



**LIBRO DE LAS
XIII JORNADAS ARGENTINAS
DE TRATAMIENTO DE
MINERALES**

5, 6 y 7 de Octubre de 2016

Mendoza, Argentina

Editado por:

Daniela Suarez

Mario Rodriguez

Marcelo Esquivel.



LIBRO DE LAS
XIII JORNADAS ARGENTINAS DE
TRATAMIENTO DE MINERALES
-XIII JATRAMI-

5, 6 y 7 de OCTUBRE de 2016

MENDOZA, ARGENTINA

Editado por:

Daniela Suarez

Mario Rodriguez

Marcelo Esquivel

Suárez, Daniela Silvana

XIII Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales / Daniela Silvana Suárez ; Mario Humberto Rodríguez ; Marcelo Esquivel. - 1a ed. ilustrada. - Mendoza : Universidad Nacional de Cuyo. Secretaría de Ciencia, Técnica y Posgrado, 2016.
378 p. ; 31 x 22 cm.

ISBN 978-987-575-147-7

1. Minería. 2. Industria Minera. 3. Actas de Congresos. I. Rodríguez, Mario Humberto II. Esquivel, Marcelo III. Título
CDD 622



BIOPRECIPITACION MINERAL DE HIERRO EN PERFORACIONES DE AGUA EN LA RIOJA

IRON MINERAL BIOPRECIPITATION IN WATER WELLS IN LA RIOJA

Calbo, V.^{1/2}, Furlong, O.³, Torres Deluigi M.³.

1- GAIA, Grupo de Actividades Interdisciplinarias Ambientales, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional La Rioja. San Nicolás de Bari (E) 1100, CP 5300, La Rioja, Argentina.

2- CENIIT, Centro de Investigación e Innovación Tecnológica, Universidad Nacional de La Rioja, Gob. Luis Vernet 1130, CP 5300, La Rioja, Argentina.

3- Departamento de Física, Universidad Nacional de San Luis. Ejercito de los Andes 950, CP 5700, San Luis, Argentina.

vicentecalbo@gmail.com

RESUMEN

Existen bacterias que colonizan las perforaciones de agua produciendo bioprecipitación de minerales, corrosión metálica o ambas. Este fenómeno es conocido como corrosión inducida por microorganismos CIM, y ha sido detectado en varias provincias argentinas, incluida La Rioja. En este proceso participan dos tipos de bacterias, BRS y ferrobacterias.

Las BRS, bacterias reductoras de sulfato, anaeróbicas, son altamente corrosivas. Las ferrobacterias de este proceso, aeróbicas, pueden ser bacterias precipitantes no oxidantes del metal, que precipitan sobre las tuberías el hierro disuelto en el agua subterránea, o bacterias precipitantes oxidantes del metal, que corroen el hierro y lo precipitan en la perforación como biomaterial de composición idéntica a los minerales de hierro pero estructura particular.

En una perforación pueden encontrarse solamente ferrobacterias, pero las BRS necesitan de las anteriores para generar bionichos anaeróbicos que les permitan prosperar.

La presencia de estas bacterias, en el caso de La Rioja, se ha determinado en laboratorio por medio de cultivos en medios líquidos y sólidos específicos y por microscopía óptica. Los cultivos comprobaron la presencia de las bacterias del hierro y las BRS. La microscopía óptica mostró la morfología típica de estos microorganismos.

La biomineralización de óxido de hierro se ha confirmado por medio de microscopía de barrido electrónico que ha mostrado su estructura y composición. Las micrografías obtenidas muestran la forma peculiar de la biomineralización y el espectrómetro adosado detectó los picos de Fe y O, consistentes con el fenómeno.

Palabras Clave: bioprecipitación, hierro, perforaciones, La Rioja.

ABSTRACT

There are bacteria that colonize water wells and cause mineral bioprecipitation, metallic corrosion, and sometimes both. This phenomenon is known as microbially induced corrosion (MIC) and it has been detected in many Argentinean provinces, including La Rioja. There are two types of bacteria involved in this process: sulfate reducing bacteria and iron bacteria.

Sulfate reducing bacteria are highly corrosive anaerobic bacteria. Iron bacteria, on the other hand, are aerobic, and can be non-oxidizing precipitating bacteria, which precipitate over the pipes the iron that was dissolved in underground water; or iron-oxidizing precipitating bacteria, which corrode iron and precipitate it in the wells as biomaterial with a composition identical to that of iron minerals but with a particular structure.

Only iron bacteria can be found on wells, but the sulfate reducing bacteria need the iron bacteria in order to generate anaerobic environments in which to prosper.

