

Alternativas de tratamientos de las aguas de los drenajes ácidos de minas: una revisión

Juan Pablo Salazar Giraldo*,
Marta Lucía Hernández Ángel**,
Álvaro de Jesús Arango Ruiz***

Resumen

La explotación minera se caracteriza por la afectación de la hidrología subterránea, situación que se ha considerado como un problema de bombeo netamente técnico, para evacuar las aguas de drenaje, sin tener en cuenta las implicaciones ambientales.

Las aguas de drenaje de la minería son efluentes líquidos muy contaminantes, dadas sus altas concentraciones de sólidos, sulfatos y metales disueltos; además, se asocian a elevados valores de acidez que dan a las aguas un alto poder corrosivo. Estos contaminantes generan un deterioro ambiental importante cuando llegan a las fuentes de agua, afectando la biota y la disponibilidad del agua. Las aguas del drenaje ácido de minas pueden ser tratadas por medio de procesos fisicoquímicos o biológicos para su prevención, mitigación y control. Los tratamientos fisicoquímicos consisten en la aplicación de un agente neutralizante para remover la acidez y un coagulante para propiciar la precipitación de los metales disueltos, y otras sustancias y minerales de los efluentes. Tienen la desventaja de ser costosos y generar grandes cantidades de lodos, con los consecuentes problemas asociados a su disposición. Los tratamientos biológicos utilizan microorganismos o plantas para degradar los contaminantes y disminuir la acidez. Son el resultado de nuevos desarrollos tecnológicos que ofrecen una alternativa económica, soste-

* Geólogo, especialista en Evaluación Ambiental, candidato a doctor en Ingeniería Ambiental. Instructor SENA Centro de los Recursos Naturales Renovables La Salada. Correspondencia: jpsalazar@sena.edu.co, ejpsg406@udea.edu.co

** Ingeniera Química, magíster en Ingeniería Ambiental, Instructora SENA Centro de los Recursos Naturales Renovables La Salada. Correspondencia: mhernandez@sena.edu.co, martahdez55@yahoo.com

*** Ingeniero Químico, magíster en Ingeniería Ambiental. Coordinador Programa de Ingeniería Ambiental, Facultad de Ingenierías, Corporación Universitaria Lasallista. Correspondencia: alarango@lasallista.edu.co, arangoalvaro@yahoo.com

nible y práctica para el tratamiento de este tipo de aguas, presentando altos porcentajes de remoción de los sulfatos y metales, en donde se han logrado valores superiores al 90% en tratamientos con microorganismos de los géneros *Thiobacillus* y *Leptospirillum*.

Water treatment alternatives for acid drains from mines

Abstract

Mining is well known because it affects underground waters, an issue that has been considered as a purely technical pumping problem to evacuate drain waters, but keeping environmental implications aside. Drain waters from mines are very polluting liquid effluents, given their high concentrations of solids, sulfates and dissolved metals. They are also associated to high acid levels, and this means that those waters have a great corrosive effect. These pollutants generate an important environmental damage when they reach water bodies, affecting the biota and the water availability. Acid drain waters from mines can be treated with physicochemical or biological processes for prevention, mitigation and control. Physicochemical treatments include the application of a neutralizing agent to remove acidity and a coagulant to promote the dissolved metals, minerals and other substance's precipitation from the effluents. They are, however, expensive, and generate a great quantity of sludge, a fact that brings the problem of how to dispose them. Biological treatments use microorganisms or plants to degrade pollutants and reduce the acidity. They are a result of new technological developments that offers a cheaper, sustainable and practical alternative to treat this sort of waters with a high sulfate and metal removal percentage. The values achieved are above 90% in treatments with microorganisms such as *Thiobacillus* and *Leptospirillum*.

Introducción

Entre las aguas residuales industriales, hay una categoría que merece especial atención por su origen, implicaciones ambientales y tratamientos desarrollados para su prevención, mitigación y control: corresponde al drenaje ácido de minas o DAM (también puede denominarse DAR, *drenaje ácido de rocas*) como se conoce en la actualidad¹.

Este problema ambiental se ha presentado desde hace muchos años con las explotaciones mineras de oro, metales y carbón, en donde inicialmente se caracterizó por una alteración muy profunda de la hidrología subterránea, teniendo en cuenta el bombeo del agua como un problema netamente técnico para permitir los desarrollos mineros, sin considerar las implicaciones ambientales. Como re-

sultado importantes caudales y volúmenes de DAM vertidos en superficie². Para 1989, 19.300 Km de corrientes naturales de agua y 72.000 ha de lagos y humedales se habían afectado severamente con drenaje ácido de minas³.

En términos generales, el DAM se caracteriza por

- Valores de pH que oscilan de 1,5 a 7
- Niveles de alcalinidad decreciente y de acidez creciente
- Concentraciones elevadas de sulfatos
- Concentraciones elevadas de metales (disueltos o totales), especialmente Fe, Al y Mn.
- Concentraciones elevadas de sólidos disueltos totales: alta conductividad específica

No todos los vertidos mineros son ácidos. Ciertos yacimientos o explotaciones mineras producen drenajes neutros o alcalinos que, aunque un poco menos dañinos ambientalmente, también generan problemas de calidad y afectaciones en los ecosistemas, especialmente por la presencia de hierro en estado soluble (Fe^{2+}), que al oxidarse ya sea de forma química o microbiológica forma lodos ricos en hidróxidos de Fe (III), que le imprimen un color rojo al sedimento y a los niveles inferiores del agua.

Sin embargo la problemática del DAM, aunque propia de la actividad minera, especialmente en yacimientos de oro, sulfuros metálicos y carbón en donde se pueden encontrar del 1 al 20% de pirita³, puede presentarse también de manera natural cuando son expuestos estos minerales al aire y al agua (drenaje ácido de rocas – DAR), generando un vertido o drenaje con alto impacto ambiental, que resulta de la oxidación de minerales sulfurados y lixiviación de metales asociados, provenientes de las rocas sulfuradas o de yacimientos de carbón que tienen presencia de sulfuros. Los procesos bacterianos aceleran y promueven el desarrollo del drenaje ácido de minas a través de la oxidación microbiológica⁴; dichas bacterias catalizan la solubilización de los sulfuros por la regeneración de Fe^{3+} , y la oxidación de los productos de disolución como fuente de energía⁵. Algunos autores⁶ encontraron que bacterias de la familia del *Thiobacillus ferrooxidans* usan el azufre de los sulfuros como fuente de energía, oxidándolo; a pH menores a 3,5 es acelerado el proceso bacteriano de oxidación del Fe^{2+} a Fe^{3+} ; otros⁸ explican que a pH menores de 4, las bacterias oxidantes del Fe primero oxidan el Fe^{2+} .

