



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

DISEÑO, CONSTRUCCIÓN Y ARRANQUE DE UN
REACTOR ANAEROBIO DE LECHO DE LODOS DE FLUJO
ASCENDENTE PARA EL ESTUDIO DE LA PRECIPITACIÓN
DE METALES DE EFLUENTES DE LA INDUSTRIA MINERA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

JUAN LUIS RÍOS VÁZQUEZ



MÉXICO, D.F.

2009



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO

Presidente: Prof. María del Carmen Durán Domínguez
Vocal: Prof. Antonio Huerta Cerdán
Secretario: Prof. Rodolfo Torres Barrera
1^{er} Suplente: Prof. Alfonso Durán Moreno
2^{do} Suplente: Prof. José Agustín García Reynoso

Lugar donde se realizó la tesis:

Laboratorio E-301, Laboratorio de Ingeniería Química Ambiental y Química Ambiental,
Facultad de Química, UNAM

Tutor principal

Dra. Ing. María del Carmen Durán Domínguez de Bazúa

Supervisor Técnico

Cand. Dra. en Ing. María del Refugio González Sandoval

Sustentante

Juan Luis Ríos Vázquez

DEDICATORIAS

A mis padres Juan Luis y Eréndira, por su profundo apoyo y consejo, para concluir en esta etapa de formación profesional.

A mis hermanas Paty y Claudia, porque siempre conté con ellas cuando las procuraba.

A mis amigos que durante la carrera tuve oportunidad de conocerlos y siguen siendo mis amigos.

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Ma. del Carmen Durán Domínguez por su apoyo en los trabajos que se realizaron durante mi estadía en los laboratorios de IQAyQA.

A la Cand. Dra. María del Refugio González Sandoval, por su apoyo y comprensión mientras entendía cómo realizar las actividades.

A los M. en I. Luis Pacheco y Luis Ojeda, por su aportación y enriquecimiento de conocimientos sobre el tema de estudio en esta investigación.

Al personal de la empresa minera cooperante por el apoyo logístico durante las visitas a la mina y los análisis de muestras, en especial al Ing. Alfredo Santana que nos ayudó a comprender más como funciona la industria minera.

Amis compañeros que conocí en el PIQAYQA, durante su estancia de estudios

A la Facultad de Química, que pertenece a mi *Alma mater*, la UNAM.

ÍNDICE	Página
RESUMEN	10
I. INTRODUCCIÓN	11
1.1 Planteamiento del problema	11
1.2 Objetivo	13
1.3 Hipótesis	14
1.4 Metas	14
1.5 Alcances	14
II. FUNDAMENTOS	15
2.1 La industria minera en México y su impacto ambiental	15
2.2 Efluentes líquidos	18
2.3 Tratamiento anaerobio de aguas residuales	21
2.4 Reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA)	22
2.5 Bacterias sulfato-reductoras	23
2.6 Arranque de un reactor anaerobio	25
2.7 Factores que afectan el arranque y operación de un reactor anaerobio	28
2.8 Precipitación de metales	31
III. METODOLOGÍA	34
3.1 Colecta de muestras de agua residual	35
3.2 Diseño del reactor anaerobio de laboratorio	36
3.3 Arranque del reactor anaerobio de laboratorio	37
3.3.1 Pruebas preliminares	37
3.3.2 Adaptación de los microorganismos en un reactor tipo RALLFA de laboratorio	41
3.3.3 Arranque del sistema	41
3.4 Pruebas analíticas	46
3.4.1 Demanda química de oxígeno	46
3.4.2 Sólidos suspendidos totales, fijos y volátiles	47
3.4.3 Sulfuros	47
3.4.4 Sulfatos	48
3.4.5 Alcalinidad y factor de amortiguamiento alfa	48
3.5 Análisis estadístico	49
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	50
4.1 Resultados de las pruebas preliminares	50
4.2 Montaje del sistema	53
4.3 Seguimiento del reactor mediante mediciones de pH y conductividad eléctrica	55
4.4 Resultados por etapas de DQO, sulfatos y sulfuros	59

4.5	Resultados de sólidos suspendidos totales, fijos y volátiles	69
4.6	Resultados de alcalinidad y factor de amortiguamiento	71
V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES		75
5.1	Conclusiones	75
5.2	Recomendaciones	76
APÉNDICES		78
A	Tablas de resultados	78
B	Pruebas analíticas	84
C	Acervo fotográfico	94
REFERENCIAS		98

Lista de figuras

Figura		Página
1.1	Diagrama del proceso en la planta minera de beneficio y propuesta de estudio (Pacheco-Gutiérrez, 2006)	12
2.1	Circuito de flotación del zinc (Pacheco-Gutiérrez, 2006)	17
2.2	Diagrama esquemático de proceso de la planta minera de beneficio de minerales (Torres, 2005, tomada de Pacheco-Gutiérrez, 2006)	20
2.3	Esquema de un reactor tipo RALLFA (Herrera y Hernández, 2008)	23
2.4	Ciclo redox del azufre (Díaz-Báez, 2002)	25
2.5	Solubilidad de varios hidróxidos y sulfuros metálicos con diferentes condiciones de pH (Simon, 2008)	33
3.1	Diagrama de flujo de la metodología planteada	34
3.2	Bosquejo de diseño del RALLFA. Detalles constructivos del reactor anaerobio (Ojeda-Berra y col., 2008)	39
3.3	Esquema del sistema operativo	44
4.1	Cultivos de microorganismos	50
4.2	Presencia de gas y precipitado negro	50
4.3	(a) Cultivos de bacterias sulfatorreductoras con agua residual sintética, (b) Cultivo de bacterias sulfatorreductoras con vinazas y efluente de la planta minera, (c) Cultivo de bacterias sulfatorreductoras con efluente de la mina	51
4.4	Organismos anaerobios	51
4.5	Estructuras observadas	51
4.6	Sistema completo de tratamiento anaerobio con vinaza	52
4.7	Reactor anaerobio rústico con vinaza y agua de cárcamo	52
4.8	Presencia de ácidos grasos en el sistema	52
4.9	Precipitación y acumulación de lodo en el sistema	52
4.10	Reactor construido de vidrio	54
4.11	Parte superior del reactor	54
4.12	Sistema de operación del tratamiento anaerobio	54
4.13	Precipitación de sulfuros en el serpentín	55
4.14	Precipitación de sulfuros en la campana de separación	55
4.15	Gráfico de seguimiento de los valores de pH	56
4.16	Gráfico de estabilidad para pH del efluente del reactor	57
4.17	Gráfico de predicción para el pH del efluente	57

4.18	Gráfico de seguimiento de conductividad eléctrica	58
4.19	Gráfico de estabilidad para conductividad eléctrica del efluente del reactor	58
4.20	Gráfico de predicción para conductividad eléctrica del efluente	59
4.21	Determinación de la DQO en la etapa 1	60
4.22	Determinación de sulfatos en la etapa 1	60
4.23	Determinación de sulfuros en la etapa 1	61
4.24	Determinación de DQO en la etapa 2	62
4.25	Determinación de sulfatos en la etapa 2	62
4.26	Determinación de sulfuros en la etapa 2	63
4.27	Determinación de la DQO en la etapa 3	63
4.28	Determinación de sulfatos en la etapa 3	64
4.29	Determinación de sulfuros en la etapa 3	64
4.30	Determinación de la DQO en la etapa 4	65
4.31	Determinación de sulfatos en la etapa 4	65
4.32	Determinación de sulfuros en la etapa 4	66
4.33	Relación DQO/SO_4^{-2}	67
4.34	Remoción de DQO (materia orgánica oxidable e inoxidable)	68
4.35	Remoción de sulfatos	68
4.36	Determinación de sólidos suspendidos en la etapa 1 (las dos muestras tomadas en el lapso)	69
4.37	Determinación de sólidos suspendidos de la etapa 2	71
4.38	Determinación de sólidos suspendidos de las etapas 3 y 4	71
4.39	Determinación de alcalinidad como $mg\ CaCO_3$	72
4.40	Seguimiento del factor de amortiguamiento	73
4.41	Gráfico de control del factor de amortiguamiento del efluente del reactor	74
4.42	Gráfico de predicción del factor de amortiguamiento de efluente	74
B.1	Curva de calibración de sulfatos	85
B.2	Diagrama de flujo simplificado	87
B.3	Curva de calibración de DQO	89
B.4	Diagrama de procedimiento sulfuros	90
B.5	Sistema anaerobio a escala de laboratorio	93

Lista de tablas

Tabla		Página
1.1	Corrientes del proceso de la mina y propuesta de estudio	12
2.1	Relación de la actividad minera y su impacto al ambiente (Enero 2005)	16
2.2	Sulfuros metálicos presentes en la mina en estudio	20
3.1	Resultados muestras de los tanques de reproceso y agua de manantial	36
3.2a	Composición promedio de vinazas de un ingenio azucarero-alcoholero ubicado en Veracruz, México (Rincón-Acelas, 2008)	38
3.2b	Determinación de elementos y metales en las vinazas utilizadas (Rincón-Acelas, 2008)	38
3.3	Composición del agua residual sintética (Polo y Bewtra, 2006)	42
3.4	Plan de trabajo	43
3.5	Composición puntual del agua residual real de la mina proveniente del cárcamo de bombeo hacia la presa de jales	45
A.1	Resultados de pH y conductividad eléctrica	78
A.2	Datos obtenidos de la prueba DQO	79
A.3	Determinación de sulfuros	80
A.4	Determinación de SST, SSF y SSV	80
A.5	Resultados de las pruebas de sulfatos	81
A.6	Relación DQO/SO_4^{-2} de la alimentación y efluente	82
A.7	Determinación de alcalinidad y factor de amortiguamiento alfa	83
B.1	Curva de calibración de sulfatos	85
B.2	Preparación de la curva de calibración para DQO	88
B.3	Valores de absorbancia promedio para obtener la curva de calibración	89

Acervo fotográfico

Foto 1.	Llegada de las colas del proceso de beneficio al cárcamo de bombeo	94
Foto 2	Homogenización de las colas del proceso de beneficio en el cárcamo de bombeo	94
Foto 3	Cuarto de bombas del cárcamo de bombeo	94
Foto 4	Depósito de los jales en la presa	94
Foto 5	Tanques con agua de reproceso	95
Foto 6	Presa de jales impacto de erosión a los alrededores	95
Foto 7	Vieja presa de jales en la planta minera	95
Foto 8	Nueva presa de jales en la planta minera	95
Foto 9	Muestra de la materia prima de donde se obtienen los minerales	96
Foto 10	Laboratorio para el análisis del producto final obtenido en la planta	96
Foto 11	Exterior de la planta del proceso de beneficio	96
Foto 12	Tanques de flotación del proceso de beneficio	96
Foto 13	Tolvas de minerales para molienda	97
Foto 14	Río que pasa alrededor de la planta minera	97
Foto 15	Cultivo de microorganismos	97
Foto 16	Curva de calibración para la determinación de DQO	97
Foto 17	Pruebas para la determinación de sólidos suspendidos	97
Foto 18	Fauna encontrada dentro de la planta minera	97

RESUMEN

En nuestro país una de las actividades económicas de gran importancia es la industria minera. Sin embargo, los procesos de extracción de minerales y la recuperación de los metales para su comercialización generan grandes cantidades de residuos, conocidos como *jales*, los cuales afectan al ecosistema que rodea el lugar donde se lleva a cabo la actividad minera. El agua de retorno de la presa de jales contiene una cierta cantidad de metales disueltos, los cuales podrían recuperarse de nuevo. La alternativa de consorcios de bacterias anaerobias dentro del sistema de tratamiento como es el caso de bacterias sulfato-reductoras, suena muy atractivo para el estudio de este sistema. Esta investigación se basa en un trabajo de investigación previo donde se propone un tipo de tratamiento biológico anaerobio para el agua de reproceso de una mina con objeto de disminuir el consumo de agua de manantial que se toma para el proceso. El tratamiento anaerobio reduce los sulfatos metálicos disueltos a sulfuros usando los compuestos carbonosos adicionados durante la flotación. Los sulfuros son insolubles y pueden separarse del agua residual tratada disminuyendo, además, las interferencias que ocasionan los reactivos excedentes en el agua recirculada, especialmente los cationes disueltos en el proceso de flotación. El objetivo global de la investigación de la que esta tesis forma parte, es lograr o favorecer la reducción de sulfatos y la posterior precipitación de sulfuros en un sistema de tratamiento anaerobio con bacterias sulfato-reductoras para el tratamiento del efluente del proceso de flotación de una planta minera concentradora de sulfuros. Se diseñó, construyó y arrancó un reactor anaerobio de laboratorio (2.7 litros de volumen total) para el tratamiento de un efluente de flotación de una planta minera. Los resultados demostraron que el arranque se llevó a cabo de una manera satisfactoria. También se confirmó la hipótesis sobre la adaptación de las bacterias sulfato-reductoras en un medio proveniente de la industria minera, que contiene grandes cantidades de sulfatos. Se empleó una mezcla 50:50 de agua residual proveniente de una mina cooperante y un agua residual sintética que contenía como fuente de carbono lactato de sodio. Se disminuyó la carga orgánica carbonosa medida como DQO obteniendo remociones hasta de un 80% en el efluente comparado con la alimentación. Se redujo considerablemente la presencia de sulfatos manejando cantidades en el efluente de 500 mgSO₄⁻²/L y obteniendo una eficiencia de reducción entre 70 y 80% generándose sulfuros. La relación de DQO/ sulfatos, 0.17 a 1.33 en el influente, habla de la capacidad que tienen los microorganismos de trabajar bajo condiciones que no les favorecen. Los sólidos suspendidos fijos obtenidos en el efluente, muestran una clara presencia de la precipitación de los metales disueltos siendo ésta de casi 10 veces mayor a la del influente en el agua comparado con la alimentación. Los precipitados generados por su apariencia negra pueden ser sulfuros de hierro, de cobre, de plomo o de zinc. Las mediciones realizadas de pH, conductividad eléctrica y alcalinidad permiten tener un seguimiento adecuado de la operación del reactor. El análisis estadístico que se usó para la realización de gráficos de control puede apoyar a las fases posteriores de operación que se realicen en el reactor anaerobio en el laboratorio. La utilización de ácido láctico para la aportación del sustrato carbonoso deberá controlarse cuidadosamente para evitar un exceso que altere la relación DQO:sulfatos. La producción de biogas no fue determinada en este estudio pues solamente el enfoque estaba dirigido al estudio de la reducción de sulfatos y a la precipitación de sulfuros metálicos.

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En nuestro país una de las actividades económicas de gran importancia es la industria minera, más sin embargo, en los procesos de extracción y recuperación de los metales para su comercialización se generan grandes cantidades de residuos, los cuales afectan al ecosistema que rodea el lugar donde se lleva a cabo la actividad minera. Otro punto que se debe considerar dentro de la explotación, es el aprovechamiento de recursos tales como el agua y la energía eléctrica, por mencionar algunos. Estos hechos promueven la investigación para desarrollar nuevas tecnologías y medidas preventivas, con el fin de hacer más eficientes los procesos que se llevan a cabo dentro de la industria minera y reducir su impacto ambiental.

Una problemática de alto impacto ambiental y económico que tiene la industria minera es el consumo de agua, pues este recurso tiene un costo elevado y la recuperación de agua que se tiene en los procesos llevados a cabo dentro de la planta es mínima. La recuperación de agua es un motivo para la apertura de estudios acerca de su aprovechamiento y/o “re-uso” (reutilización) (Tabla 1.1, Figura 1.1). Existen estudios en los cuales se definen los puntos a considerar en el manejo de agua, como el tratamiento de agua residual por medios biológicos así como fisicoquímicos.

La industria requiere agua de buena calidad debido a que los procesos pueden ser más eficientes. En el caso de la industria minera, se requiere de grandes volúmenes de agua en los procesos de beneficio y recuperación de metales.

Esta investigación se basa en un trabajo de maestría donde se propone un tipo de tratamiento biológico anaerobio para agua, con objeto de disminuir el consumo de agua de manantial que se toma para el proceso. Además, disminuir las interferencias que los reactivos excedentes en el agua recirculada, especialmente los cationes disueltos ocasionan en el proceso de flotación. El agua de retorno de la presa de jales contiene una cierta cantidad de sulfatos y metales y, estos últimos podrían eliminarse de ellas y, probablemente, recuperarse de nuevo. La alternativa de consorcios de bacterias anaerobias

dentro del sistema de tratamiento como es el caso de las bacterias sulfato-reductoras, suena muy atractivo para la precipitación de metales y la reducción de los sulfatos.

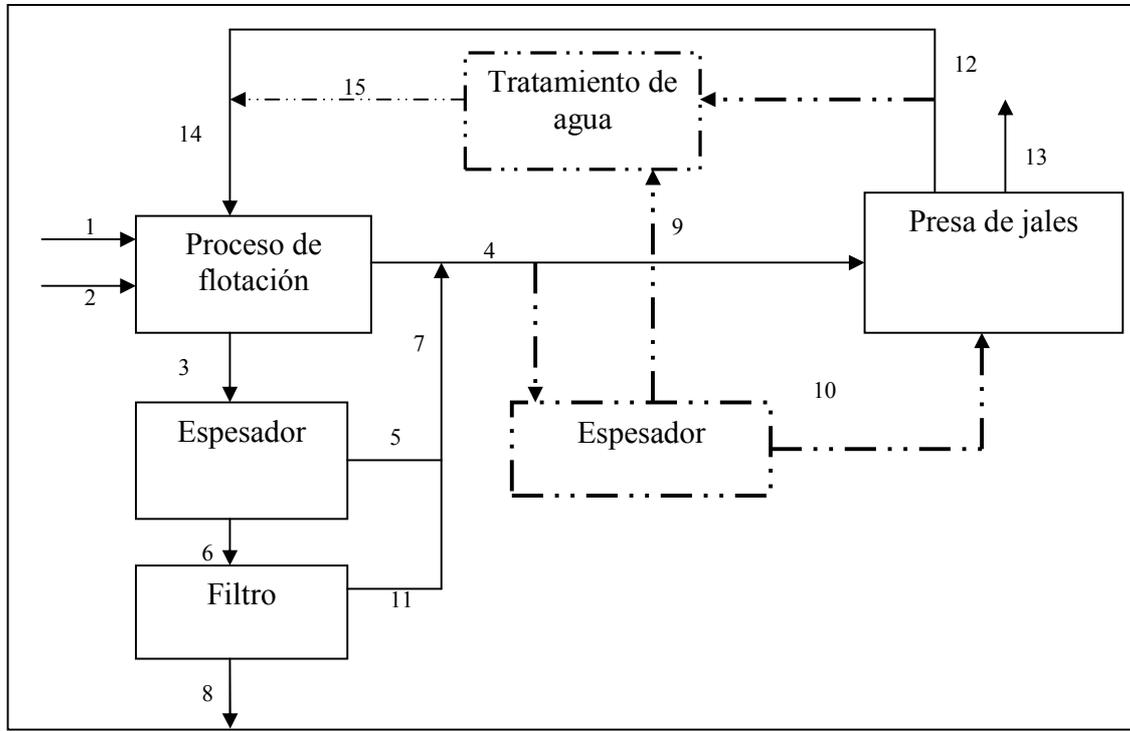


Figura 1.1 Diagrama del proceso en la planta minera de beneficio y propuesta de estudio (Pacheco-Gutiérrez, 2006)

Tabla 1.1. Corrientes del proceso de la mina y propuesta de estudio (Pacheco-Gutiérrez, 2006)

Corriente	Descripción	Corriente	Descripción
1	Agua mina	9	Agua recuperada de espesador de jales
2	Agua manantial	10	Corriente de colas
3	Concentrado, 20% sólidos	11	Agua recuperada de filtro de concentrados
4	Jales, 20% sólidos	12	Agua recuperada de presa
5	Agua recuperada de espesador (concentrado)	13	Pérdidas de agua presa
6	Concentrado 60% sólidos	14	Agua de reproceso
7	Agua recuperada de espesador y filtro	15	Agua tratada propuesta
8	Concentrado 92% sólidos		

Los microorganismos sulfato-reductores a condiciones que les favorezcan para su proliferación y manutención, pueden reducir los sulfatos a sulfuros debido a la producción de H₂S, donde llega a disociarse el sulfuro del hidrógeno y, en presencia de metales pesados diluidos, los metales o minerales interactúan con el ión sulfuro haciendo que precipiten, generando un sulfuro metálico.

Este tipo de sistema, el cual tiene como objetivo principal el aprovechamiento y re-uso de agua, también cubre otros aspectos ambientales importantes, tales como la minimización del drenaje ácido, ya que los jales son ricos en pirita, la cual se oxida y los promueve, así como la prevención de la evaporación del agua que llega a la presa de jales y el manejo de un volumen menor de jal húmedo que se lleva a la presa de jales.

La presente investigación toma como punto principal la construcción y arranque de un reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente con consorcios de bacterias anaerobias en especial sulfato-reductoras, a nivel de laboratorio, para corroborar la reducción de sulfatos a sulfuros y la formación de precipitados sulfurosos de metales pesados.

El efluente líquido a tratar proviene de una planta minera que se encuentra en el Estado de México, la cual es una mina productora de concentrados de zinc, cobre y plomo (como sulfuros) que se encuentra en operación desde 1994 y que, por su alta concentración de pirita (alrededor del 50 por ciento), podría estar generando drenajes ácidos de mina con el consecuente riesgo para el entorno, especialmente de contaminación de las corrientes de agua subterráneas y ríos de la zona (Lizárraga-Mendiola, 2008).

1.2 OBJETIVO

El objetivo global de la investigación de la que esta tesis forma parte, es lograr la reducción de sulfatos y la posterior precipitación de sulfuros en un sistema de tratamiento anaerobio con bacterias sulfato-reductoras para el tratamiento del efluente del proceso de flotación de una planta minera concentradora de sulfuros.

El objetivo de esta tesis es diseñar, construir y arrancar un reactor anaerobio de laboratorio para la reducción de los sulfatos presentes en un efluente de flotación de una planta minera de beneficio.

1.3 HIPÓTESIS

Las bacterias sulfato-reductoras pueden adaptarse y manifestar su función de reducción de sulfatos a sulfuros en un tratamiento anaerobio, con un efluente de proceso de beneficio de una planta minera que contiene grandes cantidades de sulfatos y relativamente poca cantidad de materia orgánica carbonosa medida como DQO (demanda química de oxígeno).

1.4 METAS

En esta investigación se han fijado metas a corto plazo para llegar al objetivo principal:

1. Construcción de un reactor anaerobio de laboratorio.
2. Obtención de bacterias sulfato-reductoras a nivel de laboratorio.
3. Adaptación en el laboratorio de bacterias sulfato-reductoras al medio a tratar.
4. Establecimiento de las metodologías de los parámetros de medición para el seguimiento del arranque del reactor: conductividad eléctrica y pH y de los sulfatos y sulfuros y sólidos en todas sus formas, así como del parámetro alfa (alcalinidad a dos diferentes valores de pH).
5. Establecimiento de una fuente de carbono teórica, medida como DQO, para los microorganismos en el caso de requerirla si el efluente no suministra lo necesario.

1.5 ALCANCES

Los alcances de esta investigación son los siguientes:

1. Se construirá y arrancará el sistema y no se pretende llegar a la estabilización
2. Se evaluará el contenido de sulfatos que logra reducirse a sulfuros a las condiciones de arranque (tiempos de residencia de 48 y 72 horas).

CAPÍTULO II. FUNDAMENTOS

2.1 LA INDUSTRIA MINERA EN MÉXICO Y SU IMPACTO AMBIENTAL

La minería es una de las actividades económicas de mayor tradición en México, que contribuye en gran medida con el desarrollo económico del país, suministrando insumos a una serie de industrias (construcción, metalúrgica, siderúrgica, química y electrónica). De acuerdo con información de la Dirección General de Minas (INE, 2005), la industria minera nacional es mayoritariamente metálica y se dedica principalmente a la producción de cobre, zinc, plata y plomo.

Debido al desarrollo y modernización en los procesos de extracción y procesamiento de los recursos minerales, así como a la generación de grandes cantidades de residuos provenientes de sus procesos, la industria minera en México ha generado por décadas una gran cantidad de desechos y sitios contaminados a lo largo de todo el país.

La producción minera en México se concentra en los principales estados, según fuentes de INEGI y DGM (Dirección General de Minas) para el año 2004, de: Sonora, Zacatecas, Coahuila, Chihuahua, Durango, San Luis Potosí, Colima, Baja California Sur, Nuevo León y Edo. de México, aunque el resto de los estados federados también cuentan con actividades mineras (INEGI, 2005). En la Tabla 2.1, se resumen las etapas de los procesos mineros y su relación en cuanto a impacto al ambiente.

En general, todas las etapas que conforman un proceso minero, con excepción de la prospección, que implica estudios preliminares, generan problemas ambientales de alto impacto.

Como puede verse, en todas las etapas de la actividad minera se generan aguas residuales, residuos peligrosos y, en algunos casos, emisiones a la atmósfera. Sin embargo, dos de las etapas que más contaminación producen son, explotación de los minerales y de fundición/refinación. Un ejemplo de ello es el proceso de concentración de minerales por flotación.

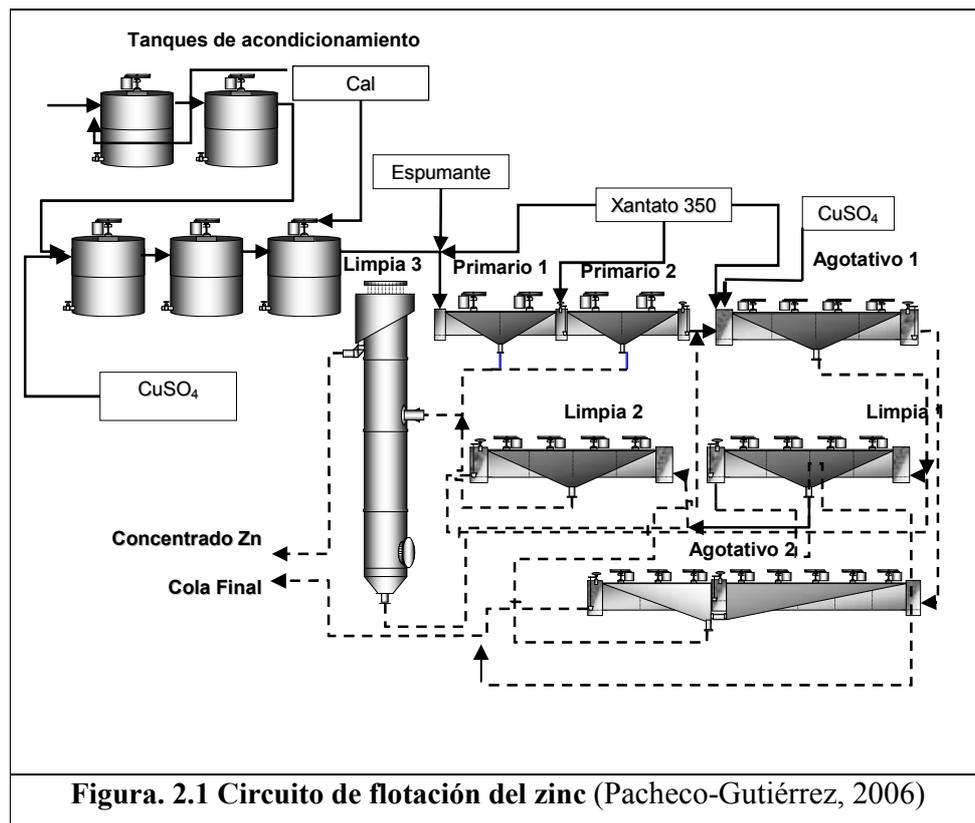
Tabla 2.1. Relación de la actividad minera y su impacto al ambiente (INE, 2005)

Fase	Descripción	Impacto ambiental
Exploración	Barrenación, obras y perforaciones	Destrucción de vegetación
Explotación	Obras diversas: Tiros, socavones, patios para depósito de minerales, zonas para descarga de materiales	Operación de presas de jales: arrastre de residuos peligrosos Descarga de aguas residuales
Beneficio	Concentración Trituración y molienda Tratamientos previos	Generación de ruido Vibración y emisión de polvos
Fundición y refinación	Obtención de metales y sus aleaciones (uso de hornos industriales) Eliminación de impurezas en los metales para aumentar la ley de contenido	Emisiones a la atmósfera, residuos peligrosos y aguas residuales

De acuerdo con la normativa vigente (NOM-052-SEMARNAT-2005), se considera como residuo peligroso a los “jales” (partículas de mineral extraído que ya no contienen cantidades comercialmente importantes de los metales que se desean extraer. Viene del náhuatl “*xalli*”, que significa arena fina o partículas finas (entre 50 y 200 micrómetros). No se clasifican como peligrosos los terrenos que fueron dañados por la explotación (minas a cielo abierto, por ejemplo). Los drenajes ácidos que desprenden los terrenos, las llantas, los plásticos y la chatarra también se consideran como residuos peligrosos. A excepción de la chatarra que se vende, el resto de los residuos generan múltiples problemas al no ser dispuestos adecuadamente.

Dentro de los procesos de recuperación de los metales o minerales, uno de los ejemplos es el proceso de beneficio. En este proceso, el empleo del agua recirculada sin tratamientos previos, ocasiona efectos negativos en la eficiencia del proceso, especialmente en la etapa de concentración, por el grado y porcentaje de especies disueltas (orgánicas e inorgánicas)

que se acumulan durante la operación (Pacheco-Gutiérrez, 2006). Cuando se encuentran presentes sulfuros complejos existen pérdidas por selectividad y recuperación durante la recirculación del agua residual, las cuales se deben a la combinación de diversos factores: reactivos para la flotación, como los xantatos residuales y productos de oxidación (dixantógenos), que se adsorben en forma no selectiva a la mayoría de los sulfuros; sulfatos residuales que causan depresión indeseada; presencia de iones metálicos como Cu^{++} , Fe^{++} , Pb^{++} , que causan la activación indeseada y, finalmente, iones alcalinos que activan a la ganga no sulfurosa (Pacheco-Gutiérrez, 2006). En una investigación previa realizada para una planta concentradora de sulfuros, se realizó el análisis del proceso minero de concentración (Fig. 2.1), con el fin de buscar posibles opciones de consumo mínimo de agua y la disminución de su impacto ambiental sin afectar su eficiencia.



Se estudiaron en la literatura varios tratamientos del agua residual de minas (Pacheco-Gutiérrez, 2006), entre ellos, el tratamiento mediante bacterias sulfato-reductoras, el cual promete ser el más eficiente debido a sus bajos costos de operación y mantenimiento y a su

alta remoción de metales pesados en forma de sulfuros, obteniendo un agua con concentraciones de sulfatos menores a 250 mg L^{-1} y de metales del orden de ppb.