The presence of these bacteria, in the case of La Rioja, has been confirmed in laboratories by growing specific liquid and solid cultures, and also via optical microscope. The cultures confirmed the presence of iron bacteria and sulfate-reducing bacteria. The optical microscopy showed the typical morphology of these microorganisms. The biomineralization of iron oxide was confirmed via scanning electron microscope, through which their structure and composition could be seen. The micrographs obtained evidence the particular shape of the biomineralization and the attached spectrum detected the Fe and O peaks, which is consistent with the phenomenon.

Keywords: bioprecipitation, iron mineral, water wells, La Rioja

INTRODUCCIÓN

Los nuevos materiales que la industria ha producido e incorporado en diferentes procesos, al igual que las sustancias naturales, pasan por un proceso de degradación en los que en mayor o menor medida, y según las condiciones del ambiente, participan los microorganismos. Los hongos, las algas, los líquenes, y las bacterias son cada vez más estudiados como agentes de alteración de los materiales que emplea la industria moderna [1]

Las estructuras industriales y urbanas, las máquinas, las instalaciones y todo tipo de artefacto producido por el hombre, cotidianamente quedan expuestos al medio natural, o a condiciones especiales para su funcionamiento. Estas condiciones particulares implican principalmente diversos rangos y combinaciones de pH y temperatura, entre otros parámetros, [2].

Los microorganismos aceleran procesos que se dan naturalmente, funcionan como agentes catalíticos que aumentan la cinética de las reacciones redox, multiplicándola.

En 1898 se caracterizaron unas bacterias que atacan y precipitan hierro, estos microorganismos [4] fueron caracterizados como quimioautótrofos, determinándose que obtenían la energía por la oxidación de ión ferroso a férrico. Posteriormente se definieron dos grupos funcionales, Bacterias Precipitantes Oxidantes del Metal, BPOM que atacan y precipitan el metal y Bacterias Precipitantes No Oxidantes del metal BPNM, que precipitan hierro disuelto[4].

Luego fueron detectadas las bacterias reductoras de sulfato, las BRS, que producen la reducción no asimilatoria de sulfatos, utilizan este compuesto como aceptor final de electrones, en estas reacciones redox se genera la energía para su metabolismo, el resultado final es la formación de sulfuro. Existen dos dominios asociados a este proceso, las Bacterias y las Arqueas, ambos microorganismos son englobados en la denominación BRS, [3].

A mediados del siglo XX todas estas bacterias fueron asociadas al envejecimiento prematuro de las instalaciones de bombeo de agua subterránea. En nuestro país, el problema fue detectado a finales del siglo pasado en Río Negro, Santa Cruz, Mendoza, Entre Ríos, La Pampa y Buenos Aires, [4]. Más recientemente se incorporó a esta lista Catamarca y como resultado de nuestro trabajo, se confirma La Rioja[2].

BIOPELÍCULA, BIOCORROSIÓN Y BIOINCRUSTACIÓN

Las bacterias en general, y las asociadas al fenómeno CIM en particular, pueden ser planctónicas: se desarrollan suspendidas en un medio líquido, sésiles: desarrollan su ciclo adheridas a una superficie, o pueden tener ambos comportamientos. Las bacterias del fenómeno CIM son principalmente sésiles, pero los desprendimientos adquieren comportamiento planctónico, hasta que encuentran otra superficie apta para colonizar. Tenemos acá una de las posibles formas contaminar otras instalaciones.

Las bacterias sésiles componen una capa sobre las superficies que se denomina biopelícula o biofilm, “una estructura dentro de la cual las células están dispersas y la mayoría del carbono orgánico está retenido como sustancia polimérica extracelular, la que actúa como un revestimiento protector y como una potencial reserva de nutrientes para las bacterias que allí habitan” [5], figura 1.

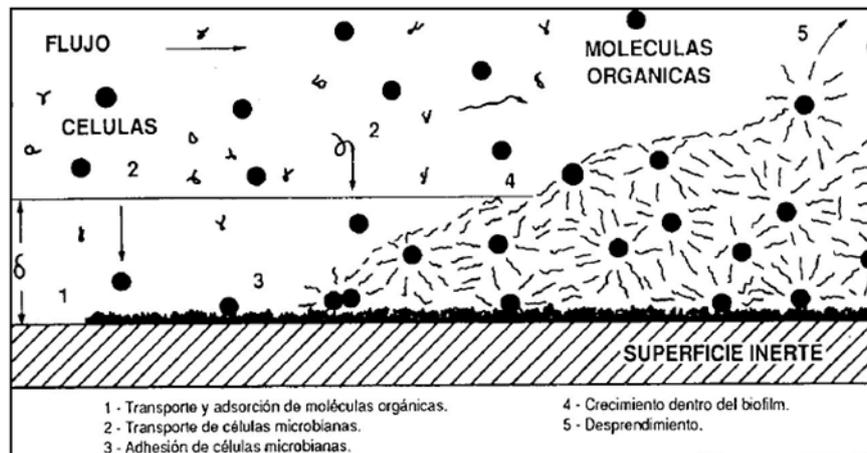


Figura 1: Etapas del bioensuciamiento, [6].

