

OBTENCION DE INÓCULOS BIODESULFURANTES AUTÓCTONOS A PARTIR DE CARBONES CON ALTO CONTENIDO DE AZUFRE DE NORTE DE SANTANDER.

Recibido: 5 mayo de 2015

Aprobado: 23 Julio de 2015

Presentado por:

Mario Javier Vargas Cañas Ingeniero Químico, Esp, Ph.D Universidad de Pamplona, Jacipt Alexander Ramón, Microbióloga Ángela Cajado Pedraza, Ingeniero Químico Msc Ph.D Anelfi Balaguera Carrillo Ingeniero Químico, Esp.

Grupo de Investigaciones Ambientales Agua, Aire y Suelo GIAAS, Programa de maestría en Ingeniería Ambiental Facultad de Ingenierías y Arquitectura

Universidad de Pamplona

mvargas@unipamplona.edu.co, jacipt@unipamplona.edu.co, anelfi33@yahoo.com.mx

RESUMEN: Se ha demostrado suficientemente que la causa principal de la lluvia ácida es el uso de combustibles fósiles con altos contenidos de azufre como fuente de energía, los cuales liberan óxidos de azufre y nitrógeno que reaccionan con el agua y el oxígeno, formando soluciones diluidas de ácido sulfúrico y ácido nítrico que al depositarse sobre la cobertura vegetal y en los suelos causan el deterioro de los mismos; estos efectos potencian de forma innegable factores de cambio climático, con las consabidas consecuencia que afectan el medio ambiente. El combustible fósil con más reservas con que cuenta la humanidad es el carbón, por lo que se convierte en un deber realizar esfuerzos de tal forma que su uso y aprovechamiento causen el menor impacto negativo sobre el medio ambiente. Se hace necesario entonces, realizar esfuerzos tendientes a disminuir los contenidos de azufre en el carbón, de manera que su utilización como combustible sea menos contaminante. Con el presente proyecto, se estudiará el crecimiento de colonias de bacterias con potencial biodesulfurante, que se fundamenta en la capacidad de ciertos microorganismos para oxidar los compuestos reducidos de azufre presentes en el carbón, y convertirlos en productos solubles en medio acuoso; en general es un proceso de lixiviación, utilizando agua acidulada con microorganismos sulforeductores.

Palabras claves: Biodesulfuración, biolixiviación, Biodesulfurization of coal, carbón.

INTRODUCCION.

Aunque en Norte de Santander se tienen yacimientos de carbón de alta calidad térmica, los cuales cuentan con mercados propios tanto a nivel nacional como internacional, en los últimos años su explotación se ha visto afectada por los bajos precios internacionales y los costos asociados a su extracción y transporte; esta situación ha provocado el cierre de varias minas y el consiguiente impacto social que genera el despido de sus trabajadores.

A mediados de 2008, la cotización del carbón a nivel local llegó a un tope de los \$135.000 por tonelada y a partir de mayo de 2009 sufrió una caída, rondando su precio alrededor de los \$52.000 por tonelada a boca de mina. (Asociación de carboneros de Cúcuta y Norte de Santander, ASOCARBON, 2014). Esta caída de precios se debe a la crisis de producción a nivel mundial que no necesita la misma cantidad de energéticos para sus procesos por el desplome en la demanda de sus productos; esta situación se ha mantenido a través de estos años con algunos repuntes ocasionales. Los trabajadores acostumbrados a sueldos altos e incentivos por nivel de producción o destajo prefieren dedicarse a otros oficios, además los costos de mantenimiento, excavaciones, extracción y seguridad industrial son altos. Si a lo anterior se le suma los costes asociados al transporte, en muchos casos el balance es negativo, por lo que los dueños de pequeñas minas definen su cierre ante el panorama de trabajar a pérdida.

Teniendo en cuenta el panorama anterior, la industria del carbón se orienta para hacer frente a la crisis de precios en tres campos diferentes. El primero de ellos explora las diferentes posibilidades de disminuir los costos asociados al transporte; el segundo se dirige a generar valor agregado al carbón y diversificación en carboquímica, principalmente coque, que haga competitivo su acceso a los diferentes mercados; por último, se viene dedicando esfuerzos a estudiar, incentivar y explorar nuevos yacimientos que generen procesos masivos de explotación, principalmente a cielo abierto, que reduzcan los costos de extracción y giren las miradas del gobierno central para la financiación de proyectos viales y de transporte de sus productos, como eje de desarrollo para la región .

