulfatos en el AMD.

En muchos sistemas de tratamiento pasivos resulta común obtener buenas eficiencias en la remoción de hierro y remoción de acidez pero eficiencias extremadamente bajas en lo que respecta a la remoción de sulfatos. Estos resultados pueden estar indicando que el principal proceso de remoción de

metales no es mediante la precipitación de sulfuros sino por la simple adsorción de metales sobre sustratos orgánicos. Si esto es así, la eficiencia en la remoción de metales deberá decrecer gradualmente en la medida que se reduzcan las superficies disponibles de sustancias orgánicas capaces de adsorber metales (Sangwoo *et al.*,2008).

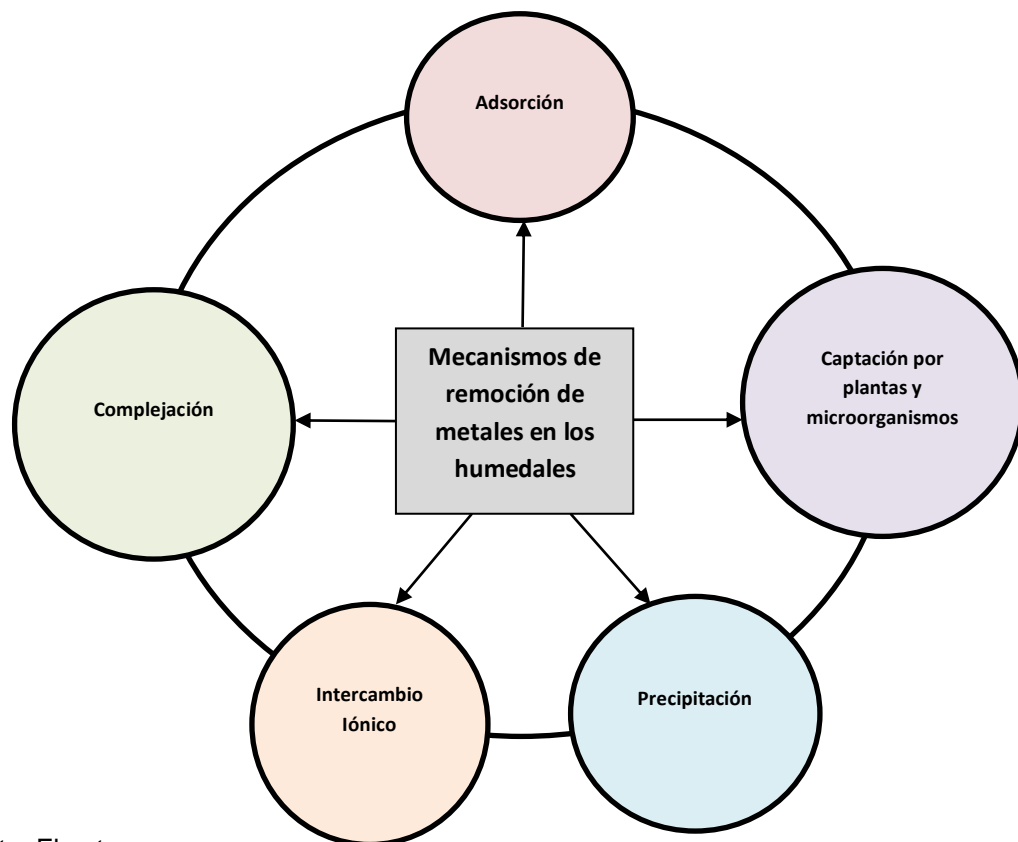
## **7.2 MECANISMOS DE REMOCIÓN DE METALES**

Es posible remover grandes cantidades de elementos trazas del agua residual cuando se hace pasar a través de humedales. Sin embargo, se presentan grandes variaciones entre diferentes metales, y también entre diferentes humedales. Los mecanismos de remoción de diferentes metales en el agua residual, y las interrelaciones entre diferentes mecanismos, no han sido aun bien comprendidos. Se piensa que la depuración del agua acontece mediante una variedad de procesos físicos, químicos y biológicos que operan independientemente en algunas situaciones e interactivamente en otras (Ye *et al.*,2001). La remoción de metales en humedales puede darse a través de diferentes procesos que incluyen (Champagne, 2007; Ye *et al.*,2001, Stottmeister *et al.*,2003):

- Inmovilización vía precipitación.
- Intercambio iónico por parte del sustrato.
- Adsorción por parte de la biomasa.
- Complejación con materia orgánica.
- Captación por plantas y microorganismos.

El comportamiento de los metales en las aguas naturales depende de la composición de los sedimentos en el sustrato, de la composición de los sólidos suspendidos y de la naturaleza química del agua que se está tratando. La eficiencia en la remoción de metales puede variar mucho de un humedal a otro. Desde un punto de vista operacional, la eficiencia en la remoción de metales depende mucho de la carga másica, los constituyentes y sus concentraciones en el afluente, al igual que del tiempo de retención hidráulico (HRT). Las eficiencias de remoción también se ven afectadas por la biogeoquímica del agua de los humedales, la madures de humedal, el área superficial disponible para que los procesos de adsorción tengan lugar, y la competición entre constituyentes metálicos por sitios de sorción disponibles (Champagne, 2007; Al-Rekabi *et al.*,2007).

**Figura 25. Principales mecanismos de remoción de metales en los humedales.**



Fuente: El autor.

### 7.2.1 Precipitación

El mecanismo fundamental de remoción de metales en humedales es la precipitación en la forma de sulfuros ( $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ), hidróxidos ( $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{Al}^{+3}$ ) y carbonatos ( $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ). La solubilidad de los metales depende principalmente del pH del agua, el estado de oxidación y del potencial redox. El pH es importante porque afecta la cinética de los procesos de hidrólisis y precipitación; e influye en la solubilidad de los sulfuros, hidróxidos y carbonatos (Neculita *et al.*,2007; Champagne, 2007).

En el anexo 1 se presentan unas tablas de constantes producto de solubilidad ( $K_{ps}$ ), referidas a 25°C; para carbonatos, hidróxidos y sulfuros. Un análisis comparativo de estas tablas permite analizar la factibilidad de remoción que se puede dar para diferentes metales.

La oxidación biológica del hierro ferroso a hierro férrico (el cual es altamente insoluble a valores de pH por encima de 2,5) es uno de los principales procesos de inmovilización de metales que ocurren en humedales aerobios. A valores de pH neutro, el contacto con el aire hace que espontáneamente el hierro ferroso se oxide rápidamente. En este proceso se producen hidróxido férrico y óxidos férricos, que por ser muy insolubles precipitan formándose un depósito marrón (Madigal *et al.*,2000).

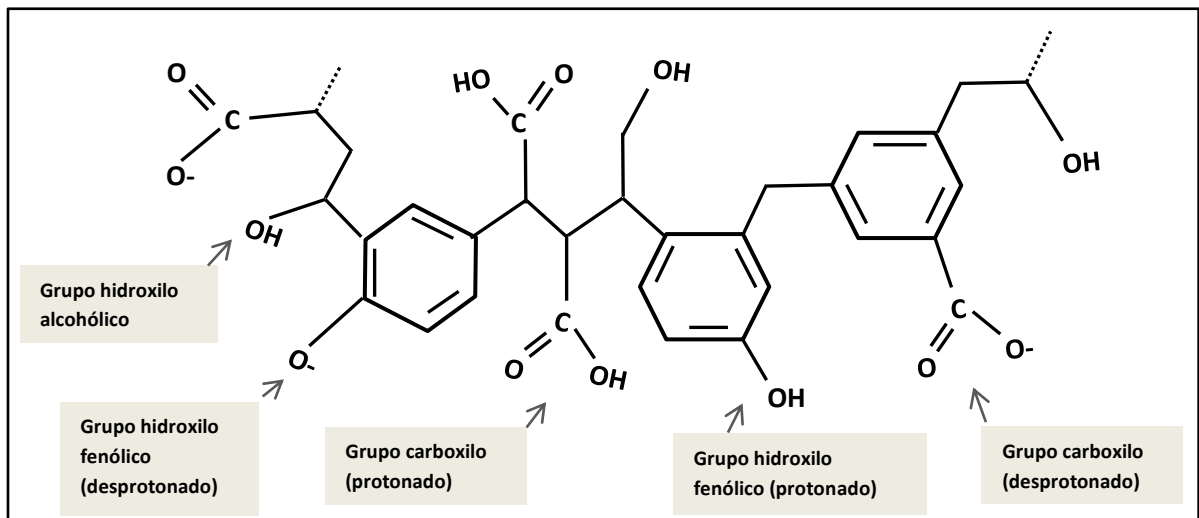
Una vez que las condiciones sulfato reductoras son establecidas, la precipitación de los sulfuros llega a ser el mecanismo predominante en la remoción anaeróbica de metales del AMD. La precipitación de sulfuros es el mecanismo deseado de remoción de contaminantes porque los sulfuros son altamente insolubles y menos

biodisponibles comparados con otras especies que incorporan metales. (Neculita *et al.*,2007).

