

**EVALUACIÓN DE LA EFICACIA DE UN HUMEDAL ANAEROBIO EN LA  
REMOCIÓN DE SULFATOS Y HIERRO**

**ADRIANA BERTHICA RIAÑO CÁRDENAS**

**UNIVERSIDAD PEDAGÓGICA Y TECNOLÓGICA DE COLOMBIA  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
ESCUELA DE INGENIERÍA AMBIENTAL  
TRABAJO DE GRADO  
2019**

**EVALUACIÓN DE LA EFICACIA DE UN HUMEDAL ANAEROBIO EN LA  
REMOCIÓN DE SULFATOS Y HIERRO**

**ADRIANA BERTHICA RIAÑO CÁRDENAS**

**Trabajo de grado para obtener el título de Ingeniera Ambiental**

**Director: M.Sc. Cesar René Blanco Zúñiga**

**UNIVERSIDAD PEDAGÓGICA Y TECNOLÓGICA DE COLOMBIA  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
ESCUELA DE INGENIERÍA AMBIENTAL  
TRABAJO DE GRADO  
2019**

**NOTA DE ACEPTACIÓN**  
TUNJA  
2019

Nota de Aceptación

---

---

---

---

Presidente del Jurado

---

Jurado

---

Jurado

Tunja, 14 de noviembre de 2019

## DEDICATORIA

*Este estudio va dedicado a mi mamá, por su apoyo y amor incondicional e inconmensurable en cada momento de mi vida, por ser quien me motiva a ser mejor en cada paso que doy y por el privilegio de ser parte de su vida y tener su sabiduría y especiales enseñanzas acompañándome siempre.*

*A mi hermano, por su cariño y apoyo permanente en todas las decisiones importantes que he tomado, por su consejo siempre acertado y por cada momento que compartimos.*

## AGRADECIMIENTO

*Agradezco al Ingeniero Cesar Blanco, quien me llenó de motivación en las aulas con sus conocimientos e iniciativas, y por su colaboración y apoyo permanente en el desarrollo del estudio.*

## TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN .....	13
OBJETIVOS .....	16
1. DRENAJE ÁCIDO DE MINAS .....	17
1.1. Generación e implicaciones ambientales del DAM.....	20
1.2. Técnicas de Tratamiento de Drenajes Ácidos de Minas.....	22
1.3. Tipos de Humedales.....	25
1.3.1. Humedal anaerobio de flujo subsuperficial vertical .....	27
1.4. Sustrato orgánico .....	28
1.5. Mecanismos de remoción de metales pesados en el sustrato .....	29
1.6. Acción Microbiológica y Bacterias Sulfato Reductoras.....	32
2. Características de operación sugeridas.....	34
3. METODOLOGÍA .....	36
3.1. Materiales y métodos .....	37
3.1.1. Sustrato.....	37
3.1.2. Medidas y conformación del prototipo:.....	38
3.1.3. Equipos Utilizados.....	39
3.1.4. Preparación Agua Ácida Sintética y medición de parámetros fisicoquímicos ...	40
3.2. Diseño experimental.....	42
3.2.1. Período de adaptación: .....	42
3.2.2. Funcionamiento del prototipo de Humedal Anaerobio:.....	42
3.2.3. Caudal.....	43
3.2.4. Eficiencia del Humedal.....	43
4. RESULTADOS .....	45
4.1. Análisis de resultados.....	48
4.1.1. Comportamiento de Parámetros Medidos.....	48
4.1.2. Eficiencia de remoción del prototipo.....	56
4.2. Análisis de resultados respecto a investigaciones previas .....	62
4.3. Comparación con la Normativa Colombiana: .....	68

CONCLUSIONES.....	69
RECOMENDACIONES .....	72
BIBLIOGRAFÍA .....	73

## LISTA DE TABLAS

<i>Tabla 1. Características del sustrato</i> .....	37
<i>Tabla 2. Composición de estiércol</i> .....	38
<i>Tabla 3. Resultados caracterización de agua “potable” durante el período de adaptación</i> .....	40
<i>Tabla 4. Características de la preparación del agua ácida sintética</i> .....	40
<i>Tabla 5. Valores de pH y Oxígeno Disuelto</i> .....	45
<i>Tabla 6. Acidez y Alcalinidad</i> .....	46
<i>Tabla 7. Hierro y Sulfatos</i> .....	46
<i>Tabla 8. Dimensiones del prototipo</i> .....	47
<i>Tabla 9. Caudal calculado</i> .....	47
<i>Tabla 11. Porcentajes de remoción</i> .....	56
<i>Tabla 10. Carga ajustada al volumen</i> .....	59
<i>Tabla 11. Carga ajustada al área</i> .....	59
<i>Tabla 13. Comparación efluente final del sistema con Res. 631 de 2015</i> .....	68



## LISTA DE GRÁFICAS

Gráfica 1. Comportamiento del pH .....	48
Gráfica 2. Comportamiento Oxígeno disuelto.....	49
Gráfica 3. Comportamiento de la Acidez .....	50
Gráfica 4. Comportamiento de Alcalinidad. ....	51
Gráfica 5. Comportamiento Hierro Total.....	52
Gráfica 6. Comportamiento de Sulfatos. ....	53
Gráfica 9. Porcentaje de Remoción.....	57
Gráfica 7. Variación Carga de Hierro .....	60
Gráfica 8. Comportamiento de Carga de Sulfatos.....	60
Gráfica 9. Comportamiento Carga de Acidez.....	61
Gráfica 10. Comportamiento carga de la Alcalinidad .....	62

## GLOSARIO

**ACIDEZ:** se refiere a la capacidad del agua para reaccionar con una base fuerte hasta un determinado valor de pH. Cuantifica las sustancias ácidas presentes en un cuerpo de agua o un residuo líquido, con el fin de neutralizar y adecuar el agua para un determinado fin o aplicación. Se encuentra por lo general que las fuentes como el CO<sub>2</sub> atmosférico, ácidos orgánicos, descomposición de materia vegetal o animal y contenido en ácidos fúlvicos, de ácidos minerales o de sales de ácidos fuertes y bases débiles. La acidez se expresa normalmente como masa equivalente de CaCO<sub>3</sub> convertida a concentración o carga (Riascos, Méndez, & Rojas, 2014). Existen tres tipos de acidez: acidez de protones asociada con el pH (una medida de los iones libres de H<sup>+</sup>), acidez orgánica asociada con componentes orgánicos disueltos y la acidez mineral asociada con la disolución de metales (Chaparro & Ruiz, 2018).

**ALCALINIDAD:** la alcalinidad es una medida de la capacidad del agua para neutralizar condiciones ácidas y se expresa en términos de CaCO<sub>3</sub> también. Ésta puede ser producida por la adición de materiales alcalinos, la fuente más común es la piedra caliza. La alcalinidad puede resultar del ion hidroxilo (OH<sup>-</sup>), carbonatos, silicatos, boratos, ligados orgánicos, fosfato y amoníaco. La principal fuente de alcalinidad en el agua de mina es el carbonato disuelto, el cual puede existir en un bicarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) o la forma de carbonato (CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>). Ambos pueden neutralizar los protones de la acidez (Chaparro & Ruiz, 2018).

**BSR:** Bacterias Sulfato reductoras. Las bacterias sulfatoreductoras son organismos anaerobios que pueden utilizar los sulfatos como aceptores finales en la respiración, reduciéndolo sin asimilarlo (Corrales, Marcela, Romero, & Mar-, 2015)

**CARGA:** carga de un compuesto medida en gramos, por cada metro cuadrado del sistema de tratamiento, por cada día de tratamiento (g/m<sup>2</sup>\*día) (CONAGUA, 2016)

**DRENAJE ACIDO DE MINA (DAM):** conocido en inglés como AMD, efluente proveniente de actividades mineras, cuyas características fisicoquímicas se ven alteradas al entrar en contacto con el oxígeno atmosférico y agua, provocando la oxidación de sulfuros metálicos, especialmente los de hierro como la pirita (FeS<sub>2</sub>). Los drenajes ácidos son efluentes de trabajos mineros que contaminan fuentes hídricas superficiales y cuerpos de agua subterráneos porque presentan valores de pH entre 1,5 y 6, aportan una gran cantidad de acidez debida a la formación de ácido sulfúrico y elevadas concentraciones de metales pesados, que son solubles a valores de pH bajos (Costello, 2003).

**HUMEDAL ANAEROBIO:** también llamados biorreactores de compost (Johnson & Hallberg, 2005), son humedales construidos cuyas condiciones de operación tienen como principio la ausencia de oxígeno y se imitan procesos de los humedales naturales para efectuar depuración de contaminantes. Se construyen con sustratos orgánicos que proveen condiciones reductoras, fuentes de carbono y agentes neutralizantes como

piedra caliza. A menudo se construyen bajo tierra y no tienen vegetación. En este tipo de sistemas la acidez neta del DAM se remueve por la disolución de la piedra caliza y el metabolismo del hierro y de las bacterias sulfato reductoras (BSR) (RoyChowdhury, Sarkar, & Datta, 2015).

**SUSTRATO ORGÁNICO:** compuesto por materia orgánica que sirve como fuente de carbono para promover la sulfato-reducción mediada por microorganismos sulfato-reductores (Castillo, 2013).

## RESUMEN

La evaluación del prototipo de humedal anaerobio tiene como alcance analizar su eficiencia en la remoción de sulfatos y hierros presentes en un agua ácida. Para la presente investigación se establece un tratamiento de drenaje ácido de minas sintético basado en su recirculación durante 120 horas a través de un humedal de flujo vertical ascendente, compuesto por medio filtrante alcalino (piedra caliza) y sustrato orgánico, compuesto por estiércol de caballo, aserrín, cascarilla de arroz y arcilla en determinadas proporciones.

Tras el tratamiento del agua ácida es posible establecer relaciones directas entre variables como pH, alcalinidad y sulfatos, relaciones inversas entre acidez y alcalinidad. La acidez y el hierro no alcanzan remociones altas, sin embargo, las eficiencias de remoción del humedal son del 50 y 60% respectivamente. Para los sulfatos, el sistema de tratamiento proporciona un 47% de eficiencia de remoción.

Palabras clave: Drenaje ácido de minas, humedal anaerobio, flujo subsuperficial, sustrato, medio filtrante, metal pesado, remoción, tiempo de residencia, sulfatos, hierro, oxígeno disuelto, acidez, alcalinidad.

## INTRODUCCIÓN

La minería a nivel mundial es una actividad extractiva cuyos impactos ambientales son diversos. Desde la exploración y explotación, e incluso tras el cierre y la finalización de actividades, existen impactos ambientales asociados a las áreas intervenidas y a los tipos de residuos generados.

Dependiendo de los elementos y compuestos geológicos disponibles, existen explotaciones de diferentes minerales y también dependiente de ello se pueden generar drenajes ácidos, alcalinos, e incluso neutros, normalmente con contenidos de diferentes metales pesados.

La generación de drenajes ácidos durante las actividades de explotación y dentro de pilas de estériles de dichas actividades, es producto del contacto entre compuestos geoquímicamente activos (expuestos tras la explotación como la pirita, calcopirita, pirrotina, jarosita y elementos como el azufre), y oxígeno o agua principalmente.

Los drenajes ácidos de mina, considerados en un rango de pH de 2 a 4, contienen una gran cantidad de sólidos en suspensión y un alto contenido en sulfatos y metales disueltos (Fe, Al, Mn, Zn, Cu, Pb, etc.); por tanto, son nocivos para la actividad biológica, contaminan los cauces, y pueden llegar a dañar la estructura y la cimentación de construcciones. (López, Aduvire, & Baretino, 2002)

Existen tratamientos activos o pasivos para los drenajes ácidos de minas. Los métodos activos precisan de una operación continuada, como sucede en una planta química de tratamiento de aguas ácidas (Aduvire, 2006) por lo cual tratamientos pasivos son una alternativa más rentable y ambientalmente amigable, pues tratan los drenajes basándose en principios naturales como por ejemplo los humedales construidos y pueden aplicarse incluso tras el cierre de la mina, pues los drenajes continúan generándose en muchos casos.

En Colombia, la minería se practica a gran y pequeña escala, sin embargo, la actividad minera a pequeña escala corresponde a un 72% de toda la actividad minera para el año 2013 y cabe resaltar que al menos el 66% de ellas es ilegal (Güiza, 2013), lo cual indica que sus impactos negativos en los ecosistemas son amplios y el tratamiento de sus efluentes escaso. Asimismo, existen en Colombia cinco grandes regiones dedicadas a la explotación de minas de carbón, que están generando DAM, y que al ser vertidos a las fuentes hídricas generan un alto grado de contaminación; por consiguiente, se evidencia la necesidad de plantear una solución a este problema (Gelvez, Laverde, & Escalante, 2008)

En Boyacá la minería es una actividad económica principal junto con la agricultura, representando actividades de subsistencia y de importancia a nivel social sin embargo también es predominante la informalidad asociada a la actividad minera, como se describe a nivel nacional. Las explotaciones mineras son artesanales en un 48%;

pequeñas en el 38% y medianas o grandes en el 14% (Rodríguez, 2017). Las actividades de explotación minera que son realizadas a pequeña escala y sus deficiencias en el tratamiento de aguas residuales, al ser diferentes puntos de drenaje, se pueden considerar fuentes de contaminación difusa por aguas ácidas.

Existen 1446 títulos mineros vigentes cuya área corresponde al 12,41% del área del departamento. Por tipo de mineral: 530 de carbón aproximadamente, 227 de esmeraldas, 321 de materiales de construcción y 47 títulos de materiales de construcción (Agencia Nacional Minera, 2017; Cusarí, 2013; Rodríguez, 2017).

La minería de carbón, la principal actividad de explotación, que abarca un 38 % de la actividad minera dentro de todo el departamento seguida por la explotación de materiales de construcción con un 25% y la esmeralda con un 16%. En menor medida se da la explotación de arcilla (6%), caliza (6%), roca fosfórica (3%), puzolana (2%) y hierro, mármol, yeso y otros minerales con un 1 % cada uno (Agencia Nacional Minera, 2017). La extracción de carbón, de materiales de construcción, hierro y de roca fosfórica y yeso, son explotaciones de las cuales podría existir generación de drenajes ácidos potencial.

Dadas las condiciones regionales y teniendo en cuenta el porcentaje de pequeña minería y minería artesanal, la utilización de una alternativa efectiva y de bajo costo, para tratar estas aguas residuales, se hace muy necesaria en el departamento. Los humedales anaerobios son una alternativa de tratamiento pasivo para los drenajes ácidos mineros que, al estar compuestos por un sustrato orgánico, permite reacciones bioquímicas importantes en la degradación y remoción de características indeseadas en el agua residual como la acidez o la presencia de metales pesados. La composición de dichos sistemas se ve reflejada en el bajo costo de mantenimiento del mismo, siendo una ventaja frente a sistemas activos, así como su fácil operación bajo determinadas condiciones.

El potencial de utilización de sistemas pasivos de tratamiento como los humedales anaerobios en el departamento de Boyacá, en el tratamiento de drenajes ácidos de mina, puede ser una alternativa viable que permita su implementación, situación que puede favorecer la conservación de ecosistemas estratégicos, así como de cuerpos de agua.

Existen estudios que muestran remociones efectivas de metales pesados, mayores al 90% así como estabilización del pH de los drenajes mineros tratados. Licapa, G reporta resultados de remoción de cobre y hierro superiores al 90% utilizando un humedal anaerobio, en ambos casos dentro del rango de las primeras 24 y 48 h (Licapa, 2015).

Otros estudios presentan remociones de aluminio, hierro y cadmio que llegan al 99% alcanzadas por humedales dentro de los primeros 15 días de tratamiento. (Guayasamín, 2016)

Los humedales anaerobios aplicados a esta problemática, operan con condiciones numerosas que, si bien buscan simular condiciones reales de un humedal, pueden crear interferencias en la interpretación de resultados obtenidos, los roles de las variables dentro del humedal pueden verse influidos por interacciones entre ellas.

Por lo anteriormente mencionado, se hace necesaria la experimentación con sistemas cuyas variables se encuentren más limitadas, para determinar relaciones entre las características fisicoquímicas de los DAM, que aporten al entendimiento y optimización de estos sistemas desde sus condiciones de operación más elementales.

## OBJETIVOS

El objetivo principal de la presente investigación fue evaluar la eficiencia de un prototipo de humedal anaerobio, de flujo subsuperficial vertical en cuanto a la remoción de hierro y sulfatos contenidos en un agua ácida.

En el presente documento se describe el diseño de un prototipo de humedal anaerobio a escala funcional que permita confinar un sustrato orgánico, para llevar a cabo un proceso de recirculación de agua ácida sintética con flujo ascendente.

Se describen las variables que permitieron controlar la experimentación, por ejemplo, la preparación del agua sintética a recircular, cuyas características correspondan con las de un agua ácida minera, mediante la adición de hierro, sulfatos y su acidificación, a nivel de laboratorio. También se establecieron los parámetros de operación del prototipo de humedal anaerobio respecto a la localización, el sustrato orgánico, la recirculación de agua, toma y análisis de muestras, mediante los cuales fue posible establecer relaciones que inciden en la eficiencia de éste.

Finalmente se evaluó la eficiencia del prototipo de humedal anaerobio mediante el análisis de los resultados obtenidos y su contrastación con bases teóricas e investigaciones previas.

La evaluación del prototipo de humedal anaerobio tuvo como alcance el análisis de su eficiencia en la remoción de sulfatos y hierro presentes en un agua ácida. Como variables independientes se establecieron tanto el agua ácida sintética, como el sustrato preparado, y como variables dependientes, el pH del agua, el oxígeno disuelto, la acidez, la alcalinidad y las concentraciones de hierro y de sulfatos, así como el tiempo de retención hidráulica en el prototipo.

El agua ácida se preparó a nivel de laboratorio con el fin de evitar posibles interferencias al utilizar agua proveniente de un drenaje ácido de minas. El agua preparada con sulfato de hierro heptahidratado y cuenta con las características típicas del agua ácida minera que se desean evaluar como alcance de la investigación.

Se realizaron tres réplicas del prototipo con el fin de ajustar los datos obtenidos al realizar la medición de parámetros fisicoquímicos. Los tres prototipos construidos, albergaron la misma cantidad de sustrato orgánico preparado, de piedra caliza y de agua sintética.

Para esta experimentación, no se utilizaron plantas macrófitas dentro de los humedales, dado que estas pueden presentar interferencias por el trasplante o por adaptación al medio ácido, así como por posible transferencia de oxígeno en las partes más profundas del humedal. Esta investigación no pretendió hacer una caracterización ni cuantificación de bacterias sulfato reductoras, presentes en el sustrato. Asimismo, en la presente investigación no se cuantificó la retención de los metales al interior del sustrato.



## 1. DRENAJE ÁCIDO DE MINAS

Los drenajes ácidos de minas (DAM, en inglés Acid Mine Drainage o AMD) son los efluentes mineros provenientes de las actividades de extracción que pueden provenir del interior de las minas, así como de las pilas de estériles en contacto con factores exteriores como el oxígeno y la lluvia, respectivamente.

Los drenajes mineros pueden ser ácidos, alcalinos o incluso neutros y normalmente contienen niveles de metales pesados. Las aguas alcalinas en las explotaciones mineras se producen cuando las filtraciones desde superficie o desde acuíferos suprayacentes circulan a través de materiales calizos y dolomíticos (Aduvire, 2006).

Los drenajes neutros o alcalinos, también generan afectaciones químicas y microbiológicas, aunque con menor impacto, formando lodos ricos en hidróxidos de hierro (III), que se observan con un color rojo al sedimento y a los niveles inferiores del agua. En la naturaleza, los sulfatos de calcio se pueden encontrar en las formaciones geológicas sedimentarias y pueden estar asociados a impurezas que le confieren variadas coloraciones, entre las que se encuentran la arcilla, óxido de hierro, sílice, caliza, etc. (Martínez, 2010)

La problemática del DAM, aunque propia de la actividad minera, especialmente en yacimientos de oro, sulfuros metálicos y carbón en donde se pueden encontrar del 1 al 20% de pirita, puede presentarse también de manera natural cuando son expuestos estos minerales al aire y al agua (llamándose drenaje ácido de rocas – DAR), generando un vertido o drenaje con alto impacto ambiental, que resulta de la oxidación de minerales sulfurados y lixiviación de metales asociados, provenientes de las rocas sulfuradas o de yacimientos de carbón que tienen presencia de sulfuros (Salazar, Hernández Ángel, & Arango Ruiz, 2011)

Los DAM contienen concentraciones de sulfato desde gramos hasta cientos de gramos por litro. Los minerales responsables de la generación de los AMD son los sulfuros de hierro (pirita,  $\text{FeS}_2$ ) y, en menor medida, calcopirita, marcasita, esfalerita, etc., los cuales son estables e insolubles en ausencia de agua y oxígeno atmosférico (Pozo, Puente-Luna, López, & Ríos, 2017).

Para identificar las fuentes generadoras del DAM, es necesario comprender que los minerales sulfurados están en todas partes en el ambiente geológico, pero se encuentran principalmente en rocas que están debajo de una capa de suelo y, a menudo, debajo del nivel freático. Bajo condiciones naturales, el suelo que cubre la roca y el agua subterránea minimiza el contacto con el oxígeno, permitiendo así que la generación de ácido prosiga a una velocidad tan baja que el efecto sobre la calidad general del agua será insignificante o indetectable. La exposición de roca con contenido de sulfuros, expuestas al aire y al agua, resulta de actividades tales como la construcción de carreteras o explotación minera, puede acelerar la velocidad de generación de ácido y ocasionar un impacto en el ambiente. (Salazar et al., 2011)

Cuando el drenaje de mina o de roca se encuentra en un estado de acidificación avanzada, el proceso fisicoquímico de oxidación de los sulfuros de hierro como la pirita pasa a un segundo plano pues es desplazado por la oxidación microbológica.

Las fuentes generadoras de drenajes ácidos de minas (DAM) en muchos casos son empresas mineras pequeñas, las cuales incrementan la probabilidad de que el problema sea difícil de controlar pues no existe una fuente puntual, sino varios vertimientos provenientes de ellas en distintos puntos. Al ser diferentes empresas mineras, dichas fuentes deben ser estudiadas en su actividad extractiva y las condiciones del lugar para contrarrestar los efectos adversos potenciales.

Los drenajes ácidos mineros, son vertimientos cuya generación de ácido y descarga ocurre aún después de terminar como tal las actividades mineras. Como resultado de esta acidez el agua no es apta para el uso de animales, plantas, humanos y vida acuática debido a la acidez y a las elevadas concentraciones de metales; el hierro, aluminio y el manganeso son los principales metales depositados como resultado de la actividad minera. Los efectos del hierro son usualmente visibles en los efluentes por su color naranja recubriendo el fondo. El hierro presente en el hidróxido férrico (yellow boy) asfixia las plantas acuáticas y la vida animal e interrumpe la cadena alimenticia. (Chaparro & Ruiz, 2018)

La problemática ambiental ocasionada por los drenajes ácidos mineros descargados en el ambiente directamente sin algún tipo de tratamiento, hace necesaria la implementación de tratamientos eficaces para reducir la acidez de los efluentes y prevenir la afectación en los cuerpos de agua o los suelos receptores. La presencia de aguas ácidas va asociada a explotaciones de sulfuros complejos y la minería del oro y carbón con altos contenidos de pirita, no sólo las minas en actividad pueden provocar efluentes ácidos sino también las explotaciones clausuradas, tanto si son a cielo abierto o subterránea. Estos efluentes afectan al medio físico y la salud humana (Aduvire, 2006).

La descarga directa de estos efluentes sobre ecosistemas cercanos ocasiona innumerables problemas: asfixia de organismos bentónicos por precipitación de oxihidróxidos de ion férrico; daño en ecosistemas y organismos por toxicidad asociada a la acidez de las aguas, salinidad y concentraciones elevadas de metales solubles que son ingeridos por plantas y animales acuáticos; estrés en el ecosistema por los bajos valores de pH. (Salazar et al., 2011).

