



Universidad de Concepción
Dirección de Postgrado
Facultad de Ingeniería - Programa de Magister en Ciencias de la Ingeniería con
mención en Ingeniería Civil

Sistema de Intercambio Difusivo Para el Tratamiento de Drenajes Ácidos con Elevadas Concentraciones de Cobre

Tesis para optar al grado de Magíster en Ciencias de la Ingeniería con
mención en Ingeniería Civil

GUSTAVO ORLANDO CHAPARRO CÁRCAMO
CONCEPCIÓN-CHILE
2016

Profesor Guía: Alex Schwarz Kusch
Dpto. de Ingeniería Civil, Facultad de Ingeniería
Universidad de Concepción

RESUMEN

La extracción de cobre es la principal actividad minera en Chile. Los drenajes ácidos mineros (DAM) y efluentes de operación generados por esta industria se caracterizan por sus elevadas concentraciones de cobre. Los bioreactores reductores de sulfato (BRS) existentes utilizan un sustrato homogéneo como medio de percolación y de inmovilización de los metales dentro del sistema. Sin embargo, las comunidades microbianas quedan expuestas a los DAM dentro de estos sistemas y su toxicidad suele limitar la reactividad del reactor.

Los sistemas de intercambio difusivo (SID) por otro lado evitan el contacto directo de los microorganismos con el DAM, ampliando significativamente el rango de tratamiento de los BRS a DAM con concentraciones de metales más altas y más bajos pHs. Una innovación de esta investigación es el uso de una criba vertical para conducir el DAM a través del sustrato, lo cual permite al mismo tiempo la difusión transversal de las especies disueltas y actuar como reactor para la formación de precipitados y sedimentador. Por otra parte, los BRS con SID permiten construir reactores más altos, disminuyendo el área en planta que necesitan.

La investigación estudió el rendimiento durante 99 días de una columna de intercambio difusivo vertical de dos metros de largo con precipitación interna, lo cual permite recuperar y tener acceso a los precipitados de sulfuro de cobre que se formen a partir del DAM sintético utilizado, el cual se caracterizó por sus elevadas concentraciones de cobre.

Se obtuvo una visión detallada de las reacciones y del transporte dentro de la columna al utilizar varios puntos de muestreo a lo largo de la columna, instalados tanto en el sustrato orgánico como al interior de la columna. Durante el ensayo se monitorio periódicamente la concentración de metales, sulfato, sulfuro, pH, y ORP del efluente.

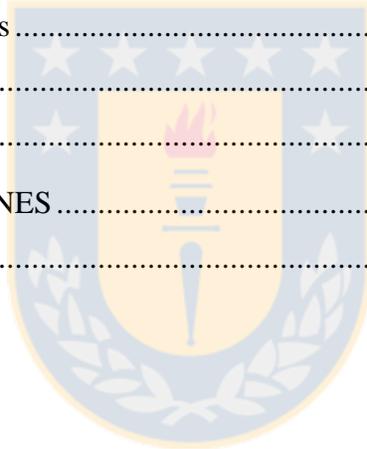
El BRS con SID presentó una tasa de remoción de metales de $296 \text{ mmol/m}^3\text{-día}$, removiendo el 49% de los metales del DAM. Sin embargo, no fue capaz de neutralizar el pH del afluente sólo con la alcalinidad que origina la reducción de sulfato. Los sedimentos presentaron en promedio una concentración de 6,3% de Cu (en peso).

TABLA DE CONTENIDO

| | |
|--|----|
| RESUMEN | ii |
| ÍNDICE DE TABLAS | vi |
| ÍNDICE DE FIGURAS | vi |
| CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN | 1 |
| 1.1 Motivación | 1 |
| 1.2 Hipótesis | 2 |
| 1.3 Objetivos..... | 2 |
| 1.3.1 Objetivo general | 2 |
| 1.3.2 Objetivos específicos | 2 |
| 1.4 Alcances..... | 2 |
| 1.5 Metodología de trabajo | 3 |
| 1.6 Principales resultados | 3 |
| 1.7 Organización de la tesis..... | 4 |
| CAPÍTULO 2 DRENAJE ÁCIDO DE MINAS..... | 5 |
| 2.1 Introducción | 5 |
| 2.2 Generación de los DAM..... | 5 |
| 2.3 Impactos ambientales de los DAM | 7 |
| 2.4 Riesgo de DAM en Chile..... | 8 |
| 2.5 Conclusiones | 9 |
| CAPÍTULO 3 BIOREACTORES REDUCTORES DE SULFATO..... | 11 |
| 3.1 Introducción | 11 |
| 3.2 Tratamientos pasivos | 11 |
| 3.3 Definición de los BRS | 15 |
| 3.4 Aplicabilidad..... | 16 |
| 3.5 Reacciones en un BRS..... | 18 |
| 3.5.1 Interface superficie libre | 19 |
| 3.5.2 Zona de oxidación | 20 |

| | | |
|---|--|----|
| 3.5.3 | Zona de transición | 20 |
| 3.5.4 | Zona reductora de sulfato | 21 |
| 3.6 | Microbiología..... | 22 |
| 3.7 | Diseño de los BRS..... | 23 |
| 3.7.1 | Tasa de remoción de metales | 24 |
| 3.7.2 | Dirección del Flujo en los BRS | 25 |
| 3.7.3 | Sustrato orgánico..... | 26 |
| 3.8 | Conclusiones | 27 |
| CAPÍTULO 4 SISTEMAS DE INTERCAMBIO DIFUSIVO | | 28 |
| 4.1 | Introducción | 28 |
| 4.2 | Transporte de solutos en medios permeables | 28 |
| 4.2.1 | Transporte advectivo | 28 |
| 4.2.2 | Transporte difusivo..... | 29 |
| 4.2.3 | Dispersión mecánica..... | 31 |
| 4.2.4 | Dispersión hidrodinámica | 32 |
| 4.3 | Definición de SID | 32 |
| 4.4 | Conclusiones | 35 |
| CAPÍTULO 5 DISEÑO DEL BIOREACTOR A ESCALA BANCO | | 36 |
| 5.1 | Introducción | 36 |
| 5.2 | Instalación experimental..... | 36 |
| 5.3 | Diseño..... | 36 |
| 5.4 | Sustrato orgánico..... | 41 |
| 5.5 | Conclusiones | 44 |
| CAPÍTULO 6 MÉTODOS DE ANÁLISIS | | 45 |
| 6.1 | Introducción | 45 |
| 6.2 | Ensayo experimental | 45 |
| 6.3 | Técnicas de medición | 46 |
| 6.3.1 | Caudal..... | 46 |

| | | |
|--|------------------------------|-----------|
| 6.3.2 | ORP y pH..... | 47 |
| 6.3.3 | Sulfato..... | 47 |
| 6.3.4 | Sulfuro | 49 |
| 6.3.5 | Metales..... | 49 |
| 6.3.6 | Toma de muestras..... | 50 |
| 6.4 | Conclusiones | 50 |
| CAPÍTULO 7 RESULTADOS Y DISCUSIÓN | | 52 |
| 7.1 | Introducción | 52 |
| 7.2 | Variaciones de sulfato | 52 |
| 7.3 | Variaciones de sulfuro | 55 |
| 7.4 | Variación de pH y ORP | 58 |
| 7.5 | Variaciones de metales..... | 63 |
| 7.6 | Precipitados..... | 67 |
| 7.7 | Conclusiones | 69 |
| CAPÍTULO 8 CONCLUSIONES | | 71 |
| REFERENCIAS | | 74 |



ÍNDICE DE TABLAS

| | | |
|-----------|--|----|
| Tabla 2.1 | Impactos ambientales generados por los DAM..... | 7 |
| Tabla 3.1 | Ventajas de los tratamientos pasivos versus los tratamientos activos | 12 |
| Tabla 3.2 | Categorías de tratamientos pasivos..... | 14 |
| Tabla 3.3 | Tasas de remoción de metales | 24 |
| Tabla 3.4 | Materiales del sustrato orgánico en un BRS | 26 |
| Tabla 5.1 | Materiales y porcentaje utilizado en el sustrato orgánico | 41 |
| Tabla 6.1 | Características del DAM sintético | 45 |
| Tabla 6.2 | Reactivos utilizados para preparar el DAM sintético | 46 |
| Tabla 7.1 | Resultados relacionados a la concentración de sulfuro..... | 57 |
| Tabla 7.2 | Variación de ORP y pH..... | 62 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | | |
|------------|---|----|
| Figura 2.1 | Riesgo de contaminación de recursos naturales | 9 |
| Figura 3.1 | Tabla periódica para tratamiento pasivo de DAM..... | 13 |
| Figura 3.2 | Diagrama de flujo de la aplicabilidad de un BRS..... | 17 |
| Figura 3.3 | Zonas reactivas de un BRS..... | 19 |
| Figura 3.4 | Procesos microbianos en un BRS | 23 |
| Figura 3.5 | Posibles configuraciones de un BRS | 25 |
| Figura 4.1 | Representación de un SID | 33 |
| Figura 4.2 | Áreas de reacción de un BRS homogéneo y un BRS con SID..... | 34 |
| Figura 5.1 | Esquema de la instalación experimental | 37 |
| Figura 5.2 | Esquema de un BRS con lecho homogéneo y con SID | 38 |
| Figura 5.3 | Salidas del BRS con SID construido a escala banco | 39 |
| Figura 5.4 | Instalación de los puntos de muestreo..... | 39 |
| Figura 5.5 | Diseño del BRS con SID a escala banco..... | 40 |
| Figura 5.6 | BRS con SID construido a escala banco | 42 |
| Figura 5.7 | Sustrato orgánico antes y después de que se mezclara | 43 |

| | | |
|-------------|--|----|
| Figura 5.8 | Fibra de celulosa prensada y molida | 43 |
| Figura 6.1 | Bomba peristáltica, estanque de alimentación y de recepción efluente | 47 |
| Figura 6.2 | <i>Datalogger</i> y electrodo para medir potencial redox. <i>Datalogger</i> y electrodo para medir pH..... | 48 |
| Figura 6.3 | Espectrofotómetro..... | 48 |
| Figura 6.4 | Espectrómetro de Absorción Atómica | 50 |
| Figura 7.1 | Concentración de sulfato afluente, efluente y PM 5 | 53 |
| Figura 7.2 | Tasa de reducción de sulfato | 54 |
| Figura 7.3 | Remoción de sulfato | 54 |
| Figura 7.4 | Concentración de sulfato en la zona conductiva y reactiva del reactor | 55 |
| Figura 7.5 | Variación de sulfuro..... | 56 |
| Figura 7.6 | Concentraciones de sulfuro en la zona reactiva y conductiva del reactor..... | 58 |
| Figura 7.7 | Variación de ORP | 59 |
| Figura 7.8 | ORP en la zona reactiva y conductiva | 60 |
| Figura 7.9 | Variación de pH..... | 61 |
| Figura 7.10 | pH en la zona conductiva y reactiva | 62 |
| Figura 7.11 | Concentraciones de metales en el afluente y en el efluente | 63 |
| Figura 7.12 | Tasas volumétricas de remoción de metales | 64 |
| Figura 7.13 | Porcentaje de remoción de metales..... | 65 |
| Figura 7.14 | Concentración de Cu, Zn, Al y metales totales en la zona reactiva y conductiva del BRS con SID..... | 66 |
| Figura 7.15 | Muestra representativa del sedimentador | 67 |
| Figura 7.16 | Interior del reactor finalizado el ensayo experimental..... | 68 |
| Figura 7.17 | Concentración de precipitados de Cu al interior de la zona reactiva | 69 |

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

1.1 Motivación

Los drenajes ácidos mineros (DAM) son un problema ambiental que causa efectos importantes a la calidad del agua tanto superficial como subterránea mediante la acidificación, el aumento de las concentraciones de metales tóxicos y de sulfato.

En Chile no existe una normativa específica que regule la generación de DAM, ni tampoco se acogen al DS90 que fija los límites de descarga de efluentes industriales a aguas superficiales. SERNAGEOMIN (2007) a través de un catastro de faenas mineras abandonadas estimó que el 42 % presenta un nivel de riesgo de contaminar recursos naturales, y concluyó que los efectos o impactos ambientales generados por los DAM se verían amplificadas porque las faenas mineras en Chile se suelen ubicar en ecosistemas frágiles, desérticos, y donde los recursos de agua son escasos.

Los DAM y efluentes de operación generados por la industria minera en Chile se caracterizan por poseer altas concentraciones de cobre que eventualmente puede ser recuperado. Los bioreactores reductores de sulfato (BRS) han demostrado efectividad en el tratamiento de DAM (ITRC, 2012). Sin embargo, los BRS existentes utilizan un lecho homogéneo como medio de percolación, y de inmovilización de los metales dentro del sistema, exponiendo a las comunidades microbianas al drenaje ácido, limitando usualmente la reactividad del BRS.

Los sistemas de intercambio difusivo (SID) evitan el contacto directo de las comunidades microbianas con el DAM al separar el medio de percolación en capas alternas de alta y baja conductividad hidráulica. Lo anterior, permite expandir significativamente el rango de tratamiento de los BRS a concentraciones más altas de metales y a más bajos pH (Schwarz, 2007a).

Dado lo anterior, resulta de interés investigar si un nuevo prototipo de BRS con SID permite remediar un DAM con elevadas concentraciones de cobre, lo cual no es posible con un BRS de lecho homogéneo.

1.2 Hipótesis

Un prototipo BRS con SID es capaz de remover el cobre desde un drenaje ácido concentrado, mediante su precipitación y sedimentación simultánea.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

Desarrollar un prototipo de BRS con SID que permita remover el cobre desde un drenaje ácido.

1.3.2 Objetivos específicos

- Diseñar y construir un prototipo de BRS con SID.
- Determinar la tasa de remoción de sulfato y de metales del prototipo.
- Determinar la forma de precipitación de los sulfuros de metal.
- Utilizar un prototipo BRS con SID para tratar un drenaje ácido con elevadas concentraciones de cobre.

1.4 Alcances

- El diseño y la construcción del prototipo fue a escala de laboratorio.



- Se trabajó con concentraciones de metales proporcionadas por una minera productora de cobre nacional.
- El drenaje ácido con que se alimentó el reactor fue sintético y con concentraciones constantes.

1.5 Metodología de trabajo

El desarrollo del trabajo se dividió en tres etapas. Primero se recopiló información pertinente respecto a los impactos ambientales, a la generación y a las tecnologías de tratamientos de los DAM. Luego, se diseñó y construyó el prototipo de BRS con SID a escala banco en el Laboratorio de Ingeniería Hidráulica y Ambiental de la Universidad de Concepción. Finalmente se realizaron los ensayos para determinar la efectividad del prototipo en el tratamiento de un DAM con elevadas concentraciones de cobre.

1.6 Principales resultados

La tasa volumétrica de remoción de metales promedio que alcanzó el reactor fue de 296 ± 52 mmol/m³-día, valor que coincide con lo adoptado en el diseño de BRS homogéneos (300 mmol/m³-día).

El reactor no fue capaz de neutralizar el pH afluente. Sin embargo, en la capa reactiva se midieron pH más neutros y estables, lo que favorece el crecimiento y la estabilidad de las bacterias reductoras de sulfato.

El reactor prototipo permitió recuperar como sedimento parte del cobre removido. Los precipitados recuperados desde el fondo de la zona conductiva presentaron una concentración de 6,3% de cobre (en peso) y un diámetro característico del orden de 100-500 μm .

1.7 Organización de la tesis

En el Capítulo 1 se presentan la motivación, la hipótesis, los objetivos generales y específicos de la tesis. Luego, se describen los alcances, la metodología de trabajo y se enumeran los principales resultados de la investigación. En el Capítulo 2 se describe como se generan los DAM, sus impactos ambientales y la situación de este problema en Chile. En el Capítulo 3 se explica por qué es más beneficioso utilizar un tratamiento pasivo en el tratamiento de un DAM. Luego se describen los BRS, analizando las reacciones que permiten remover los metales disueltos desde un DAM. En el Capítulo 4 se describen los SID y se analizan las desventajas que son superadas al utilizar esta configuración en un BRS. El Capítulo 5 explica el diseño del BRS con SID construido y el sustrato orgánico que se utilizó. En el Capítulo 6 se presentan los ensayos y las técnicas de medición utilizadas. En el Capítulo 7 se muestran los principales resultados obtenidos. Finalmente, en el Capítulo 8 se presentan las conclusiones de esta tesis.



CAPÍTULO 2 DRENAJE ÁCIDO DE MINAS

2.1 Introducción

En este capítulo se presenta una descripción general de los drenajes ácidos mineros. Primero se describe cómo se generan, las fuentes y la química que rodea su origen. Luego, se presentan los impactos ambientales que originan, describiendo sus efectos, y porque es importante su prevención o remediación antes de que interactúe con algún cuerpo de agua superficial o subterráneo. Finalmente, se revisa la situación en Chile y se analiza el riesgo que existe que recursos naturales se contaminen.

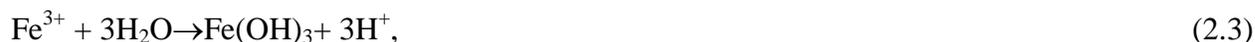
2.2 Generación de los DAM

Los DAM tienen principalmente dos fuentes de generación, desechos mineros sólidos acumulados y relaves mineros. Ambos son desechos generados por la industria minera en los procesos de extracción de minerales y su composición varía altamente dependiendo del sitio y mineral extraído.

La generación de DAM ocurre por la oxidación natural de los minerales sulfurados contenidos en rocas cuando quedan expuestos a la acción combinada del agua, oxígeno y microorganismos. Por ende, la generación de DAM no se limita sólo a la minería y eventualmente puede ocurrir de forma natural, pero si se ve favorecida por los procesos mineros al facilitar el contacto del oxígeno con los sulfuros y aumentando la superficie de contacto de las partículas. Los DAM suelen tener un color característico rojo-marrón atribuido a la existencia de hierro. Además, los DAM contienen partículas en suspensión debido a la precipitación de metales que le otorgan coloración, por ejemplo, rojo por la presencia de oxi-hidróxidos de hierro o blanco por la presencia de hidróxido de aluminio.

Por ser el mineral más abundante, la pirita (FeS_2) es el mineral más importante asociado a la generación de DAM. Generalmente, la pirita es un mineral insoluble y estable, siempre y cuando

no entre en contacto con el aire y agua. Sin embargo, producto de los procesos mineros la pirita es expuesta y convertida en una disolución que permite generar reacciones de oxidación. Las reacciones que envuelven la oxidación de la pirita son conocidas y pueden ser representadas por las siguientes ecuaciones (Singer and Strumm, 1970):



en la Ecuación 2.1 la pirita es oxidada para formar iones de hidrogeno, sulfato y hierro (II) soluble. Esta reacción provoca un aumento en la acidez y de metales disueltos. La oxidación del ion ferroso a férrico ocurre de forma lenta y a bajo pH, Ecuación 2.2, pero si el ambiente en que se genera la reacción es muy oxidante de igual forma se producirán altas concentraciones de ion férrico. La Reacción 2.3 ocurre para pH mayores a 3 y hace precipitar el hierro como hidróxido, disminuyendo el hierro disuelto pero aumentando la acidez a la vez. La Ecuación 2.4 demuestra la capacidad de generación de acidez de los desechos mineros, ya que a partir de un mol de pirita se generan 16 moles de ion hidrogeno. La oxidación del hierro en la Ecuación 2.4 es catalizada y acelerada por un conjunto de bacterias que actúan según el pH de la solución, por ejemplo si el pH está entre 3.5 y 4.5 la oxidación es catalizada por bacterias filamentosas de variedad *Metallogenium* y si el pH está por debajo de 3.5 la misma reacción es catalizada por bacterias oxidadoras de hierro *Thiobacillus* (EPA, 1994). A partir de las reacciones descritas se observa que el proceso de generación de DAM es limitado por la oxidación de la pirita, y por lo tanto, la tasa de generación de DAM es determinada principalmente por el área disponible para que ocurra oxidación (Foster, 2010). La mayoría de los sulfuros metálicos (CuFeS_2 , ZnS , NiS , FeAsS , etc) se oxidan de forma similar a lo observado en las reacciones de oxidación de la pirita contribuyendo también acidez, sulfato y metales disueltos al DAM.

2.3 Impactos ambientales de los DAM

Los DAM son un problema ambiental que causa efectos importantes a la calidad del agua tanto superficial como subterránea mediante la acidificación, el aumento de las concentraciones de metales tóxicos y de sulfato. En Estados Unidos aproximadamente 19300 km de ríos, y más de 73000 hectáreas de lagos y reservas naturales han sido dañados por los DAM (Sheoran, 2010). Es importante señalar que la acidez no es el factor crítico en relación a los impactos que genera un DAM si no que la preocupación se concentra en las elevadas concentraciones de metales disueltos tóxicos para los organismos.

La descarga de DAM a cuerpos fluviales afecta a los ecosistemas lóticos de numerosas e interactivas formas, resultando en múltiples impactos ambientales, directos e indirectos, hacia los organismos que comprenden el ecosistema. Los efectos o impactos ambientales se suelen caracterizar en cuatro grupos: químicos, físicos, biológicos, y ecológicos. En la Tabla 2.1 se enumeran algunos efectos o impactos ambientales generados por los DAM.