### 7.2.2 Intercambio iónico

Los metales tienen una gran afinidad por compuestos tales como los ácidos húmicos y las organo-arcillas. Grupos funcionales hidrofílicos que están presentes en las sustancias húmicas, tales como los carboxílicos (-COOH) y los hidroxilos fenólicos (-OH), tienen la capacidad de captar metales mediante intercambio catiónico. Estos grupos son desprotonados a altos valores de pH y presumiblemente disponibles para ligar metales disueltos. Así, a pH ligeramente ácido, neutro o básico, la captación de metales disueltos sobre materiales de sustrato es un importante mecanismo de remoción (Champagne, 2007; Neculita *et al.*,2007).

**Figura 26. Fragmento de una molécula constituyente del humus y algunos de sus grupos funcionales con capacidad de intercambio catiónico.**

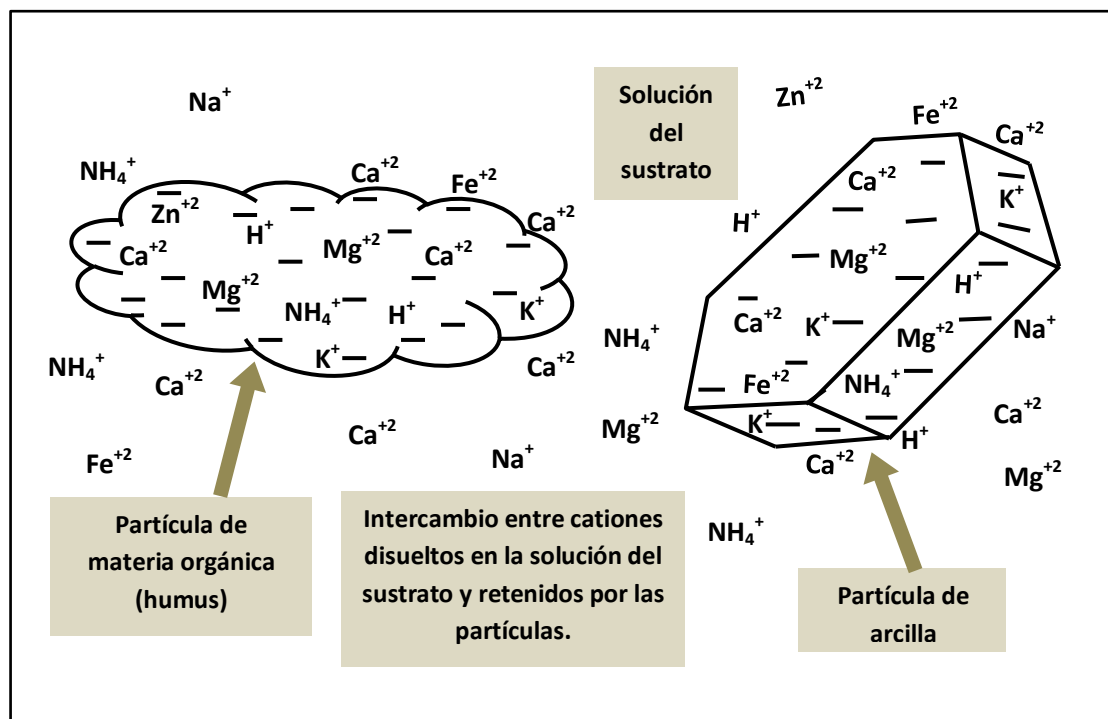


Fuente: El autor.

El tipo de sustrato y el número de sitios sobre los cuales los metales pueden ser intercambiados es muy significativo en su retención por medio de humedales. El pH es un parámetro determinante en la capacidad de intercambio iónico (Champagne, 2007).

En los humedales anaeróbicos, la retención de metales mediante intercambio catiónico cambia a lo largo la vida del sistema. Durante la puesta en marcha, la captación de metales disueltos sobre sitios orgánicos en los materiales del sustrato será un proceso importante. Con el paso del tiempo en la medida en que el pH del humedal se vaya disminuyendo por la interacción con el AMD, los sitios de intercambio llegarán a estar saturados (Champagne, 2007; Neculita *et al.*,2007).

**Figura 27. Partículas con capacidad de intercambio catiónico.**



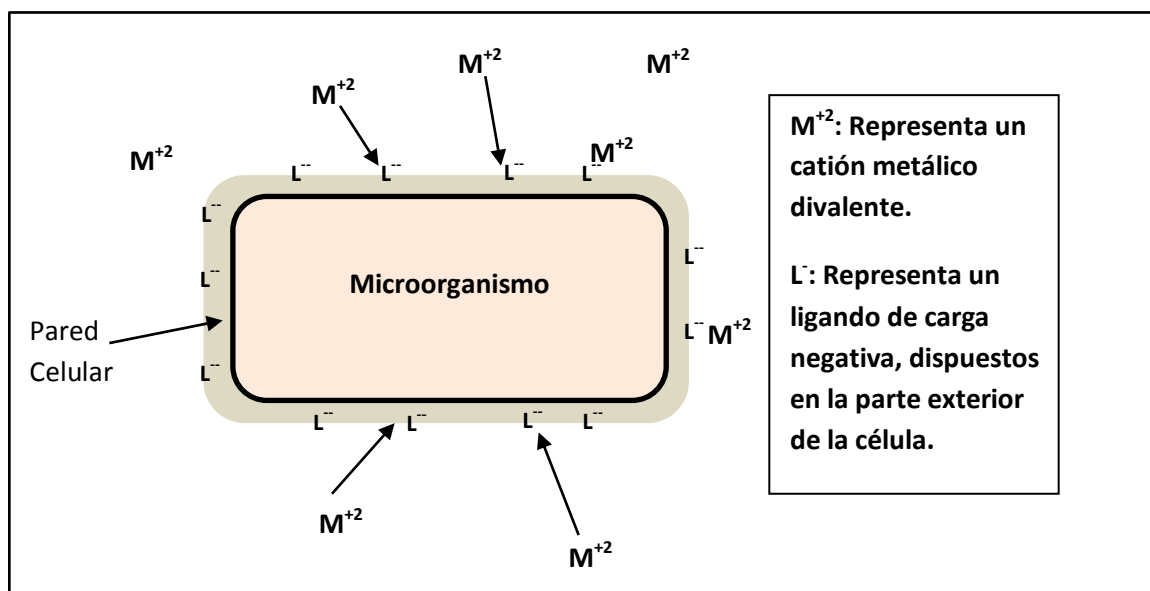
Fuente: El autor.

Además de los intercambiadores catiónicos ya mencionados, los oxihidroxilos de hierro y aluminio pueden llegar a actuar como intercambiadores aniónicos, pues a diferencia de las partículas de humus y arcilla, no tienen carga residual negativa, sino positiva, lo que les da la posibilidad de retener sulfatos y otros aniones.

### 7.2.3 Adsorción

La adsorción de metales sobre suelos de humedales, sedimentos, sustratos y biomasa es altamente variable y depende de la naturaleza del metal. La adsorción remueve el metal de la columna de agua acumulándolo sobre la superficie sólida. Mientras que la desorción retorna el metal a la columna de agua. Los metales pueden ser desorbidos de la superficie sólida como resultado de un incremento en la salinidad, un decrecimiento en el potencial redox, o un decrecimiento en el pH. (Champagne, 2007).