Diversas investigaciones han establecido una serie de factores importantes para la generación del DAM, entre los que se destacan los siguientes factores^{5,8}:

- La configuración geológica, principalmente, en lo referente a vetas;
- La variada mineralogía con potencial para contribuir con diferentes contaminantes en el tiempo, y en diferentes lugares;
- La asociación del mineral con la pirita como el principal mineral sulfurado.
- El pH
- La temperatura

- El contenido de oxígeno en la fase acuosa que ayuda a la oxidación y que va asociado al porcentaje de saturación de oxígeno en el agua
- La actividad química de los sulfuros de Fe
- El área superficial expuesta de los sulfuros
- La energía de activación requerida para iniciar la generación de la acidez
- La actividad bacteriana

En una explotación minera, las fuentes primarias de drenaje ácido son las áreas en las cuales la roca ha sido perturbada, y la superficie, expuesta; entre ellas se encuentran:

- Las pilas de desmonte
- Las pilas de lixiviación
- Las presas de lodos, producto del beneficio de los minerales
- Explotaciones mineras subterráneas
- Minas de cielo abierto
- Derrames accidentales de concentrados metálicos en plantas de beneficio
- Apilamiento de mineral
- Superficies de roca expuestas al cortar rocas para vías de acceso, patios de acopio, etc.
- Pozos de almacenamiento de lodos en plantas de tratamiento.

El DAM o DAR es inicialmente función de la mineralogía, rocas y disponibilidad de agua y oxígeno⁵; sin embargo, la formación y vertimiento del drenaje ácido se ha considerado como problema ambiental, cuando las mismas condiciones geológicas no son capaces de amortiguar o neutralizar la acidez, especialmente en yacimientos de carbón donde hay carencia de material carbonatado⁹.

Para identificar las fuentes generadores del DAM, es necesario comprender que los minerales sulfurosos están en todas partes en el ambiente geológico, pero se encuentran principalmente en rocas que están debajo de una capa de suelo y, a menudo, debajo del nivel freático. Bajo condiciones naturales, el suelo que cubre la roca y el agua subterránea minimiza el contacto con el oxígeno, permitiendo así que la generación de ácido prosiga a una velocidad tan baja que el efecto sobre la calidad general del agua será insignificante o indetectable. La exposición de roca con presencia de sulfuros reactivos al aire y al agua, como resultado de actividades tales como la construcción de carreteras o explotación minera, puede acelerar la velocidad de generación de ácido y ocasionar un impacto en el ambiente¹⁰.

Los procesos bioquímicos del DAM¹¹ se especifican en tres grandes grupos de reacciones químicas generadoras de la acidez de este tipo de drenajes:

- Reacciones de oxidación de sulfuros, que liberan iones H^+ , metales reducidos y sulfatos (los cuales reaccionan con moléculas de agua y forman ácido sulfúrico).

- Reacciones heterogéneas de precipitación de fases minerales sulfatadas e hidróxidos, liberación de iones H^+ .
- Transformación de minerales.

Sin embargo, además de las anteriores reacciones, en los drenajes ácidos de minería, se presenta una disolución de minerales y unos procesos reductivos mediados microbiológicamente y unos procesos químicos entre los que se encuentran¹²:

- Oxidación de los sulfuros (oxidación pirita) y generación de sulfato
- Oxidación del Fe ferroso
- Hidrólisis del Fe férrico y generación de hidróxidos de hierro
- Oxidación avanzada de iones sulfurosos

Cada fase mineral se solubiliza y cada metal precipita dependiendo del pH de la solución; sin embargo, la precipitación de las fases minerales asociadas a los metales, tanto en soluciones naturales como en sistemas de tratamiento, es un proceso complejo y lento, y depende de una serie de factores ambientales como temperatura, fuerza iónica, condiciones redox, actividades de iones como el azufre, presión parcial tanto del oxígeno como del CO_2 , los metales, el pH y las sustancias húmicas, entre otros.

En el ambiente geológico se presentan diversos minerales del grupo de los sulfuros (Pirita, Marcasita, Pirrotina, Galena, Esfalerita, Calcosita, etc.); de ellos, los más comunes son los sulfuros de hierro (Pirita, Marcasita, Pirrotina), que son los más susceptibles de formar el DAM; sin embargo, todos los sulfuros, de una o otra forma, tienen el potencial de generación de este tipo de agua contaminante. Bajo condiciones oxidantes, los sulfuros se oxidan en presencia de agua y oxígeno para formar un vertimiento muy ácido, rico en sulfatos⁵.

Los componentes básicos para la generación son: sulfuros, agua o atmósfera húmeda y el oxígeno; sin embargo, en la mayoría de los casos las bacterias (Por ejemplo, *Acidithiobacillus ferrooxidans*) juegan un papel fundamental en la generación del DAM al acelerar la tasa de generación ácida; así, la inhibición de la actividad bacteriana puede, por lo tanto, impedir o bajar el ritmo de generación del drenaje⁵; de igual forma, la tendencia de una muestra particular de roca a generar acidez neta es una función del balance entre los minerales (sulfurosos) productores potenciales de ácido y los minerales (alcalinos) consumidores potenciales de ácido. El proceso mediante el cual se consume ácido se denomina “neutralización”. Teóricamente, cada vez que la capacidad consumidora de ácido de una roca (“potencial de neutralización”), excede al potencial de generación de ácido, se consumirá toda la acidez y el agua que drene de la roca se encontrará en el nivel de pH neutro o cerca de él¹³.

Durante el proceso de generación del DAM, las bacterias juegan un papel fundamental; por ejemplo, el ion ferroso formado puede ser oxidado a ion férrico

co por bacterias acidofílicas y arqueas, oxidando el azufre a sulfatos. Durante la oxidación de los sulfuros, una serie de compuestos intermedios, tales como polisulfuros, azufre elemental, tiosulfatos, politionatos, sulfito y sulfatos se producen como productos intermedios de la disolución oxidativa, y sus concentraciones son función de las comunidades bacterianas presentes¹⁴.