Tabla 2.1 Impactos ambientales generados por los DAM (Gray,1997)

| Impactos ambientales | | | |
|---|---|--|---|
| Químicos | Físicos | Biológicos | Ecológicos |
| Aumento de la acidez | Modificación del sustrato natural | Muerte de especies sensitivas | Disminución de fuentes de alimento |
| Destrucción de los sistemas bicarbonatos de amortiguación | Aumento de la turbiedad y sedimentación | Conductuales, respiratorios, reproductivos y de osmoregulación | Modificación de hábitat y disminución de nichos |
| Aumento en la concentración de metales disueltos | Adsorción de metales dentro de los sedimentos | Toxicidad aguda y crónica | Modificación de la cadena alimenticia |
| Aumento de metales particulados | Disminución de la entrada de luz | Migración de especies | Eliminación de especies sensitivas |

De forma global los impactos o efectos ambientales más importantes son la eliminación de especies, la simplificación de la cadena alimenticia y la reducción de la estabilidad ecológica. En esencia, la estabilidad ecológica es directamente proporcional a la complejidad de la cadena

alimenticia. El nivel de complejidad de una cadena alimenticia está relacionado con la capacidad de los ecosistemas fluviales de resistir frente a un contaminante y de su capacidad de recuperación, luego del cese o remoción del contaminante. Sin embargo, los efectos de los DAM son tan heterogéneos que la estructura de la comunidad colapsa rápidamente. La recuperación se suprime debido a que se elimina el hábitat, se reduce el nicho, se modifica el sustrato, se aumenta la toxicidad de los sedimentos y se bioacumulan metales en la flora y fauna presente (Gray, 1997).

2.4 Riesgo de DAM en Chile

Los DAM que se generan en Chile no tienen una normativa específica que los regule ni tampoco se rigen con el Decreto Supremo 90 que fija los límites de descarga de efluentes a aguas superficiales. En la actualidad, el problema es sólo enfrentado desde la prevención en el marco de los Estudios de Impacto Ambiental (EIA) asociados al desarrollo de cada proyecto minero, lo que deja fuera a faenas mineras abandonadas y/o que se crearon antes de que los EIA fueran más rigurosos en este punto. Lo anterior genera incertidumbre en los DAM que se generan en Chile, y tampoco incentiva a las empresas mineras a solucionar los problemas que originan con esto.

En el año 2007, el Ministerio de Minería por medio del SERNAGEOMIN realizó un catastro de faenas mineras abandonadas y determinó el riesgo de contaminar recursos naturales de cada una de ellas. En la Figura 2.1 se observa el porcentaje de faenas mineras abandonadas que presentan riesgo de contaminar recursos naturales agrupados en tres niveles de riesgo, bajo, medio, y alto.

La contaminación del agua en el catastro se determinó de forma visual o mediante la medición con instrumentos en terreno (pHmetros y kits de detección cualitativas). De un total de 213 faenas catastradas, 90 (42 %) presentaron un nivel de riesgo de contaminar recursos naturales. De la Figura 2.1, se puede extraer que una de cada cuatro faenas mineras abandonadas presenta un riesgo medio-alto de contaminar recursos naturales, lo que demuestra que la generación de DAM en Chile es un problema real y que no se está remediando. Además, las faenas mineras en Chile

se suelen ubicar en ecosistemas frágiles, desérticos y altiplánicos, donde los recursos de agua son escasos y un eventual impacto negativo por DAM es más significativo.

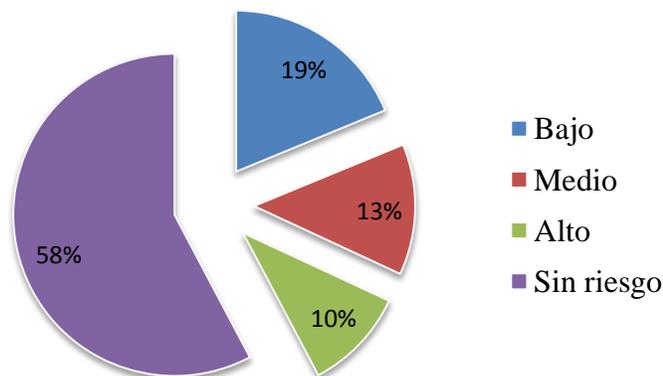


Figura 2.1 Riesgo de contaminación de recursos naturales (SERNAGEOMIN, 2007)

2.5 Conclusiones

Los DAM afectan principalmente la calidad del agua de los cuerpos superficiales y subterráneos, mediante la acidificación y el aumento de las concentraciones de metales y sulfato. Lo cual puede causar una serie de efectos o impactos ambientales, tales como; la eliminación de especies, la simplificación de la cadena alimenticia y la reducción de la estabilidad ecológica.

Los DAM se generan por la oxidación de los minerales sulfurados contenidos en desechos mineros, y por ser el mineral más abundante, la pirita es el mineral que más se asocia a su generación. Sin embargo, los DAM generados por la industria minera especializada en la extracción de cobre frecuentemente se caracterizan por poseer elevadas concentraciones de cobre debido a la oxidación de calcopirita.

En Chile, un 42% de las faenas mineras abandonadas presenta un riesgo de contaminar recursos naturales. Asimismo, los impactos ambientales causados por los DAM generados en Chile se ven

acrecentados porque las faenas mineras se suelen ubicar en ecosistemas frágiles, desérticos y altiplánicos, donde los recursos de agua son escasos.

En el siguiente capítulo se presentarán los tratamientos para DAM existentes y se analizarán sus limitaciones para tratar DAM con elevadas concentraciones de cobre, que viene a ser una característica diferenciadora de los DAM originados en Chile.



CAPÍTULO 3 BIOREACTORES REDUCTORES DE SULFATO

3.1 Introducción

En este capítulo se presentan los aspectos teóricos y los mecanismos de un BRS para remover metales y disminuir la acidez de un DAM. En primer lugar, se define qué es un tratamiento pasivo y las ventajas que tiene frente a un tratamiento activo. Luego, se explica en detalle las ventajas y alcances que tiene un BRS. A continuación, se describen las reacciones bioquímicas dentro de un BRS que permiten remediar un DAM, y la importancia de las comunidades microbianas en esto. Finalmente, se estudian los factores y consideraciones más importantes en el diseño de un BRS.

3.2 Tratamientos pasivos

Los tratamientos activos para el tratamiento de DAM tienen un elevado costo de construcción y requieren una atención regular, lo que aumenta sus costos de operación y mantención. Por otro lado, los tratamientos pasivos han mostrado efectividad en el tratamiento de DAM. Estos tienen la ventaja de poder tratar los DAM con elevadas concentraciones de metales y bajo pH, y entregar un lodo estable con un bajo costo de operación y sin el uso de energía eléctrica.

En la Tabla 3.1 se observan las ventajas que poseen los tratamientos pasivos versus los tratamientos activos.

Los tratamientos activos tienen la ventaja cuando el caudal a tratar es muy alto, esto debido a que los tratamientos pasivos funcionan con un tiempo de residencia hidráulico alto lo que exige un área mucho mayor de construcción.

Gusek (2002) define los tratamientos pasivos como "...un proceso de remoción secuencial de metales y/o acidez donde el reactor tiene un aspecto natural, bio-sistemas hechos por el hombre que capitalizan reacciones biológicas y geoquímicas. El proceso no requiere energía eléctrica ni

químicos después de terminada su construcción y su vida útil es de décadas con la ayuda mínima del hombre”.

Tabla 3.1 Ventajas de los tratamientos pasivos versus los tratamientos activos (INAP, 2009)

| Item | Tratamiento Pasivo | Tratamiento Activo |
|--|---|---|
| 1. Operación | No requiere un monitoreo permanente, pero si es esencial su mantenimiento de forma esporádica. | Requiere un activo monitoreo y una continua mantencion del sistema. |
| 2. Insumos y materiales operacionales. | Se autosustenta de químicos. | Requiere inyección constante de químicos, personal para la operación y mantención, y energía eléctrica. |
| 3. Producción de Lodo. | No se producen lodos a corto plazo. Si es importante el manejo de los lodos acumulados en el sustrato al largo plazo. | Se producen lodos, los que requieren un manejo adecuado. |
| 4. Costo de construcción. | Moderado costo de construcción. | Alto costo de construcción. |
| 5. Costo de operación y mantención. | Bajo costo de operación y mantencion. | Alto costo de operación y mantenimiento. |

Los tratamientos pasivos se definen como secuenciales porque dentro del sistema y mientras avanza el flujo van cambiando los modos específicos de tratamiento. Además, son procesos biológicos/geoquímicos porque la mayoría de las reacciones (con excepción de drenes de piedra caliza) que ocurren en el sistema están controladas por la actividad biológica.

En un tratamiento pasivo ocurren muchos mecanismos físicos, químicos y biológicos que reducen la concentración de metales y la acidez del afluente. Los mecanismos más importantes son:

- Precipitación como sulfuro y carbonato catalizada por bacterias reductoras de sulfato en la zona anaeróbica
- Precipitación como óxidos y/o hidróxidos catalizada por bacterias en la zona aeróbica
- Filtración del material suspendido
- Captación de metales en raíces y hojas
- Adsorción e intercambio con plantas, suelo, y otros materiales biológicos.

Los procesos que son controlados por comunidades microbianas son los mecanismos dominantes en la remoción de metales en los tratamientos pasivos (Wildeman y Schmiermund, 2004). En especial, las bacterias reductoras de sulfato han mostrado efectividad en tratar DAM que contienen elevadas concentraciones de metales en varias situaciones.

La gran variedad de mecanismos que existen en un tratamiento pasivo para remover metales y no metales de un agua contaminada permiten remover una gran cantidad de elementos de la tabla periódica. Los elementos que se pueden remover utilizando algún tratamiento pasivo se observan en la Figura 3.1.

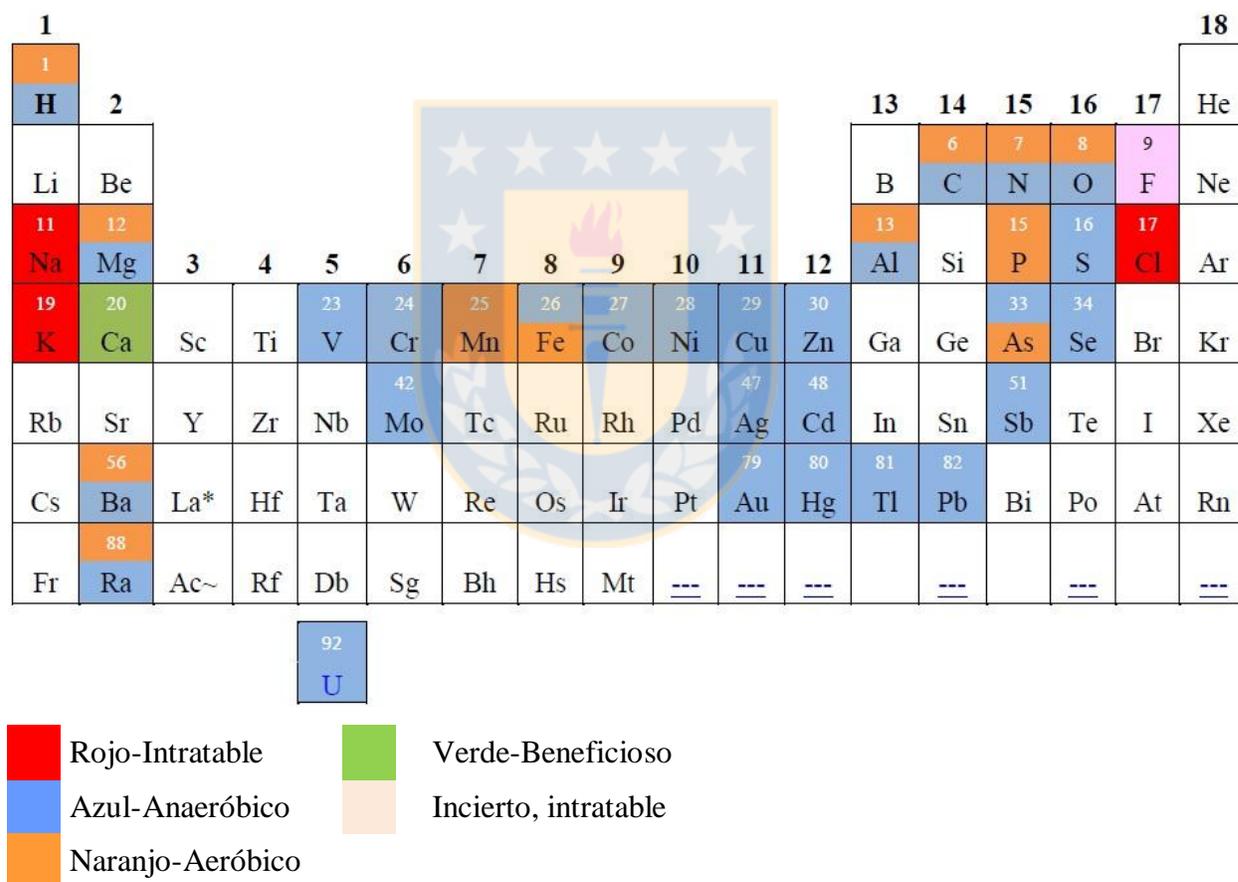


Figura 3.1 Tabla periódica para tratamiento pasivo de DAM (Gusek, 2009)

Los elementos en rojo (Na, K y Cl) son los elementos que no pueden ser removidos utilizando un tratamiento pasivo, pero estos no afectan el funcionamiento del sistema. El Calcio es beneficio en

el tratamiento de DAM porque entrega dureza, disminuyendo la toxicidad de algunos metales. En azul se muestran los elementos que pueden ser removidos utilizando un tratamiento pasivo con medio aeróbico. El principal mecanismo de remoción de estos elementos es por medio de la formación de precipitados oxi-hidróxidos. En naranja se muestran los elementos que pueden ser removidos utilizando un tratamiento pasivo con medio anaeróbico. El principal mecanismo de remoción de estos elementos es por medio de la formación de precipitados de sulfuro.

Los tratamientos pasivos según sus características y aplicabilidad se suelen categorizar en cinco grupos: humedales artificiales, canales de piedra caliza, humedales anaeróbicos, bioreactores reductores de sulfato, y drenajes anóxicos de piedra caliza. En la Tabla 3.2 se observa la aplicabilidad de cada uno de ellos para tratar DAM.

Tabla 3.2 Categorías de tratamientos pasivos (INAP, 2009; Gusek, 2008)

| Tratamiento Pasivo | Función |
|------------------------------------|--|
| Humedal Aeróbico | Adición de alcalinidad, re-oxigenación, remover metales como oxi-hidróxidos. |
| Canales abiertos de piedra caliza | Adición de alcalinidad. |
| Humedal Anaeróbico | Remoción de metales como sulfuro, adición biológica de alcalinidad. |
| Bioreactores Reductores de Sulfato | Adición de alcalinidad, remoción de sulfato y metales como sulfuros. |
| Drenajes anóxicos de piedra caliza | Adición de alcalinidad, remoción de sulfato y metales como sulfuros y por absorción. |

Para tratar un DAM muchas veces es necesario combinar las tecnologías de tratamiento pasivos existentes para lograr que el efluente cumpla con las normas de calidad. Es decir, hacer que las diferentes tecnologías de tratamientos pasivos funcionen como una serie de celdas y que cada una de ellas esté diseñada para un objetivo específico dentro del tratamiento de un DAM.

3.3 Definición de los BRS

ITRC (2012) define los BRS como “...un sistema de tratamiento que utiliza un sustrato orgánico (donador de electrones) para conducir reacciones microbianas y químicas que reducen las concentraciones de metales, acidez, y sulfato en un DAM”.

Los BRS pueden ser diseñados para hacer frente a una gran variabilidad de caudal, acidez y carga de metales, no así los humedales aeróbicos, y también suelen ser diseñados para que operen con flujo gravitacional. La configuración de los BRS permite que operen sin energía eléctrica y sin la inyección de insumos químicos. Estas características permiten a los BRS tratar DAM de minas abandonadas como activas, y ser construidas en sitios remotos ya que pueden operar sin la ayuda humana, y su mantención es a plazos largos.

El sustrato orgánico de un BRS suele ser una mezcla de materiales orgánicos como chips de madera, estiércol, y paja, entre otras cosas. A menudo se le agrega piedra caliza para aumentar la capacidad de neutralizar un DAM y también para aumentar la permeabilidad del sustrato.

Los BRS para tratar los DAM aprovechan procesos microbianos que transforman los contaminantes e incrementan el pH. El principal proceso es el que realizan las bacterias reductoras de sulfato, las que producen sulfuro y bicarbonato dentro del reactor, y lo que permite remover metales divalentes como, cobre, zinc, fierro, y hacerlos precipitar como sulfuros de metal.

Las ventajas que tiene usar un BRS para tratar un DAM son:

- Permite el tratamiento de una amplia variedad de contaminantes
- Los requerimientos de operación y mantención son bajos
- Bajos costos de construcción, y su construcción es sencilla
- Puede ser construido en zonas remotas, puede ser auto-suficiente durante meses sin la intervención humana.

Las desventajas que tiene utilizar un BRS para tratar un DAM son:

- A menudo requiere pre o post tratamiento
- Puede no cumplir cabalmente los estándares de calidad del agua
- Incertidumbre en los costos de operación y mantención
- El área disponible puede limitar el diseño óptimo de un BRS.

Las ventajas y desventajas señaladas determinan la aplicabilidad de un BRS para tratar un DAM. Sin embargo, los BRS ya han demostrado su efectividad en tratar variados DAM, con variados caudales (desde 0,1 a 80 l/s) y características químicas (pH desde 2 a 8; metales totales desde 0,4 mg/l a más de 4000 mg/l), lo cual afirma que los BRS son la mejor opción para tratar DAM (ITRC, 2012).

3.4 Aplicabilidad

Es bueno aclarar que un BRS no es una configuración única que sirve para cada situación o para todos los DAM, un BRS es normalmente una unidad dentro de una secuencia de sistemas de tratamientos de DAM (Gusek, 2002).

La aplicabilidad y construcción de un BRS para el tratamiento de un DAM depende de un número específico de factores de sitio y de caracterización. Los factores más importantes son (ITRC, 2012):

- Acidez total, alcalinidad, y pH del DAM
- Estado de oxidación (ORP) del DAM
- Caudal (incluyendo la variabilidad estacional y por crecidas)
- Área física disponible
- Efectos climáticos y meteorológicos
- Reglamentos y restricciones de uso de suelo
- Consideraciones de costo

- Aceptación social, debido a problemas de olores y de seguridad
- Problemas ambientales que pueden surgir con la flora y fauna presente.

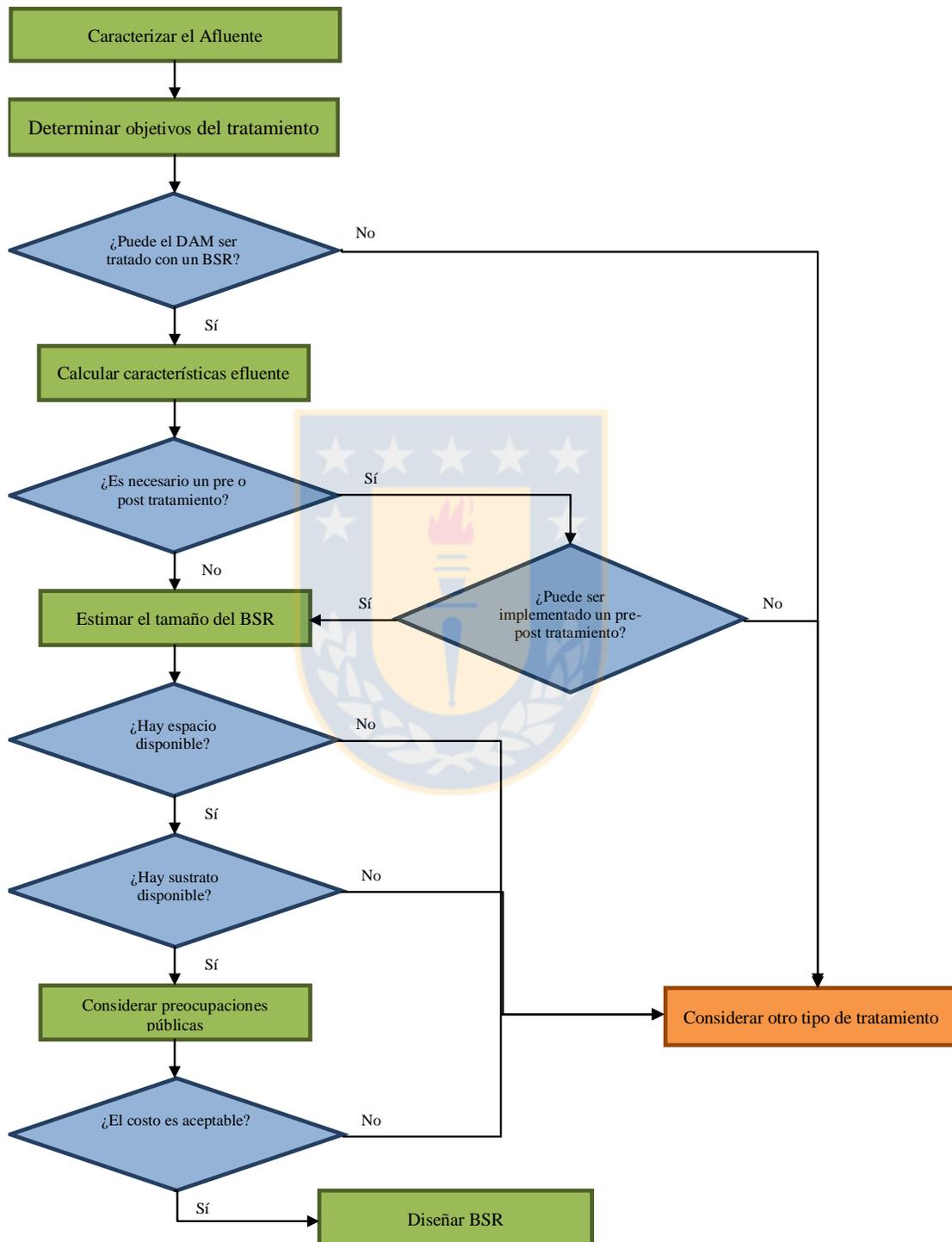


Figura 3.2 Diagrama de flujo de la aplicabilidad de un BRS

En la Figura 3.2 se observa el diagrama de flujo para determinar la factibilidad de utilizar un BRS para remediar un DAM de acuerdo a los factores descritos anteriormente.