**Figura 28. Retención de metales sobre la pared celular de un microorganismo, mediante biosorción.**



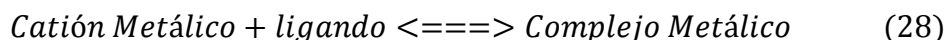
Fuente: El autor.

Muchos metales establecen uniones estrechas con las paredes celulares de microorganismos o algas. La asociación entre célula y metal se da mediante enlaces no específicos de especies iónicas a grupos funcionales localizados en la superficie celular. Estos grupos funcionales forman parte principalmente de proteínas y polisacáridos, y tienen la capacidad de cambiar protones por cationes metálicos. Este tipo de interacción se llama biosorción, y se produce con grupos funcionales expuestos hacia el exterior de la célula, como por ejemplo: Carboxilos (-COOH), aminos (-NH<sub>2</sub>), hidroxilos (-OH), fosfatos (-PO<sub>3</sub>H), sulfatos (-SO<sub>3</sub>H) y sulfhídricos (-SH) (Sanchez, 2007).

En un rango de pH de 4 a 7, las SRB retienen metales vía biosorción debido al estado neutro y/o desprotonado de los ligandos enlazantes de sus paredes celulares. La competición entre metales (Fe, Cu, Zn y Mn) por sitios de adsorción orgánicos ha sido confirmada por pruebas de laboratorio y pruebas de campo en humedales y biorreactores. A valores de pH inferiores a 3,0 la biosorción de metales será insignificante debido a la fuerte afinidad de los protones sobre los sitios enlazantes de las paredes celulares de la biomasa (Neculita *et al.*, 2007).

#### 7.2.4 Complejación

La complejación es la reacción entre un ligando (con uno o más pares de electrones sin compartir) con un catión metálico (especie deficitaria de electrones) para formar un tipo de producto denominado compuesto de coordinación o complejo. El ligando también se denomina agente complejante y corresponde a aniones o moléculas tales como NH<sub>3</sub>, OH<sup>-</sup> y H<sub>2</sub>O.

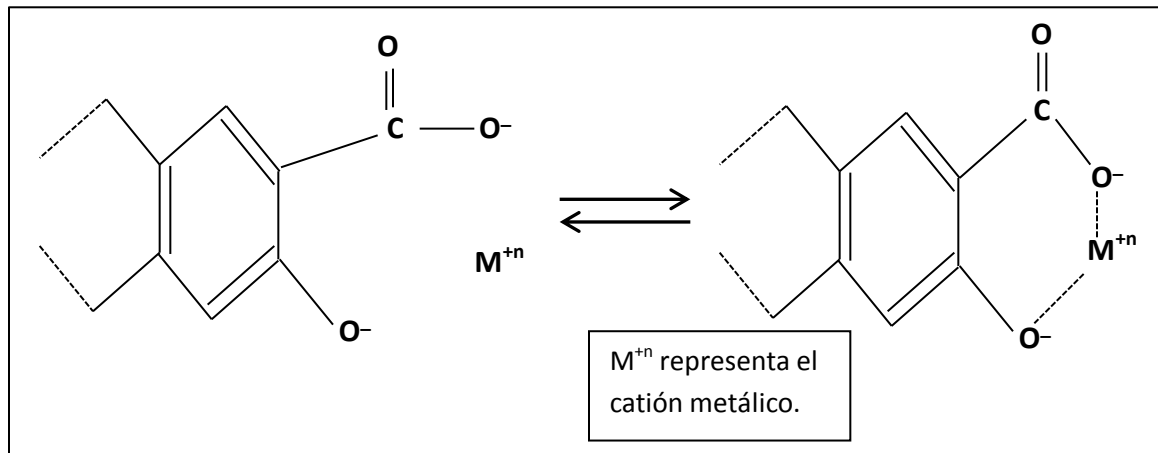


Diferentes moléculas orgánicas, como los ácidos fúlvicos, ácidos húmicos y las proteínas, pueden actuar como agentes complejantes en los sustratos de los

humedales. Algunos de los grupos funcionales orgánicos que establecen unión con cationes metálicos, son: aminas ( $-\text{NH}_2$ ), carboxilos ( $-\text{COO}^-$ ) e hidroxilos fenólicos ( $-\text{O}^-$ ). Parámetros tales como el pH, pueden condicionar la formación de complejos entre metales y moléculas orgánicas. La formación de complejos o su desestabilización, pueden servir para movilizar un metal de una fase a otra del humedal (Orozco *et al.*,2003).

Los complejos en donde el ligando es polidentado, es decir que presenta dos o más sitios de coordinación (puntos de unión) con el ion metálico, se denominan quelatos. En la figura 29 se ilustra un fragmento de una especie húmica que forma un quelato con un catión metálico polivalente. Los sedimentos ricos en humus pueden retener metales en concentraciones elevadas, ya que iones como el  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$  y  $\text{Ni}^{+2}$  forman complejos muy estables con los ácidos húmicos y fúlvicos (Orozco *et al.*,2003).

**Figura 29. Reacción entre una especie húmica y un metal para formar un quelato.**



Fuente: Adaptado de Orozco *et al.*,2003.

Ciertos metales pesados, como el hierro, en condiciones bajo las cuales son precipitados como hidróxidos o carbonatos poco solubles, pueden llegar a ser re-

disueltos por la acción de agentes complejantes específicos (Orozco *et al.*,2003). Los sideróforos son agentes quelantes excretados por muchos microorganismos que facilitan la toma de iones férricos, formando uniones muy fuertes que impiden su reacción química con otras especies (Sánchez, 2007). A pH neutro, la única manera de mantener el hierro en solución es mediante la formación de complejos con materiales orgánicos. Si en dicho medio hay un organismo que pueda oxidar el complejo orgánico, entonces el hierro allí presente precipitará. Es probable que este sea el principal mecanismo de precipitación del hierro en muchos ambientes con pH neutro (Madigal *et al.*,2000). Se han encontrado interacciones metal-sideróforo específicas para otros metales, tales como cobre o molibdeno (Sánchez, 2007).

#### **7.2.5 Captación por plantas y microorganismos**

La acumulación de metales pesados por las plantas, suele ser insignificante cuando el drenaje de mina está siendo tratado en un humedal, esto se debe a que la cantidad que puede ser acumulada en las plantas suele corresponder a una pequeña fracción de la carga total de metales pesados en el agua residual, aun así existen algunas plantas que pueden acumular cantidades relativamente altas de metales pesados en sus biomásas, estas plantas son llamadas “hiperacumuladoras”. Por definición, las plantas hiperacumuladoras son aquellas cuya biomasa seca contiene metales en un rango comprendido entre 0,1 y 1 %. En uno de los mecanismos de esta sobre-acumulación, los metales tío-reactivos son secuestrados en péptidos ricos en cisteína tales como las metalotioninas y las fitoquelatinas (Stottmeister *et al.*,2003).

Las algas también pueden captar metales, pero esta acumulación de metales, es de corto plazo, pues el ciclo de vida de las algas también es de corta duración. Los microorganismos también captan y acumulan metales a corto plazo (Champagne, 2007).

La bioacumulación de hierro por las plantas, incluso en aquellas con grandes cantidades de biomasa como las espadañas, suele corresponder a menos de un 1% del hierro que entra al humedal construido. Sin embargo, las plantas juegan un papel crítico en la remoción de metales mediante diferentes procesos fisicoquímicos: vía filtración, adsorción e intercambio catiónico, y a través de los cambios químicos inducidos en la rizosfera de la planta. Las plantas también soportan buena parte de la actividad microbiana, pues proveen hábitat y energía para mantener y estimular la diversidad poblacional microbiana en los sedimentos. Los microorganismos conllevan a la inmovilización de sedimentos tanto por procesos reductivos como por procesos oxidativos (Ye *et al.*, 2001).