Los DAM afectan los sistemas lóticos y lenticos de numerosas e interactivas maneras. Da lugar a múltiples presiones, tanto directas como indirectas, en los organismos que componen la estructura de la comunidad del ecosistema. Estos efectos pueden catalogarse como químicos, físicos, biológicos y ecológicos, aunque el impacto general en la estructura de la comunidad es la eliminación de especies, se simplifica la cadena alimenticia y reduce significativamente la estabilidad ecológica (Chaparro & Ruiz, 2018). Cuando los DAM entran en contacto con aguas superficiales o cuerpos de agua en general, ocurre un deterioro directo sobre la biota, el cual se refleja mediante toxicidad ocasionada y precipitación de metales, alteraciones en la cadena trófica y el ciclo de

nutrientes, de modo que el agua no es apta para riego, consumo doméstico o usos industriales y agropecuarios. (Skousen et al., 2017)

El impacto de los DAM en la ecología de cuerpos de agua y de al menos 186 organismos acuáticos como peces, ha sido ampliamente establecido por estudios previos que también han implicado al menos 188 efectos adversos a largo plazo y suelos contaminados hacia el crecimiento de plantas y sobre la salud humana (Naidu et al., 2019)

El proceso de oxidación de la pirita se ha observado por siglos y los DAM son una preocupación global. Los efectos adversos se han descrito por múltiples investigadores en Asia, Nueva Zelanda, Europa, Sudamérica y Estados Unidos. En Estados Unidos más de 10.000 km de arroyos y más de 72.000 ha de lagos y reservorios fueron afectados negativamente por DAM hasta 1990. (Skousen et al., 2017) El río Spree en Alemania, es un ejemplo reciente en el cual se calculó que durante 2015 se descargaron 130 000 toneladas de sulfato (Sonntag, 2017).

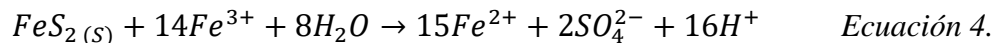
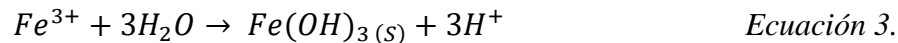
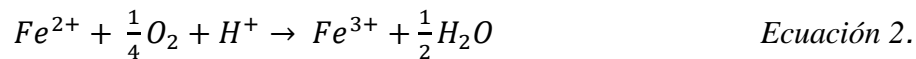
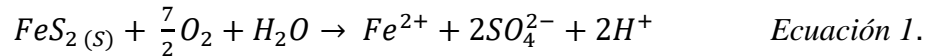
La gestión eficaz de los AMD y la corrección de los impactos que producen sólo es posible si se conocen los procesos que influyen en la liberación y transporte de los elementos potencialmente tóxicos, en particular de los denominados metales (Pozo et al., 2017).

En una Conferencia Internacional de drenaje ácido de roca (ICARD 2000), el Departamento del Interior de Estados Unidos, informó que en su Programa de Clausura de Minas tienen localizadas más de 100.000 zonas mineras en estado de abandono con problemas de aguas ácidas. (Zubitur, 2004)

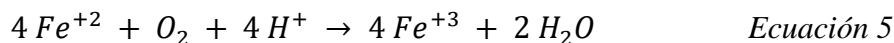
En Colombia existen cinco grandes regiones dedicadas a la explotación de minas de carbón, que están generando DAM, y que al ser vertidos a las fuentes hídricas generan un alto grado de contaminación; por consiguiente, se evidencia la necesidad de plantear una solución a este problema. Los humedales anaeróbicos, las lagunas y los sistemas limestone, son las denominadas tecnologías pasivas que se han utilizado para el tratamiento de los DAM. Estas tecnologías requieren poca atención operacional y de mantenimiento, en comparación con las tradicionales, y actualmente han sido ampliamente desarrolladas (Gelvez et al., 2008)

## 1.1. Generación e implicaciones ambientales del DAM

La bacteria *Thiobacillus ferrooxidans* es la mayor responsable de la contaminación relacionada con el drenaje ácido procedente de explotaciones mineras y mineralizaciones en general. Esta bacteria utiliza la energía de la oxidación del  $\text{FeS}_2$  (pirita) para realizar sus procesos metabólicos, de la misma manera que en los procesos de respiración otras bacterias aeróbicas, oxidan el carbono orgánico ( $\text{CH}_2\text{O}$ ). La etapa de oxidación ocurre espontáneamente a temperatura ambiente (Licapa, 2015).



En la reacción de oxidación de la pirita (Ec. 1) se produce  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  además de  $\text{H}^+$ . Esta reacción provoca un incremento en el total de sólidos disueltos y un aumento de la acidez, que irá asociado a una disminución del pH. En las siguientes ecuaciones se evidencia como la formación de ácido sulfúrico llega a disociarse en iones de sulfato y de hidrógeno por separado:



Si el ambiente circundante es lo suficientemente oxidante, entonces muchos iones ferrosos se oxidarán a iones férricos (etapa 2). Por lo general, por encima de un pH alrededor de 3,5, el ion férrico formado precipita mediante hidrólisis como hidróxido III, disminuyendo por tanto el  $\text{Fe}^{3+}$  en solución, mientras que el pH baja simultáneamente. Por último, algunos cationes férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ) que se mantienen en solución, pueden seguir oxidando adicionalmente a la pirita y formar  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  además de  $\text{H}^+$  (4).

Cinéticamente, la oxidación del hierro ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) a hierro férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) es la reacción más lenta a pH ácido. Con un pH por encima de 4, la velocidad de la reacción aumenta drásticamente, casi todo el hierro está en forma de  $\text{Fe}^{3+}$  y precipita como hidróxido de hierro (III). Con un pH por debajo de 4, la mayoría del hierro en solución es  $\text{Fe}^{2+}$ , aunque la acción bacteriana (*Thiobacillus ferrooxidans*) consigue acelerar el proceso y que progresivamente el  $\text{Fe}^{2+}$  pase a  $\text{Fe}^{3+}$ . Parte del  $\text{Fe}^{3+}$  se emplea en oxidar más pirita, comenzando a actuar como oxidante, y otra parte precipita como hidroxisulfato (schwerimannita a pH entre 3 y 3,5; y jarosita a pH inferior a 3). (Zubitur, 2004)

Las reacciones se perpetúan en el tiempo con la acción microbiológica, convirtiéndose en un ciclo de producción de acidez y de iones de hierro y sulfatos a partir de la ecuación 2.

Dentro de la oxidación microbiológica participan varios grupos de bacterias acidófilas y quimiolitótrofas, como las *Acidithiobacillus ferrooxidans*, que obtienen su energía a partir de la oxidación del hierro; de hecho, se ha comprobado que estas pueden incrementar la velocidad de reacción hasta 106 veces. (Chaparro L, 2015)

Los DAM generan sedimentos de color rojo – naranja debido a precipitados de hierro y de sulfatos que ocupan los espacios para el desove de los peces, se introducen entre sus branquias dificultando su respiración, y cubren los detritos que sirven como alimento. Por otra parte, la vegetación terrestre que pueda estar en contacto con los DAM también se ve ampliamente afectada ya que la acidez y concentración de iones como sulfatos y cloruros impide su normal crecimiento (Costello, 2003).

Los principales impactos relacionados con DAM a nivel biológico, son la interferencia en el comportamiento, respiración, reproducción, osmorregulación, toxicidad aguda y crónica, desequilibrio de ácido y base dentro de los organismos y migración. A nivel ecológico, se registra modificación de hábitat, pérdida de nicho, bioacumulación dentro de cadena trófica, pérdida de fuente de alimento y reducción en la producción primaria (Chaparro & Ruiz, 2018).

El ion sulfato es uno de los aniones menos tóxicos, sin embargo, tiene una dosis letal de 45 g para humanos (Martínez Londoño, 2010). El agua con concentraciones superiores a 1600 mg/litro de sulfatos produce diarrea en animales durante la primera semana (Dirección General de Salud Pública y Participación, 2019). En rumiantes, los síntomas de la ingesta de altas concentraciones de sulfato a largo plazo pueden manifestarse a través de una disminución de la capacidad de transporte de oxígeno en la sangre y la formación de sulfahemoglobina produciría hipoxia y, por lo tanto, causaría disfunción celular, daños al encéfalo y la muerte (Ordinas, 2017). Además, los sulfatos en concentraciones superiores a los 200 mg/L favorecen la corrosión de los metales y cambian el sabor al agua (Bolaños A., Cordero-Castro, & Segura-Araya, 2017).

La ingesta de hierro mediante agua contaminada tiene efectos adversos en organismos humanos y animales. Se considera significativa una ingesta superior a 60 mg/kg de hierro elemental. La dosis letal oscila alrededor de los 200-250 mg/kg, pero los síntomas gastrointestinales ocurren con 15-30 mg/kg (Mintegi Raso, n.d.).

La toxicidad causada por la exposición al hierro en las macrófitas es muy variable respecto a la especie; generalmente el efecto que se evidencia es la reducción del crecimiento, aunque no impide su recuperación (Immers et al. 2014).

El pH de 4 y menor, es la causa principal para reportes de muerte de peces y desaparición de casi el 100% de especies dentro de los ríos tras ser impactados por efluentes ácidos mineros (DAM). Dicho pH tiene efectos directos sobre crecimiento y reproducción, los

cuales interfieren con el metabolismo del calcio y la síntesis de proteínas (Jennings, Neuman, & Blicher, 2008).

Las bajas temperaturas no detienen la generación de DAM, la cual puede tener lugar incluso a -11°C. (C. M. Neculita, Zagury, Genty, Rakotonimaro, & Bussièrè, 2018)

## **1.2. Técnicas de Tratamiento de Drenajes Ácidos de Minas**

A raíz de la actividad minera masiva, durante siglos, y de la identificación de las problemáticas generadas únicamente en décadas recientes, se han desarrollado técnicas activas y pasivas para lograr tratar los drenajes.

Diversos estudios indican que el pH requerido para el tratamiento de DAM se encuentra entre 6,8 y 7,2 (Dhir, 2018).

Las técnicas de tratamiento activo de DAM, consisten en la adición de un alcalinizante. El método más utilizado históricamente e industrialmente son los diques o piscinas de retención de aguas ácidas. En ellos se utiliza un alcalinizante químico y se diseñan en grandes superficies. Desafortunadamente, si bien esta es una solución menos costosa comparada con otras tecnologías, se han presentado fracturas de los diques ocasionando grandes desastres ambientales por el escape de las aguas ácidas y su migración a ecosistemas naturales y cuerpos de agua. Cabe resaltar que al estar cargados no solo de acidez sino de metales pesados, las consecuencias ambientales son de gran envergadura, sumadas a la escasa probabilidad de detener la disolución y migración de iones y metales pesados, tanto por las técnicas, como por sus costos (Johnson & Hallberg, 2005).

Por otro lado, se suelen utilizar reactores cuya implementación requiere mayor costo, con floculación y sedimentación por medio de la adición de agentes químicos. La utilización de resinas de intercambio, electrodiálisis, adición de carbón activado y de disolventes son de un costo elevado para tratar efluentes residuales de este tipo (Aduvire, 2006).

En los últimos 15 años, los sistemas de tratamiento pasivo (STP) han sido implementados a escala real en muchos sitios de Estados Unidos con resultados prometedores. El concepto detrás del tratamiento pasivo es permitir que ocurran reacciones químicas y biológicas de forma natural que ayuden a que éste ocurra en ambientes controlados del sistema diseñado. El tratamiento pasivo tiene ventajas sobre los sistemas de tratamiento activo (STA) convencional. El uso de procesos de tratamiento de adición de químicos y consumo de energía prácticamente se elimina con los STP. También la operación y los requerimientos de mantenimiento de los sistemas pasivos son considerablemente menores a los de los STA (Chaparro & Ruiz, 2018)

El diseño de un STP requiere un buen entendimiento químico del drenaje de la mina, técnicas de tratamiento disponibles y experiencia. El muestreo analítico de DAM es lo más importante en la selección de tecnologías de tratamiento apropiadas (Chaparro & Ruiz, 2018).

Las tecnologías pasivas se basan en reacciones biogeoquímicas que ocurren naturalmente y no requieren entradas de energía (Younger, Banwart, & Hedin, 2002). Estas tecnologías son una opción de remediación preferida en muchos casos principalmente porque:

- Los DAM de minas clausuradas son una fuente a largo plazo de contaminación y por lo tanto los costos operacionales de un tratamiento a largo plazo son altos. (Younger, 1997)
- Las minas abandonadas se localizan en partes lejanas lo cual hace que los tratamientos químicos activos tengan costos elevados y difíciles a nivel logístico dada la necesidad de una fuente de energía y aplicaciones químicas regulares. (Gandy, Davis, Orme, Potter, & Jarvis, 2016)
- Son sistemas que favorecen la descentralización de los sistemas para el tratamiento de aguas residuales y son considerados sistemas no muy costosos, de baja exigencia de operación y mantenimiento, y con resultados eficientes en cuanto a la remoción de contaminantes. De esta manera son una alternativa para el tratamiento de los DAM debido a que pueden ayudar a la disminución de la contaminación durante y posterior a la explotación de la mina (Galván, 2016).

Dentro de los sistemas pasivos se encuentra el Drenaje Anóxico Calizo (ALD en inglés), Drenaje Óxico Calizo y los Sistemas de Reducción Sucesiva de Alcalinidad (SAPS) así como los Humedales construidos (aerobios y anaerobios, verticales y horizontales) y los Reactores Aerobios y Anaerobios.

Se han desarrollado diferentes diseños de sistemas pasivos que conducen el agua a desplazarse a través de los lechos de materia orgánica y caliza dentro del sistema. Algunas investigaciones sugieren que los sistemas que favorecen un flujo vertical son más favorables. Las limitaciones de los sistemas ALD son eliminadas mediante las elevadas presiones que el agua experimenta en un sistema de flujo vertical en comparación con las reducidas presiones existentes en un sistema de flujo lateral como el ALD. Además, las secciones perpendiculares al flujo son mucho mayores en el caso de los sistemas de flujo vertical en la producción de alcalinidad. Estos sistemas, normalmente están constituidos por capas alternas de compost y caliza (Córdova de la Cruz & Rojas Perez, 2015).

Los humedales construidos son sistemas complejos e integrados en los que tienen lugar interacciones entre el agua, planta, animales, microorganismos, energía solar, suelo y aire con el propósito de mejorar la calidad del agua residual y promover un mejoramiento ambiental (Environmental Protection Agency, 2000)

Metcalf y Eddy (1995), afirman que una característica fundamental de los humedales es que sus funciones son principalmente reguladas por los microorganismos y su metabolismo. Los microorganismos incluyen bacterias, levaduras, hongos y protozoarios. La biomasa microbiana consume gran parte del carbono orgánico y muchos nutrientes. La actividad microbiana transforma un gran número de sustancias orgánicas e inorgánicas en sustancias inocuas, altera las condiciones del potencial de óxido reducción del sustrato y la capacidad de proceso del humedal y está involucrada en el

reciclaje de nutrientes (Metcalf & Eddie, 1995). La comunidad microbiana de un humedal construido puede ser afectada por sustancias tóxicas como pesticidas y metales pesados, y debe tenerse cuidado para prevenir que tales sustancias se introduzcan en las cadenas tróficas en concentraciones perjudiciales.

La remoción de sulfatos y hierro, así como la estabilización del pH son las principales características de los drenajes ácidos que deben ser controladas, así como la remoción de otros metales pesados.

El papel de los humedales construidos en estos procesos como alternativa de tratamiento factible y aplicable a procesos mineros, ha arrojado diferentes resultados dependiendo de la composición y operación de estos.

Otra técnica de tratamiento son los Biorreactores de sulfato reducción anaerobia, son otro tipo de tecnología de tratamiento pasivo ampliamente utilizados que involucran bacterias sulfatorreductoras para remediar DAM. (RoyChowdhury et al., 2015)

Estos biorreactores están constituidos por una capa gruesa de materiales ricos en materia orgánica mezclados con piedra caliza. El DAM pasa verticalmente a través de la capa orgánica y la cama de piedra caliza para finalmente ser descargado. La capa orgánica sirve de sustrato para las bacterias sulfato reductoras, en esta capa, dichas bacterias reducen  $\text{SO}_4^{2-}$  en  $\text{H}_2\text{S}$  y oxidan la materia orgánica a iones bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ). Las bacterias sulfatoreductoras utilizan la energía producida en estas reacciones para su propio crecimiento y desarrollo (RoyChowdhury et al., 2015).

Los humedales anaerobios, también denominados biorreactores de compost (Johnson & Hallberg, 2005) son sistemas que utilizan un sustrato orgánico cuya capa es de un grosor recomendado de 30-60 cm, formado principalmente de material orgánico (70-90% de compost, turba, heno, serrín, etc.), Normalmente requieren condiciones anóxicas para una operación adecuada, en la cual la altura de la capa de agua debe ser mayor de 30 cm; ésta capa de agua cubre el sustrato, que a su vez se mezcla o se coloca sobre una capa de piedra caliza. El propósito del sustrato orgánico es eliminar el oxígeno disuelto, reducir el  $\text{Fe}^{+3}$  a  $\text{Fe}^{+2}$  y generar alcalinidad mediante procesos químicos o con la intervención de microorganismos anaeróbicos (bacterias reductoras de azufre). (Palma, 2018)

Los sistemas de humedales anaerobios o humedales de compost tienen características muy similares a los biorreactores anaerobios. Las diferencias entre un biorreactor anaerobio y un humedal anaerobio de flujo vertical se evidencian en diferentes fuentes y en resumen son: la temperatura que se maneja en el humedal no se suministra, mientras que en el biorreactor las condiciones son más controladas, y existe normalmente adición de calor y un control estricto de las condiciones anaerobias, normalmente son sistemas completamente encapsulados. En el humedal se busca la acción netamente natural y espontánea de todas las reacciones, las condiciones anaerobias se propician mediante las dimensiones del sistema, garantizando una profundidad específica, lo cual hace que los humedales suelen ser de mayor tamaño (Johnson & Hallberg, 2005; Panda, Mishra, & Akcil, 2016).



### 1.3. Tipos de Humedales

Los humedales están normalmente caracterizados por la presencia de tres parámetros básicos: suelos, hidrología y vegetación. El agua está normalmente en la superficie o a través de ellos por periodos largos de tiempo. Este entendimiento de los humedales naturales, es la base principal para el diseño de humedales construidos con todas sus variaciones estructurales (Interstate Technology & Regulatory Council, 2003).

Los países industrializados, frente al tratamiento convencional de los drenajes ácidos de minas, utilizan la tecnología de humedales, pues además de eliminar el uso de productos químicos ( $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), tienen bajo costo de construcción, operación y mantenimiento (Licapa, 2015).

Los humedales construidos se dividen en humedales de flujo superficial y subsuperficial. En el primer caso, los humedales consisten en una estructura en la cual el agua fluye normalmente sobre el suelo y el sustrato, usualmente lo conforman especies vegetales que están en contacto con el agua a circular. Por dichas características, normalmente son sistemas aerobios, que tienden a requerir mayor de adaptación o de contacto con el agua a tratar. (Costello, 2003; Díaz R. & Martínez Giraldo, 2018; Environmental Protection Agency, 2000; Gamonal, 2010; Licapa, 2015)

Este tipo de tratamientos en diversos estudios, han demostrado ser altamente eficientes en la remoción de contaminantes, flexibles a fluctuaciones de la carga del contaminante y el caudal, son de bajo costo de instalación y de mantenimiento, son operables por mano de obra no especializada y además ofrecen beneficios recreacionales y estéticos (Pedrozo, 2017)

Los sistemas de flujo subsuperficial (SFS, por sus siglas en inglés sub-surface flow system), son los sistemas en los cuales el agua fluye a través del sustrato, estando el nivel de agua por debajo de la superficie del terreno. Requieren menos área que los humedales de flujo superficial, y tienen la ventaja de no producir olores ni mosquitos, pero los procesos en su interior son anaerobios. (Pozo et al., 2017)

En sistemas subsuperficiales, el área de contacto del agua con las bacterias y el sustrato es mucho más grande porque se aprovecha toda superficie dentro de sustratos y lechos. (Almeida et al., 2017)

Los humedales tienen la capacidad de incrementar el pH y la alcalinidad, para remover hierro disuelto y otros metales, y para reducir concentración de sulfatos en DAM. El tratamiento está compuesto por procesos, físicos (sedimentación, floculación), químicos (absorción) y bioquímicos (sulfato reducción, fitoextracción) que actúan independientemente, en algunos casos, o interactúan en otros. (Dufresne, Neculita, Brisson, & Genty, 2015)

Los humedales de flujo subsuperficial, están mejor adaptadas para aplicaciones de tamaño pequeño y mediano ( $\leq 227,100$  Litros/día o  $\leq 60,000$  galones/día) y en sistemas de mayor tamaño en los cuales se tiene un potencial significativo de contacto con el público, mosquitos o generación de olores. Su uso en sistemas de tratamiento en el punto de origen proporciona un efluente de alta calidad para la aplicación al terreno (Environmental Protection Agency, 2000)

Cada componente de un humedal construido participa en la remoción de metales: el material de soporte (mineral u orgánico), contribuye a la remoción principalmente por absorción; plantas, contribuyen principalmente con mecanismos directos y microorganismos (bacteria y archaea) contribuyen promoviendo reducción y precipitación subsecuente de metales. (Pat-Espadas, Portales, Amabilis-Sosa, Gómez, & Vidal, 2018)

La inmovilización de metales como sulfuros, por medio de reducción bacteriana ha recibido atención en los últimos años. Algunas fuentes orgánicas de carbono pueden ser añadidas con el fin de aumentar el rango de bacterias sulfato reductoras (BSR) y por lo tanto la precipitación de sulfuro metálico. (Gandy et al., 2016)

Dentro de los humedales de flujo subsuperficial, existen de dos tipos de estructuras, de flujo horizontal y de flujo vertical.

Los humedales de flujo horizontal han sido altamente estudiados y son utilizados en el tratamiento de todo tipo de aguas residuales, sin embargo, los humedales de flujo vertical son más comunes en aplicaciones a tratamientos de drenajes mineros. Los sistemas de flujo vertical tienen mecanismos muy similares a los horizontales, la diferencia principal radica en el funcionamiento hidráulico. Ambos permiten el flujo del agua a través del sustrato, pero algunos humedales de flujo vertical combinan sustrato orgánico con medio permeable o poroso. Amplias poblaciones de bacterias y hongos benéficos se instalan en camas de biofilm formadas sobre los lechos mencionados (Interstate Technology & Regulatory Council, 2003).

## 2. HUMEDAL ANAEROBIO DE FLUJO SUBSUPERFICIAL VERTICAL

Los sistemas pasivos de flujo vertical son una combinación de drenajes anóxicos calizos (ALD) y humedales anaerobios. Esto compensa las limitaciones de los dos sistemas. Estos métodos se conocen como sistemas de producción de alcalinidad sucesiva (SAPS), o humedales de compost por los materiales que los constituyen, como se mencionó anteriormente. Para descargas de altas concentraciones, pueden ser utilizados varios sistemas de flujo vertical en serie, generando una alcalinidad exitosa para el tratamiento (Yadav & Jamal, 2007).

Los humedales anaerobios se construyen con sustratos orgánicos que proveen condiciones reductoras, fuentes de carbono y agentes neutralizantes como piedra caliza. A menudo se construyen bajo tierra y no tienen vegetación. En este tipo de sistemas la acidez neta del DAM se remueve por la disolución de la piedra caliza y el metabolismo del hierro y de las bacterias sulfato reductoras (BSR) (RoyChowdhury et al., 2015).

Las principales reacciones de degradación de la materia orgánica en los humedales de flujo subsuperficial abarcan la respiración aerobia, respiración anaerobia (en el caso respectivo), la sulfato reducción, la desnitrificación y la fermentación (Tanner & Sukias, 1995).

Los sistemas verticales usualmente generan condiciones anaerobias dependiendo de la profundidad con la cual son diseñados. Dependiendo de la forma como es suministrada el agua a tratar, puede existir oxigenación por lo cual se generan condiciones aerobias y anaerobias a lo largo de éstos. El agua fluye a través del medio poroso experimentando un tratamiento físico (filtración), químico (oxidación) y biológico (fijación de la biomasa) y se recoge en una red de drenaje situada en el fondo del lecho. Estos sistemas al tener caudales intermitentes presentan efluentes más oxigenados, ya que el tiempo que hay entre una descarga y la otra permite el paso del oxígeno por las diferentes capas que conforman el sistema, esto permite que haya momentos de saturación y no saturación por lo cual se pueden presentar condiciones aerobias y anaerobias. En algunos estudios se ha mejorado la eficiencia del humedal vertical utilizando caudales de recirculación, permitiendo mejorar los niveles de remoción de materia orgánica, mayores niveles de oxigenación, entre otros, esta técnica es válida, aunque el tiempo de tratamiento es mayor, pero esto permite cumplir con los parámetros normativos en un porcentaje mayor, al permitir que el agua circule en repetidas ocasiones por el sistema. (Alzate, 2015)

Según Pedrozo Alfonso, el flujo vertical tiene lugar de manera tal que el medio granular no esté permanentemente inundado, y presenta una mayor capacidad de tratamiento que los humedales con flujo horizontal porque requiere menos superficie para tratar una determinada carga orgánica (Pedrozo, 2017). En el caso de los humedales de flujo ascendente, el diseño puede generar una permanente inundación del medio granular.