Las bacterias aeróbicas del hierro y las bacterias anaerobias, por mecanismos diferentes pero complementarios, consumen el material adelgazándolo o perforándolo, figura 2.

La bioincrustación consiste en la precipitación y cementación de los productos metabólicos de las bacterias. Con el transcurso del tiempo cada bacteria produce un sedimento específico que capa tras capa engrosa su espesor. Cuando la superficie afectada es el interior de una tubería (conducciones), figura 2, u orificios (filtros de tubería de impulsión de agua), la incrustación o bioensuciamiento produce una obstrucción que llega al punto de dejarlos inoperables.

EVALUACIÓN DE INDICIOS

Los primeros indicios están dados por cambios en la calidad organoléptica del agua. Son más evidentes en el agua que comienza a bombearse luego de un tiempo de parada de la bomba.

Sabor: El fenómeno CIM afecta el sabor del agua que se torna amargo y desagradable.

Color: El color que adquiere el agua es amarillento, característico del hidróxido férrico. Este se encuentra absorbido en el mucílago, exopolímero que compone la capa externa de la biopelícula. Por agitación el mucílago se deshace y colorea el agua.

Olor: El olor que se presenta con mayor frecuencia es el característico a huevos podridos, que corresponde al desprendimiento de SH₂ producido por las bacterias BRS.

Untuosidad al tacto: Este indicio se debe a la presencia de los restos de la sustancia gelatinosa que forma el mucílago de las ferrobacterias.

Si se presentan, estos indicios se encuentran casi en su totalidad. El menos frecuente es el olor fétido.

Cuando la perforación es sometida a mantenimiento, generalmente por reemplazo de la bomba, puede observarse la tubería en superficie. Si esta presenta nódulos, costras, colores oscuros debajo de las incrustaciones pardas, perforaciones por picado o escamado, se reafirma la hipótesis del fenómeno CIM. También puede recurrirse a video sonda para obtener imágenes del interior del tren de bombeo.

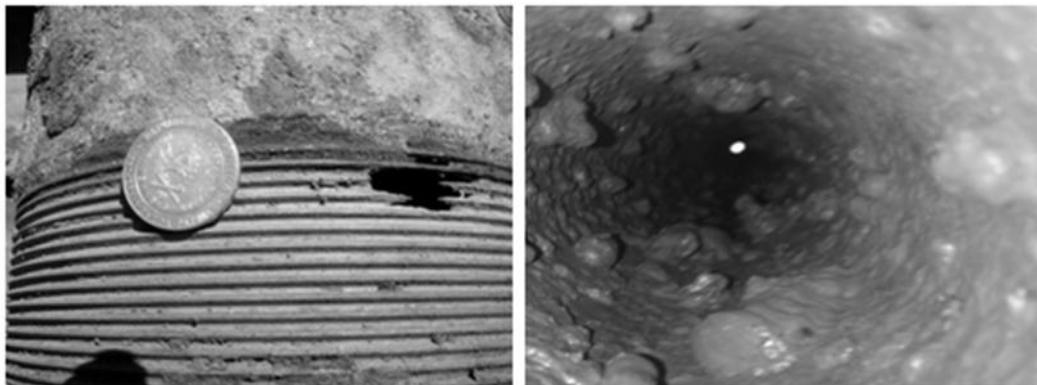


Figura 2: Corrosión exfoliante (izq.). Nódulos bioincrustados (der.).

LABORATORIO

En la confirmación del fenómeno CIM, la etapa siguiente a la de detección de indicios es la de ensayos en laboratorio.

Muestreo: De las técnicas recomendadas, optamos por las incrustaciones[4], estas presentan la ventaja de contener bacterias y las esporas que se forman cuando las condiciones de crecimiento se tornan adversas.

Cultivos: Para la constatación de la presencia de los microorganismos del fenómeno CIM en laboratorio, se han empleado técnicas combinadas de bacteriología y microscopía. Las bacterias del fenómeno CIM corresponden a varias especies y géneros. Debido a esto se recurrió a diversas soluciones y medios de cultivos líquidos y sólidos, de manera tal que por la combinación de resultados, se pueda tener una aproximación de la composición del consorcio bacteriano, Tabla 1.