3.5 Reacciones en un BRS

Las reacciones en un BRS son determinadas por la interacción entre el sustrato orgánico, las comunidades microbianas, y el DAM que percola a través del sustrato. Los DAM presentan una alta variabilidad en el pH y en el contenido de metales, por lo que las reacciones que ocurren en un BRS varían según el caso.

Dependiendo del mecanismo preponderante de remoción de metales, un BRS se puede separar en cuatro zonas (ITRC, 2012):

- Interface superficie libre
- Zona de oxidación
- Zona de transición
- Zona reductora de sulfato



En la Figura 3.3 se ilustran las cuatro zonas reactivas para un BRS homogéneo de flujo descendente, configuración de BRS más utilizada.

Las zonas reactivas de un BRS con una configuración distinta a la homogénea de flujo descendente se pueden extrapolar a otras configuraciones ya que solo cambia el orden en que ocurren las reacciones.

Los mecanismos químicos, físicos, y biológicos que ayudan a remediar un DAM van variando en cada zona. En primer lugar, para flujo descendente, las reacciones ocurren principalmente por procesos de oxidación. Luego, cuando el DAM logra percolar el sustrato, las condiciones reductoras aumentan, lo que permite que bacterias reductoras de sulfato produzcan sulfuro,

formando minerales sulfurados que suelen ser atrapados como precipitados dentro del sustrato del BRS.

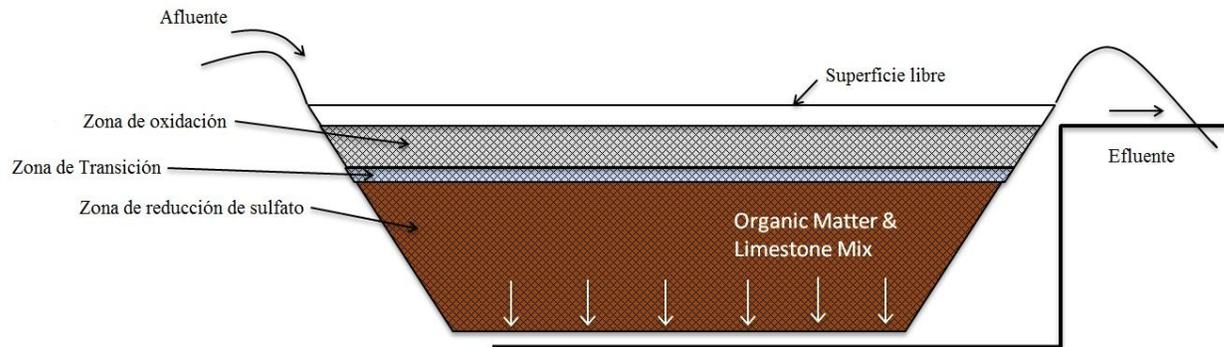


Figura 3.3 Zonas reactivas de un BRS (ITRC, 2012)

En los siguientes subcapítulos se profundiza en las reacciones que ocurren en cada zona, en especial en cómo se remueve el hierro ya que es un metal presente en todos los DAM.

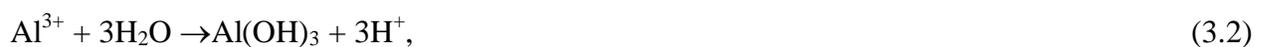
3.5.1 Interface superficie libre

En los BRS se aconseja considerar una capa de agua de 6 a 15 cm, esto para que el flujo sea uniforme y no se creen caminos preferenciales dentro del sustrato (Gusek, 2004). Lo anterior justifica la existencia de esta capa inerte en la mayoría de los BSR.

En la interface y por el contacto del DAM con el aire, y si el DAM contiene hierro ferroso, lo más probable es que ocurra oxidación a hierro férrico si el pH es mayor a tres:



esta reacción consume H^+ , por lo que el pH debiera subir levemente. Si el DAM tiene aluminio se forma un precipitado de hidróxido de aluminio, gibbsita.



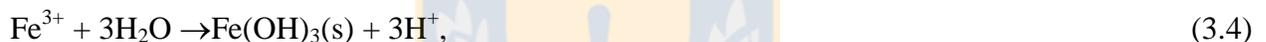
la gibbsita amorfa es de un aspecto gelatinoso, por lo que si se genera una cantidad importante puede reducir la permeabilidad del reactor al taponear su superficie.

3.5.2 Zona de oxidación

La mayoría de los BSR contienen en su sustrato un porcentaje de piedra caliza para ayudar al amortiguamiento de la acidez. El consumo del carbonato de calcio suele ocurrir en esta zona o en la transición de acuerdo a la siguiente ecuación:



además, existe consumo de materia orgánica por parte de bacterias aeróbicas degradadoras de celulosa. Con el aumento del pH, el hierro precipita como oxi-hidróxido como se observa en la siguiente ecuación:



si el DAM tiene un pH muy bajo, el hierro vuelve a disolverse, ocurriendo la depositación más abajo cuando el pH haya aumentado. La zona de oxidación se va expandiendo hacía abajo al mismo tiempo que la piedra caliza y la materia orgánica van siendo consumidas por las reacciones descritas.

3.5.3 Zona de transición

El oxígeno disuelto se termina de consumir en ésta zona, principalmente por procesos de descomposición de materia orgánica. Luego, el hierro férrico es reducido a ferroso:



si el BSR está siendo sobrecargado, el hierro y otros metales pueden reemplazar al calcio en la piedra caliza, formando siderita para el caso del hierro. La formación de estos minerales carbonatos es temporal, y suelen disolverse por la acidez del DAM.

3.5.4 Zona reductora de sulfato

La zona reductora de sulfato es la de mayor interés, ya que es la que tiene la capacidad de remover una gran variedad de metales y mayores concentraciones. La reacción de reducción de sulfato catalizada por bacterias reductoras de sulfato que ocurre dentro del BRS suele expresarse de la siguiente forma (Wildeman and Schmiermund, 2004):



“CH₂O” representa la fuente de carbono orgánico simple. El sulfuro puede estar presente como, H₂S, HS⁻, o S²⁻, lo que depende principalmente del pH dentro del BSR. El bicarbonato formado neutraliza el pH favoreciendo la precipitación de metales como mineral carbonato en algunos casos.

Luego, el ion sulfuro disuelto precipita a los metales como sulfuros, revirtiendo la reacción que ocurre cuando se formó el DAM (Ecuación 2.1):



donde M²⁺ representa un metal divalente como el Fe, Cd, Cu o Zn. En general el precipitado de sulfuro de metal es de forma amorfa y de baja solubilidad. Los precipitados formados son removidos cuando quedan atrapados en los espacios vacíos que hay entre las partículas de caliza y la materia orgánica. Las bacterias reductoras de sulfato trabajan mejor cuando el pH está entre 5 y 8, esto porque el exceso de acidez las estresa.

Los sulfuros de metal formados más finos pueden volver a disolverse si existe un exceso de sulfuro en el medio (Lewis, 2010; Lewis y van Hille, 2006):



esta re-disolución se puede evitar controlando la cantidad de sulfuro, o igualando la carga de metales con la tasa de producción de sulfuro.

Pruebas a escala de laboratorio han mostrado que la mayor parte de los metales quedan atrapados en la parte superior de la zona reductora de sulfato, esto debido a los altos tiempos que el agua permanece en el sustrato. ITRC (2012), define a la zona bajo la zona reductora de sulfato como una zona de sustrato orgánico “relativamente fresco” y que vendría a ser una reserva de reactante esperando el avance de las zonas reactivas (de oxidación y transición). Por otro lado, y como se muestra en la Ecuación 3.6, la reducción de sulfato consume materia orgánica, por lo que mientras no sea removido todo el sulfato existirá un consumo de materia orgánica aun cuando el agua tratada ya no contiene metales disueltos. Además, como se observa en la Figura 3.4, aun cuando no haya sulfato existirá consumo de materia orgánica producto de la *metanogénesis*. Por lo tanto, es erróneo considerar que la zona bajo la zona reductora de sulfato como una zona de sustrato orgánico “relativamente fresco” ya que el consumo de materia orgánica ocurrirá aun cuando se hayan removido todos los metales del DAM.

3.6 Microbiología

El interior de un BRS está compuesto por una variedad de microorganismos, principalmente por bacterias reductoras de sulfato, degradadoras de celulosa y fermentadoras. Las bacterias reductoras de sulfato respiran de forma anaeróbica utilizando el sulfato como un receptor de electrones y a las cadenas simples de carbono orgánico como un donador de electrones. Para obtener las cadenas simples de carbono las bacterias reductoras de sulfato dependen de otras bacterias que degradan cadenas más complejas de carbono. En la Figura 3.4 se observan los procesos microbianos que ocurren dentro de un BRS.

Las bacterias reductoras de sulfato no pueden obtener el carbono directamente a partir de la celulosa o glucosa. Es por esto la importancia que dentro del BRS estén presentes todos los grupos de bacterias, principalmente las degradadoras de carbono, para que exista la disponibilidad de carbono en cadenas simples en el corto y largo plazo. La degradación de celulosa puede ocurrir en un ambiente aeróbico o anaeróbico. Las bacterias fermentadoras degradan el amino ácido, el azúcar, y los ácidos grasos que hay dentro del BRS; estas reacciones ocurren en un ambiente anaeróbico. La temperatura afecta al funcionamiento de un BRS, el rango de temperatura óptimo para la mayoría de las bacterias es entre 20 y 40 °C.

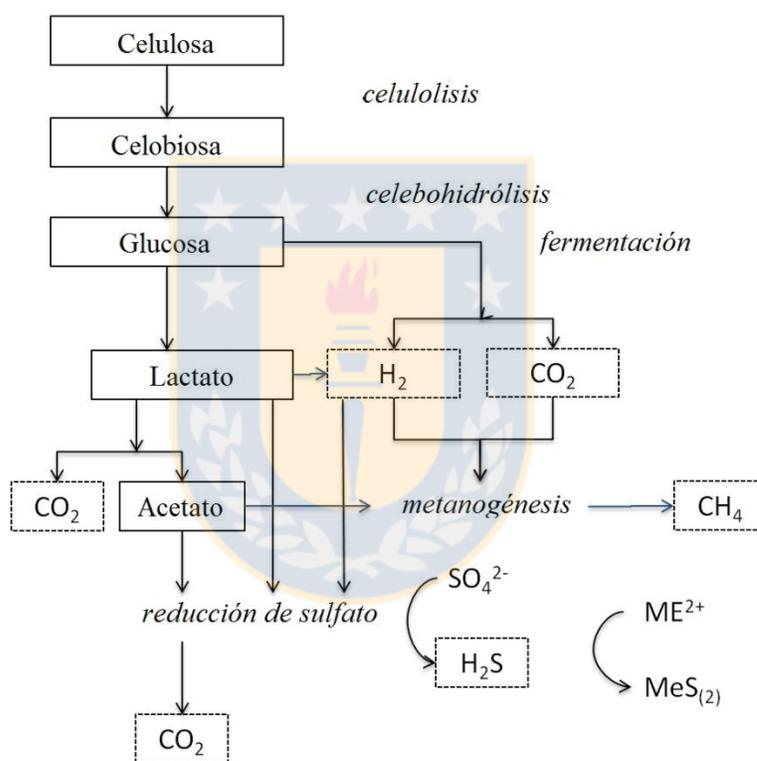


Figura 3.4 Procesos microbianos en un BRS (ITRC, 2012)

3.7 Diseño de los BRS

La distribución de la mezcla de materia orgánica con piedra caliza dentro de un BRS generalmente es homogénea, y el porcentaje de cada componente de la mezcla es determinado por ensayos experimentales de laboratorio para cada DAM a tratar. Para determinar el volumen

del reactor se suele usar como parámetro la tasa de remoción de metales de los BRS, las que se encuentran en la literatura especializada. Otro aspecto importante es la dirección del flujo, vertical descendente o ascendente, u horizontal. Lo que determina la distribución de las zonas reactivas en el BRS.

3.7.1 Tasa de remoción de metales

Para el dimensionamiento de los BRS se utiliza como criterio la tasa de remoción de metales (moles de metal removido por metro cúbico de sustrato por día), la cual se obtiene de forma experimental en ensayos de laboratorio y está relacionada con la tasa de reducción de sulfato del BRS. En la Tabla 3.3 se muestran algunas tasas de remoción de metales.

Tabla 3.3 Tasas de remoción de metales

| Tasa de remoción (mol metal removido/m ³ /día) | Autor |
|---|--------------|
| 0,1-0,3 | ITRC |
| 0,3 | Gusek |
| 0,3 | Wildeman |
| 0,8 | McCauley |

Por lo tanto, una vez definido la carga de metales del afluente y los objetivos del tratamiento se puede obtener el volumen necesario de sustrato. ITRC (2012), recomienda que la altura del BRS no supere los dos metros, esto para evitar que el sustrato que se encuentra más abajo se comprima y disminuya su permeabilidad.

El desempeño de un BRS depende principalmente de estos cuatro factores; pH, tiempo de residencia hidráulica, potencial redox (ORP, por sus siglas en ingles), y temperatura. Por lo cual, es difícil definir una tasa de remoción de metales única que identifique a todos los sistemas. Sin embargo, la literatura concuerda que la tasa de remoción de metales está en el orden de 0,3 mol/m³/día (Sheoran, 2010).

3.7.2 Dirección del Flujo en los BRS

La exposición del DAM con el aire sobre la superficie libre puede incrementar la carga de oxígeno dentro del BRS, lo que aumenta el consumo de materia orgánica. Por lo tanto, el flujo subsuperficial es más beneficioso para el BRS que el flujo superficial. En la Figura 3.5 se observan las distintas direcciones de flujo con las que se puede diseñar un BRS.

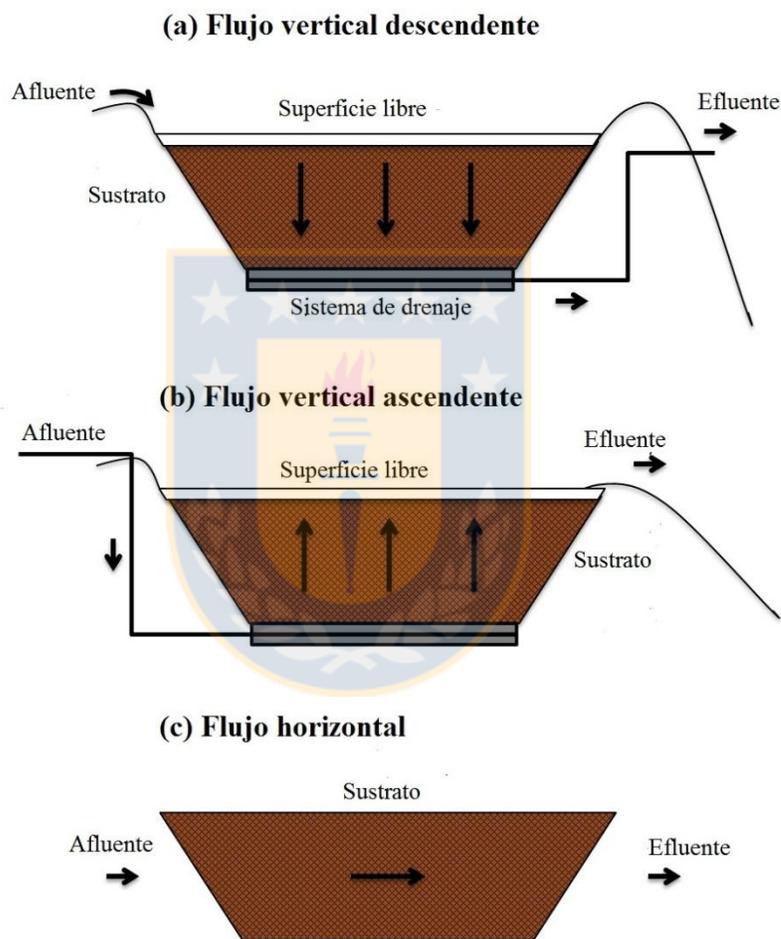


Figura 3.5 Posibles configuraciones de un BRS (ITRC, 2012)

La dirección del flujo no ha mostrado efectos importantes en la capacidad de remover metales de un BRS, esto porque las reacciones ocurren a una escala donde la interacción de la dirección con la gravedad no es importante (ITRC, 2012). El flujo vertical descendente es el más utilizado por su facilidad de construcción. El flujo vertical ascendente está más propenso al taponamiento de

los sistemas de conducción, debido a la concentración de sólidos del afluente. En los de flujo horizontal es más fácil que se creen caminos preferenciales de conducción hidráulica, provocando que haya sustrato que no tenga contacto con el DAM. Sin embargo, los de flujo horizontal son más fáciles de mantener, ya que se tiene mejor acceso a todas las zonas reactivas y es más fácil localizar alguna falla.

3.7.3 Sustrato orgánico

Como se discutió en el Acápite 3.6, para que un BRC mantenga su rendimiento a corto y largo plazo es necesario proveer “comida” a todas las comunidades bacterianas que ayudan que las cadenas simples de carbono, donador de electrones, estén disponibles para las bacterias reductoras de sulfato. Por lo tanto, el sustrato debe ser una mezcla de materiales orgánicos que complazca a todas las comunidades bacterianas y que permita el funcionamiento del reactor al corto y largo plazo. En la Tabla 3.4 se observan las posibilidades de material orgánico para cada función dentro del BRS.

Tabla 3.4 Materiales del sustrato orgánico en un BRS (ITRC, 2012)

| Función | Materiales |
|--|--|
| Fuente de electrones a largo plazo | Chips de madera, aserrín, cáscaras de nuez, compost. |
| Fuente de electrones a mediano y corto plazo | Estiércol, paja, desechos de jardín, residuos de cervecerías, pulpa de remolacha, suero de leche, ácido acético, etanol. |
| Fuente de inóculo | Estiércol de rumiantes, otros BRS, lodos de plantas de tratamiento. |
| Fuente de alcalinidad | Piedra caliza, conchas de moluscos, cenizas. |
| Permeabilidad | Arena, grava, cascaras de frutos secos. |
| Sitios para la fijación de las bacterias | Todos los componentes anteriores. |

Para determinar el porcentaje de cada material en la mezcla es necesario hacer ensayos de laboratorio para estudiar la efectividad de cada uno con el DAM que se desea remediar. Pero en general, el material que provee el inóculo y la fuente de electrones a corto plazo está en el 2 y

10 %, la fuente de alcalinidad entre un 20 y 30 %, y la fuente de electrones a largo plazo entre un 50 y 70% (Gusek, 2011; ITRC, 2012; McCauley, 2008).

3.8 Conclusiones

Dentro de los tratamientos pasivos, los BRS son los que han demostrado mayor efectividad en el tratamiento de DAM. La efectividad de los BCR se debe principalmente a los procesos que realizan las comunidades de bacterias reductoras de sulfato, las que mediante el sulfuro generado permiten remover la mayoría de los metales tóxicos presentes en los DAM, incluyendo el cobre y el hierro. Sin embargo, los BRS comúnmente utilizan un lecho homogéneo como hábitat para las comunidades microbianas, y como medio de percolación y de inmovilización de los metales, por lo que las comunidades bacterias quedan expuestas a la toxicidad de los DAM y se limita la reactividad del BRS.

Una solución para que la efectividad de los BRS no esté limitada a la toxicidad del DAM es cambiar la configuración del sustrato, y utilizar una configuración con SID para que las comunidades bacterianas no tengan contacto directo con los metales tóxicos. Los SID son explicados más detalladamente en el siguiente capítulo.

CAPÍTULO 4 SISTEMAS DE INTERCAMBIO DIFUSIVO

4.1 Introducción

En este capítulo se presentan las ventajas de utilizar un SID como configuración de un BRS. Primero y para contextualizar se presenta un resumen de los procesos de transporte de solutos dentro de un medio permeable, lo que incluye el transporte por advección y difusión. Luego se detalla como los SID toman ventaja al utilizar los procesos de transporte difusivo en el tratamiento de un DAM, señalando las mejoras que podría presentar un BRS con SID en comparación a un BRS con sustrato homogéneo.

4.2 Transporte de solutos en medios permeables

Existen básicamente dos procesos de transporte de solutos dentro de un medio permeable; difusión y advección. El transporte advectivo es el proceso por el cual los solutos se mueven debido a la velocidad media de la solución. El transporte difusivo es el proceso por el cual los contaminantes disueltos en el agua se mueven desde una zona de mayor concentración a una de menor concentración (Fetter, 2001).

4.2.1 Transporte advectivo

El transporte por advección ocurre cuando los solutos son transportados por el flujo del agua a la velocidad media del caudal dentro del medio permeable. Para calcular la velocidad media de transporte se puede utilizar la Ecuación 4.1:

$$v_x = \frac{v}{n_e}, \quad (4.1)$$

donde v_x es la velocidad media, v la velocidad de Darcy, y n_e es la porosidad efectiva. La velocidad de Darcy se define en la ecuación 4.2:

$$v = K \frac{\Delta H}{\Delta x}, \quad (4.2)$$

donde K es la conductividad hidráulica, y $\Delta H/\Delta x$ corresponde al gradiente hidráulico.

Luego, el flujo de solutos debido al transporte advectivo es igual a la cantidad de agua que fluye por la concentración de solutos en el agua, como se ve en la Ecuación 4.3:

$$F = v C = v_x n_e C, \quad (4.3)$$

Parar el caso no estacionario, la ecuación de transporte advectivo unidimensional se observa en la Ecuación 4.4 (Fetter, 2008).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = v_x \frac{\partial C}{\partial x}, \quad (4.4)$$

la solución de la Ecuación 4.4 representa el avance de un frente de concentración en el tiempo, y que al graficarlo se obtiene el gráfico característico de un flujo tipo pistón.