El follaje de las macrófitas puede atenuar el flujo de las descargas superficiales, facilitar la sedimentación de partículas contaminadas con metales, y facilitar la captación de especies metálicas disueltas. Los rizomas y las raíces pueden reducir la resuspensión de partículas durante las descargas intermitentes (comunes de humedales de flujo vertical). Estas observaciones dan para pensar que la principal contribución de las plantas en los humedales puede ser a través de la estabilización de sustratos, la adhesión microbiana y oxidación de la rizósfera más que en la fitoacumulación. Así el criterio de selección de las plantas para los humedales con altas cargas contaminantes de metales deberá basarse principalmente en la tolerancia a los metales y el área superficial de la rizosfera más que en la fitoacumulación de metales (Karathanasis and Johnson, 2003).

### **7.3 EFECTOS TÓXICOS E INHIBITORIOS SOBRE LAS BACTERIAS REDUCTORAS DE SULFATO**

La caracterización química de las fuentes de materia orgánica puede dar indicios acerca del efecto inhibitorio potencial sobre las SRB. Compuestos fenólicos y taninos derivados de plantas pueden inhibir la actividad de varias enzimas. Pero el

efecto tóxico o inhibitorio puede provenir mas comúnmente de los metales y sulfuros (Neculita *et al.*,2007).

### **7.3.1 Efectos tóxicos e inhibitorios de los metales**

El efecto de los metales pesados sobre las SRB puede ser estimulador a bajas concentraciones e inhibitorio o incluso letal a altas concentraciones. Los metales pueden inactivar las enzimas, desnaturalizar las proteínas y competir con cationes esenciales. La evaluación de los efectos tóxicos potenciales de los metales disueltos es esencial para una operación exitosa de los tratamientos anaeróbicos pasivos del AMD. Los siguientes factores han sido identificados como importantes en la cuantificación de la toxicidad de los metales pesados sobre las SRB:

- Concentración inicial de metal.
- Sorción y precipitación de metales.
- Complejación de metal con ligandos orgánicos.

Los efectos tóxicos de los metales han sido reportados para concentraciones que varían de unos pocos mg/L a más de 100mg/L (Neculita *et al.*,2007). Los metales pueden causar sinergismo o efecto tóxico acumulativo como en el caso del Ni y el Zn o el Cu y el Zn. En estudios de laboratorio, el efecto tóxico de mezclas binarias de Cu y Zn fue sustancialmente más alto que el esperado sobre la base de aditividad de toxicidades individuales de cada metal. De esta manera la operación exitosa de un sistema pasivo anaeróbico para tratamiento de un AMD contaminado con metales pesados puede requerir concentraciones de metales pesados dentro de niveles que no resulten ni inhibitorios ni tóxicos para mantener una velocidad máxima en la producción de sulfuros. La exposición al O<sub>2</sub> puede inhibir el metabolismo de las SRB, aunque esta inhibición es reversible. La presencia de enzimas responsables de la tolerancia al O<sub>2</sub> detectadas en algunas

SRB puede explicar su tolerancia a los bajos niveles de oxígeno (Neculita *et al.*,2007).

### 7.3.2 Efectos tóxicos e inhibitorios de los sulfuros

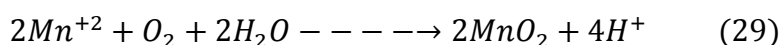
La forma en que el sulfuro,  $S^{2-}$  está presente en un ambiente depende del pH del mismo. A pH bajo, por debajo de 6, la especie que prima es el  $H_2S$ , a pH neutro el  $HS^-$  y a pH alto el  $S^{2-}$ . Tanto el  $HS^-$  como el  $S^{2-}$  son muy hidrosolubles, pero el  $H_2S$  no lo es, y se volatiliza muy fácilmente. Incluso a pH neutro puede producirse la volatilización de alguna cantidad de  $H_2S$  procedente de  $HS^-$ , porque estas dos formas se encuentran en equilibrio y al producirse la volatilización, el equilibrio se desplaza hacia el  $H_2S$  (Madigal *et al.*,2000).

Los sulfuros de hidrógeno tienen un efecto tóxico directo y reversible sobre las SRB. La inhibición es causada por la forma no disociada del  $H_2S$  que fácilmente permea la membrana celular, y por la remoción de nutrientes como sulfuros metálicos. Además la toxicidad de los sulfuros está relacionada con la concentración de metales porque la mayoría de los metales reaccionan con sulfuros para producir sulfuros metálicos insolubles. Los sulfuros metálicos pueden inhibir la actividad de las SRB por deposición sobre células bacterianas. La toxicidad de los sulfuros está también relacionada con el pH, la temperatura y las fuentes de carbono orgánico. Condiciones de bajo pH y baja temperatura ocasionan alta toxicidad debido a que se favorece la formación del sulfuro de hidrógeno no disociado. (Neculita *et al.*,2007).

Dado que el  $HS^-$  es tóxico para muchos organismos, su formación por reducción de sulfato es un peligro potencial. El sulfuro es tóxico porque se combina con el hierro de los citocromos y con otros compuestos celulares esenciales que contienen hierro (Madigal *et al.*,2000).

## 7.4 REMOCIÓN DE MANGANESO

El manganeso soluble [Mn(II)] generalmente se encuentra en concentraciones considerablemente mas grande en aguas de drenaje de mina que en corrientes y aguas subterráneas que no estén contaminadas. Además de su potencialidad tóxica, la remoción del manganeso de las aguas superficiales y profundas es deseable por varias razones. Junto al hierro y al aluminio, la hidrólisis del manganeso también contribuye a la acidez mineral total del agua de mina (Hallberg y Johnson, 2005 a):



Los sistemas de tratamiento pasivos del AMD han sido diseñados especialmente para remover hierro biológicamente, mediante la inducción de oxidación/precipitación del Fe en sistemas aeróbicos y mediante la formación de sulfuros en humedales y biorreactores anaeróbicos. El manganeso sin embargo, resulta mas difícil de remover como sulfuros y requiere valores de pH elevados (normalmente mayores de 8) para oxidar abióticamente el Mn(II) al Mn (IV) formando hidróxidos y carbonatos insolubles. Debido a esto la remoción de manganeso en sistemas pasivos es menos efectiva que la remoción de hierro (Neculita *et al.*,2007; Hallberg y Johnson, 2005 a).

La remoción del manganeso como sulfuro no resulta muy efectiva usando sustratos orgánicos. Esto tiene que ver con la relativamente alta solubilidad del MnS, el cual precipita solo cuando las concentraciones de Mn son muy altas comparadas con las de otros metales (ver la tabla 6 que aparece en el anexo 1). Además la sorción del manganeso es generalmente débil. (Neculita *et al.*,2007).

Aunque el manganeso rápidamente precipite como Mn(IV), la poca oxidación del Mn (II) en soluciones con pH inferiores a 8, hace que la cinética para la oxidación

del Manganese sea relativamente mas lenta que la del hierro ferroso. Además, la oxidación biológica del Mn(II) no procede rápidamente en presencia de Fe (II), y de esta manera no se da una renovación significativa en humedales aeróbicos donde la concentración de hierro ferroso exceda 1mg/L. El manganese no forma rápidamente un sulfuro insoluble y no puede así ser removido en forma extensiva en humedales anaeróbicos o en biorreactores sulfato reductores, aunque este pueda precipitar en estos sistemas como rodocrosita ( $MnCO_3$ ) (Hallberg y Johnson, 2005 a).

Para superar las limitaciones cinéticas de la oxidación de manganese, se han utilizado como estrategias la provisión de aire y el uso de sustratos catalíticos (Neculita *et al.*,2007).

Debido a que el manganese no puede ser removido eficientemente por las tecnologías pasivas corrientes aplicadas a la remediación del agua de mina, se necesitan métodos alternativos. Estos incluyen un sistema de remoción abiótica del Manganese que consiste en columnas rellenas con caliza que permitan una elevación significativa del pH y su posterior precipitación, o un reactor relleno con dolomita para catalizar la oxidación del Mn(II). Los procedimientos biológicos generalmente se basan en la oxigenación fotosintética (que implique la conversión de una base débil en una base fuerte, véase la reacción 8) para provocar un aumento en el pH de la solución por encima de 8 (Hallberg y Johnson, 2005 a).