Son numerosos los problemas ambientales generados por el DAM. Algunos de los más relevantes son¹⁵:

- Asfixia de organismos bentónicos por precipitación de oxi-hidróxidos de ion férrico.
- Daño en ecosistemas y organismos por toxicidad asociada a la acidez de las aguas, salinidad y concentraciones elevadas de metales solubles que son ingeridos por plantas y animales acuáticos
- Estrés en el ecosistema por los bajos valores de pH.

Sin embargo, una de las situaciones más delicadas no es solo la acidez y los altos niveles de sulfato de este tipo de drenajes: son los metales solubles que puede contener, como Fe, Mn, Al, Cu, Cd y metaloides como el arsénico, dependiendo de la mineralogía de las rocas donde es generado el drenaje, sumado a la precipitación de los hidróxidos metálicos que inhiben severamente la reproducción de organismos bénticos. Dada la cantidad de ion ferroso predominante en este drenaje, la mayoría de microorganismos son capaces de usar este ión reducido como donador de electrones¹⁶.

Se ha demostrado que la combinación de bajo pH y altas concentraciones de metales asociados con el DAM puede tener efectos toxicológicos graves en los organismos acuáticos¹⁷, pues la exposición aguda puede matar directamente a los organismos y la exposición crónica puede generar retraso en el crecimiento, menores tasas de reproducción, deformidades y lesiones.

Materiales y métodos en la generación del DAM¹⁸

Etapas I. Oxidación de sulfuros. La acidez es generada y rápidamente neutralizada en las etapas iniciales cuando la roca que contiene minerales sulfurados es expuesta al oxígeno y al agua. El drenaje de agua es casi neutro. Mientras se produce la oxidación de los minerales sulfurosos, existe suficiente alcalinidad disponible como para neutralizar la acidez y precipitar el hierro en forma de hidróxido, con producción elevada de sulfatos y acidez. La oxidación química del ion ferroso es rápida a un pH superior a 7 y el ion férrico se precipita de la solución como un hidróxido.

En esta etapa, el agua de drenaje se caracteriza generalmente por niveles elevados de sulfato, con pH cercano al neutro. El ácido producido es neutralizado mientras que el hierro férrico se precipita en forma de hidróxido. Si existen minerales de zinc asociados con los sulfuros de hierro, también podrían detectarse concentraciones elevadas de zinc en la solución.

Etapa II. A medida que continúa la generación de ácido y se agotan o se vuelven inaccesibles los minerales carbonatados, el pH del agua disminuye y el proceso se encamina hacia su segunda etapa. Cuando el pH del microambiente disminuye hasta 4.5, ocurren reacciones de oxidación tanto químicas como biológicas (en esta etapa se hacen importantes procesos microbianos).

A medida que la velocidad de generación de ácido se acelera, el pH disminuye progresiva y gradualmente. Los niveles de pH relativamente constantes representan la disolución de un mineral neutralizante que se vuelve soluble a ese nivel de pH. Si la oxidación continúa hasta que se haya agotado todo el potencial de neutralización, se presentarán valores de pH por debajo de 3.5.

Etapa III. A medida que los minerales alcalinos se consumen o recubren, o bien, se produce acidez a mayor velocidad que alcalinidad, el pH se vuelve ácido. Las reacciones dominantes se transforman de oxidación química a, principalmente, oxidación biológicamente catalizada. De las reacciones de oxidación sulfurosa, se produce hierro ferroso, que se oxida biológicamente y se convierte en hierro férrico. Este, a su vez, reemplaza al oxígeno como el oxidante principal.

En esta etapa, el agua de drenaje es generalmente ácida, caracterizada por sulfatos y metales disueltos en concentraciones elevadas. El hierro disuelto se presenta como hierro ferroso y férrico.

Resultados y discusión

De los tratamientos químicos en los

Para tratar los drenajes ácidos de mina por métodos químicos, comúnmente denominados tratamientos convencionales, es necesario conocer a fondo las reacciones de oxidación que llevan a la formación de sustancias de carácter ácido. Estas reacciones se dan por la oxidación de los sulfuros metálicos presentes en algunos minerales entre los que se encuentran principalmente la piritita y la marcasita, cuando estos entran en contacto con el oxígeno del aire y el agua durante y después de las operaciones mineras^{5,19,20}.

Las reacciones se describen como:

- Oxidación del sulfuro de hierro

$$\text{FeS}_2 + 7/2 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$$
- Oxidación del hierro ferroso

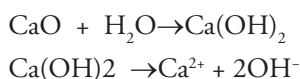
$$\text{Fe}^{2+} + 1/4\text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 1/2\text{H}_2\text{O}$$
- Hidrólisis del hierro férrico

$$\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 (\text{s}) + 3\text{H}^+$$
- Oxidación de los iones sulfato

$$\text{FeS}^{2+} + 14\text{Fe}^{3+} + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 15\text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 16 \text{H}^+$$

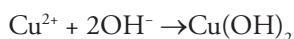
Los tratamientos químicos convencionales consisten en agregar sustancias alcalinas que neutralizan los compuestos ácidos permitiendo la formación de precipitados. Los productos químicos más utilizados en la neutralización para causar precipitación de sus metales son: la piedra caliza, la cal hidratada, el carbonato de sodio, la soda cáustica, el amoníaco, el peróxido de calcio, el polvo del horno, y las cenizas volantes. La más ampliamente utilizada es la cal viva (CaO) que en presencia de agua y metales presenta las siguientes reacciones:

- Formación y disociación del hidróxido de calcio



La disolución del hidróxido de calcio aumenta el pH del medio acuoso y se propicia la precipitación de los metales en forma de hidróxido, como se muestra a continuación para el caso del cobre.

- Formación y precipitación del hidróxido del metal



Los principales metales presentes en las aguas de drenaje ácido de minas son el hierro, el aluminio y el manganeso. Adicionalmente, la presencia de trazas de metales pesados le da carácter de toxicidad al agua. La formación del precipitado depende de la constante del producto de solubilidad y, por lo tanto, del pH del medio acuoso²¹. La precipitación del metal no es inmediata; una vez añadida la solución alcalina, se debe exceder un nivel umbral, para que la precipitación del metal sea inevitable. En la siguiente tabla se presentan los pH a los cuales precipitan algunos metales¹⁵.