4.2.2 Transporte difusivo

El transporte difusivo de un soluto a través del agua, y en otros medios, es descrito por las leyes de Fick. La primera ley de Fick describe el flujo de un soluto en estado estacionario:

$$F = -D_d \frac{dC}{dx}, \quad (4.5)$$

donde:

F = flujo másico de soluto $\left(\frac{\text{kg}}{\text{m}^2\text{s}}\right)$,

D_d = coeficiente de difusión $\left(\frac{\text{m}^2}{\text{s}}\right)$,

C = concentración de soluto $\left(\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right)$,

$\frac{dC}{dx}$ = gradiente de concentración $\left(\frac{\text{kg}}{\text{m}^3\text{m}}\right)$.

El valor negativo de la Ecuación 4.5 indica que el movimiento por difusión de los solutos ocurre desde una zona de mayor a una de menor concentración. Para la mayoría de los cationes y aniones del agua el coeficiente de difusión, D_d , está en el rango de 1×10^{-9} a 2×10^{-9} m^2/s (Fetter, 2008).

La segunda ley de Fick es para los casos no estacionarios, donde las concentraciones del soluto cambian en el tiempo:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_d \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (4.6)$$

donde:

$\frac{\partial C}{\partial t}$ = cambio de la concentración con el tiempo $\left(\frac{\text{kg}}{\text{m}^3\text{s}}\right)$.

Ambas ecuaciones, 4.5 y 4.6, indican que el transporte por difusión ocurre siempre y cuando exista un gradiente de concentraciones entre dos áreas distintas, aun si el flujo está detenido (Barahona, 2010).

En medios porosos, el transporte difusivo no ocurre tan rápido como ocurre en el agua. Esto se debe a que la trayectoria de los solutos es mayor alrededor de los granos del medio, y a que la

difusión ocurre sólo a través de las aperturas de poros. Para tomar en cuenta esto, se define un coeficiente de difusión efectivo, D_d^* :

$$D_d^* = \tau D_d, \quad (4.7)$$

donde τ es el factor de tortuosidad. El valor de τ es entre 0,2 y 0,6 para el caso de suelos, y entre 0,5 y 0,6 para el caso de sedimentos.

4.2.3 Dispersión mecánica

La dispersión mecánica es la mezcla causada por una variación local de la velocidad respecto a la velocidad media. Este mecanismo de mezcla y dilución es un proceso advectivo y no químico (Domenico and Schwartz, 1997). Este fenómeno ocurre básicamente por estas tres causas (Fetter, 2008):

- Al moverse el agua por los poros, su velocidad es mayor en el centro de los poros que en los contornos, debido a la fricción con los contornos.
- Algunas partículas recorren una mayor trayectoria en el medio poroso, para un mismo desplazamiento (tortuosidad).
- Algunos poros del medio son más grande, lo que permite que el fluido se mueva más rápido.

La mezcla que ocurre a lo largo de la dirección del flujo se denomina dispersión longitudinal, D_L . La que ocurre en la dirección normal a la dirección principal del flujo se denomina dispersión transversal, D_T (Parra, 2012). Los coeficientes de dispersión mecánica longitudinal y transversal se definen como función de la velocidad longitudinal promedio, v_L :

$$D_L = \alpha_L v, \quad (4.8)$$

$$D_T = \alpha_T v_L, \quad (4.9)$$

donde α_L y α_T son respectivamente las dispersividades longitudinal y transversal del medio.

4.2.4 Dispersión hidrodinámica

Los procesos de transporte difusivo y de dispersión mecánica no pueden ser separados en el flujo de un agua en un medio permeable, por lo cual se define un coeficiente de dispersión hidrodinámica, D^H , que combina ambos procesos:

$$D_L^H = \alpha_L v_L + D_d^* \quad (4.10)$$

$$D_T^H = \alpha_T v_L + D_d^* \quad (4.11)$$

donde D_L^H y D_T^H son respectivamente el coeficiente de dispersión hidrodinámica longitudinal y transversal.

Definidos todos los procesos de transporte y de mezcla, la ecuación de advección-dispersión para el transporte de solutos en un medio permeable homogéneo para el caso unidimensional es:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_L^H \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x} \quad (4.12)$$

la derivación de la Ecuación 4.12 se basa en la conservación de masa de soluto en un volumen representativo del medio poroso.

4.3 Definición de SID

Los SID basan su funcionamiento en alternar el medio permeable en capas de baja conductividad hidráulica y de alta conductividad hidráulica (Schwarz y Rittmann, 2010). La idea de utilizar esta configuración es separar el agua contaminada del material reactivo, y de donde se ubican las comunidades microbianas. En la Figura 4.1 se representa un SID.

Con los SID se logra que las comunidades microbianas en un BRS no estén expuestas directamente a los metales tóxicos de un DAM. El intercambio de solutos entre las capas es por medio de procesos difusivos, por lo que el intercambio ocurre por el gradiente de concentraciones que existe entre las capas.

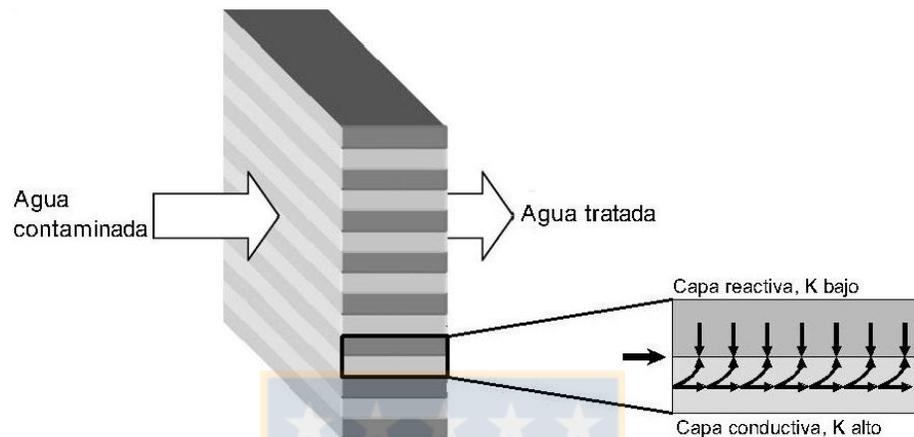


Figura 4.1 Representación de un SID (Schwarz, 2010)

Para que el transporte de solutos sea controlado por los procesos difusivos debe existir por lo menos una diferencia de dos órdenes de magnitud entre los valores de conductividad hidráulica de las capas reactivas y conductivas. El control de la difusión en el transporte de los solutos dentro de las capas reactivas permite que las comunidades microbianas tomen ventaja y puedan protegerse de las sustancias tóxicas (Schwarz, 2007a).

Utilizando un SID como configuración del sustrato en un BRS se superan algunas desventajas que presentan los BRS con sustrato homogéneo, como por ejemplo (Schwarz, 2007b):

- Pérdida de materia orgánica por acorazamiento y precipitación de metales
- Problemas de taponamiento por la precipitación de metales
- Problemas de flujos hidráulicos preferenciales
- Limitación de la actividad microbiana debido a las concentraciones tóxicas de metales
- Limitación de la altura del BRS por problemas de disminución de la conductividad hidráulica.

Por lo tanto, en el tratamiento de un DAM con un BRS con SID se espera que la tasa de remoción de sulfato y de producción de sulfuro sea mayor a un BRS homogéneo, y además que se mantengan en el tiempo. Esto porque los reactores con SID no pierden áreas de reactividad por acorazamiento ni por precipitación de metales. Además, porque se evita que la actividad biológica esté limitada a la toxicidad de los metales del DAM.

Como se observa en la Figura 4.2, con los BRS con SID se logra aumentar el área en que ocurre la reacción de formación de los sulfuros de metal, esto porque los SID utilizan todo el sustrato orgánico disponible para favorecer la reacción. Caso contrario a lo que ocurre en los BRS homogéneos donde el área de reacción es un área transversal móvil, la cual se va desplazando al agotarse la materia orgánica o al saturarse de metales. Por lo tanto, utilizando un BRS con SID en el tratamiento de un DAM se espera que las tasas de remoción de metales aumenten no sólo por el aumento en la producción de sulfuro, sino que además porque se aprovecha todo el sulfuro que se genera a lo largo del reactor.

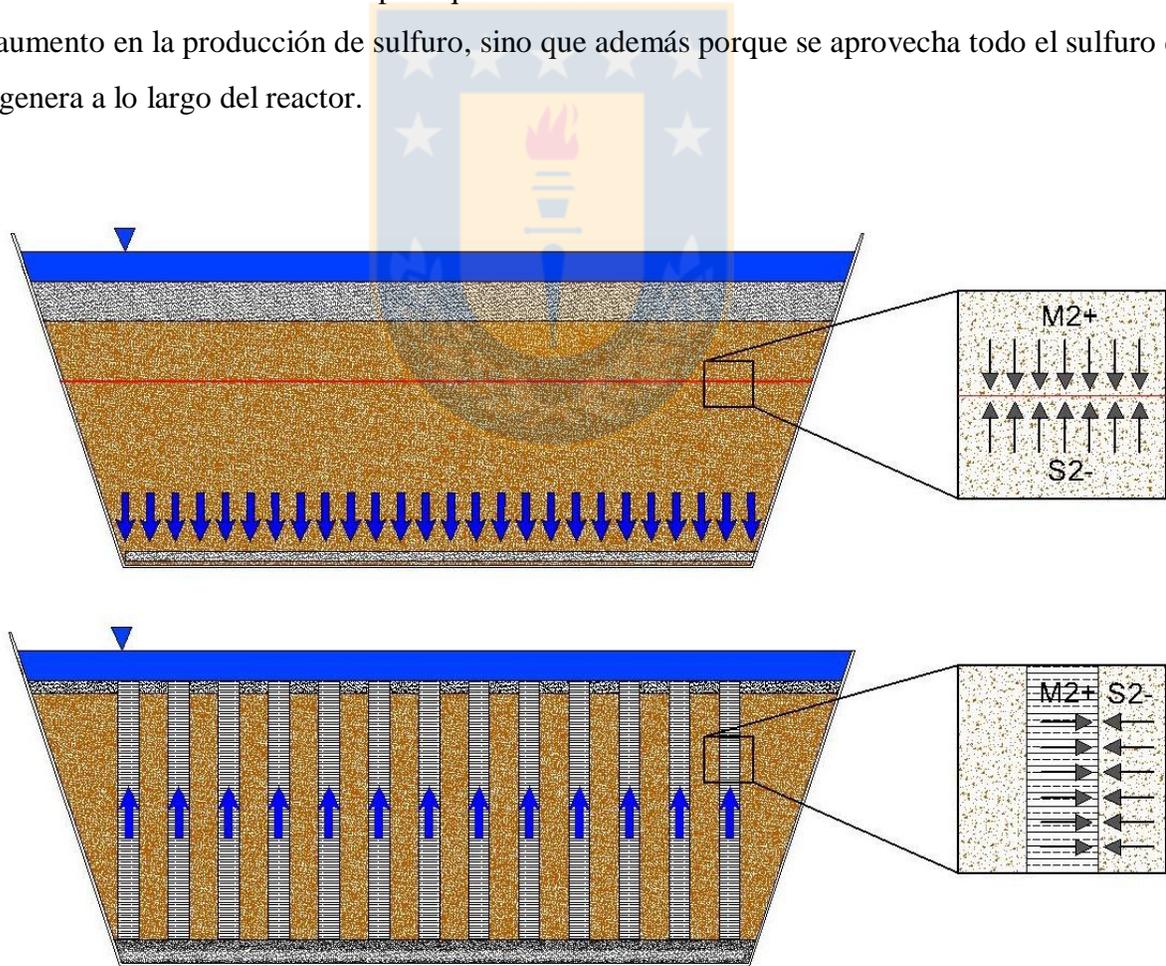


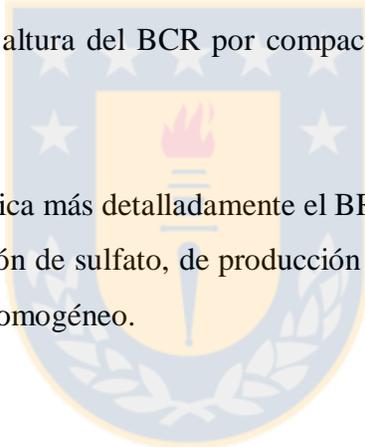
Figura 4.2 Áreas de reacción de un BRS homogéneo (arriba) y un BRS con SID (abajo)

4.4 Conclusiones

El intercambio de solutos entre las capas reactivas y conductivas de un BRS con SID ocurre por difusión, motivado por los gradientes de concentraciones que existen entre las capas. Para que el transporte de solutos entre las capas sea controlado por procesos difusivos, entre las capas reactivas y conductivas debe existir una diferencia de dos o más ordenes de magnitud entre los valores de la conductividad hidráulica.

Utilizando un SID como configuración del sustrato en un BCR se superan algunas desventajas que presentan los BCR con lecho homogéneo, como por ejemplo; pérdida de reactividad de la materia orgánica por recubrimiento de precipitados, problemas de taponamiento y flujos hidráulicos preferenciales, limitación de la actividad microbiana debido a la concentración tóxica de metales, y limitación de la altura del BCR por compactación del lecho y disminución de la conductividad hidráulica.

En el siguiente capítulo se explica más detalladamente el BRS con SID propuesto, y con el que se espera que las tasas de reducción de sulfato, de producción de sulfuro, y de remoción de metales sean mayores a la de un BRS homogéneo.



CAPÍTULO 5 DISEÑO DEL BIOREACTOR A ESCALA BANCO

5.1 Introducción

En este capítulo se presenta el diseño del BRS con SID a escala banco construido. Primero se muestra la instalación experimental. Luego se explica el reactor construido, mostrando y justificando sus componentes, y lo que representaría en un reactor a escala real. A continuación se describe el sustrato orgánico, y se mencionan algunas de sus características.

5.2 Instalación experimental

Para alimentar al reactor se utilizó una bomba peristáltica. Esta se ubicó en el interior del laboratorio junto al estanque de alimentación. Una vez tratada el agua con el reactor, ésta es evacuada hacia el estanque receptor gravitacionalmente al superar la altura de vertido. En la Figura 5.1 se observa el esquema de la instalación experimental.

5.3 Diseño

El BRS con SID proyectado consiste en utilizar cribas verticales como capas conductivas, y con el sustrato orgánico (capa reactiva) a su alrededor. Con esta configuración se espera que la mayor parte de los metales sean removidos por sedimentación, y que estos se acumulen en un lodo en la parte inferior del dren.

La idea general de utilizar drenes verticales como capa conductiva del DAM es acotar y conocer la zona exacta donde se acumularían los metales removidos por el BRS. Lo anterior, con la idea de proyectar un BRS que permita recuperar los metales desde un DAM. En la Figura 5.2 se pueden observar las diferencias entre un BRS con lecho homogéneo y el BRS con SID propuesto.

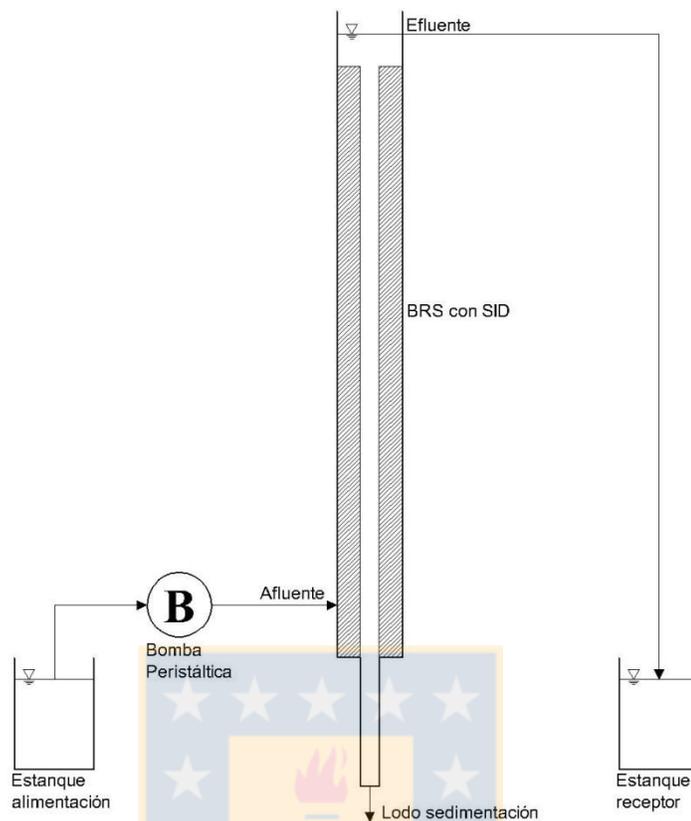


Figura 5.1 Esquema de la instalación experimental

En el caso del BRS con SID proyectado se decidió utilizar flujo ascendente para favorecer la sedimentación de los precipitados de sulfuros de metal. En el BRS con SID la arena o grava de la superficie es para evitar que el sustrato orgánico se lave y se vaya por el efluente, por esta razón el espesor de la capa de arena puede ser menor que el caso del BRS homogéneo.

El BRS con SID construido a escala banco representa a una de las tantas columnas reactivas que puede tener un BRS con SID a escala real. ITRC (2012) recomienda que para que no existan problemas de disminución de la conductividad hidráulica en la capas inferiores del sustrato debido al exceso de peso sobre estas, la altura del BRS no debe superar los 1.8 metros. Sin embargo, y como los BRS con SID no presentan este problema, se decidió que el reactor a escala banco fuera de dos metros de altura. Es importante que todos los materiales utilizados en el reactor sean resistentes a la corrosión que provoca un DAM. Por lo anterior, la criba utilizada es de acero inoxidable, de 6 cm de diámetro y 0.75 mm de apertura. Se buscó que el ancho del sustrato alrededor fuera más o menos igual al diámetro de la criba pero por razones comerciales

de tubería de pvc quedó en seis centímetros y medio. Con lo anterior, se tiene que el volumen que ocupa la capa conductiva en el reactor es el 10 %. En la Figura 5.5 se observa el BRS con SID a escala diseñado. Las dimensiones están en centímetros.

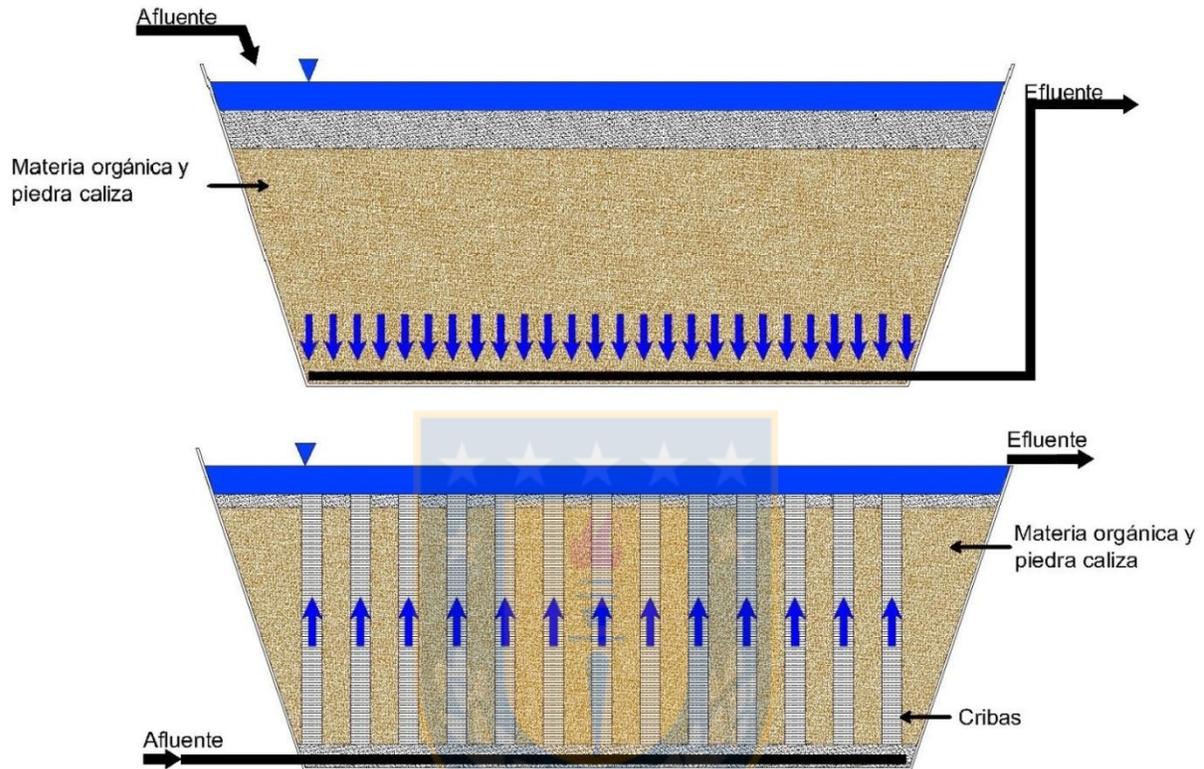


Figura 5.2 Esquema de un BRS con lecho homogéneo (arriba) y con SID (abajo)

Bajo la criba se ubica una conexión “T” de PVC de 6.3 cm de diámetro por donde entra el afluente, y bajo esta se ubica una tubería de PVC del mismo diámetro y de 60 cm de altura que tiene como función hacer de sedimentador. Para poder modificar la altura de agua libre del reactor se instalaron dos válvulas de salida, una a 10 cm de donde termina la criba, y otra a 20 cm. En la Figura 5.3 se observan instaladas las dos salidas.

Como se observa en la Figura 5.5, y con el objetivo de estudiar mejor lo que ocurre dentro de la capa conductiva se dispusieron cinco puntos de muestreo a lo largo de la criba, la altura donde se encuentran estos puntos de muestreo desde que comienza el sustrato orgánico es 6, 50, 100, 150 y 196 cm. En la Figura 5.4 se observa la instalación de un punto de muestreo antes de ser tapada con la materia orgánica.