Es en este marco, en donde se hace importante el desarrollo de procesos que permitan mejorar la calidad del carbón y mitigar los efectos negativos inherentes a su proceso de combustión. Teniendo en cuenta los efectos ambientales nocivos de la combustión de carbones con alto contenido de azufre y su relación en la producción de lluvia ácida, se convierte entonces en una obligación adelantar investigaciones que posibiliten en el combustible, la reducción de carga contaminante antes de combustión, mediante el uso de técnicas ambientalmente amigables y económicamente viables.

1.1 El carbón como potencial contaminante.

La lluvia ácida constituye un serio problema ambiental y es ocasionada principalmente por la contaminación atmosférica proveniente de la combustión de combustibles fósiles que contienen azufre. Se forma generalmente en las nubes altas donde el SO₂ y los NO_x reaccionan con el agua y el oxígeno formando una solución diluida de ácido sulfúrico y ácido nítrico, en la que la radiación solar contribuye al

aumento de dicha reacción. La lluvia, la nieve, la niebla y otras formas de precipitación arrastran estos contaminantes hacia las partes bajas de la atmósfera, depositándolos sobre las hojas de las plantas, los edificios, los monumentos y el suelo. La presencia de dichos ácidos en la atmósfera genera un pH muy bajo que en algunos casos ha llegado hasta 4.0, todo ello atribuido a las emisiones de SO₂ y NO_x (Wark y Warner, 2001). De ese modo, cada vez resulta más evidente la necesidad de desarrollar técnicas que permitan el uso del carbón de bajo contenido de azufre y así controlar las emisiones de SO₂ e impedir su dispersión en la atmósfera, teniendo presente que el carbón contiene azufre entre el 0.1 y 10% y su combustión para la generación de energía eléctrica contribuye a la formación de la lluvia ácida. (Vargas M, Ramon J, A, 2007)

1.2 El carbón en Colombia.

Colombia posee las mayores reservas de carbón en Latinoamérica y es el quinto exportador de carbón térmico del mundo. Para la economía colombiana, el carbón se consolida como el segundo renglón de exportación después del petróleo. Los principales destinos de exportación son Europa y Estados Unidos, (SIMCO, Sistema de información minero colombiano). La producción nacional ha crecido notablemente en los últimos veinte años, incentivada principalmente por la ejecución de grandes proyectos con destino a la exportación, realizados por inversionistas extranjeros como Drummond, Exxon, BHP Billiton, Glencore International, Amcoal y Rio Tinto. En 2003, el nivel de producción superó los 50 millones de toneladas, de los cuales el 91.24% se dirigió a los mercados internacionales. Los carbones colombianos son básicamente carbones duros (térmico, metalúrgico-coquizable y antracitas). Actualmente, el carbón térmico representa el 97% de la producción y de las exportaciones. Colombia cuenta con reservas y recursos medidos de 7,063.58 millones de toneladas y un potencial de 16.992,80 millones de toneladas de carbones térmicos y coquizables. Actualmente existen 8 zonas (distritos) de explotación carbonífera con reservas de carbón de diferentes tipos, como se detalla en la tabla 1.

Tabla 1. Zonas de reservas carboníferas en Colombia

Zona (Distrito)	Departamentos	Tipos de Carbón	Reservas medidas Millones de toneladas
BARRANCAS	La Guajira	Térmico	3.933,30

LA JAGUA DE IBIRICO	Cesar	Térmico	2.035,40
ZULIA	Santander, Norte de Santander	Antracita, térmico, metalúrgico	175,77
PAZ DEL RÍO	Boyacá	Térmico, metalúrgico	170,37
ZIPAQUIRÁ	Cundinamarca	Antracita, térmico, metalúrgico	263,23
MONTELÍBANO	Córdoba - Norte de Antioquia	Térmico	381,00
AMAGÁ	Antioquia - Antioquia	Térmico	90,06
JAMUNDÍ	Valle del Cauca - Cauca	Térmico	41,45
TOTAL			7.063,58

Fuente: COLOMBIA MINERA

De acuerdo a lo anterior en el Departamento de Norte de Santander existe unas apreciables reservas de carbón y entre ellas algunas con alto contenido en azufre, por lo cual, la reducción de este elemento es importante desde el punto de vista económico y ambiental para la región.