Tabla 1. pH donde se precipitan los iones metálicos

HIDRÓXIDO	pH
Fe ⁺³	3
Al ⁺³	3.7-4.5
Ni ⁺²	8
Fe ⁺²	8-9
Zn ⁺²	>9

Aunque la piedra caliza es generalmente un reactivo de bajo costo y su aplicación produce un menor volumen de lodos, no tiene un amplio uso ya que el dióxido de carbono interfiere en la eficiencia de la reacción haciendo difícil elevar el pH del agua por encima de 6.

El método más simple consiste en la neutralización de las aguas de drenaje haciéndolas pasar por un lecho de piedra caliza. Sin embargo, este proceso presenta grandes desventajas ya que el lecho de piedra caliza se cubre rápidamente con hierro y sulfato de calcio y un biofilm, lo que impide la reacción. Se ha identificado que la aplicación de una combinación de cal y piedra caliza puede dar mejores resultados⁵.

Esta precipitación de los metales se realiza en tanques y es ayudada por la adición de floculantes que permiten la sedimentación de lodos; estos lodos llegan a concentraciones de sólidos entre 2 y 7%. Los procesos modernos de alta densidad (HDS) utilizan floculantes más eficientes logrando densidades de lodo del 30% o mayores. Todos los lodos contienen calcita (CaCO_3) y los lodos HDS son ricos en yeso (CaSO_4)¹⁵.

El proceso que se realiza con cal consiste en la adición de la cal hidratada en forma seca o en papilla a un tanque de mezcla; para aguas con concentraciones menores de ion ferroso de 50 mg/L el tratamiento se lleva a cabo a pH entre 6,5 y 8, mientras que para concentraciones mayores, el pH debe estar entre 8 y 10. Después de la mezcla, el agua se pasa a un tanque de aireación, donde el precipitado de hidróxido ferroso se convierte en hidróxido férrico, para luego fluir a una cámara de sedimentación donde se obtiene la precipitación de los metales pesados.

Los precipitados formados por la adición de la cal son lodos que deben ser manipulados cuidadosamente. Los tratamientos químicos son soluciones costosas y de larga duración, incluso puede ser necesaria su aplicación después de la clausura de la mina. Los lodos producidos por el proceso de tratamiento convencional requieren ser dispuestos de manera segura para impedir la redisolución de los metales.

El uso de cal para tratar las aguas de drenaje ácido de minas ha sido durante mucho tiempo el método estándar de tratamiento; este tratamiento es simple y robusto. Sin embargo, representa una serie de problemas ambientales que se enuncian a continuación²²:

- Los lodos metálicos producidos después del tratamiento son ricos en metales y contienen grandes porcentajes de agua.
- Los lodos son residuos especiales, con costos de tratamiento y disposición elevados, ya que el contenido de agua aumenta el volumen y peso de los residuos que de otro modo se podrían evitar.
- Los métodos para reducir los contenidos de agua de los lodos consumen grandes cantidades de energía, lo cual es costoso y genera impactos ambientales.
- El lodo es químicamente complejo e inestable.

Dentro de las ventajas del uso de cal se encuentran las siguientes:

- Es una tecnología de probada eficacia
- Es eficaz para el tratamiento de las aguas muy ácidas
- El proceso no se ve afectado por las fluctuaciones estacionales de temperatura

- El proceso puede adaptarse a los cambios en la calidad del agua o la cantidad por ajuste de los parámetros de funcionamiento
- Requiere de plantas sencillas y de simple funcionamiento
- Se obtienen aguas de buena calidad que pueden ser descargadas a fuentes de agua.

De los tratamientos biológicos de los DAM

Los altos contenidos ácidos en los drenajes de minas han causado que el mundo entero busque nuevas formas de remediación de metales en sitios contaminados y que representen una alternativa económicamente factible y menos contaminante.

Dentro de las actividades biológicas y microbiológicas están siendo exploradas las que incluyen la biolixiviación, la biosorción, la bioacumulación y la oxidación y reducción biológicas²³ como se presentan en la siguiente figura.

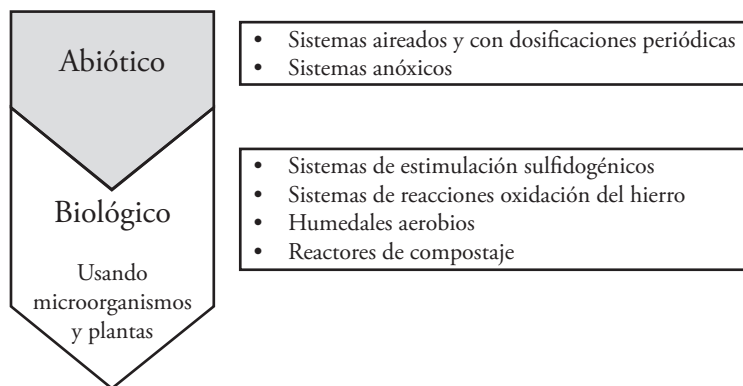


Figura 1. Opciones de tratamiento biológico de los DAM

Estas técnicas biológicas buscan estimular el crecimiento de los microorganismos en aguas contaminadas, con el fin de generar cambios en los componentes químicos y poder degradarlos o extraerlos mediante las reacciones en sus actividades metabólicas. Para lograr esto se deben adaptar los organismos al medio, al proporcionar condiciones adecuadas para su desarrollo (nutrientes, humedad, pH, temperatura, etc.)²⁴.

En el metabolismo, los microorganismos consumen los contaminantes como fuente de carbono y algunos nutrientes entre los que se encuentran el fósforo y el nitrógeno; con esto realizan la digestión y convierten los compuestos en sustancias más simples, como dióxido de carbono (CO₂) y agua (H₂O).