Esta tipología de humedales fue desarrollada en Europa como alternativa a los humedales horizontales para producir efluentes nitrificados. La alimentación de agua residual se realiza de manera intermitente, a pulsos o por cargas por toda la superficie a través de unas tuberías aéreas o de surtidores que se sitúan encima del lecho de grava o arena (Alzate, 2015). Esto último en el caso de los humedales verticales de flujo descendente, sin embargo, en humedales verticales de flujo ascendente cuya utilización es apenas recientemente popular, se suministra la carga del DAM desde la parte inferior.

Las eficiencias de tratamiento reportadas de humedales verticales para acidez, se encuentran dentro de rangos de 0 a 800 g/m<sup>2</sup>\*día (Skousen et al., 2017).

Los humedales construidos pueden remover de 0 a 67.9 Ton/año de acidez neta y tienen costos de aproximadamente \$341 a \$4762 USD/Ton/año. La remoción de sulfato y el incremento del pH son las mayores ventajas de los humedales anaerobios, además los porcentajes de remoción de acidez y de concentraciones de hierro son al menos del 62% al 80% respectivamente. La mayor desventaja de los humedales anaerobios es el decrecimiento de su eficiencia con el tiempo.

La saturación del sustrato ocurre en un lapso de 1 a 7 meses. Algunas veces la adición de materia orgánica es requerida para revivir la eficiencia del humedal. La eficiencia de los humedales también puede cambiar con las condiciones estacionales y la edad del mismo. (RoyChowdhury et al., 2015)

## **2.1. Sustrato orgánico**

La disponibilidad de fuentes de carbono es el factor limitante crítico para el trabajo de las Bacterias Sulfato Reductoras (BSR) La reducción de sulfato requiere una cantidad considerable de reductor y los sustratos orgánicos proveen fuentes de carbono requeridas para el mantenimiento de comunidades microbianas. Las fuentes directas de carbono incluyen alcohol, ácidos orgánicos y azúcares, mientras que las fuentes indirectas de carbono incluyen compost orgánico, madera o desechos de papel. Los materiales que ayudan en la alcalinización incluyen cortezas de árbol, quitina, quitosina, intercambiadores de iones comerciales, lignito, turba, cascarilla de arroz, dolomita, piedra caliza y zeolitas (Dhir, 2018).

También se utilizan conchas de ostras, bagazo de caña, biochar e incluso polímeros sintéticos, lo cual indica que cualquier fuente orgánica o de alcalinidad generada de manera natural y de fácil obtención (por ser material a disponer), puede servir como sustrato orgánico. El medio o lecho filtrante puede ser arena o grava, así como la misma piedra caliza, los espacios libres del medio sirven como canales para el flujo del agua (Yang, Zhao, Liu, & Morgan, 2018).

La mezcla de dichos componentes mencionados puede ser determinada según características de cada material como la conductividad hidráulica y las propiedades fisicoquímicas. Así mismo, el suelo y la mezcla del sustrato se seleccionan dependiendo

de la composición del agua a tratar (Pedrozo, 2017). Por otro lado, también se pueden catalogar dependiendo del rol principal que juegan en la remoción de determinado contaminante como sustratos de intercambio iónico, la absorción de fósforo y los sustratos donadores de electrones. A través de ellos, el reúso de varios residuos se sugiere, dada su eficiencia competitiva en la eficiencia de remoción y en la minimización de desechos a disponer (Yang et al., 2018).

Sobre la superficie del medio, crece la masa de microorganismos semejante a lo que ocurre en un filtro percolador. La remediación con bacterias sulfato reductoras se da basada en mezclas de sales o sustratos orgánicos localmente disponibles, como estiércol, compost de champiñón, bagazo de caña de azúcar y otras fuentes de carbono (K. K Kefeni, Msagati, & Mamba, 2017).

En el caso del estiércol es muy difícil conocer detalladamente la composición, porque existe una gran variabilidad química en función de la granja proveniente, sin embargo se establece que contiene las concentraciones medias químicas de un abono sólido como el estiércol para tener una idea de la composición del mismo (Zubitur, 2004).

El mecanismo de remediación involucra la conversión de sulfato a sulfuros de hidrógeno y la conversión de materia orgánica en bicarbonato. Luego los metales pesados reaccionan con el sulfuro de hidrógeno gaseoso producido para formar sulfuros metálicos insolubles precipitados. (Ayangbenro, Olanrewaju, & Babalola, 2018)

Según un estudio de Aguinaga (2018) se reporta que los humedales pueden mantener una diversidad microbiana alta en los sedimentos a pesar de altos niveles de acidez y contaminación metálica y dicha estructura de comunidad microbiológica influye en la actividad biogeoquímica que tienen lugar dentro del humedal (Aguinaga, McMahon, White, Dean, & Pittman, 2018). Dicha diversidad microbiológica se encuentra relacionada con la reducción de acidez y la remoción de metales pesados, específicamente en los casos donde la comunidad microbiológica se encuentra bien adaptada al ambiente.

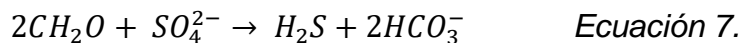
## **2.2. Mecanismos de remoción de metales pesados en el sustrato**

Los sistemas que contienen microorganismos acidófilos remedian DAM mediante la generación de alcalinidad, la remoción selectiva de metales pesados y mediante la aceleración de la oxidación de hierro ferroso a férrico promoviendo así la formación de compuestos férricos insolubles (Dhir, 2018).

Entre los mecanismos propuestos para la remoción de metales se incluyen la adsorción, sedimentación, precipitación química y toma por las plantas. Al igual que lo que se plantea para el caso del fósforo, los metales pueden liberarse durante cierto período, los cuales se han asociado a cambios en los potenciales redox dentro del sistema (Pedrozo, 2017)

Existen tres componentes principales para DAM: Acidez y pH, sulfatos y metales pesados. Los sulfatos son removidos a través de procesos de sulfato-reducción, que

ocurren en las regiones anaeróbicas de los humedales construidos. En ellas, un hidrocarburo junto con el sulfato reaccionan resultando en un sulfuro y carbonato: (Sheridan, Akcil, Kappelmeyer, & Moodley, 2018).



En esta reacción  $CH_2O$  representa la materia orgánica. El pH empieza a incrementar debido al consumo de protones (oxidación) como la alcalinidad. De hecho si el pH inicial es muy bajo, las fermentaciones que producen ácidos débiles son también capaces de incrementar el pH (Sheridan et al., 2018). Mientras el pH incrementa los metales en disolución se precipitan sin embargo si el pH no aumenta lo suficiente, pueden llegar a disolverse de nuevo dichos metales

Dada la ecuación presentada, los microorganismos pueden inmovilizar metales tóxicos de forma eficiente a través de su precipitación o como resultado de una reducción diferenciada o por interacciones con productos del metabolismo microbiano. Bacterias, hongos y algas producen sulfuros, hidróxidos, carbonatos y sulfatos que pueden reaccionar con metales formando precipitados metálicos fuertemente insoluble. (Pedrozo, 2017)

La materia orgánica está definida como un grupo de compuestos que contienen carbón, el cual ha sido originado de organismos vivos y depositados en o con componentes estructurales de la tierra. Dentro de ella, se encuentran algunos compuestos húmicos y fúlvicos, los cuales tienen muchos grupos carboxilos ( $COOH$ ) e hidroxilos ( $COH$ ), y en consecuencia son químicamente reactivos (Pettit, 2016). Esta composición dentro de la materia orgánica es lo que químicamente permite su reactividad con metales pesados.

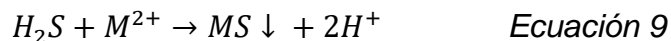
La mayoría de los metales comúnmente encontrados en los DAM se precipitan por debajo o hasta un pH de 9. Por ejemplo  $Fe^{+3}$  y  $Al^{+3}$  lo hacen en rangos de pH de 3.5–5,  $Cu^{+2}$  (6.5–7.5),  $Fe^{+2}$ (7.5–9),  $Ni^{+2}$ ,  $Mn^{+2}$  and  $Zn^{+2}$  (8–9.5) (Kalin et al., 2006; Singh and Rawat, 1985 citado por (Kebede K. Kefeni, Msagati, Maree, & Mamba, 2015)

Como resultado de estas reacciones los metales pueden ser removidos de las disoluciones y debido a la producción de  $HCO_3^-$  se incrementa la alcalinidad la cual permite neutralizar la acidez de los DAM. La reducción de sulfatos resulta en una disminución de sulfatos y un incremento de bisulfuros y  $HCO_3^-$ . El sulfuro de hidrógeno gaseoso puede luego formarse de bisulfito y de los iones de hidrógeno presentes, en especial a valores de pH menores a 7:



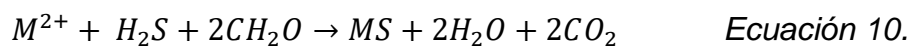
El  $H_2S$  es un ácido débil, que dona dos iones hidrógeno en las reacciones de neutralización, formando iones  $HS^-$  y  $S^{2-}$ . En el agua o en lodos a base de agua, las tres especies de sulfuro, los iones  $H_2S$ ,  $HS^-$  y  $S^{2-}$ , están en equilibrio dinámico con el agua y los iones  $H^+$  y  $OH^-$ . La distribución porcentual entre las tres especies de sulfuro depende del pH, donde el  $H_2S$  es dominante a pH bajo, el ion  $HS^-$  es dominante a pH de rango medio y los iones  $S^{2-}$  dominan a pH alto (Ramsey, n.d.).

La pérdida de H<sub>2</sub>S en la atmósfera, así como la producción de HCO<sup>-3</sup> representa una disminución de la acidez, elevando el pH y dándole una capacidad buffer a la solución. El H<sub>2</sub>S puede reaccionar con una variedad de metales, resultando un sulfuro metálico que precipita:

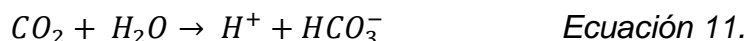


M<sup>2+</sup> representa un metal divalente iónico tales como Fe<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> Zn<sup>2+</sup> o Ni<sup>2+</sup> (Pedrozo, 2017).

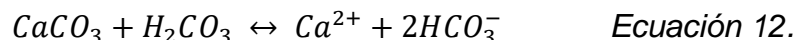
En presencia de H<sub>2</sub>S y alcalinidad, los metales solubles también son capaces de precipitar como sulfuros. En esa instancia el ciclo estaría completado y la causa de los DAM que es típicamente un mineral sulfurado, estaría presente de nuevo. (Sheridan et al., 2018) es decir que con el tiempo suficiente se precipitarían los metales llegando a formar el mismo mineral que los produjo.



Asimismo el dióxido de carbono generado se mezclará en el agua y generara ácido carbónico:



La piedra caliza es más utilizada en los sistemas pasivos, porque es más soluble que la dolomita:



La alcalinidad puede ser producida también por la reducción bacteriana (Ecuación 7) cuando existe una fuente de carbono disponible.

La eficiencia de las reacciones representadas depende de tres parámetros: concentración de metales en el DAM, presencia de BSR y al sustrato orgánico y finalmente el Tiempo de Retención Hidráulica, TRH (C.-M. Neculita, Zagury, & Bussièrre, 2007). La temperatura puede afectar estos sistemas e influir en los procesos con las BSR (Nielsen, Coudert, Janin, Blais, & Mercier, 2019).

La absorción de metales ocurre en los sustratos orgánicos a través de las reacciones de intercambio. Muchos estudios han indicado que inicialmente 50– 80 % de la remoción del metal tiene lugar dado a la absorción, la cual decrece con el tiempo debido a la saturación del sustrato. El total de hierro removido por humedales anaerobios está dominado por formación de hidróxidos de hierro (entre 50 y 70%) y sulfuros de hierro (30%). Los hidróxidos de hierro usualmente reducen Fe (II) por vía microbiana y esta reacción también contribuye con el incremento del pH (RoyChowdhury et al., 2015).

### 2.3. Acción Microbiológica y Bacterias Sulfato Reductoras

Las Bacterias Sulfato Reductoras (BSR) son bacterias anaeróbicas que se encuentran ampliamente distribuidas en medios libres de oxígeno, tanto acuáticos como terrestres, donde la descomposición de la materia orgánica es un proceso continuo. Algunos de los factores ambientales que más influyen en el crecimiento y desarrollo de las BSR son la temperatura y el pH (Gelvez et al., 2008). Las bacterias sulfato reductoras son un grupo de quimio-organotróficas y estrictamente anaerobias, que están representadas por géneros de *Desulfovibrio*, *Desulfomicrobium*, *Desulfobacter* and *Desulfotomaculum*. (RoyChowdhury et al., 2015)

La reducción sulfato bacteriana ha sido identificada como uno de los procesos por el cual se remueven los metales contaminantes del carbón y drenaje de metales de mina. Bajo condiciones anaeróbicas, la bacteria sulfato reductora, oxida los compuestos orgánicos simples ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) con sulfato y de esta forma genera sulfuro de hidrógeno e iones bicarbonatos. (Cadillo, 2018)

Los microorganismos anaerobios sulfato reductores son capaces de eliminar metales como: hierro, cobre, níquel, entre otros, a la vez disminuyen la concentración de sulfatos y se neutraliza el residuo. Ellos oxidan gran cantidad de compuestos orgánicos, reducen los sulfatos. produciendo sulfuros.

La bacteria que reduce sulfato usa la energía creada por la reducción de sulfato y por lo general es resistente y capaz de adaptarse a amplias variaciones del pH y temperatura; sin embargo, no tolera periodos largos de condiciones aerobias. Si las condiciones vuelven a ser aerobias (debido a fluctuaciones de nivel de agua u otros factores), las reacciones se revertirán y los humedales se convertirán en una fuente de sulfatos y metales. (Pozo et al., 2017)

Dadas las características del DAM como el pH entre 0.5–5.0, concentraciones de sulfatos sobre 400 mg/L, y altas concentraciones de Fe, y otros metales, solo bacterias acidófilas o archae pueden existir. (Pat-Espadas et al., 2018). Aunque la actividad bacteriana está significativamente reducida en los casos donde el pH es menor de cinco, la bacteria puede controlar su microambiente regulando el pH a través de la reducción del sulfato. (Pozo et al., 2017)

La neutralización del DAM mediada por las BSR es realizada también en conjunto con otras comunidades microbianas. Las comunidades microbianas que hacen parte del proceso incluyen las metanogénicas, acetogénicas y sulfato reductoras (C.-M. Neculita et al., 2007). Los humedales anaeróbicos están compuestos de un sustrato orgánico, el cual es descompuesto por la acción de las bacterias. Los complejos orgánicos de los sustratos son biodegradados a compuestos orgánicos simples, los cuales pueden ser usados por las bacterias sulfato reductoras. (Gelvez et al., 2008)

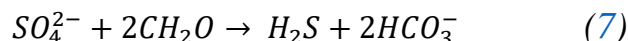
No se conoce ninguna bacteria que forme azufre elemental directamente mediante la reducción del sulfato (Pozo et al., 2017), así que para esto se necesita un cultivo mixto,



que conste de bacterias reductoras de sulfato que conviertan el sulfato en sulfuro y unas bacterias oxidantes del sulfuro que transformen el sulfuro en azufre elemental.

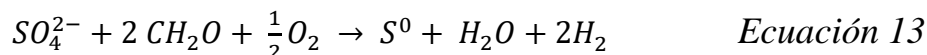
En cuanto a la sulfato reducción, en este caso específico, se basa en la disponibilidad de una fuente de carbono como materia orgánica, que como ya se mencionó, es utilizada por las bacterias sulfato reductoras y cuya función es servir como un donador de electrones.

El hidrógeno puede sustituir al donador de electrones también y las BSR reducen el sulfato a sulfuro de hidrógeno (el cual usan como aceptor final de electrones, dentro de su metabolismo).

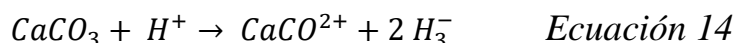


Éste último, forma precipitados de sulfuros metálicos bajo las condiciones anaerobias (Panda et al., 2016) como se mencionó en la ecuación (9)

Los humedales anaerobios operan en permanente inundación. En éste se desarrollan bacterias anaerobias sulfa-reductoras (desulfovibrio y desulfomaculum) capaces de utilizar su reacción con la materia orgánica del sustrato (CH<sub>2</sub>O) y el sulfato disuelto en el agua intersticial como fuente de energía para su metabolismo. Esta reducción bacteriana del sulfato genera ácido sulfhídrico (como se menciona en la ecuación 7), o azufre elemental, y alcalinidad mediante las siguientes reacciones (donde CH<sub>2</sub>O es la representación genérica de la materia orgánica) (Licapa, 2015)



En el proceso de reducción bacteriana del sulfato en ambiente anóxico también se reduce la acidez mineral potencial debida al hierro y otros metales al precipitar como sulfuros. Otra fuente de alcalinidad, también generada en el sustrato, es la disolución de la caliza al reaccionar con la acidez del influente.



Una de las limitaciones al utilizar las BSR es su sensibilidad precisamente a los factores que necesitan el pH, el cual afecta su crecimiento y afecta la acción del sistema. Asimismo, el pH afecta la calidad y el tamaño de los sulfuros metálicos. El pH óptimo para el crecimiento de ellas, es alrededor de pH 6–8 y muchas son muy sensibles con pH menor a 5,5 (Ayangbenro et al., 2018). Este es otro motivo por el cual es importante el uso de materiales alcalinizantes como los mencionados en la sección anterior (carbonato de calcio, soda ash, piedra caliza).

La disponibilidad de nutrientes, etapa de crecimiento, estado fisiológico de las células bacterianas, condiciones ambientales (pH, fortaleza iónica y temperatura) y la concentración de la biomasa son factores que influyen en la eficiencia de microorganismos. La degradación anaeróbica de compuestos orgánicos complejos a moléculas más simples por algunas posibles especies de microflora, limita la disponibilidad de sustratos para las BSR. (Dhir, 2018)

En estado natural las mejores condiciones para el crecimiento y desarrollo de las BSR, con el fin de ser utilizadas en sistemas biológicos, se consiguen en las regiones del trópico, por ejemplo, en Colombia. (Gelvez et al., 2008)

La importancia de las BSR en los estudios relacionadas con DAM parece ser alta, no solo porque permite la remoción de metales pesados sino porque el proceso de sulfato reducción se encuentra dentro de las reacciones que el humedal usa para su función amortiguadora de pH, con la generación del ion bicarbonato (Younger et al., 2002). La reducción de la acidez generada va depender de la capacidad de almacenamiento de alcalinidad en forma de carbonatos principalmente provenientes de la sulfato reducción (Galván, 2016)

## **2.4. Investigaciones previas**

La revisión de la literatura sugiere algunas condiciones de diseño generales para humedales, las cuales por principios de funcionamiento son aplicables en el presente estudio.

Campbell (1999) recomienda algunas reglas para el diseño. Algunas de ellas se pueden mencionar como: (1) crear condiciones biológicas para asegurar el pH adecuado, (2) agregar macronutrientes, (3) la vegetación apropiada selecta y (4) conseguir ayuda de los expertos implicados en el campo de la ecología y de la toxicología (Campbells & Ogden, 1999).

En los humedales anaerobios, para favorecer las condiciones anóxicas que se requieren para su correcto funcionamiento, la altura de la lámina de agua ha de superar los 30 cm (Yadav & Jamal, 2007). Esta lámina cubre un sustrato permeable de un espesor de 30-60 cm formado mayoritariamente por material orgánico (70-90% de estiércol, compost, turba, heno, serrín, etc.), que está entremezclado o bien dispuesto sobre una capa de caliza. La finalidad del sustrato orgánico es eliminar el oxígeno disuelto, reducir el  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$ , y generar alcalinidad mediante procesos químicos o con intervención de microorganismos. Sobre el conjunto de este sustrato se desarrolla la vegetación emergente característica de los humedales, la cual ayuda a estabilizar el sustrato además de aportar materia orgánica adicional. (López Pamo , Aduvire, & Baretino, 2002)

Demchak (2001) hace otras recomendaciones de construcción para SAPS que incluyen un mínimo de 50 cm de grosor de la capa del compost, un reemplazo o adición en su defecto, periódicos de material de compost y el contacto permanente de agua con la caliza mediante tuberías perforadas. (Demchak, Morrow, & Skousen, 2011)

Para citar un ejemplo de diseño puntual, un estudio realizado por Palma (2018), se diseñó un sistema anaerobio que opera con condiciones convencionales normalmente utilizadas en un reactor anaerobio y en humedales anaerobios de flujo vertical (Palma, 2018). En el fondo del reactor se colocó una capa de gravilla de piedra caliza (0.3-0.8 cm) de 15 cm

de espesor que hace el 20% del total de los sustratos para evitar además el taponamiento de la válvula y sobre esta se adiciono la mezcla reactiva (guano de alpaca, guano de isla, roca fosfórica y heno) suavemente compactada con un peso total de 39.3 kg, en porcentajes de 8:35:35:0.6 haciendo un total del 80% de la composición de los sustratos del biodigestor. Utilizaron 50 L de agua acida de una bocamina cuyo pH era 3.61, sulfatos de 109.6 mg/l, hierro disuelto de 1.09 mg/l, y algunos metales pesados. La altura de relleno de la mezcla de sustrato orgánico y piedra caliza fue 50 cm. Se utilizaron en total 38.8 kg de los sustratos.

Los resultados obtenidos dentro de la presente investigación se comparan al final el documento con el estado del arte y las referencias consultadas para su elaboración.

La evaluación final del sistema se ve completada no solo con el cálculo de la eficiencia de remoción de metales pesados o sulfatos, sino al comparar dichos valores con los parámetros normativos, que regulan la calidad del efluente minero.

Existen algunas organizaciones y regulaciones de la unión europea que se han dedicado al estudio y regulación de los DAM a nivel mundial, considerándolos una problemática ambiental de consideración:

- International Network for Acid Prevention (INAP): agrupación de empresas de minería comprometida con el control de los AMD.
- Mine Environment Neutral Drainage Program (MEND): organismo fundado por el gobierno canadiense, con el objetivo de desarrollar tecnologías para reducir los efectos de los AMD.
- Acid Drainage Technology Initiative (ADTI): grupo de EUA que incluye representantes de empresas, estado, gobiernos federales y universidades.
- Partnership for Acid Drainage Remediation (PADRE): comisión europea de la International Mine Water Association (IMWA), destinada al estudio de mejores prácticas en la remediación de los AMD de minas en activo y abandonadas en Europa

En **Colombia**, la regulación enfocada en los niveles aptos para descargas mineras se encuentra en la **Resolución 0631 del 2015** donde se establecen los niveles para sulfatos, metales pesados, (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, 2015). Asimismo, es importante tener en cuenta la normativa de reuso de agua residual en Colombia, la cual esta regulada por la Resolución 1207 de 2014 de reuso de agua residual. Tras los resultados obtenidos por esta investigación, se realiza una comparacion con la normativa.

### 3. METODOLOGÍA

La presente investigación se desarrolló a partir de la evaluación experimental de un prototipo de humedal anaerobio en condiciones de laboratorio.

La investigación es descriptiva y explicativa porque se observa el comportamiento de las características del agua ácida recirculada dentro del prototipo y se describen sus cambios frente a las características iniciales del agua, todo esto mediante la correlación de las variables utilizadas.

Así mismo, la investigación es de carácter experimental porque se basa en la utilización de una muestra de agua y un sustrato preparados, lo cual permite el control de las variables utilizadas.

Para dicha evaluación del prototipo de humedal anaerobio se contó con las siguientes variables:

- Se tienen dos *variables independientes*: agua ácida sintética y sustrato orgánico. Se preparó el agua a tratar a nivel de laboratorio, de este modo se logra controlar por completo ésta variable siendo la variable independiente principal de la investigación. El agua sintética es preparada con niveles de acidez, sulfatos y hierro deseados, imitando la composición de un drenaje ácido de minas típico. Se preparó un sustrato orgánico con proporciones diferentes de estiércol de caballo, aserrín, cascarilla de arroz y arcilla.