Tabla 1: Siembras en medios sólidos - Desarrollos observados

Medios sólidos	Cocos +	Bacilos +	Bacilos -
Agar nutritivo enriquecido con tioglicolato	Si	Si	Si
Agar sangre	Si	Si	Si
Agar chocolate	Si	Si	Si
Mac Conkey	No	Si	No
Levine	Sin sembrar	Si	No
CLDE	Sin sembrar	Si	No
TSI	Sin sembrar	Sin sembrar	No
E.M.B.	Sin sembrar	Sin sembrar	No
Medio especial Para BRS	Sin sembrar	Sin sembrar	Si

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA Y MICROANÁLISIS

El microscopio electrónico de barrido (SEM, del inglés Scanning Electron Microscopy) permite obtener imágenes de alta resolución de la forma de objetos, y cuando se le agrega capacidad analítica mediante un espectrómetro dispersivo en energía (EDS, del inglés Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy), brinda además información sobre la composición química de muestras sólidas, [7]. El SEM utilizado en este trabajo es un LEO 1450-VP perteneciente al Laboratorio de Microscopía Electrónica y Microanálisis (LABMEM) de la UNSL.

La micrografía muestra una morfología consistente con biomineralización resultante del fenómeno CIM, figura 3 (micrografía). El EDS correspondiente se muestra en la figura 4, en la misma se observan los picos de oxígeno y hierro, que implican la presencia de óxidos que se ajustan al metabolismo de las ferrobacterias (el pico sin identificar corresponde al oro con el que se trata la muestra).

COOPERACIÓN EN EL CONSORCIO BACTERIANO

Tanto las bacterias de hierro como las BRS fueron confirmadas en esta muestra en ensayos microbiológicos, y la microscopía SEM ratifica las primeras y no descarta las segundas.

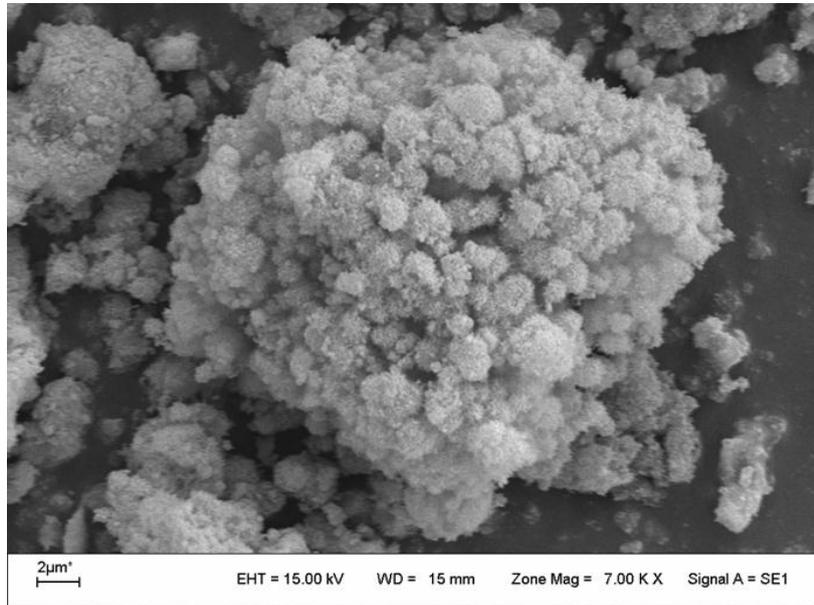


Figura 3: Micrografía de la biomineralización.

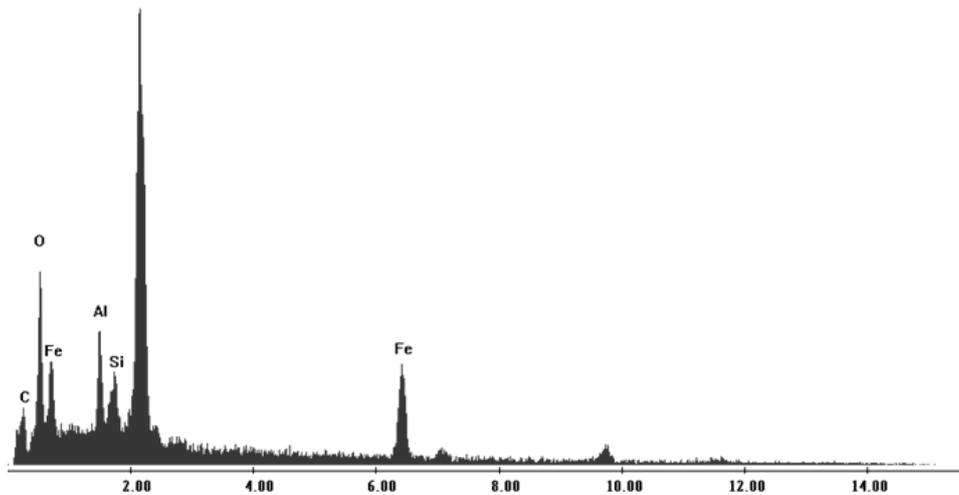


Figura 4: Espectro EDS.