2.2 EFLUENTES LÍQUIDOS

En esta investigación se utilizaron muestras provenientes de un efluente líquido minero. Para conocer más los efluentes líquidos se dice que son: los residuos líquidos o residuos líquidos mezclados con sólidos que resultan de la combinación de los líquidos o desechos arrastrados por el agua, procedentes de las viviendas, instituciones y establecimientos comerciales e industriales, más las aguas subterráneas, superficiales o de precipitación que pudieran agregarse. Todas estas aguas afectan de algún modo la vida normal de sus correspondientes cuerpos receptores. Cuando este efecto es suficiente para hacer que los mismos no sean susceptibles de una mejor utilización, se dice que están contaminados (Tchobanoglous, 1991).

Los efluentes líquidos se pueden clasificar de diversas formas; sin embargo, lo clásico es hacerlo de acuerdo a su procedencia (agrícola, industrial y urbana). Las aguas industriales, objeto de esta investigación, son de contenido de contaminantes muy variable y dependiente del proceso productivo, lo que impide su generalización en cuanto a tratamiento y carga contaminante (Chamy, 2003).

Los efluentes líquidos mineros tienen su origen en la manipulación de los productos mineros con agua o soluciones químicas (Anónimo, 2008a). Por ejemplo, durante los procesos de concentración por vía húmeda o por el empleo del agua para lavar instalaciones mineras. A esto tienen que sumarse las interacciones naturales que se producen entre los productos mineros y las aguas superficiales o de lluvia. Los efluentes líquidos más importantes en la industria minera corresponden a los drenajes ácidos de mina, aguas de escorrentía e infiltración que atraviesa la roca mineralizada, relaves provenientes de los procesos de concentración, soluciones gastadas de procesos de lixiviación y extracción por solvente, y aguas del lavado de gases. Independientemente de la actividad o proceso que genera el efluente, los contaminantes asociados son frecuentemente metales, sulfatos, dureza y otros componentes inorgánicos (Pía-Mena, 2009).

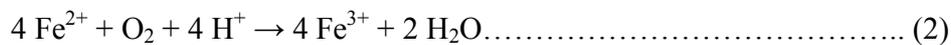
El contacto entre los minerales y el agua puede originar distintas reacciones, en función de la naturaleza del mineral o minerales implicados y de la fisico-química del agua implicada. En cuanto a la mineralogía, cada mineral presenta distintos comportamientos frente al agua: los hay solubles e insolubles, hidrolizables y no hidrolizables, sorbentes y no sorbentes. Los minerales solubles a su vez pueden serlo en diferentes grados, dependiendo de la temperatura del agua y su pH (Anónimo, 2008a).

La hidrólisis de los minerales consiste en su descomposición debida a la acción de los hidrogeniones de las aguas ácidas. El proceso implica tres pasos: 1) Rotura de la estructura del mineral. Debido a su pequeño tamaño y a su gran movilidad, los iones H^+ se introducen con facilidad en las redes cristalinas, lo que produce la pérdida de su neutralidad eléctrica; para recuperarla, el cristal tiende a expulsar a los cationes, cuya carga es también positiva. Como consecuencia, la estructura cristalina colapsa, y se liberan también los aniones. 2) Lixiviado de una parte de los iones liberados, que son transportados por las aguas fuera de la roca meteorizada. 3) Neoformación de otros minerales, por la unión de los iones que dan como resultado compuestos insolubles (Herrera y Hernández, 2008).

El drenaje ácido que se produce por la oxidación e hidrólisis de los sulfuros, y en especial de la pirita, puede ser resumido de la siguiente forma (González-Sandoval, 2006):



A su vez, los iones ferrosos (Fe^{2+}) se oxidarán de la siguiente manera:



y los iones férricos se hidrolizan para formar goethita:



Durante el transporte de los productos de la meteorización (Figura 2.2), el agua arrastra tres componentes mineralógicos: la carga sólida (partículas en suspensión, que corresponden realmente a minerales), coloides (que corresponden a precursores de minerales arcillosos u oxidados, que pueden flocular a partir de este componente) e iones en disolución, que pueden precipitar en forma de compuestos minerales si cambian las condiciones físico-químicas del agua portadora (Anónimo, 2008a).

Tabla 2.2. Sulfuros metálicos presentes en la mina en estudio

Galena	PbS
Esfalerita	ZnS
Calcopirita	CuFeS ₂
Pirita	Fe ₂ S

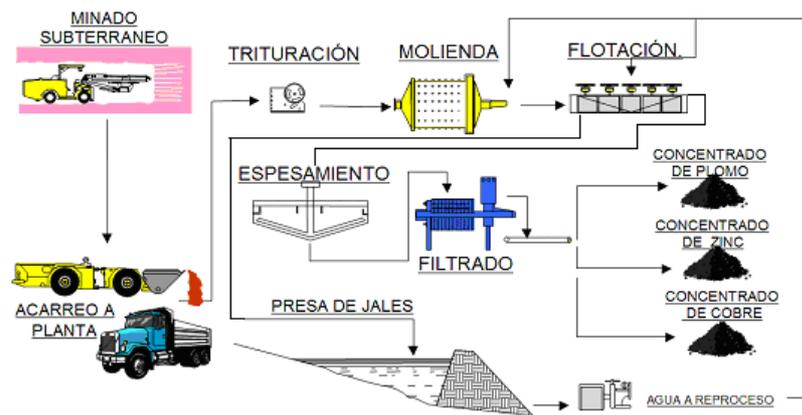
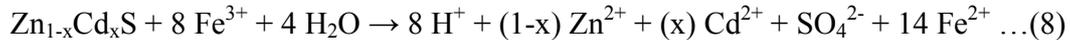
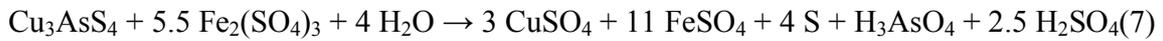
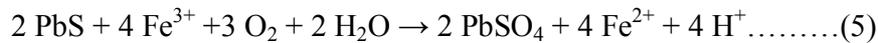
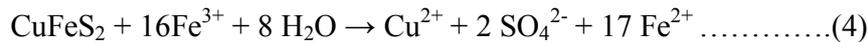


Figura 2.2. Diagrama esquemático de proceso de la planta minera de beneficio de minerales (Torres, 2005, tomada de Pacheco-Gutiérrez, 2006)

Los parámetros que regulan el sistema de recuperación de metales o minerales son: La salinidad, el potencial redox (Eh, pOR) y el pH: un incremento de la salinidad conlleva una competencia, entre metales pesados y metales grupos I y II, por los sitios de unión, lo que se traduce en la expulsión de los metales pesados y su devolución a la columna de agua. Un incremento del Eh genera la inestabilidad de los compuestos reducidos (e.g., sulfuros), poniendo el paso del metal a la disolución; un decrecimiento del pH tiene dos efectos: 1) induce la disolución de otros sulfuros; y 2) aumenta la solubilidad de los metales disueltos (Anónimo, 2008b). Por ejemplo:



Los coloides transportados por el agua pueden flocular cuando las condiciones del agua lo permiten, y durante el proceso pueden también arrastrar al sedimento otros componentes disueltos del agua. Especialmente interesante desde el punto de vista de lo que ocurre en el entorno minero es el comportamiento de los geles de óxidos-hidróxidos de hierro. Los iones que el agua transporta tienen diferentes tendencias a la formación de compuestos minerales, insolubles, en función de la presencia de otros iones, y de la físico-química del agua portadora (Higuera y Oyarzun, 2008).

2.3 TRATAMIENTO ANAEROBIO DE AGUAS RESIDUALES

El tema del medio ambiente está íntimamente relacionado con los sistemas biológicos, por cuanto los seres vivos, aparte de ser componentes principales del medio ambiente natural, ofrecen interesantes opciones para su preservación. Con ayuda de los fundamentos de la biotecnología, que es la explotación de los sistemas biológicos (seres vivos o sus principios activos) para fines productivos, se hace una contribución doblemente a la preservación del medio al ofrecer alternativas tecnológicas ambientalmente amigables para la producción de bienes de consumo y ofrecer sistemas de remoción de contaminantes mediante su transformación en sustancias inofensivas (Durán-Domínguez, 1994).

Los sistemas de tratamiento secundarios son sistemas biológicos con microorganismos heterogéneos (como el caso en estudio), que normalmente presentan bajas velocidades específicas de proliferación y que deben tratar un sustrato, también heterogéneo, en grandes volúmenes de operación. Normalmente, es un sistema continuo y en la generalidad de los casos está poco controlado (Luptakova y Kusnierova, 2005).

El tratamiento anaerobio es un proceso biológico el cual está basado, en el tipo de degradación de la materia que los microorganismos presenten. Por lo general, se lleva a cabo en ausencia de oxígeno. Un gran número de microorganismos que trabajan en serie o en serie-paralelo pueden asimilar la materia de diferentes formas, como es la hidrólisis, la acidogénesis y la metanogénesis (Winkler, 1996). Existen una gran diversidad de consorcios microbiológicos que se ven favorecidos por el tipo de ambiente que los rodea, en el cual tienen la concentración necesaria de nutrientes, los cuales favorecen su desarrollo y permiten su uso en estos procesos (Lam-Esquenazi, 2007). Algunos de los parámetros que pueden utilizarse para mantener dichos consorcios son: La temperatura, pH, potencial redox, alcalinidad, contenido de nutrimentos medidos genéricamente como DQO, sólidos totales, sulfuros y sulfatos, como aceptores de electrones.

En el proceso anaerobio, sólo una pequeña cantidad de la energía contenida en el sustrato es utilizada en el mantenimiento y crecimiento celular, quedando una gran parte en los productos, en forma de biogás. Esto hace que el tiempo de proliferación (“crecimiento” por una mala traducción del inglés “growth”) sea lento, lo que condiciona el diseño y la operación de los digestores o reactores anaerobios.

2.4 REACTOR ANAEROBIO DE LECHO DE LODOS DE FLUJO ASCENDENTE (RALLFA)

El concepto principal del reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA), es retener altas cantidades de biomasa mediante la formación de lodos granulares. El régimen de flujo ascendente mantenido provee las condiciones necesarias para desarrollar los gránulos. Además, la adecuada separación de sólido-líquido-gas previene que los gránulos se desintegren o sean arrastrados por alguna corriente. Desde el punto de vista constructivo, este reactor es de tipo tanque y esto implica un diseño extremadamente sencillo y económico.

La funcionalidad de este tipo de reactor se basa en lo siguiente: La corriente cruda se distribuye en el tanque a través de entradas distribuidas apropiadamente. Luego circula en flujo ascendente a través de un lecho de lodos donde los microorganismos se ponen en contacto con los sustratos a degradar de la corriente. El lecho de lodos se compone de

microorganismos que naturalmente tienden a formar gránulos o *pellets*¹ de 0.5 a 2 milímetros de diámetro.

Estos gránulos tienen una alta velocidad de sedimentación y gracias a esto resisten el paso de la corriente del sistema, aún aunque la carga hidráulica sea alta. Los gránulos de lodo no deben ser expuestos a agitación mecánica pesada, especialmente cuando se va a colonizar el sistema (Lema y col., 1992). En la Figura 2.3 se muestra reactor y su funcionalidad, donde el movimiento ascendente de las burbujas del biogás producida causa turbulencia hidráulica, proveyendo agitación al reactor, sin ser necesaria la agitación mecánica. Las cuatro aplicaciones principales de reactores anaerobios para efluentes industriales se hallan en las industrias de bebidas, alimentos, destilerías y papeleras. Sin embargo, en los países desarrollados rápidamente se está expandiendo esta tecnología al tratamiento de efluentes de plantas petroquímicas, industrias textiles y del azufre. En climas tropicales, también está comenzando a usarse para los efluentes domésticos.

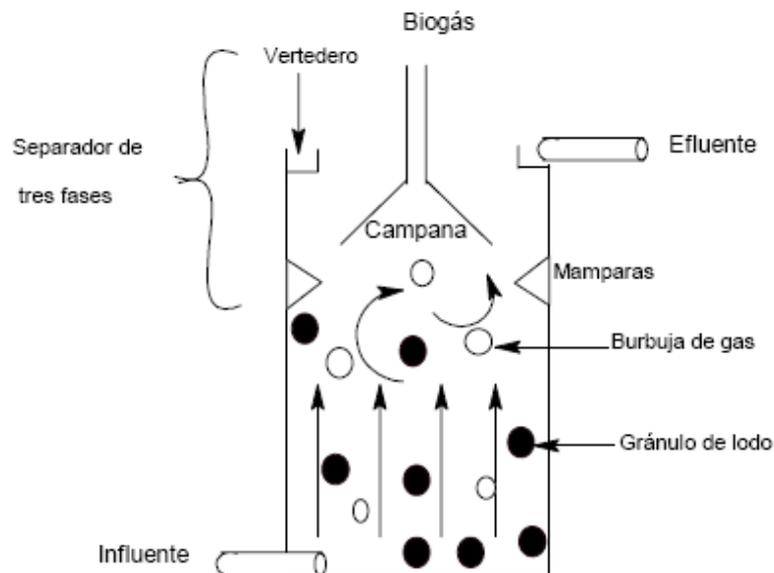


Figura. 2.3. Esquema de un reactor tipo RALLFA (Herrera y Hernández, 2008)

¹ Palabra que no existe en el Diccionario de la Academia de la Lengua Española pero que proviene del latín “pila”, bola de materia blanda, como la nieve, el barro, etc., que se amasa fácilmente

2.5 BACTERIAS SULFATO-REDUCTORAS

El tratamiento anaerobio en muchos de los casos es inestable. Por tal motivo, la caracterización de las bacterias a nivel de laboratorio es un principio para el diseño de estos sistemas. La reducción bioquímica de los sulfatos es llevada a cabo por un grupo de bacterias heterótrofas, anaerobias conocidas como bacterias sulfato-reductoras (BSR).

Las bacterias reductoras de sulfato o sulfato-reductoras (BSR) proporcionan un mecanismo que puede resultar útil en un número importante de aplicaciones industriales. Estas bacterias, de carácter anaerobio (las anaerobias no utilizan oxígeno molecular en su metabolismo y, lo que es más, generalmente les resulta tóxico), han sido clasificadas y caracterizadas de acuerdo con sus propiedades morfológicas, metabólicas y de hábitat. Se pueden encontrar, por ejemplo, unas docenas de especies (con varias subespecies en algunos casos en los catálogos de las colecciones). Entre las primeras propiedades se observó que este tipo de bacterias tienen la capacidad de reducir los sulfatos en forma no asimilatoria (las bacterias, en general, poseen la capacidad de utilizar los sulfatos para obtener el azufre necesario para la síntesis de algunas proteínas; pero la cantidad de sulfatos asimilada con este propósito es muy pequeña y se conoce como reducción asimilatoria de sulfatos), con el consecuente consumo de carbono orgánico como fuente de energía, siendo una de las más comunes el ácido láctico (Herrera y col., 2008).

La utilización de esta ruta bioquímica conduce a procesos que son técnicamente factibles pero costosos. Desde un punto de vista global, las operaciones mineras de alta escala pueden verse como procesos de separación del metal de importancia (por ejemplo cobre) del resto de los elementos que conforman el mineral (que podría ser, por ejemplo sulfuro de cobre). En esta visión global, es claro que de la separación deben aparecer, cuantitativamente, el resto de los elementos en una u otra fase (sólida, líquida o gaseosa). Al considerar el procesamiento de sulfuro de cobre se obtiene cobre elemental (sólido) y los sulfuros en contacto con el aire aparecen, tanto en fase gaseosa (anhídridos de azufre, de las formas SO_x , donde x puede ser 2 o 3 aunque predomina la forma SO_2) como en fase líquida (en la forma sulfatos, SO_4^-) y en fase sólida cuando se forman sales poco solubles, como el

sulfato de calcio, típico de la neutralización del pH de efluentes mediante la adición de hidróxido de calcio o cal apagada.

Aún más allá de la minería, en la práctica industrial, un número importante de procesos generan especies de azufre en alguna forma, como subproducto de la línea central de producción. Estos subproductos, al igual que en la minería, suelen aparecer como anhídridos de azufre (en las formas SO_2 y/o SO_3) en fase gaseosa (emisiones) o como sulfatos (en la forma SO_4^-). En el caso de los anhídridos gaseosos, su absorción en fase líquida los lleva a ácido sulfuroso y/o sulfúrico, proceso muy utilizado para abatir las emisiones atmosféricas (García-Arreola, 2006).

La reducción biológica de sulfatos mejora la calidad del agua ácida mediante los siguientes mecanismos:

- Producción de SH^- que reacciona con los metales disueltos para formar sulfuros metálicos indisolubles.
- Elevación del pH debido a la producción de bicarbonato como consecuencia de la oxidación de los nutrientes orgánicos.
- Un efecto neutralizador del pH es apreciado porque los iones hidronios son consumidos por la reducción del sulfato. El sulfato es eliminado de las corrientes acuosas al transformarse en SH^- .

Las condiciones anaerobias imposibilitan el desarrollo de bacterias generadoras de ácido (*T. ferrooxidans*), por lo que, además, se previene la producción de lixiviados ácidos o drenajes ácidos de minas.

2.6 ARRANQUE DE UN REACTOR ANAEROBIO

El uso de la tecnología anaerobia implica dos etapas fundamentales: el arranque y la operación del sistema. Estas etapas generalmente se controlan a través del conocimiento de lo que entra al sistema de tratamiento: caudal de agua residual y su carga orgánica, así como la existencia o no de sustancias tóxicas en concentraciones apreciables (Figura 2.4).

El seguimiento de las salidas del sistema se desarrolla por medio del monitoreo de la calidad del efluente líquido y de la cantidad y calidad del efluente gaseoso (Díaz-Báez, 2002).

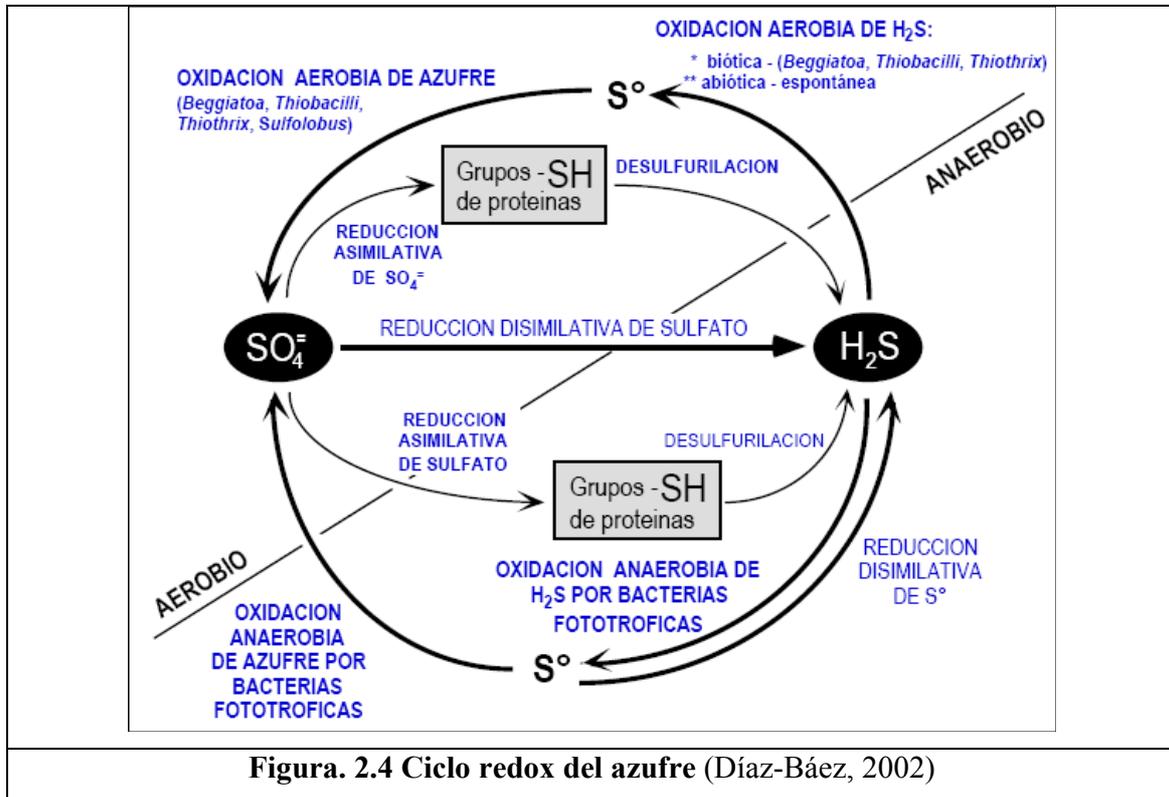


Figura. 2.4 Ciclo redox del azufre (Díaz-Báez, 2002)

En ambas etapas, debe existir un conocimiento de las poblaciones microbiológicas existentes, los fenómenos de competencia por el sustrato, los procesos bioquímicos y el tipo de relaciones que se establecen entre ellas, aislándolas y clasificándolas con procedimientos que suelen demorar días y aún meses. Por lo tanto, al no disponerse de una herramienta ágil que permita un conocimiento detallado de los procesos biológicos que ocurren dentro de los reactores, el arranque y operación de ellos se fundamenta principalmente por la práctica del ensayo y error. Sin embargo la microbiología juega un papel fundamental, aportando elementos que permiten explicar las respuestas del sistema y evaluar la salud del reactor. Lo anterior se logra estudiando y caracterizando el lodo antes del arranque como inóculo potencial, durante el proceso de arranque para evaluar su evolución y durante la etapa de operación para realizar el seguimiento de su calidad (Díaz-Báez, 2002).

El arranque de un reactor anaerobio es el periodo de tiempo durante el cual la biomasa anaerobia se adapta en cantidad y calidad a las características del agua residual. La duración de la etapa de arranque dependerá del tiempo que se requiera para obtener una calidad constante del efluente y una masa de lodo suficiente, que no varíe cualitativamente con el tiempo. Generalmente se identifica el final del arranque en lo que respecta a biomasa, con la aparición del fenómeno de granulación y/o formación de un flóculo o biopelícula estable.

Existen diversas metodologías para el arranque de reactores anaerobios, las cuales se basan fundamentalmente en el seguimiento de parámetros de operación y dependiendo de la salud del sistema, en el aumento paulatino de la carga. Se han podido definir tres fases en el arranque (Campos y Anderson, 1991; Lettinga y col., 1980):

1. Adaptación primaria y crecimiento de bacterias degradadoras de los ácidos acético y propiónico.
2. Formación de una biomasa anaerobia metanogénica activa.
3. Formación de un lodo granular, si las condiciones del sustrato lo permiten.

El arranque se inicia con la aplicación de cargas orgánicas bajas, las cuales se incrementan cuando la salud del sistema lo permite, en lo que se refiere principalmente a contenidos de ácidos grasos volátiles (AGV) y remoción de materia orgánica. Durante el arranque, existe peligro de sobrecarga orgánica y si esta ocurre, la fermentación ácida puede volverse predominante sobre la fermentación metanogénica, resultando en la acidificación del sistema.

De otro lado, el arranque de reactores tratando aguas residuales domésticas es mucho más sencillo que el de reactores tratando aguas residuales industriales, ya que las características de las primeras proporcionan una capacidad amortiguadora (*buffer*) suficiente, que evitan la acidificación cuando existe acumulación de los productos de la fermentación ácida, debido

principalmente a que en esta fase la población metanogénica es aún muy pequeña para convertirlos eficientemente (van Haandel y Lettinga, 1994).

La estrategia del incremento gradual de la carga de acuerdo con la salud del sistema, generalmente produce largos periodos de arranque que pueden resultar del orden de varios meses; con el fin de reducirlos, se han desarrollado otros enfoques (Díaz-Báez y col., 2008; Hulshoff-Pol, 1989):

1. Alta presión selectiva: Consiste en la aplicación al reactor de altas velocidades ascensionales que generan un lavado del lodo más floculento y disperso, permitiendo una selección del lodo, favoreciendo con esto el fenómeno de granulación.
2. Incremento de la adhesión bacteriana: Consiste en agregar al reactor, a través del sustrato, elementos y sustancias que incrementan la adhesión bacteriana. Se han probado entre otros la adición de Ca^{++} y de polielectrolitos. También se ha reportado la adición de polímeros catiónicos en presencia de carbón activado, así como la de sacarosa en proporción de 0.1%.

Fenómeno de la granulación. Para el óptimo desarrollo de la digestión o degradación anaerobia, el sistema debe ser selectivo para generar una biomasa con buenas características de sedimentación, principalmente en la forma de conglomerados. Los conglomerados que se forman son de tres tipos:

1. Flóculos: Poseen una estructura suelta, forma indefinida y de capa única.
2. *Pellets*: Poseen una estructura más densa que los flóculos, bien definida y sedimentan fácilmente.
3. Gránulos: Son *pellets* densos con apariencia granular y alta sedimentación.

La granulación es el resultado de varios procesos físicos, químicos y biológicos y depende de factores tales como: el tipo y concentración del lodo de inóculo; las concentraciones de cationes bivalentes; la producción de sustancias poliméricas extracelulares; el efecto

hidráulico denominado “presión selectiva” y la concentración del sustrato (Hulshoff-Pol, 1989).

2.7 FACTORES QUE AFECTAN EL ARRANQUE Y OPERACIÓN DE UN REACTOR ANAEROBIO

El arranque y operación de un reactor son procesos complejos que involucran simultáneamente los siguientes factores:

i) Factores relacionados con el diseño y operación (Monroy, 1997)

El diseño y operación de un reactor anaerobio debe asegurar las siguientes condiciones:

- ◆ Retención de lodo activo dentro del reactor. Mientras mayor sea la concentración de microorganismos activos retenidos, mayor será la carga orgánica que podrá tratar. Por lo anterior, los factores claves en el diseño y operación de los reactores deben ser un sistema que garantice la separación de las fases gas-sólido-líquido y un mecanismo que permita la retención de biomasa.
- ◆ Contacto entre el lodo y el sustrato. El tiempo de residencia hidráulica debe ser suficiente para permitir un adecuado contacto entre el lodo y el agua residual, principalmente en la zona de reacción del reactor. Uno de los problemas que se presentan en el reactor es la flotación de algunos lodos, lo que evita el contacto adecuado con el agua residual, causando su salida del reactor. Varias condiciones pueden asociarse con la flotación de lodo: Presencia de biomasa filamentosa que puede atrapar al biogás; presencia de grasas en el lodo las cuales absorben biogás, presencia de proteínas en el agua residual y contacto inadecuado entre la biomasa y el agua residual debido a deficiencias en el sistema de alimentación.
- ◆ Velocidades de reacción adecuadas de tal forma que se garanticen la difusión del sustrato en el lodo y la transferencia de los subproductos generados entre las especies bacterianas.
- ◆ Transferencia de masa. El tamaño de las biopartículas o biopelículas debe permitir el fácil acceso de los microorganismos al sustrato.

-
-
- ◆ Altos tiempos de retención celular para permitir una mayor adaptación de los lodos al influente, lo que favorecerá su estabilidad.

ii) Factores ambientales (Monroy, 1997)

El desarrollo normal de todo proceso biológico, estriba en el suministro de condiciones ambientales adecuadas, que favorezcan el crecimiento y actividad de los organismos participantes. Si se provee un medio ambiental adecuadamente controlado se puede asegurar una estabilización efectiva del residuo, mediante el control de la tasa de crecimiento de los microorganismos. La actividad metabólica depende de muchos factores ambientales, es decir de las condiciones que garanticen la actividad microbiana. Según la especie y tipo de organismo, los factores ambientales aceleran, retardan o inhiben su proliferación.

a) Temperatura (Monroy, 1997)

Como otros procesos biológicos la digestión o degradación anaerobia depende fuertemente de la temperatura. De manera general, se puede decir que la tasa óptima de crecimiento de las bacterias, ocurre dentro de rangos de temperatura y pH relativamente limitados, a pesar de que su sobrevivencia puede ocurrir dentro de rangos más amplios. Temperaturas entre los 30 a 40°C presentan tasas máximas de degradación anaerobia; sin embargo, ésta es posible a temperaturas bajas (10°C), pero la eficiencia y tasa de digestión disminuyen significativamente con la disminución de la temperatura. De esta forma, el proceso es más atractivo para su aplicación en regiones de clima tropical y subtropical, donde normalmente la temperatura del agua residual no está por debajo de los 18°C.

b) Valor de pH (Monroy, 1997)

El valor y estabilidad del pH en el reactor anaerobio es muy importante, porque la actividad metanogénica es altamente vulnerable a los cambios de pH comparada con las demás poblaciones presentes: si el pH está por debajo de 6.3 o por encima de 7.8, la metanogénesis disminuye significativamente. A bajos valores de pH, la biodegradación ácida prevalece sobre la metanogénica, resultando en la acidificación del contenido del reactor (van Haandel y Lettinga, 1994). Los AGV son tóxicos para la metanogénesis,

solamente en la forma no ionizada. A pH neutro, los AGV están mayoritariamente (>99%) en la forma ionizada y, cuando el pH disminuye, estos están menos disociados, es decir son tóxicos (Zegers, 1987).

c) Tipo de sustrato (Monroy, 1997)

El tipo de sustrato determina la comunidad trófica que se desarrolla en el reactor. En ecosistemas complejos como el de un digestor o reactor anaerobio, el tamaño de cada grupo de organismos deberá ser proporcional al flujo de su correspondiente sustrato en el sistema, y la prevalencia de una u otra ruta metabólica está determinada por el acoplamiento entre la velocidad de producción y la capacidad de asimilación del mismo.

Cuando la DQO del agua residual, está compuesta por sustratos fácilmente biodegradables, la etapa limitante en la digestión es la metanogénesis, porque las bacterias hidrolíticas y degradadoras² tienen la capacidad de acidificar el sustrato a una velocidad ocho veces más rápida comparada con la velocidad con que las bacterias metanogénicas consumen los AGV producto de la acidificación. Como resultado, la capacidad de utilización de la DQO total por parte de la población metanogénica presente en un reactor, determina la máxima carga de DQO que podrá aplicarse (Zegers, 1987). Por otra parte, es importante reconocer la composición promedia del agua residual con respecto a contenido de nutrientes y elementos traza (Fe, Co y Ni) así como presencia de tóxicos.