1.3 El azufre en el carbón.

El carbón contiene principalmente carbono e hidrógeno, los cuales conforman una matriz de hidrocarburos aromáticos que se encuentran altamente condensados, acompañados por fracciones pequeñas de nitrógeno, oxígeno y azufre. El contenido de azufre en el carbón juega un papel importante en su valoración económica. De modo que si un carbón contiene menos del 1% de azufre total se clasifica como de bajo contenido en azufre y si dicho contenido es mayor del 1.5% son de alto contenido en azufre y por lo tanto su valor comercial es menor. Los compuestos que contienen azufre en el carbón se clasifican, de acuerdo a su naturaleza, en tres grupos: sulfuros metálicos que forman inclusiones físicamente distintas de la matriz orgánica del carbón, pudiéndose separar de ella por medios físicos; existen varias formas de especies cristalinas de estos compuestos, dentro los cuales los más importantes son los sulfuros de hierro (azufre pirítico). El azufre unido covalentemente a la estructura orgánica del carbón (azufre orgánico), generalmente se clasifican según los grupos funcionales que presenten, entre los que se encuentran tioles,

tioésteres y diotioésteres aromáticos y alifáticos y compuestos heterocíclicos derivados del tiofeno. El azufre sulfato en forma de sulfato de hierro, calcio y bario, el cual en conjunto con el pirítico forman la fracción mineral del carbón.

1.4 Técnicas de desulfuración.

Existen principalmente tres formas de reducción de las emisiones de azufre dependiendo de la etapa del proceso en que se lleven a cabo, esto es, en pre combustión, en combustión o en postcombustión.

1.4.1 Desulfuración antes de la combustión: Este proceso puede ser realizado atendiendo a las propiedades físicas y químicas de los distintos compuestos de azufre que contiene el carbón (Meyers y Dekker, 1981). De este modo, se diferencia entre métodos físicos, químicos y biológicos. Los métodos físicos se fundamentan en las diferentes propiedades físicas que poseen los compuestos inorgánicos de azufre, por lo cual sólo separan el azufre inorgánico. En los métodos químicos ocurren reacciones químicas selectivas que posibilitan la solubilización de los compuestos originados. Los biológicos se basan en la capacidad de ciertos microorganismos para oxidar los compuestos de azufre presentes en el carbón. Para viabilizar la biodesulfuración del carbón como método con posibilidades de aplicación, el primer paso es encontrar las condiciones de adaptación y crecimiento del inóculo bacteriano que pueda ser usado posteriormente en el proceso de forma exitosa, siendo este el objeto de presente trabajo.

1.4.2 Desulfuración durante la combustión: Este tratamiento se refiere a aquellos procesos que llevan a cabo la desulfuración en el interior de las calderas de combustión, basándose en la retención de SO_2 como sulfato cálcico por adición de caliza (CaCO_3). Existen dos formas de realizar la retención de azufre: mediante la inyección de cal en quemadores convencionales y por combustión en lecho fluidizado (Blázquez, 1993). La inyección de cal presenta problemas en el funcionamiento de los hornos y generalmente es de baja eficacia. La combustión en lecho fluidizado permite reducir hasta el 90% del contenido de SO_2 de los gases de combustión, mediante la adición de adsorbentes de bajo coste al lecho.

1.4.3 Desulfuración después de la combustión: Esta técnica se aplica a los gases procedentes de la combustión en donde el azufre está combinado con el oxígeno fundamentalmente como SO_2 , por lo cual este tipo de procedimiento de desulfuración es independiente de la forma en que se encuentre el azufre en el carbón, así como del tipo de carbón utilizado. Este tipo de métodos se denominan también FGD (Flue Gas Desulphurization) y se clasifican en dos grupos generales. El primero comprende los sistemas no-regenerables, que dan lugar a un producto final sin que éste sea aprovechable. En el segundo grupo están los sistemas regenerables, capaces de recuperar un producto valioso comercialmente como es el azufre elemental o el ácido sulfúrico (Klingspor y Cope, 1990). Los métodos de los dos grupos tienen en común la utilización de una torre de lavado, donde el gas procedente del horno se pone en contacto con un absorbente que separa el SO_2 del flujo gaseoso.