- Las *variables dependientes* son las características del agua que se cuantificaron, en este caso, el valor del pH, oxígeno disuelto, la cantidad de sulfatos, hierro, acidez y alcalinidad, removidos del agua tratada dentro del prototipo a través del tiempo de contacto.

La construcción del prototipo de humedal con dimensiones específicas se establece con el fin de generar condiciones anaerobias, por lo cual se diseñan dos columnas con 1 m de longitud y 4 pulgadas de diámetro. El tiempo de contacto o de retención hidráulica se establece desde el principio como 120 horas en total, así como un muestreo cada 24 horas.

### 3.1. Materiales y métodos

Se hacen necesarios materiales para la construcción del prototipo de humedal anaerobio, para la conformación del sustrato y para la preparación del agua a nivel de laboratorio con determinadas características.

#### 3.1.1. Sustrato

Lecho de piedra caliza: Se utiliza piedra caliza cuya pureza se estima puede llegar a ser del 90% y de un tamaño máximo de media (½) pulgada.

Estas características tienen como justificación la revisión en literatura que indica que a mayor área superficial, mayor efectividad en la neutralización tiene la caliza. Las granulometrías de mayor tamaño no se recomiendan ya que un mismo peso de estas en un tamaño menor siempre va a tener resultados de neutralización más efectivos (Chaparro & Ruiz, 2018)

Descripción del sustrato orgánico:

Componente	Volumen Utilizado	% del Sustrato
Piedra caliza	0,003 m <sup>3</sup>	-
Aserrín	36 L 0,036 m <sup>3</sup>	43%
Cascarilla de arroz	12 L 0,012 m <sup>3</sup>	14%
Estiércol de caballo	12 L 0,012 m <sup>3</sup>	14%
Arcilla	24 L 0,024 m <sup>3</sup>	29%

Tabla 1. Características del sustrato orgánico

Se escoge como sustrato orgánico el estiércol de caballo dadas ciertas características encontradas en literatura, que indican mayor contenido en materia orgánica que el estiércol de vaca y de cerdo como se muestra a continuación:

	Ganado Bovino	Equinos	Porcinos
	mg/Kg (basado en peso seco)		
Materia orgánica	283500	621000	-
Sulfato	3082	-	-
Nitrógeno total	15800	40736	-
Clorhídrico	8447	9061	-
Calcio	1413	-	-
Sodio	3934	-	-

Potasio	-	35765	1513
Nitrato	496	-	2810
Amonio	3488	13966	2628

Tabla 2. Composición de estiércol

Fuente: (Chang, Fonstad, & Maule, 2001)

Dentro del estiércol de caballo existen bacterias sulfato-reductoras, de las cuales se espera que permitan la reducción de los sulfatos y la posterior precipitación del hierro. La arcilla se utiliza como medio para inmovilizar metales y iones que en teoría quedarían atrapados dentro de ella por sus características. Según la literatura revisada, una capa compacta de arcilla es una barrera de oxígeno efectiva que otros suelos permeables (Diz, 1997)

Se ha encontrado que el aserrín optimiza la sulfato reducción anaerobia realizada por las bacterias que precipitan el hierro en  $\text{FeS}_2$  (Wieder, Tchobanoglous, & Tuttle, 1989)

Se ha encontrado que la sulfato reducción ocurre dentro de los sustratos de los humedales y existen estudios en los cuales la acumulación de hierro era considerablemente mayor en el aserrín, estiércol y compost de champiñón que en humedales plantados (KILBOR-INC, 1999)

Se manejan las proporciones descritas para garantizar la presencia de materia orgánica suficiente para el mantenimiento y adaptación de las BSR, así como también asegurar un medio en el cual sean retenidos los iones de hierro y se permita la mediación de reacciones para reducir los sulfatos.

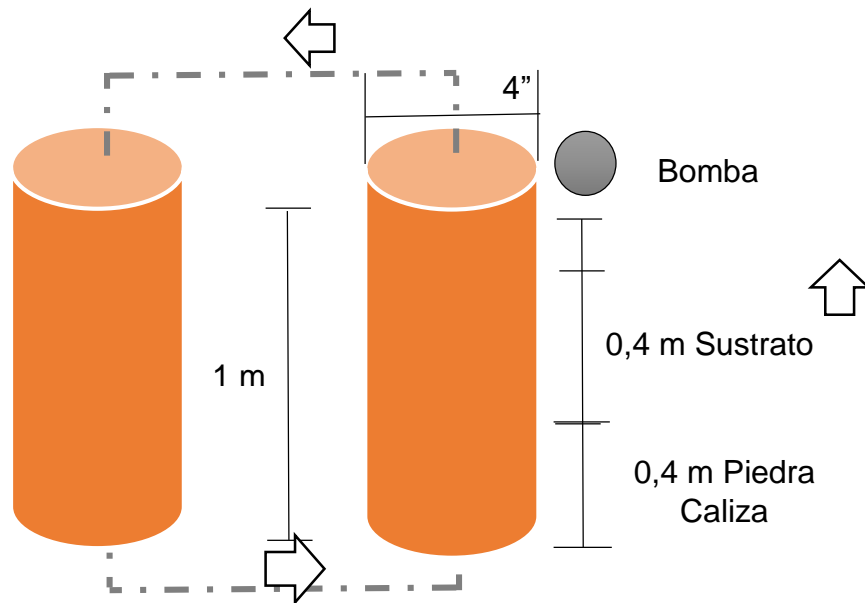
Teóricamente y mediante la revisión de fuentes, la porosidad tenida en cuenta para el medio de sustrato usado, se estima según porosidad del lecho de piedra caliza, estimada entre 38 y 45%, la arcilla que puede ser entre 0 y 5% (Rabat & Trapote, 2016), y el estiércol de caballo (mínimo 25%) (Wildeman, Dietz, Gusek, & Morea, 1993).

### 3.1.2. Medidas y conformación del prototipo:

El prototipo fabricado a escala laboratorio consta de:

- 2 Tubos PVC tipo naranja tubo liviano 4" de 1m de largo
- Reducción de 4" a 2 " PVC
- Reducción de 2" a 1/2" PVC
- Válvula 1/2 " en PVC
- Tubo PVC tipo naranja tubo liviano 1/2 "

- Unión universal PVC 1/2"
- Manguera de nivel (1 m) 1/8 "
- Bomba peristáltica
- Adaptador de corriente 12 V
- Te PVC 1/2 "
- Codo 1/2 "
- Sensor de nivel



*Figura 1. Esquema del prototipo de humedal anaerobio de flujo vertical ascendente a escala laboratorio.*

Las flechas indican el sentido en el cual circula el agua dentro del sistema.

Se realizaron 3 réplicas de dicho sistema con la misma conformación, con el fin de ajustar los resultados obtenidos haciéndolos más precisos y confiables.

### 3.1.3. Equipos Utilizados

Se necesitan equipos y ensayos de laboratorio para la medición de parámetros del agua recirculada:

- Espectrofotómetro HACH DR 6000
- Papel tornasol
- Sonda multiparámetrica YSI Modelo 6920V2\_0

- Bureta 50 ml
- Matraz Erlenmeyer 250 ml
- Vasos de precipitado

### 3.1.4. Preparación Agua Ácida Sintética y medición de parámetros fisicoquímicos

Se realizó un análisis del agua potable, antes de preparar la muestra de agua ácida sintética a tratar, con el fin de identificar presencia de iones en ella. El agua potable contaba con 13 mg/L de  $\text{SO}_4^{2-}$  y 0,09 mg/L de Fe.

Parámetro	pH	Oxígeno Disuelto (mg/L $\text{O}_2$ )	Alcalinidad Total (mg/L $\text{CaCO}_3$ )	Acidez (mg/L $\text{CaCO}_3$ )	Hierro Total (mg/L Fe)	Sulfatos (mg/L $\text{SO}_4^{2-}$ )
Valor	<u>6,59</u>	<u>1,12</u>	<u>433</u>	<u>44</u>	<u>2,15</u>	<u>7,5</u>

Tabla 3. Resultados caracterización de agua “potable” durante el período de adaptación.

Fuente: (Autora).

Luego se preparó agua ácida a nivel de laboratorio, con base en valores usualmente presentados por un drenaje ácido minero. Para su posterior tratamiento dentro del prototipo de humedal, se preparó agua sintética para cada uno de los tres prototipos, con 14,06 L de agua potable (en bolsa) y 59,72 g de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Igualmente se agregó ácido sulfúrico concentrado para reducir su pH. Teóricamente se obtuvo una muestra de agua a tratar con las siguientes características:

#### AGUA ÁCIDA SINTÉTICA

Parámetro	Valor	Unidad
Volumen de agua a tratar	14,07	L
Sulfato de hierro heptahidratado	59,72	gr de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Hierro total	853,61	mg/L de Fe
Sulfatos	3394,53	mg/L de $\text{SO}_4^{2-}$
pH	2,88	

Tabla 4. Características de la preparación del agua ácida sintética.

Fuente: Autora.

Se añadió el agua ácida sintética a cada uno de los prototipos de manera gradual y se realizó recirculación continua durante 5 días, en los cuales se tomó una muestra cada 24 horas para su posterior análisis en el laboratorio.



Para el análisis de cada muestra fue necesario realizar una filtración de ellas, para evitar errores en la medición de los distintos parámetros debido a impurezas que estaban presentes en el agua. Igualmente se realizó una dilución de algunas muestras en la medición de los parámetros para poder trabajar sobre los rangos de detección de los equipos, específicamente las diluciones se realizaron a las muestras del agua a tratar en el prototipo.

- pH y oxígeno disuelto: para la determinación de estos parámetros se utilizó la sonda multiparámetrica mencionada, en la muestra sin filtrar.
- Alcalinidad Total: se tomó 50 ml de muestra en erlenmeyer, se agregaron 3 gotas de verde de bromocresol y se realizó titulación mediante ácido sulfúrico H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a una concentración de 0.02N. Posteriormente, la alcalinidad fue calculada utilizando la siguiente ecuación:

$$\text{Alcalinidad Total} = \frac{\text{Valor} * \text{Concentración Normal} * 50000 \text{ (mg)}}{\text{Volumen de muestra (L)}}$$

- Acidez: se realizó dilución 10/100 de la muestra, posteriormente se tomó 20 ml de muestra diluida en erlenmeyer, se agregaron 3 gotas de fenolftaleína y se realizó titulación mediante hidróxido de sodio NaOH a una concentración de 0.02N. La acidez fue calculada utilizando la siguiente ecuación:

$$\text{Acidez Total} = \frac{\text{Valor} * \text{Concentración Normal} * 50000 \text{ (mg)}}{\text{Volumen de muestra (L)}}$$

- Hierro Total: se realizó dilución 1/250 de la muestra, posteriormente se tomaron 10 ml de muestra diluida en vaso precipitado, se agregó un sobre de ferover y se realizó agitación durante 5 minutos, se deja reposar 10 minutos y se toma lectura en el equipo Hach.
- Sulfatos: se realizó dilución 1/250 de la muestra, posteriormente se tomó 25 ml de muestra diluida en vaso precipitado, se agrega 3 ml de solución buffer y una pizca de cloruro de bario BaCl<sub>2</sub>, se realizó agitación durante 5 minutos y se tomó lectura en el equipo Hach.

Para la determinación de hierro total y sulfatos, se realizó por duplicado a cada muestra. Las diluciones hechas con el fin de realizar una lectura óptima en los equipos son ajustadas al calcular cada uno de los parámetros.

## **3.2. Diseño experimental**

Dentro del diseño del prototipo se buscó la combinación de varias características previamente recomendadas en la literatura.

### **3.2.1. Período de adaptación:**

Primero se recircularon aproximadamente 16 L de agua potable en el prototipo de humedal para permitir una adaptación y proliferación de los microorganismos dentro del sustrato. Se utilizó agua potable (de bolsa plástica) con el fin de evitar que el cloro residual presente en el agua proveniente del acueducto (de la llave) pudiera afectar la presencia de los microorganismos sulfatoredutores. Esta recirculación se hizo con el pH neutro durante 7 días seguidos, después se tomó una muestra y se analizó en el laboratorio.

Después del período de adaptación de los microorganismos presentes en el sustrato, fue introducida de manera gradual el agua ácida preparada a nivel de laboratorio para que ésta sea recirculada a través del humedal, como se explica a continuación.

### **3.2.2. Funcionamiento del prototipo de Humedal Anaerobio:**

La construcción del prototipo de humedal anaerobio contará con: 2 tubos de PVC, de 1 m cada uno con un diámetro de 4", los cuales irán unidos por la parte inferior mediante otro tubo que permita conducir el agua al siguiente tubo de manera ascendente.

El primer tubo está vacío, y se llena hasta cierto nivel con el fin de que el agua fluya de manera gradual hacia el segundo tubo, el cual contiene el sustrato orgánico que actúa como humedal. En la parte inferior del tubo, el agua ácida satura primero el lecho de piedra caliza y fluye de manera ascendente hasta saturar el sustrato orgánico. (Figura 1)

Una bomba peristáltica instalada en el sistema en la parte superior, permitió recircular el agua al primer tubo de nuevo. Esta se activó mediante un sensor de nivel. Para el sustrato orgánico se utilizaron heces de caballo (14%), cascarilla de arroz (14%), aserrín (43%) y arcilla (29%). Estos materiales fueron escogidos dadas las características y la fácil accesibilidad de dichos compuestos.

El agua preparada permaneció en recirculación constante por medio de una bomba peristáltica, la cual se activará gracias a un sensor de nivel. La recirculación del agua sintética se llevó a cabo durante 5 días, en los cuales se tomó y analizó una muestra cada 24 horas. Se midieron los parámetros de pH, oxígeno disuelto, hierro total, sulfatos, acidez y alcalinidad.

Se realizó el procedimiento por triplicado, utilizando 3 prototipos de humedal a la vez, de este modo se controla más rigurosamente la experimentación y se hace posible el ajuste de los datos. Asimismo, la medición de los parámetros se llevó a cabo por duplicado.

Se supone una temperatura ambiente para el sistema diseñado. Es posible que al interior del sustrato exista algún aumento de ésta por las condiciones anaerobias y la actividad microbiana, sin embargo, por el tiempo de 120 horas establecido y el hecho de no suministrar calor al sistema, se desprecia ya que no fue medida.

### 3.2.3. Caudal

Para determinar el caudal del sistema, se utilizó el Método Volumétrico, el cual se basa en introducir en el sistema un volumen conocido de agua, y cronometrar el tiempo que se demora en salir del sistema. Se divide dicho volumen de agua que se recoge en el recipiente entre el tiempo que transcurre en coleccionar dicho volumen como se indica en la siguiente fórmula (Palma, 2018):

$$Caudal = \frac{Volumen\ del\ recipiente\ (L)}{Tiempo\ que\ tarda\ en\ llenarse\ (s)}$$

*Cálculo del Caudal.*

### 3.2.4. Eficiencia del Humedal

Dentro de la eficiencia del humedal se evaluó el porcentaje de remoción de hierro, sulfatos y acidez, las cuales son las características que hacen potencialmente contaminantes a las aguas ácidas mineras.

La eficiencia del humedal puede ser optimizada controlando variables críticas como la temperatura del reactor y el potencial de hidrogenación (pH) de las aguas residuales de entrada. (Tovar Rubiano, Molano Cosme, & Alba Lugo, 2013)

$$Remoción\ (\%) = \frac{(Valor_{inicial\ o\ anterior} - Valor_{final})}{Valor_{inicial\ o\ anterior}} * 100$$

La eficiencia del reactor depende directamente de dos factores con respecto a los procesos físico y biológico. El factor físico es la velocidad con la cual el agua residual recorre el medio y llega a la salida superior del tubo del reactor y el factor biológico es la calidad de las bacterias que se encuentran en el medio (Tovar Rubiano, Molano Cosme y Alba Lugo, 2013).

Se reportan eficiencias de hierro y zinc de hasta 99% con un pH neutro (Dufresne et al., 2015), así como también se reportan rendimientos de remoción que varían dentro de rangos entre 3% y 97 % y están positivamente correlacionados con el tiempo de retención hidráulico y el oxígeno disuelto en el influente del agua (Fernandez R et al., 2019)

Por otro lado, es importante proyectar los resultados obtenidos en términos del área o el volumen del humedal, evaluando la tasa de remoción al día.

La carga volumétrica se refiere a la carga del compuesto aplicado por unidad de volumen del filtro o medio empacado (CONAGUA, 2016). La carga de compuestos evaluados se evalúa como una tasa de remoción en términos del área o volumen del tratamiento, y se puede calcular de la siguiente manera (Wildeman et al., 1993)

$$Carga\ Volumétrica\ \left(\frac{g}{m^3d}\right) = \frac{\left[Q\ \left(\frac{m^3}{d}\right) * So\ \left(\frac{g}{m^3}\right)\right]}{V\ (m^3)}$$

$$Carga\ Ajustada\ al\ Área\ \left(\frac{g}{m^2d}\right) = \frac{\left[Q\ \left(\frac{m^3}{d}\right) * So\ \left(\frac{g}{m^3}\right)\right]}{Área\ (m^2)}$$

Donde,

Q = caudal

So = concentración medida

V = volumen de agua

#### 4. RESULTADOS

Los resultados obtenidos para el agua tratada, con un muestreo realizado cada 24 horas, se encuentran registrados en la Tabla 5. En esta, se registran los valores promedio de cada parámetro de acuerdo a su toma por duplicado.

Los valores característicos del agua ácida sintética son tomados como los valores iniciales (cero "0" horas) del sistema

pH						
	Tiempo en horas					
Dispositivo	0	24	48	72	96	120
Prototipo 1	2,88	6,07	5,28	5,42	6,09	5,81
Prototipo 2	2,88	4,63	6,15	5,29	6,28	6,29
Prototipo 3	2,88	5,21	5,92	6,15	6,31	5,35
Promedio	2,88	5,30	5,78	5,62	6,23	5,82
Oxígeno Disuelto (mg/L O <sub>2</sub> )						
	Tiempo en horas					
Dispositivo	0	24	48	72	96	120
Prototipo 1	6,39	1,81	6,21	5,7	2,58	5,18
Prototipo 2	6,39	7,08	6,01	7,4	5,74	4,43
Prototipo 3	6,39	7,01	5,63	5,83	5,13	6,45
Promedio	6,39	5,3	5,95	6,31	4,48	5,35

Tabla 5. Valores de pH y Oxígeno Disuelto

(Fuente: Autora)

Como se pudo observar, se obtuvo un incremento significativo del pH en al menos 2 unidades, a partir de las primeras 24 horas. También se alcanzaron valores de pH de 6 en los 3 prototipos ensayados a lo largo de las 120 horas manteniéndose próximo a la neutralidad. El prototipo 3 arrojó los resultados más coherentes con lo esperado, porque el aumento del pH fue gradual, sin embargo, a las 120 h se redujo su valor. En promedio el pH alcanza 6,3 como su máximo valor a las 96 horas.

El oxígeno disuelto inicial en el agua del sistema presentó un valor de 6,39 mg/L O<sub>2</sub> lo cual puede ser una fuente de oxígeno disponible para su reacción con las especies de metales en este caso el hierro. Durante las primeras 24 horas se redujo en promedio hasta 5,3 mgO<sub>2</sub>/L y posteriormente se redujo hasta 4,48 mgO<sub>2</sub>/L a las 96 horas siendo este su menor valor. La reducción del O<sub>2</sub> se explica por la interacción con el hierro disuelto, los sulfatos e indirectamente con la acción microbológica dentro del sistema.

<b>Acidez (mg/L CaCO<sub>3</sub>)</b>						
	<b>Tiempo en horas</b>					
<b>Dispositivo</b>	<b>0</b>	<b>24</b>	<b>48</b>	<b>72</b>	<b>96</b>	<b>120</b>
<b>Prototipo 1</b>	1500	1100	900	1000	800	800
<b>Prototipo 2</b>	1500	3000	1600	600	600	600
<b>Prototipo 3</b>	1500	1400	1250	1000	950	850
<b>Promedio</b>	1500	1833,33	1250	866,66	783,33	750

<b>Alcalinidad (mg/L CaCO<sub>3</sub>)</b>						
	<b>Tiempo en horas</b>					
<b>Dispositivo</b>	<b>0</b>	<b>24</b>	<b>48</b>	<b>72</b>	<b>96</b>	<b>120</b>
<b>Prototipo 1</b>	0	50	38	72	87	117
<b>Prototipo 2</b>	0	18	36	28	82	94
<b>Prototipo 3</b>	0	56	104	116	142	118
<b>Promedio</b>	0	41,33	59,33	72	103,67	109,67

*Tabla 6. Acidez y Alcalinidad*

La acidez presentó una elevación durante las primeras 24 horas principalmente dentro del prototipo 2, sin embargo, tras las 48 horas de recirculación, esta se reduce significativamente en los 3 sistemas manteniéndose con dicha tendencia hasta completar las 120 horas. El aumento de acidez puede llegar a ser un error de medición, así como la producción de ácidos por las reacciones dadas dentro del prototipo.

Desde las primeras 24 horas se evidenció la generación de alcalinidad y se pudo establecer que esta aumenta progresivamente hasta completar las 120 horas en general dentro de los 3 prototipos. La mayor alcalinidad alcanzada se de 109,7 mg/L CaCO<sub>3</sub>

<b>Hierro (mg/L Fe)</b>						
	<b>Tiempo en horas</b>					
<b>Dispositivo</b>	<b>0</b>	<b>24</b>	<b>48</b>	<b>72</b>	<b>96</b>	<b>120</b>
<b>Prototipo 1</b>	853,61	420	395	335	310	250
<b>Prototipo 2</b>	853,61	862,5	715	474,1	1327,5	510
<b>Prototipo 3</b>	853,61	500,00	438,75	433,75	370,00	397,50
<b>Promedio</b>	853,61	594,17	516,25	414,28	669,17	385,83

<b>Sulfatos (mg/L SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)</b>						
	<b>Tiempo en horas</b>					
<b>Dispositivo</b>	<b>0</b>	<b>24</b>	<b>48</b>	<b>72</b>	<b>96</b>	<b>120</b>
<b>Prototipo 1</b>	3394,53	4641,25	4373,5	4020,25	3690	3485
<b>Prototipo 2</b>	3394,53	5300,75	1971,25	1893,75	1154,55	1689,8
<b>Prototipo 3</b>	3394,53	5140,00	3695,75	2707,50	2225,50	216,55
<b>Promedio</b>	3394,53	5027,33	3346,83	2873,83	2356,68	1797,12

*Tabla 7. Hierro y Sulfatos*

Los resultados obtenidos respecto al hierro total, indicaron una reducción significativa, así como la clara tendencia a reducirse pasando de 853 mg/L a 385 mg/L en promedio. Dicho comportamiento describe consistencia de los valores en todos los prototipos.

Los sulfatos tuvieron una clara tendencia en incrementar durante las primeras 24 horas, posiblemente por las condiciones ácidas del agua sintética. Después de 48 horas de recirculación la tendencia promedio es hacia la reducción.

- **Caudal:**

El caudal estimado para el funcionamiento del prototipo es el de entrada y salida del sistema y cuya recirculación también depende de la bomba peristáltica por lo cual se tienen en cuenta las dimensiones del prototipo (Tabla 8).

<b>Prototipo</b>			
<b>Diámetro</b>	in	cm	m
	3,74	9,4996	0,094996
<b>Área (m<sup>2</sup>)</b>	0,007087638	<b>Volumen (m<sup>3</sup>)</b>	0,00637887

*Tabla 8. Dimensiones del prototipo.*

Se calculó el caudal mediante método volumétrico previamente explicado, en el cual se cronometró un tiempo de 4 minutos para la circulación de 280 ml de agua.