## **8. ALGUNAS EXPERIENCIAS EN EL TRATAMIENTO DEL AMD CON HUMEDALES CONSTRUIDOS**

### **8.1 EXPERIENCIAS EN ESTADOS UNIDOS**

Aproximadamente 20.000 km de corrientes y ríos en el oriente de los Estados Unidos estaban degradados por AMD para el año de 1995, de acuerdo con un informe de la U.S. Environmental Protection Agency (USEPA). Alrededor del 90% de este ADM, procedían de minas de carbón profundas abandonadas (Ziemkiewicz *et al.*, 2003). Las técnicas convencionales de control de aguas mineras contaminadas con metales (por ejemplo el tratamiento químico) son costosas en términos de los equipos y reactivos químicos. Por otro lado, estos procedimientos requieren controles intensivos y mantenimientos a largo plazo. Los costos estimados del tratamiento químico de los residuos sólidos y el agua producida por los U.S. Coal Industry excede 1 millón de dólares al día (Ye *et al.*,2001).

Los sistemas de tratamiento con humedales construidos, han llegado a tener un gran éxito en los Estados Unidos, al ofrecer una alternativa práctica al tratamiento químico de drenajes para ciertas fuentes asociadas con la industria del carbón. Como ya se ha dicho, las ventajas incluyen bajo costo de construcción, operación y mantenimiento, con remoción efectiva de muchos contaminantes tales como metales pesados y metaloides. Asimismo, estos sistemas pasivos sobrellevan mejor los flujos de agua fluctuantes y las variaciones en las concentraciones de contaminantes que los sistemas de tratamiento convencional (Ye *et al.*,2001). En los Estados Unidos los humedales construidos para tratamiento del drenaje ácido de mina se comenzaron a popularizar en la década de 1980. Para 1988, más de 142 sistemas humedales estaban tratando drenaje ácido de mina en este país, y este número se incrementó considerablemente a más de 500 durante la década

de 1990, según lo informó la agencia de minas de los Estados Unidos (The US Bureau of mines). (Al-Rekabi *et al.*,2007; Wallace, 1998).

Son muchos los estudios en los Estados Unidos sobre remediación de aguas de mina, involucrando humedales construidos. A continuación se hace una breve referencia de dos de estos estudios.

### **8.1.1 Un tratamiento de lixiviados provenientes de una central termoeléctrica**

De su estudio sobre remoción de hierro, manganeso, cobalto y níquel en un humedal construido de Pensilvania, utilizado para tratar lixiviados formados como subproducto de la combustión del carbón, Ye *et al.* (2001) concluyen que tal como otras investigaciones previas lo habían encontrado, el sustrato (o sedimento) es el principal “sumidero” para los metales en el tratamiento con humedales. La acumulación de metales en los humedales tiende a ser más grande en las capas superficiales de sedimentos así como en los rizomas de las espadañas. La acumulación de metales en tejidos vivos de las espadañas (las plantas dominantes del humedal) y la acumulación en hojarascas caídas y en tejidos vivos sumergidos de otras plantas, resultan ser “sumideros” relativamente menores en comparación con los sedimentos (Ye *et al.*,2001).

### **8.1.2 Un análisis comparativo de tratamientos pasivos del AMD**

Ziemkiewicz *et al.*, 2003, evaluaron 83 sistemas pasivos implementados en ocho estados diferentes del este de los Estados Unidos. A cada sistema se le monitoreó los flujos de entrada y salida, el pH, la acidez neta, y la concentración de metales. De los 83 sistemas evaluados 82 presentaron reducción en la carga contaminante de acidez. A continuación se presentan los promedios en la reducción de carga a nivel de acidez.

- 9,9 ton/año para canales abiertos cubiertos con caliza (OLC).
- 10,1 ton/año para humedales de flujo vertical.
- 11,9 ton/año para humedales anaeróbicos.
- 16,6 ton/año para lechos de lixiviación sobre calizas.
- 22,2 ton/año para drenajes anóxicos sobre calizas (ALD).

El costo promedio por año del proceso de remoción de acidez, varió de 83 dólares/(ton-año) para ALDs a 527 dólares/(ton-año) para humedales anaeróbicos. Los valores promedio en la remoción de acidez fueron de:

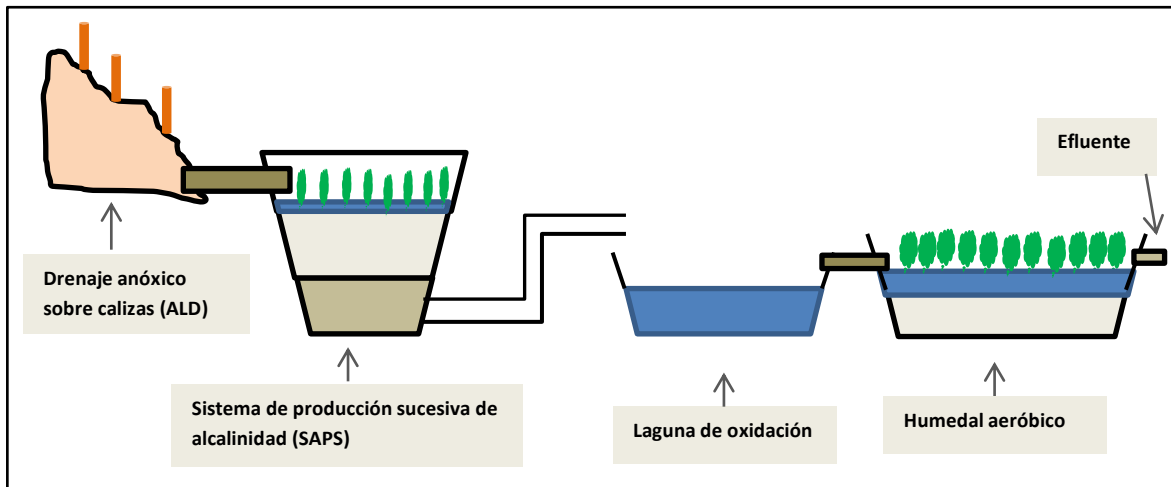
- 22 g/(m<sup>3</sup>-día) para canales abiertos cubiertos con caliza (OLC).
- 62 g/(m<sup>3</sup>-día) para humedales de flujo vertical.
- 25 g/(m<sup>3</sup>-día) para humedales anaeróbicos.
- 28 g/(m<sup>3</sup>-día) para lechos de lixiviación sobre calizas.
- 56 g/(m<sup>3</sup>-día) para drenajes anóxicos sobre calizas (ALD).

## **8.2 EXPERIENCIAS EN COREA**

En 1996, la CIPB (Coal Industry Promotion Board) de Corea del Sur, estimaba que alrededor de 153 km de corrientes hídricas en ese país estaban impactadas por AMD de 48.000 ton/día provenientes de 152 minas de carbón. Desde 1998, alrededor de un 98% de las minas de carbón en Corea han sido clausuradas gracias a programas de promoción de la industria carbonífera y es así como solo nueve minas se encontraban en operación para el año 2007. También más de 900 minas de explotación de metales fueron cerradas o su funcionamiento fue interrumpido, de tal manera que para 2006 se estimaba que 52 minas de metales aun se mantenían en operación. Treinta y cinco sistemas de tratamiento pasivo

fueron construidos desde 1996 hasta 2002 usando sistemas de producción sucesiva de alcalinidad (SAPS) como proceso de tratamiento principal (Sangwood *et al.*,2008).

**Figura 30. Diagrama esquemático generalizado del sistema de tratamiento pasivo en Corea.**



Fuente: Adaptado de Sangwood *et al.*,2008

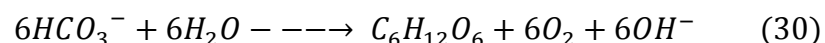
Sangwood *et al.*, 2008, analizaron 29 de estos sistemas pasivos, y encontraron que 19 presentaban serios problemas de funcionamiento relacionados con: sobreflujos, reducción en la permeabilidad de la capa orgánica del sedimento, rebosamientos, colmatación y rompimientos de tuberías. Algunos sistemas presentaron buenas eficiencias en la remoción de metales (principalmente hierro) y en el control del pH, pero en general los porcentajes de remoción de sulfatos fueron muy pobres con excepción de tres sistemas, lo cual da para pensar que remoción de sulfatos usando bacterias SRB fue en general muy pobre.