La biolixiviación o lixiviación de metales es una tecnología que emplea microorganismos específicos para lixiviar o extraer un metal de valor como uranio,

cobre, zinc, níquel, cobalto, oro y plata. Se presenta actualmente como una de las técnicas del futuro para el tratamiento de minerales de colas por sus ventajas como²⁵:

- Requieren poca inversión de capital (las bacterias pueden ser aisladas a partir de aguas ácidas de minas).
- Bajo costo de las operaciones en comparación con los procesos convencionales.
- Relativa ausencia de contaminación ambiental durante el proceso.
- El tratamiento de los minerales acumulados, los que no pueden ser económicamente procesados por métodos tradicionales.

La bioacumulación es una tecnología utilizada cuando se requiere el tratamiento inmediato de un sitio contaminado o cuando la microflora propia del lugar es insuficiente y consiste en la adición de microorganismos, con la capacidad para degradar el contaminante. El tamaño del inóculo a utilizar depende del tamaño de la zona contaminada, de la dispersión de los contaminantes y de la velocidad de crecimiento de los microorganismos degradadores.

La bioadsorción es un fenómeno donde los metales se adsorben pasivamente sobre componentes de la pared celular polianiónica microbiana o sobre los exopolisacáridos (también cargados negativamente). Es un proceso rápido, que no se ve afectado por inhibidores del metabolismo pero sí por las condiciones físico-químicas (como el pH o la fuerza iónica). Es un proceso reversible y puede ocurrir con material vivo o muerto. Este mecanismo celular involucra un sistema de transporte de membrana que lleva al interior al metal con gasto de energía. Una vez incorporado el metal pesado al citoplasma, éste es secuestrado por la presencia de proteínas ricas en grupos sulfhidrilos llamadas metalotioneínas (cuya expresión se potencia en presencia de metales pesados) o también puede ser compartimentalizado dentro de una vacuola, como ocurre en hongos.

Entre los microorganismos que son responsables de la disolución de metales a partir de los minerales se encuentran los géneros *Thiobacillus*, *Leptospirillum*, *Sulfolobus*, *Sulfobacillus* y *Acidianus*. Ellos son capaces de soportar condiciones extremas de pH y temperatura, y presentan unos requerimientos de nutrientes específicos como se presenta en la siguiente tabla.

La reducción biológica de sulfato ha sido identificada como uno de los principales contribuyentes a los procesos de mitigación de la calidad del agua en tierras húmedas. Se trata de reacciones que ocurren naturalmente y que producen alcalinidad, reducen los sulfatos y promueven la precipitación de los metales en solución en la forma de sulfuros metálicos. La reducción directa de los sulfuros a los sulfatos es producida por bacterias especializadas, anaeróbicas, de los géneros *Desulfovibrio* (cinco especies) y *Desulfotomaculum* (tres especies)²⁶.

Estas bacterias son organismos heterotróficos y tienen un metabolismo respiratorio en el que los sulfatos, sulfitos y/u otros componentes reducibles de azufre

sirven como aceptores finales de electrones, con la consiguiente producción de sulfuro de hidrógeno. Los sustratos orgánicos de estas bacterias generalmente son ácidos de cadena corta, tales como el ácido láctico y el pirúvico.

Tabla 2. Bacterias asociadas al tratamiento de residuos de minerías

Microorganismo	pH	Temperatura	Nutrientes
<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	Entre 1,5 y 2		
<i>Thiobacillus thiooxidans</i>	Entre 2 y 3		
<i>Thiobacillus intermedius</i>	Entre 2 y 3		
<i>Thiobacillus napolitanus</i>	Entre 2 y 3	Mesófilas	
<i>Thiobacillus acidophilus</i>	Entre 2 y 3		
<i>Thiobacillus thioparus</i>	Entre 2 y 3		
<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	Entre 2 y 3		
<i>Thiobacillus TH2 y TH3</i>	Entre 6 y 7	Termófilas	
<i>Acidiphilium cryptum</i>	Entre 1,5 y 2,5		
<i>Leptospirillum ferrooxidans</i>	Entre 1 y 2	Mesófilas	Fe, S, C
<i>Leptospirillum ferriphilum</i>	Entre 1,5 y 2,5		
<i>Leptospirillum thermoferrooxidans</i>	Entre 1,5 y 2,5		
<i>Sulfolobus</i>	Entre 1,5 y 2,5	Termófilas	
<i>Heterotrofos</i>	Entre 2 y 3		
<i>Metallogenium sp.</i>	Entre 2 y 3		
β -Proteobacteria <i>"Ferrimicrobium acidiphilum"</i>	Entre 1,5 y 2,5	Mesófilas	
<i>Actinobacteria</i>	Entre 1,5 y 2,5		
<i>Ferroplasma acidiphilum</i>	Entre 1,5 y 2,5		
<i>Oxidán hierro y sulfuro</i> <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	Entre 1,5 y 2,5		

La actividad de estas bacterias reductoras de sulfatos es importante no sólo debido a la producción de sulfuro de hidrógeno, sino también debido a la subsecuente interacción y precipitación de los metales y al aumento de alcalinidad. El sulfuro de hidrógeno reacciona fácilmente, por ejemplo, con cobre solubilizado a valores bajos de pH, para formar el mineral sulfuroso insoluble. De manera similar, la precipitación del zinc es posible siempre que existan condiciones adecuadas (pH en solución).

Recientemente, la reducción de sulfatos por microorganismos ha sido reconocida como un tratamiento de estas aguas residuales de minería. Esta tecnología de relativamente bajo mantenimiento es ideal para minas subterráneas abandonadas, porque no sólo modificará el pH en el efluente, sino que también extraerá el contenido de metales solubles como compuestos sulfurosos estables. Las condiciones reductoras bajo las cuales se depositan estos compuestos de sulfuros metálicos también proporcionan un almacenamiento ideal de largo plazo para la preservación de lodos de tratamiento²⁷.