Figura 5.3 Salidas del BRS con SID construido a escala banco



Figura 5.4 Instalación de los puntos de muestreo

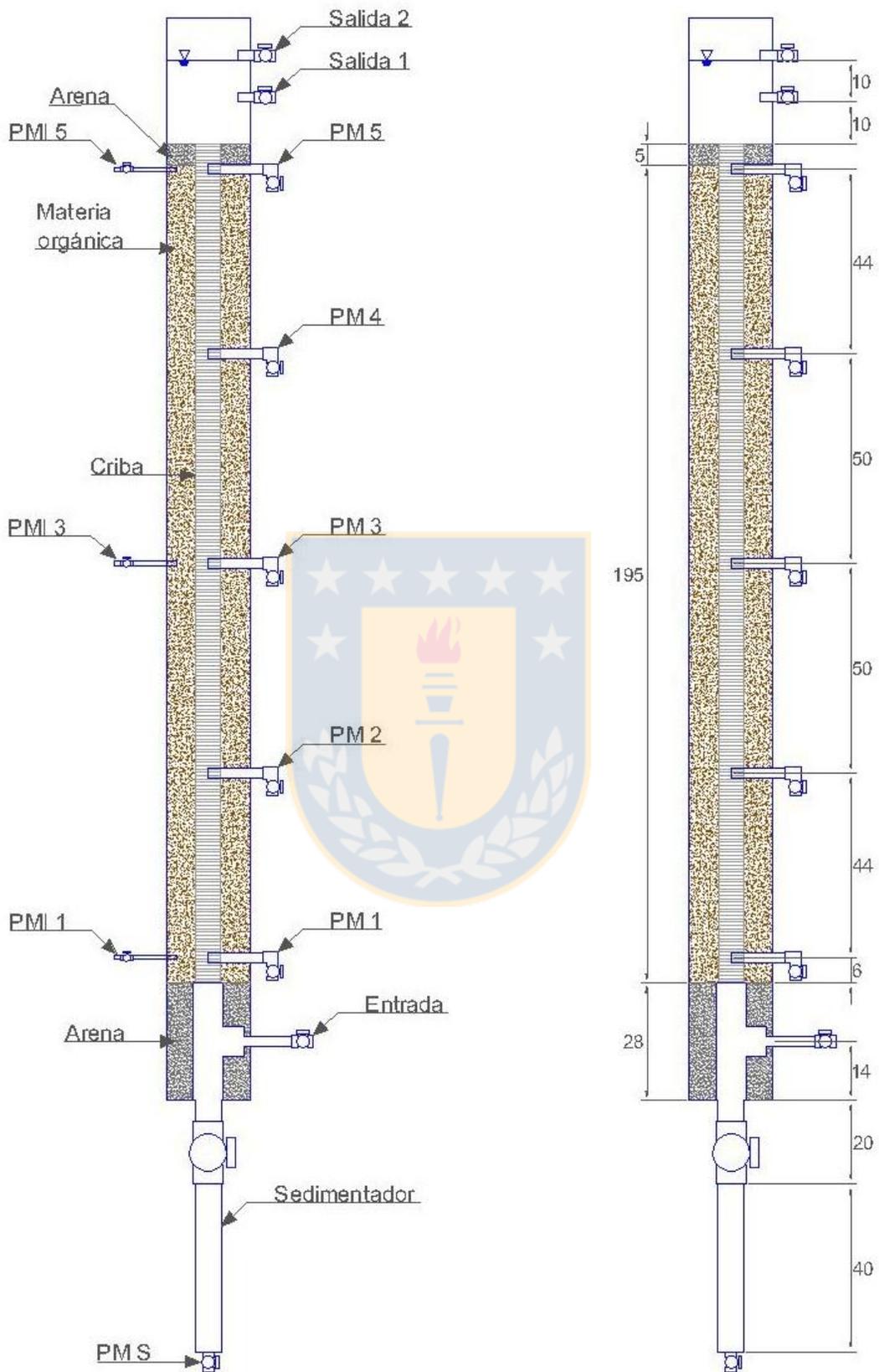


Figura 5.5 Diseño del BRS con SID a escala banco

Con la finalidad de poder comparar y obtener el gradiente de concentraciones que existe entre la capa reactiva y la capa conductiva, se instalaron tres puntos de muestreo al interior de la capa reactiva y se ubicaron a igual altura que los PM 1, PM 2 y PM 3 (ver Figura 5.5). La extracción de las muestras se realizó a una profundidad de 3 cm medidos desde el borde exterior de la capa reactiva.

En la Figura 5.6 se observa el BRC con SID a escala banco construido. En resumen, la altura total del reactor es de 3.18 m, los cuales se desglosan en 195 cm de capa reactiva, 5 cm de capa de arena superior, 28 cm estrato inferior soportante, 20 cm de altura superficie libre de agua, 60 cm de sedimentador, y 10 cm de revancha en la parte superior.

Al sedimentador se le dispuso una válvula de corte con uniones americanas para que sea posible extraer el lodo de precipitados que se acumule en la parte inferior, y también se agregó una válvula de salida en la parte más baja para poder extraer pequeñas muestras de los sedimentos.

5.4 Sustrato orgánico

Un supuesto importante en el diseño y elección del sustrato de la capa reactiva es que se asume que la actividad microbiana es suficiente para aumentar el pH del DAM. Por lo anterior, la capa reactiva no contiene piedra caliza u otro material que agregue alcalinidad.

Como se describió en el Capítulo 3, el sustrato debe estar compuesto por fuentes de electrones a largo, mediano, y corto plazo. En la Tabla 5.1 se observan los materiales utilizados y el porcentaje en peso de cada uno.

Tabla 5.1 Materiales y porcentaje utilizado en el sustrato orgánico

| Función | Material | Porcentaje |
|--|-------------------|-------------------|
| Fuente de electrones a largo plazo | Fibra de celulosa | 50% |
| Fuente de electrones a mediano y corto plazo | Tierra de hoja | 31.25 % |
| | Estiércol de buey | 18.75 % |



Figura 5.6 BRS con SID construido a escala banco

En total se utilizaron 15 kg de materia orgánica. Luego, y a partir del volumen que ocupa el sustrato en el reactor (57 L), se determinó que la densidad de la mezcla en seco utilizada es de 262.5 kg/m^3 . A la mezcla se le agregó como inóculo 19 L de lodo de la planta de tratamiento de aguas servidas de ESSBIO. Además, se agregaron 15 L de agua destilada para facilitar la mezcla y saturar el material orgánico. En la Figura 5.7 se observan los materiales utilizados antes y después que se mezclaran.



Figura 5.7 Sustrato orgánico antes (izquierda) y después (derecha) de que se mezclara

La fibra de celulosa se tiene que moler antes de poder mezclarla con los otros materiales, ya que inicialmente viene prensada. Para moler la celulosa se utilizó un molino de martillo con un tamiz de 0.3 mm. En la Figura 5.8 se observa la fibra de celulosa antes y después de que se moliera.



Figura 5.8 Fibra de celulosa prensada (izquierda) y molida (derecha)

Los BRS con SID permiten utilizar un material orgánico más fino ya que no requieren aumentar la permeabilidad del sustrato. Por lo tanto, el material orgánico utilizado en estos reactores está más biodisponible para los microorganismos ya que se aumenta la superficie de contacto.

5.5 Conclusiones

El BCR con SID construido a escala banco representa a una de las columnas reactivas que puede tener a escala real.

El reactor fue construido con dos columnas concéntricas. La columna interior es una criba de acero inoxidable, de 6 cm de diámetro. Para la columna exterior se usó un tubo de PVC de 19.3 cm de diámetro. La mezcla reactiva es contenida en el espacio en

Para tomar muestras de la zona conductiva, se instalaran cinco puntos de muestreo a lo largo de la criba. Para la toma de muestras desde el interior de la mezcla reactiva, se instalaron tres puntos de muestreo.



CAPÍTULO 6 MÉTODOS DE ANÁLISIS

6.1 Introducción

En este capítulo se presenta la metodología utilizada en la investigación. Primero, se describe el ensayo necesario para cumplir con los objetivos propuestos. Luego, se presentan las técnicas de mediciones y de control de los ensayos. Lo anterior incluye como se mide el caudal, la concentración de sulfato, sulfuro y metales, el pH, y el ORP.

6.2 Ensayo experimental

Durante 99 días continuos se alimentó al reactor con un caudal constante de 3 l/día de DAM sintético con las características proporcionadas por una minera nacional productora de cobre. Lo anterior, con el objetivo de estudiar si el reactor es capaz de tratar un DAM con elevadas concentraciones de cobre, y removerlo por medio de la precipitación y sedimentación simultánea. En la Tabla 6.1 se detallan las características del DAM utilizado.

Tabla 6.1 Características del DAM sintético

| Elemento | Concentración (mg/l) |
|-------------------------------|----------------------|
| Cu | 554 |
| Al | 37 |
| Zn | 100 |
| Fe | 0,8 |
| K | 5,5 |
| HCO ₃ ⁻ | 0,2 |
| Cl | 61 |
| SO ₄ ²⁻ | 3550 |

Todos los metales necesarios para preparar el DAM sintético se agregaron a agua destilada en forma de sulfato. En la Tabla 6.2 se especifican los reactivos utilizados para agregar cada elemento al DAM.

Tabla 6.2 Reactivos utilizados para preparar el DAM sintético

| Elemento | Reactivo | |
|--------------------|----------------------|---|
| Cu | Sulfato de cobre | $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ |
| Al | Sulfato de aluminio | $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ |
| Zn | Sulfato de hierro | $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ |
| Fe | Sulfato de zinc | $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ |
| K | Sulfato de magnesio | $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ |
| HCO_3^- | Sulfato de potasio | K_2SO_4 |
| Cl | Sulfato de calcio | $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ |
| SO_4^{2-} | Bicarbonato de sodio | NaHCO_3 |
| Cu | Cloruro de sodio | NaCl |
| Al | Sulfato de sodio | Na_2SO_4 |

Para caracterizar el funcionamiento del reactor se tomaron muestras una vez por semana del afluente, efluente y de los cinco puntos de muestreo ubicados a lo largo de la criba (ver los puntos PM en Figura 5.5). Para las muestras del afluente y efluente se midieron las concentraciones de sulfato, sulfuro, cobre, aluminio y zinc, pH, y ORP. Para los puntos de muestreo uno a cuatro se midió la concentración de sulfuro, pH, y ORP. En el punto de muestreo cinco se midieron las mismas variables que en los otros puntos anteriores más la concentración de sulfato.

Además, y para determinar el gradiente de concentraciones que existe entre la capa conductiva y la capa reactiva del reactor, se extrajeron dos veces muestras en los puntos de muestreo uno a cinco y en los puntos de muestreo interior uno, dos, y tres (ver Figura 5.5). Para estas muestras se midieron las concentraciones de cobre, aluminio, zinc, sulfato y sulfuro, pH, y ORP.

6.3 Técnicas de medición

6.3.1 Caudal

El caudal afluente del reactor se controló con una bomba peristáltica de marca *Cole-Parmer*, modelo n° 7523-90. Para verificar el caudal pasante se utilizaron dos estanques graduados, uno de alimentación, y otro de receptor del efluente. En la Figura 6.1 se observa la bomba y ambos estanques.



Figura 6.1 Bomba peristáltica, estanque de alimentación (izquierda) y de recepción efluente (derecha)

6.3.2 ORP y pH

Para medir el pH se utilizó un electrodo de pH marca Hach. Para la lectura se utilizó un *datalogger* marca Hach, modelo HQ40d. Luego, para determinar el ORP se utilizó un electrodo ORP marca Thermo, modelo ORP 64. Para la lectura se utilizó un *datalogger* marca Thermo, modelo Orion 370. En la Figura 6.2 se observan los equipos utilizados para medir pH y ORP.

6.3.3 Sulfato

Para medir la concentración de Sulfato se utilizó el método turbidimétrico (*turbidimetric method*), método recomendado por APHA *et al* (2005). El procedimiento fue el siguiente:

- Agregar fracción de agua destilada al tubo de ensayo
- Agregar fracción de muestra al tubo de ensayo
- Agregar reactivo

- Lectura de la concentración en el espectrofotómetro

La fracción de agua destilada y de muestra depende del factor de dilución. Se utilizó el reactivo Sulfaver®, marca Hach. El espectrofotómetro utilizado es marca Hach, modelo DR 2800. En la Figura 6.3 se observa el espectrofotómetro utilizado.

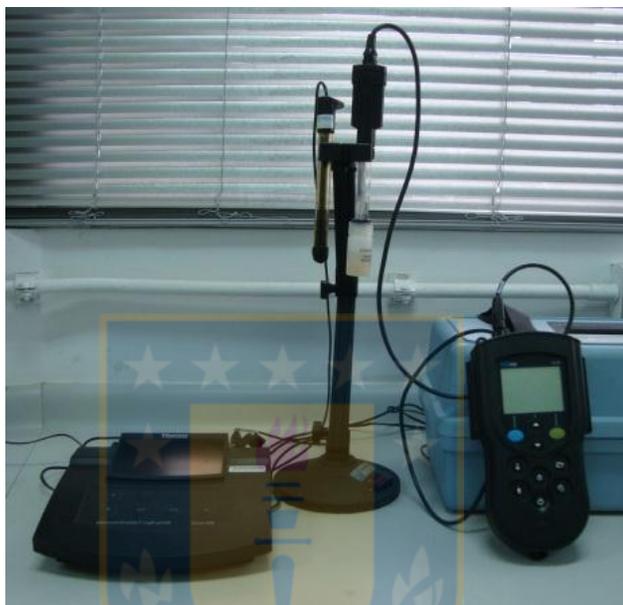


Figura 6.2 *Datalogger* y electrodo para medir potencial redox (izquierda). *Datalogger* y electrodo para medir pH (derecha)



Figura 6.3 Espectrofotómetro

6.3.4 Sulfuro

Para medir la concentración de sulfuro se utilizó el método del azul metileno, método recomendado por APHA et al (2005). El procedimiento fue el siguiente:

1. Agregar fracción de agua destilada a tubo de ensayo
2. Agregar 0,4 ml del reactivo 1 (ácido sulfúrico y agua desmineralizada)
3. Tomar la muestra desde el reactor y agregar la fracción de muestra al tubo de ensayo
4. Agregar 0,4 ml del reactivo 2 (dicromato de potasio y agua desmineralizada)
5. Lectura de la concentración con el espectrofotómetro.

La fracción de agua destilada y de muestra depende del factor de dilución de la muestra. Los reactivos utilizados son marca Hach.

6.3.5 Metales

Para caracterizar el funcionamiento del reactor se midieron tres metales; Cobre, Zinc y Aluminio. Para esto se utilizó Espectrometría de Absorción Atómica (AAS, por sus siglas en ingles). El espectrómetro utilizado es marca Perkin Elmer modelo A400. En la Figura 6.4 se observa el equipo utilizado e instalado en el Laboratorio de Ingeniería Hidráulica y Ambiental.

Al término de la fase experimental, se realizó un análisis a los precipitados acumulados en la parte baja del reactor con microscopia electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en ingles). Un *Energy Dispersive Spectroscopy* (EDS) fue conectado al SEM para determinar la composición de los precipitados.

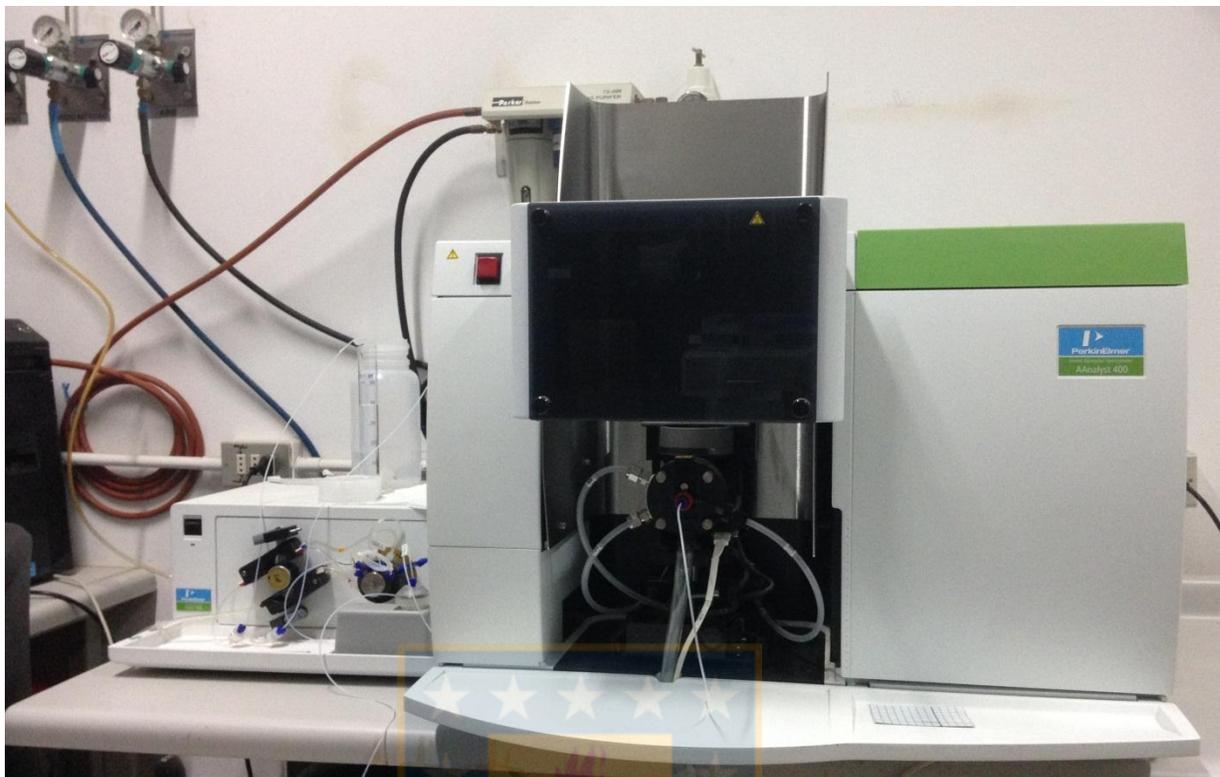


Figura 6.4 Espectrómetro de Absorción Atómica

6.3.6 Toma de muestras

Las muestras del efluente, de los cinco puntos de muestreo, y de los tres puntos de muestreo al interior del reactor se obtienen desde las llaves dispuestas para esto (ver Figura 5.5). Para la toma de muestra desde los cinco puntos de muestreo ubicados a lo largo del reactor se tiene el cuidado de eliminar los primeros 35 ml, que corresponden al agua estancada dentro de la llave.

6.4 Conclusiones

Durante los 99 días que duró el ensayo experimental, el reactor fue expuesto a un DAM sintético con elevadas concentraciones de cobre. Esta característica es representativa de los DAM generados por la extracción de cobre a gran escala en la zona central de Chile.

Se monitoreo periódicamente el efluente, afluente, los cinco puntos de muestreo a lo largo de la criba y los tres puntos de muestreo al interior de la capa reactiva. Las variables monitoreadas fueron sulfato, sulfuro, pH, ORP y metales.

Las concentraciones de sulfato y sulfuro fueron medidas de acuerdo a métodos basados en el *Standar Methods*. Las concentraciones de Cu, Al y Zn fueron medidas utilizando AAS. Los registros del pH y ORP fueron obtenidos mediante potenciometría a través de un electrodo de pH y ORP.



CAPÍTULO 7 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1 Introducción

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos durante el ensayo descrito en el Acápite 6.2. El ensayo realizado tiene como objetivo determinar si el reactor construido a escala banco es capaz de remediar un DAM sintético con elevadas concentraciones de cobre.

7.2 Variaciones de sulfato

Durante todo el ensayo realizado el caudal fue constante, 3 l/día, por lo que el tiempo de residencia hidráulica (HRT, por sus siglas en inglés) del DAM al interior del reactor fue de 19 días (utilizando el volumen total del reactor). Sin embargo, como la resistencia que ofrece la capa conductiva es nula respecto a la capa reactiva, se puede asumir que el 100 % del flujo que atraviesa el reactor circula por la criba (capa conductiva). Por lo tanto, el HRT real es de 1,9 días.

En la Figura 7.1 se muestran las concentraciones de sulfato obtenidas durante los 99 días que duro el ensayo. Se muestran las concentraciones en el efluente, afluente, y en el punto de muestreo 5.

En promedio, las concentraciones en el efluente y en el PM 5 fue de 3300 ± 127 mg/L y 3318 ± 172 mg/L respectivamente. Durante las primeras mediciones se observó que las concentraciones de sulfato en el efluente eran iguales o superiores a las concentraciones de sulfato afluente. Lo anterior se debe a que antes de iniciar la fase experimental con DAM el reactor fue alimentado con un afluente que contenía 6650 mg/l de sulfato, lo que generó que las primeras mediciones estuvieran afectadas por el afluente utilizado antes de esta fase experimental (Chaparro, 2014).

En la Figura 7.2 se observan las tasas de reducción de sulfato obtenidas con BRS con SID construido a escala banco.