### 8.3 LA PLANTA PILOTO DE WHEAL JANE

La planta de tratamiento pasiva a escala piloto (PPTP) de la clausurada mina de estaño de Wheal Jane en Cornwall, Inglaterra, fue construido en 1994 y es uno de

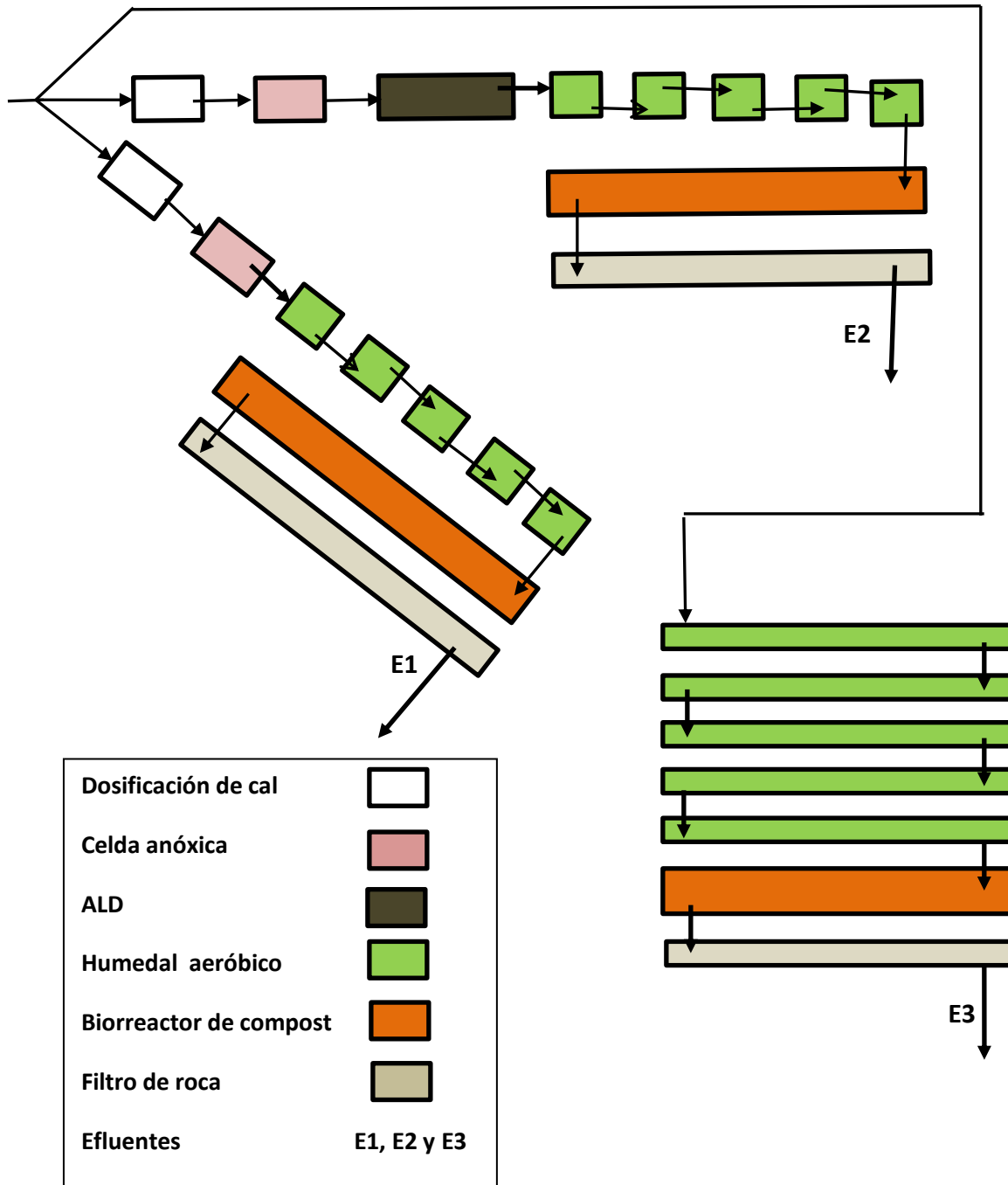
los más grandes sistemas piloto de tratamiento con humedales que se haya desarrollado para el tratamiento del drenaje ácido de minas. Se construyó después de haber ocurrido un catastrófico derrame de AMD en la mina de estaño de Wheal Jane Cornwall. Este sistema ha permitido producir un modelo prototipo que involucra un amplio conjunto de variables. Consta de una componente aeróbica con lechos de carrizos (humedal aeróbico), una celda anaeróbica (biorreactor de compost) y filtros de rocas. El tratamiento previo se hace de tres maneras distintas, para lo cual el afluente es distribuido hacia tres puntos diferentes, en un caso se utiliza dosificación de cal, en otro caso la muestra se dosifica con cal y enseguida se hace pasar por un drenaje anóxico sobre calizas (ALD), y en el último caso, la muestra es enviada directamente (libre de cal) al humedal aeróbico (Al-Rekabi *et al.*,2007).

La planta hace uso de filtros de roca para promover la oxigenación fotosintética y el concomitante aumento en el pH del agua de mina que promueva la oxidación y precipitación del manganeso y el pulimento del AMD procesado, removiendo compuestos de carbono orgánico drenados de los biorreactores de compost (Hallberg y Johnson, 2005 a). La reacción básica que se lleva en los filtros de roca se presenta a continuación:



Los filtros de roca constan de una serie de lagunas artificiales construidas sobre polietileno de alta densidad y llenas con piedras de granito colonizadas por algas de agua dulce. El agua llena cada piscina hasta una profundidad cercana a 15 cm. El agua que entra a los filtros de roca es suplida directamente de los biorreactores de compost que están posicionados inmediatamente antes de estas lagunas en la composición del sistema de tratamiento (Hallberg y Johnson, 2005 a).

Figura 31. Diagrama simplificado del sistema de tratamiento de Wheal Jane



Fuente: Adaptado de Whitehead y Prior, 2005.

## 9. CONCLUSIONES

- Los humedales receptores de AMD, pueden llegar a ser muy efectivos para la remoción de hierro pero no muy exitosos en el control de acidez. Sin embargo, con los tratamientos pasivos combinados (bióticos y abióticos integrados), tales como los Sistemas de Producción Sucesiva de Alcalinidad (SAPS), se puede mejorar sustancialmente el control de la acidez.
- Los humedales anaerobios han dado mejores resultados para tratar AMD, que los humedales aeróbicos, especialmente cuando se fundamentan en la acción de las bacteria sulfato reductoras (SRB).
- Los humedales construidos ofrecen una alternativa práctica al tratamiento químico de drenajes de mina, con bajos costos de construcción, operación y mantenimiento además de remoción efectiva de muchos contaminantes tales como metales pesados y metaloides.
- Los sistemas pasivos sobrellevan mejor los flujos de agua fluctuantes y las variaciones en las concentraciones de contaminantes que los sistemas de tratamiento convencional.
- El éxito de los humedales se ha manifestado en la construcción de más de 400 humedales en USA únicamente para el tratamiento de minas de carbón (desde la década de los 90).
- Aunque las plantas y los microorganismos son importantes en diferentes procesos involucrados en la retención de contaminantes por medio de humedales, la captación directa de elementos traza dentro de los tejidos

vivos de las plantas representa solo una proporción menor del total que es removido por el humedal (comúnmente menor a un 1%).

- En la práctica son varios los problemas que ocurren durante el tratamiento del AMD con humedales como: colmatación, compactación, sobrecarga y agotamiento del carbono disponible para las SRB.

## 10. RECAPITULACIÓN Y RECOMENDACIONES

En este documento se han abordado aspectos muy diversos relacionados con el tratamiento del AMD utilizando humedales construidos. Buena parte del trabajo se enfocó en temas generales, útiles para contextualizar el tema central, dentro de los que cabe mencionar: descripción del AMD, química y microbiología del AMD, descripción de los principales métodos de tratamiento activo y pasivo del AMD. Dentro de los temas tratados, específicamente vinculados con el uso de humedales en el tratamiento del AMD, cabe mencionar los siguientes: Estrategias de remoción, rol de las macrófitas, preparación de sustratos, microbiología de los sustratos, mecanismos de remoción de acidez, mecanismos de remoción de sulfatos y metales.