Los métodos biotecnológicos que hasta la fecha se han aplicado muestran las posibilidades de los tratamientos entre los que se encuentran²³:

- Sulfuros de zinc: aunque no se conoce de plantas comerciales, su aplicación tiene un enorme potencial.
- Sulfuro de plomo: lixiviación bacteriana de galenita origina formación de $PbSO_4$ que es insoluble en medio ácido, característica que puede ser utilizada en la separación de algunos valores metálicos acompañantes en una mina de plomo.
- Sulfuro de Níquel: Lixiviado a partir de sulfuros de menas de hierro en presencia de *Thioacillus*, de 2 a 17 veces más rápido que el proceso netamente químico.
- Sulfuro de antimonio: se conocen de algunos trabajos que reportan la habilidad de *T. ferrooxidans* de oxidar antimonita (Sb_2S_3) a pH 1.75 y a 35°C. También se reporta la capacidad de *B. thioparus* y *T. thiooxidans* de oxidar este sulfuro.
- Sulfuros de metales raros: los metales raros se presentan en la parte cristalina de muchos sulfuros o silicatos. Para liberarlos es necesario oxidar los sulfuros o destruir la matriz de silicato. La literatura reporta la posibilidad de oxidar, empleando bacterias del grupo de *Thiobacillus*, de una variedad de estos metales, entre los que podemos encontrar galio y cadmio, presentes en la esfalerita (el principal transportador de estos elementos); de germanio y cobalto, de renio, selenio y telurio, titanio y uranio, entre otros.
- Desulfurización de carbón: la oxidación biológica de la porción piritosa o sulfurada permitirá eliminar el azufre presente. Muchos trabajos han demostrado que un importante porcentaje por encima del 90% del azufre contenido en la pirita puede ser removido del carbón bituminoso, sub-bituminoso y lignito en períodos de una a dos semanas por *T. ferrooxidans*. También es posible emplear bacterias termófilas del género *Sulfolobus* en la desulfurización de las menas de carbón.
- Destrucción de cianuro: bajo ciertas condiciones, el cianuro empleado en la recuperación de oro y plata puede ser degradado por ciertos microorganismos. Ejemplo en el ámbito de esta aplicación, lo representa la planta de Homestake, en Estados Unidos, que viene funcionando desde 1984, y emplea una cepa nativa de *Pseudomonas*.

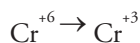
Igualmente, en los procesos de tratamiento de los drenajes ácidos de minería se ha buscado generar la bio-recuperación de metales que es la recuperación de los metales presentes en las soluciones, así como el tratamiento de las aguas residuales para dar cumplimiento a las rigurosas normas ambientales. Existen muchos microorganismos con capacidad para adsorber o precipitar metales.

Algunas de las formas como los microbios recuperan los metales se detallan a continuación²³:

- La precipitación de metales bajo la forma de sulfuros involucra el empleo de bacterias sulfato-reductoras para producir H₂S, que tiene la capacidad de precipitar prácticamente la totalidad del metal contenido en una solución. Como en el siguiente caso:



- Las investigaciones sobre las biosorción de metales a partir de soluciones señalan que la habilidad de los microorganismos (hongos, levaduras y bacterias) permitiría recuperar hasta el 100% de plomo, mercurio, zinc, cobre, níquel, cobalto, etc., a partir de soluciones diluidas.
- La reducción microbial (bacterias reductoras) de metales implica una disminución en la valencia del metal. En algunos casos, la reducción es parcial (el metal reducido aún exhibe una carga neta), mientras que en otros el ión metálico es reducido a su estado libre o metálico. Por ejemplo



Otro sistema de tratamiento que se resalta por su eficiencia son los humedales que son un complejo sistema de plantas, microorganismos y sustrato que juntos funcionan como un filtro biogeoquímico. Las plantas de estos humedales juegan un importante papel en esta actividad de depuración. Los macrófitos acuáticos son el principal componente en la mayoría de los humedales de tratamiento de aguas contaminadas. Estos sistemas de depuración basados en macrófitos consisten generalmente en un monocultivo o policultivo de macrófitos, dispuestos en tanques, lagunas o zanjas poco profundas y con un tiempo de retención superior al de los sistemas convencionales. La elección del tipo de planta depende de su adaptabilidad al clima de la región, de su capacidad de transporte de oxígeno de la superficie a la rizosfera, de su tolerancia a altas concentraciones de contaminantes así como de su capacidad para asimilarlo, de su alta presencia en la zona donde se va a instalar el sistema, de la facilidad para recolectarlas y posterior transporte y su fácil autogeneración.

La eliminación de metales pesados en humedales es el resultado de diferentes procesos biogeoquímicos, que incluyen procesos aeróbicos y anaeróbicos en la columna de agua, en la superficie de plantas vivas y en descomposición y en el sustrato. Además, esta eliminación se debe principalmente a procesos como fitoextracción que se da a través de las hojas, fitovolatilización que permite que esos componentes extraídos por la planta sean volatilizados, fitodegradación donde por las raíces se transforman los contaminantes en nutrientes para las plantas, y la fitoestimulación donde los microorganismos estimulan el crecimiento de partes de las plantas que requieren esos contaminantes como fuentes de nutrientes²⁸.

Wetland Use in Acid Mine Drainage Remediation The first attempts of using wetlands for AMD were in 1984, when WiedeLos primeros intentos de utilización de los humedales para las aguas residuales ácidas de minería se encon-

traban en 1984, cuando Wieder y Lang detected that AMD that flowed through a bog was cleaner (Kalin 2004, Johnson et al. detectaron que estas aguas fluían a través de un pantano y salían más limpias. Further trials using bogs proved to be less successful, but they did present evidence. En los ensayos adicionales usando pantanos los resultados fueron menores, pero sí mostraron that microbial activity plays an active part in mineralizing metals into stable compounds que la actividad microbiana desempeña un papel activo en la mineralización de metales en compuestos estables que se acompañaba de un manejo de and adding alkalinity to wastewater. la alcalinidad en las aguas residuales. Además, se encontró que and include plant to immobilize heavy metals (see figure 2). las plantas permitieron inmovilizar los metales pesados, pero The main drawback to el principal inconveniente es que con el tiempo la acumulación de los precipitados limitará seriamente su utilización posterior.

En las pruebas realizadas con *Acidithiobacillus ferrooxidans* han mostrado que la oxidación de pirita (FeS_2) puede acelerar la oxidación de sulfuros de antimonio, galio, molibdeno, arsénico, cobre, cadmio, cobalto, níquel, plomo y zinc. Además que su mayor actividad se da a un pH de menos de 3.2²⁹.