El adsorbente es el que diferencia básicamente los distintos métodos, de modo que se utilizan CaO, CaCO₃, NaNO₃, MgO, entre otros. Los procesos de limpieza del carbón, antes de su utilización como combustible, se pueden llevar a cabo mediante el uso de métodos físicos, químicos, biológicos o la combinación de los mismos. A continuación se describen dichos métodos.

Métodos físicos: Los métodos de separación física convencionales están basados en la diferencia de densidad del carbón (1.1 – 1.3 t /m³) y la pirita (4.8 – 5.3 t/m³). Con este tipo de técnicas sólo podemos separar el azufre inorgánico, el azufre orgánico no es posible eliminarlo ya que se encuentra formando parte de la matriz carbonosa del carbón. Entre estos métodos podemos destacar los que utilizan el lavado por medios densos, como baños (para tamaños de grano gruesos), lavado con ciclones (para tamaños de grano intermedios), hidrociclones (principalmente para tamaños intermedios y finos). Otros procedimientos físicos se basan en las propiedades superficiales, siendo la flotación el más común.

Los métodos físicos convencionales se han utilizado sobre todo para carbones de bajo rango con altos contenidos en azufre y en cenizas. Se pueden clasificar en métodos húmedos, que se desarrollan en un medio acuoso y se basan en la gravedad unos, y otros en propiedades superficiales para la separación de la pirita en el carbón, y métodos secos que actualmente no se utilizan. Para tamaños de grano muy finos los métodos anteriores suelen ser muy poco eficaces, por eso para tamaños de grano < 0,1 mm se están desarrollando métodos de separación más sofisticados basados en las propiedades electrostáticas, electrodinámicas y magnéticas de la pirita.

Métodos químicos: Estos han mostrado capacidad para reducir el contenido en materia mineral, así como la pirita finamente diseminada y el azufre orgánico de la matriz del carbón. Destacan los tratamientos con gases reductores o inertes, a altas temperaturas, en los que el azufre se convierte en H₂S y los tratamientos con gases oxidantes (oxígeno o cloro) en disolución, a temperaturas moderadas. Son aplicables también los métodos de tratamiento con ácidos o bases en disolución acuosa a temperaturas moderadas (Blázquez, 1993). Los métodos de desulfuración química, si bien permiten eliminar azufre pirítico y cantidades variables de azufre orgánico, operan a altas temperaturas (150 y 250°C) y presiones (1 y 8 MPa), con lixiviantes corrosivos y, por tanto, conllevan un consumo energético elevado y un alto nivel de complejidad en los equipos (Monticello, 1985).

Métodos biológicos: Dentro de este grupo se incluyen todos aquellos métodos en los que existe una participación biológica, directa o indirecta, en la desulfuración del carbón. Los más conocidos tienen como característica común el uso de catalizadores biológicos en la oxidación de la pirita, siendo el Thiobacillus ferrooxidans uno de los más conocidos. Otro método en el que se está investigando actualmente es la eliminación de la pirita del carbón por flotación, introduciendo en el sistema ciertos microorganismos que modifican las propiedades superficiales de la pirita, combinando así métodos físicos y biológicos de desulfuración.

1.5 La biodesulfuración como alternativa.

La biodesulfuración es un proceso de lixiviación catalizado por microorganismos, teniendo como resultado la disolución del mineral objeto de ataque, o la degradación de ciertos enlaces de la molécula, originando compuestos solubles de azufre (caso del azufre orgánico). El resultado final del proceso depende del tipo de microorganismo y de las condiciones de desarrollo de los mismos, condiciones que están controladas por parámetros físicos, químicos y mineralógicos: temperatura, pH, nutrientes, estructura del mineral, tamaño de grano, densidad de pulpa, etc.