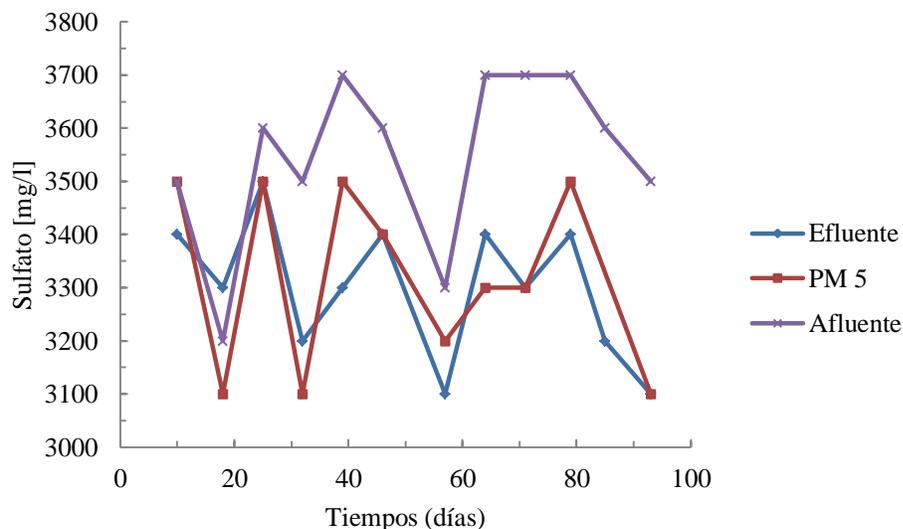


Figura 7.1 Concentración de sulfato afluente, efluente y PM 5

En promedio el reactor presentó una tasa de reducción de sulfato (SRR, por sus siglas en inglés) de 0,15 moles/m³-sustrato/día. La SRR promedio del BRS con SID se encuentra dentro de la SRR promedio que presentan los BRS homogéneos (0,1-0,3 moles/m³-sustrato/día). Sin embargo, hay que considerar que el BRS con SID fue alimentado con un DAM con elevadas concentraciones de cobre, metal tóxico para las bacterias y que en el caso que hubiera sido utilizado un BRS de lecho homogéneo la toxicidad hubiera limitado más aún el funcionamiento del reactor, ya que las bacterias hubieran estado en contacto directo con el DAM.

Al promediar la tasa de reducción de sulfato cada 30 días, se obtiene que en los primeros 30 días la SRR es de 0,09 (moles/m³-sustrato/día), valor muy debajo de lo que se obtiene al promediar los últimos 30 días donde el valor alcanzado es de 0,2 (moles/m³-sustrato/día). Por lo tanto, y al igual que lo observado en la Figura 7.1, la tasa de reducción de sulfato se vio afectada por la alta concentración de sulfato que presentaba el reactor antes de comenzar los ensayos, principalmente los primeros 30 días donde existió un lavado de sulfato.

En la Figura 7.3 se observan los porcentajes de remoción de sulfato obtenidas en cada medición.

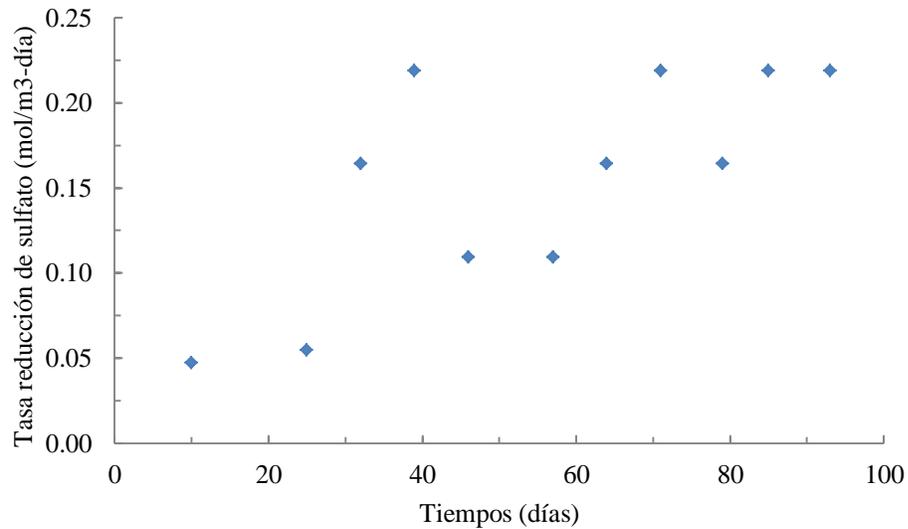


Figura 7.2 Tasa de reducción de sulfato

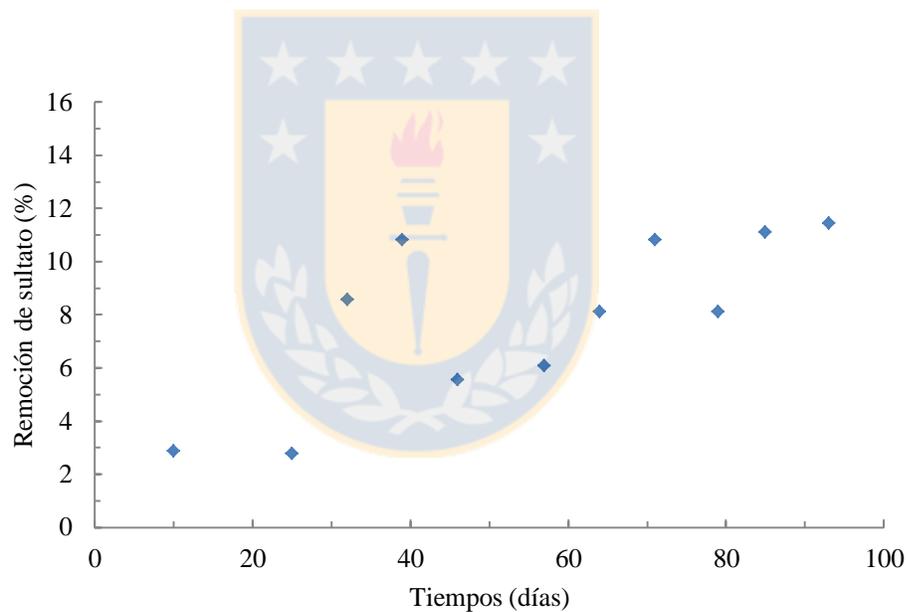


Figura 7.3 Remoción de sulfato

En promedio, en los 99 días de funcionamiento, el reactor remueve sólo un 7% del sulfato afluente. Sin embargo, si solo consideramos los últimos 30 días de medición, la remoción de sulfato aumenta al 10 %. Si comparamos este resultado con los resultados obtenidos cuando el reactor fue alimentado con un DAM que contenía sólo sulfato (Chaparro, 2014) se observa que la capacidad de remoción de sulfato decae en un tercio. Lo anterior se puede deber a la toxicidad del

DAM utilizado en esta fase experimental, el cual debido a su alta concentración de cobre probablemente limita la actividad microbiana.

En la Figura 7.4 se muestran las concentraciones de sulfato obtenidas en la zona reactiva y en la zona conductiva. Las mediciones corresponden al promedio de los últimos dos días de muestreo del ensayo (días 93 y 99).

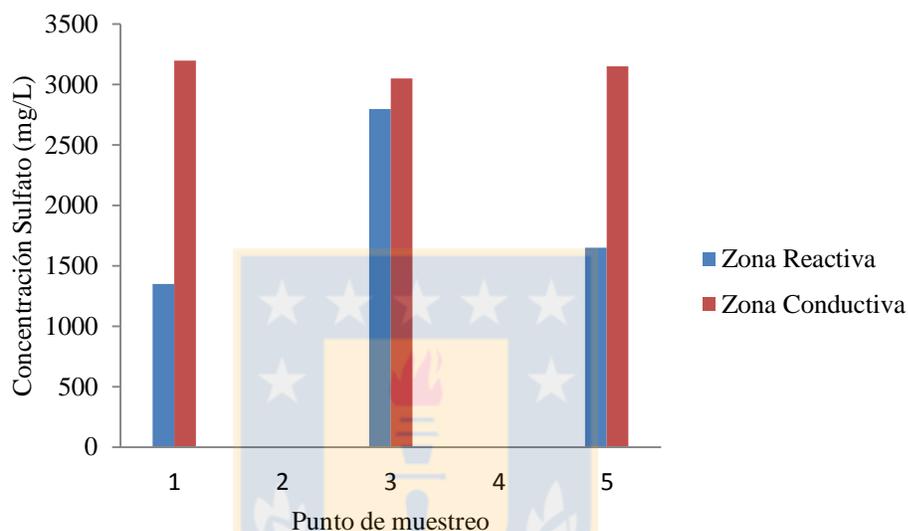


Figura 7.4 Concentración de sulfato en la zona conductiva y reactiva del reactor

Como se observa en la Figura 7.4, en promedio el sulfato medido en la zona reactiva es un 38% menor a lo medido en la zona conductiva. Lo anterior indica que claramente es en la zona reactiva donde está ocurriendo la reducción de sulfato y donde se concentran las comunidades microbianas.

7.3 Variaciones de sulfuro

En la Figura 7.5 se muestran las concentraciones de sulfuro obtenidas durante el ensayo en el efluente, y en los cinco puntos de muestreo ubicados a lo largo del reactor (ver Figura 5.5).

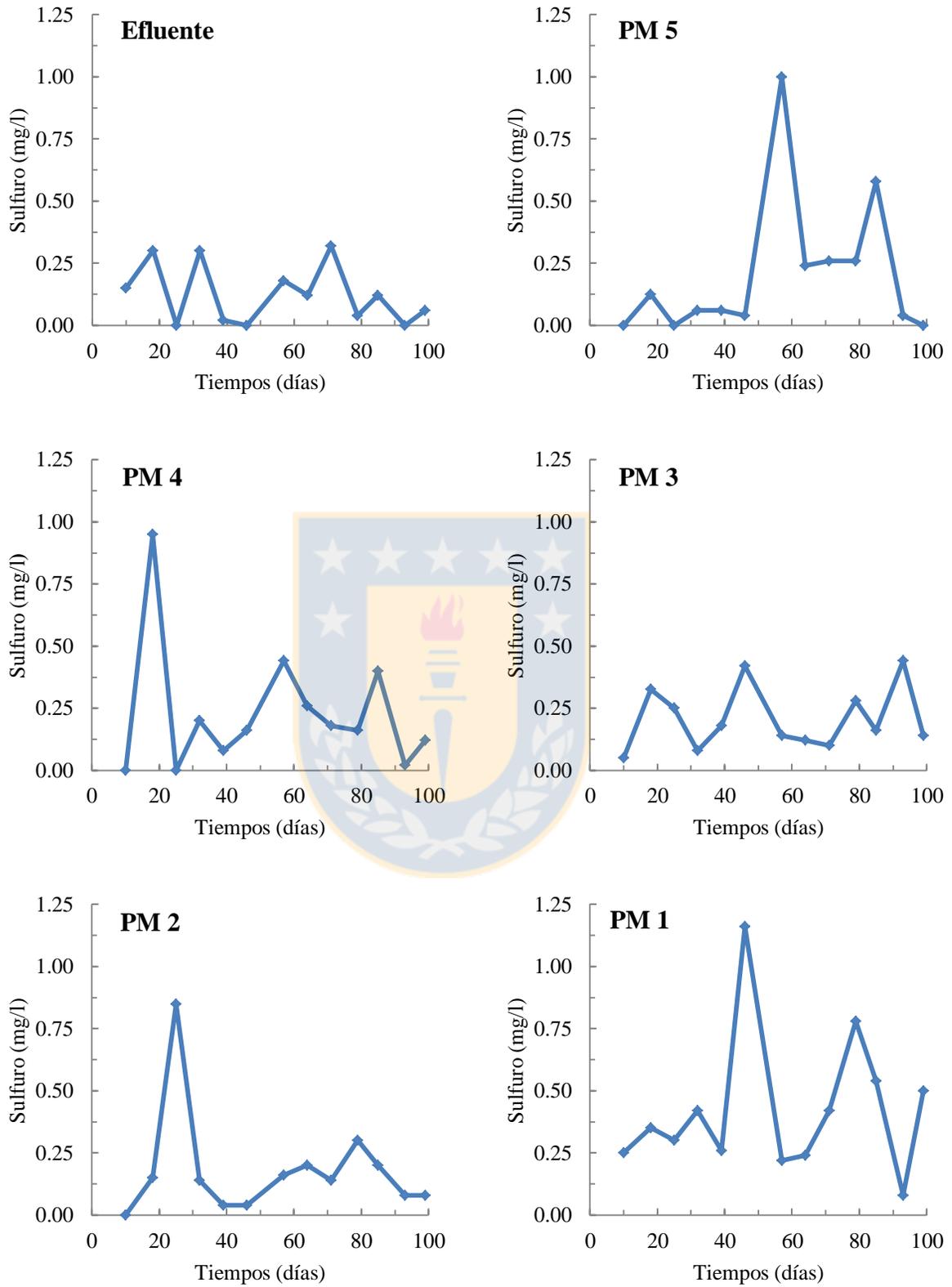


Figura 7.5 Variación de sulfuro

En la Tabla 7.1 se muestra un resumen de los resultados obtenidos relacionados a la concentración de sulfuro.

Tabla 7.1 Resultados relacionados a la concentración de sulfuro

| Punto de Muestreo | Concentración promedio de sulfuro | Máxima concentración | Mínima concentración |
|--------------------------|--|-----------------------------|-----------------------------|
| | (mg/l) | (mg/l) | (mg/l) |
| Efluente | 0,12 ± 0,12 | 0,32 | 0,00 |
| PM 5 | 0,21 ± 0,29 | 1,00 | 0,00 |
| PM 4 | 0,23 ± 0,26 | 0,95 | 0,00 |
| PM 3 | 0,21 ± 0,13 | 0,44 | 0,05 |
| PM 2 | 0,18 ± 0,22 | 0,85 | 0,00 |
| PM 1 | 0,40 ± 0,30 | 1,16 | 0,18 |

Las concentraciones de sulfuro en el efluente en promedio son las más bajas, sin embargo, comparando con los otros puntos de muestreo no se observan variaciones importantes en las concentraciones de sulfuro. Por lo tanto, como todas las concentraciones registradas de sulfuro son bajas y cercanas a cero, se puede concluir que una vez que el sulfuro se genera en la capa reactiva y entra en contacto con el DAM éste reacciona inmediatamente con los metales presentes. Además, como no existe una acumulación de sulfuro a lo largo del reactor, en toda la capa conductiva existe formación de sulfuros de metal.

En la Figura 7.6 se muestran las concentraciones de sulfuro obtenidas en la zona reactiva y en la zona conductiva.

Como se observa en la Figura 7.6, en promedio el sulfuro medido en los PMI 1, 3 y 5 de la zona reactiva son 12, 10 y 304 veces mayores a los medidos en los PM 1, 3 y 4 de la zona conductiva. Por lo tanto, como es esperado, todo el sulfuro se genera en la capa reactiva y el alto gradiente de concentraciones que existe entre las dos zonas favorece el transporte difusivo del sulfuro desde la zona reactiva a la zona conductiva. Además, la elevada concentración de sulfuro que se obtiene en el PMI 5 indica que en este punto existe una mayor producción de sulfuro. Esto se debe a que mientras va avanzando el DAM al interior del reactor la toxicidad de éste va disminuyendo, lo que permite que la reactividad vaya aumentando a lo largo del reactor. Mientras se mantengan estas

altas concentraciones de sulfuro dentro de la zona reactiva, los microorganismos estarán protegidos de la toxicidad de los metales, debido a la baja solubilidad de los metales sulfurados.

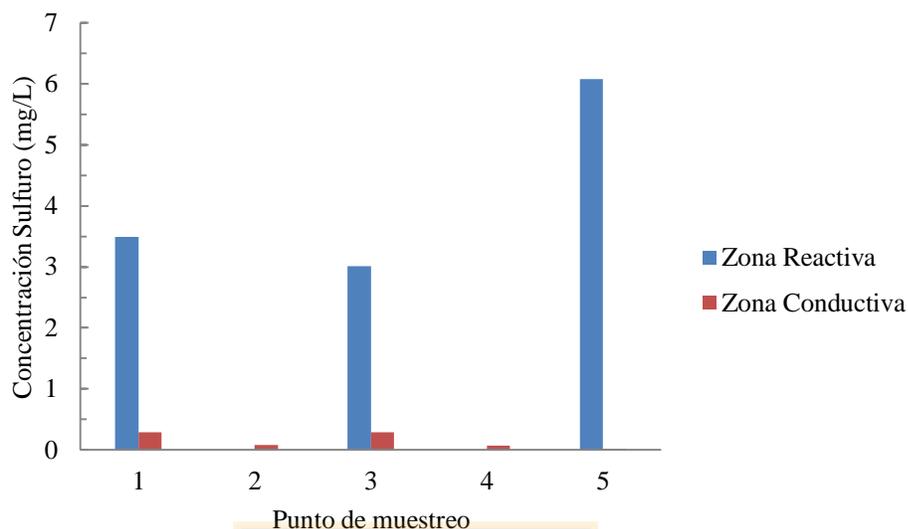


Figura 7.6 Concentraciones de sulfuro en la zona reactiva y conductiva del reactor

7.4 Variación de pH y ORP

En la Figura 7.7 se muestran los ORP medidos durante el ensayo en los cinco puntos de muestreo, en el efluente y en el afluente. Se observa que los cinco puntos de muestreo al interior del reactor tienen un comportamiento muy similar y al comparar los resultados del efluente con los del afluente no se logran ver diferencias importantes. Además, todas las mediciones son positivas, lo que indica que las reacciones anaeróbicas de reducción de sulfato no ocurren en la capa conductiva, por lo tanto, sólo estarían ocurriendo en la capa reactiva (materia orgánica). Lo anterior es una evidencia de la bioprotección que entregan los bioreactores con SID y demuestra que las comunidades microbianas no están en contacto directo con el DAM.

En la Figura 7.8 se muestran las mediciones de ORP promedio obtenidas en la zona reactiva y en la zona conductiva.

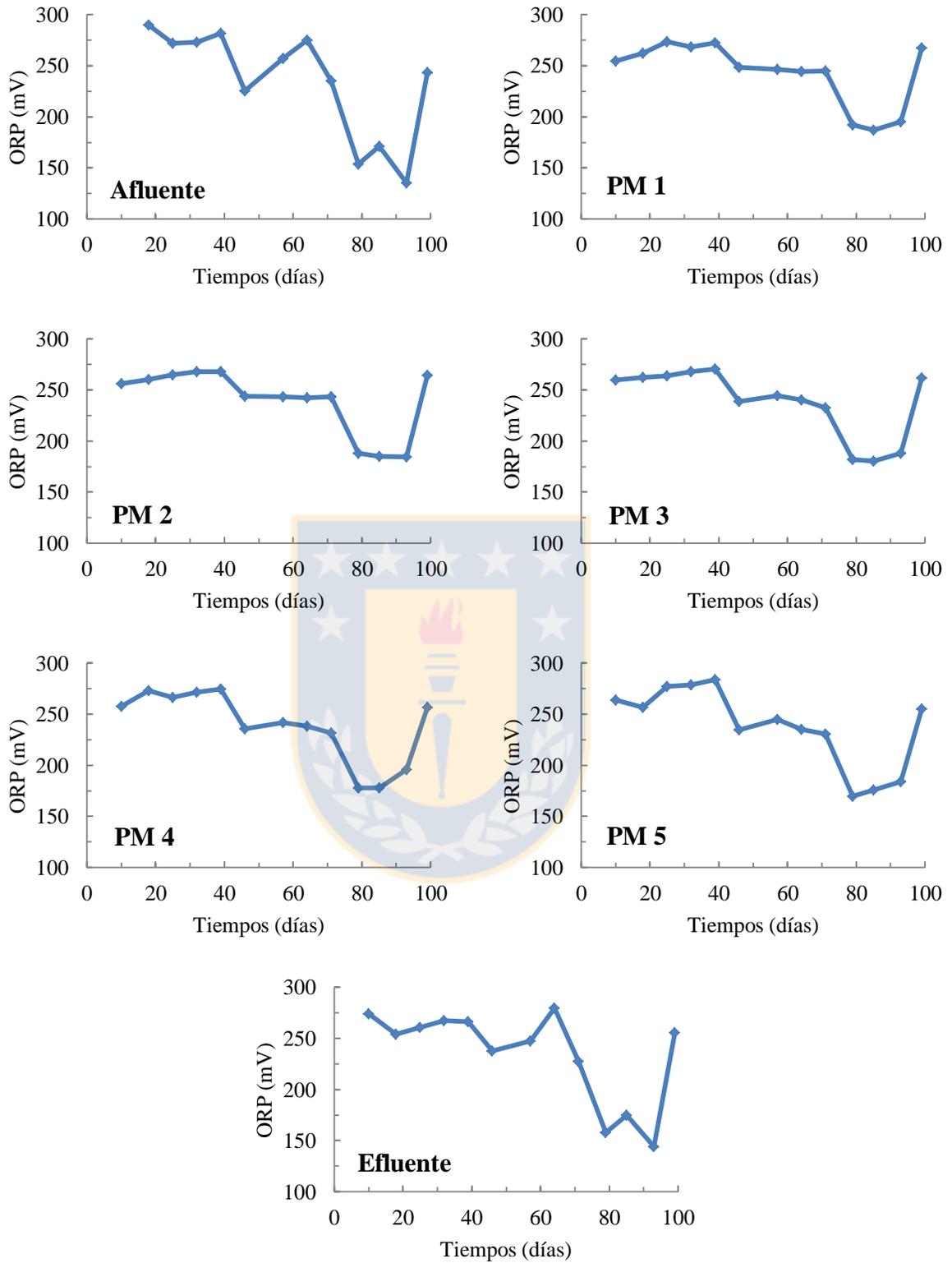


Figura 7.7 Variación de ORP

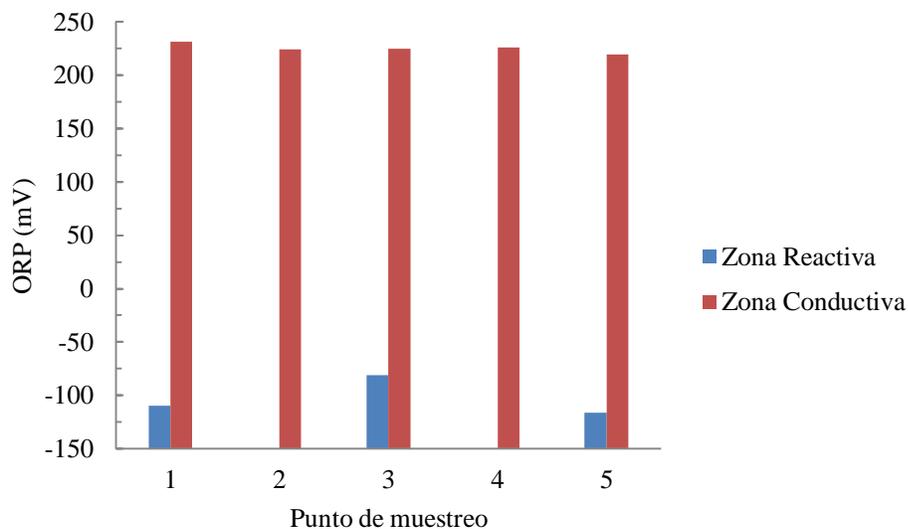


Figura 7.8 ORP en la zona reactiva y conductiva

En la Figura 7.8, se observa que en todas las mediciones de la zona reactiva el ORP es negativo y en promedio es de -102 mV. Además, como el ORP entre la zona conductiva y reactiva es opuesto en signo, se verifica que existe una bioprotección de las comunidades bacterianas, ya que aún que el DAM utilizado es altamente tóxico para las bacterias el transporte difusivo les permite no estar en contacto directo con éste.