Las BRS son un grupo estrictamente anaerobio, restringido a zonas con total ausencia de oxígeno. Sin embargo se han detectado algunas especies con comportamiento microaerófilo, que reducen o detienen su proceso respiratorio en concentraciones de oxígeno entre el 1 y 2%, [8]. La intolerancia al oxígeno puede deberse a la sensibilidad de algunas proteínas y enzimas relacionadas con el proceso respiratorio, [9].

Las BRS pueden prosperar en nichos anaerobios de ambientes aerobios. La explicación es que algunos organismos aerobios, como las bacterias del hierro, llegan a consumir la totalidad del oxígeno, forman costras espesas que impiden la llegada de este o ambas cosas. Las ferrobacterias producen la precipitación de sales de hierro que forman una costra hermética que impide el paso del oxígeno, por lo que debajo de ella se generan las condiciones para que prosperen las BRS.

La coexistencia de estos microorganismos que requieren ambientes opuestos, se ha verificado en la conducción de agua de la perforación de la UNLaR. Un mismo desprendimiento demuestra esta presencia simultánea. La misma costra del lado externo es el resultado metabólico de las ferrobacterias, ocre y del otro lado es el resultado del metabolismo de las BRS, pegadas al metal y del color negro característico del sulfuro de hierro.

El SFe se produce por la acción de las BRS en condiciones de anaerobiosis y con Eh en el orden de -100Mv. El color ocre procede de los metabolitos de las bacterias del hierro en condiciones de aerobiosis a Eh entre 0 y 200Mv.

Que se haya producido este ataque BRS confirma la existencia del micro nicho anaeróbico que han creado las ferrobacterias. Del lado exterior se formó la costra hermética que impide la llegada del oxígeno, además las ferrobacterias lo metabolizan antes extrayéndolo del ambiente.

CONCLUSIONES

Se confirma sin lugar a dudas que la corrosión y las incrustaciones en las perforaciones de agua subterránea de La Rioja se deben al fenómeno CIM. Se detectaron los indicios, se confirmó por cultivos de laboratorio la presencia de las ferrobacterias y las BRS. La microscopía SEM ratificó la presencia de las ferrobacterias y la morfología particular de la biomineralización que estas producen.

REFERENCIAS

1. A. De Turrís, L. Ocando, F. Romero, M. Fernández, “¿Pueden los Microorganismos Impactar los Materiales de Construcción?, Una revisión”. DIALNET. 2013
2. V. Calbo “Corrosión Inducida por Microorganismos en perforaciones de agua subterránea de La Rioja”. UNCa. 2015.
3. G., Múyzer, A.J.M., Stams “The ecology and biotechnology of sulphate-reducing bacteria”. Nat. Rev. Microbiol. 2008.
4. M.A. Gariboglio, S.A. Smith. “Corrosión e incrustación de microbiológica en sistemas de captación y conducción agua. Aspectos teóricos y aplicados”, Consejo Federal de Inversiones CFI. Buenos Aires, 1993.
5. D.R. Cullimore, “Think Tank on Biofilms and Biofouling in Wells and Groundwater Systems”, Regina Water Research Institute, University of Regina, Ed. IPSCO 1986.
6. W.G. Characklis, “Fouling biofilm development: a process analysis”, Biotechnol. Bioeng, 1981.
7. J. Goldstein, D.E. Newbury, D.C. Joy, C.E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J.R. Michael, “Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis”, 3rd ed., Springer, 2003.
8. D. Krekeler, P. Sigalevich, A. Teske, Y. Cohen, H. Cypionka, “A sulfate-reducing bacterium from the oxic layer of a microbial mat from Solar Lake (Sinai), *Desulfovibrio oxyclinae* sp”, Arch. Microbiol. 1997.
9. G. Zellner, A. Jargon, “Evidence for a tungsten-stimulated aldehyde dehydrogenase activity of *Desulfovibrio simplex* that oxidizes aliphatic and aromatic aldehydes with flavins as coenzymes”, Arch. Microbiol., 1997.