	<b>Volumen</b>	<b>Tiempo</b>
	280 ml	4,4 min
<b>Unidades</b>	<b>Caudal</b>	
ml/min	63,64	
L/min	0,064	
L/d	91,64	
L/s	0,0011	
m <sup>3</sup> /s	1,06061E-06	
m <sup>3</sup> /d	0,092	
m <sup>3</sup> /h	0,0038	

*Tabla 9. Caudal calculado.*

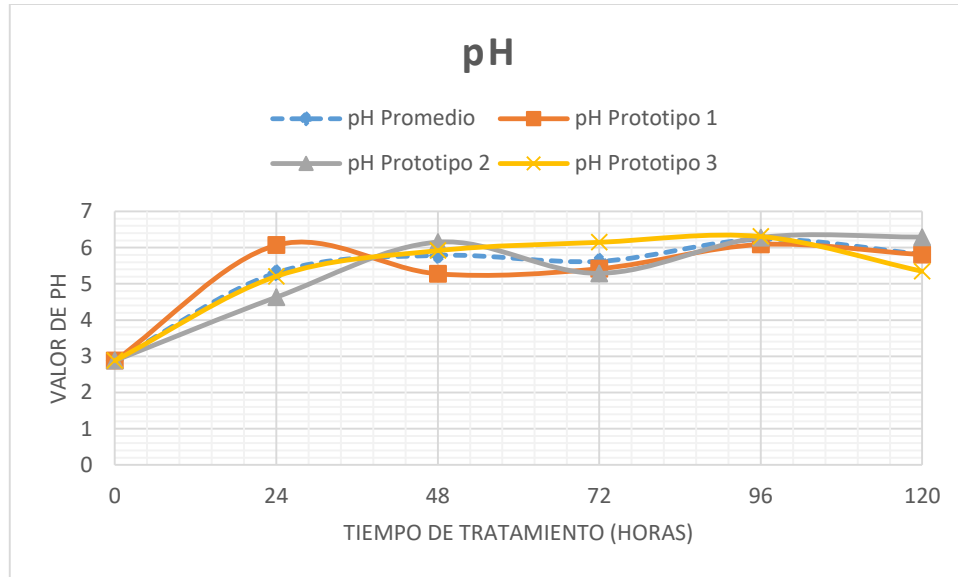
*Fuente: (Autora).*

Para dicho cálculo del caudal se tuvo en cuenta que la altura del humedal sería de 0,95 m, ya que esta es la altura máxima alcanzada por la lámina de agua antes de comenzar a circular hacia el otro tubo.

## 4.1. Análisis de resultados

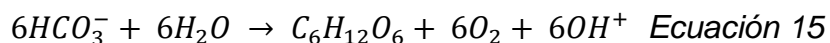
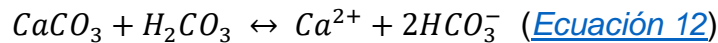
Los resultados obtenidos tras el desarrollo del montaje de los 3 prototipos, se analizan según el comportamiento de los parámetros medidos, la relación entre sí, por otro lado, la eficiencia del prototipo.

### 4.1.1. Comportamiento de Parámetros Medidos



Gráfica 1. Comportamiento del pH

En general el comportamiento del aumento del pH se puede explicar por la acción neutralizante del lecho de piedra caliza que, al contacto con el agua sintética disuelve el carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) elevando los niveles de carbonatos disueltos y su posible reacción con iones de sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) presentes en dicha agua. La caliza actúa como neutralizante propiciando las siguientes reacciones (Johnson & Hallberg, 2005):

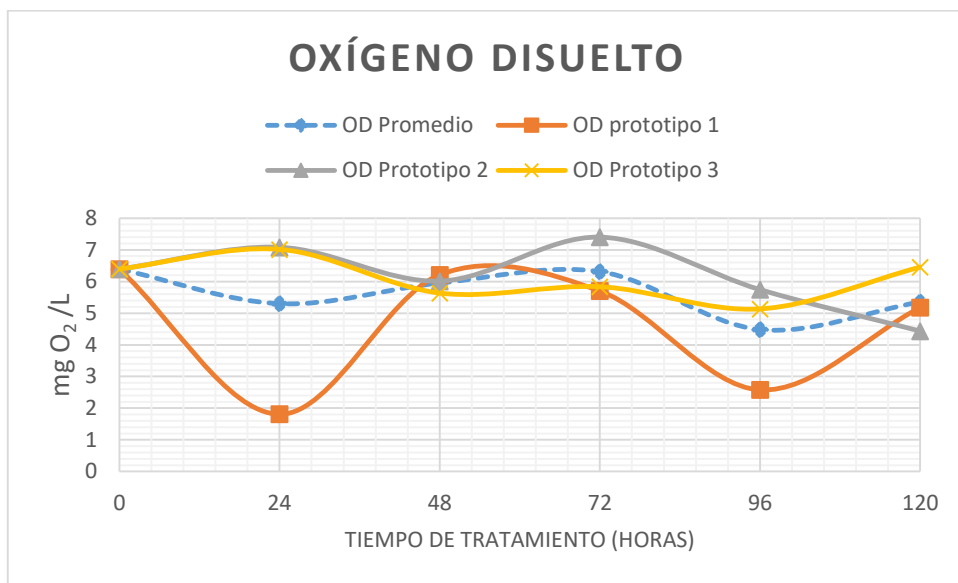


El flujo del agua a través de dicho medio filtrante seguido del sustrato orgánico permite que exista retención de iones metálicos también en el interior de este último, lo cual propicia una tendencia del sistema a estabilizarse hacia un pH más neutro. El comportamiento del pH muestra la posibilidad del efecto tampón al interior del sustrato y el medio filtrante.

Los valores de pH registrados para los prototipos 1 y 2 presentaron una tendencia que oscila entre 5 y 6 después de las primeras 24 horas.



También se observó en el prototipo 3 que el pH logra tener un incremento significativo durante las primeras 24 horas, alcanzando el valor de 6 unidades. Dentro de este prototipo el incremento del pH fue constante a diferencia de los otros dos. Durante el tratamiento presenta un comportamiento variable que oscila entre 5 y 6, el cual se estabiliza a las 96 horas. En la muestra de las 120 horas, el valor decae hasta 5,35 lo cual respalda la posibilidad de la variación por motivo del muestreo realizado y el almacenamiento de la muestra.



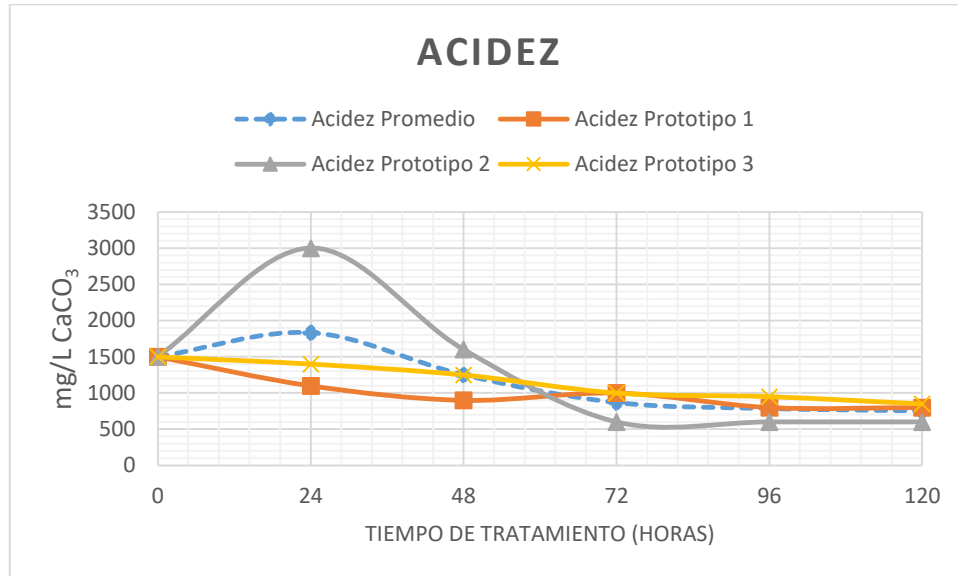
*Gráfica 2. Comportamiento Oxígeno disuelto*

En general el oxígeno disuelto presenta una tendencia a reducirse. Dentro del prototipo 1 los valores correspondientes a las primeras 24 horas pudieron deberse a una mayor tasa de actividad microbiológica dentro del sistema al iniciar su funcionamiento, así como a una mayor presencia de materia orgánica dentro del prototipo.

Si bien se trata de un sistema principalmente anaerobio, los niveles de oxígeno disuelto promedio, no presentan una disminución significativa. Existiría un aporte a dicho oxígeno por aireación en la recirculación del agua durante el tratamiento, esto último es más probable, que el consumo de oxígeno por BSR. Los valores de O<sub>2</sub> no descienden significativamente lo cual puede ser un indicador de la presencia mayoritaria de bacterias anaerobias, sin embargo, por este mismo motivo, los niveles elevados de O<sub>2</sub> podrían interferir con dicha población bacteriana.

Por otro lado, el valor que incrementa en más de 7 mg/L de O<sub>2</sub> para el prototipo 2 podría deberse a la toma de la muestra, donde pudo agitarse el agua permitiendo la transferencia de oxígeno en el recipiente de almacenamiento. El muestreo se hizo tras la recirculación del agua en el tubo vacío, y se almacenó la muestra en frascos, sin embargo, no se logró llenar todo el frasco por el tiempo que tarda en subir el agua y adicionalmente esta pudo agitarse durante su transporte.

El oxígeno disuelto también pudo estar manteniéndose dentro del sistema por la constante recirculación del agua y la caída de ésta desde la parte superior del humedal hacia el otro tubo.

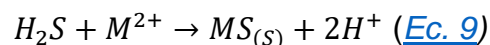
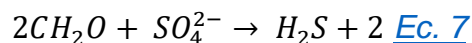


Gráfica 3. Comportamiento de la Acidez

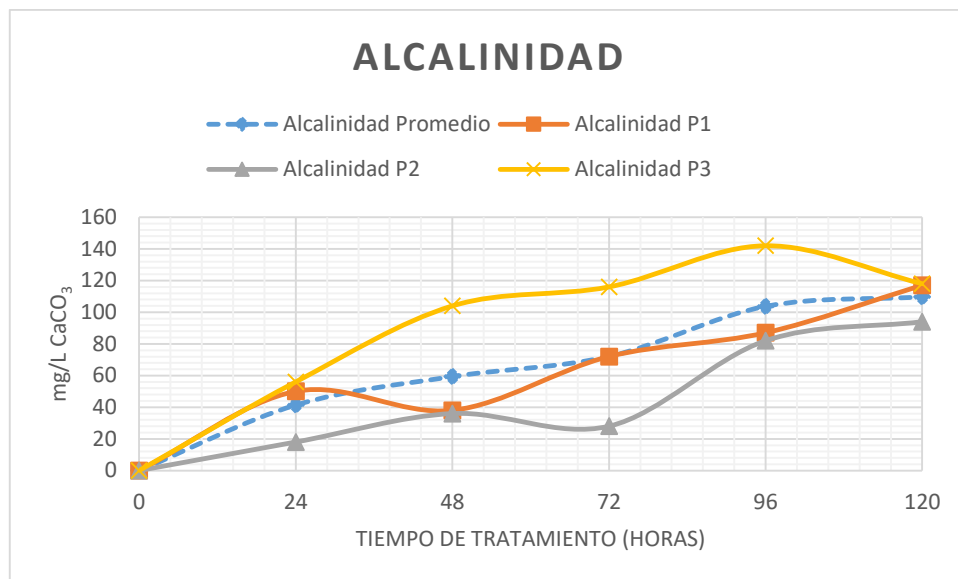
En general, se observó que, la acidez tiende hacia la reducción de manera gradual a partir de las 24 horas de funcionamiento del humedal.

En el prototipo 2 se presentó un incremento en la acidez del medio, y corresponde con los niveles de hierro más altos para las 24 horas en el mismo prototipo. La acidez normalmente incrementa con la presencia de iones de metales pesados (Chaparro & Ruiz, 2018). El incremento en este prototipo podría estar ligado a dicho incremento en iones de hierro y también por la dilución de materia orgánica, así como a errores posibles en la cuantificación de la acidez para esa muestra.

La sulfato-reducción que contribuye a la precipitación de un sulfuro metálico, propicia a su vez la liberación de hidrógeno ([Ec. 9](#)), con lo cual los niveles de acidez logran mantenerse en el medio y su reducción es progresiva



Como se observa en las ecuaciones 7 y 10, existe también generación de carbonatos, sin embargo, el medio es netamente ácido tras el tratamiento de 120 horas porque la reducción de acidez no es suficiente y sus niveles de CaCO<sub>3</sub> respecto a la alcalinidad obtenida, son superiores. Además, la disolución de materia orgánica aporta acidez al medio (Aduvire, 2006).

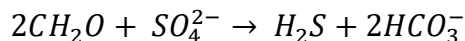


Gráfica 4. Comportamiento de Alcalinidad.

La tendencia promedio de la alcalinidad es hacia el incremento en sus valores desde las primeras 24 horas de forma significativa. Este parámetro presentó una varianza alta al compararse los resultados entre un prototipo y otro. Así mismo, la acidez inicial alta implica que se consumen los carbonatos más rápidamente, reaccionando con especies de ácido sulfúrico dentro del sistema, esto se evidencia al observar las curvas por cada prototipo.

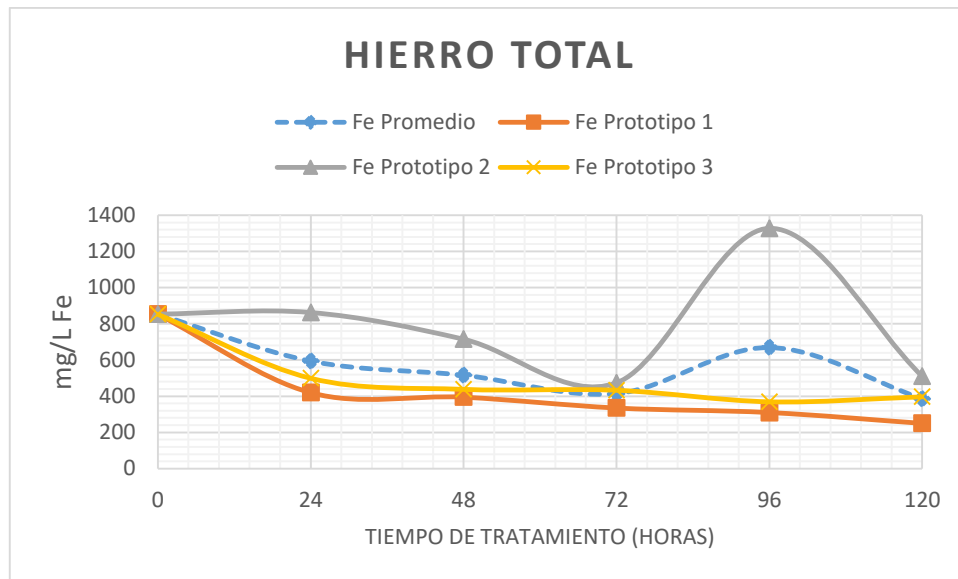
Tras 96 horas de recirculación, la alcalinidad alcanza su punto máximo, y a las 120 horas tiende a estabilizarse en el valor alcanzado.

El resultado de la reducción de sulfatos y hierro es la alcaligénesis, donde los microorganismos, en este caso BSR, consumen una base débil (bicarbonato) y generan una base fuerte (iones hidroxilo) ([Ec. 7](#)) (Johnson & Hallberg, 2005). Algunos autores sugieren que el TRH influye directamente con la producción de alcalinidad (Chaparro & Ruiz, 2018)



Durante el vaciado de los prototipos, se observó cierto recubrimiento en algunas gravas calizas. El recubrimiento observado podría ser la formación inicial de yeso sintético, lo cual concuerda también con la reducción de los sulfatos (Anexo: Fotos 9, 10 y 11).

La alcalinidad está presente en forma de bicarbonatos y los dos principales factores que afectan el pH en los procesos anaerobios son los ácidos carbónicos y los ácidos volátiles (CONAGUA, 2016). En este caso, se observó que existe generación de alcalinidad, sin embargo, al finalizar las 120 horas de recirculación del agua a tratar, no existió la suficiente alcalinidad para que el medio sea netamente alcalino, a pesar de alcanzar un incremento en el pH.

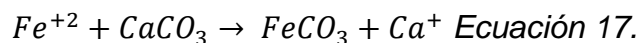


Gráfica 5. Comportamiento Hierro Total

El comportamiento promedio del hierro presenta una tendencia a la disminución, sin embargo, se observan fluctuaciones a lo largo del funcionamiento del sistema.

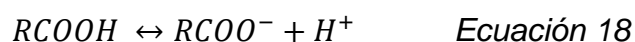
Los prototipos 1 y 3 mantienen un comportamiento muy similar a lo largo de las 120 horas de tratamiento, describiendo una reducción constante de hierro total desde el inicio del tratamiento.

Por otro lado, como se mencionó, el calcio puede reaccionar con los iones de sulfato y hierro, formando precipitados (Ben Ali, Neculita, Molson, Maqoud, & Zagury, 2019; Zubitur, 2004):



Las relaciones estequiométricas permiten observar las posibilidades de remoción del hierro mediante la reacción con otros compuestos dentro del humedal. La interacción directa entre el carbonato de calcio y los iones de hierro (II), pueden liberar iones de calcio y contribuir a la formación de carbonato de hierro que se deposita, lo cual se ve reflejado en el comportamiento obtenido (Ec. 17).

El sustrato orgánico se compone de altos contenidos de materiales húmicos y fúlvicos que garantizan una porosidad de 25 % como mínimo (Wildeman et al., 1993), con los cuales se garantiza el sostenimiento de las BSR. Al entrar en contacto con el agua a tratar, dichos materiales tienden a reaccionar de la siguiente manera:

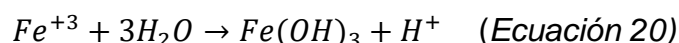


La R simboliza los materiales húmicos y fúlvicos. La M simboliza metales, en este caso el hierro\*

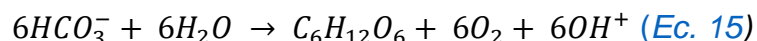


En el caso del prototipo 2, el alza de las concentraciones de hierro a las 96 horas pudo deberse a una desorción del metal posiblemente retenido dentro del sustrato orgánico por el tiempo de contacto con el agua, es decir, tras alcanzar un valor mínimo a las 72 horas, es posible que ocurriera una saturación dentro del sistema donde la reacción dada entre los materiales húmicos del sustrato y el hierro se revirtiera (Ecuación 19).

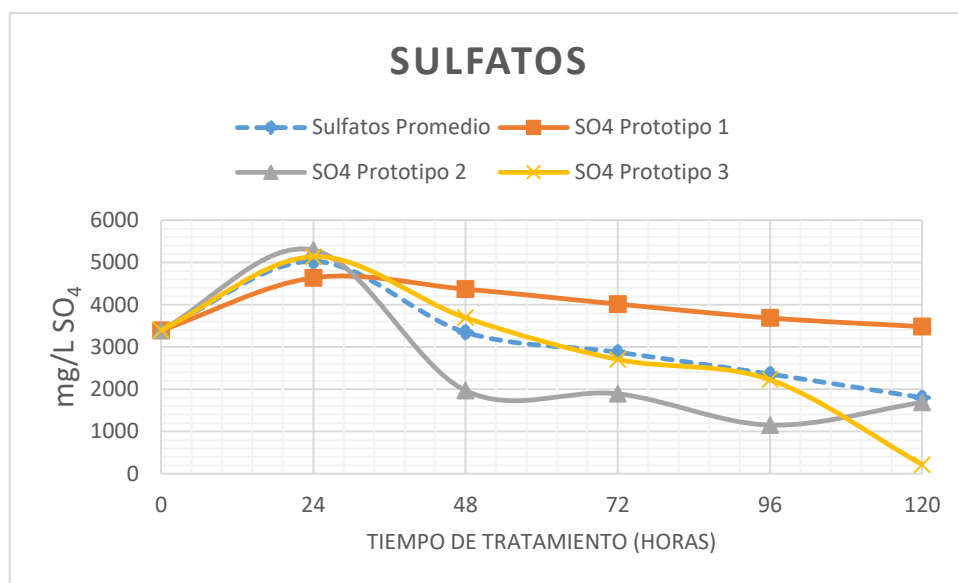
Por otro lado, la acidez del agua sintética puede contribuir a la oxidación del hierro (II), el cual estando en el medio del humedal, pudo tener la tendencia a formar un hidróxido y precipitarse, reduciendo las concentraciones de hierros en el efluente. De este modo el hidróxido de hierro se deposita en el sustrato:



Si el pH del sistema no fuera estable, los hidróxidos de hierro tenderían a disociarse de nuevo generando más iones de hierro (II) y liberando iones de hidrógeno.



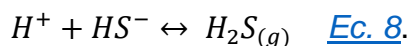
Un claro indicador de la remoción de Fe es la presencia de hidróxidos de hierro en la columna, estos elementos precipitan en los costados de la misma y se acumulan a medida que las columnas siguen recibiendo agua sintética (Werner, 2016). Para este caso, durante el desmonte de los prototipos (Anexo: Foto 7 y 8) se observan una coloración negra sobre las mangueras de recirculación, recubrimientos de material sobre el tubo y coloración negra en el agua evacuada.



Gráfica 6. Comportamiento de Sulfatos.

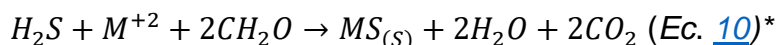
El comportamiento promedio de los sulfatos a lo largo del tiempo de operación del prototipo mostró una tendencia significativa a la reducción.

Para todos los prototipos se observó un aumento en los sulfatos en las primeras 24 horas; normalmente la materia orgánica pudo generar este aporte, también por la composición y el grado de descomposición del estiércol. El mencionado incremento en la concentración de sulfatos pudo deberse a la formación de ácido sulfhídrico tras la sulfatorreducción (Ec. 8), el cual, al ser un ácido débil puede transformarse rápidamente en iones de HS<sup>-</sup>.



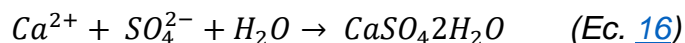
En el prototipo 1 se presentó la menor reducción de sulfatos. Esto concuerda con la baja remoción de acidez en dicho prototipo, lo cual propicia la presencia de dichos iones. Por otro lado, respecto a los prototipos 2 y 3 se evidenció una mayor reducción de los sulfatos siendo esta más gradual. La mayor remoción se observó a los 120 días en el prototipo 3, lo cual concuerda con el comportamiento de los demás factores fisicoquímicos medidos en este prototipo. Dicho descenso en la concentración de sulfatos a las 120 h pudo estar ligada a una mayor presencia de iones hierro y calcio con los cuales podría asociarse, así como con la mayor alcalinidad, dado que para el prototipo 3 se alcanzó una alcalinidad mayor que para los demás.

La sulfato-reducción (Ec. 7, Ec. 9 y 10) se evidenció tras los resultados obtenidos, la remoción alta de sulfatos sería un indicador de la acción de las BSR. La mayor parte del ácido sulfhídrico H<sub>2</sub>S producido se disociaría rápidamente en las condiciones proporcionadas por el humedal con el comportamiento de la acidez, de los sulfatos y la presencia de materia orgánica, contribuyendo también a la posible formación y precipitación de sulfuros de hierro (III).



\*donde (s) hace referencia a sólido o precipitado

Dicha remoción de sulfato constante, que pudo ser atribuible también a la precipitación y/o adsorción del sulfato con la piedra caliza, formando yeso o etringita (Cao, Zhang, Mao, Fang, & Yang, 2009). Tras la disolución de la piedra caliza (Ec. 12), quedan libres iones de calcio cuyo destino mas seguro sera su reaccion con sulfatos también presentes en el medio.

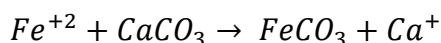
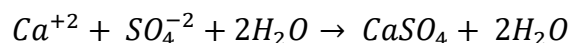


La remoción de sulfatos a través de formación de yeso se debe a que se tiene una alta concentración de sulfatos (mayor a 2500 en el influente), más el calcio añadido por la piedra caliza eleva el producto de solubilidad más allá de la saturación (Werner, 2016). Esto corresponde con el comportamiento de los sulfatos, donde la concentración inicial fue de 3394,53 mg/L de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

El comportamiento de los sulfatos es también un indicador de que el pH del medio era lo suficientemente alto para generar la posibilidad de precipitación de estos.

Al comparar los comportamientos de todos los parámetros a las 96 horas, concuerdan con la mayor generación de alcalinidad, la acidez que alcanza la concentración más baja, el pH más alto y el oxígeno disuelto promedio más bajo, todo esto para los 3 prototipos. La actividad microbiológica podría contribuir en alto grado con dichos comportamientos, respaldada por el comportamiento del hierro total y los sulfatos que también presentaron reducciones altas en el mismo muestreo.