2.8 PRECIPITACIÓN DE METALES

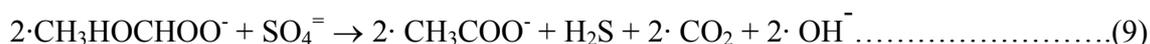
Una tarea importante de la hidrometalurgia es la recuperación de los metales presentes en las soluciones, así como el tratamiento de las aguas residuales de las diferentes industrias, en cumplimiento de las rigurosas normas ambientales. Existen muchos microorganismos con capacidad para adsorber o precipitar metales.

La precipitación de metales bajo la forma de sulfuros involucra el empleo de bacterias sulfato-reductoras para producir H₂S, que tiene la capacidad de precipitar prácticamente la

² La fermentación fue un proceso bioquímico estudiado por Pasteur e involucra la conversión de la glucosa a etanol y CO₂ por levaduras, específicamente *Saccharomyces cerevisiae*, por lo que es incorrecto llamar fermentación a otra reacción bioquímica distinta y menos aún cuando involucra bacterias

totalidad del metal contenido en una solución. Debe hacerse notar que el proceso se realiza en ausencia de oxígeno (anaerobiosis), en contraposición con la biooxidación de sulfuros que requiere de oxígeno (proceso aerobio) (Brierley y Briggs, 2008).

La reducción biológica de un mol de sulfato ($\text{SO}_4^{=}$) requiere de dos moles de lactato y produce dos moles de acetato y un mol de sulfuro de hidrógeno (H_2S , también conocido como ácido sulfhídrico). Estas bacterias utilizan sulfato como aceptor terminal de electrones en su proceso metabólico. El sulfato es así reducido, conjuntamente con la oxidación de una fuente de carbono orgánico (e.g. lactato) o inorgánico (dióxido de carbono) y, como producto de esta reacción, se generan sulfuros (de hidrógeno o metálicos) (Herrera y col., 2008):



El ácido sulfhídrico o sulfuro de hidrógeno ($\text{H}_2\text{S}_{\text{ac}}$) es un ácido inorgánico formado por la disolución y disociación en agua del sulfuro de hidrógeno (H_2S , un gas que huele a huevos putrefactos). Es decir, que se le llama ácido sulfhídrico cuando se halla disuelto en agua. Con bases fuertes forma sales, los sulfuros.

Naturalmente, el material que entra al proceso no sólo contiene el metal de interés y el azufre asociado a él. Además, se encuentran otras especies que acompañan al mineral sin, necesariamente, participar de su estructura regular principal. En general, es importante definir el destino de las otras especies metálicas que se encuentran en menor cuantía en los minerales de base. En lo principal, aparecen: hierro, molibdeno, manganeso y arsénico.

La remoción de iones metálicos desde soluciones contaminadas por precipitación como sulfuros es una alternativa a la precipitación con hidróxido. Las solubilidades de los sulfuros son varios órdenes de magnitud más bajas que los correspondientes hidróxidos, por lo que esta metodología tiene el potencial de reducir la concentración de metales disueltos a niveles muy bajos (Anónimo, 2008c):



Dada la posibilidad de generar sulfuros en fase líquida a partir del tratamiento propuesto en esta investigación, los efluentes podrán contener los metales o minerales en la forma de sulfuros, que usualmente son muy insolubles dependiendo el pH del medio donde se encuentran, de modo que este proceso puede ofrecer tanto beneficios económicos por venta de productos como, simultáneamente, beneficios ambientales al retirar los metales en fase sólida (Herrera y col., 2008). En la Figura 2.5 se presentan la solubilidad y la concentración que tienen algunos sulfuros a un determinado valor de pH.

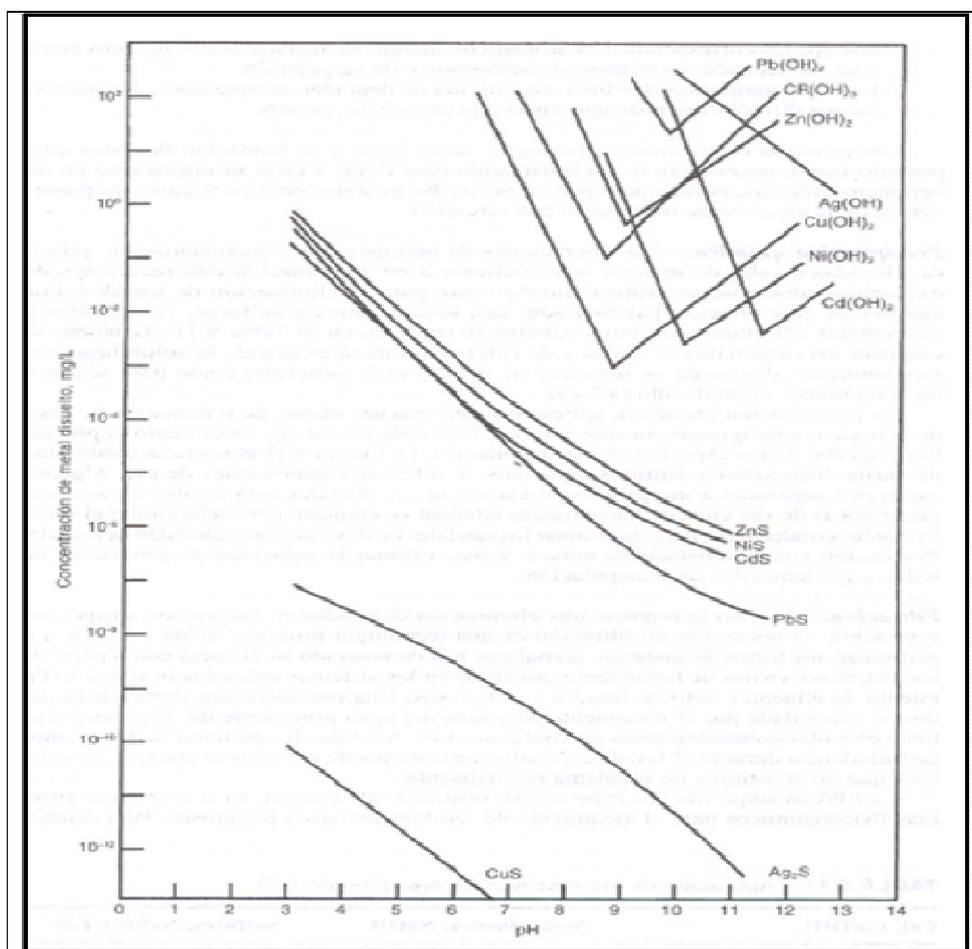


Figura 2.5 Solubilidad de varios hidróxidos y sulfuros metálicos con diferentes condiciones de pH (Simon, 2008)

CAPÍTULO III. METODOLOGÍA

Como trabajo experimental, la metodología es parte sustancial de esta investigación pues se muestran las actividades que se llevaron a cabo en los laboratorios de IQAyQA para la obtención de resultados, en un reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente. En la Figura 3.1 se muestra el diagrama de flujo sobre la metodología que se llevó a cabo en esta investigación.

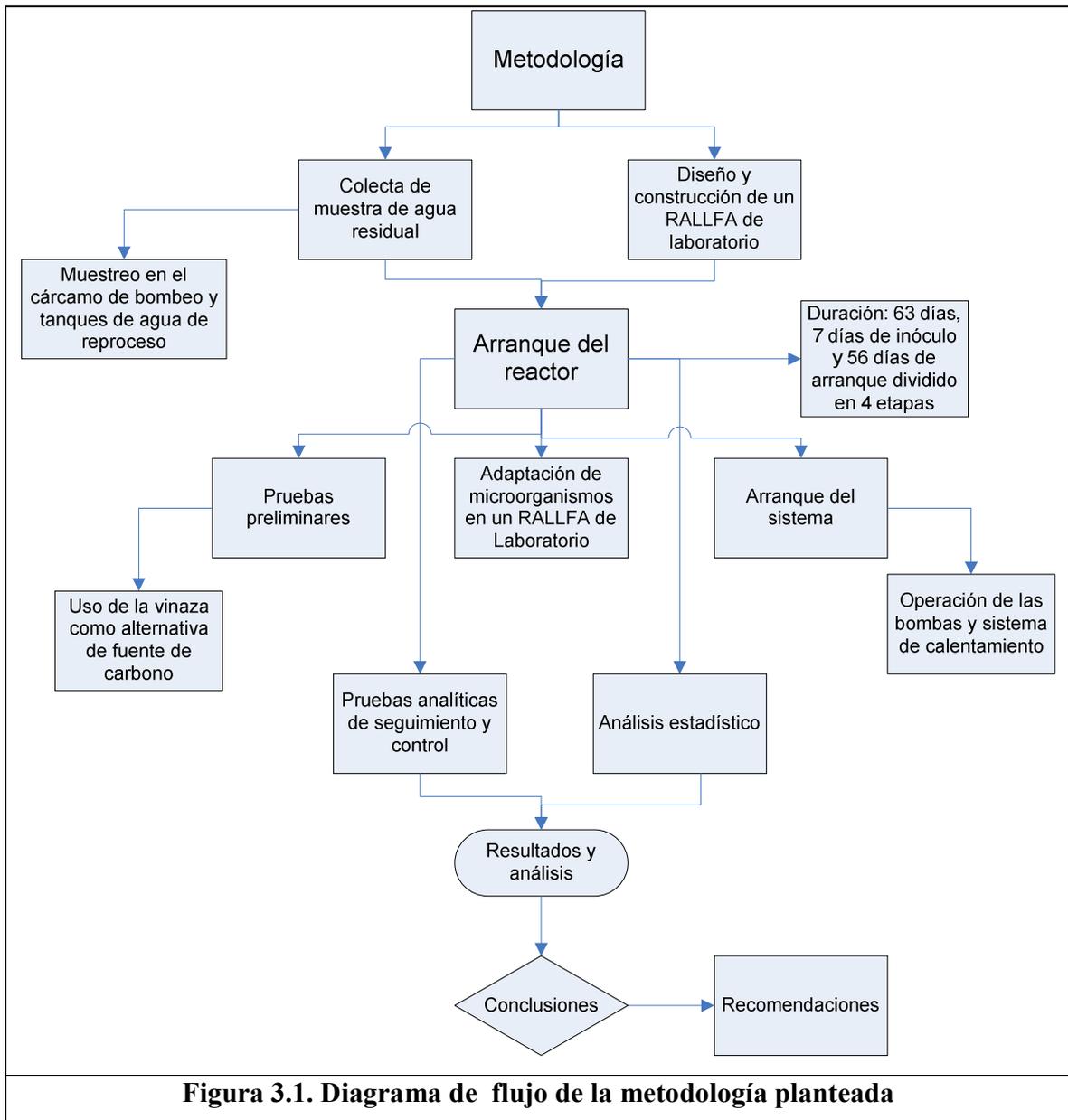


Figura 3.1. Diagrama de flujo de la metodología planteada

3.1 COLECTA DE MUESTRAS DE AGUA RESIDUAL

Para el muestreo se realizaron dos visitas a la planta minera en estudio. Los puntos de muestreo fueron dos lugares bien definidos. Estos son: Cárcamo de bombeo (salida del proceso de flotación) y tanques de reproceso (regreso del agua expuesta a condiciones ambientales en la presa de jales). El primer punto, el cárcamo de bombeo, es el lugar donde llegan los residuos del proceso de concentración de los sulfuros metálicos por flotación y de aquí son enviados a la presa de jales. Esta agua residual NO ha estado expuesta a la intemperie, salvo por el efecto acumulativo que implica la recirculación del agua de la presa de jales al circuito de flotación. El segundo punto, los tanques de reproceso, es el lugar donde se almacena y recupera cierta cantidad de agua sobre-nadante que resulta de la clarificación por gravedad en la presa de jales. Ésta llega por gravedad a estos tanques y de allí se reenvía al proceso de flotación. Se seleccionó el agua del cárcamo de bombeo como influente para el montaje del reactor anaerobio, partiendo de las consideraciones hechas por Pacheco-Gutiérrez (2006), sobre la importancia de “desaguar” los jales antes de su depositación en la presa de jales a fin de aumentar la recuperación de agua y consecuentemente, disminuir el consumo de agua de manantial

La muestra del cárcamo de bombeo se transportó en botes de 19 litros de capacidad de la mina a los laboratorios de la UNAM sin refrigeración y una vez en el laboratorio se mantuvieron en refrigeración a 4°C hasta su uso. Estas muestras se obtuvieron después de dejar sedimentar el jal o los sólidos que acompañaban el agua. Una vez obtenido el sobre-nadante, éste se vertía a una cubeta limpia, la cual había tenido un proceso de desinfección previo en los laboratorios de la UNAM usando ácido nítrico y jabón neutro y abundante enjuague con agua de la llave.

En el punto de muestreo de los tanques de reproceso solamente se tomaron muestras con el fin de obtener datos sobre el agua que regresa al proceso y tomarlo en cuenta para los resultados que se obtengan del efluente que será procesado en el reactor anaerobio, como forma de comparación del efecto de intemperismo (y posible oxidación por el oxígeno del

aire y/o microbiana en la presa de jales). En la Tabla 3.1 se muestran como referencia los datos del muestreo realizado en los tanques de reproceso así como del agua de manantial, utilizada como agua de reposición.

Tabla 3.1 Resultados muestras de los tanques de reproceso y agua de manantial

Parámetro	Tanques de reproceso	Agua de manantial
Fecha de muestreo	19/09/2008	19/09/2008
Valor de pH	5.9	7.4
Temperatura (°C)	25.9	24.1
Conductividad eléctrica (microS/cm)	6150	165.5
Sulfatos (ppm)	4660	<10
Demanda química de oxígeno total (mg/L)	767	<100
Demanda química de oxígeno soluble (mg/L)	197	
Sólidos totales (mg/L)	16790	ND
Sólidos disueltos totales (mg/L)	9460	ND
Sólidos suspendidos totales (mg/L)	7330	ND

ND: No determinado <LD: Menor al límite de detección

3.2 DISEÑO DEL REACTOR ANAEROBIO DE LABORATORIO

El diseño del reactor se basó en las consideraciones hechas para reactores anaerobios que ya han sido utilizados en los laboratorios de la Facultad de Química en el área de Ingeniería Química Ambiental y Química Ambiental. Estos reactores se están utilizando para el tratamiento anaerobio de vinazas (residuos de la producción de etanol en ingenios azucareros/alcoholeros) para la producción de gas rico en metano. El diseño del reactor está propuesto con el fin de mantener condiciones anaerobias y con puntos de muestreo a lo largo de su altura para un mejor seguimiento de las condiciones de operación del reactor. En muchos de los casos, el diseño del reactor está basado en la cantidad de carga orgánica que presenta la corriente que se quiere tratar (Ojeda-Berra, 2008). En la investigación presente, la carga orgánica que contiene el efluente líquido a tratar es comparativamente menor y, considerando que los microorganismos anaerobios trabajan con altas concentraciones de carga orgánica, será interesante ver su comportamiento (Ojeda-Berra y col., 2008).

El reactor tiene un volumen de diseño aproximado de 2700 mL. El material de construcción es vidrio. Tiene un serpentín en el interior, también de vidrio, para calentar y/o enfriar, manteniendo las condiciones de operación del reactor isotérmicas en las que los microorganismos sean más eficientes. El reactor cuenta con el separador de fases líquido-sólido-gas, conocido como campana, por su forma cónica ubicado en la parte superior del reactor. Además, el reactor tiene también una forma cónica en su base (parte inferior), por lo que se espera que el líquido entrante pueda circular mejor pues el ángulo que hace la pared con respecto a ese cono, hace que se disperse mejor el flujo, lo que se espera que haga que el lecho o cama de lodos (organismos anaerobios) puedan operar con mejor eficiencia para transformar los compuestos carbonosos y de azufre disueltos en sulfuros metálicos en suspensión.

En la Figura 3.2 se muestra el bosquejo y detalles de diseño para la construcción del reactor, con las medidas y detalles, para obtener un reactor más completo para su uso en esta investigación.

3.3 ARRANQUE DEL REACTOR ANAEROBIO DE LABORATORIO

El arranque del reactor anaerobio se hace por etapas y llevando un seguimiento con pruebas analíticas, observando así, el comportamiento del mismo a las condiciones a que es expuesto, siendo los resultados de estas pruebas analíticas las que marquen si el arranque del reactor es correcto (Ojeda-Berra y col., 2008).

3.3.1. Pruebas preliminares

Dentro de nuestra investigación, se realizaron pruebas preliminares para conocer más acerca del comportamiento de los microorganismos sulfato-reductores frente al medio contaminado al que serán expuestos dentro del reactor anaerobio. Además, se planteó buscar una fuente de carbono (medida como DQO) que sea aprovechada por los microorganismos, pues el agua que proviene del proceso de flotación, contiene una baja cantidad de carbono para la proliferación y mantenimiento de microorganismos, con una DQO aproximada de 900 mgO₂/L.

Durante las pruebas preliminares se empleó otro residuo, llamado vinaza, como fuente de carbono, con la finalidad, de ocuparnos de una probable solución para dos problemas ambientales, la generación del drenaje ácido y el residuo de vinaza proveniente de la industria azucarera-alcoholera, pues la vinaza contiene altas cantidades de material disuelto medido como DQO (entre 100 y 120 gO₂/L). Su composición promedio se presenta en la Tabla 3.2 (Rincón-Acelas, 2008).

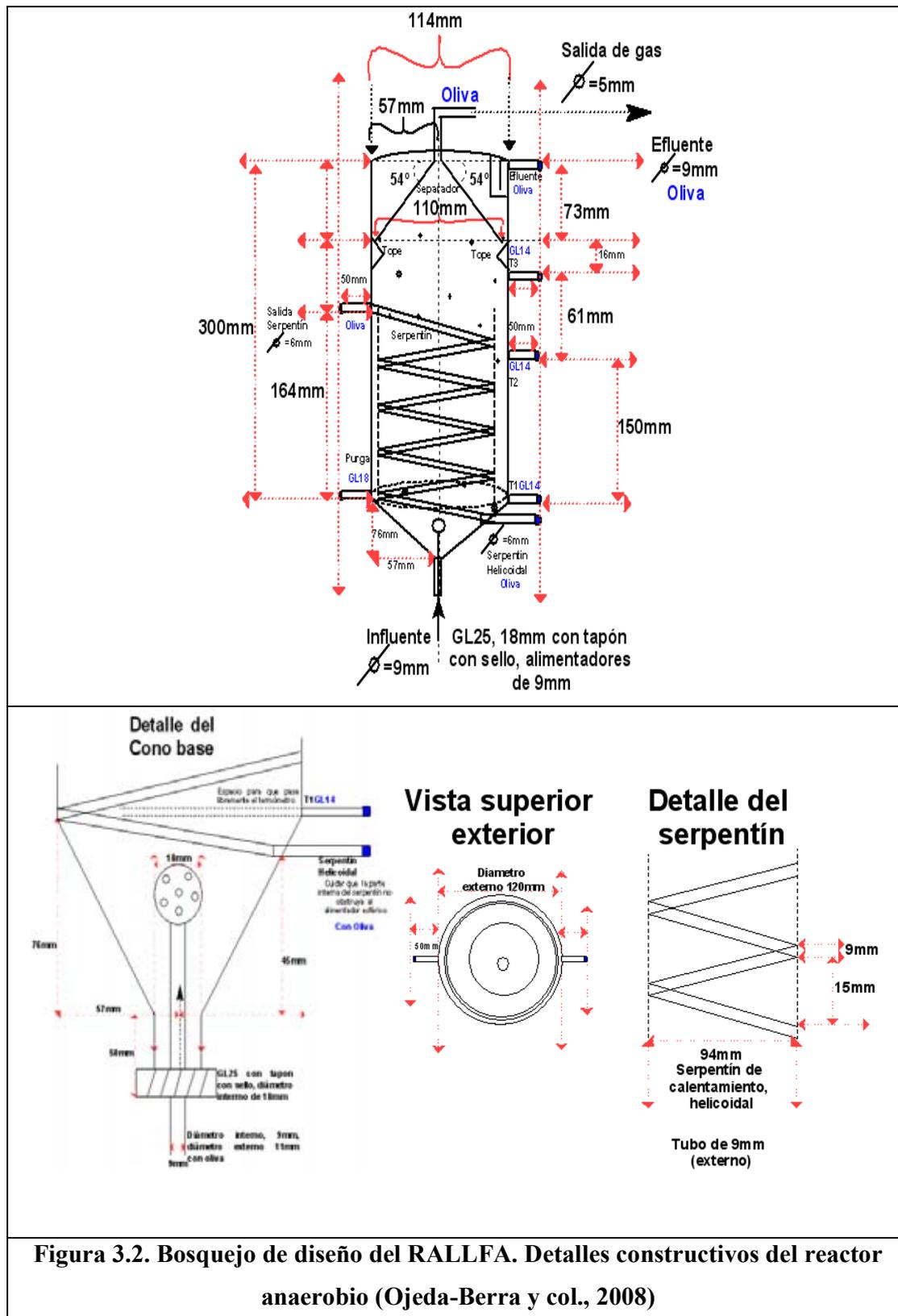
Tabla 3.2a. Composición promedio de vinazas de un ingenio azucarero-alcoholero ubicado en Veracruz, México (Rincón-Acelas, 2008)

Vinaza 1 (Enero – Mayo)				Vinaza 2 (Mayo – Diciembre)			
Valor pH	4.34	SDV (mg/L)	70429	Valor pH	4.28	SDV (mg/L)	78463
DBO (mg/L)	66825	SDF (mg/L)	6376	DBO (mg/L)	98250	SDF (mg/L)	5220
DQO (mg/L)	99879	Conductividad eléctrica (µS/cm)	21867	DQO(mg/L)	116250	Conductividad eléctrica (µS/cm)	26500
DBO/DQO	0.67			DBO/DQO	0.85		
STT (mg/L)	85340	Sulfatos (mg/L)	7057	STT (mg/L)	91227	Sulfatos (mg/L)	8150
STV (mg/L)	63745	Sulfuros (mg/L)	24	STV (mg/L)	63792	Sulfuros (mg/L)	69
STF (mg/L)	21595	Cloruros (mg/L)	4700	STF (mg/L)	27435	Cloruros (mg/L)	5230
SST (mg/L)	8834	Nitrógeno (%)	5.35	SST (mg/L)	7591	Nitrógeno (%)	6.1
SSV (mg/L)	6625	Carbono (%)	4.55	SSV (mg/L)	5884	Carbono (%)	4.47
SSF (mg/L)	2208	Hidrógeno (%)	5.64	SSF (mg/L)	1706	Hidrógeno (%)	6.77
SDT (mg/L)	76806	Azufre (%)	$7.28 \cdot 10^{-3}$	SDT (mg/L)	83683	Azufre (%)	$9.85 \cdot 10^{-3}$

Tabla 3.2b. Determinación de elementos y metales en las vinazas utilizadas (Rincón-Acelas, 2008)

Vinazas	Cu (ppm)	Ni (ppm)	Co (ppm)	Mn (ppm)	Fe (ppm)	Zn (ppm)	Ca (ppm)
1	9.5	0.8	0.7	15.2	30.6	6.7	2008.3
2	1.1	1.1	1.0	20.4	38.2	9.0	2083.3

Vinazas	Na (ppm)	K (ppm)	Mg (ppm)	As (ppb)	Pb (ppm)	Al (ppm)
1	2153.0	8354.5	1163.9	61.9	0.7	0.7
2	711.0	9940.4	1935.1	109.4	4.5	6.1



En las pruebas analíticas realizadas en el estudio preliminar, se realizaron mediciones de DQO, sulfuros, sulfatos y sólidos suspendidos (fijos, volátiles y totales), detalladas en el Apéndice B. Las pruebas sirvieron para tener un mayor adiestramiento en su ejecución, así como tener un punto de referencia para el arranque del reactor y su construcción. Los puntos más importantes del estudio previo fueron: el cultivo de los microorganismos sulfato-reductores, su adaptación a un medio agua residual proveniente del proceso de flotación de una planta minera, la reducción de sulfatos, la precipitación de posibles sulfuros metálicos y la alternativa de trabajar con la vinaza como fuente de carbono.

En la investigación se habla de un inóculo específico que, en su mayoría, está compuesto por bacterias sulfato-reductoras, las pruebas preliminares permitieron observar la posibilidad de trabajar con este tipo de bacterias en el agua residual obtenida del proceso de flotación y estos cultivos usarlos para inocular el reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA), a construir y arrancar para el tratamiento de reducción de sulfatos a sulfuros de un agua residual de una planta minera.

El cultivo de microorganismos se realizó en dos pasos, el primero en tubos de ensayo donde se observó la presencia de microorganismos sulfato-reductores de una muestra tomada del agua residual de la planta minera en un medio que les favorece. Este medio se llama medio de Baars (Manual de Laboratorio de Microbiología Aplicada, 2008), ya que se piensa que estos microorganismos pueden existir en este medio. En el segundo, una vez obtenido un resultado positivo en los tubos de ensayo (como la producción de gas o la presencia de sulfuros), se cultivaron estos microorganismos pero a una escala mayor, en matraces de 500 mL, manteniendo estos herméticamente cerrados y, además, a una temperatura de 30°C y posteriormente a una temperatura ambiente entre 23-25°C, pues a esta temperatura se plantea el desarrollo de esta investigación, ya que es la temperatura promedio de la zona minera.

En los matraces de 500 mL, los microorganismos están en contacto con: agua sintética (agua enriquecida de sulfatos y ácido láctico), agua residual de la planta minera y en agua

residual de la planta minera con vinazas. El objetivo de colocar a los microorganismos en distintas condiciones es observar su adaptación a este tipo de medios y acumular una cantidad de microorganismos con características sulfato-reductoras, para inocular el sistema que se planteó para esta etapa.

3.3.2 Adaptación de los microorganismos en un reactor tipo RALLFA de laboratorio

Los microorganismos deben ser adaptados al nuevo ambiente al cual están expuestos. Éste es uno de los pasos más importantes pues el lodo que contiene a los microorganismos es anaerobio. En esta etapa de la investigación se empleó justamente el reactor anaerobio a escala de laboratorio de la Figura 3.1. Para inocular los microorganismos en el reactor, primero se esterilizó el reactor en un autoclave (marca Artículos Especiales, modelo 210, México). Se operó a 121°C durante 30 minutos. La inoculación de la cama o lecho de lodos de un reactor anaerobio es una operación importante, ya que de este consorcio microbiano depende el funcionamiento correcto del reactor. El inóculo provino de un reactor anaerobio de una planta petroquímica. El lodo era de tipo granular, característica que garantiza que los gránulos sedimenten procurando que haya menos movimiento de los microorganismos en el reactor y que se mantenga su actividad (Ojeda-Berra, 2008).

Una vez inoculado el lodo granular en el reactor, 250 mL de lodo, se agrega una corriente de agua residual sintética, la cual simula el influente a tratar. Su composición se presenta en la Tabla 3.3. Este influente se mantiene de manera intermitente dentro del reactor durante un tiempo determinado de 48 horas durante una semana, se cambia el agua sintética por una más fresca de la misma agua, el cual contiene el suficiente sustrato para favorecer la proliferación de bacterias sulfato-reductoras (Polo y Bewtra, 2006).

3.3.3 Arranque del sistema

El sistema se arrancó de acuerdo con el plan de trabajo presentado en la Tabla 3.4. En la llamada Etapa 0, con una duración de una semana, se introdujo dentro del reactor el inóculo, formando con él la cama o lecho de lodos anaerobios (250 mL) con un porcentaje de 75% de sólidos totales y 25% de líquido en la biomasa, En esta investigación se fue

incrementando el porcentaje de agua de la mina (proveniente del cárcamo de bombeo) hasta alcanzar una proporción 50:50. El resto del volumen de operación o de trabajo del reactor contiene agua residual sintética 100% pura. El influente a tratar es suministrado mediante una bomba (modelo Masterflex^R 7018-20, EEUU) en recirculación (2450 mL), generando una agitación constante, con un flujo de 10 mL min⁻¹.

Tabla 3.3. Composición del agua residual sintética (Polo y Bewtra, 2006)

Componentes del sustrato	g/L	g/L
NaOH	1.980	
Ácido láctico	4.500	4.8500 como demanda de oxígeno teórica
Na ₂ SO ₄	2.360	1.600 como SO ₄
(NH ₄) ₂ SO ₄	1.140	0.2430 como N, 0.0830 como SO ₄
KH ₂ PO ₄	0.070	0.0200 como P
K ₂ HPO ₄	0.180	0.0285 como P
MgSO ₄ *7H ₂ O	0.030	
CaCl ₂ *2H ₂ O	0.040	
FeSO ₄ *7H ₂ O	0.004	
NiSO ₄ *6H ₂ O	0.009	
CuSO ₄ *5H ₂ O	0.008	
ZnSO ₄ *7H ₂ O	0.009	
MnSO ₄ *H ₂ O	0.006	
H ₃ BO ₃	0.010	
CoCl ₂ *6H ₂ O	0.008	
Traza de elementos; Fe, Zn, Ni, Cu, Mn, B, Co	0.002	

Para alcanzar la adaptación completa al agua residual real proveniente del proceso de beneficio en estudio, la literatura (Díaz-Báez, 2002) recomienda utilizar una pequeña cantidad de agua residual real complementada con agua residual sintética e ir aumentándola a través de diluciones sucesivas para que el acondicionamiento de los microorganismos no sea brusco, permitiendo así un desarrollo favorable de los consorcios microbiológicos.

Tabla 3.4. Plan de trabajo

DÍAS	Alimentación en volumen*
7 días sin mediciones	100% Agua residual sintética Etapa 0
1	540mL (agua residual sintética+agua residual real) Etapa 1
4	
7	
10	
15	
18	
21	1350 mL (agua residual sintética+agua residual real) Etapa 2
23	
25	
28	
30	
32	
35	2025 mL (agua residual sintética+agua residual real) Etapa 3
37	
39	
42	
44	
49	
51	2700 mL (agua residual sintética+agua residual real) Etapa 4
53	
56	

* Los volúmenes adicionados son de una mezcla de 50% de agua residual sintética y 50% de agua proveniente del cárcamo de bombeo de la mina en estudio para las etapas 1 a 4 (Durante los días que están marcados en la tabla se realizaron las pruebas analíticas (pH, conductividad eléctrica, DQO total, sulfuros, sulfatos, y alcalinidad. Los sólidos en todas sus formas solamente fueron cuantificados una vez por semana)

Una primera suposición sobre lo que ocurre con el ácido sulfhídrico generado, así como con los iones HS^- y los iones S^{2-} generados, es que se mantienen en disolución y reaccionan dentro del reactor con los metales disueltos (Tabla 3.1) precipitándolos o que pueden disolverse dentro de la trampa de biogas, en la solución de sosa de la misma forma que el CO_2 . Por las características del tratamiento se esperaría que la mayor parte de estos iones se asocie con los metales pesados. La trampa también puede servir, a futuro, como instrumento relativamente rústico de medición del gas rico en metano producido, mediante

la medición por desplazamiento del fluido (solución de sosa). En la Figura 3.3 se muestra el esquema del sistema.