En la Figura 7.9 se muestran las mediciones de pH obtenidas durante el ensayo en el efluente, afluente y en los cinco puntos de muestreo al interior del reactor.

A pesar de que la reacción de sulfato genera alcalinidad por medio del bicarbonato que se produce, esto no es suficiente para neutralizar el pH del afluente (Chaparro, 2014). Por lo anterior, y debido a que no se agregó una fuente de alcalinidad a la mezcla de la capa reactiva (p.e piedra caliza), el reactor sólo fue capaz de aumentar en promedio el pH del DAM de 4,05 a 4,15 (pH promedios del afluente y efluente respectivamente).

En la Tabla 7.2 se muestran el ORP y el pH promedio obtenido durante el ensayo en todos los puntos de muestreo.

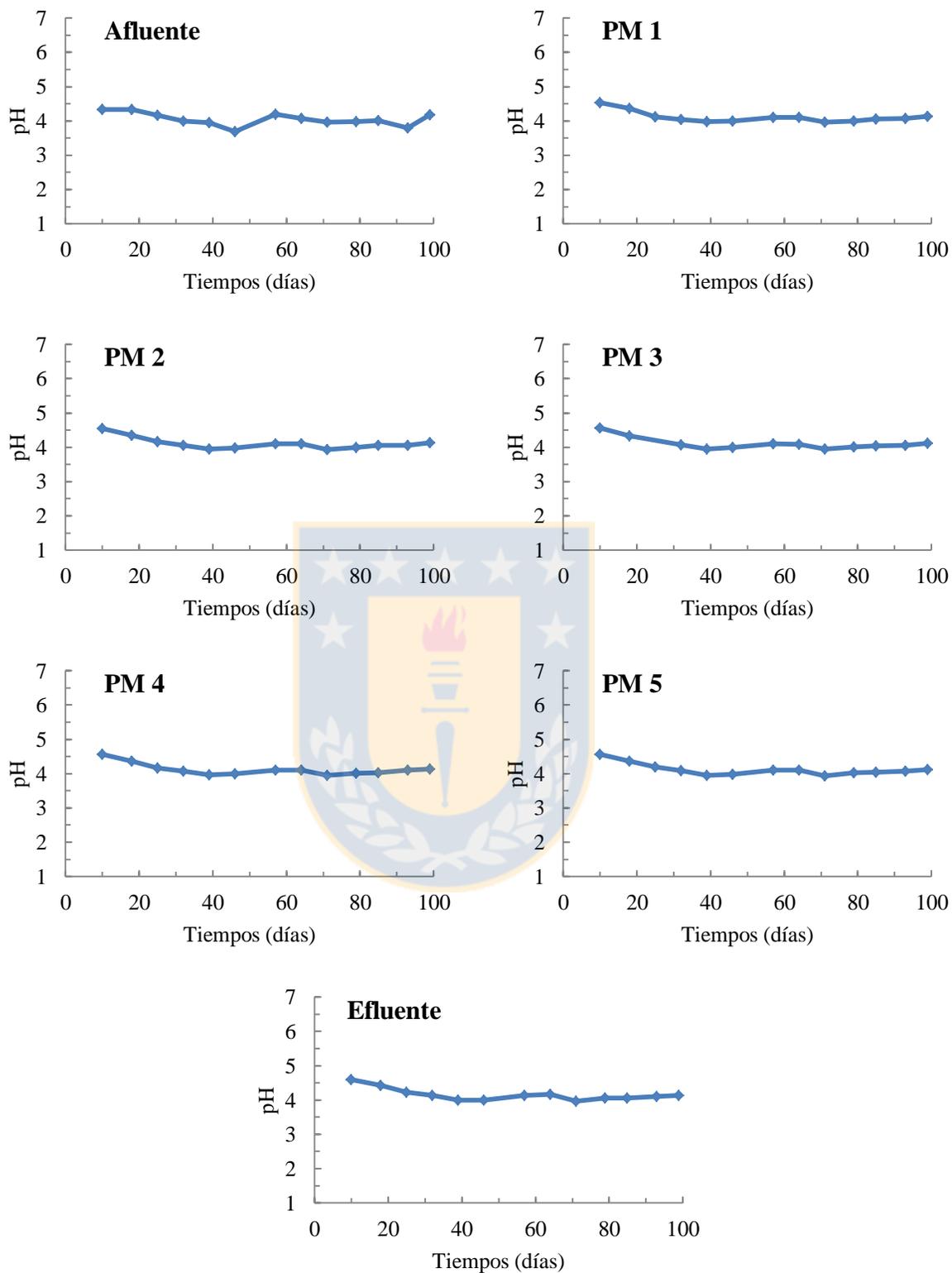


Figura 7.9 Variación de pH

Tabla 7.2 Variación de ORP y pH

| Punto de Muestreo | ORP | pH |
|-------------------|----------|-------------|
| | (mV) | |
| Efluente | 235 ± 46 | 4,15 ± 0,18 |
| PM 5 | 243 ± 31 | 4,11 ± 0,16 |
| PM 4 | 239 ± 32 | 4,11 ± 0,17 |
| PM 3 | 238 ± 33 | 4,11 ± 0,18 |
| PM 2 | 238 ± 35 | 4,12 ± 0,17 |
| PM 1 | 238 ± 39 | 4,12 ± 0,17 |
| Afluente | 234 ± 53 | 4,05 ± 0,19 |

En la Figura 7.10 se muestran las mediciones de pH promedio obtenidas en la zona reactiva y conductiva.

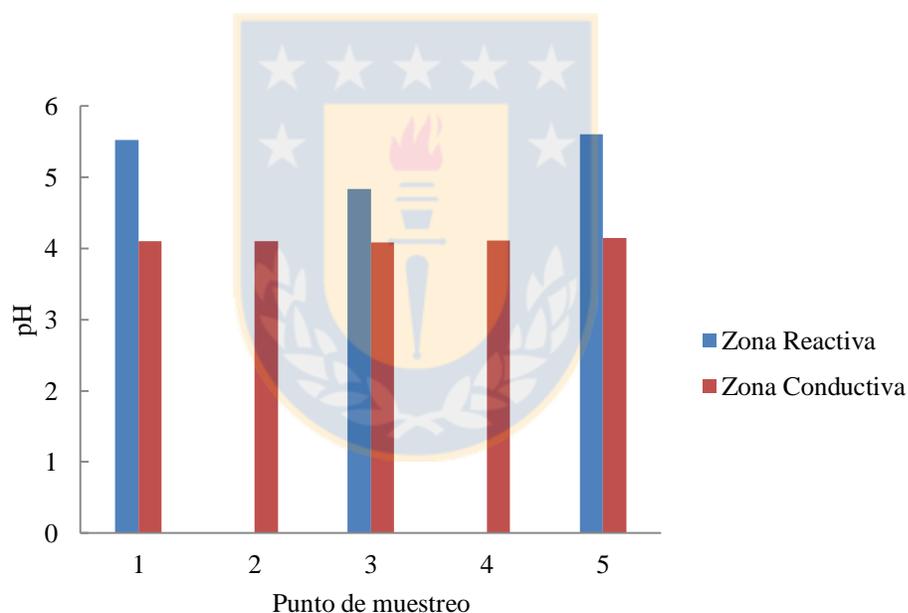


Figura 7.10 pH en la zona conductiva y reactiva

En la Figura 7.10, se observa que el pH a lo largo de la zona conductiva no varía y en promedio tiene un valor de 4,1, aumentando sólo en 0,05 el valor promedio del DAM. Sin embargo, las mediciones de la zona reactiva demuestran que hay un aumento del pH por la reducción de sulfato y la alcalinidad que genera esto. Aun así, la alcalinidad que se genera en la zona reactiva (en promedio tiene un pH de 5,3) no logra neutralizar la acidez del DAM, pero si entrega las condiciones favorables para el crecimiento y la estabilidad del comunidades microbianas.

7.5 Variaciones de metales

En la Figura 7.11 se muestran las concentraciones de Cu, Al, Zn y metales totales del afluente y efluente durante los 99 días que duró el ensayo.

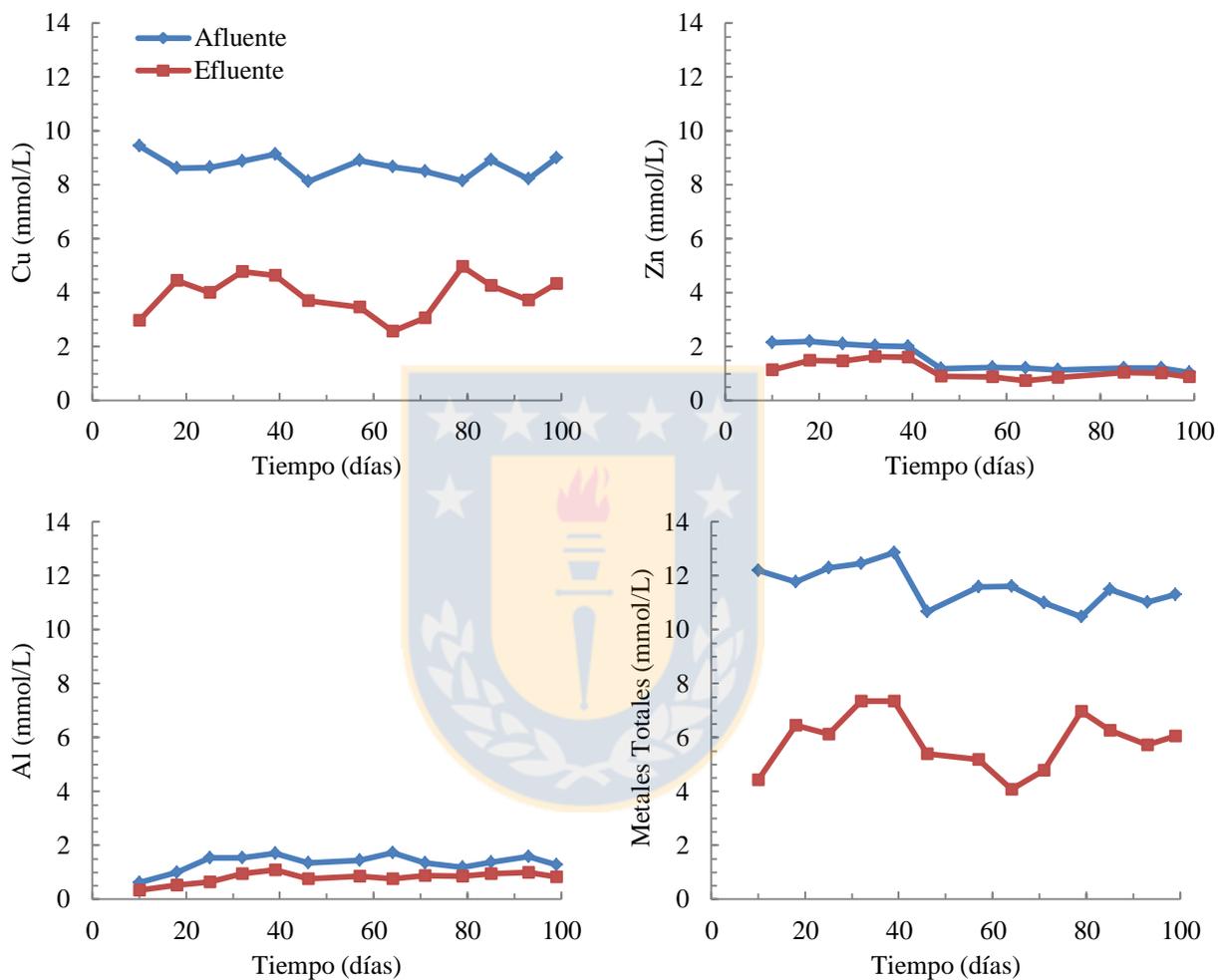


Figura 7.11 Concentraciones de metales en el afluente y en el efluente

Durante el ensayo en promedio se alimentó al reactor con un DAM con concentración total de metales de $11,6 \pm 0,71$ mmol/l. De los 11,6 mmol /l de metales en promedio 8,7 mmol/l son de Cu, 1,5 mmol/l son de Zn y 1,4 mmol/l son de Al. La concentración total de metales en el efluente en promedio fue de $5,87 \pm 1,06$ mmol/l, por lo tanto, el reactor en promedio fue capaz de remover un 49% de los metales del DAM.

En la Figura 7.12 se observan las tasas volumétricas de remoción Cu, Zn, Al y Total de metales obtenidas con el BRS con SID.

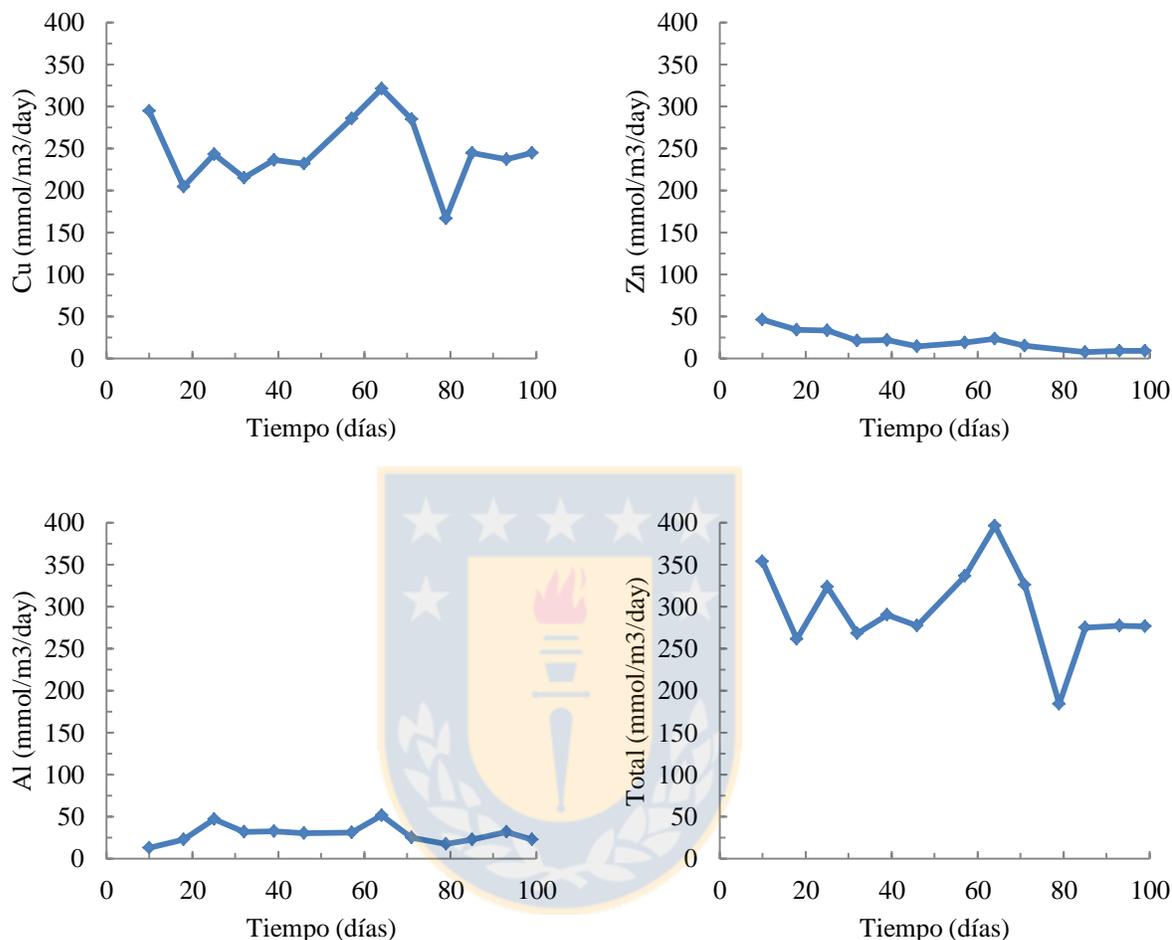


Figura 7.12 Tasas volumétricas de remoción de metales

La literatura concuerda que la tasa de remoción de metales está en el orden de $300 \text{ mmol/m}^3\text{-día}$ (Sheoran, 2010), valor que coincide con lo obtenido en promedio con el BRS con SID construido, el cual fue de $296 \pm 52 \text{ mmol/m}^3\text{-día}$.

En la Figura 7.13 se observan los porcentajes de remoción de Cu, Zn, Al y Total de metales obtenidas con el BRS con SID.

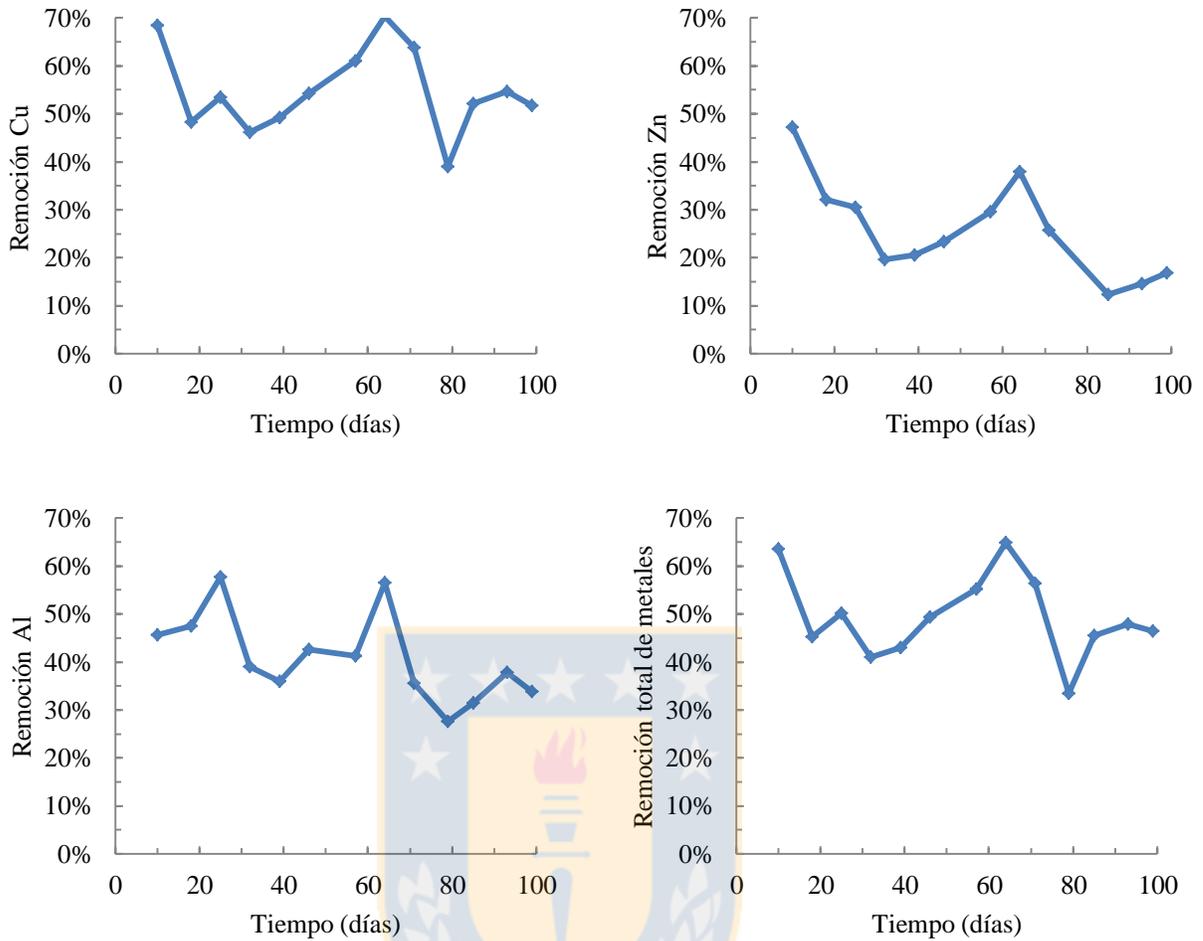


Figura 7.13 Porcentaje de remoción de metales

En promedio el reactor fue capaz de remover el $49,4 \pm 8,8\%$ de los metales totales del DAM, un $55 \pm 9 \%$ del Cu, $26 \pm 10\%$ del Zn y 41 ± 9 del Al. Por lo tanto, a pesar de que el DAM utilizado tuviera elevadas concentraciones de Cu, el BRS con SID a escala banco construido fue capaz de tratar el DAM y las comunidades microbianas sobrevivieron a su toxicidad. Sin embargo, al no remover el 100% de los metales, se evidenció que el BRS con SID estuvo sobrecargado de metales durante todo el ensayo, pero a pesar de lo anterior, la tasa de remoción de metales se mantuvo más o menos constante (ver Figura 7.12).