METODOLOGIA.

Para llevar a cabo la presente investigación se desarrolló la siguiente metodología:

El proyecto tiene como objetivo general la obtención de inóculos bacterianos con potencial biodesulfurante, a partir de carbones de Norte de Santander, con alto contenido de azufre. Inicialmente, se caracterizaron diferentes tipos de carbón que se utilizaron como sustrato, teniendo en cuenta los niveles de azufre contenidos en el. Posteriormente, se evaluaron diferentes inóculos biológicos con alto poder de retención de azufre. Una vez definido el carbón a trabajar, se lleva a cabo la selección y adaptación de los inóculos bacterianos al sustrato combustible y a las condiciones de pH y temperatura de trabajo que se mantendrán en el sistema.

Se desarrollaran las siguientes etapas:

Selección del carbón a trabajar: Se realizó una evaluación de la calidad de los carbones del Departamento Norte de Santander, tomando como base los estudios desarrollados por INGEOMINAS y las empresas comercializadoras de carbón, con el propósito de encontrar una muestra más adecuada, las variaciones en los parámetros de calidad del carbón seleccionado. Una vez seleccionado el carbón, se procede a su estudio y caracterización.

Selección y Adaptación del inóculo bacteriano: se seleccionaron cultivos naturales y se adaptan a las condiciones finales de trabajo. En esta fase se trabajó con dos cultivos diferentes: uno que proviene del mismo carbón a tratar y otro que proviene de un lixiviado del mismo carbón. Los cultivos se preparan en las mismas condiciones y se analizará el desarrollo que se obtenga para tiempos similares. El cultivo que presente una mayor actividad fue seleccionado para posteriores ensayos que permitan llegar a procesos de desulfuración, ya sea en columnas empacadas o en pilas a escala laboratorio. Para medir la actividad biodesulfurante se realizaron un control químico al cultivo en lugar de medir directamente la biomasa. Por lo tanto se controlará el valor del potencial redox como medida de dicha actividad. Esta técnica es posible según las siguientes consideraciones:

La analogía entre potencial redox y crecimiento bacteriano viene dado por la relación de Monod Ecuación 1:

$$\mu = \frac{\mu_{\max} * S}{K_s + S} \quad (1)$$

Donde:

- μ = Velocidad específica de crecimiento (dia-1).
- μ_{max} = Velocidad específica máxima de crecimiento.
- K_s = Constante cinética.
- S = Concentración del sustrato

A partir del valor de la velocidad específica de crecimiento bacteriano similar a la velocidad específica de oxidación del hierro pirítico como se muestra en la ecuación 2, basta con controlar la concentración del hierro pirítico o en su defecto la concentración del ion férrico, producto de la oxidación de este, a lo largo del tiempo. (Carranza, 1983).

Entonces:

$$\frac{dX}{dS} = Y_{XS} \quad \text{ó} \quad dX = Y_{XS}dS \quad (2)$$

Siendo:

- X = Concentración de la biomasa.
- S = Concentración del Ion férrico.
- Y_{XS} = Coeficiente de rendimiento.

Aplicando integración entre 0 y X y, entre 0 y S se obtiene la ecuación 3:

$$\int_0^X dX = Y_{XS} \int_0^S dS \quad (3)$$

Aplicando la ecuación de Monod se encuentra (ecuación 4):

$$\mu = \frac{1}{X} \frac{dX}{dt} = \frac{d \ln X}{dt} = \frac{d \ln(Y_{XS}S)}{dt} = \frac{d \ln S}{dt} = \mu_{\text{hierro}} \quad (4)$$

Donde:

- μ = Velocidad específica de crecimiento bacteriano.
- μ_{hierro} = Velocidad específica de oxidación de hierro.

Lo que significa que la velocidad específica de crecimiento celular es igual a la velocidad específica de oxidación de hierro. Lo anteriormente expuesto permite la realización y seguimiento indirecto del

crecimiento bacteriano de colonias sulforeductoras, midiendo la concentración del ion férrico disuelto en el medio de cultivo.

Después de obtener el inóculo con mejor actividad se podrá adaptar a las condiciones en las cuales va a estar, es decir en un medio pulpa carbón-agua. Con esto se adaptan los microorganismos al carbón y dicha adaptación se podrá verificar nuevamente con la medida del potencial redox.