Por otro lado, como se mencionó previamente, el calcio puede reaccionar con los iones de sulfato y hierro (Ben Ali et al., 2019; Zubitur, 2004) (Ec. 16 y Ec. 17)



Durante el desmonte y vaciado del sistema, se observó que la piedra caliza poseía un recubrimiento, debido a la ya mencionada formación de yeso ( $CaSO_4$ ). Esto último se verificó mediante una prueba de reactividad (Anexo, Foto 9 y 10). Algunas investigaciones que utilizaron corteza de pino como fuente de carbono en el sustrato, reportan que al haber altas concentraciones de sulfato y de iones de calcio, estas se precipitan formando yeso. Esto último se ve reflejado en una sustancia blanquecina que cubre la sección de la corteza de pino. Este producto es difícil de identificar ya que su solidificación requiere de mucho tiempo. (Werner, 2016).

La remoción de sulfatos a través de formación de yeso se debe a que se tiene una alta concentración de sulfatos, más el calcio añadido por la piedra caliza, eleva el producto de solubilidad más allá de la saturación. Esto ocurre para concentraciones de sulfato mayores a 2500 mg/L (Aubé & Zinck, 2003), que si bien son concentraciones que concuerdan con las del presente estudio, no se reducen en más de 50% tras el tratamiento.

La porosidad del sustrato se consideró entre 30y 40%, según las fuentes consultadas (Rabat & Trapote, 2016; Wildeman et al., 1993) y por la composición del mismo, (estiércol de caballo, arcilla, aserrín, cascarilla de arroz y caliza) juega un papel relevante en la remoción de hierros y sulfatos, en este caso significativa y medianamente eficiente respectivamente. La porosidad permite no solo el flujo efectivo del agua sino la deposición efectiva de los posibles precipitados formados por hierros, sulfatos y calcio.

Las vías o caminos preferenciales que pueden presentarse al interior del sustrato orgánico, están ligados a la porosidad de dicho medio, por lo cual es posible que para cada parámetro medido especialmente sulfatos y hierro, se generen caminos preferenciales mediante los cuales el transporte y movimiento de los compuestos es más fácil (Zubitur, 2004). Dicho fenómeno podía explicar las variaciones entre las mediciones al comparar los tres prototipos.

#### 4.1.2. Eficiencia de remoción del prototipo

Para determinar la eficiencia del prototipo de humedal, se calculó el porcentaje de remoción (%) y la masa removida por unidad de área y tiempo ( $\text{g}/\text{m}^2\text{d}$ ) y por unidad de volumen y tiempo ( $\text{g}/\text{m}^3\text{d}$ ), las cuales se denominan cargas superficiales y volumétricas. El prototipo poseía un área transversal de  $0,0071 \text{ m}^2$ , y la bomba, mediante cálculo volumétrico, aportó un caudal de recirculación de  $0,09 \text{ m}^3/\text{d}$ .

- **Porcentaje (%) de remoción**

El porcentaje de remoción se calculó respecto al valor inicial (hora cero) del agua sintética entrante y también se calculó la remoción diaria, cada una respecto al día anterior. Los resultados obtenidos, de dichas remociones se encuentran registrados en la siguiente tabla y los comportamientos de los mismos se encuentran registrados en la gráfica 9.

<b>Remoción %</b>						
	0 horas	24 horas	48 horas	72 horas	96 horas	120 horas
<u>Hierro mg/L</u>	853,61	460,00	416,88	384,38	340	323,75
<i>Remoción diaria (%)</i>		46,11	9,38	7,79	11,54	4,78
<i>Remoción total (%)</i>		46,11	51,16	54,97	60,17	<b>62,07</b>
<u>Sulfatos mg/L</u>	3394,53	5027,33	3346,83	2873,83	2356,68	1797,12
<i>Remoción diaria (%)</i>		0	33,43	14,13	17,99	23,74
<i>Remoción total (%)</i>		0	1,41	15,34	30,57	<b>47,06</b>
<u>Acidez mg/L <math>\text{CaCO}_3</math></u>	1500	1833,33	1250	866,67	783,33	750
<i>Remoción diaria (%)</i>		0	31,82	30,67	9,62	4,26
<i>Remoción total (%)</i>		0	16,67	42,22	47,78	<b>50</b>

Tabla 11. Porcentajes de remoción

La remoción diaria representa el porcentaje que se remueve cada 24 horas en cada parámetro. El porcentaje de remoción total hace referencia a la remoción que alcanza el humedal tras las horas de tratamiento indicadas.

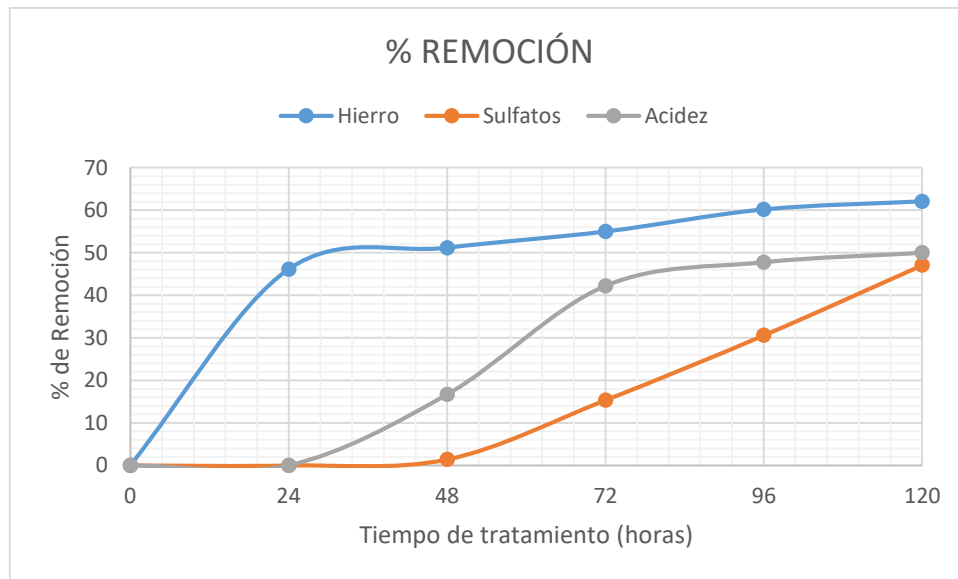
Las remociones diarias evidencian un comportamiento más detallado de cada parámetro respecto a la remoción puntual. La remoción diaria del hierro reflejó las fluctuaciones descritas previamente, entre las 96 y las 120 horas se evidenció la menor remoción.

La tasa remoción de sulfatos pasa de ser del 33% entre las 24 y las 48 horas, a ser del 14% entre las 48 y 72 horas.

La remoción de la acidez reveló un comportamiento más gradual, y tiene casi la misma tasa de remoción entre las 24 y 48h y luego entre las 48 y 72 horas. Se observó que la remoción se reduce después de las 96 horas de tratamiento.

Las remociones totales del sistema, es decir las calculadas respecto al valor inicial de la hora cero (0) se observan en la gráfica 9.





Gráfica 9. Porcentaje de Remoción

La remoción promedio de hierro al final del tratamiento fue del 62%. La distribución o saturación del sustrato, explicada previamente, pudo generar estos resultados, porque se evidenció que existió remoción alta en 2 de los 3 prototipos.

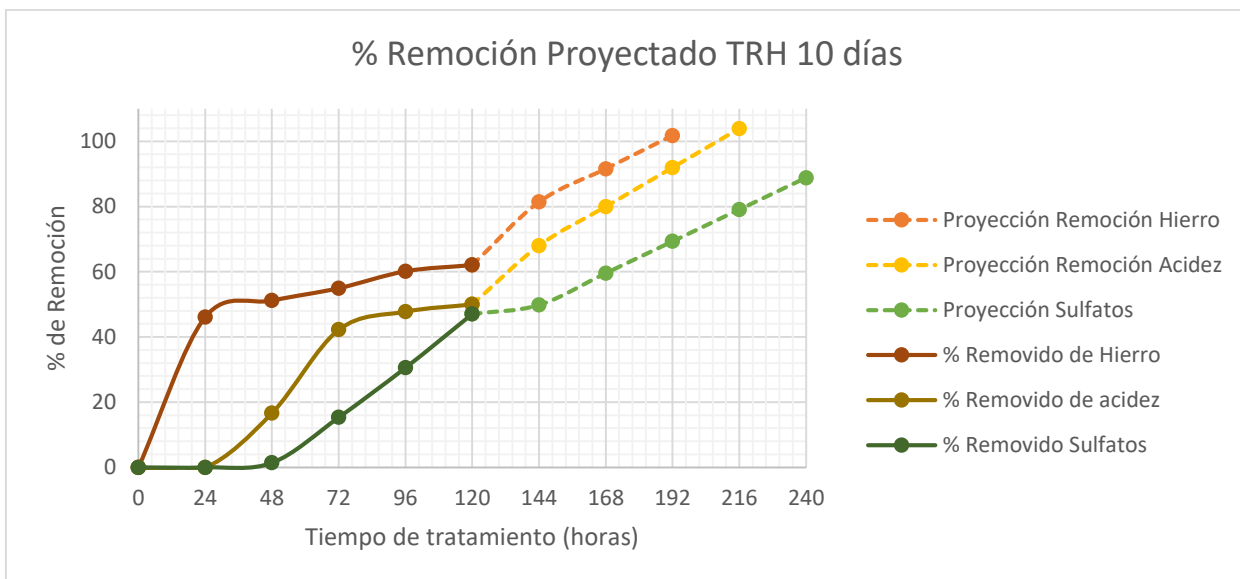
La remoción promedio de los sulfatos al final del tratamiento fue del 47,06%, lo cual muestra que no se logra una óptima eficiencia para este parámetro dentro del sistema. En el prototipo 3 la remoción fue del 93%, revelando un aumento exponencial durante las últimas 24 horas del tratamiento, muy posiblemente gracias a la precipitación de  $\text{CaSO}_4$  y  $\text{Fe}_2\text{S}$  (Ec. 17). Esto pudo estar ligado a la reducción de alcalinización a las 120 horas también, por el cubrimiento del lecho.

La acidez alcanzó una remoción del 50%. Dicha remoción empezó a decaer a partir de las 96 horas y está directamente relacionada con la capacidad de neutralización del medio.

Se realizó una regresión lineal de acuerdo con el comportamiento de los datos obtenidos, con el fin de pronosticar el tiempo de retención hidráulica que requeriría el sistema para lograr una remoción entre el 80 y 100% de los sulfatos, la acidez y el hierro.

Tiempo horas	24	48	72	96	120	144	168	192	216	240	264
% Remoción de Hierro	46,11	51,16	54,97	60,17	<b>62,07</b>	81,38	91,56	101,74	-	-	-
% de remoción de acidez	0	16,67	42,22	47,78	<b>50</b>	68	79,97	91,94	103,90	-	-
% de remoción de sulfatos	0	1,41	15,34	30,57	<b>47,06</b>	49,82	59,57	69,31	79,05	88,79	98,53

Tabla 10. % Remoción proyectado en el tiempo



Gráfica 10. TRH proyectado

Se obtiene que para lograr una remoción cercana al 100% de hierro total, se necesitan 192 horas de tratamiento dentro del sistema propuesto, es decir, 72 horas más de tratamiento.

Para lograr una remoción efectiva de acidez con el humedal, se estima un tiempo de retención hidráulico de 216 horas aproximadamente, dado que el comportamiento obtenido en cuanto a este parámetro, mostro una menor tasa en la remoción y disminución de concentración.

En cuanto a los sulfatos, con un TRH de 10 días, es decir 240 horas de tratamiento, se estima que la remoción llega a ser del 89%, alcanzando un nivel de eficiencia alta, sin embargo, solo tras 11 días de tratamiento se estima con un 99% aproximadamente.

A pesar de que para el hierro el porcentaje de remoción óptimo se puede alcanzar en un menor tiempo que para los sulfatos y la acidez, hay que tener en cuenta que, durante las últimas 24 horas del tratamiento hecho, el hierro muestra una menor tasa de remoción.

Se concluye que al ajustar el sistema a un TRH de 240 horas (10 días) de tratamiento, se obtendrían resultados satisfactorios en cuanto a la remoción de hierro total, sulfatos y acidez, el sistema es eficiente para el tratamiento de un DAM potencial con las características señaladas en el presente estudio.

- **Cargas ajustadas al volumen y al área del humedal**

Una vez medidas las características fisicoquímicas del agua tratada durante 120 horas, es posible calcular las cargas de cada uno, ajustadas al volumen, lo cual permitió observar la proporción de hierro, sulfatos y acidez removidos con relación al volumen del humedal, así como la cantidad de alcalinidad producida.

Parámetro	Cantidad	0 horas	120 horas	Remoción (g/m <sup>3</sup> .día)
<b>Acidez</b>	Concentración (mg/L)	1500	750	
	Carga Volumétrica (g/m <sup>3</sup> .día)	20,05	10,03	10,02
<b>Hierro</b>	Concentración (mg/L)	853,61	323,75	
	Carga Volumétrica (g/m <sup>3</sup> .día)	11,41	4,33	7,08
<b>Sulfatos</b>	Concentración (mg/L)	3394,53	1797,12	
	Carga Volumétrica (g/m <sup>3</sup> .día)	45,38	24,02	21,35
<b>Alcalinidad</b>	Concentración (mg/L)	0	109,67	
	Carga Volumétrica (g/m <sup>3</sup> .día)	0	1,47	

*Tabla 10. Carga ajustada al volumen*

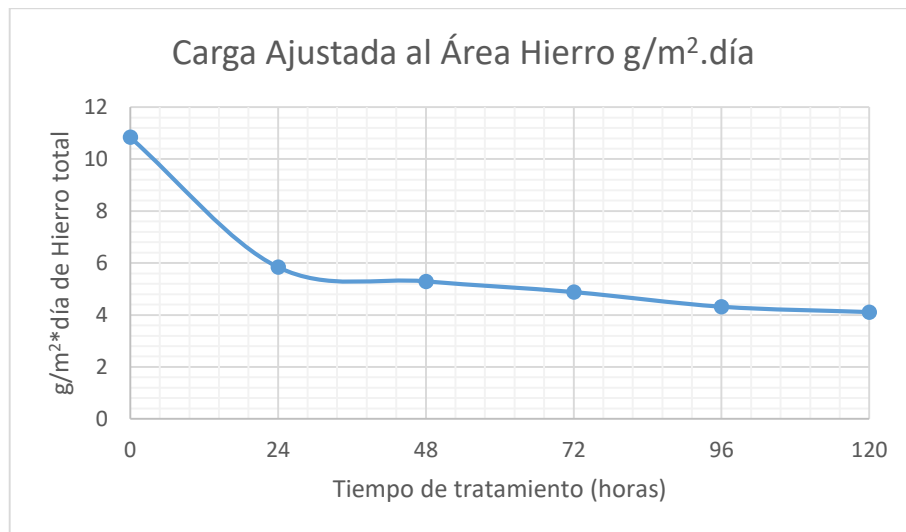
Respecto a la alcalinidad, los valores presentados en la *Tabla 10* se refieren a la producción de alcalinidad dentro del sistema, en el caso del humedal, se calculó que se producen 1,47 g/m<sup>3</sup>\*día

Parámetro	Cantidad	0	120	Remoción (g/m <sup>2</sup> .día)
<b>Acidez</b>	Concentración (mg/L)	1500	750	
	Carga (g/m <sup>2</sup> .día)	19,05	9,52	<b>9,52</b>
<b>Hierro</b>	Concentración (mg/L)	853,61	323,75	
	Carga (g/m <sup>2</sup> .día)	10,84	4,11	<b>6,73</b>
<b>Sulfatos</b>	Concentración (mg/L)	3394,53	1797,12	
	Carga (g/m <sup>2</sup> .día)	43,10	22,82	<b>20,28</b>
<b>Alcalinidad</b>	Concentración (mg/L)	0	109,67	
	Carga (g/m <sup>2</sup> .día)	0	1,39	

*Tabla 11. Carga ajustada al área*

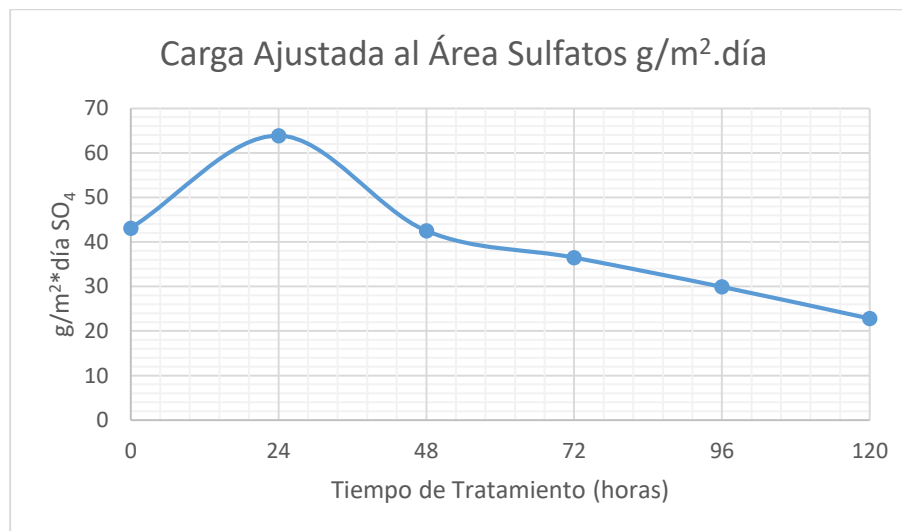
Por otro lado, se estimó la carga ajustada al área del humedal con el fin de hacer una comparación con la literatura revisada, sin embargo, al ser humedales en columna, cuyo diseño es vertical, se consideró la carga volumétrica resultante como referencia.

Respecto a la alcalinidad, los valores presentados en la *Tabla 11* se refieren a la producción de alcalinidad dentro del sistema, en el caso del humedal, se calcula que se produce  $1,39 \text{ g/m}^3 \cdot \text{día}$



*Gráfica 7. Variación Carga de Hierro*

La remoción de hierro en el sistema fue de  $6,73 \text{ g/m}^3 \cdot \text{día}$  lo cual indica que después de 120 horas de recirculación, el sistema remueve  $6,73 \text{ g}$  de hierro, por cada metro cúbico del volumen del sistema al día.

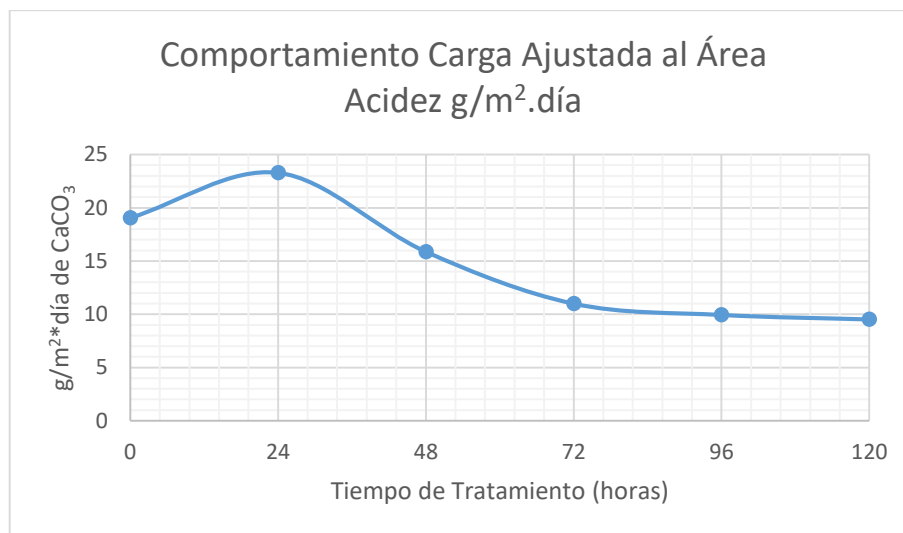


*Gráfica 8. Comportamiento de Carga de Sulfatos*

Al final del tratamiento se remueven 20,28 g de sulfatos por cada metro cuadrado del humedal en un día; eso indica que la remoción alcanzada es de al menos el 50% pasando de 43 a 22 g/m<sup>2</sup>\*día y muestra la eficiencia del prototipo, sugiriendo reacciones completas de los sulfatos con calcio o con materia orgánica (Ec. 7).

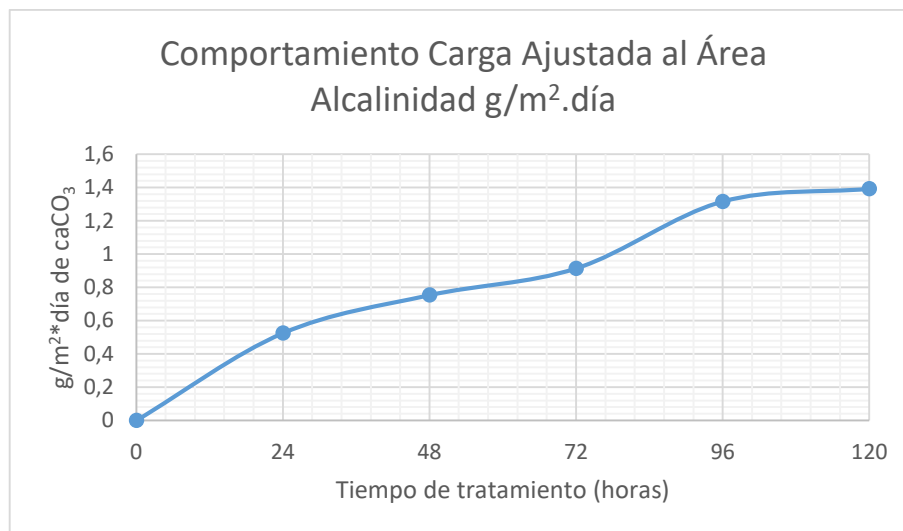
Existen fuentes que indican que en un tiempo temprano de los tratamientos con humedales, la reducción de sulfatos por absorción o coprecipitación con oxi-hidróxidos de hierro puede ocurrir (Christensen, Laake, & Lien., 1996; Waybrant, Blowes, & Ptacek, 1998; Zagury, Kulnieks, & Neculita., 2006). Por otro lado, se resalta la importancia de la distinción entre la cantidad de sulfatos removidos y la tasa de remoción por sulfato-reducción. La primera se relaciona con el área superficial disponible y el TRH y la segunda depende de la concentración inicial de sulfatos en el alfuente (Lyew & Sheppard, 1999).

En este caso y de acuerdo con lo citado, la concentración inicial de sulfatos se ve reducida en el 50% lo cual podría ser otro indicador de la sulfatorreducción.



*Gráfica 9. Comportamiento Carga de Acidez*

Durante las primeras 24 horas se observó un incremento de la carga de acidez, sin embargo, se evidenció una disminución efectiva después de las 24 horas de tratamiento. Tras el tratamiento de 120 horas, se observó que la acidez se reduce a una tasa de 9,52 g/m<sup>2</sup>\*día.



*Gráfica 10. Comportamiento carga de la Alcalinidad*

El sistema es capaz de generar alcalinidad gradualmente donde a las 120 horas se alcanza una tasa de generación de 1,39 g/m<sup>2</sup>\*día. Este incremento gradual y constante indica que a las 120 horas aún no se alcanzó la máxima generación de alcalinidad.

La piedra caliza se satura después de determinado tiempo de reacción, no pudiendo interactuar con los iones principalmente mediante la adsorción de los mismos (Werner, 2016). En este caso la conformación de sulfuros metálicos precipitados sobre el lecho limita dicha capacidad de interacción de la piedra caliza y genera un recubrimiento que puede reducir la tasa de reacción de esta y la generación de carbonatos. Esto podría explicar el comportamiento correspondiente a la remoción de sulfatos y hierros, y el comportamiento de la remoción de la acidez.

Por otro lado, la sulfato-reducción puede generar carbonatos y existe la posibilidad de que el tiempo de retención no fuera el suficiente para propiciar la suficiente generación por vía microbiológica.