Se espera de esta manera ofrecer una panorámica global del problema, que sirva para estimular futuros trabajos, en donde se recomienda profundizar en alguno de los tópicos específicos directamente relacionados con el tema central. Por ejemplo sería muy valioso desarrollar una monografía que se concentrará específicamente en las macrófitas. Temáticas tales como eficiencia de remoción, interacción con microorganismos, resistencia a la acidez y a las altas concentraciones de metales pesados; podrían servir de hilos conductores en un trabajo como este. También es importante que futuras investigaciones, sobre el uso de humedales para tratamientos de aguas de mina, se centren en temas que en éste trabajo no fueron considerados, dentro de estos se pueden mencionar los siguientes: criterios y parámetros de diseño, utilización en Colombia de humedales construidos para tratamiento de drenajes de mina. Otra temática interesante que convendría desarrollar a futuro, tiene que ver con las especificaciones sobre el uso de humedales para remediación de minas de metales, que permita diferenciarlos de aquellos que se usan para remediar aguas de mina de carbón.

En cuanto al trabajo práctico, se recomienda comenzar por ensayar sobre prototipos a escala de laboratorio o humedales a escala piloto. La experimentación a nivel básico conviene concentrarla en tópicos muy concretos como: comparación entre los niveles de eficiencia de remoción de contaminantes ofrecidos por diferentes macrófitas, la tolerancia a las cargas contaminantes ofrecida por diferentes macrófitas, o la confrontación de diferentes sustratos preparados con diferentes mezclas reactivas.

## BIBLIOGRAFÍA

- Akcil, A., Koldas, S. (2006). Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *Journal of cleaner production*. **14**: 1139-1145.
- Al-Rekabi, W., Qing, H., Qing, W., Abbas, A. (2007). Utilization of constructed wetlands for wastewater treatment. *European Journal of Scientific Research*. **18**(1): 165-185.
- Arena, S., Nuncira, A. (2010). Evaluación de humedales artificiales para el tratamiento de aguas residuales del sector industrial avícola. Tesis de especialización, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga.
- Arias, S. (2010). Función de las plantas, flujo y tipo de vegetación en humedales técnicos construidos como alternativa para el tratamiento de las aguas residuales en países tropicales en desarrollo. Tesis de especialización, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga.
- Brix, H. (1994). Use of constructed wetlands in water pollution control: historical development, present status, and future perspectives. *Wat. Sci. Tech.*, **30**(8): 209-223.
- Brown, T., LeMay, H., Bursten, B. (1998). *Química La Ciencia Central*, 7ª Edición. Pearson Prentice Hall, Mexico, pp. 989.
- Champagne, P. (2007). Wetlands. En: Ong, S. (Ed), Surampalli, R. (Ed), Bhandari, A.(Ed), Champagne, P. (Ed), Tyagi, R. (Ed), Lo, I. (Ed). (2007). *Natural process and systems for hazardous waste treatment*, 1º Ed., American Society of Civil Engineers (ASCE), Reston, Virginia. pp: 189-256.
- Garcia, J., Morató, J., Bayona, J. (2004). Humedales construidos para controlar la contaminación: Perspectiva sobre una tecnología en expansión, 1º Edición. Ediciones CPTE, Barcelona, pp. 7-16.
- Hallberg, K., Johnson, D. (2005). Biological manganese removal from acid mine drainage in constructed wetlands and prototype bioreactors. *Science of the total environment* **338**: 115-124.
- Johnson, D., Hallberg, K. (2005 b). Acid mine drainage remedial options: a review. *Science of the total environment* **338**: 3-14.
- Kalin, M., Fyson, A., Wheeler W. (2006). The chemistry of conventional and alternative treatment systems for the neutralization of acid mine drainage. *Science of the total environment*. **366**: 395-408.
- Karathanasis, A., Johnson, C. (2003). Metal Removal Potential by three aquatic plants in an Acid Mine Drainage Wetlands. *Mine Wat, Environ.* **22**: 22-30.
- Kayranli, B., Scholz, M., Mustafa, A., Hedmark A. (2010). Carbon storage and fluxes within freshwater wetlands: a critical review. *Society of Wetland Scientists*. **30**: 111-124.

Kuschk, P., Nguyen, H., Richter, J., Paredes D., Wiessner. (2012). Modell experiments on the treatment of mine effluents in constructed wetlands - System comparision and influence of hydrogen gas injection. Conferencia Panamericana en sistemas humedales para el manejo, tratamiento y mejoramiento de la calidad de agua, Universidad Tecnológica de Pereira, febrero 26-marzo 1, Pereira, Colombia.

Madigan, M., Martinko, J., Parker, J. (1999). Brock biología de los microorganismos. 8° Edición. Pentice Hall, Madrid.

Martinez, M. (2007). Microorganismos presentes en humedales: una alternativa en procesos de biorremediación. En: Sanchez, J. (Ed.) 2007. Potencial biotecnológico de microorganismos en ecosistemas naturales y agroecosistemas. Departamento de biología. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia. Sede Bogotá. p: 117-126.

Ministerio de Minas y Energía. República de Colombia. (2003). Glosario Técnico Minero. Bogotá.

Mogollón, M. (2005). Caracterización fisicoquímica de los humedales artificiales de la Universidad de Pamplona, Norte de Santander. Tesis de especialización, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga.

Neculita, C., Zaguyy, G., Bussièrè, B. (2007). Passive treatment of acid mine drainage in bioreactors using sulfate – reducing bacteria: Critical Review and research needs. J. Environ. Qual. **36**: 1-16.

Orozco, C., Pérez, A., Gonzales, M., Rodriguez, F., Alfayate, J. (2003). Contaminación ambiental una visión desde la química, 1° Edición., Editorial Thomson. Madrid. p: 55-57.

Ramirez, L., Caceres, M., Ballesteros, N. (1998). Los humedales construidos, como alternativa para el tratamiento de aguas residuales domésticas en pequeños municipios. Tesis de especialización, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga.

Sangwoo, J., Sunjoon, K., Juin, K. (2008). The status of the passive treatment systems for acid mine drainage in South Korea. Environ Geol. **55**: 1181-1194.

Spiro, T., Stigliani, W. (2004). Química Medioambiental, 2° Edición, Pearson Prentice Hall, Madrid, pp 313-320.

Stottmeister, U., Wießner, A., Kuschk, P., Kappelmeyer, U., Kästner, M., Bederski, O., Müller, R., Moormann, H. (2003). Effects of plants and microorganisms in constructed wetlands for wastewater treatment. Biotechnology Advances. **22**: 93-117.

Valencia, H., Sánchez, J., Castellanos, D., Rodríguez, A., Villamil, M. (2007). Generalidades del papel de los microorganismos en humedales. En: Sanchez, J. (Ed.) 2007. Potencial biotecnológico de microorganismos en ecosistemas naturales y agroecosistemas. Departamento de Biología. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia. Sede Bogotá. pp: 159-168.

Wallace, S. (1998). Putting wetlands to work. Civil Engineering. **68**(7): 57-60.

Whitehead, P., Prior, H. (2005). Bioremediation of acid mine drainage: an introduction to the wheel Jane wetlands project. *Science of the total environment*. **338**: 15-21.

Ye, Z., Whiting, S., Lin, Z., Lytle, C., Qian, J., Terry, N. (2001). Removal and distribution of iron, manganese, cobalt and nickel within a Pennsylvania constructed wetland treating coal combustion by-product leachate. *J. Environ. Qual.* **30**: 1464-1473.

Ziemkiewich, P., Skousen, J., Simmons, J. (2003). Long-term performance of passive acid mine drainage treatment systems. *Mine Water Environ.* **22**: 118-129.