RESULTADOS.

Preparación de la muestra: La muestra de trabajo pertenece a la mina La Ceiba, ubicada en la vereda Puente Zulia del municipio de San Cayetano, en el departamento Norte de Santander. Se prepara el carbón reducido a tamaño de partícula entre 0.5 y 1 mm, se procede a homogenizar las muestras que permitan realizar los exámenes preliminares. Los resultados se pueden apreciar en la tabla 1. Análisis elemental.

Tabla 1. Análisis próximo de muestra de carbón objeto de estudio.

PARAMETROS BASICOS DE ANALISIS							
Humedad superficial	humedad residual	Humedad Total	Cenizas	material volátil	Carbón Fijo	Azufre	Poder Calorífico
0,36	2,49	2,84	23,93	31,88	41,7	5,53	5,736 cal/gr 10,325 Btu/lb

Crecimiento en medio 9K: Una vez definida la muestra, se prepara el medio de cultivo específico para el crecimiento de las bacterias sulforeductoras. En un análisis preliminar se comprobó en el laboratorio de microbiología la presencia de thiobacillus ferroxidans, sin embargo no es la única clase de bacterias presentes en el carbón a tratar. Para Kos (1981) y Dugan (1986), la mezcla de cultivos de bacterias acidófilas procedentes del drenaje ácido de mina o de lavado de carbón, son efectivos en la lixiviación de la pirita presente en él. El medio utilizado para el crecimiento de bacterias acidofilas es el 9K de Silverman, con $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ como fuente de energía.

Se prepararon dos muestras de trabajo. En la primera se trabajó agregando 2 gramos de carbón en un erlenmeyer con 200 ml de medio de cultivo (figura 1).

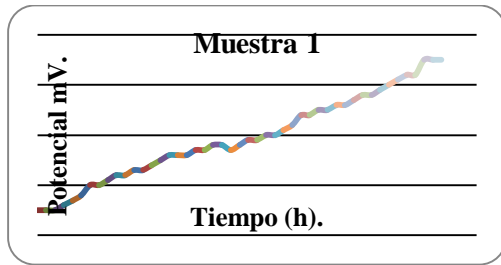


Figura 1. Resultados de crecimiento bacteriano muestra 1

En la segunda muestra se hace pasar agua destilada sobre una muestra de carbón de trabajo contenida en un cilindro con fondo perforado, de la que se toman dos ml y se agregan a un erlenmeyer previamente preparado con 200 ml de medio de cultivo (figura 2).

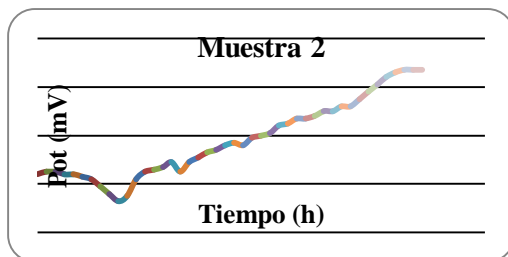


Figura 2. Resultados de crecimiento bacteriano muestra 2.

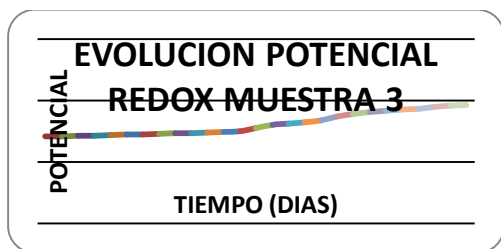


Figura 3. Resultados de crecimiento bacteriano muestra 3.

CONCLUSIONES.

Por la experiencia adquirida, se considera que para realizar un crecimiento bacteriano, cuyo indicador de potencial en mV este por encima de los 500 mV se debe realizar escalamiento del proceso de adaptación, mediante la siembra consecutiva de muestras desde el punto de mayor avance para cada etapa experimental.

En general, se puede concluir que el medio que mejor crecimiento presentó fue el de la muestra dos, la cual contiene 2 ml de percolado del carbón de trabajo. Este resultado se debe a la adaptación de las

bacterias sulfuroductoras se haga de manera más rápida en presencia de menor carbón granular en la muestra. A los 23 días de crecimiento se puede observar que las muestras alcanzan un potencial redox cercano a los 330 mV.