#### **4.2. Análisis de resultados respecto a investigaciones previas**

La revisión bibliográfica permitió observar el desempeño de diferentes casos de humedales tanto verticales como horizontales, así como de reactores anaerobios en la remoción de metales pesados y parámetros fisicoquímicos característicos como los sulfuros y el pH. Los resultados de dichas investigaciones se resumen en la siguiente tabla, se enfatiza únicamente en el sustrato utilizado y la remoción alcanzada:

Las investigaciones citadas a continuación permiten analizar y contrastar los resultados obtenidos con el diseño del prototipo:

Existen diversas fuentes cuyas investigaciones se llevan a cabo en universidades de Perú, dentro de ellas, Licapa propone un sistema de humedales artificiales con las siguientes características: 1.08m de largo, 0.72 m de ancho y 1.00 m de profundidad. Se utilizó grava de 1 a 1.5 pulgadas de diámetro como material de soporte de las raíces de la totora (*Scirpus californicus*). El drenaje ácido de mina fue sometido al tratamiento durante 48 horas, tomando muestras cada 12 horas, para la determinación de la concentración de hierro por el método de absorción atómica. Con la composición del sustrato de 80% de estiércol de vaca y 20% de musgo y aserrín (1:1), se removió un 97.66% de hierro para dicho tiempo de retención de 48 horas (Licapa, 2015). La principal diferencia entre el sistema descrito y el presente, es la presencia-ausencia de oxígeno, las demás condiciones son muy similares, sin embargo, la remoción de hierro alcanza a ser óptima en la fuente estudiada

Una investigación realizada por Dufresne en Canadá, utilizó un humedal de flujo vertical plantado con una 98,6% en remoción de hierro y un humedal de flujo vertical sin plantar que presentó un 92,7% de remoción de hierro (Dufresne et al., 2015). Comparándolo con el presente estudio, las remociones son altas, aunque se encuentran diferencias en condiciones de operación donde el caudal utilizado es de 1,5 ml/min mientras que en la presente investigación es mucho mayor con 63 ml/min.

Otra investigación realizada por Macías, propone un tratamiento de DAM con un humedal anaerobio, un pH de 3 y acidez neta de 1800 mg/L de CaCO<sub>3</sub>, concentraciones de 275 mg/L de hierro y 3600 mg/L de SO<sub>4</sub>, así como de otros metales pesados, utilizando un sistema de neutralización con lechos de caliza, mostró una oxidación del 65% de hierro (Macías, Caraballo, Nieto, Rötting, & Ayora, 2012).

El sistema removió una media de 1350 mg/L de CaCO<sub>3</sub> de acidez correspondiente al 71% del influente y la tasa de remoción de hierro fue entre 150 y 300 mg/L (Macías et al., 2012). En dicha investigación las características y condiciones son muy similares al presente estudio, se alcanzó una generación de alcalinidad de 240 mg/L y una remoción de hierro de 95% lo cual indica que si es posible alcanzar valores mayores de alcalinidad con un sistema como el presentado. La comparación entre las dos investigaciones respalda la hipótesis planteada para el presente estudio, donde las proporciones utilizadas dentro del sustrato deban variarse para aportar mayor materia orgánica que propicie la sulfato reducción, la generación de alcalinidad y la precipitación de hierro.

Por otro lado, hay que tener en cuenta que la concentración inicial de hierro es al menos la cuarta parte de la concentración inicial de hierro en la presente investigación.

En comparación con otras investigaciones hechas con sistemas de Humedales anaerobios, que también utilizan un DAM sintético, se revisan diversas fuentes y se tiene que:

Un sistema a escala laboratorio realizado por Zubitur en 2004, consistió en tres columnas de 30 cm de altura y 6,4 cm de diámetro, siendo más pequeño que el sistema de la presente investigación (Zubitur, 2004). Utilizaron sustrato compuesto de estiércol de caballo, donde obtienen que el pH sube a 6,1 y hay una remoción de hierro del 95%,

mientras que en la presente investigación fue del 62%. La generación de alcalinidad fue otra diferencia aparentemente notable pues alcanzaron en dicho estudio 240 mg CaCO<sub>3</sub>/L, mientras que en la presente investigación se alcanzan apenas 109 mg CaCO<sub>3</sub>/L. Dichas diferencias son considerables si se recalca en el tamaño del sistema, así como la duración del tratamiento que fue de 72 horas. Por otro lado, las proporciones del sustrato en el estudio, son de 50-50 entre caliza y materia orgánica, lo cual coincide con las proporciones dentro del humedal propuesto en la presente investigación.

Experimentaciones realizadas por Sheoran en años distintos y con sistemas de tratamiento distintos muestran resultados diferentes. En una primera investigación utilizando un bioreactor con un sustrato de estiércol de búfalo, cabra y vaca y un TRH de 10 días, se obtienen sulfatos finales de 1922 mg/L siendo una remoción de 45% (Choudhary & Sheoran, 2011). En comparación con la presente investigación, la eficiencia fue similar, y los sulfatos finales obtenidos son de 1797,11 mg/L y un 47% de remoción.

En una investigación posterior, el mismo autor propone un tratamiento mediante un humedal anaerobio durante 168 horas, con un pH inicial de 2.93, en una columna de 0,2 m de altura y sulfatos iniciales de 445 mg/L (Sheoran, 2018). Dicha concentración de sulfatos es mucho menor a la trabajada inicialmente en la presente investigación (3394,5 mg/L). La investigación reportada describe una mayor remoción las primeras 24 h donde pH ascendió a 7 y los sulfatos se redujeron a 320 mg/L junto con la acidez. La alcalinidad generada fue de 204.30 mg/L de CaCO<sub>3</sub> (Sheoran, 2018). La remoción de sulfatos fue mayor en la presente investigación sin embargo la alcalinidad alcanzada dentro de dicha investigación es casi el doble de la registrada en el presente documento. Por otro lado, se registra una remoción de hierro superior al 90% a diferencia de la remoción de hierro de la investigación presente (62%). El tamaño del humedal es mucho menor que el de la presente investigación, sin embargo, tiene un mayor tiempo de retención hidráulica.

En la Universidad de Chile se reporta una investigación consistente en columnas compuestas de piedra caliza como medio filtrante, inoculadas con bacterias sulfato reductoras que utilizan corteza de pino como fuente de carbono. A diferencia de la presente investigación, las BSR se inoculan dentro del sustrato mencionado (Werner Sánchez, 2016).

En comparación con dicho estudio de Werner Sánchez, la remoción de sulfatos (50%) fue similar en el presente estudio (47%), contrario a lo ocurrido con el hierro en este estudio (62%), la remoción en el estudio de Werner es cercana al 100% (Werner, 2016). La eficiencia del humedal anaerobio se evidencia en la remoción de al menos 1500 mg/L de sulfatos es decir 50% en la concentración de sulfatos, datos que concuerdan con los obtenidos en la presente investigación donde se reducen al menos 1300mg/L de SO<sub>4</sub>. Para los resultados obtenidos hay que tener en cuenta que el tiempo de contacto en el estudio citado es de 14 días, mientras que en el presente estudio es de 5 días.

La principal diferencia entre las dos investigaciones es el tamaño del sistema de tratamiento, mientras que en la presente investigación se utilizan columnas de 1 m, en este se utilizan columnas de 50 cm, además, el flujo del agua es vertical descendente.



Asimismo, reportan que las bacterias sulfato reductoras no se adecuaron al sistema en un 100% pues sólo respondían tras una inoculación.

Según Demchak, se alcanzaron remociones de 30g/m<sup>2</sup>\*día (40%) de acidez y 60% de hierro utilizando humedales de flujo vertical con una capa de 40 cm de sustrato orgánico de compost de champiñón y estiércol de caballo, combinado con piedra caliza (Demchak et al., 2011). Estas condiciones son muy similares al presente estudio, en cuanto a la remoción de hierro. En la remoción de acidez, en ambos tratamientos se obtuvo al menos un 50%, sin embargo en términos de carga de acidez, se remueven 9,52 g/m<sup>2</sup>\*día con el sistema aquí propuesto, lo cual se ve directamente influenciado por el tamaño de cada sistema, pues en el estudio citado los humedales se construyen in situ.

Otras investigaciones realizadas por Vásquez y Escobar, se centran en la descripción del sustrato orgánico dentro de humedales anaerobios en columna, de flujo continuo (Vasquez, Escobar, Neculita, Arbeli, & Roldan, 2016). El sustrato se compone de estiércol de vaca (15%), compost de champiñón (10%), aserrín (25 %), sedimentos (15 %), grava (20 %), y piedra caliza (15 %) (Vasquez; Escobar, *et al.*, 2016). Este tipo de conformación de sustrato, donde se mezclan varios componentes que pueden aportar o no mayor cantidad de materia orgánica, son similares al sustrato utilizado en la presente investigación, sin embargo, una de las diferencias mayores es la utilización de arcilla. Las diferencias entre las investigaciones se ven relegadas en que se reporta una remoción de sulfatos del 77%, a diferencia de la obtenida en el presente estudio (47%). El estudio citado arroja una remoción del 80% de hierro e indica la formación de un precipitado negro en el fondo de los reactores, similar al fenómeno identificado en el presente estudio (Anexo, Foto 7 y 8). Este fenómeno lo atribuyen a la sulfatorreducción biológica porque el sulfato es el aceptor final de electrones, formando sulfuro de hierro (Vasquez et al., 2016)

Otro fuente consultada, describe un estudio realizado con humedales en columna a escala laboratorio, que utilizó sustrato compuesto con cáscaras (Bavandpour et al., 2018). Reporta una remoción de 99% de hierro con una remoción de 9,72 g/m<sup>3</sup>\*d. En comparación con la presente investigación donde la remoción de hierro obtenida es menor, con 7,08 g/m<sup>3</sup>\*día. La investigación describe una relación lineal entre el pH y la remoción e infieren que el proceso predominante fue la remoción abiótica (Bavandpour et al., 2018). El tamaño de en el reactor citado es de 80 cm y el diametro de la columna es de 8 cm, lo cual lo hace similar aunque de menor tamaño al humedal utilizado en la presente investigación (1m y diámetro de 10cm). Por otro lado, la diferencia en los resultados obtenidos puede radicar en que la concentracion inicial de hierro fue de 200mg/L mientras que en la presente investigacion fue de 853 mg/L.

Una investigación llevada a cabo por Nielsen (Nielsen et al., 2019), reporta un sistema de columnas anaerobias con capacidad de 1 L, cuyas fuentes de carbono fueron directas (metanol y etilenglicol), y cuya eficiencia en la remoción de sulfatos es del 71,2%(Nielsen et al., 2019). Como fuente indirecta de carbono utiliza aceite de papa, residuos de cervecera, turba y cascarilla obteniendo 5,3% de eficiencia de remoción de sulfatos (Nielsen et al., 2019). A diferencia de dicho sistema, en el presente estudio se utilizó una

fuentes indirectas de carbono, sin embargo, se obtuvo mayor remoción de sulfatos 47% sin llegar a ser óptima. Por otro lado, cabe resaltar que dentro de dicha investigación se mantuvo una temperatura baja, de 5 °C. Contrario a lo observado respecto a las anteriores fuentes citadas, en ésta última la remoción del sistema respecto a hierro fue menor que la investigación presente a pesar de ser un sistema de menor tamaño.

Otro humedal anaerobio que solo utiliza calcita y dolomita, logra alcanzar un pH de 7,12 y una remoción de hierro del 66% (Rakotonimaro, Neculita, Bussière, & Zagury, 2016). Dichos resultados concuerdan más con la presente investigación, donde se alcanzó 62% de remoción de hierro a pesar de que la principal diferencia entre los sistemas es la utilización del sustrato orgánico, así como el tamaño del humedal (volumen del humedal es de 60L en la fuente reportada). Dicha similitud podría deberse a que al estabilizarse el pH se optimiza la remoción del hierro.

Según Cadillo Nieto (Cadillo, 2018) en su investigación con humedal en columna anaerobio, fabricado también con un tubo PVC de 4 pulgadas, igual que en la investigación presente, y sustrato orgánico compuesto por bosta de la vaca 25%, turba 50% y paja 25% y un flujo vertical descendente, se alcanza un incremento de pH de 3 a 6,24 en un TRH de 2 días. La concentración de hierro de 1,63 mg/L se redujo a 1,23 mg/L. (Cadillo, 2018). Este caso respalda la variabilidad existente en la remoción de hierro a pesar de ser investigaciones realizadas en condiciones similares.

Respecto a biorreactores con características similares a la presente investigación se reportan investigaciones varias investigaciones que contaron con condiciones muy similares a las del presente estudio.

Diz, reporta un biorreactor con un lecho de poliestireno y una entrada de 558 mg/L de hierro, es decir, menor al influente de hierro de la presente investigación (853mg/L), con un TRH de 0,5 horas y oxígeno disuelto de 2mg/L. Resulta en eficiencia de oxidación de hierro del 98% (Diz, 1997). Adicionalmente, el mismo autor, reporta un reactor con cama de jarosita y bacterias litotrofas inoculadas, cuyo influente de DAM presenta una concentración de hierro de 558 mg/L, resultando en una remoción también del 98%.

Otras investigaciones reportan reactores que funcionan con lodo granular y estiércol de vaca y alcanzan remoción de sulfato del 95%, a una tasa de reducción de sulfato de entre 0.6–0.7mM/d (La, Kim, Quan, Cho, & Lee, 2003).

Palma H, reporta una investigación con un biorreactor cuyo pH aumentó de 3,25 a 6,09 unidades, comportamiento similar al de la investigación presente porque el TRH fue también similar, de 4 días y medio (Palma, 2018). También se hizo la cuantificación del oxígeno disuelto el cual se redujo en al menos un 90%, de 4,4 mg O<sub>2</sub>/L a 0,8 mg O<sub>2</sub>/L, contrario al comportamiento del oxígeno disuelto en la presente investigación, el cual solo se redujo de 6 a 5 mg O<sub>2</sub>/L. Finalmente, la remoción del hierro Fe<sup>+3</sup> fue del 67%, reduciéndose de 3,08 a 1,01 mg/L, y la remoción del Fe<sup>+2</sup> fue de 34% reduciéndose de 1,35 mg/L a 0,62 mg/L. Dicho comportamiento en los iones de hierro permite observar que el Fe<sup>+2</sup> que proviene más directamente del DAM, podría ser más difícil de remover (Palma, 2018). Al compararse con las mediciones de hierro de la presente investigación,

donde no se discriminan los iones de hierro, sino se hace una medición de hierro total, se observa que el hierro total solo alcanza un 62% de remoción, por lo cual se evidencia que existe una remoción menor.

Revisiones bibliográficas conducen a conclusiones acerca de la remoción de metales, hierros y sulfatos. La mayoría de estudios revisados reportan rangos de remoción significativos, Hedin et al (citado en MEND REPORT KILBORN INC., 1999) reporta que 18 humedales monitoreados logran remover 23 g/m<sup>2</sup>d de hierro. La remoción de SO<sub>4</sub> llegó a los 8,9 g/m<sup>2</sup>d. En contraste con el prototipo de humedal evaluado en este estudio, la remoción de hierros fue menor, 6,85 g/m<sup>2</sup>d y de sulfatos fue mucho mayor con 41,09 g/m<sup>2</sup>d. Se concluye que las diferencias del diseño de los humedales, son el sustrato, el flujo del agua a tratar y el tiempo de retención hidráulica y son las variables independientes que direccionan el desempeño del humedal.

Literatura citada por Espadas (2018) reporta que humedales anaerobios con factores de diseño de 3,5 g/m<sup>2</sup>d de remoción de acidez son efectivos. Incluso en casos de humedales de flujo vertical se reportan tasas de 35 g/m<sup>2</sup>d (Pat-Espadas et al., 2018).

La mayoría de los humedales en la literatura revisada muestran remociones del 90% para metales pesados específicamente hierro. Estos resultados son contrarios a los obtenidos en la investigación presente, donde la remoción de hierro fue de 62%, teniendo en cuenta que la diferencia principal fue la proporción o los materiales de composición del sustrato.

En cuanto a los sulfatos, las remociones en la mayoría de las fuentes revisadas concuerdan con lo obtenido por la presente investigación, siendo en promedio de entre 50 y 60% de remoción de SO<sub>4</sub>

Por otro lado, en las investigaciones realizadas con biorreactores las remociones de sulfatos son contradictorias e incluso en la utilización del mismo sustrato presentan resultados de remoción entre 50 y 95%. Estos últimos resultados coinciden con los obtenidos en la investigación presente y se utiliza estiércol como sustrato.

Artículos de revisión concluyen que las proporciones manejadas dentro de los sustratos influyen directamente sobre la remoción de sulfatos y metales así como sobre la actividad microbiana (C.-M. Neculita et al., 2007).

En la mayoría de los casos, el pH logra incrementar y subir a valores cercanos a 7.

Las unidades en las que se reporta la remoción obtenida por los sistemas varía de una fuente a otra, en algunas se compara la concentración en la cual varían los parámetros (mg/L), mientras que en otras se reporta la carga removida (g/m<sup>2</sup>\*día o g/m<sup>3</sup>\*día).

Asimismo, el tamaño de los sistemas de tratamiento revisados varían entre sí, si son a escala laboratorio son mucho más pequeños, y en la mayoría de las investigaciones realizadas con humedales no realizan medición de oxígeno disuelto.

### 4.3. Comparación con la Normativa Colombiana:

Con el fin de finalizar la evaluación del efluente final del sistema (5 días de tratamiento) se comparó con los parámetros establecidos en el artículo 10 de la Resolución 0631 de 2015, que establece los límites máximos para la descarga de efluentes mineros. Los valores corresponden al artículo 10, para extracción de carbón de piedra y lignito.

Parámetro	Valor obtenido	Remoción (%)	Valor Resolución 631 de 2015	Criterio de cumplimiento
pH	5,82	-	6,0 – 9,0	No cumple
<b>Alcalinidad Total</b> (mg/L CaCO <sub>3</sub> )	109,6	-	Análisis y Reporte	-
<b>Acidez</b> (mg/L CaCO <sub>3</sub> )	750	50	Análisis y Reporte	-
<b>Hierro Total</b> (mg/L Fe)	323,75	62	2,0	No cumple
<b>Sulfatos</b> (mg/L SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> )	1797,12	47	1200	No Cumple

*Tabla 13. Comparación efluente final del sistema con Res. 631 de 2015.*

*Fuente: (Autora).*

La disminución del pH en el último día indica que no cumple con el pH neutro exigido y seguro para depositar en el ambiente, sin embargo, los resultados previamente mostrados indican que a las 96 horas el pH llega a 6,1.

Si bien el parámetro de hierro no se cumplió, si se generó una remoción mayor al 50% con respecto a la muestra inicial.

La acidez, aunque no tiene valor de acuerdo con la resolución, al ser removida en un 50%, no alcanza a clasificarse como una remoción eficiente (75% en adelante).

Parámetro	Valor obtenido	Remoción (%)	Valor Resolución 1207 de 2014	Criterio de cumplimiento
<b>pH</b>	5,82	-	6,0 – 9,0	No cumple
<b>Alcalinidad Total</b> (mg/L CaCO <sub>3</sub> )	109,6	-	Análisis y Reporte	-
<b>Acidez</b> (mg/L CaCO <sub>3</sub> )	750	50	Análisis y Reporte	-
<b>Hierro Total</b> (mg/L Fe)	323,75	62	5	No cumple
<b>Sulfatos</b> (mg/L SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> )	1797,12	47	500	No Cumple

*Tabla 14. Comparación efluente final del sistema con Res. 1207 de 2014.*

*Fuente: (Autora).*

Se realizó comparación con normativa de reúso de aguas residuales tratadas, sin embargo, el enfoque de un humedal anaerobio no pretende hacer una depuración completa del agua residual por sí solos y es sabido que necesita tratamientos complementarios

## CONCLUSIONES

1. La eficiencia del prototipo de humedal anaerobio, de flujo vertical ascendente en cuanto a la remoción de hierro y sulfatos contenidos en un agua ácida sintética es baja. Se alcanzan porcentajes de remoción de hierro de 62% en promedio para los 3 ensayos realizados. Los sulfatos se removieron en un 47% y la acidez en un 50%.
2. El prototipo de humedal es funcional, pero no alcanza el nivel de eficiencia alta. Permite llevar a cabo una recirculación constante del agua ácida a tratar y permite el confinamiento del sustrato utilizado. El diseño y estructura del humedal crean condiciones para que se lleven a cabo procesos físicos, químicos y biológicos que permiten el tratamiento del agua. El flujo ascendente del agua, propicia que el agua ascienda lentamente a través del lecho de caliza, garantizando tiempo de contacto con ella y no se registra algún tipo de taponamiento, además favorece que el sustrato y el lecho se mantengan dentro del sistema sin ser transportados en la dirección del flujo.
3. Es efectivo el control de la experimentación mediante la preparación del agua ácida sintética porque permite conocer el comportamiento de cada componente suministrado, en este caso hierro, sulfatos y acidez. Además, las características del agua ácida sintética corresponden con valores registrados en otras

investigaciones acerca de DAM, así como de investigaciones realizadas con agua ácida sintética.

4. Aunque el sistema se diseñó para propiciar condiciones anaerobias, la recirculación permanente del agua en el humedal introduce oxígeno disuelto en el sistema y este factor pudo ser la principal limitante dentro del desempeño del humedal durante las 120 horas.
5. Los resultados proyectados a un TRH de 240 horas, es decir, el doble del tiempo utilizado para la presente investigación, permiten concluir que el sistema es eficiente para la remoción de sulfatos y hierro con el tiempo de contacto suficiente, alcanzando remociones entre el 89% y 100% respectivamente.
6. Se evidencia interacción y relación directa entre las variables medidas. Los niveles de pH alcanzados (5,8) están directamente asociados con el comportamiento de sulfatos (presencia de  $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{HS}^-$ ) y la acción de las bacterias sulfato reductoras.
7. Se obtuvo un incremento significativo del pH en al menos 2 unidades, a partir de las primeras 24 horas. Se alcanzaron valores de pH de 5,8 en promedio de los 3 prototipos ensayados a lo largo de las 120 horas. En promedio el pH alcanza 6,3 como su máximo valor a las 96 horas.
8. El oxígeno disuelto mantiene niveles entre 5 y 6 mg de  $\text{O}_2$  /L. Dicho comportamiento se da por la recirculación del agua y por la agitación presentada durante el muestreo realizado. Los niveles de oxígeno disuelto influyen sobre la presencia de sulfatos en el medio, así como en la oxidación de iones de  $\text{Fe}^{+2}$  a  $\text{Fe}^{+3}$ .
9. Las relaciones estequiométricas permiten observar las posibilidades de remoción del hierro mediante la reacción de este con compuestos dentro del sustrato. La formación de hidróxidos de hierro es altamente probable dentro del sistema, pues el oxígeno disuelto pudo propiciar la presencia del  $\text{Fe}^{+3}$ . Además, la interacción directa entre el carbonato de calcio y los iones de hierro (II), pueden liberar iones de calcio y contribuir a la formación de carbonato de hierro que se deposita. Esta tendencia (hierro) concuerda con el comportamiento promedio en los valores de la alcalinidad, mientras que los valores de hierro disminuyen, la alcalinidad incrementa significativamente.
10. Los sulfatos alcanzan una remoción promedio de 47% lo cual puede estar ligado a la alta carga de sulfatos suministrada en el influente. La predominancia de acidez en el medio a lo largo del tratamiento puede ocasionar una mayor presencia de  $\text{HS}^-$  y  $\text{H}_2\text{S}$  en constante dinamismo. La remoción alcanzada se pudo generar por la interacción de los sulfatos con iones de hierro  $\text{Fe}^{+2}$  y calcio  $\text{Ca}^{+2}$ .
11. La remoción de acidez fue del 50%, es decir, el medio sigue siendo netamente ácido por los niveles de acidez medidos y la tasa de generación de alcalinidad baja. El prototipo 3 presenta una acidez menor y asimismo una alcalinidad mayor que los demás, dentro de las primeras 24 horas. El prototipo 2 presentó mayor acidez y un incremento en la alcalinidad poco significativo, durante las primeras 24 horas. De esto se puede concluir que el sistema es netamente ácido tras las 120 horas de tratamiento (a pesar de que las concentraciones de acidez se

reducen), pues los niveles de alcalinidad generados no superan los de acidez presentes.

12. La acción del lecho de caliza, la descomposición de materia orgánica del sustrato y la sulfato reducción que permite la formación de iones de carbonato, son los factores que permiten la elevación de la alcalinidad, sin embargo, no logran generar que el medio sea netamente alcalino. El comportamiento de los iones evaluados permite deducir que, el sustrato utilizado combinado con el lecho de caliza, funcionan en la remoción y tratamiento del agua ácida pero su porcentaje de eficiencia no llega a ser óptimo.
13. Los resultados de la carga volumétrica removida aportan al diseño de construcción de humedales a escala porque indican la remoción alcanzada en determinada dimensión. Asimismo, la comparación con la literatura revisada puede conducir a la toma de decisiones al respecto.
14. La literatura revisada en el presente estudio arroja remociones variables de una investigación a otra, aun cuando las condiciones son semejantes. Las investigaciones que utilizan humedales de flujo vertical ascendente son escasas respecto a los demás sistemas pasivos de depuración de DAM.
15. Para la implementación del sistema de humedal anaerobio a nivel práctico en las actividades mineras en el departamento de Boyacá, se concluye que los materiales utilizados para la conformación del sustrato son aptos para la remediación de DAM, sin embargo, se recomienda hacer los ajustes pertinentes y las recomendaciones sugeridas para una efectividad óptima en el funcionamiento del humedal.

## RECOMENDACIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos en la presente investigación, se recomienda cambiar las proporciones de la mezcla de sustrato utilizado, porque es eficiente, pero variando la composición para suministrar más materia orgánica estimulando el metabolismo de las BSR.

Para la instalación de un sistema y su funcionamiento a largo plazo, se considera de vital importancia calcular la vida útil del sustrato, porque llegado un punto de saturación, los metales atrapados en él pueden llegar a disolverse en presencia de agua, reiniciando el proceso de generación de DAM.

Se recomienda conocer el grado de descomposición del estiércol utilizado, porque este influye sobre la proporción de materia orgánica, la población bacteriana y por tanto influye sobre la tasa de transformación y el nivel de los sulfatos dentro del sistema.

Considerar un tiempo de retención mayor al utilizado en la presente investigación para determinar el comportamiento definitivo de la acidez y la alcalinidad, así como verificar la estabilización del pH.

Para proyectar el sistema a condiciones reales tener en cuenta hidrología e hidráulica, así como las cargas superficiales o volumétricas calculadas en investigaciones previas y la presente de manera que se prevea la capacidad de carga ( $\text{g/m}^2\text{d}$ )



Tener en cuenta parámetros como la conductividad y la porosidad específica del sustrato a utilizar, así como un mayor control sobre tiempo de contacto, específicamente con el sustrato.

Al realizar las mediciones de acidez a nivel laboratorio establecer las diluciones correspondientes, pues esto puede hacer variar los resultados obtenidos entre una muestra y otra.

El transporte de las muestras hacia el laboratorio para su cuantificación debe prevenir el suministro de oxígeno por agitación. El punto del humedal en el cual se hace el muestreo puede hacerse previniendo dicho suministro de oxígeno también.

Realizar medición de concentraciones de calcio, lo cual puede respaldar la forma en que se retienen los sulfatos al interior del sistema y en caso tal, prever taponamientos del sistema

Para futuras investigaciones tener en cuenta grado de descomposición del estiércol a utilizar dentro del humedal, el tipo de arcilla para propiciar la captura de iones de hierro y realizar una cuantificación de colonias bacterianas.

## **BIBLIOGRAFÍA**

Aduvire, O. (2006). Drenaje Ácido de Mina. Generación y Tratamiento. *Instituto Geológico y Minero de España*, 136.

Agencia Nacional Minera, S. de M. y E. de B. (2017). *Informe Gobernación de Boyacá*.

Aguinaga, O. E., McMahon, A., White, K. N., Dean, A. P., & Pittman, J. K. (2018). Microbial community shifts in response to acid mine drainage pollution within a natural wetland ecosystem. *Frontiers in Microbiology*, 9(JUN), 1–14. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2018.01445>

Almeida, C. M. R., Santos, F., Ferreira, A. C. F., Gomes, C. R., Basto, M. C. P., & Mucha, A. P. (2017). Constructed wetlands for the removal of metals from livestock wastewater – Can the presence of veterinary antibiotics affect removals? *Ecotoxicology and Environmental Safety*.

Alzate, E. Y. (2015). *Influencia del pH y el tipo de macrofitas en la remoción de materia orgánica y cadmio de un drenaje sintético de minería de carbón, por medio de humedales construidos* (Vol. 3).

Aubé, B., & Zinck, J. (2003). Lime Treatment of Acid Mine Drainage in Canada. *Brazil-Canada Seminar of Mine Rehabilitation*.

- Ayangbenro, A. S., Olanrewaju, O. S., & Babalola, O. O. (2018). Sulfate-reducing bacteria as an effective tool for sustainable acid mine bioremediation. *Frontiers in Microbiology*, 9(AUG), 1–10. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2018.01986>
- Bavandpour, F., Zou, Y., He, Y., Saeed, T., Sun, Y., & Sun, G. (2018). Removal of dissolved metals in wetland columns filled with shell grits and plant biomass. *Chemical Engineering Journal*, 331(August 2017), 234–241. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.08.112>
- Ben Ali, H. E., Neculita, C. M., Molson, J. W., Maqsood, A., & Zagury, G. J. (2019). Performance of passive systems for mine drainage treatment at low temperature and high salinity: A review. *Minerals Engineering*, 134(June 2018), 325–344. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.02.010>
- Bolaños A., J. D., Cordero-Castro, G., & Segura-Araya, G. (2017). Determinación de nitritos, nitratos, sulfatos y fosfatos en agua potable como indicadores de contaminación ocasionada por el hombre, en dos cantones de Alajuela (Costa Rica). *Tecnología En Marcha*. <https://doi.org/DOI: 10.18845/tm.v30i4.3408>
- Cadillo, E. M. (2018). PROPUESTA DE MEJORAMIENTO DE LA CALIDAD DE LAS AGUAS ACIDAS QUE DRENAN DEL PASIVO AMBIENTAL DE LA MINA NUNCIA MEDIANTE EL USO DE BACTERIAS SULFATO REDUCTORAS – ATAQUERO – CARHUAZ -ANCASH بيبيب. <https://doi.org/10.1590/s1809-98232013000400007>
- Campbells, C., & Ogden, M. (1999). *Constructed Wetlands in the Sustainable Landscape*.
- Castillo, J. C. (2013). *Procesos Biogeoquímicos De Sulfato-Reducción Involucrados En La Remediación De Los Drenajes Ácidos De Mina Y Las Balsas De Fosfoyeso*. Retrieved from [https://dspace.unia.es/bitstream/handle/10334/2563/0497\\_Castillo.pdf;jsessionid=25E985B17252833FC4D6DF2032A74C5E?sequence=1](https://dspace.unia.es/bitstream/handle/10334/2563/0497_Castillo.pdf;jsessionid=25E985B17252833FC4D6DF2032A74C5E?sequence=1)
- Chang, C., Fonstad, R., & Maule. (2001). Effects of Liquid Manure Storage Systems on Ground Water Quality. *Minnesota Pollution Control Agency, Ground Water and Toxics Monitoring Unit, Environmental Monitoring and Analysis Section, Environmental Out Comes Division*.
- Chaparro, J. Y., & Ruiz, N. (Universidad P. y T. de C. (2018). *EVALUACIÓN A ESCALA DE LABORATORIO DEL GRADIENTE DE ACIDEZ DE DRENAJE ACIDO DE MINA, MEDIANTE EL USO DE COLUMNAS DE CALIZA COMO SISTEMA PASIVO DE NEUTRALIZACIÓN*.
- Chaparro L, L. T. (Université du Q. à M. U. (2015). Drenajes Ácidos de Mina Formación y Manejo. *ESAICA*, 1, 53–57.
- Choudhary, R. P., & Sheoran, A. S. (2011). Comparative study of cellulose waste versus organic waste as substrate in a sulfate reducing bioreactor. *Bioresource Technology*, 102(6), 4319–4324. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.08.126>

- Christensen, B., Laake, M., & Lien., T. (1996). Treatment of acid mine water by sulfate-reducing bacteria; results from a bench scale experiment. *Water Research*.
- CONAGUA. (2016). *Manual de agua potable, alcantarillado y saneamiento: diseño de plantas de tratamiento de aguas residuales municipales- tratamiento y disposición de lodos*. Subdirección de agua potable, drenaje y saneamiento. México. Disponible en: [www.conagua.gob.mx](http://www.conagua.gob.mx). Retrieved from <http://aneas.com.mx/wp-content/uploads/2016/04/SGAPDS-1-15-Libro29.pdf>
- Córdova de la Cruz, R. C. (Universidad N. del C. del P., & Rojas Perez, J. (2015). *ALCALINIZACIÓN CON TRAVERTINO Y DESMINERALIZACIÓN DE AGUAS ÁCIDAS DE MINAS EN SIMULADOR DE HUMEDAL A NIVEL DE LABORATORIO*. Retrieved from [http://repositorio.uncp.edu.pe/bitstream/handle/UNCP/1949/Jorge Meza - Segura Alania.pdf?sequence=1&isAllowed=y](http://repositorio.uncp.edu.pe/bitstream/handle/UNCP/1949/Jorge%20Meza%20-%20Segura%20Alania.pdf?sequence=1&isAllowed=y)
- Corrales, L. C., Marcela, D., Romero, A., & Mar-, A. (2015). Bacterias anaerobias: procesos que realizan y contribuyen a la sostenibilidad de la vida en el planeta. *NOVA*, 0–2.
- Costello, C. (2003). *Acid Mine Drainage : Innovative Treatment Technologies Prepared by Technology Innovation Office*. (October).
- Cusaría, J. A. A. (2013). Aproximación a la historia ambiental de la minería en Boyacá. *Historia Ambiental Latinoamericana y Caribeña*, 3(1), 208–224. Retrieved from <http://200.201.10.18/index.php/halac/article/view/3438>
- Demchak, J., Morrow, T., & Skousen, J. (2011). Treatment of acid mine drainage by four vertical flow wetlands in Pennsylvania. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 1(1), 71–80. <https://doi.org/10.1144/geochem.1.1.71>
- Dhir, B. (2018). Biotechnological Tools for Remediation of Acid Mine Drainage (Removal of Metals From Wastewater and Leachate). In *Bio-Geotechnologies for Mine Site Rehabilitation*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812986-9.00004-X>
- Díaz R., H. B., & Martínez Giraldo, E. A. (2018). DISEÑO Y MEDICIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS DE ESTRUCTURA Y OPERACIÓN PARA LOS PROTOTIPOS DE HUMEDALES CONSTRUIDOS DE FLUJO SUBSUPERFICIAL VERTICAL Y FILTRO PERCOLADOR PARA REMOCIÓN DE MATERIA ORGÁNICA (Elsevier Ltd; Vol. 9). <https://doi.org/10.1590/s1809-98232013000400007>
- Dirección General de Salud Pública y Participación, G. I. B. (2019). Salud ambiental: sulfatos. Retrieved from <http://dgsalut.caib.es>
- Diz, H. R. (1997). *CHEMICAL AND BIOLOGICAL TREATMENT OF ACID MINE DRAINAGE FOR THE REMOVAL OF HEAVY METALS AND ACIDITY*.
- Dufresne, K., Neculita, C., Brisson, J., & Genty, T. (2015). Metal Retention Mechanisms in Pilot-Scale Constructed Wetlands Receiving Acid Mine Drainage. *10th*

- International Conference on Acid Rock Drainage & IMWA Annual Conference*, 1–6.
- Environmental Protection Agency. (2000). Folleto informativo de tecnología de aguas residuales Humedales de flujo subsuperficial. *United States Environmental Protection Agency, (Us Epa)*., 13.
- Fernandez R, L., Casiot, C., Laroche, E., Tardy, V., Bruneel, O., Delpoux, S., ... Héry, M. (2019). A field-pilot for passive bioremediation of As-rich acid mine drainage. *Journal of Environmental Management*, 232(July 2018), 910–918.  
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.11.116>
- Galván, J. L. (2016). *EVALUACIÓN DE SISTEMAS DE HUMEDALES CONSTRUIDOS PARA LA DISMINUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE METALES PESADOS GENERADOS POR LOS DRENAJES ÁCIDOS DE MINERÍA.*
- Gamonal, P. (2010). Tratamiento de drenaje de ácidos de minas en humedales construidos. In *Biofilms*.
- Gandy, C. J., Davis, J. E., Orme, P. H. A., Potter, H. A. B., & Jarvis, A. P. (2016). Metal removal mechanisms in a short hydraulic residence time subsurface flow compost wetland for mine drainage treatment. *Ecological Engineering*, 97, 179–185.  
<https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.09.011>
- Gelvez, G. A., Laverde, D. A., & Escalante, H. (2008). Remoción De Metales Pesados De Drenajes Ácidos De Minas De Carbón Usando Bacterias Sulfato Reductoras. *Revista ION*, 21(211), 71–78. Retrieved from  
<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=342030279009>
- Guayasamín, J. D. (2016). *Tratamientos pasivos de drenajes ácidos de mina: Estado actual y perspectivas de futuro.*
- Güiza, L. (2013). La pequeña minería en Colombia: Una actividad no tan pequeña. *Revista Dyna: Facultad de Minas*, 80.
- Interstate Technology & Regulatory Council. (2003). Technical and Regulatory Guidance Document for Constructed Treatment wetlands. In *The Interstate Technology & Regulatory Council Wetlands Team*.
- Jennings, S. R., Neuman, D. R., & Blicher, P. S. (2008). Acid Mine Drainage and Effects on Fish Health and Ecology : A Review. *Reclamation Research Group Publication, Bozeman, MT.*, (June).
- Johnson, D. B., & Hallberg, K. B. (2005). Acid mine drainage remediation options: A review. *Science of the Total Environment*, 338(1-2 SPEC. ISS.), 3–14.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.09.002>
- Kefeni, K. K, Msagati, T. A. M., & Mamba, B. B. (2017). *Acid mine drainage: prevention, treatment options, and resource recovery: a review. J. Clean. Prod.* (doi: 10.1016/j.jclepro.2017.03.082).

- Kefeni, Kebede K., Msagati, T. M., Maree, J. P., & Mamba, B. B. (2015). Metals and sulphate removal from acid mine drainage in two steps via ferrite sludge and barium sulphate formation. *Minerals Engineering*, 81, 79–87. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.07.016>
- KILBOR-INC. (1999). Review of Passive Systems for Treatment of Acid Mine Drainage. In *MEND Report 3.14.1*.
- La, H.-J., Kim, K.-H., Quan, Z.-X., Cho, Y.-G., & Lee, S.-T. (2003). Enhancement of sulfate reduction activity using granular sludge in anaerobic treatment of acid mine drainage. *Biotechnology Letters*, 103(3), 239–248. <https://doi.org/10.1023/A>
- Licapa, G. ( U. N. D. C. (2015). Influencia del Tiempo de Retención y Composición del Sustrato en la Remoción de Hierro y Cobre del Drenaje Ácido de Mina en Humedales Artificiales.
- López, E., Aduvire, O., & Baretino, D. (2002). Tratamientos pasivos de drenajes ácidos de mina: Estado actual y perspectivas de futuro. *Boletín Geológico y Minero*, 113(1), 3–21.
- Lyew, D., & Sheppard, J. D. (1999). Sizing considerations for gravel beds treating acid mine drainage by sulfate reduction. *Environmental Quality*.
- Macías, F., Caraballo, M. A., Nieto, J. M., Rötting, T. S., & Ayora, C. (2012). Natural pretreatment and passive remediation of highly polluted acid mine drainage. *Journal of Environmental Management*, 104, 93–100. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.03.027>
- Martinez, E. (2010). *Remoción De Sulfatos De Drenajes Ácidos De Minería De Carbón Para Producción De Yeso Sintético Mediante El Uso De Un Subproducto Industrial*. 78. Retrieved from <http://www.bdigital.unal.edu.co/2508/>
- Metcalf & Eddie, I. (1995). *Ingeniería de Aguas Residuales, tratamiento, vertido y reutilización* (Vol. 1).
- Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, C. (MINISTERIO D. A. Y. D. S. *Resolución 631 de 2015*. , 2015 § (2015).
- Mintegi Raso, S. (n.d.). Intoxicaciones medicamentosas. Retrieved from Urgencias de Pediatría. Hospital de Cruces. Bizkaia website: [https://www.aeped.es/sites/default/files/documentos/intoxicaciones\\_medicamentosas.pdf](https://www.aeped.es/sites/default/files/documentos/intoxicaciones_medicamentosas.pdf)
- Naidu, G., Ryu, S., Thiruvengkatachari, R., Choi, Y., Jeong, S., & Vigneswaran, S. (2019). A critical review on remediation, reuse, and resource recovery from acid mine drainage. In *Environmental Pollution*. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.01.085>
- Neculita, C.-M., Zagury, G. J., & Bussière, B. (2007). Passive Treatment of Acid Mine Drainage in Bioreactors using Sulfate-Reducing Bacteria. *Journal of Environment*

*Quality*, 36(1), 1. <https://doi.org/10.2134/jeq2006.0066>

- Neculita, C. M., Zagury, G. J., Genty, T., Rakotonimaro, T. V., & Bussière, B. (2018). Performance assessment of laboratory and field-scale multi-step passive treatment of iron-rich acid mine drainage for design improvement. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(18), 17575–17589. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1820-x>
- Nielsen, G., Coudert, L., Janin, A., Blais, J. F., & Mercier, G. (2019). Influence of Organic Carbon Sources on Metal Removal from Mine Impacted Water Using Sulfate-Reducing Bacteria Bioreactors in Cold Climates. *Mine Water and the Environment*, 38(1), 104–118. <https://doi.org/10.1007/s10230-018-00580-3>
- Ordinas, C. D. (Universidad N. de L. P. (2017). *Enfermedades asociadas al consumo de agua con altas concentraciones de sulfatos*.
- Palma, G. A. (2018). EVALUACIÓN DEL FUNCIONAMIENTO DE UN BIORREACTOR PASIVO UTILIZANDO BACTERIAS SULFATO-REDUCTORAS PARA EL TRATAMIENTO DE DRENAJES ÁCIDOS DE MINA. *Universidad San Agustín de Arequipa, Perú*, 1–104.
- Panda, S., Mishra, S., & Akcil, A. (2016). Bioremediation of acidic mine effluents and the role of sulfidogenic biosystems: a mini-review. *Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration*, 1(1), 1–9. <https://doi.org/10.1007/s41207-016-0008-3>
- Pat-Espadas, A. M., Portales, R. L., Amabilis-Sosa, L. E., Gómez, G., & Vidal, G. (2018). Review of constructed wetlands for acid mine drainage treatment. *Water (Switzerland)*, 10(11). <https://doi.org/10.3390/w10111685>
- Pedrozo, J. C. (2017). *Evaluación de la remoción de cromo total y níquel en humedales subsuperficiales*.
- Pettit, R. E. (2016). *La importancia del  cido H mico y F lvico en la fertilidad del suelo y plantas saludables*. Retrieved from <https://static1.squarespace.com/static/55c8cff5e4b0af53827c3795/t/57236abad210b805ad7ed12f/1461938875597/2016.04.07+The+importance+of+Humic+and+Fulvic+acids+to+fertile+soils+and+healthy+plants-ESP.pdf>
- Pozo, J. S., Puente-Luna, I., López, S. L., & Ríos, M. V. (2017). Tratamiento microbiano de aguas ácidas resultantes de la actividad minera: Una revisión. *Tecnología y Ciencias Del Agua*, 8(3), 75–91.
- Rabat, J., & Trapote, A. (2016). Análisis de los modelos de diseño de los sistemas naturales de depuración. *Universidad de Alicante*, 1–112. Retrieved from <https://iuaca.ua.es/es/master-agua/documentos/-gestadm/trabajos-fin-de-master/tfm10/tfm10-jorge-rabat-blazquez.pdf>
- Rakotonimaro, T. V., Neculita, C. M., Bussière, B., & Zagury, G. J. (2016). Effectiveness of various dispersed alkaline substrates for the pre-treatment of ferriferous acid

- mine drainage. *Applied Geochemistry*, 73, 13–23.  
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.07.014>
- Ramsey, M. (n.d.). *Schlumberger Oilfield Glossary en Español*. Retrieved from  
[https://www.glossary.oilfield.slb.com/es/Terms/h/hydrogen\\_sulfide.aspx](https://www.glossary.oilfield.slb.com/es/Terms/h/hydrogen_sulfide.aspx)
- Riascos, L. M. M., Méndez, A. A. P., & Rojas, J. P. (Universidad M. N. G. (2014). *PH, ALCALINIDAD Y ACIDEZ*. Retrieved from  
[https://www.academia.edu/6226387/PH\\_ALCALINIDAD\\_Y\\_ACIDEZ](https://www.academia.edu/6226387/PH_ALCALINIDAD_Y_ACIDEZ)
- Rodríguez, J. A. (Universidad P. y T. de C. (2017). *Acompañamiento Integral a Unidades de Producción Minera Regularizadas en Boyacá*.
- RoyChowdhury, A., Sarkar, D., & Datta, R. (2015). Remediation of Acid Mine Drainage-Impacted Water. *Current Pollution Reports*, 1(3), 131–141.  
<https://doi.org/10.1007/s40726-015-0011-3>
- Salazar, J. P., Hernández Ángel, M. L., & Arango Ruiz, Á. (2011). *Alternativas de tratamientos de las aguas de los drenajes ácidos de minas : una revisión*.
- Sheoran, A. S. (2018). Management of Acidic Mine Waste Water By Constructed Wetland Treatment Systems: a Bench Scale Study. *European Journal of Sustainable Development*, 6(2), 245–255.  
<https://doi.org/10.14207/ejsd.2017.v6n2p245>
- Sheridan, C., Akcil, A., Kappelmeyer, U., & Moodley, I. (2018). A Review on the Use of Constructed Wetlands for the Treatment of Acid Mine Drainage. *Constructed Wetlands for Industrial Wastewater Treatment*, 249–262.  
<https://doi.org/10.1002/9781119268376.ch12>
- Skousen, J., Zipper, C. E., Rose, A., Ziemkiewicz, P. F., Nairn, R., McDonald, L. M., & Kleinmann, R. L. (2017). Review of Passive Systems for Acid Mine Drainage Treatment. *Mine Water and the Environment*, 36(1), 133–153.  
<https://doi.org/10.1007/s10230-016-0417-1>
- Sonntag, H. (2017). Problem sulfat in der spree - stand der diskussion und aktuelle trends. *Universidad Técnica Bergakademie Freiberg, Freiberg, Alemania*.
- Tanner, C. C., & Sukias, P. J. (1995). Accumulation of organic solids in gravel-bed constructed wetlands. *Water Science and Technology*.
- Tovar Rubiano, M. F., Molano Cosme, R. E., & Alba Lugo, S. A. (2013). CONTROL ROBUSTO DE TEMPERATURA Y pH DE UN REACTOR ANAERÓBICO VERTICAL. *Ingenierías & Amazonia* 7 (1), 2014, 7(1), 5–16.
- Vasquez, Y., Escobar, M. C., Neculita, C. M., Arbeli, Z., & Roldan, F. (2016). Selection of reactive mixture for biochemical passive treatment of acid mine drainage. *Environmental Earth Sciences*, 75(7). <https://doi.org/10.1007/s12665-016-5374-2>
- Waybrant, K. R., Blowes, D. W., & Ptacek, C. J. (1998). Selection of reactive mixtures

for use in permeable reactive walls for treatment of acid mine drainage. *Environ. Sci. Technol.*

- Werner, N. A. (2016). *REMOCIÓN DE SULFATO Y METALES PESADOS EN MEDIOS FILTRANTES DE PIEDRA CALIZA CON BACTERIAS SULFATO REDUCTORAS.*
- Wieder, K., Tchobanoglous, G., & Tuttle, R. (1989). *Preliminary considerations regarding constructed wetlands for wastewater treatment. Constructed Wetlands for Wastewater Treatment.*
- Wildeman, T., Dietz, J. (Colorado S. of M., Gusek, J., & Morea, S. (1993). *HANDBOOK FOR CONSTRUCTED WETLANDS RECEIVING ACID MINE DRAINAGE.*
- Yadav, H. L., & Jamal, A. (2007). Treatment of Acid Mine Drainage: A General Review. *International Advanced Research Journal in Science, Engineering and Technology ISO*, 3297(11), 116–122. <https://doi.org/10.17148/IARJSET.2016.31123>
- Yang, Y., Zhao, Y., Liu, R., & Morgan, D. (2018). Global development of various emerged substrates utilized in constructed wetlands. *Bioresource Technology*, 261(February), 441–452. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.03.085>
- Younger, P. L. (1997). The longevity of minewater pollution: a basis for decision-making. *Sci. Total Environ.*
- Younger, P. L., Banwart, S. A., & Hedin, R. S. (2002). *Mine Water: Hydrology, Pollution, Remediation.* Kluwer Academic Publishers.
- Zagury, G. J., Kulnieks, V., & Neculita., C. M. (2006). Characterization and reactivity assessment of organic substrates for sulfatereducing bacteria in acid mine drainage treatment. *Chemosphere.*
- Zubitur, L. (2004). *Diseño, construcción y evaluación de un sistema en columna a escala de laboratorio para tratar aguas ácidas de minas.* 5–134. Retrieved from <https://upcommons.upc.edu/handle/2099.1/6621>