En la Figura 7.14 se muestran las mediciones de Cu, Zn, Al y metales totales promedio obtenidas en la zona reactiva y en la zona conductiva.

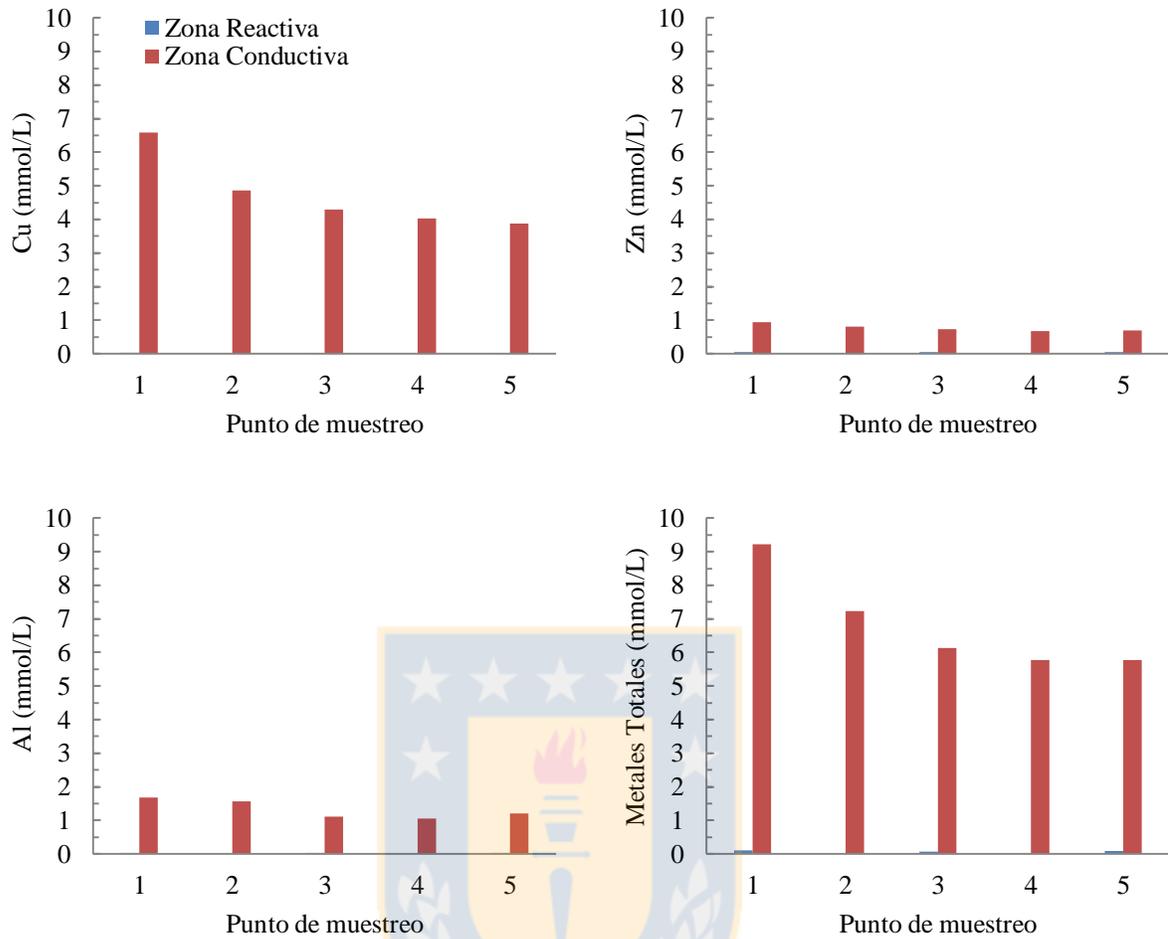


Figura 7.14 Concentración de Cu, Zn, Al y metales totales en la zona reactiva y conductiva del BRS con SID

En todos los casos la concentración de metales en la zona reactiva fue prácticamente nula, lo cual queda más reflejado en las concentraciones de Cu donde el promedio en la zona reactiva fue de 0,01 mmol/l (0,7 mg/l), muy por debajo de la concentración promedio en la zona conductiva, que fue de 4,73 mmol/l (301 mg/l). Por lo tanto, con estos resultados se demuestra que los BRS con SID protegen a las bacterias del contacto directo con los metales tóxicos presentes en el DAM y como los mecanismos difusivos no permiten el transporte de los metales hacia el interior de la zona reactiva, con lo que se crea una bioprotección gracias a la implementación de la tecnología SID en los BRS.

7.6 Precipitados

Para caracterizar los precipitados que se acumularon en la parte baja del reactor (ver PM S Figura 5.5), se realizó un análisis con SEM. En la Figura 7.15 se observa la muestra representativa analizada.

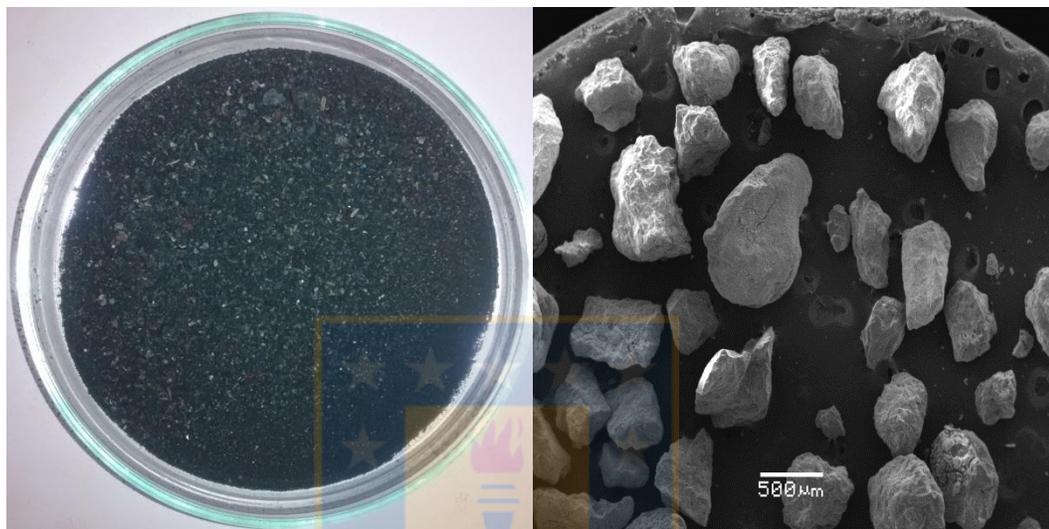


Figura 7.15 Muestra representativa del sedimentador

A partir de los resultados del SEM con EDS, se puede observar que el diámetro característico de los precipitados está en el orden de los 100-500 μm . Además, se obtuvo que en promedio (en peso) la muestra está constituida por un 6.3% de Cu, 0.15% de Zn, 0.8% de Al, 0.4% de Fe, 6.4% de S, 55.9% O y 30% de C.

Para verificar la concentración obtenida de cobre en el sedimentador se midió la concentración de Cu con AAS, obteniendo que el 5,7% de la muestra corresponde a Cu, valor que coincide en magnitud con lo obtenido con SEM.

Una vez finalizado el ensayo se abrió el reactor para observar su interior. En la Figura 7.16 se muestra una imagen del PM 2 abierto.

En la Figura 7.16, se observa que la zona reactiva circundante a la criba tiene un color negro-azulado, lo cual indica la presencia de precipitados de cobre. Sin embargo, lo anterior se observa en una capa de no más de un centímetro de espesor. El resto de la zona reactiva se observa de color café con algunas manchas negras, color característico de la reducción de sulfato. Por lo tanto, en la zona reactiva existe precipitación de metales, pero está limitada a la zona más cercana a la zona conductiva, manteniéndose así a la mayor parte de las comunidades microbiana alejada de la toxicidad del DAM. Por AAS se obtuvo que la concentración de Cu en la capa circundante es de 15,1 g/kg de mezcla, concentración menor a la obtenida en los precipitados.



Figura 7.16 Interior del reactor finalizado el ensayo experimental

En la Figura 7.17 se muestran las concentraciones de precipitados de Cu obtenidos con AAS al interior de la zona reactiva, las cuales son representativas de la mezcla reactiva ubicada alrededor de la criba, y a distancias de 1,5m, 3 cm y 5 cm medidas hacia el interior de la zona reactiva. Las muestras se obtuvieron a la altura que se ubican los PM 2 y 4. Las concentraciones mostradas son el promedio entre ambas muestras.

En la Figura 7.17 se observa que los precipitados de Cu se acumulan principalmente en la capa más cercana a la criba y su concentración se reduce rápidamente hacia las capas más externas de la mezcla reactiva, comprobando que las comunidades microbianas no están expuestas a la toxicidad del DAM.

Realizando un balance de masa del cobre removido, se obtiene que solamente cerca del 34% de éste sedimentó en la parte baja del reactor o precipitó en la capa reactiva más cercana a la criba. Por lo tanto, hay un porcentaje de cobre importante que no está siendo retenido al interior del reactor. Lewis (2010) y van Hille *et al* (2005) señalan que los precipitados de sulfuros de cobre que se forman son muy finos, lo cual podría significar que la gran parte del sulfuro de cobre que se forma al interior del reactor estaría escapando por el efluente. Por lo tanto, para poder captar todo el cobre en el interior del BRS con SID puede ser necesario añadir una capa filtrante dentro de la zona conductiva y/o favorece de algún modo la mezcla en la zona conductiva para aumentar el tamaño de los precipitados y así favorecer la sedimentación.

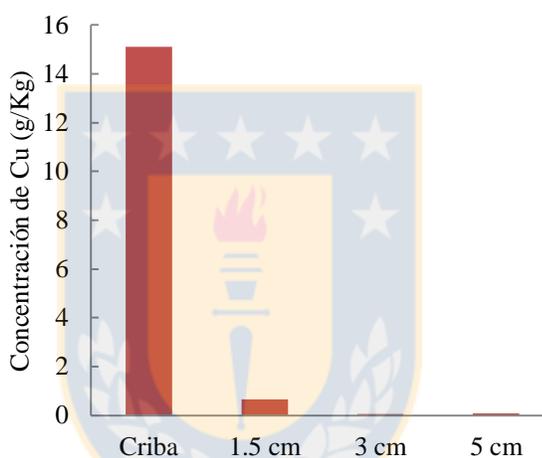


Figura 7.17 Concentración de precipitados de Cu al interior de la zona reactiva

7.7 Conclusiones

Se presentaron los resultados obtenidos durante los 99 días que se alimentó con un DAM sintético con elevadas concentraciones de cobre al BRS con SID construido.

El reactor presentó una tasa volumétrica de reducción de sulfato de $0.15 \text{ moles/m}^3\text{-sustrato/día}$ y un porcentaje de remoción de sulfato promedio del 7%.

Las concentraciones de sulfuro en la capa conductiva como en efluente durante el ensayo fueron prácticamente nulas, mientras que en la capa reactiva las concentraciones obtenidas son altas y en promedio se obtuvo una concentración de 4,2 mg/l. Por lo tanto, entre la capa reactiva y conductiva el transporte del sulfuro es difusivo y es promovido por el gradiente de concentraciones que existe entre ambas capas.

El reactor fue capaz de aumentar en promedio el pH del DAM de 4,05 a 4,15. Por lo tanto, el reactor no tiene la capacidad de neutralizar el pH de un DAM. Sin embargo, en la capa conductiva en promedio el pH fue de 5,3, lo que demuestra que si existe una producción de alcalinidad debido a la actividad microbiana.

Todas las mediciones de ORP registradas desde la zona conductiva son positivas, lo que indica que efectivamente sólo están ocurriendo reacciones químicas y de formación de precipitados en ésta y que las reacciones anaeróbicas de reducción de sulfato ocurren al interior de la capa conductiva, lo cual se comprueba al obtener sólo valores negativos en las mediciones de ORP desde los PMI.

El reactor mostró un buen desempeño, removiendo en promedio el 49% de los metales del DAM. La tasa promedio de remoción de metales que alcanzó el reactor fue de 296 mmol/m³-día, valor que coincide con la tasa de remoción usualmente obtenida con BRS con lecho homogéneos en el tratamiento de DAM con menores concentraciones de Cu y de metales totales.

CAPÍTULO 8 CONCLUSIONES

El diseño innovador del BRS con SID permitirá superar algunas desventajas que presentan los BRS con sustrato homogéneo. Principalmente el diseño permitirá construir BRS más altos o profundos, no existirán problemas por taponamiento, no habrá problemas por flujos hidráulicos preferenciales, y su uso no estará limitado por la concentración tóxica de metales.

Durante los 99 días que se alimentó con metales, el reactor fue capaz de remover el 49% de éstos, promedio que se mantuvo a lo largo de todo el ensayo. La tasa volumétrica de remoción de metales promedio fue de $296 \text{ mmol/m}^3\text{-día}$, valor que coincide con lo adoptado en el diseño de BRS homogéneos ($300 \text{ mmol/m}^3\text{-día}$). Sin embargo, en los BRS con SID la remoción de metales es sólo por medio de la precipitación de éstos como sulfuros, además, el DAM utilizado tiene elevadas concentraciones de cobre, característica que no permitiría utilizar un BRS homogéneo para su tratamiento, ya que estos exponen directamente a los microorganismos a la toxicidad del DAM.

Una variable importante en la operación del reactor fue el HRT, que en el ensayo fue de 19 días considerando el volumen total del reactor. Este HRT fue necesario por la alta concentración de metales del DAM y porque se buscó que el reactor funcionará sobrecargado. En el caso que fuera necesario remover el 100% de los metales el HRT se tendría que duplicar, o por otro lado, si las concentraciones del DAM a tratar fueran 10 veces más bajas, para obtener los mismos resultados el HRT podría ser disminuido por el mismo factor, es decir, bastaría un HRT de 1,9 días.

Al comparar las muestras de la zona reactiva con la zona conductiva se observó claramente que los procesos biológicos y las reacciones químicas están separadas dentro del sistema, demostrando la efectividad de utilizar los SID como configuración del BRS. Esta zonificación permite la optimización de los procesos claves, por ejemplo, el sistema biológico puede ser optimizado para favorecer la reactividad y aumentar su resistencia ante la toxicidad de los DAM, por otro lado, el sistema químico puede ser optimizado para favorecer la precipitación de los metales y su recuperación.

El reactor prototipo permitió recuperar como sedimento parte del cobre removido, los cuales se acumularon al interior de la zona conductiva. Los precipitados recuperados desde el fondo de la zona conductiva presentaron una concentración de 6,3% de cobre (en peso) y un diámetro característico del orden de 100-500 μm .

El BRS con SID construido a escala banco no fue capaz de aumentar el pH del afluente. Por lo tanto, para neutralizar un DAM no es suficiente la alcalinidad generada por las comunidades microbianas por medio de la reducción del sulfato, por lo que se ve necesario agregar piedra caliza u otro material alcalino a la mezcla utilizada en la zona reactiva, o bien, agregar otro reactor en serie que se encargue de neutralizar el DAM. A pesar de lo anterior, el reactor en la zona reactiva presento un ambiente más neutro al de la zona conductiva, favoreciendo el crecimiento y la estabilidad de las bacterias reductoras de sulfato.

A pesar que el BRS con SID funciono sobrecargado de metales, el reactor fue capaz de tratar con éxito el DAM con altas concentraciones de cobre, y al mismo tiempo permitió recuperar los precipitados con concentraciones importantes de cobre acumulados en el fondo del reactor. Esto fue gracias a la bioprotección que entrega la tecnología SID, la cual permite proteger a las comunidades microbianas de la toxicidad de las DAM gracias a los gradientes de concentraciones que existen entre las zonas conductivas y reactivas. Por un lado, las concentraciones de metales en la zona conductiva son altas y en las zonas reactivas bajas, por otro lado, las concentraciones de sulfuro en la zona reactiva eran altas y en las zona conductiva baja. Mientas se mantengan altas las concentraciones de sulfuro en la zona reactiva, las comunidades microbianas estarán protegidas de la toxicidad de los metales, debido a la baja solubilidad de los complejos de cobre y zinc sulfurados.

Como futura línea de investigación se propone realizar los mismos ensayos de esta investigación, idéntico DAM, pero agregando piedra caliza al sustrato orgánico, variar los caudales y/o HRT, con la finalidad de definir la sensibilidad del reactor ante estas variables. También es de interés estudiar la forma y los tamaños de los precipitados de sulfuros de cobre en un ambiente más controlado, por ejemplo, en un reactor *Batch*. Por último, se propone agregar un medio filtrante a la capa conductiva para capturar los precipitados más finos que con el diseño actual están

escapando junto al efluente, este medio filtrante podría estar incorporado dentro del mismo BRS con SID, o bien se podría incluir como un segundo reactor en serie.



REFERENCIAS

APHA, AWWA y WEF (2005) **Standard Methods: For the Examination of Water & Wastewater**. Port City Press. Maryland.

Barahona, E. N. (2010) **Desarrollo de un reactor de laboratorio para estudiar el concepto de barreras permeables reactivas de difusión activa**. Memoria de Título Ingeniero Civil. Departamento de Ingeniería Civil. Universidad de Concepción. Concepción.

Chaparro, G. (2014) **Desarrollo de un bioreactor reductor de sulfato con sistema de intercambio difusivo a escala banco**. Memoria de Título Ingeniero Civil. Departamento de Ingeniería Civil. Universidad de Concepción. Concepción.

Domenico, P.A., y F.W. Schwartz (1997) **Physical and Chemical Hydrogeology**. Segunda edición. Wiley. New York.

EPA (1994) **Technical Document. Acid Mine Drainage Prediction**. U.S.Environmental Protection Agency. Washington, D.C.

Fetter, C.W. (2001) **Applied Hydrogeology**. Cuarta edición. Prentice Hall. New Jersey.

Fetter, C.W. (2008) **Contaminant Hydrogeology**. Segunda edición. Waveland Press. Illinois.

Foster, K.V. (2010) **Efecto de drenajes ácidos de mina sobre la flotación de minerales de cobre**. Memoria de Título Ingeniero Metalúrgico. Departamento de Ingeniería Metalúrgica. Universidad de Concepción. Concepción.

Gray, N.F. (1997) Environmental impact and remediation of acid mine drainage: A management problem. **Environmental Geology**. **30**. 62-71.

Gusek, J.J. (2002) Sulfate reducing bioreactor design and operating issues: Is this the passive treatment technology for your mine drainage? **National Association of Abandoned Mine Land Programs and Reclamation**. Park City. EEUU.

Gusek, J.J. (2004) Scaling up design challenges for large scale sulfate reducing bioreactors. **National Association of Abandoned Mine Land Programs and Reclamation**. Lexington. EEUU. Abril.

Gusek, J.J. (2008) Passive treatment 101: An overview of the technologies. **National Groundwater Association's Remediation of Abandoned Mine Lands Conference**. Denver. EEUU. Octubre.

Gusek, J.J. (2009) A periodic table of passive treatment for mining influenced water. **National Meeting of the American Society and Reclamation**. Lexington. EEUU. Junio.

INAP (2009) **Global Acid Rock Drainage Guide**. The International Network for Acid Prevention. <http://www.gardguide.com>.

ITRC (2012) **Biochemical Reactor for Mining-Influenced Water**. Interstate Technology & Regulatory Council, Biochemical Reactor for Mining-Influenced Waste Team. Washington, DC. EEUU.

Lewis, A., y R. van Hille (2006) An exploration into the sulphide precipitation method and its effect on metal sulphide removal. **Hydrometallurgy**. **81**. 197-204.

Lewis, A.E. (2010) Review of metal sulphide precipitation. **Hydrometallurgy**. **104**. 222-234.

McCauley, C.A., A.D. O'Sullivan, P.A. Weber y D.A. Trumm (2008) Performance of mesocosm-scale sulfate reducing bioreactor for treating acid mine drainage in New Zeland. **National Meeting of the American Society and Reclamation**. Lexington. EEUU. Junio.

Parra, A.D. (2012) **Tratamiento de drenaje ácido minero (AMD) incorporando el principio de difusión transversal utilizando piedra caliza como sustrato**. Memoria de Título Ingeniero Civil. Departamento de Ingeniería Civil. Universidad de Concepción. Concepción.

Schwarz, A.O., y B.R. Rittmann (2007) A biogeochemical framework for metal detoxification in sulfidic systems. **Biodegradation**. **18**. 675-692.

Schwarz, A.O., y B.R. Rittmann (2007) Analytical-modeling analysis of how pore-water gradients of toxic metals confer community resistance. **Advances in Water Resources**. **30**. 1562-1570.

Schwarz, A.O., y B.R. Rittmann (2010) The diffusion-active permeable reactive barrier. **Journal of Contaminant Hydrology**. **112**. 155-162.

SERNAGEOMIN (2007) **Catastro de faenas mineras abandonadas o paralizadas y análisis preliminar de riesgo**. Servicio Nacional de Geología y Minería. Chile.

Sheoran, A.S., V. Sheoran, y R.P. Choudhary (2010) Bioremediation of acid-rock drainage by sulphate-reducing prokaryotes: A review. **Minerals Engineering**. **23**. 1073-1100.

Singer, P.C., y W. Stumm (1970) Acidic mine drainage: The rate-determining step. **Science**. **167**. 1121-1123.

van Hille, R.P, K.A. Peterson, A.E. Lewis (2005) Copper sulphide precipitation in a fluidised bed reactor. **Chemical Engineering Science**. **60**. 2571-2578.

Wildeman, T.R, y R. Schmiermund (2004) Mining influenced water: Their chemistry and methods of treatment. **National Meeting of the American Society and Reclamation**. **Lexington**. EEUU. Abril.