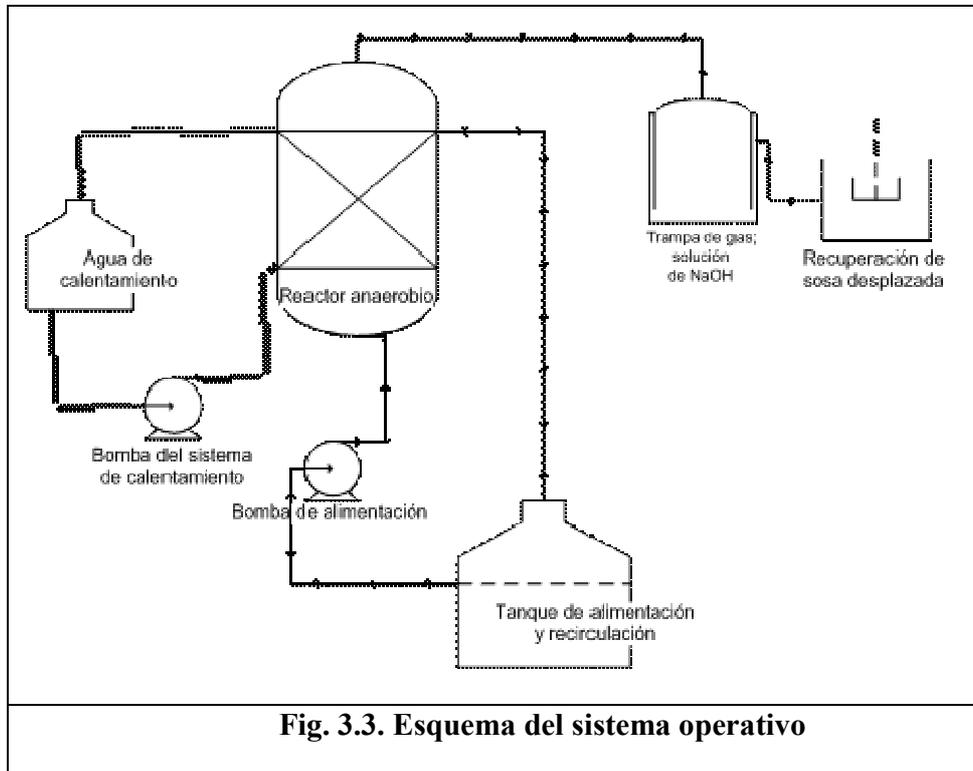


Fig. 3.3. Esquema del sistema operativo

Una vez transcurrida la primera semana, se adicionaron otros 500 mL de influente, con 50% de agua residual sintética y 50% de agua residual proveniente del cárcamo de bombeo. Este rebombeo (sistema intermitente) se llevó a cabo durante dos semanas más (Etapa 1). Dado que la composición del agua residual de la mina es relativamente variable, se tomó un lote grande para realizar todos los experimentos con objeto de evitar variables adicionales. En la Tabla 3.5 se presenta la composición puntual del muestreo realizado durante una de las visitas de campo a la mina y que corresponde al lote empleado en estos experimentos.

El influente utilizado para la investigación, formado por la mezcla del agua sintética y el efluente recolectado en el cárcamo de bombeo de la planta minera., se conserva en refrigeración (7°C) y de ella se toman los volúmenes que entran al reactor para la fase de

arranque y estabilización considerando los aumentos sucesivos del volumen de alimentación de la mezcla descritos en la Tabla 3.4 hasta alcanzar un volumen de alimentación igual al volumen de trabajo del reactor, con tiempos de residencia hidráulica de 48 y 72 horas.

Tabla 3.5. Composición puntual del agua residual real de la mina proveniente del cárcamo de bombeo hacia la presa de jales empleada en esta investigación

Composición del agua residual del cárcamo de bombeo	
Valor de pH	6.45
T (°C)	18.8
Conductividad eléctrica (μS/cm)	7080
Salinidad (g/L)	3.9
Color (unidades Pt-Co)	100.3
Turbidez (unidades FAU)	15.5
Sólidos totales (mg/L)	7055
Sólidos suspendidos totales (mg/L)	455
Sólidos disueltos totales (mg/L)	6600
DQO total (mg/L)	1150
DQO soluble (mg/L)	990

Como ya se mencionó, la Etapa 1 comenzó en la segunda semana, introduciendo un volumen de 540 mL (20% del volumen del reactor), durante dos semanas. En la cuarta semana (Etapa 2) se introdujeron 1350 mL por dos semanas. En la sexta semana (Etapa 3) entraron 2025 mL también por dos semanas. En la octava semana (etapa 4) ya entraron 2700 mL por una semana. En este momento se consideró que se había terminado el arranque, concluyendo esta fase experimental. En la segunda parte de esta investigación, que se encuentra en proceso (Guido-Martínez, 2009), se verán los resultados de la segunda parte, que es la de estabilización, en la que se incrementará la proporción de agua residual proveniente del cárcamo del área minera en estudio hasta alcanzar el 100%.

El reactor se mantiene a una temperatura constante de 30°C con el sistema de calentamiento, que funciona pasando una corriente de agua caliente por el serpentín. La corriente de agua caliente es recirculada mediante una bomba (modelo Masterflex^R 7018-20, EEUU) y calentada por una parrilla de calentamiento y agitación (Nuova, modelo SP18425, EEUU).

El gas que se genera sale directo a una “trampa de gas” conteniendo una solución de NaOH 0.01M, con un valor de pH de 13, en la que el dióxido de carbono se disuelve en la solución y el metano se mantiene en la parte superior pudiendo desplazar la altura del volumen de solución de sosa. Se quema directamente una vez que el contenedor está al 80% de su capacidad.

3.4 PRUEBAS ANALÍTICAS

Las pruebas analíticas empleadas para llevar el seguimiento del reactor durante esta investigación son, para el influente y el efluente líquidos del reactor: DQO total, sulfuros, sulfatos, sólidos suspendidos totales, fijos y volátiles y alcalinidad (las técnicas se encuentran descritas en el Apéndice B), así como mediciones *in situ* de ambas corrientes de pH, temperatura y conductividad eléctrica (también descritas en el Apéndice B). Los principios en que se basan estas mediciones se describen a continuación.

3.4.1 Demanda química de oxígeno

La demanda química de oxígeno (DQO) es un parámetro que mide de manera indirecta la cantidad de materia orgánica susceptible de ser oxidada por medios químicos que hay en una muestra líquida. Se utiliza para medir el grado de contaminación y se expresa en mg O₂/litro. Es un método aplicable en aguas continentales (ríos, lagos, acuíferos, etc.), aguas residuales o cualquier agua que pueda contener una cantidad apreciable de materia orgánica. No es aplicable para las aguas potables debido al valor tan bajo que se obtendría. El método mide la concentración de materia orgánica. Sin embargo, puede haber interferencias debido a que haya sustancias inorgánicas susceptibles de ser oxidadas (sulfuros, sulfitos, yoduros, etc.). El procedimiento se basa en la oxidación de la materia utilizando dicromato de potasio como oxidante en presencia de ácido sulfúrico e iones de

plata como catalizador. El valor obtenido es siempre superior a la demanda bioquímica de oxígeno (aproximadamente el doble), ya que se oxidan por este método también las sustancias no biodegradables. La relación entre los dos parámetros es indicativa de la calidad del agua. En las aguas industriales puede haber una mayor concentración de compuestos no biodegradables (Winkler, 1996).

3.4.2 Sólidos suspendidos totales, fijos y volátiles

Las aguas naturales o residuales con altos contenidos de sólidos suspendidos o sales disueltas no pueden ser utilizadas en forma directa por las industrias o por las plantas potabilizadoras. De ello se deriva el interés por determinar en forma cuantitativa estos parámetros. El principio de este método se basa en la medición cuantitativa de los sólidos y sales disueltas así como la cantidad de materia orgánica contenidos en aguas naturales y residuales, mediante la evaporación y calcinación de la muestra filtrada o no, en su caso, a temperaturas específicas, en donde los residuos son pesados y sirven de base para el cálculo del contenido de estos. Los sólidos suspendidos son aquellas partículas no solubles que no son lo suficientemente pesadas para sedimentarse en el cuerpo de agua en que están presentes. Los principales sólidos suspendidos son pequeñas partículas de materia orgánica e inorgánica, microorganismos y plancton.

3.4.3 Sulfuros

En química, un sulfuro es la combinación del azufre (número de oxidación -2) con un elemento químico o con un radical. Hay unos pocos compuestos covalentes del azufre, como el disulfuro de carbono (CS_2) y el sulfuro de hidrógeno (H_2S) que son también considerados como sulfuros. Uno de los sulfuros más importantes es el de hidrógeno. Este compuesto es un gas con olor a huevos podridos y es altamente tóxico. Pertenece también a la categoría de los ácidos por lo que, en disolución acuosa, se le denomina ácido sulfhídrico. En la naturaleza, se forma en las zonas pantanosas y en el tratamiento de lodos de aguas residuales, mediante transformaciones anaerobias del azufre contenido en las proteínas o bien por reducción bacteriana de los sulfatos, como se espera que ocurra en este caso. Se desprende también en las emisiones gaseosas de algunos volcanes y es asimismo un subproducto de algunos procesos industriales. En Geología hay que destacar la gran

importancia económica que tiene en la minería de extracción de minerales de sulfuro, pues los sulfuros naturales son las menas minerales más empleadas en la metalurgia, para la obtención de hierro, plomo, estaño o manganeso, entre otros muchos metales y que son los que en este caso, al estar a la intemperie, se transforman en sulfatos, creando problemas ambientales.

3.4.4 Sulfatos

El contenido de sulfatos de las aguas naturales es muy variable y puede ir desde muy pocos miligramos por litro hasta cientos de miligramos por litros. Los sulfatos pueden tener su origen en que las aguas atraviesen terrenos ricos en yesos o a la contaminación con aguas residuales industriales. La determinación del contenido de sulfatos puede hacerse por diferentes métodos, uno de ellos es el utilizado en la investigación. El método turbidimétrico no es recomendable para aguas con color, materias en suspensión o con elevado contenido en materias orgánicas. El ión sulfato SO_4^{2-} precipita, en un medio de ácido acético, con ión Ba^{2+} de modo que forma cristales de sulfato de bario BaSO_4 de tamaño uniforme, los que deben mantenerse en suspensión homogénea durante un periodo de tiempo que resulte suficiente para medir la absorbancia que la misma produzca. El contenido de SO_4^{2-} de cada muestra se obtiene a partir de la curva de calibración obtenida previamente.

3.4.5 Alcalinidad y factor de amortiguamiento alfa

La alcalinidad de las aguas naturales se debe primariamente a la sales de ácidos débiles, aunque las bases débiles o fuertes también pueden contribuir. Los bicarbonatos son los compuestos que contribuyen a la alcalinidad puesto que se forma en cantidades considerables por la acción del dióxido de carbono sobre materia básica del suelo. Otras sales de ácidos débiles tales como boratos, silicatos y fosfatos pueden estar presentes en pequeñas cantidades. Unos pocos ácidos orgánicos que son bastantes resistentes a la oxidación biológica, por ejemplo el ácido húmico, forman sales que adicionan alcalinidad a las aguas naturales. En aguas anaerobias o contaminadas se pueden producir sales de ácidos débiles que podría contribuir a la alcalinidad. En otros casos, el amoníaco o los hidróxidos pueden colaborar en la alcalinidad total del agua.

3.5 ANÁLISIS ESTADÍSTICO

El análisis estadístico de los resultados obtenidos se efectuó a fin de tener información confiable para posteriores trabajos dentro de esta investigación global. Con el análisis de la información de esta fase del estudio, se podrá dar seguimiento y mantener un control en el próximo paso de esta investigación, que es la estabilización del reactor. Para el análisis se utilizó un programa computacional, Statgraphics plus 5.0, de acuerdo con el instructivo del licenciador. Este programa ayuda a obtener gráficos representativos para una mayor comprensión de los resultados obtenidos.

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos a partir de la metodología planteada, se muestran a continuación. Las tablas con todos los datos experimentales obtenidos se encuentran en el Apéndice A. Con estos resultados se analiza el arranque del reactor y su bondad para alcanzar los objetivos globales de este proyecto de investigación. En el Apéndice se incluye un acervo fotográfico.

4.1 RESULTADOS DE LAS PRUEBAS PRELIMINARES

Los resultados obtenidos de las pruebas preliminares se muestran en seguida. En la primera parte, la cual consistió en cultivar microorganismos en tubos de ensayo, se observó lo siguiente: hubo presencia de gas generado por las bacterias, así como precipitados negros (Figs. 4.1 y 4.2).

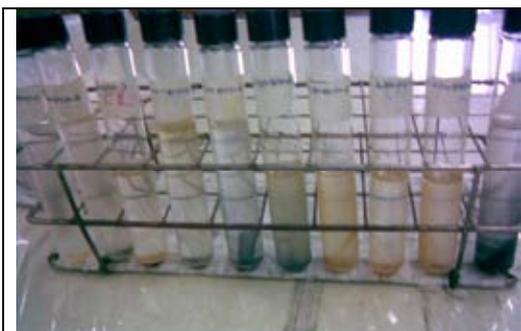


Fig. 4.1 Cultivos de microorganismos



Fig. 4.2 Presencia de gas y precipitado negro

Ya obtenidos los microorganismos, se depositaron en un volumen mayor de medio de cultivo, en matraces de 500 mL y con las mismas condiciones de temperatura. En los matraces conteniendo distintos medios, pero con características similares, como el alto contenido de sulfatos, se observaron resultados similares a los de los tubos, como se ve en la Fig. 4.3.

Se optó por usar un microscopio Olympus, modelo BH2-RFCA (Japón), para ver el tipo de microorganismos presentes en ambos sistemas. Esta observación no estaba contemplada para las pruebas preliminares, pero resultó de gran ayuda para demostrar que se iba por buen camino, pues algunos de los microorganismos sulfato-reductores presentan forma de

cocos, como los que se muestran en las Figs. 4.4 y 4.5, y que fueron los que se observaron de las muestras de ambos sistemas.



Figura 4.3. (a) Cultivo de bacterias sulfato-reductoras con agua residual “sintética”, (b) Cultivo de bacterias sulfato-reductoras con vinazas y efluente de la planta minera, (c) Cultivo de bacterias sulfato-reductoras con efluente de la mina (fue inoculado con las bacterias proliferadas en los tubos de ensayo)

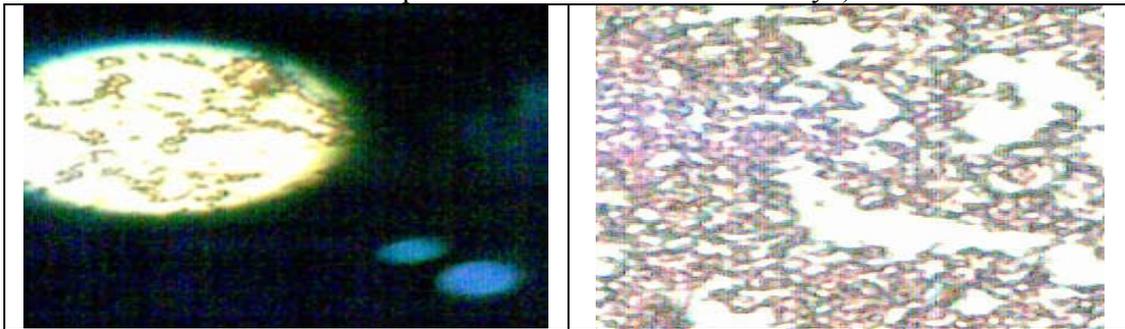


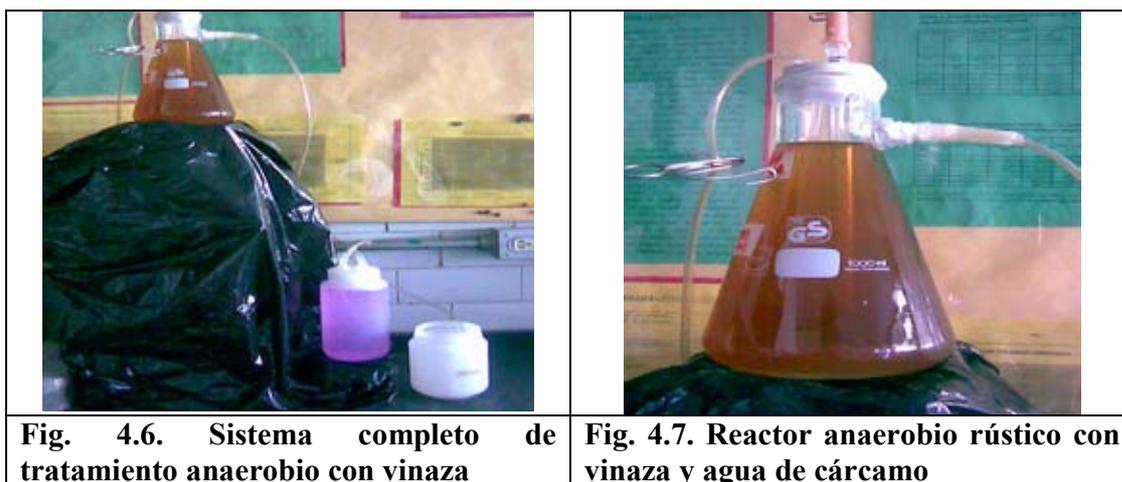
Fig. 4.4. Organismos anaerobios

Fig. 4.5. Estructuras observadas

Con los microorganismos cultivados en los diferentes medios se acopió una pequeña cantidad de lodo de pequeñísimas partículas, pues no pudo alcanzarse un lodo granular ya que el tiempo de cultivo fue muy corto y la generación de biomasa es relativamente lenta por el hecho de que es un reactor anaerobio. Esta pequeña cantidad de lodo se llevó a un sistema anaerobio rústico (Figs. 4.6 y 4.7), que funcionó como reactor por lotes, en el que se trabajó con la técnicas ya especificadas, obteniendo resultados que alentaron a trabajar con el reactor anaerobio de lecho de lodos diseñado en esta investigación (Fig. 3.1).

En estos experimentos se observaron importantes puntos. Uno de ellos fue la aparente precipitación de sulfuros metálicos y la acumulación de biomasa. Además, para estas primeras pruebas sobre el comportamiento de las BSR, se utilizó como fuente de carbono el

otro residuo industrial, proveniente de los ingenios azucareros-alcoholeros, ya descrito en el capítulo anterior, la llamada “vinaza”. Si hubiera dado buenos resultados habría permitido resolver dos problemas ambientales en un mismo proceso de tratamiento, el del residuo generado por la industria minera y el del residuo generado por la industria azucarera.



La razón por la cual el uso de la vinaza no fue exitoso fue la generación de color en el efluente del tratamiento, el cual aumentaba considerablemente los valores de la DQO (Figs. 4.8 y 4.9). Aunque la precipitación de los sulfuros era patente, la concentración de los sulfatos no disminuía ya que la vinaza utilizada también contenía grandes cantidades de sulfatos (Tabla 3.1a). Otro aspecto interesante del por qué el uso de la vinaza no fue exitoso, fue que provocaba dentro del reactor, una mayor competencia entre las bacterias sulfato-reductoras con las bacterias metanogénicas (Castro-González, 2004).



El estudio preliminar permitió descartar el uso de una fuente externa de carbono, excepto para la adaptación de los microorganismos del inóculo, para lo cual se utilizó el agua residual sintética.

Esta etapa de la investigación realizada deja ver que es posible la adaptación de bacterias sulfato-reductoras, las cuales pueden precipitar los metales disueltos en un tratamiento anaerobio que, aunque lento, puede dar grandes resultados que permitan a la empresa minera en estudio y a otras que enfrenten el mismo tipo de problemas, disminuir el consumo de agua de manantial y recuperar los metales en forma sólida.

También se constató que es necesario un inóculo activo y en concentración de organismos suficiente para alcanzar más rápidamente la adaptación de las bacterias dentro de los reactores. Asimismo, se deben mantener condiciones de anaerobiosis estricta ya que estas bacterias se ven afectadas por el oxígeno presente en el aire.

Con base en los resultados anteriores pudo mejorarse el montaje y arranque del sistema de laboratorio de un reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente, RALLFA.

4.2 MONTAJE DEL SISTEMA

El reactor que se diseñó, se construyó en un taller de vidrio especializado en material de laboratorio.

El reactor construido, como se puede ver en las Figuras 4.10 y 4.11 presenta, como características principales, el serpentín para mantener la temperatura deseada dentro del reactor y en la parte superior se observa el separador de las tres fases (sólida, líquida y gaseosa).

El sistema de operación del tratamiento anaerobio, el cual fue descrito en el Capítulo 3, tiene el montaje final que se observa en la Figura 4.12. Allí pueden verse los equipos utilizados. Es interesante corroborar la apariencia negra, debida a la presencia de sulfuros metálicos precipitados sobre la superficie del vidrio y otros en suspensión en el líquido. En

la Figura 4.13 se percibe cómo, sobre el serpentín de cristal del reactor, se sedimentaron algunos de los sulfuros que se produjeron.



Fig. 4.10. Reactor construido de vidrio



Fig. 4.11. Parte superior del reactor

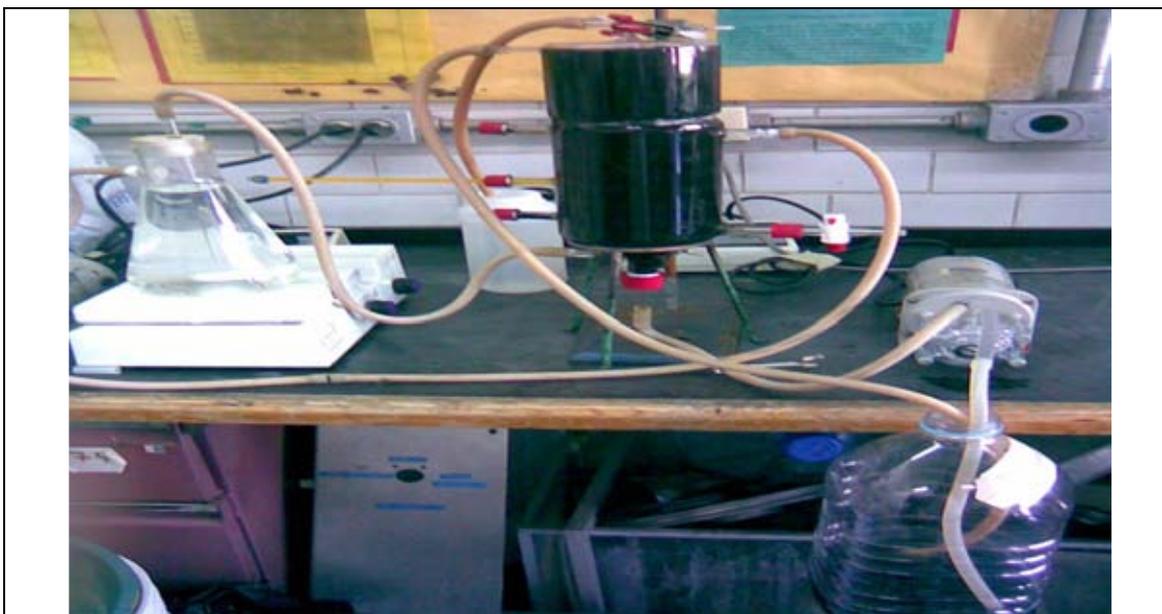


Fig. 4.12. Sistema de operación del tratamiento anaerobio

De igual manera, en la campana de separación de fases colocada en la parte superior del reactor (Figura 4.14), se visualizan los sedimentos de los sulfuros sobre ella. En el montaje del equipo se cuidaron todos los detalles que, a lo largo de la operación del tratamiento, podrían provocar algún desperfecto o alteración que afectara directamente con el

comportamiento del reactor. Entre ellos destacan posibles fugas en las conexiones, ingreso indeseable de oxígeno del aire, fallas en la parrilla de calentamiento que modifiquen el mantenimiento de condiciones isotérmicas, fallas en la bomba de alimentación del agua residual en estudio que pudieran provocar cambios en el flujo de alimentación y, por tanto, en el tiempo de residencia hidráulica dentro del reactor.



Fig. 4.13. Precipitación de sulfuros en el serpentín



Fig. 4.14. Precipitación de sulfuros en la campana de separación

4.3 SEGUIMIENTO DEL REACTOR MEDIANTE MEDICIONES DE pH Y CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA

Los resultados obtenidos para los pH de alimentación y del efluente del reactor, se observan en la Fig. 4.15. En ella se muestra claramente cómo el pH de alimentación varía de manera considerable, mientras que el valor del pH del efluente a partir del día 28 presenta una tendencia constante oscilando entre los valores de pH de 8.2 a 7.7. Considerando esto último, se maneja un gráfico de control para el pH del efluente (Fig. 4.16), donde se observan los límites superior e inferior de control.

El programa se basa en las mediciones que se realizaron durante la experimentación para la determinación de los límites. En el gráfico se observan en el eje de las Y (donde se

encuentran los valores de pH) y en el eje de las X (donde está el número de observaciones), que el proceso se mantiene relativamente estable.

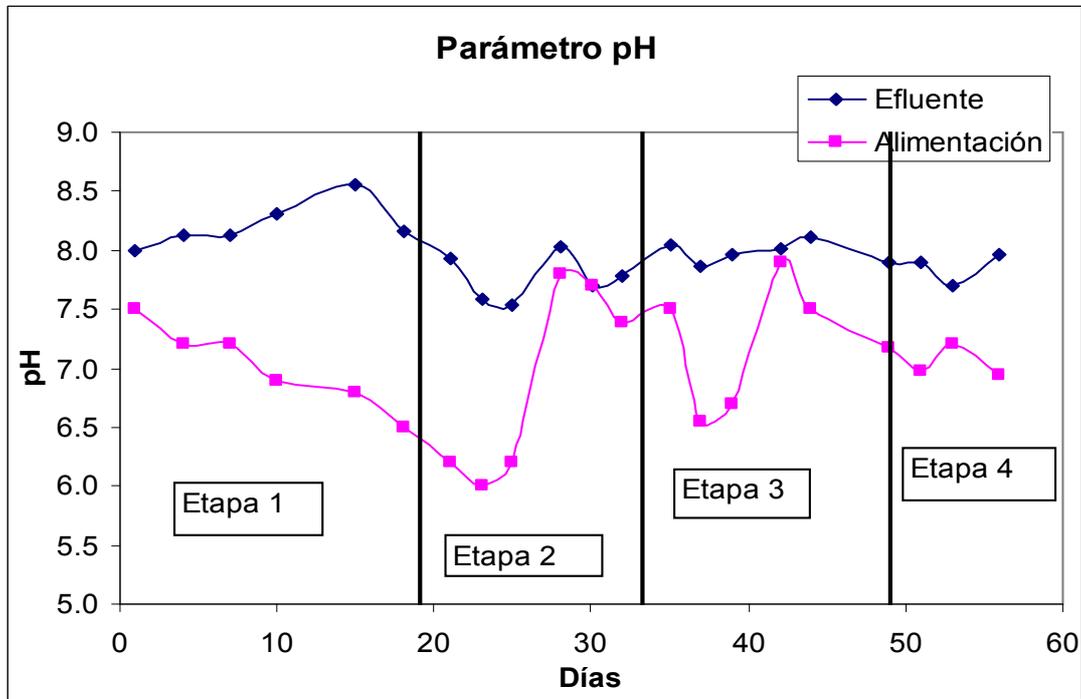


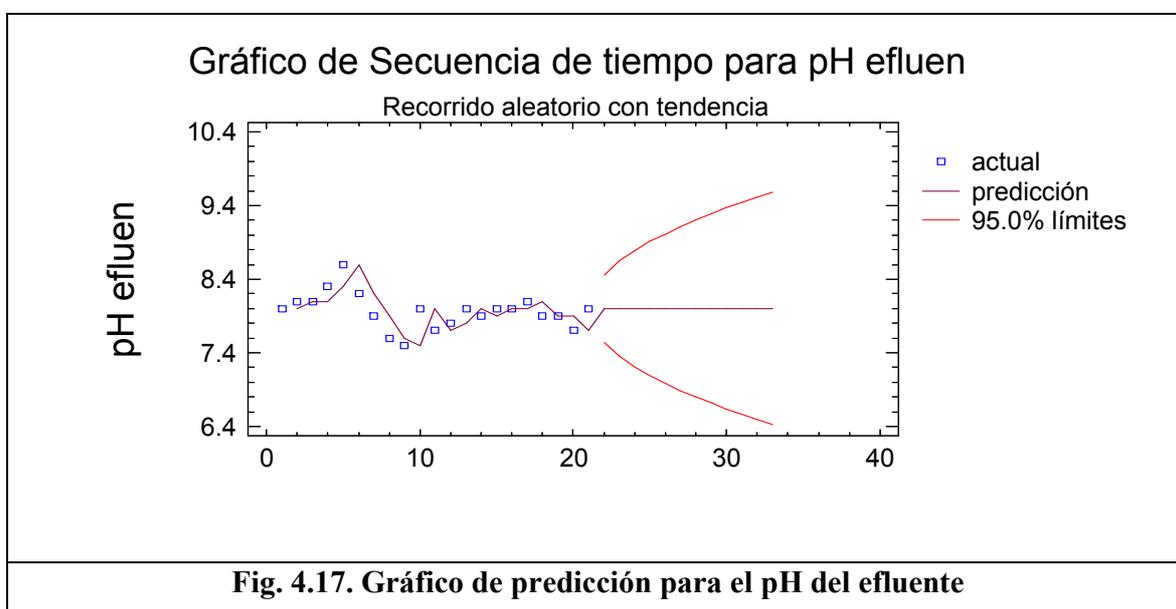
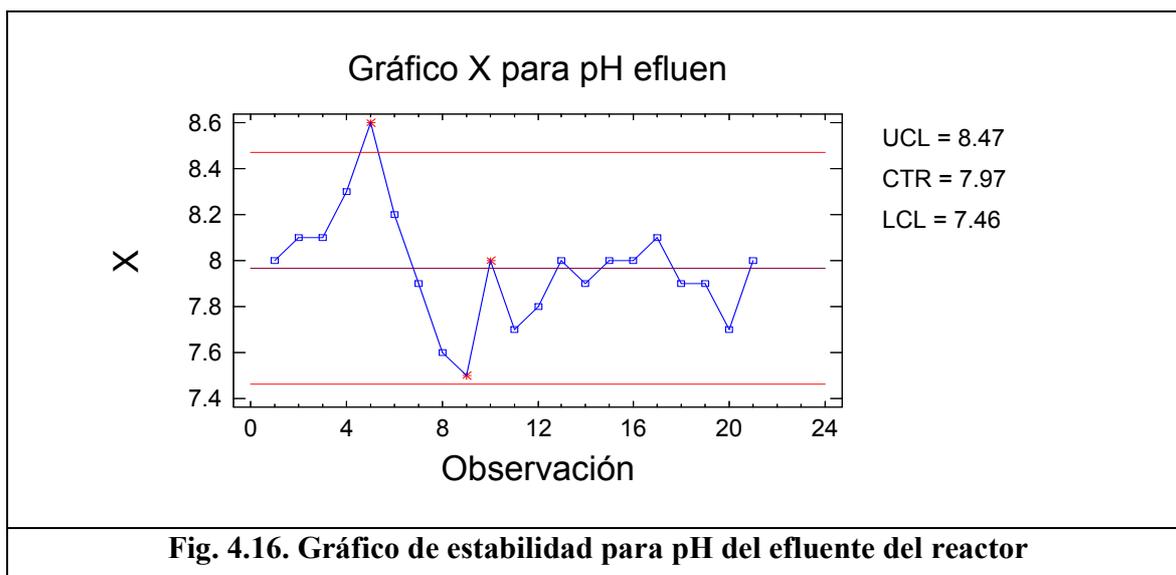
Fig. 4.15. Gráfico de seguimiento de los valores de pH

Unido a este análisis estadístico se construyó un gráfico de predicción para el pH del efluente del reactor (Fig. 4.17), con trayectorias que se producen con un 95% de confiabilidad. Este gráfico permite comprender que se está llegando a un estado estable en el reactor. Los límites con los que se realizó el gráfico de control se muestran en seguida, con un nivel de confianza de 99%, con los valores obtenidos de pH del efluente del reactor, se puede llegar a la suposición de que se tienen sulfuros de plomo, de zinc y en menos cantidades de cobre, como se ve en la Figura 2.5 Solubilidad de varios hidróxidos y sulfuros metálicos con diferentes condiciones de pH (Simon, 2008).