Los resultados del crecimiento bacteriano de 5 intentos anteriores fallaron por errores en la manipulación de las muestras, temperaturas reducidas de trabajo o por deficiencias en la preparación del medio de cultivo.

Al sembrar cultivos ya crecidos que contengan biomasa adaptada se puede conseguir mejores resultados como lo enseña la muestra 3.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

- Vargas, M. J., Ramón, J. A. (2007). BIODESULFURACIÓN DE CARBÓN: UNA ALTERNATIVA AMBIENTALMENTE VIABLE EN LA REDUCCIÓN DE AZUFRE DEL CARBÓN. *Revista Ambiental Agua, Aire y Suelo*. ISSN 1900-9178, 2 (2). pp: 31 – 37.
- Ángel Aller, Olegario Martínez, José A. de Linaje, Rosa Méndez, Antonio Morán (2000): BIODESULPHURISATION OF COAL BY MICROORGANISMS ISOLATED FROM THE COAL ITSELF, Department of Chemical Engineering, University of León, León, Spain.
- J. Cara, M. Vargas, A. Morán, E. Gómez, O. Martínez, F.J. García Frutos (2006): BIODESULPHURIZATION OF A COAL BY PACKED-COLUMN LEACHING. Simultaneous thermogravimetric and mass spectrometric analyses. Natural Resources Institute (Chemical Engineering Group), University of Leon, Avda. Portugal 41, 24071 Leon, Spain.
- COMISIÓN DE REGULACIÓN DE ENERGÍA Y GAS. Sitio en Internet. [http:// www.creg.gov.co](http://www.creg.gov.co). Acceso 12 de mayo de 2003
- DEPARTAMENTO NACIONAL DE PLANEACIÓN. Sitio en Internet, <http://www.dnp.gov.co>. Acceso junio de 2014
- ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION: International energy outlook 1998 - 2020. Sitio en Internet - . <http://www.eia.org>. Acceso de mayo de 2015
- PLAN ENERGÉTICO NACIONAL. Participación del Gas Natural y del carbón en la generación térmica. Perspectivas energéticas 1997- 2010. UPME
- REVISTA ESCENARIOS Y ESTRATEGIAS. Carbón Mineral. Reactivación del Consumo en el Interior del País. Unidad de Planeación Minero Energética. N° 6, octubre de 2000. pp 7 – 12.
- REVISTA ESCENARIOS Y ESTRATEGIAS. Plan de masificación de gas. Desempeño en la última década. Unidad de Planeación Minero Energética. N° 6, octubre de 2000. pp 15 - 25
- UNIDAD DE PLANEACIÓN MINERO ENERGÉTICA. Futuros para una energía sostenible en Colombia. Bogotá. 2000
- UNIDAD DE PLANEACIÓN MINERO ENERGÉTICA. Plan de expansión de referencia. Generación transmisión, 2001 - 2015. Bogotá 2001

- UNIDAD DE PLANEACIÓN MINERO ENERGÉTICA: Estadísticas minero energéticas - Sitio en Internet - . <http://www.upme.gov.co/estadisticas>. Acceso 30 de abril de 2003
- CARA, J. (2000). Tratamiento biológico del carbón en lecho fijo. Modificación de la combustividad. Tesis doctoral. Universidad de Oviedo.
- Carranza M. Morgan. (1983). Introducción a la lixiviación microbiológica de sulfuros metálicos. Ingeniería química. Nov. 83.
- J. Cara et al. Biodesulphurisation of high sulphur coal by heap leaching / Fuel 84 (2005) 1905–1910.
- Perez H, Villa p (2004): Desulfuración Biológica: Una Alternativa para el Tratamiento de Emisiones de Gases a la Atmósfera, Agua Latinoamérica, Volumen 5, número 3.
- Anders B. Jensen & Colin Webb (1995); Ferrous Sulphate Oxidation Using Thiobacillus ferrooxidans: a Review, Process Biochemistry, Vol. 30, No. 3, pp. 225-236, 1995