En otro estudio realizado en Corea, se evaluó el tratamiento de las aguas ácidas de minería con los residuos de un cultivo de hongo *Shitake*, compostados con lodos de una planta de reciclaje de papeles; cada uno de estos residuos fueron colocados en un reactor de columna que fueron inoculados anaerobiamente, dentro de los hallazgos se encontró que la cantidad de microorganismos sulfato reductores se incrementó en $10^8 \pm 10^9$ UFC/ml en dos semanas. Los reactores fueron alimentados continuamente con el drenaje de minas durante 35 semanas para determinar la reducción de sulfato y el metal. Resultando muy significativo la reducción del sulfato, sulfuro de hidrógeno y sulfuro del metal que se convertían en precipitados por acción de los hongos involucrados y con una formación de los ácidos pirúvico y fórmico²⁹. Se utilizaron volúmenes de 0,25 L de inóculo y se utilizaron unas adiciones de nutrientes para favorecer el proceso. El pH se ajustó a 6.8 con ácido triaceticonitrilo en cantidades de 2.50 g/l logrando evitar la precipitación de metales, las concentraciones iniciales de metales fueron de hierro 500 ppm, zinc 100 ppm, manganeso 50 ppm, y cobre 50 ppm, y la de sulfato de 2580 ppm. Se encontró que los sulfatos disminuyeron a 550 ppm en 7 semanas, el Zn y el Cu se redujo a menos de 0,1 ppm en 5 semanas³⁰.

En estudios realizados en la Universidad de Indiana se identificó que las bacterias reductoras de sulfato se caracterizan por la respiración anaerobia, con el uso del sulfato como aceptador de electrones; estas bacterias fueron clasificadas en los siguientes cuatro grupos taxonómicos³¹:

- δ -Proteobacteria esta subdivisión contiene bacterias Gram-negativas mesófilas SRB, donde se incluyen los géneros *Desulfovibrio*, *Desulfomicrobium*, *Desulfobulbus*, *Desul-*

fobacter, *Desulfobacterium*, *Desulfococcus*, *Desulfosarcina*, *Desulfomonile*, *Desulfonema*, *Desulfobotulus*, y *Desulfoarculus*. Estas bacterias presentan un crecimiento óptimo en temperaturas entre 20 y 40°C. Este grupo es diverso, con una variedad de formas y rasgos fisiológicos.

- Las bacterias Grampositivas que forman esporas SRB están representados principalmente por el género *Desulfomaculum*. La mayoría de las especies requieren una temperatura similar a la del grupo anterior, aunque algunos soportar temperaturas más altas.
- El grupo de bacterias termófilas SRB contiene los géneros *Thermodesulfobacterium* y *Thermodesulfovibrio*. Estas bacterias tienen un crecimiento óptimo de 65 a 70°C y viven en ambientes de alta temperatura, tales como respiraderos geotermales.
- Archaea termófilos SRB crecen a temperaturas superiores a 80°C, y sólo se han encontrado en fuentes hidrotermales marinas. Todos los SRB en este grupo pertenecen al género *Archaeoglobus*.

Estas bacterias sulfato reductoras habitan una gran variedad de entornos como sedimentos de lagos, lagunas y humedales, en el rumen vacuno, y en los respiraderos geotermales. También pueden crecer en ambientes impactados, como los arrozales, fábricas de papel, y arroyos afectados por aguas residuales o desagüe de las minas ácidas.

Es importante identificar que las bacterias sulfato-reductoras se alimentan generalmente de compuestos de carbono simple, tales como ácidos orgánicos o alcoholes para servir como donadores de electrones para la reducción de sulfato, aunque algunos son capaces de utilizar hidrógeno. Cuando la materia orgánica se utiliza como fuente de carbono, otras bacterias heterotróficas deben descomponer estos compuestos de carbono simples.

En Sudáfrica la minería significa gran parte de la economía y por esto se han realizado ensayos con aguas ácidas de minería y con mezclas de rumen y residuos de césped cortado, con una concentración de sulfato de 4 g/L, y con un pH que varía entre 2.6 y 4.2; en un caso específico se trabajó con una concentración de sulfato en una mina de platino de 2 g / L y un pH neutro de 7,4 logrando reducir la alta concentración de sulfatos.

La principal desventaja de la aplicación de estos procesos biológicos consistió en el manejo de las fuentes de carbono como fuentes de energía para los microorganismos, que además causó una excelente producción de etanol por la fermentación de materia orgánica con el rumen; además, se aprovechó que los microorganismos en el rumen viven en simbiosis, relaciones que facilitan la digestión. Durante ensayos posteriores, fue utilizada como agua de alimentación una con concentración de SO_4 de aproximadamente 2500 mg / L y con un pH de 2,5 y con concentraciones de metales de Fe: 76 mg/L, Mn: 9 mg/L, Zn: 4 mg/L y Mg: 77 mg/L; se realizó un pretratamiento para ajustar la alcalinidad.

El tratamiento para eliminar los metales es una estimulación de las bacterias metanogénicas³².

En estudios sobre la reducción del sulfato y la precipitación de metales se encontró que utilizando las bacterias sulfato reductoras con muestras diferentes, se obtuvieron resultados en la precipitación y reducción de los sulfatos, como aparece para cada tipo de microorganismo en la siguiente tabla³³.

Tabla 3. Microorganismos usados en tratamientos de aguas ácidas de minas

Bacteria	Tipo de agua minera	pH inicial	pH final
<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	Carbón	1,9	2,0
<i>Thiobacillus thioeparus</i>	Carbón	7	7,2
<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	Carbón	2	1,0
<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	Oro	1,9	2,0
<i>T. thioeparus</i>	Oro	7,0	6,4
<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	Oro	2,0	0,5
<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	Cobre	1,9	2,1
<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	Cobre	2,0	0,7

Otros trabajos han realizado los ensayos con bacterias sulfato-reductoras en columnas empacadas y donde las variaciones más importantes se han realizado en las condiciones y características del inóculo y en las concentraciones de los contaminantes con resultados similares.

Conclusiones

En las actividades mineras metálicas y en algunas explotaciones de carbón es necesario verificar parámetros como pH, acidez y sulfatos de las aguas drenadas con miras a establecer acciones de mitigación; además, en algunos casos será necesario aplicar el protocolo para determinar el potencial de generación de drenaje ácido de minas y los niveles de auto-neutralización dentro de la misma extracción minera.

Existen ya desde hace tiempo tratamientos físico-químicos, que aunque efectivos tienen el inconveniente de costos elevados, mantenimiento y generación continua de lodos ricos en oxi-hidróxidos que deben ser continuamente removidos.