LSC: +3.0 sigma = 8.47199	Línea central = 7.96667	LIC: -3.0 sigma = 7.46135
UCL, CTR y LCL siglas en inglés para <i>Upper Control Limit</i> , <i>Center</i> y <i>Lower Control Limit</i> , respectivamente; en español: LSC=Límite superior de control para pH ; LIC=Límite inferior de control para pH		

En el caso de la conductividad eléctrica, se muestran las líneas de tendencia, tanto para la alimentación como para el efluente del reactor. En la Fig. 4.18 se ve claramente cómo, a

partir del día 40, la conductividad eléctrica del efluente del reactor es mayor a la de alimentación. Este comportamiento es común en los reactores biológicos ya que se da el llamado proceso de “mineralización”, esto es, de conversión de componentes orgánicos a inorgánicos (que son ionizables y que se pueden medir como conductividad eléctrica). También se debe considerar la existencia de metales en suspensión como en disolución.



En las Figs. 4.19 y 4.20 se hicieron análisis de estabilidad y predicción con el programa estadístico para el caso de la conductividad eléctrica. En la primera gráfica se observa cómo

existe una gran variación aún estando dentro de los límites de control. En el gráfico de predicción se observa una ligera tendencia a permanecer constante, pero también pueden caer en los límites de 95% donde se saldría por completo de una posible estabilización.

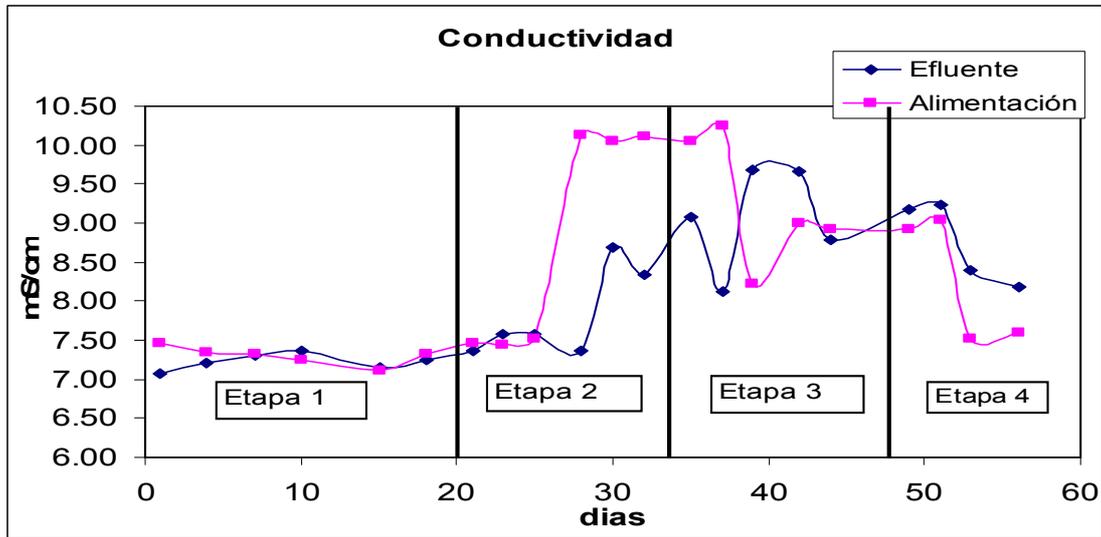
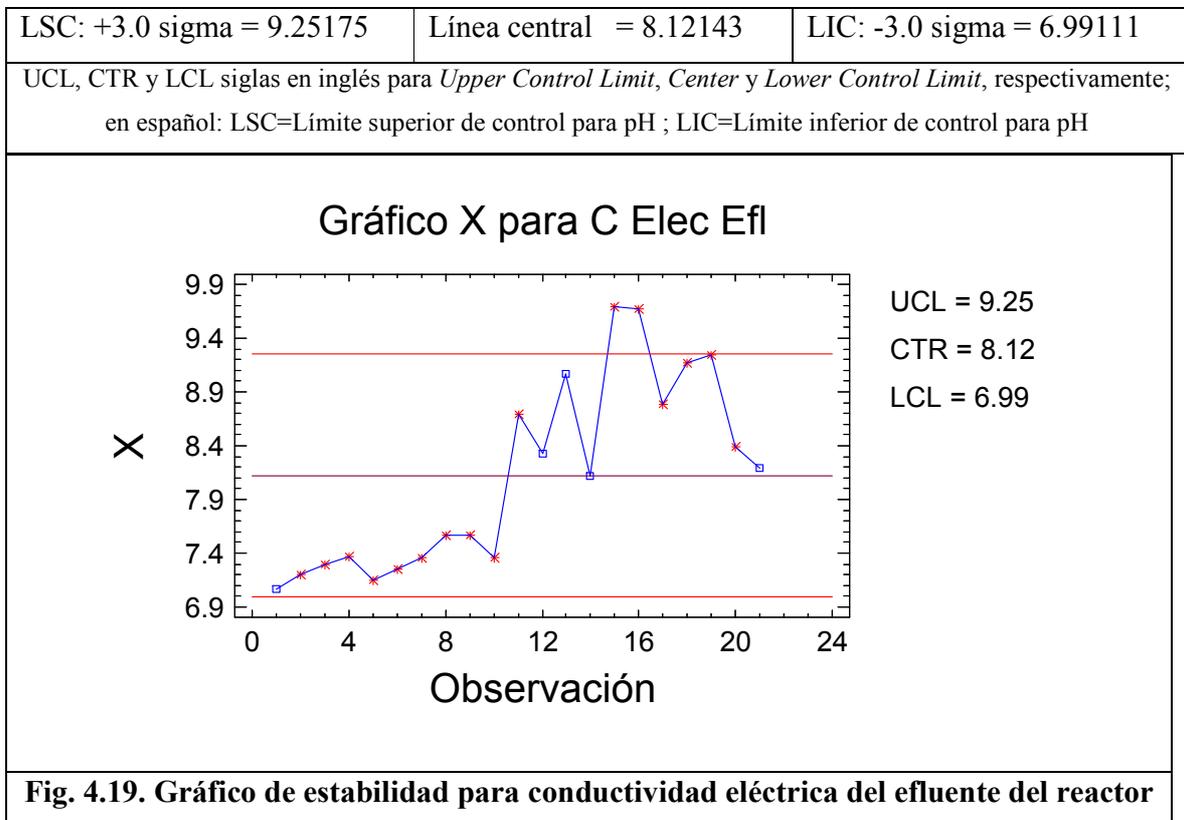
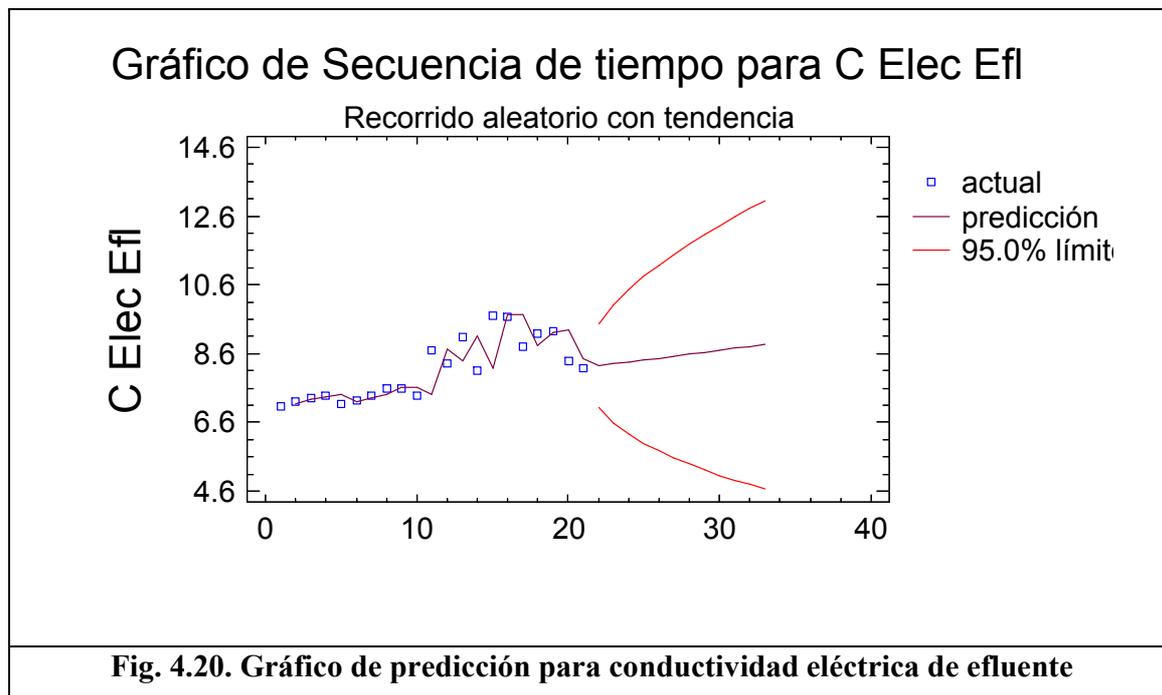


Fig. 4.18 Gráfico de seguimiento de la conductividad eléctrica





4.4 RESULTADOS POR ETAPAS DE DQO, SULFATOS Y SULFUROS

La experimentación fue realizada por etapas como se especificó en el capítulo III. En este apartado se presentan los resultados de las pruebas de DQO total para la determinación de materia orgánica e inorgánica oxidable, sulfatos y sulfuros solubles, en la alimentación del reactor y efluente generado del reactor y la discusión derivada de su análisis.

Etapa 1 (mediciones tomadas de los días 1-18). Se obtuvieron los primeros resultados en el proceso del arranque del reactor, donde se alimentaron 540mL de la mezcla a tratar de 50:50 agua residual sintética: agua residual real y se mantuvieron en recirculación, al plazo de 48 y de 72 horas. En la Figura 4.21 se representan gráficamente los resultados de DQO de la etapa 1, en la cual se observa una disminución de la materia orgánica en el efluente con respecto a la contenida en la alimentación. En el día 15 se observa un punto crítico, pues en ese punto se observa una disminución de la materia orgánica. Esto pudo ser debido a que en el ciclo anterior aumentó el factor de amortiguamiento (véase Fig. 4.37) generando un cambio en el funcionamiento del reactor que en este gráfico se observa.

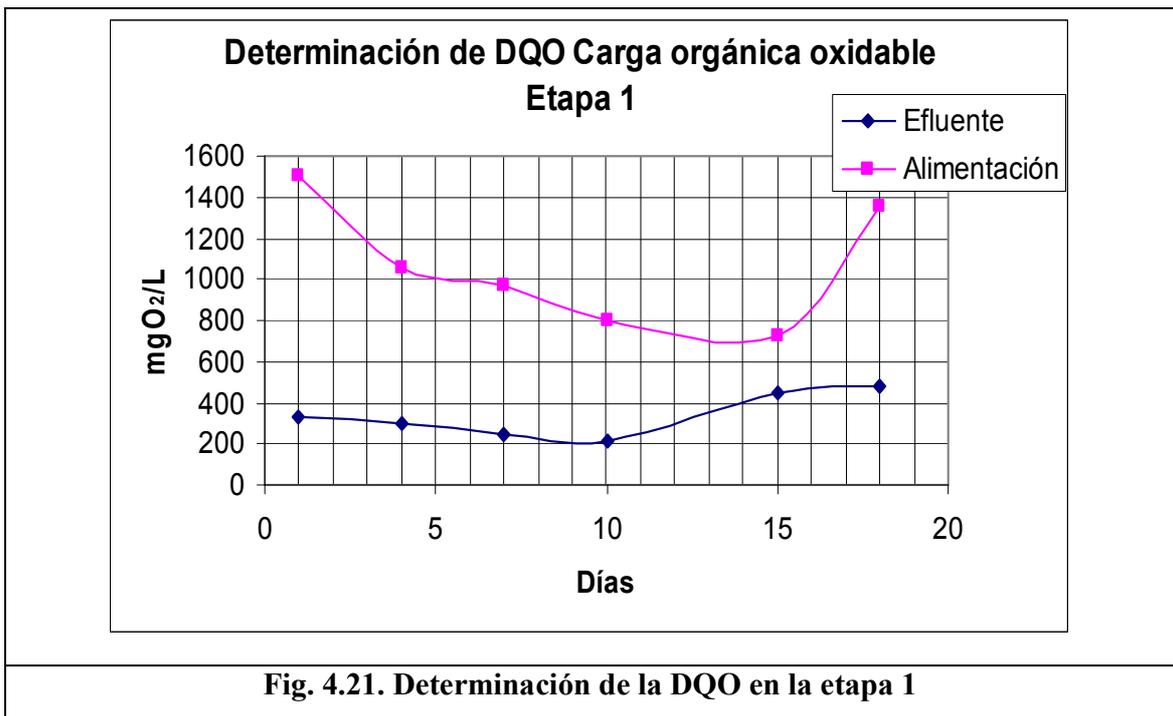


Fig. 4.21. Determinación de la DQO en la etapa 1

En lo que respecta a las Figs. 4. 22 y 4.23, se notan situaciones interesantes en esta primera etapa. La alimentación no tiene características constantes ni para sulfatos ni para sulfuros y, sin embargo, esto no afecta al proceso de reducción de sulfatos y a la generación de sulfuros que el reactor lleva a cabo.

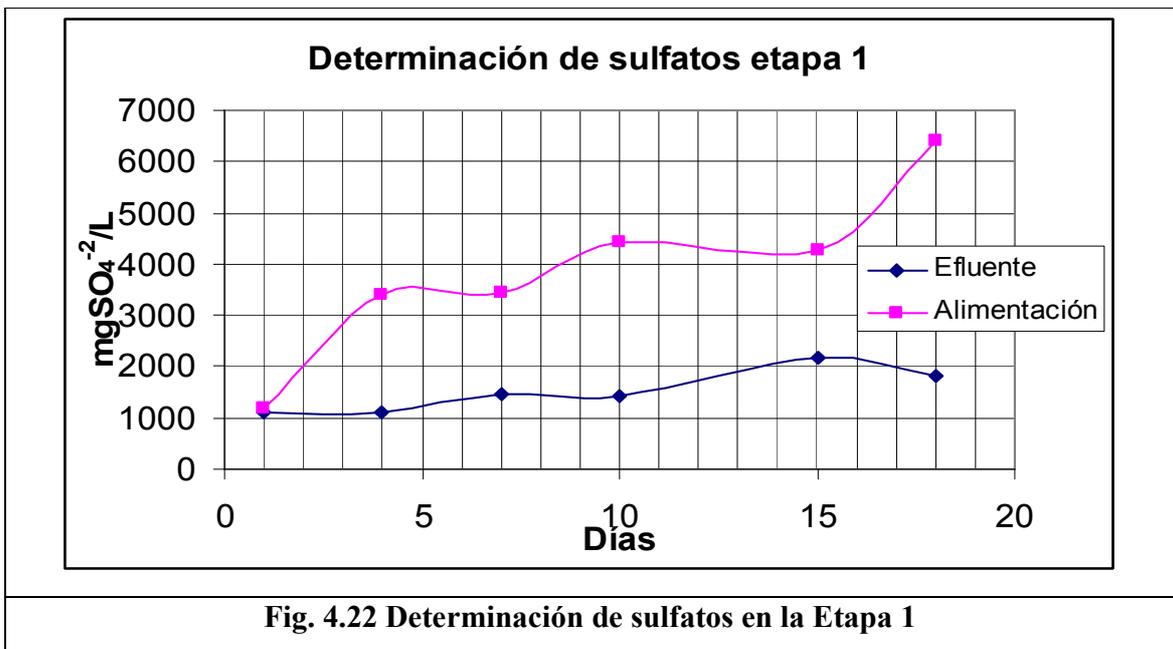
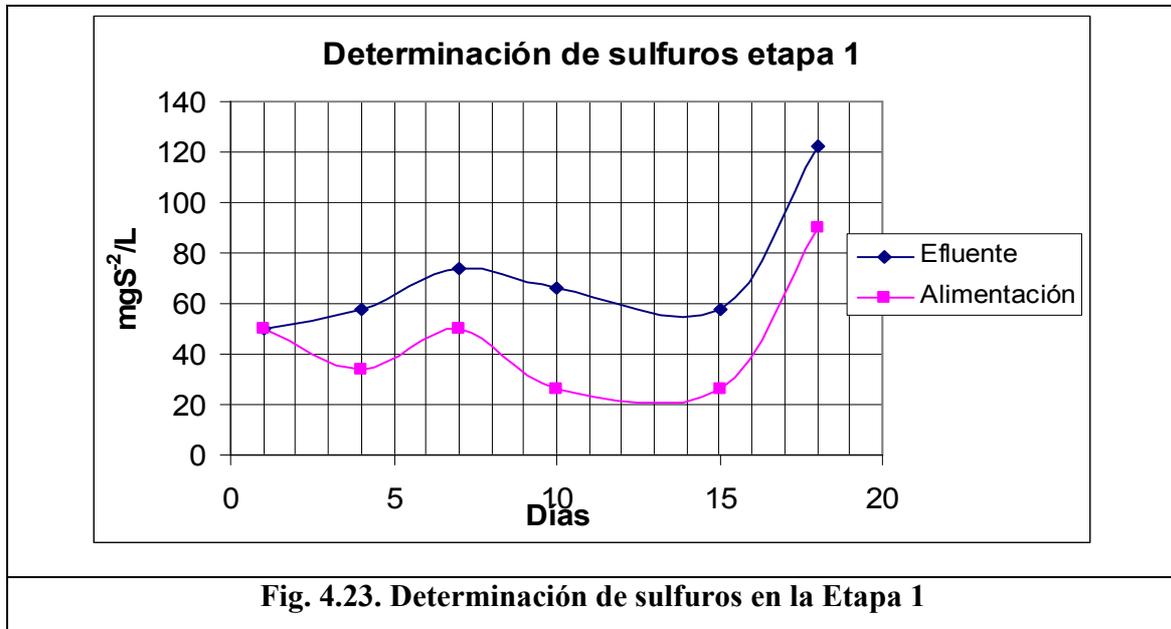


Fig. 4.22 Determinación de sulfatos en la Etapa 1

En la Fig. 4.22 se ve que el proceso de reducción de sulfatos es un poco más estable, no importando que existan variaciones en la alimentación de estos. En el caso de los sulfuros parecería que existe una proporcionalidad pues tienen una trayectoria semejante.



Etapa 2 (mediciones tomadas de los días 21-32). En esta etapa, el reactor es alimentado con poco más del doble de agua, 1350 mL de la mezcla de agua residual sintética y real (50:50). Las Figs. 4.24 a 26, en comparación con las correspondientes a la Etapa 1, muestran que la materia orgánica oxidable en el efluente ya tiene una cierta tendencia estable, sin importar que en la entrada varíe. En el caso de los sulfatos hay una mayor reducción durante los días 21 al 28, debido al aumento de sulfatos presentes en la alimentación. En el caso de los sulfuros hay una tendencia a que se tenga una elevación de su presencia en el reactor debido a su producción por las bacterias que reducen los sulfatos a sulfuros.

Etapa 3 (mediciones tomadas de los días 35-49). En esta etapa el reactor fue alimentado con un volumen de 2025 mL de la mezcla de aguas residuales sintética y real que se está tratando (que dan una “carga” de g DQO y de g de sulfatos). En esta etapa, en la Fig. 4.27, se observa cómo la alimentación y el efluente ya presentan una carga orgánica e inorgánica

oxidable más estables con valores para la alimentación entre 3000 y 2500 mgO₂/L. Para el efluente están entre 500 y 1000 mgO₂/L.

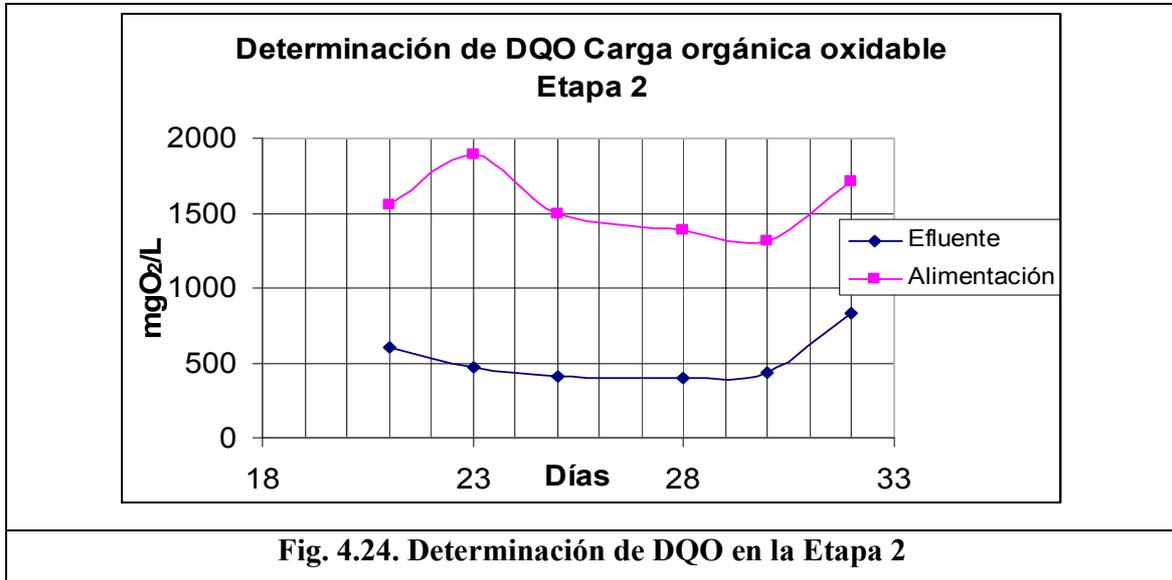


Fig. 4.24. Determinación de DQO en la Etapa 2

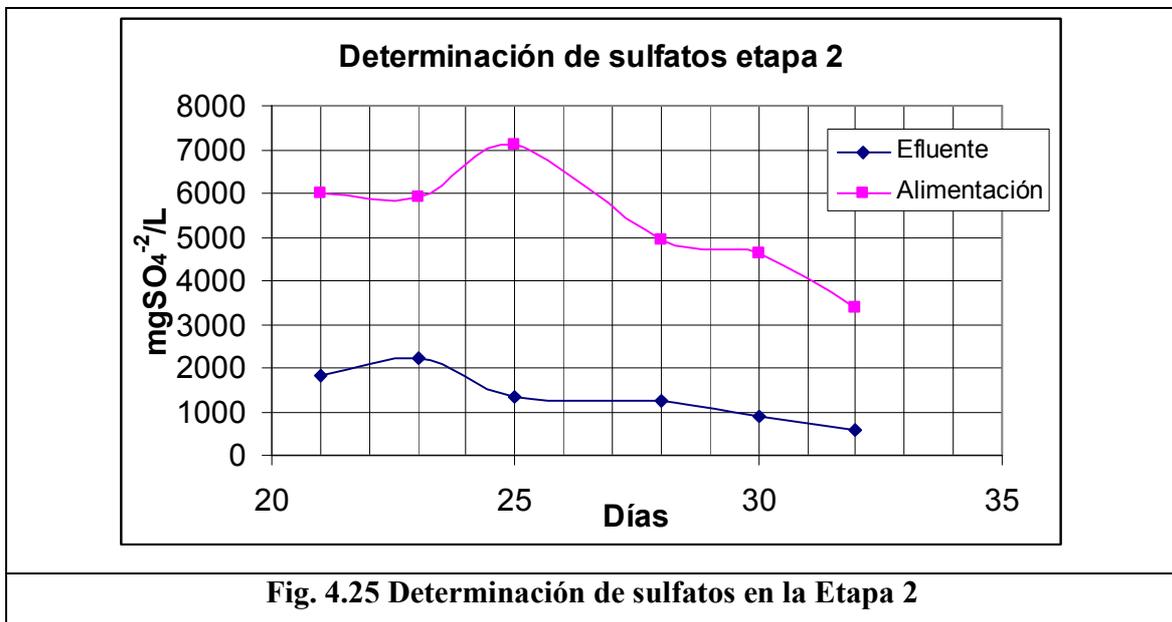
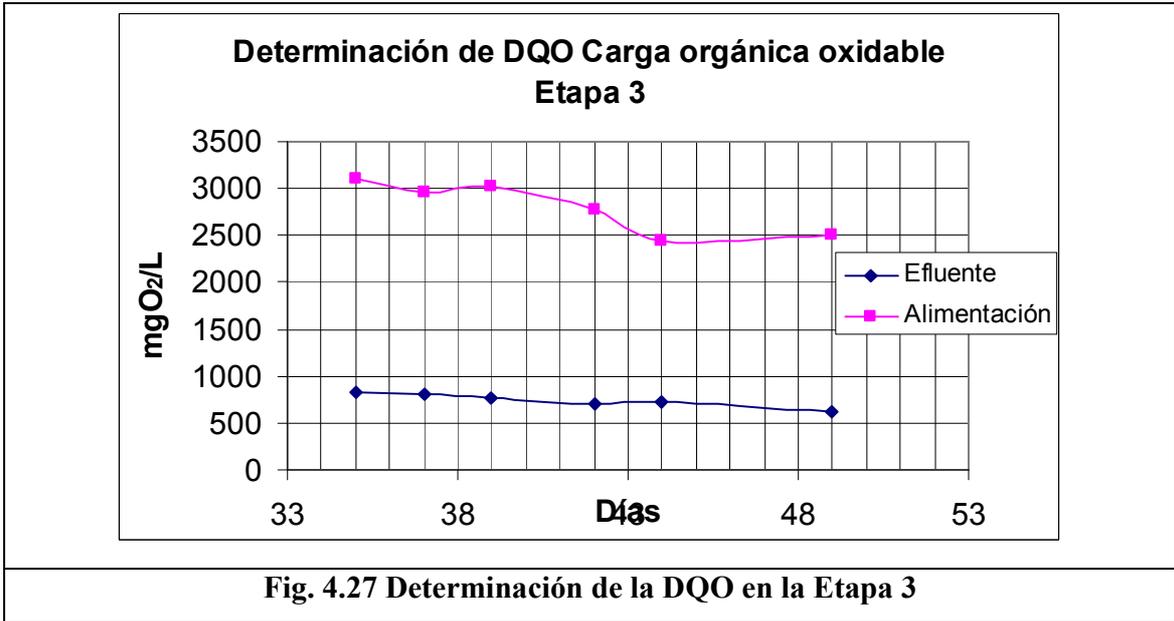
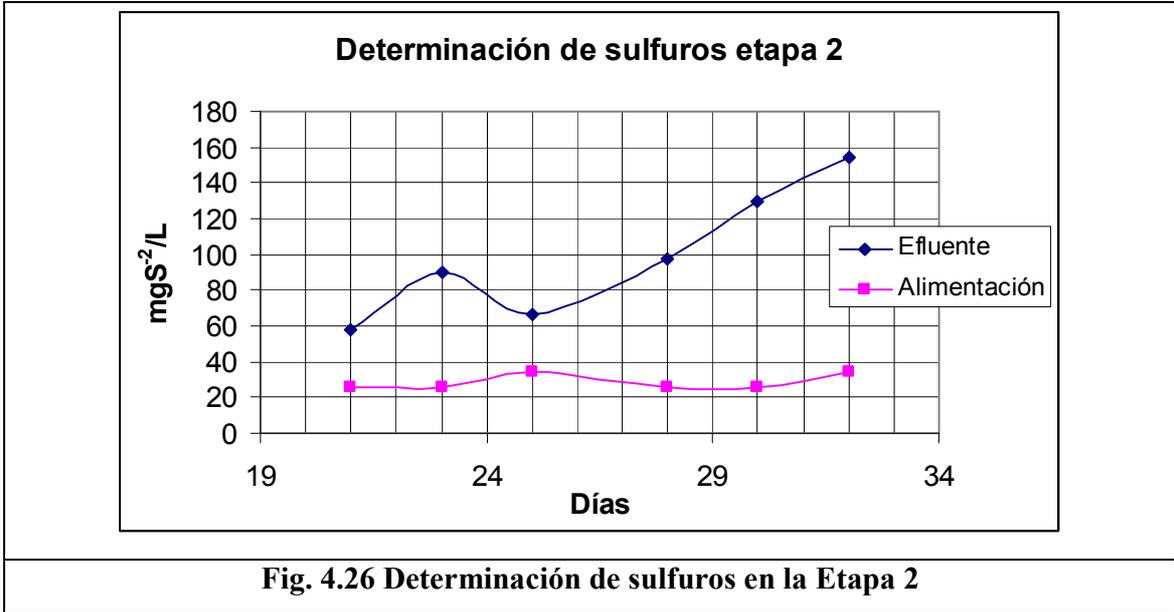
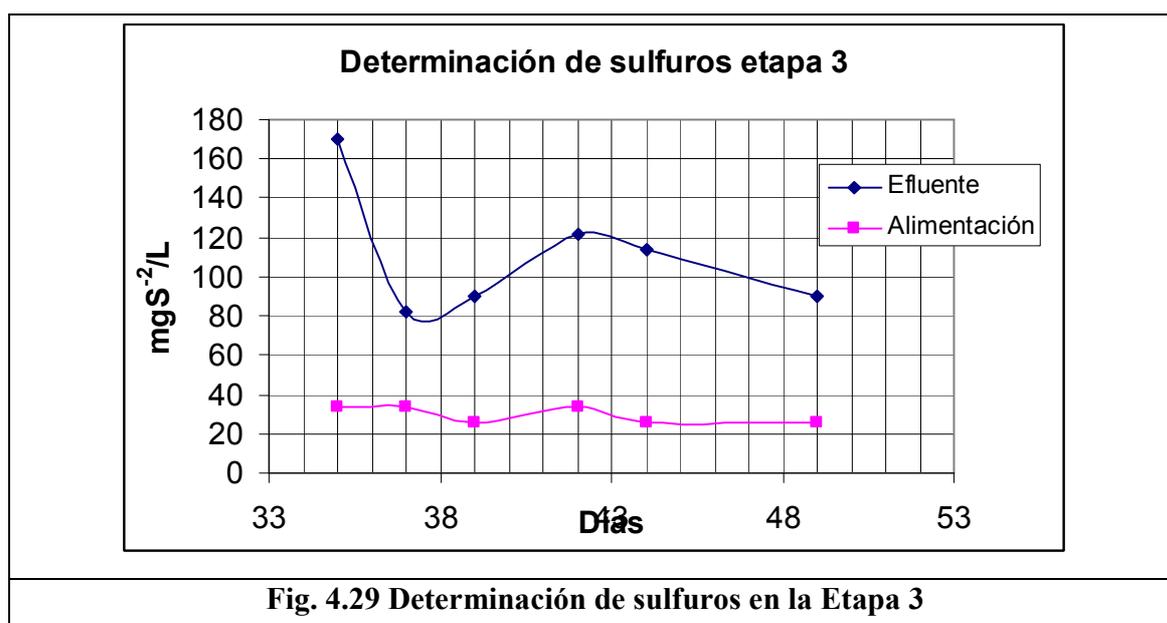
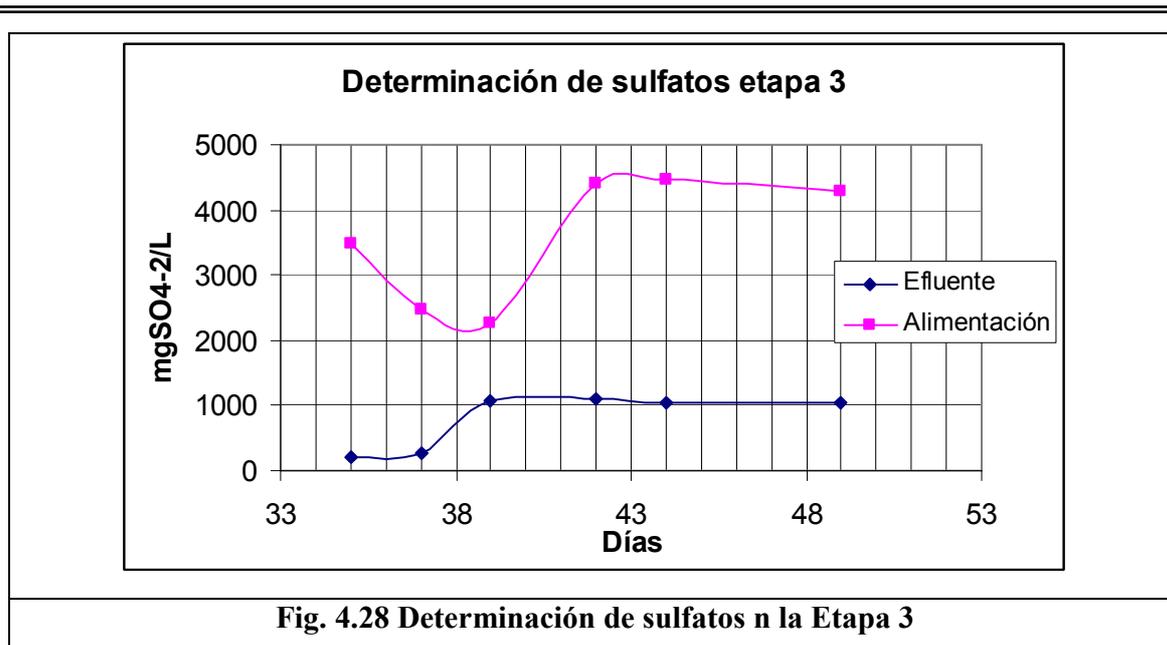