## **ANEXOS**

## ANEXO 1. CONSTANTES PRODUCTO DE SOLUBILIDAD (K<sub>PS</sub>)

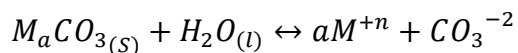
Las tablas que se presentan en este anexo, están ordenadas de tal manera, que los valores de las K<sub>ps</sub> van aumentando de arriba hacia abajo.

**Tabla 4. Constantes producto de solubilidad (k<sub>ps</sub>) para diferentes carbonatos.**

NOMBRE	FORMULA	K <sub>ps</sub>
Carbonato de plomo	PbCO <sub>3</sub>	7,4X10 <sup>-14</sup>
Carbonato de cobalto	CoCO <sub>3</sub>	1,4X10 <sup>-13</sup>
Carbonato de cadmio	CdCO <sub>3</sub>	5,2X10 <sup>-12</sup>
Carbonato de plata	Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	8,1X10 <sup>-12</sup>
Carbonato de zinc	ZnCO <sub>3</sub>	1,4X10 <sup>-11</sup>
Carbonato de manganeso	MnCO <sub>3</sub>	1,8X10 <sup>-11</sup>
Carbonato de hierro (II)	FeCO <sub>3</sub>	3,2X10 <sup>-11</sup>
Carbonato de estroncio	SrCO <sub>3</sub>	1,1X10 <sup>-10</sup>
Carbonato de cobre (II)	CuCO <sub>3</sub>	1,4X10 <sup>-10</sup>
Carbonato de níquel	NiCO <sub>3</sub>	6,6X10 <sup>-9</sup>

Fuente: Información tomada de Brown *et al.*, 1998.

Los equilibrios de solubilidad en la tabla 4 corresponden a reacciones del tipo:



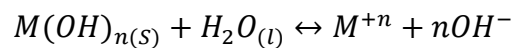
Donde  $+n$  es el estado de oxidación del metal y  $a$  es un coeficiente estequiométrico.

**Tabla 5. Constantes producto de solubilidad ( $k_{ps}$ ) para diferentes hidróxidos.**

NOMBRE	FORMULA	Kps
Hidróxido de cobalto (III)	Co(OH) <sub>3</sub>	1,6 X10 <sup>-44</sup>
Hidróxido de hierro (III)	Fe(OH) <sub>3</sub>	4,0 X10 <sup>-38</sup>
Hidróxido de Aluminio	Al(OH) <sub>3</sub>	4,6 X10 <sup>-33</sup>
Hidróxido de cromo (III)	Cr(OH) <sub>3</sub>	6,3 X10 <sup>-31</sup>
Hidróxido de estaño	Sn(OH) <sub>2</sub>	1,4 X10 <sup>-28</sup>
Hidróxido de mercurio (II)	Hg(OH) <sub>2</sub>	3,0 X10 <sup>-26</sup>
Hidróxido de cobre (II)	Cu(OH) <sub>2</sub>	2,2 X10 <sup>-20</sup>
Hidróxido de zinc	Zn(OH) <sub>2</sub>	1,2 X10 <sup>-17</sup>
Hidróxido de hierro (II)	Fe(OH) <sub>2</sub>	8,0 X10 <sup>-16</sup>
Hidróxido de plomo	Pb(OH) <sub>2</sub>	1,2 X10 <sup>-15</sup>
Hidróxido de cobalto (II)	Co(OH) <sub>2</sub>	1,6 X10 <sup>-15</sup>
Hidróxido de níquel	Ni(OH) <sub>2</sub>	1,6 X10 <sup>-14</sup>
Hidróxido de cadmio	Cd(OH) <sub>2</sub>	2,5 X10 <sup>-14</sup>
Hidróxido de manganeso	Mn(OH) <sub>2</sub>	1,9 X10 <sup>-13</sup>
Hidróxido de magnesio	Mg(OH) <sub>2</sub>	1,8 X10 <sup>-11</sup>
Hidróxido de calcio	Ca(OH) <sub>2</sub>	5,5 X10 <sup>-6</sup>

Fuente: Información tomada de Brown *et al.*, 1998.

Los equilibrios de solubilidad en la tabla 5 corresponden a reacciones del tipo:



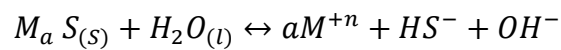
Donde  $+n$  es el estado de oxidación del metal.

**Tabla 6. Constantes producto de solubilidad ( $k_{ps}$ ) para diferentes sulfuros.**

NOMBRE	FORMULA	Kps
Sulfuro de mercurio (II)	HgS	$2 \times 10^{-53}$
Sulfuro de plata	Ag <sub>2</sub> S	$6 \times 10^{-51}$
Sulfuro de cobre (II)	CuS	$6 \times 10^{-37}$
Sulfuro de plomo	PbS	$3 \times 10^{-28}$
Sulfuro de cadmio	CdS	$8 \times 10^{-28}$
Sulfuro de estaño	SnS	$1 \times 10^{-26}$
Sulfuro de zinc	ZnS	$2 \times 10^{-25}$
Sulfuro de cobalto	CoS	$5 \times 10^{-22}$
Sulfuro de níquel	NiS	$3 \times 10^{-20}$
Sulfuro de hierro (II)	FeS	$6 \times 10^{-19}$
Sulfuro de manganeso (II)	MnS	$3 \times 10^{-14}$

Fuente: Información tomada de Brown *et al.*, 1998.

Los equilibrios de solubilidad en la tabla 6 corresponden a reacciones del tipo:



Donde  $+n$  es el estado de oxidación del metal y  $a$  es un coeficiente estequiométrico.

## ANEXO 2. LISTADO DE MACROFITAS

Tabla 7. Algunas de las especies de plantas más usadas en humedales construidos.

NOMBRE CIENTÍFICO	NOMBRE EN ESPAÑOL	NOMBRE EN INGLÉS
<i>Phragmites australis.</i>	Carrizo	Common reed
<i>Juncus spp.</i>	Junco	Rushes
<i>Scirpus spp.</i>	Totora	Bulrushes
<i>Typha angustifolia L.</i>	Espadaña (o enea) de hojas estrechas.	Narrow-leaved cattail
<i>Typha latifolia L.</i>	Espadaña (o enea) de hojas anchas.	Broad-leaved cattail
<i>Iris pseudacorus L.</i>	Lirio amarillo	Yellow flag
<i>Acorus calamus L.</i>	Cálamo aromático	Sweet flag
<i>Cyperus papyrus</i>	Papiro	papyrus
<i>Carex spp.</i>	Juncia	Sedges

Fuente: Adaptado de Stottmeister *et al.*,2003.

### ANEXO 3. LISTADO DE ABREVIATURAS

**Tabla 8. Abreviaturas de carácter científico – técnico.**

<b>ABREVIATURA</b>	<b>SIGINIFICADO EN INGLES</b>	<b>SIGNIFICADO EN ESPAÑOL</b>
<b>ALD</b>	Anoxic Limestone Drain	Drenaje Anóxico de Calizas
<b>AMD</b>	Acid Mine Drainage	Drenaje Ácido de Minas
<b>CW</b>	Constructed Wetland	Humedal Construido
<b>FWS CW</b>	Free Water Surface Constructed Wetland	Humedal Construido de Flujo Superficial
<b>HDS</b>	High Density Sludge	Lodo de Alta Densidad
<b>HF CW</b>	Horizontal Flow Constructed Wetland	Humedal construido de Flujo Horizontal
<b>HRT</b>	Hidraulic Retention Time	Tiempo de Retención Hidraulico
<b>OLC</b>	Open Limestone Channel	Canal Abierto cubierto con Calizas
<b>PPTP</b>	Pilot Passive Treatment Plant	Planta Piloto de Tratamiento Pasivo
<b>SAPS</b>	Successive Alkalinity Producing Systems	Sistemas Productores de Alcalinidad Sucesiva
<b>SRB</b>	Sulfate-reducing Bacterias	Bacterias Sulfato-Reductoras
<b>SSF CW</b>	Sub-Surface Flow Constructed Wetlands	Humedal Construido de Flujo Sub-Superficial
<b>VF CW</b>	Vertical Flow Constructed Wetland	Humedal Construido de Flujo Vertical

Fuente: El autor.