Como producto de nuevos desarrollos tecnológicos, los tratamientos biológicos ofrecen una alternativa económica, sostenible y práctica para el tratamiento del drenaje ácido de minas. En este sentido, los porcentajes de remoción de los

sulfatos y metales presentes en los drenajes ácidos han arrojado muy buenos resultados en tratamientos biológicos en donde se han logrado valores superiores al 90% en tratamientos con microorganismos de los géneros *Thiobacillus* y *Leptospirillum*.

Bacterias sulfato-reductoras extraídas o bioestimuladas de las mismas aguas de los drenajes ácidos favorecen la transformación de los sulfuros y sulfatos y contribuyen a la variación del pH, pero requieren nutrientes para su supervivencia.

Los tratamientos químicos de los drenajes ácidos de minas presentan desventajas ante los tratamientos biológicos por ser más costosos, necesitar más tiempo y generar grandes cantidades de lodos que requieren disposición final especial.

Referencias

1. Ministerio de Energía y Minas del Perú. Guía ambiental para el manejo del drenaje ácido de Minas. Disponible On line:
<http://www.minem.gob.pe/minem/archivos/file/DGAAM/guias/manedrenaje.pdf>
2. MCGINNESS S. Treatment of Acid Mine Drainage. Research Paper. Science and environment Section. HOUSE OF COMMONS LIBRARY, (1999), 39
3. JHONSON B., and Hallberg, K. Acid Mine Drainage Remedation Options: A review. Science of The Total Environment 3 (2005), 338
4. AKCIL A., y Koldas S., Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. In: Journal of Cleaner Production 14 (2006) 1139 – 1145
5. KAKSONEN, A.H., Dopson M., Karnachuk O., Touvinen O.H. and Puhakka J.A. Biological Iron Oxidation and Sulfate Reduction in the Treatment of Acid Mine Drainage at Low Temperatures
6. COHEN, R.R.H. Use of microbes for cost reduction of metal removal from metals and mining industry waste streams. In: Journal of Cleaner Production 14 (2006) 1146 – 1157
7. WATZFAI G.R., Schroeder K.T., Kleinmann L.P., Kairies C.L. and Nairn R.W. The Passive Treatment of Coal Mine Drainage. Department of Energy. United States of America, (2004), 72.
8. Ministerio de Energía y Minas del Perú. Op. Cit
9. MAYES, W.M., Batty, L.C., Younger, P.L., Jarvis, A.P., Kóiv, M., Vohla, C. and Mander, U. Wetland treatment at extremes of pH: A review. In: Science of The Total Environment 407 (2009), 3944 – 3957.
10. Ministerio de Energía y Minas del Perú. Op. Cit
11. BLODAU, C. A review of acidity generation and consumption in acidic coal mine lakes and their watersheds. In: Science of the Total Environment 369 (2006) 307–332
12. KALIN M., Fyson A. and Wheeler W.N. The chemistry of conventional and alternative treatment systems for the neutralization of acid mine drainage. In: Science of the Total Environment 366 (2006), 395 – 408

13. Ministerio de Energía y Minas del Perú. Op. Cit
14. KAKSONEN. Op. Cit. 429.454
15. MAYES. Op Cit. 3944 – 3957
16. HALLBERG, K.B. New perspectives in acid mine drainage microbiology, *Hydrometallurgy* (2010) 1 – 6
17. GAIKWAD R.W. and Gupta D.V. Review of Removal of Heavy Metals from Acid Mine Drainage. In: *Applied Ecology and Environmental Research* 6 (3), (2008), 81 – 98.
18. Ministerio de Energía y Minas del Perú. Op. Cit
19. KALIN, Op. Cit. p 395–408
20. SÁNCHEZ, Luis. Drenaje de minas a cielo abierto. En: *Aspectos Geológicos de Protección Ambiental*. Vol. I, UNESCO, 1995. p.262
21. DIZ, Harry R. Chemical and Biological Treatment of Acid mine Drainage for the Removal of Heavy Metals and Acidity. Dissertation submitted to the Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy in Civil Engineering. Blacksburg, Virginia. 1997. p.26
22. Mc-GINNESS. Op. Cit. p.37
23. DUMÉNIGO Rodríguez, M et. Al Biotecnología. Tecnología emergente para el tratamiento de minerales, minerales de baja ley, concentrados y colas de manera sostenible. Congreso Iberoamericano de Metalurgia y Materiales, (octubre: 2006: La Habana), Cuba, Iberomet. 430-434.
24. NATARAJAN K.A., S. Subramanian, Jean-Jacques Braun. Environmental impact of metal mining—biotechnological aspects of water pollution and remediation—an Indian experience. *Journal of Geochemical Exploration* 88 (2006) 45–48
25. KAKSONEN Anna.
26. MARTINS, Mónica, et al. Characterization and activity studies of highly heavy metal resistant sulphate-reducing bacteria to be used in acid mine drainage decontamination. In: *Journal of Hazardous Materials*. 166 (2009) 706–713.
27. Ministerio de Energía y Minas del Perú. Op. Cit
28. ARROYO, Hernández Paula, La Biorremediación Como Medida Correctora En Los Impactos Ambientales De Agua Contaminada Con Metales Pesados. II Jornadas Técnicas de Ciencias Ambientales. Instituto de medio ambiente, facultad de Biología y ciencias ambientales, universidad
29. De León. (noviembre: 2004: Madrid). P. 1-13
30. KANTI, Bidus Das. Occurrence and role of algae and fungi in acid mine drainage environment with special reference to metals and sulfate immobilization. In: *water research*. 43 (2009) 883 – 894.
31. DOSHI Sheela M. Bioremediation of Acid Mine Drainage Using Sulfate-Reducing Bacteria. National Network of Environmental Management Studies Fellow University of Indiana. Agosto: 2006: Indiana. P. 1-72

32. GREBEN, Harma et. Al. Bioremediation of sulphate rich mine effluents using grass cuttings and rumen fluid Microorganisms A. In: Journal of Geochemical Exploration. 100 (2009) p.163–168
33. SMITH, Kathryn. Constructed Wetlands for Treating Acid Mine Drainage. Department of Horticultural science university of Minnesota. 2(7) Julio:1997:Minnesota). P.1-7