Fig. 4.25 Determinación de sulfatos en la Etapa 2

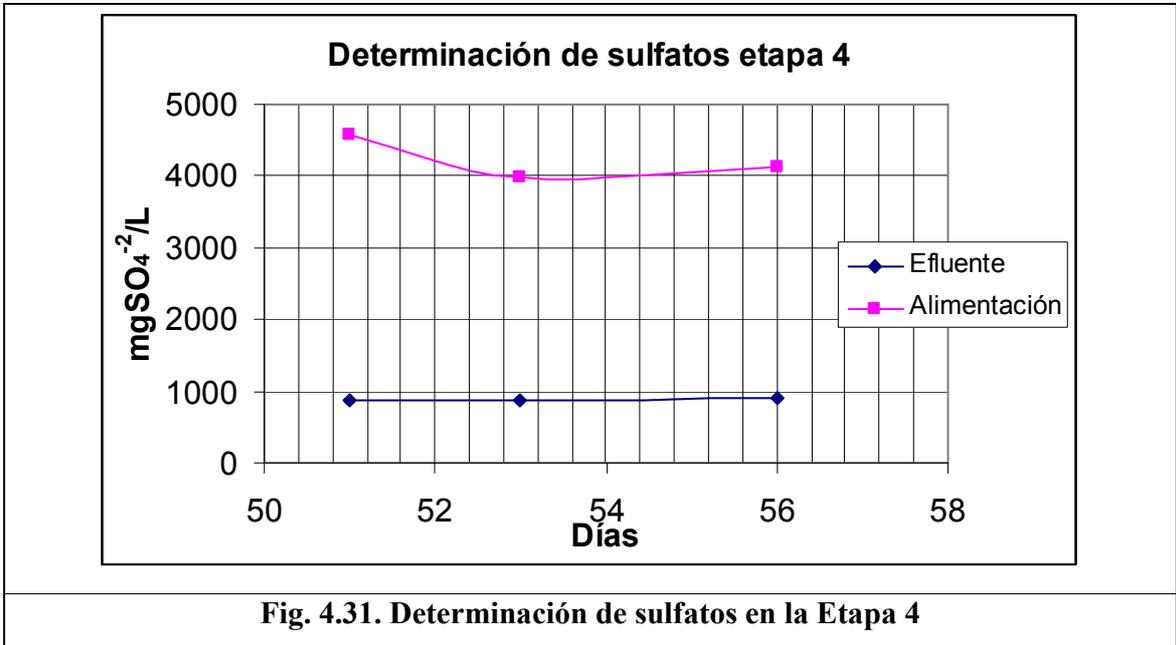
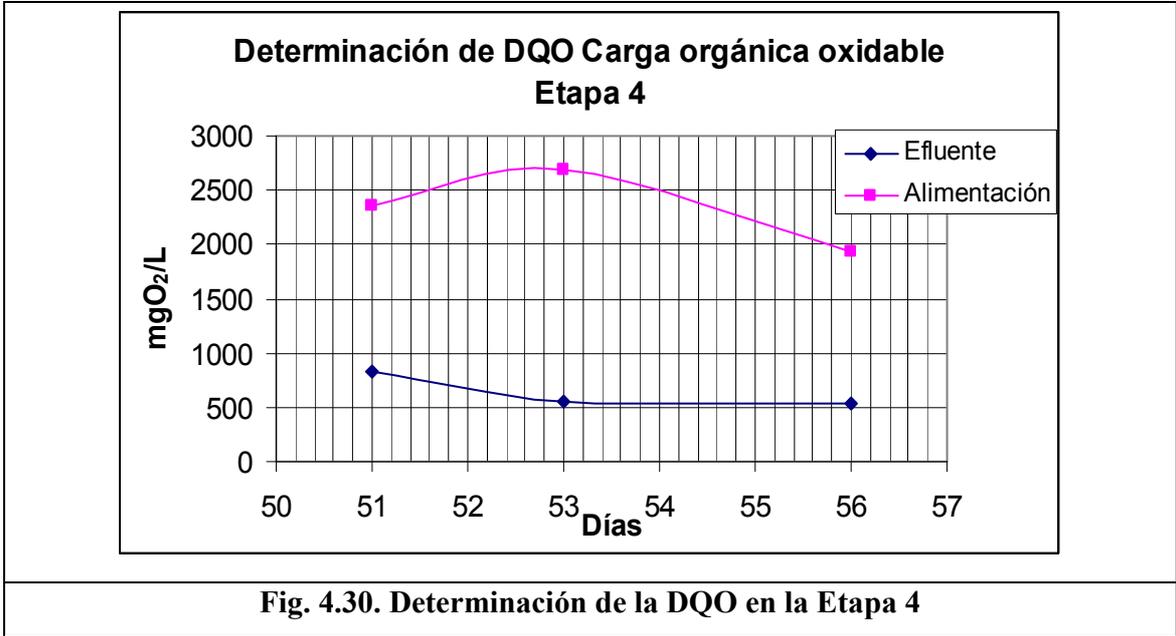
Los resultados de sulfatos y sulfuros que se observan en las Figs. 4.28 y 4.29 para esta Etapa 3, denotan un incremento en los sulfatos alimentados pero se mantiene la reducción a sulfuros, como puede observarse en la Etapa 2.



El efluente presenta una ligera disminución en la producción de sulfuros solubles; sin embargo, una cantidad de sulfuros se puede manifestar en su forma precipitada y esto podrá constatarse con los resultados de los sólidos suspendidos fijos en esta etapa.



Etapa 4 (mediciones tomadas de los días 51-56). En esta última etapa se trabajó al máximo de capacidad del reactor con 2700 mL. Se obtuvieron resultados que indican un acercamiento a la estabilidad en el proceso de tratamiento anaerobio. En los tres gráficos que se observan en las Figs. 4.30 a 32, claramente se detectan tendencias hacia la estabilidad del proceso, punto que se estudiará en la segunda etapa de esta investigación (Guido-Martínez, 2009).



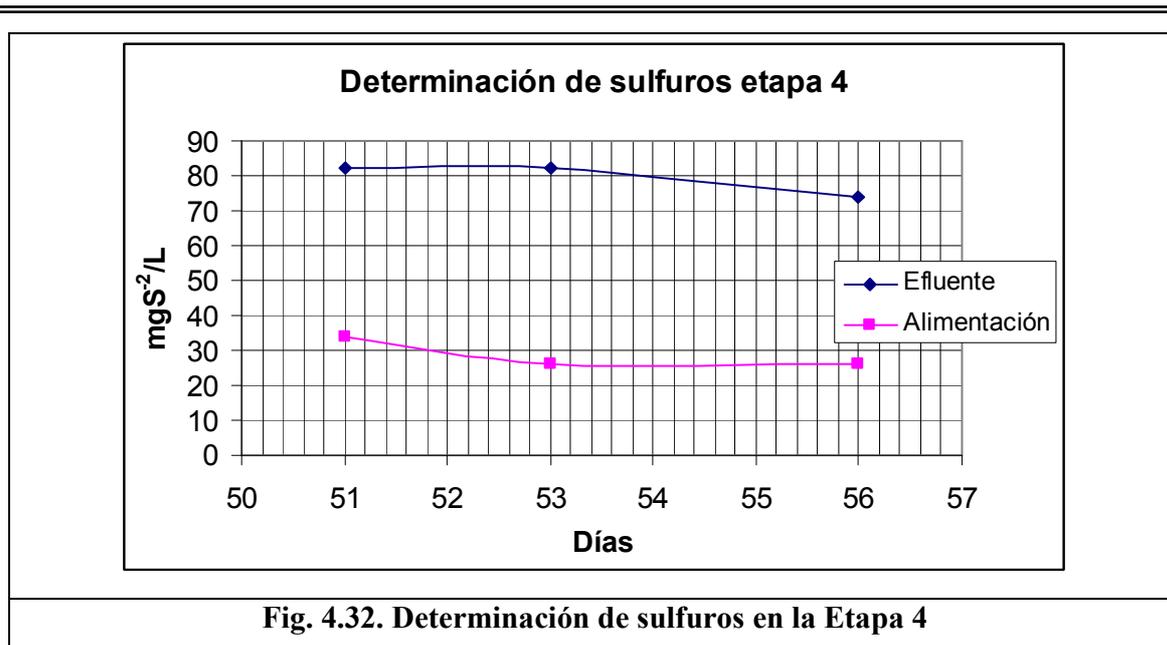


Fig. 4.32. Determinación de sulfuros en la Etapa 4

En esta etapa, que es el punto donde se partirá para su estabilización, se perciben algunos puntos interesantes. Hablando de máximos, en el caso de la materia orgánica e inorgánica oxidable, medida como DQO, la máxima remoción obtenida fue hasta casi 500 mgO₂/L considerando una concentración inicial de aproximadamente 3000 mgO₂/L, sin cambios o variaciones considerables.

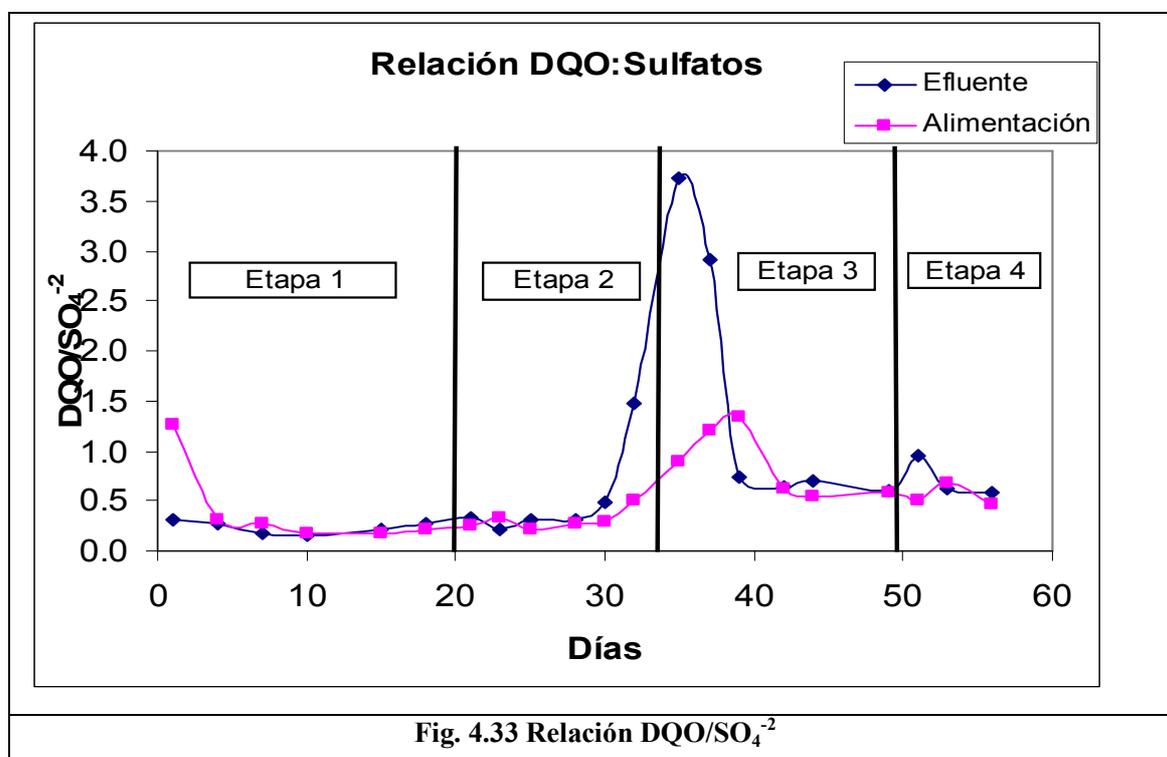
Los sulfatos en esta etapa se redujeron aproximadamente un 80% (de poco más de 4000 hasta menos de 1000 mg sulfatos/L).

Para los sulfuros en esta Etapa 4, aunque tuvieron una cierta variación, ésta no representa un cambio brusco a los órdenes que se pueden manejar como estables.

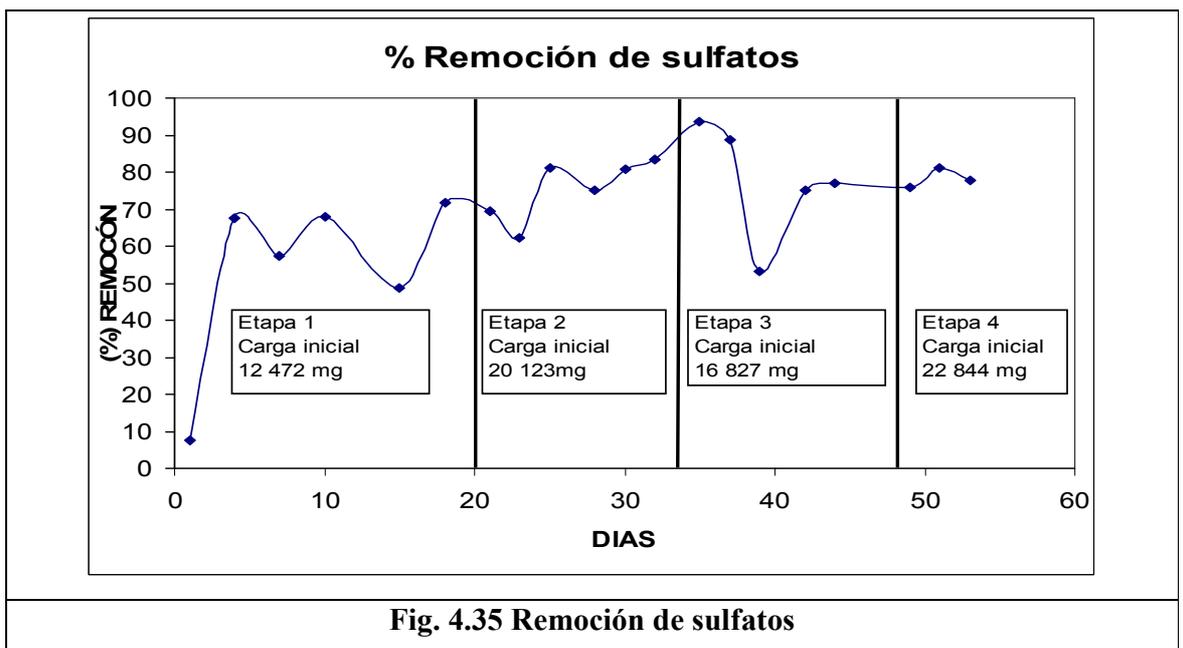
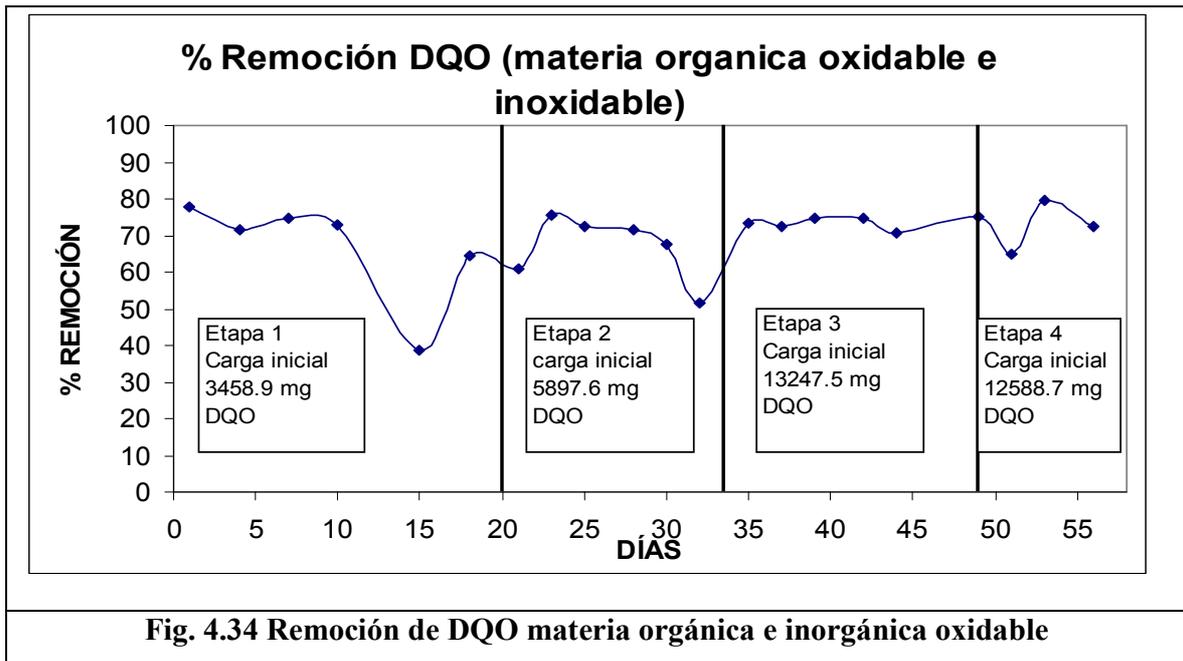
Con los resultados obtenidos durante la experimentación del arranque del reactor, se realizó el gráfico que se muestra en la Fig. 4.33. En ella se observa la relación DQO/sulfatos que se trabajó durante el arranque. En el caso de la alimentación se observan tres situaciones, en la primera se consideran los días 1-30, cuando se maneja una relación aparentemente estable entre valores de 0.4 y 0.2. En la segunda situación, entre los días 33-42, hay un incremento brusco por arriba del valor de 1 entendiéndose que se tiene una mayor cantidad de materia orgánica oxidable en la corriente que alimenta al reactor. La tercera situación, observada

durante los días 45-56, es una tendencia estable con ligeras variaciones entre los valores de relación de 0.5 y 0.6. Éstos resultados permiten determinar que se trabajó la mayor parte de la experimentación, con una cantidad baja de materia orgánica oxidable no mayor a la cantidad de sulfatos suministrados (Castro-González, 2004).

La relación DQO: sulfatos, observada en el efluente muestra una tendencia semejante a la de las curvas de alimentación. Esto habla de que se mantuvo en la mayor parte de la experimentación la misma relación aún cuando las remociones, tanto de sulfatos como de materia orgánica oxidable tuvieron variaciones. Como se vio en los resultados por etapas, solamente durante los días 30-39 se observó un incremento brusco, pues el valor de la DQO aumentó con respecto a la cantidad de sulfatos. Revisando el cuaderno de bitácora, se encontró que para ese lapso la cantidad de ácido láctico agregada al agua residual sintética para ajustar el valor de pH fue un poco mayor para estos tres puntos considerados. Esto indicaría que ésta es una variable de proceso importante que debe cuidarse, aún cuando en forma global estos cambios en la relación DQO: sulfatos no afectaron al funcionamiento del reactor.



En las Figs. 4.34 y 4.35 se resumen los resultados de las remociones tanto para DQO como para sulfatos en todas las etapas. En las gráficas se observa que las remociones fueron satisfactorias pues, en ambas, la mayor parte de las remociones que se alcanzan tienen valores de 70% o un poco más. En la literatura se indica que pueden alcanzarse eficiencias de remoción de hasta un 80% (Herrera y col., 2008), aunque también pueden ser tan bajas como 60% para los dos casos (Lam-Asquenazi, 2007).



4.5 RESULTADOS DE SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES, FIJOS Y VOLÁTILES

Los resultados de sólidos suspendidos totales, fijos y volátiles son muy interesantes porque con ellos se puede observar la manifestación de los precipitados generados, así como la porción de microorganismos y materia orgánica que está siendo arrastrada o lavada por el efluente del reactor. Como se mencionó en el capítulo anterior, estas pruebas se realizaron una vez por semana.

En la Figura 4.36 se observan los resultados obtenidos en la Etapa 1. Es importante mencionar que el agua residual real no tiene sólidos en suspensión. Los que fueron determinados en estos dos análisis fueron los que provenían del agua residual sintética, ya que a pesar de tratar de disolver todas las sales que se adicionan para que se disuelvan en el ácido láctico, esto no se logra completamente. Se percibe que los sólidos suspendidos fijos a la entrada son aproximadamente 5 veces menores a los determinados en el efluente. Estos sólidos del efluente se deben a la precipitación de los sulfuros como sales inorgánicas insolubles. Los sólidos suspendidos volátiles son el indicador de la generación de biomasa microbiana que logra escapar del reactor con el efluente (lavarse).

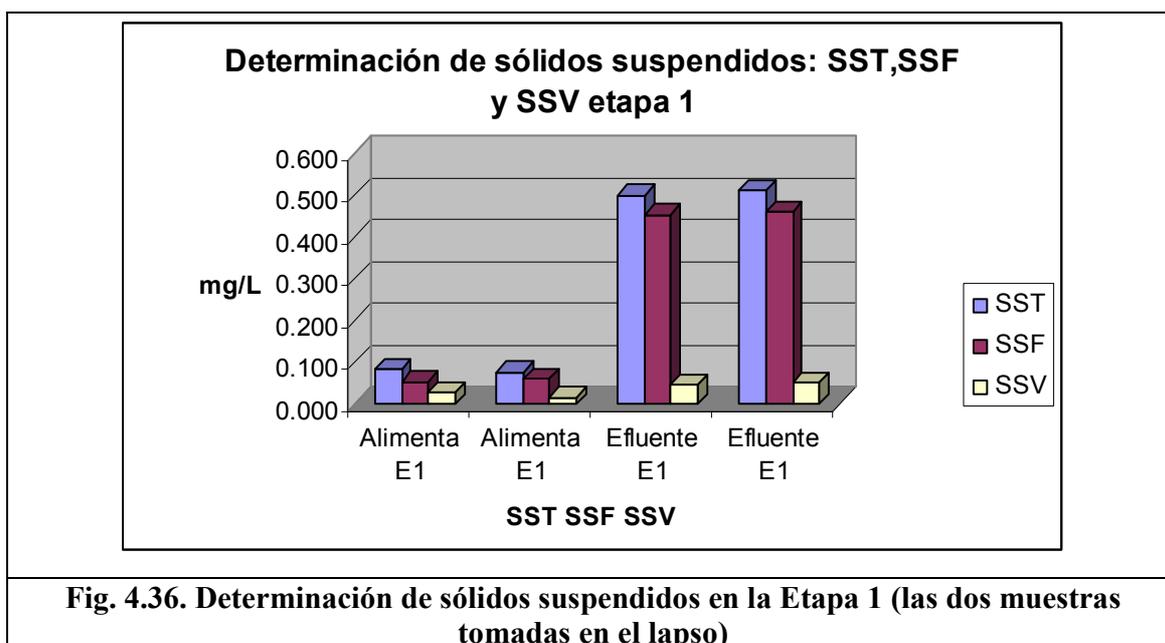


Fig. 4.36. Determinación de sólidos suspendidos en la Etapa 1 (las dos muestras tomadas en el lapso)

Su incremento no se espera que sea muy importante porque los sistemas anaerobios son muy lentos (Durán-Domínguez, 1994). Además, algunos de los microorganismos no se flocculan formando gránulos sedimentables y son arrastrados por la corriente del efluente.

En la Figura 4.37 se tienen los resultados para la Etapa 2, donde se mantiene la baja cantidad de sólidos suspendidos en la alimentación, como en la Etapa 1, provenientes del agua residual sintética. Se tiene un incremento del doble con respecto a la etapa 1 en los sólidos suspendidos fijos. Esto muestra que se siguen produciendo precipitados de sulfuros metálicos. En cuanto a los sólidos suspendidos volátiles se mantiene una relativa baja producción en el efluente.

Para las Etapas 3 y 4, los resultados se muestran en la Figura 4.38, donde el incremento ya es un poco más medido en el efluente, sin incrementos elevados. Al igual que en las etapas anteriores, los sólidos suspendidos son bajos en la alimentación. En estas etapas se muestra lo que en anteriores resultados como DQO, sulfatos y sulfuros, se notaba al finalizar las etapas, la posible estabilidad del reactor.

Un punto al que se le debe dar énfasis es a la producción de sólidos suspendidos fijos, pues éstos determinan en gran parte una cantidad de los precipitados obtenidos en el efluente del reactor y que es el objetivo de esta investigación, la recuperación de los sulfuros metálicos, generados por la reducción de sulfatos a sulfuros. Esta reducción la llevan a cabo los microorganismos sulfato-reductores.

La generación de sulfuros metálicos insolubles por la unión del S^{-2} y Me^{-2} se espera en este estudio que sean mayormente de zinc, cobre y plomo, pues son los minerales que se recuperan en el proceso de flotación, además del sulfuro de hierro que acompaña a los metales deseables de la planta minera. De hecho, de análisis previos a esta investigación se sabe que el agua residual tiene concentraciones elevadas de estos metales (González-Sandoval, 2006).

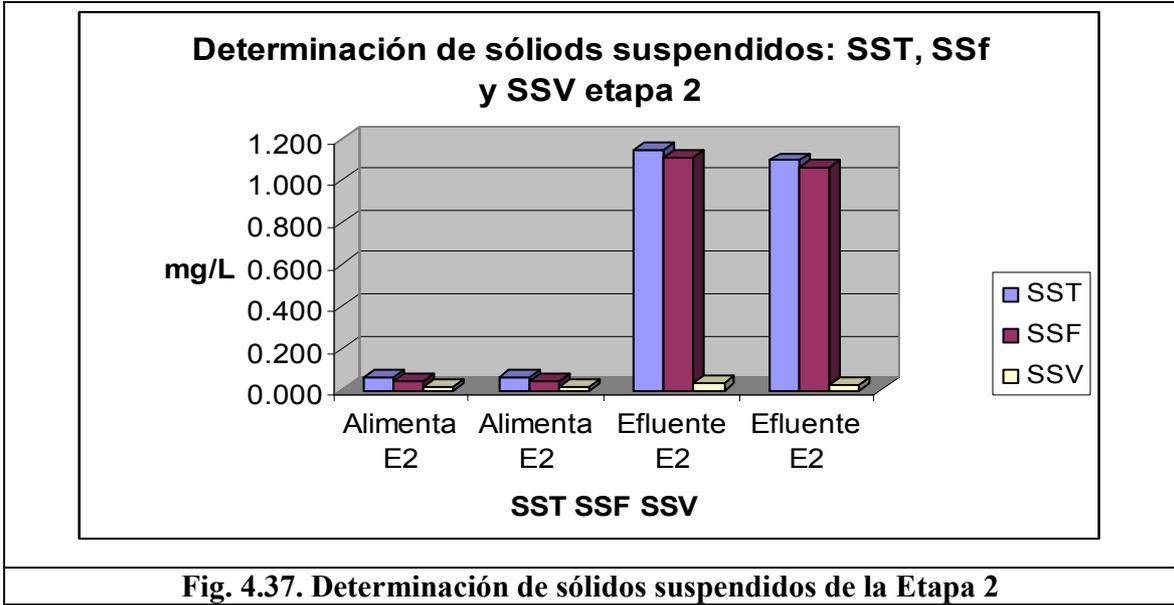


Fig. 4.37. Determinación de sólidos suspendidos de la Etapa 2

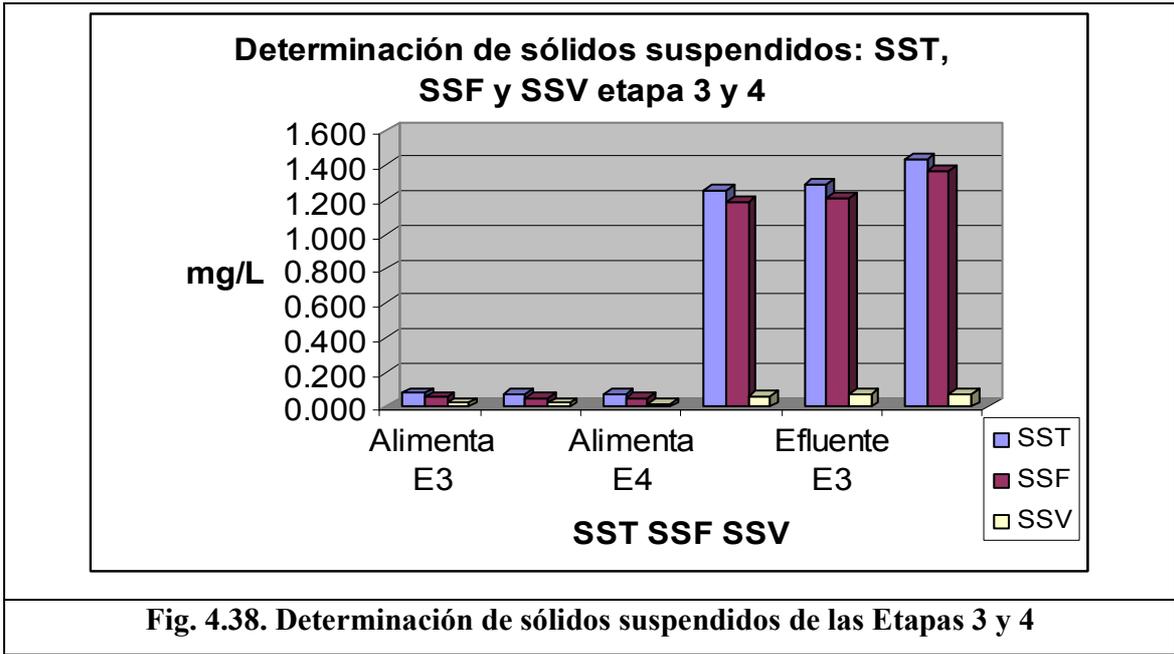


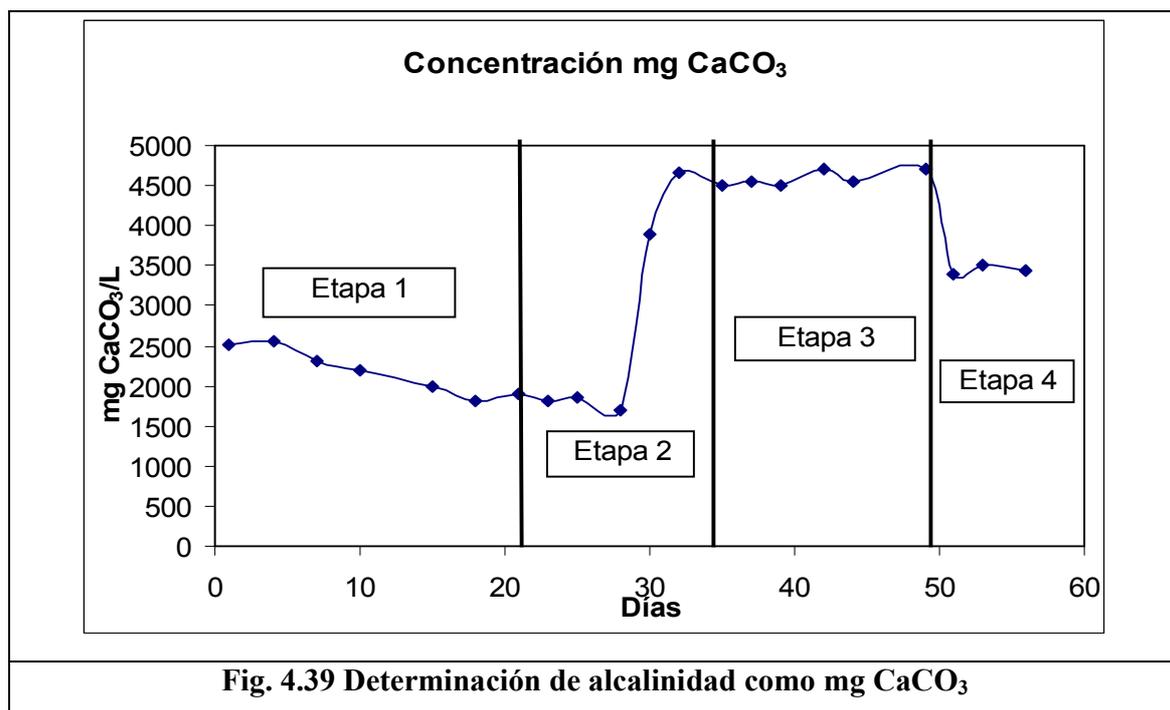
Fig. 4.38. Determinación de sólidos suspendidos de las Etapas 3 y 4

4.6 RESULTADOS DE ALCALINIDAD Y FACTOR DE AMORTIGUAMIENTO

La alcalinidad es un parámetro muy importante, pues permite llevar un mejor seguimiento del reactor y obtener más información acerca del comportamiento de los microorganismos,

pues el factor de amortiguamiento varía dependiendo de la cantidad de CO_2 que los organismos generan y que al disolverse en el agua amortigua su valor de pH y su contenido de bicarbonatos y carbonatos. Estos análisis se le hacen al efluente.

En las Figs. 4.39 y 4.40 se grafica la tendencia de estos valores, tanto del factor de amortiguamiento como de la concentración de mg de CaCO_3 . En la fig. 4.39 se observa que, a partir del día 30 hasta el último día de esta fase experimental, hubo un aumento de carbonatos, tal vez porque el agua del cárcamo empleada, como se vio en la Tabla 3.3 del capítulo anterior, tiene una cantidad considerable de calcio proveniente de la cal que la planta minera agrega para regularizar el pH de los efluentes. Esto podría ser un dato interesante, ya que debido al incremento de los carbonatos no se afecta el factor de amortiguamiento. Un aspecto interesante es que la cal puede precipitar algunos metales haciendo que la eficiencia de precipitación de los metales mejore.

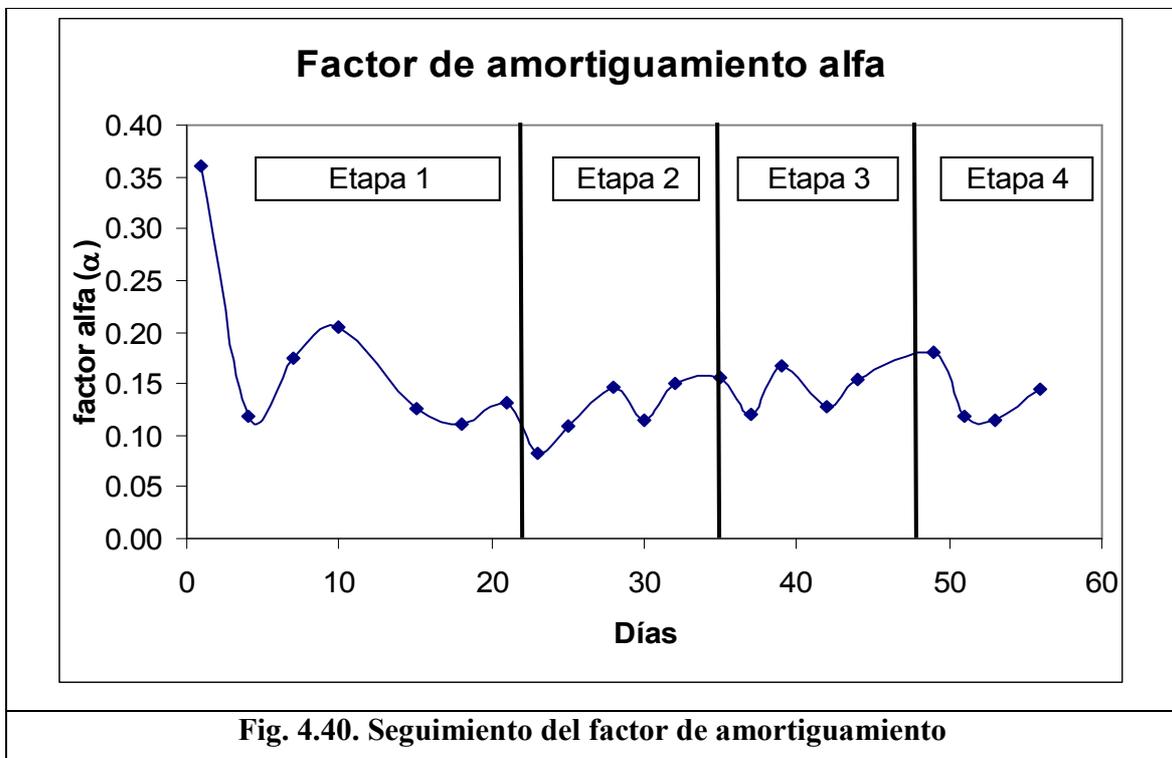


El factor de amortiguamiento (Fig. 4.40), para estos sistemas, juega un rol muy interesante, pues permite mantener un cierto control sobre el reactor. A su vez, permite conocer el comportamiento de los microorganismos dentro del reactor y su flexibilidad, frente a los

componentes carbonatados. Por tal motivo, se realizó el análisis de control y de predicción para este parámetro pues, para posteriores estudios en esta investigación, puede servir de referencia para mantener el reactor operando en condiciones adecuadas.

En este caso, también se realizó un estudio estadístico (Figs. 4.41 y 4.42):

LSC: +3.0 sigma = 0.23	Línea central = 0.14	LIC: -3.0 sigma = 0.05
------------------------	----------------------	------------------------



Con las gráficas de control (Figs. 4.41 y 4.42), se ve reflejado que la operación se encuentra relativamente estable. La predicción con un porcentaje de confiabilidad de 95% muestra que es posible mantener la estabilidad del tratamiento anaerobio para posteriores trabajos.

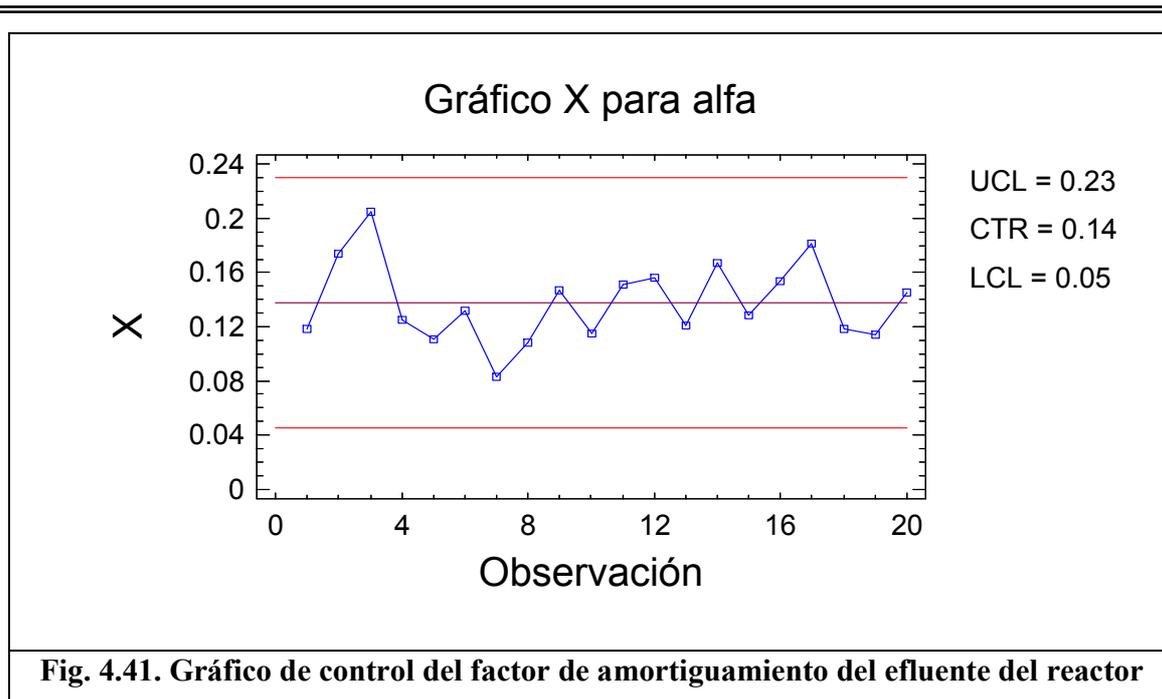


Fig. 4.41. Gráfico de control del factor de amortiguamiento del efluente del reactor

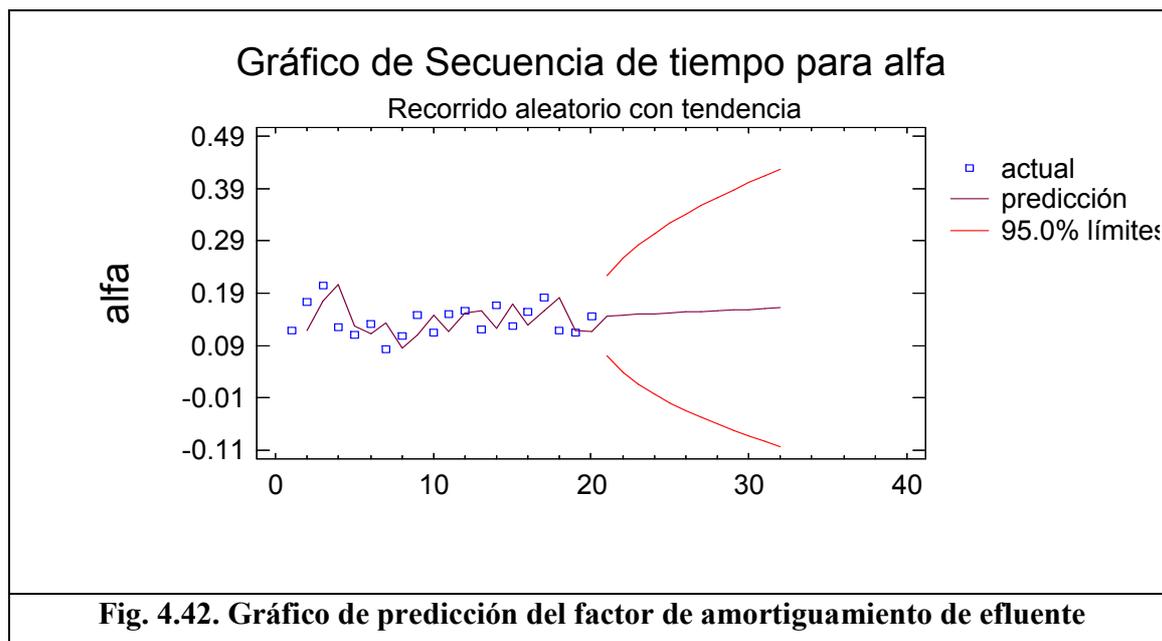


Fig. 4.42. Gráfico de predicción del factor de amortiguamiento de efluente

CAPÍTULO V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 CONCLUSIONES

Las conclusiones derivadas de esta fase de la investigación son interesantes. En primer lugar, se cumplió con el objetivo de diseñar, construir y arrancar un reactor anaerobio de laboratorio para el tratamiento de un efluente de flotación de una planta minera.

Los resultados demostraron que el arranque se llevó a cabo de una manera satisfactoria, dadas las condiciones que se tenían en el laboratorio (de temperatura alrededor de 20°C). También se confirmó la hipótesis sobre la adaptación de las bacterias sulfato-reductoras en un medio proveniente de la industria minera, que contiene grandes cantidades de sulfatos.

En cuanto a los alcances y metas especificados en este trabajo se realizaron de manera satisfactoria:

- ✦ Durante toda la experimentación se mantuvo la temperatura entre 28-30°C, empleando el serpentín de calentamiento. Esto hizo que los microorganismos tuvieran un mejor desempeño en su metabolismo.
- ✦ Se disminuyó la carga orgánica carbonosa medida como DQO obteniendo remociones hasta de un 80% en el efluente comparado con la alimentación.
- ✦ Se redujo considerablemente la presencia de sulfatos manejando cantidades en el efluente de 500 mgSO₄⁻²/L y obteniendo una eficiencia de reducción entre 70 y 80% generándose sulfuros.
- ✦ La relación de DQO/ sulfatos, que se tuvo en la experimentación, habla de la capacidad que tienen los microorganismos de trabajar bajo condiciones que no les favorecen.
- ✦ Los sólidos suspendidos fijos obtenidos en el efluente muestran una clara presencia de la precipitación de los metales disueltos en el agua de comparado con la alimentación, siendo ésta de casi 10 veces mayor a la del influente.

-
-
- ✦ Los precipitados generados por su apariencia negra pueden ser sulfuros de hierro, de cobre, de plomo o de zinc.
 - ✦ Las mediciones realizadas de pH, conductividad eléctrica y alcalinidad permiten tener un seguimiento adecuado de la operación del reactor.
 - ✦ El análisis estadístico que se usó para la realización de gráficos de control pueden apoyar a las fases posteriores que se realicen en el reactor anaerobio en el laboratorio.
 - ✦ La utilización de ácido láctico para la aportación del sustrato lactato como fuente de carbono deberá controlarse cuidadosamente para evitar un exceso que altere la relación DQO: sulfatos.
 - ✦ La producción de gas no fue determinada en este estudio pues solamente se enfocó en la reducción de sulfatos y a la precipitación de sulfuros metálicos.
 - ✦ Gracias a las pruebas preliminares se tuvo un mejor manejo de las técnicas analíticas y de la generación de microorganismos sulfato-reductores.

En esta primera fase de la investigación se llegó a resultados valiosos para posteriores estudios, ya que indica la factibilidad de eliminar los metales disueltos que están afectando actualmente la operación de la planta minera al reciclar el agua de la presa de jales al proceso.

5.2 RECOMEDACIONES

En este estudio se observaron cosas muy interesantes sobre el uso del reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente con bacterias sulfato-reductoras. Algunos aspectos que deben cuidarse para la segunda fase de estabilización del reactor son los siguientes:

- ✦ Determinar la producción de gas y sus componentes, debido a que se generan ácido sulfhídrico, metano y dióxido de carbono.
- ✦ Mantener la temperatura entre 28-30°C para que lo microorganismos tengan un buen desempeño y es la temperatura promedio de la zona de la mina.
- ✦ Mantener al día los resultados de los análisis de seguimiento con objeto de llevar un buen “control” del reactor.

-
-
- ✎ Disminuir la dosis de lactato hasta poder usar la necesaria que suministre el carbono que requieren los microorganismos buscando acercarse a la concentración real del agua residual de la mina cooperante.
 - ✎ Recolectar volúmenes suficientes de agua residual de la planta minera para que la realización de las pruebas se haga con una muestra relativamente homogénea.
 - ✎ Realizar un análisis de metales en el efluente y muestrear en puntos intermedios del reactor para determinar sus concentraciones en el interior.
 - ✎ Realizar estudios microbiológicos para conocer más acerca de los microorganismos con los que se trabaja y poder mejorar su eficiencia de conversión de los sulfatos a sulfuros.
 - ✎ Alcanzar el objetivo final de operar el reactor de manera continua para evaluar constantes cinéticas que permitan su escalamiento y la factibilidad técnico-económica del proceso de tratamiento del agua que se reciclaría al proceso productivo.
 - ✎ Estudiar la manera más conveniente de completar el tren de tratamiento para que la calidad final del efluente realmente beneficie la eficiencia del proceso de flotación.
 - ✎ Será importante realizar pruebas en el laboratorio acerca de la calidad del agua, para que después del tratamiento no interfiera negativamente en el proceso de flotación, ni ocasione corrosión en los equipos.

APÉNDICE A
TABLAS DE RESULTADOS

En este apéndice se presentan las tablas de los resultados obtenidos durante la experimentación.

Tabla A.1. Resultados de pH y conductividad eléctrica

Día	Valor de pH		Conductividad eléctrica (mS/cm)	
	Alimentación	Efluente	Alimentación	Efluente
1	7.5	8.0	7.46	7.07
4	7.2	8.1	7.35	7.20
7	7.2	8.1	7.32	7.30
10	6.9	8.3	7.24	7.37
15	6.8	8.6	7.11	7.15
18	6.5	8.2	7.32	7.25
21	6.2	7.9	7.47	7.36
23	6.0	7.6	7.44	7.57
25	6.2	7.5	7.52	7.57
28	7.8	8.0	10.13	7.36
30	7.7	7.7	10.05	8.69
32	7.4	7.8	10.11	8.33
35	7.5	8.0	10.05	9.07
37	6.6	7.9	10.24	8.12
39	6.7	8.0	8.22	9.69
42	7.9	8.0	9.00	9.67
44	7.5	8.1	8.92	8.79
49	7.2	7.9	8.93	9.17
51	7.0	7.9	9.03	9.24
53	7.2	7.7	7.51	8.39
56	6.9	8.0	7.59	8.19

Tabla A.2 Datos obtenidos de la prueba DQO

En las Tabla A.2 y A.5 se aprecian dos valores de alimentación, un alimentación fue corregida para conocer el valor real del influente que sería tratado en el reactor, ya que dentro de éste existía una cierta concentración, y a cual pues implicaba en los resultados.

DIAS	ALIMENTACION (mgO ₂ /L)	EFLUENTE (mgO ₂ /L)	ALI CORR(mgO ₂ /L)	%DQO efluente	%remoción
1	951.0	498.2	1503.7	22.2	77.8
4	924.3	334.3	1056.8	28.6	71.4
7	898.8	302.1	965.5	25.3	74.7
10	868.8	244.3	804.5	27.1	72.9
15	823.2	217.7	724.9	61.4	38.6
18	884.3	445.4	1350.1	35.6	64.4
21	909.9	481.0	1558.7	38.9	61.1
23	892.1	606.6	1892.6	24.7	75.3
25	808.8	466.6	1490.8	27.5	72.5
28	994.3	409.9	1390.8	28.4	71.6
30	862.1	395.4	1314.0	32.6	67.4
32	1948.8	428.8	1714.5	48.3	51.7
35	2026.6	827.7	3103.2	26.5	73.5
37	1715.4	821.0	2951.9	27.6	72.4
39	1947.7	814.3	3033.4	25.5	74.5
42	1602.1	772.1	2771.3	25.2	74.8
44	1308.8	698.8	2447.6	29.5	70.5
49	1324.3	721.0	2514.3	24.7	75.3
51	1357.7	621.0	2355.5	35.2	64.8
53	914.3	828.8	2694.9	20.4	79.6
56	914.3	548.8	1938.9	27.7	72.3

ALI. CORR= Alimentación Corregida

$$DQO(mgO_2 / L) = \frac{(absorbancia - 0.0394)}{0.0003}$$

Obtención de DQO

$$\%remoción = 100 - \frac{(DQOe * 100)}{DQOa}$$

Obtención del porcentaje de remoción

Se corrigió el valor de la alimentación, debido a que dentro del reactor ya existía un valor de DQO, y este se tenía que considerar pues la DQO que se iba a tratar se iba a ver afectada diferente. Con la ecuación de $C_1V_1 + C_2V_2 = C_3V_3$ se obtuvo la concentración de la alimentación corregida donde los valores de C_1V_1 , C_2V_2 y V_3 se conocían

Tabla A.3 Determinación de Sulfuros**Tabla A.4 Determinación de SST, SSF y SSV**

DÍAS	mg S ² /L			SST (mg/L)	SSV (mg/L)	SSF (mg/L)
	alimentación	efluente				
1	50	50	alimenta	0.083	0.030	0.053
4	34	58	alimenta	0.077	0.017	0.060
7	50	74	alimenta	0.067	0.020	0.047
10	26	66	alimenta	0.063	0.020	0.043
15	26	58	alimenta	0.080	0.023	0.057
18	90	122	alimenta	0.073	0.023	0.050
21	26	58	alimenta	0.070	0.017	0.053
23	26	90	efluente 20	0.500	0.047	0.453
25	34	66	efluente 20	0.510	0.050	0.460
28	26	98	efluente 50	1.143	0.037	1.107
30	26	130	efluente 50	1.093	0.030	1.063
32	34	154	efluente 75	1.258	0.065	1.193
35	34	170	efluente 75	1.287	0.077	1.210
37	34	82	efluente 100	1.440	0.073	1.367
39	26	90				
42	34	122				
44	26	114				
49	26	90				
51	34	82				
53	26	82				
56	26	74				

Tabla A.5 resultados de las pruebas de sulfatos

DIAS	ALIMENTACIÓN (mgSO ₄ ²⁻ /L)	EFLUENTE (mgSO ₄ ²⁻ /L)	ALIMEN CORR (mgSO ₄ ²⁻ /L)	% SO ₂ ⁻⁴ EFLUENTE	%REMOCION
1	3169.59	245.61	1191.42	92.28	7.72
4	2520.47	1099.42	3388.50	32.45	67.55
7	2801.17	1099.42	3435.28	42.81	57.19
10	2647.06	1470.59	4411.76	32.00	68.00
15	2647.06	1411.76	4252.94	51.18	48.82
18	3235.29	2176.47	6415.69	28.42	71.58
21	3705.88	1823.53	5982.35	30.48	69.52
23	3411.76	1823.53	5898.32	37.90	62.10
25	3764.71	2235.29	7110.92	19.03	80.97
28	4529.41	1352.94	4947.06	24.97	75.03
30	4529.41	1235.29	4629.41	19.06	80.94
32	3470.59	882.35	3373.95	16.56	83.44
35	4588.24	558.82	3475.21	6.35	93.65
37	4352.94	220.59	2461.13	11.35	88.65
39	3529.41	279.41	2267.02	46.71	53.29
42	3588.24	1058.82	4396.64	24.75	75.25
44	3588.24	1088.24	4476.05	23.00	77.00
49	3529.41	1029.41	4292.02	24.33	75.67
51	3529.41	1044.12	4583.82	18.93	81.07
53	3294.12	867.65	3989.71	22.12	77.88
56	3470.59	882.35	4117.65	21.21	78.79

ALI. CORR= Alimentación Corregida

$$mgSO_4^{2-} / L = \frac{(absorbancia - 0.002)}{0.0017}$$

Obtención de SO₄²⁻

$$\%remoción = 100 - \frac{(SO_4^{2-} e * 100)}{SO_4^{2-} a}$$

Obtención del porcentaje de remoción

Se corrigió el valor de la alimentación, debido a que dentro del reactor ya existía un valor de SO₄²⁻, y este se tenía que considerar pues de SO₄²⁻ que se iba a tratar se iba a ver afectada diferente. Con la ecuación de C₁V₁ + C₂V₂= C₃V₃ se obtuvo la concentración de la alimentación corregida donde los valores de C₁V₁, C₂V₂ y V₃ se conocían

Tabla A.6 Relación DQO/SO₄⁻² de la alimentación y efluente

Días	DQO/SO ₄ ⁻² Efluente	DQO/SO ₄ ⁻² Alimentación
1	0.304	1.262
4	0.275	0.312
7	0.166	0.281
10	0.154	0.182
15	0.205	0.170
18	0.264	0.210
21	0.333	0.261
23	0.209	0.321
25	0.303	0.210
28	0.320	0.281
30	0.486	0.284
32	1.481	0.508
35	3.722	0.893
37	2.914	1.199
39	0.729	1.338
42	0.642	0.630
44	0.700	0.547
49	0.595	0.586
51	0.955	0.514
53	0.622	0.675
56	0.588	0.471

Tabla A.7 Determinación de alcalinidad y factor de amortiguamiento alfa

DÍAS	mg CaCO ₃ /L	α
1	2500	0.360
4	2550	0.118
7	2300	0.174
10	2200	0.205
15	2000	0.125
18	1800	0.111
21	1900	0.132
23	1800	0.083
25	1850	0.108
28	1700	0.147
30	3900	0.115
32	4650	0.151
35	4500	0.156
37	4550	0.121
39	4500	0.167
42	4700	0.128
44	4550	0.154
49	4700	0.181
51	3400	0.118
53	3500	0.114
56	3450	0.145

APÉNDICE B

PRUEBAS ANALÍTICAS

B.1 ANÁLISIS DE SULFATOS SEGÚN APHA-AWWA-WPCF (Franson, 1995)

Material

- 1 Matraz volumétrico de 1000 mL
- 6 Matraces volumétricos de 100 mL
- 7 Matraces Erlenmeyer de 125 mL
- 1 Cápsula de porcelana
- 1 Soporte con pinzas para bureta
- 1 Bureta de 25 mL
- 1 Pipeta de 5 y 10 mL

Reactivos

Solución ácida acondicionadora

- Añadir 50 ml de glicerina a una solución que contenga:
- 30.0 mL de HCl concentrado
- 300 mL de agua destilada
- 100 mL de alcohol etílico
- 75 g de cloruro de sodio

Reactivo de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (tamaño de partícula: malla 20 a 30)

Se requieren 0.5 g de cristales para cada muestra.

Solución patrón de 100 ppm de $\text{SO}_4^{=}$

Disolver 0.1479 g de Na_2SO_4 secados a 110°C durante 2 horas y aforar a 1000 mL.

Estandarización

Curva de calibración de sulfatos

Preparar una curva de calibración con los siguientes puntos: 0, 5, 10, 15, 20 y 25 ppm de $\text{SO}_4^{=}$

Se colocan en 6 matraces volumétricos de 100 mL los siguientes volúmenes de solución estándar de 100 ppm de $\text{SO}_4^{=}$: 0, 5, 10, 15, 20 y 25 mL, se afora con agua destilada hasta la marca.

Continúe los pasos marcados en el procedimiento, para desarrollar la turbidez.

Grafique absorbancia contra las p.p.m. de $\text{SO}_4^{=}$

Procedimiento

Blanco

Preparar un blanco con agua destilada y reactivos y ajustar la absorbancia a un valor de 0

Muestra

Colocar 10 mL de la muestra de agua en un matraz Erlenmeyer de 50 mL. Añadir 1 mL de la solución ácida acondicionadora. Mezclar bien

Agregar 0.5 g de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Agitar durante 1 minuto. Transferir la muestra a una celda de 1 cm del espectrofotómetro y leer la absorbancia a una longitud de onda de 460 nm dentro de los 2 minutos siguientes.

Cálculos

De la curva de calibración: Obtener las ppm de $\text{SO}_4^{=}$, de acuerdo con la lectura de absorbancia de la muestra. En caso de utilizar diluciones, se multiplica por el factor de dilución correspondiente.

$$\text{mgSO}_4^{2-} / \text{L} = \frac{(\text{absorbancia} - 0.002)}{0.0017}$$

Precisión

En estudios efectuados entre laboratorios y utilizando una muestra sintética, se encontró una desviación estándar relativa de 9% y un error relativo de 1.9%.

Curva de calibración realizada en la experimentación

Tabla B.1 Curva de calibración sulfatos

concentración	absorbancia
0	0.002
5	0.005
10	0.013
20	0.027
35	0.059

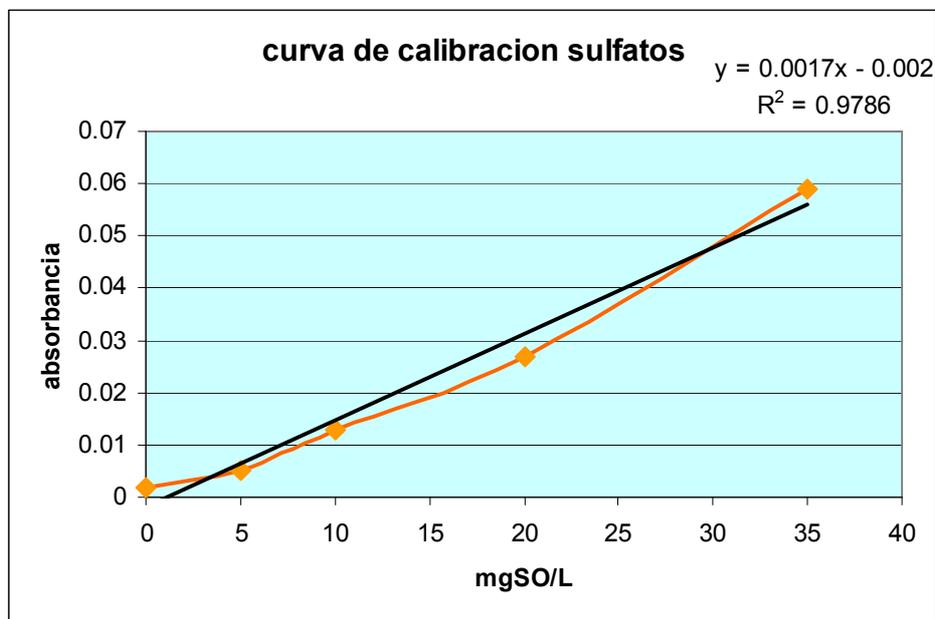


Fig. B.1 Curva de calibración de sulfatos

B.2 DETERMINACIÓN DQO (Demanda Química de Oxígeno) en aguas residuales

Los métodos para la determinación de la DQO son validados por la APHA-AWWA-WPCF (Franson, 1995). La demanda química de oxígeno, DQO, se utiliza como un indicador ambiental del contenido orgánico total de una muestra acuosa.

La DQO es una determinación química de la cantidad de sustancias fuertemente oxidantes requeridas para oxidar la fracción orgánica de una muestra susceptible al dicromato o permanganato en medio ácido y, considerando que es una reacción equimolecular, se espera que esta cantidad sea equivalente a la materia orgánica oxidada. La figura B.2 muestra el diagrama de bloques del método que se describe a continuación.

Material y equipo:

- Espectrofotómetro Spectronic 21D
- Horno de calentamiento para usar a 165°C (estufa de secado)
- Tubos de reacción
- Celda de cuarzo de 10 mm para espectrofotómetro

Reactivos

- Ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4)
- Dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$)
- Sulfato de mercurio ($HgSO_4$)
- Sulfato de plata (Ag_2SO_4)

Procedimiento:

Preparación de las soluciones de digestión

- Solución de digestión 0.21 N, solución de digestión A
Disolver en agua destilada 10.216 g de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$), previamente secado a 103°C durante 2 horas, 167 mL de ácido sulfúrico concentrado y 33.3 g de sulfato de mercurio, aforar a un litro con agua destilada
- Reactivo ácido sulfúrico, solución de digestión B
Pesar 10.12 g de sulfato de plata y adicionar un litro de ácido sulfúrico concentrado (el sulfato de plata tarda de uno a dos días en disolverse) previamente secar.

Nota: Esta solución es estable hasta 3 meses cuando se mantiene a 4°C

Método a reflujo cerrado/ método espectrofotométrico

- Precalear el horno para digerir la muestra a 165°C
- Tomar cuidadosamente 2 mL de muestra por triplicado previamente homogeneizada dentro de los tubos de reacción. Cerrar inmediatamente para evitar que se escapen los vapores, asegurarse de que están herméticamente cerrados

Nota: Las muestras se realizan por triplicado para asegurar que las mediciones son precisas, pues si dos valores son muy parecidos y el tercero no, este último se descarta

- Colocar en los tubos de reacción 1 mL de la disolución de digestión A

Nota. La disolución es fuertemente ácida y el tubo se calienta en este proceso, trabajar con guantes aislantes y bajo una campana de extracción

- 4.- Añadir cuidadosamente 3 mL de la disolución de digestión B
- 5.- Colocar 2 mL de agua des-ionizada por triplicado, en un tubo para la determinación del blanco de reactivos
- 6.- Colocar todos los tubos en el horno previamente calentado a 165°C y reflujar por 30 min
- 7.- Retirar los tubos del digestor y dejar que los tubos se enfríen a temperatura ambiente, permitiendo que cualquier precipitado se sedimente
- 8.- Medir la absorbancia en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 600nm y determinar la concentración de la muestra (mg O₂/L) con la curva de calibración

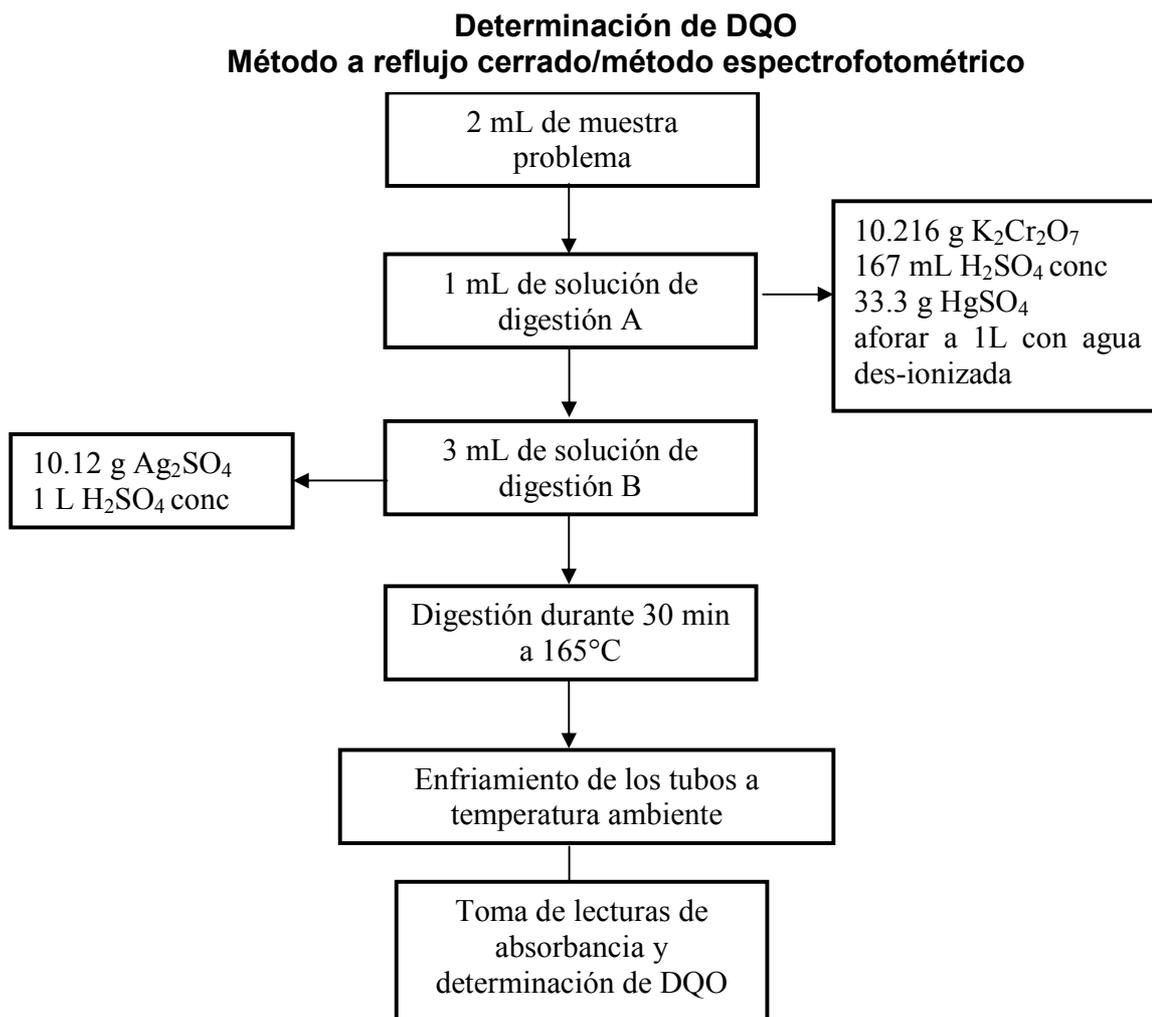


Figura B.2 Diagrama de flujo simplificado

Técnica para obtener la curva de calibración, necesaria para determinar las concentraciones de la DQO_{soluble}

Reactivos:

- Biftalato de potasio C₈H₅KO₄
- Agua destilada
- Solución de digestión A

- Solución de digestión B

Material y equipo:

- Espectrofotómetro Spectronic 21D
- Espátula
- Navecilla
- Piseta
- Doce matraces aforados de 50 mL
- Propipeta
- Micropipeta
- Pipeta de 10 mL
- Pipeta de 5 mL
- Pipeta de 1 mL

Procedimiento:

1. En una navecilla se pesan aproximadamente y con precisión 0.851 g de biftalato de potasio (se deshacen los grumos y se seca el biftalato de potasio a 120°C), se disuelve en agua en un matraz aforado y se aforar a 1L

Nota: Esta disolución de biftalato de potasio es estable hasta por 3 meses cuando se mantiene en refrigeración y si no se observa crecimiento biológico

2. En los matraces aforados de 50 mL se preparan las siguientes disoluciones, como se muestra en la Tabla B.2.

3 Tomar cuidadosamente 2 mL de cada uno de los 10 matraces de $C_8H_5KO_4$ -agua destilada

Nota. Los 10 matraces que se preparan de $C_8H_5KO_4$ -agua destilada se realizan por triplicado para obtener valores promedios de absorbancia más precisos y exactos.

4.- Agregar a la cantidad de muestra anterior de $C_8H_5KO_4$ -agua destilada, 1 mL de la disolución de digestión A

5.- Añadir cuidadosamente 3 mL de la disolución de digestión B

6.- Colocar todos los tubos en el horno previamente calentado a 165°C y reflujar por 30 min

7.- Retirar los tubos del digestor y dejar que los tubos se enfríen a temperatura ambiente, permitiendo que cualquier precipitado se sedimente

8.- Medir la absorbancia en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 600nm y determinar la concentración de la muestra ($mg O_2/L$) con la curva de calibración

Tabla B.2 Preparación de la curva de calibración para DQO

Matraz	Concentración mgO_2/L	mL ($C_8H_5KO_4$)	mL agua destilada
1	0.00	0	50
2	50	3.12	46.88
3	80	5	45
4	100	6.25	43.75
5	200	12.5	37.5
6	300	18.75	31.25
7	400	25	25
8	500	31.25	18.75
9	600	37.5	12.5
10	800	50	0

B.2.2 Cálculos para determinar la curva de calibración

Para determinar la curva de calibración de DQO es necesario tabular los datos de absorbancia (obtenidas en el paso 6) y la concentración conocida de las muestras estándar

en mgO₂/L. Con los datos obtenidos se grafica absorbancia vs DQO (Tabla B.3). La curva de calibración está representada por la ecuación 1, una recta con ordenada al origen, reportando los resultados en mg de O₂/L (Figura B.3).

$$y = mx + b$$

donde:

x = DQO, mg O₂/L

y = absorbancia

Por tanto: DQO (mg O₂/L) = (absorbancia - b) / m

Se obtuvieron dos curvas de calibración con las siguientes expresiones matemáticas:

Curva de calibración:

$$DQO(\text{mgO}_2 / \text{L}) = \frac{(\text{absorbancia} - 0.0394)}{0.0003}$$

Tabla. B.3 Valores de absorbancia promedio para obtener la curva de calibración

Concentración	Absorbancia
0	0.029
60	0.049
80	0.054
100	0.080
200	0.106
300	0.158
400	0.198
500	0.230
600	0.252
700	0.261
800	0.296

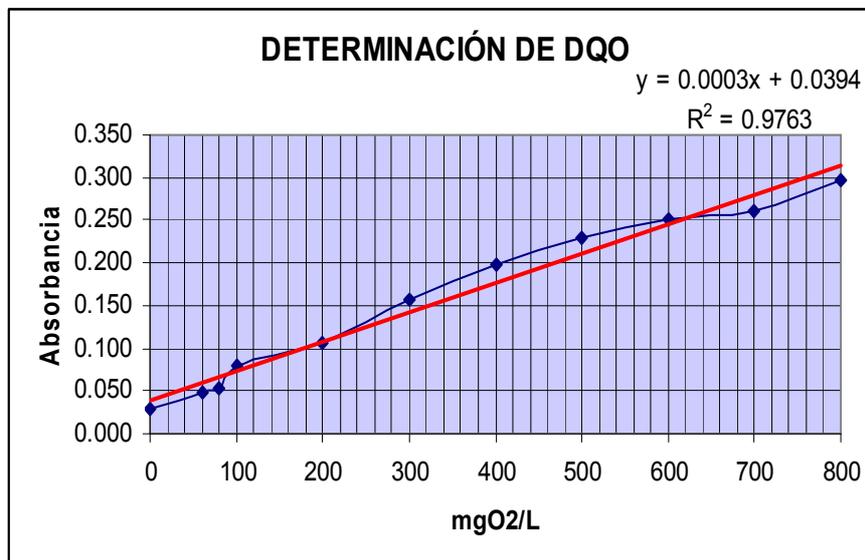


Fig. B.3 Curva de calibración de DQO

B.3 DETERMINACIÓN DE SULFUROS APHA-AWWA-WPCF (Franson, 1995)

Los sulfuros se encuentran a menudo en el agua subterránea, especialmente en manantiales calientes. Su presencia común en las aguas residuales se debe en parte a la descomposición de la materia orgánica, presente a veces en los residuos industriales, pero procedente casi siempre de la reducción bacteriana de los sulfatos.

La concentración umbral para H₂S en agua limpia está comprendida entre 0.025 y 0.25 mg/l. El H₂S ataca directa e indirectamente a los metales y ha producido corrosiones graves en las conducciones de cemento por oxidarse biológicamente a H₂SO₄ en las paredes de las tuberías.

SOLUCIONES PARA DETERMINAR DE SULFUROS S²⁻

1. Ácido clorhídrico 6N.
2. Solución de acetato de Zinc (disolver 220gr. De Zn (C₂H₃O₂)₂*2H₂O en 870 mL de agua, con, o que se obtiene 1L de solución.
3. Solución de NaOH 6N.
4. Solución patrón de yodo, 0.025N (Disolver 20 a 25 gramo de KI en un poco de agua y añadir 3.2 gramos de yodo diluir a 1000mL y estandarizar frente al Na₂S₂O₃ 0.025, utilizando la solución de almidón como indicador.
5. Solución patrón de tiosulfato de sodio Na₂S₂O₃ 0.025N (pesar 6.205 gramos de Na₂S₂O₃ y aforar a 1000mL con agua destilada.
6. Solución de almidón (Disolver 2 gramos de almidón calidad laboratorio y 0.2 gramos de ácido salicílico, como conservador en 100mL de agua destilada caliente.
7. Solución de HCl al 50%.

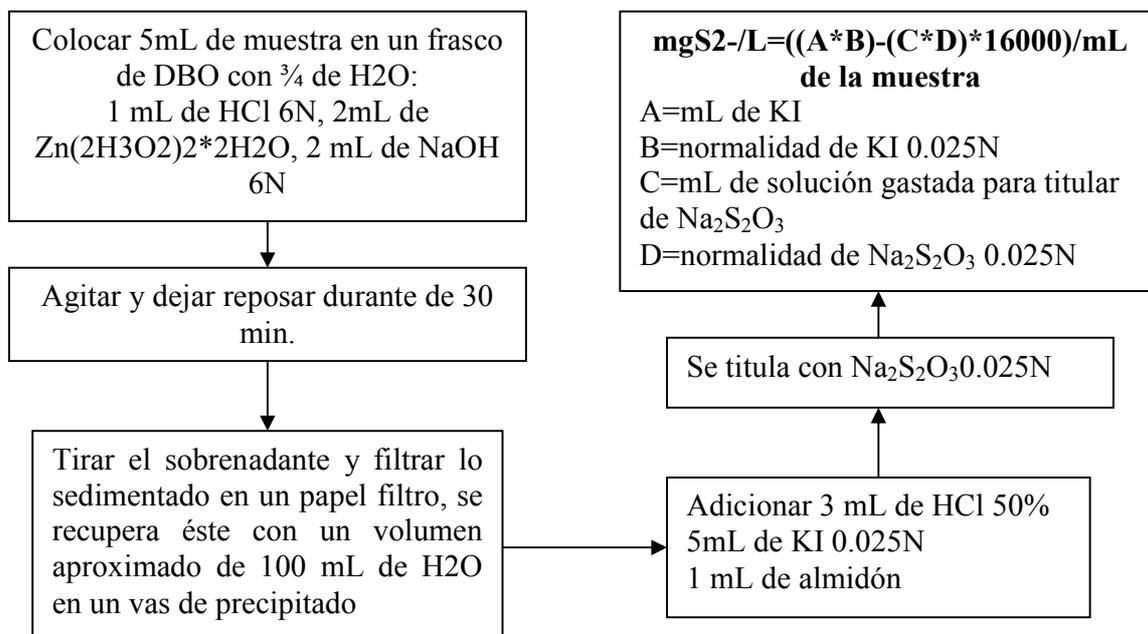


Fig. B.4 Diagrama de procedimiento sulfuros

B.4 ALCALINIDAD

La alcalinidad se determino por un método sencillo o tradicional en donde se hace una titulación de la muestra a un pH de 5.75 y 4.3. La ventaja del método es que ambas determinaciones pueden hacerse sobre la misma muestra y es rápido.

En un vaso de precipitado de 50mL se colocan 10mL de muestra y se titulan con ácido sulfúrico 0.1N hasta un pH de 5.75, se sigue con la titulación hasta un pH de 4.3.

Cálculos:

$$mgCaCO_3 / L = \frac{(VA_{4.3} * EQ * NA)}{VM}$$

donde:

VA4.3= mL de ácido gastados para llegar a pH 4.3

EQ= 50000 (eq CaCO3)

NA = Normalidad del ácido sulfúrico

VM = mL de muestra

La capacidad de amortiguamiento o factor alfa se calcula de la siguiente manera:

$$\alpha = \frac{(VA_{4.3} - VA_{5.75})}{VA_{4.3}}$$

donde:

VA4.3= mL de ácido gastados para llegar a pH 4.3

VA5.75= mL ácido para llegar a pH 5.75

B.5 SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES, FIJOS Y VOLÁTILES APHA-AWWA-WPCF (Frason, 1995)

Los sólidos suspendidos totales (SST) son el residuo no filtrante de una muestra de agua natural o residual industrial o doméstica, se definen como la porción de sólidos retenidos por un filtro de fibra de vidrio que posteriormente se seca a 103-105°C hasta peso constante. Los sólidos suspendidos totales se dividen en volátiles (SSV) y fijos (SSF).

Material

- filtro Gooch con tapón de hule
- matraz de filtración con manguera
- sistema de vacío
- báscula
- estufa a 150°C y 550°C
- desecador
- pipeta de 10mL
- charolas de aluminio

Procedimiento

1. Tomar muestra y preparar diluciones (si es requerido)
2. Poner a peso constante los filtros y charolas para la determinación de sólidos por el método gravimétrico.
3. Colocar un sistema de filtración: adaptador para Gooch, Kitazato y sistema de vacío.
4. Colocar una muestra de agua filtrada mediante una pipeta volumétrica de 10 o 20mL (el volumen de la muestra depende del volumen de la concentración esperada de sólidos disueltos totales)
5. Seleccionar el tamaño de la muestra para obtener entre 2.5 y 200 mg de residuo seco en el filtro. Si se requiere un tiempo de filtrado mayor de 15 min. disminuir la muestra o aumentar el vacío. Registrar el volumen total de muestra filtrada.
6. Una vez filtrado, evaporar la muestra por al menos una hora a 105°C, enfriar en desecador hasta obtener un balanceo de la temperatura y pesar.
7. Repetir el ciclo de secado, enfriamiento en desecador, pesado hasta obtener un peso constante o hasta tener una variación menor del 4% entre pesadas.
8. El cálculo de sólidos suspendidos fijos, volátiles y totales se realiza con la siguiente fórmula:

$$SSF, mg / L = \frac{(B - C) * 1000}{Volumen\ de\ la\ muestra} \quad \text{Obtención de los sólidos suspendidos fijos}$$

$$SSV, mg / L = \frac{(A - B) * 1000}{Volumen\ de\ la\ muestra} \quad \text{Obtención de los sólidos suspendidos volátiles}$$

$$SST, mg / L = SSF + SSV \quad \text{Obtención de los sólidos suspendidos totales}$$

B.6 PRUEBAS PRELIMINARES

Las pruebas preliminares se basaron en el esquema que se presenta en la literatura Fig. B.5 (Tchobanoglous, 1991).

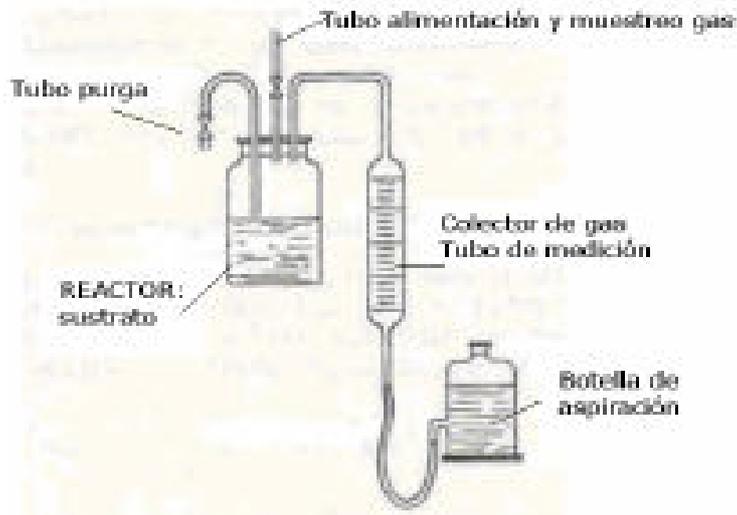


Fig. B.5. Sistema anaerobio a escala de laboratorio

Con base en este sistema se hicieron las pruebas del estudio previo, en las que se utilizaba *vinaza* como fuente de carbono.

APÉNDICE C

ACERVO FOTOGRÁFICO



Foto 1. Llegada de las colas del proceso de beneficio al cárcamo de bombeo



Foto 2. Homogenización de las colas del proceso de beneficio en el cárcamo de bombeo



Foto 3. Cuarto de bombas del cárcamo de bombeo



Foto 4. Depósito de los jales en la presa

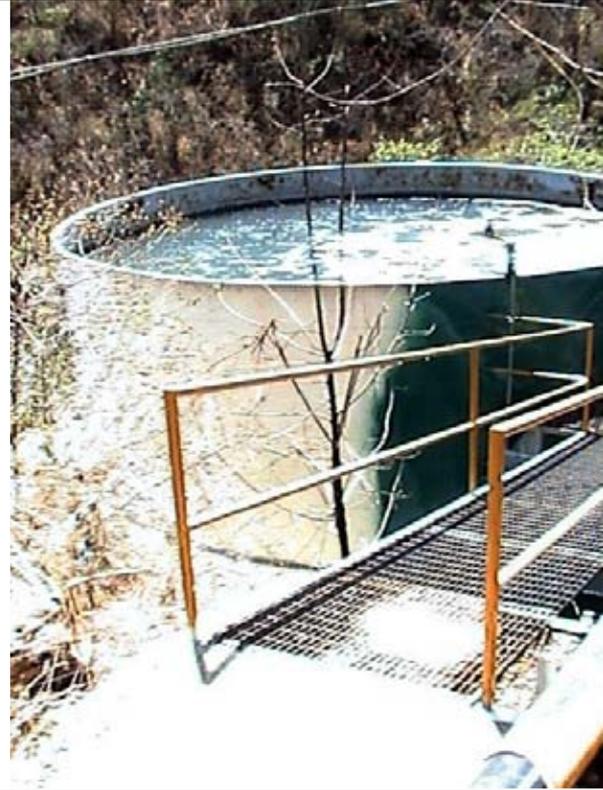


Foto 5. Tanques con agua de reproceso



Foto 6. Presa de jales impacto de erosión a los alrededores



Foto 7. Vieja presa de jales en la planta minera



Foto 8. Nueva presa de jales en la planta minera



Foto 9. Muestra de la materia prima de donde se obtienen los minerales



Foto 10. Laboratorio para el análisis del producto final obtenido en la planta



Foto 11. exterior de la planta del proceso de beneficio



Foto 12. Tanques de flotación del proceso de beneficio



Foto 13. tolvas de minerales para molienda

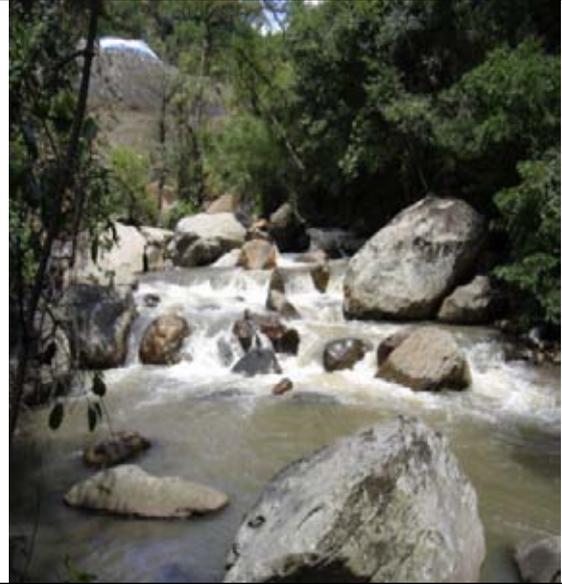


Foto 14. Río que pasa alrededor de la planta minera



Foto 15. Cultivo de microorganismos en el equipo sapromat



Foto 16. Curva de calibración para la determinación de DQO



Foto 17. Pruebas para la determinación de sólidos suspendidos



Foto 18. Fauna encontrada dentro de la planta minera

REFERENCIAS

- Campos, C., Anderson, G. 1991. *The effect of the liquid upflow velocity and the substrate concentration on the start-up and the steady state periods of lab-scale UASB reactors*. In: 6° International Symposium on anaerobic Digestion. São Paulo, Brasil
- Castro-González, A. 2004. *Efecto de la temperatura en la actividad metanogénica y sulfato-reductora de consorcios microbianos en condiciones anaerobias*. Tesis de doctorado. Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas (Ingeniería Química). Facultad de Química, UNAM. México
- Chamy, M. R. 2003. *Archivos de Ingeniería Bioquímica Vol. II "AVANCES EN BIOTECNOLOGÍA AMBIENTAL: Tratamiento de líquidos y sólidos"*. Ediciones Universitarias de Valparaíso, Chile
- Durán-Domínguez, M. C. 1994. *Tratamiento biológico de aguas residuales de la industria química de proceso*, Programa de Ingeniería Química Ambiental y Química Ambiental, Facultad de Química, UNAM. México
- Frason, A.M. Dir. Ed. 1995. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation. 19ed., Díaz de Santos Eds. Madrid, España
- Guido-Martínez, J.A. 2009. Tesis profesional en proceso. Facultad de Química, UNAM. México
- García-Arreola, S.L. 2006. *Neutralización del trióxido de azufre con hidróxido de magnesio en la combustión de hidrocarburos pesados*. Tesis de Maestría en Ingeniería Ambiental (Aire). Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería, UNAM. México
- González-Sandoval, M.R. 2006. *Generación de lixiviados ácidos en jales ricos en pirita*. Tesis de maestría en Ingeniería Ambiental (Sustancias y residuos peligrosos). PMyDI. Facultad de Química, UNAM. México
- Hulshoff-Pol, L. 1989. *The phenomenon of granulation of anaerobic sludge*. Tesis doctoral. Universidad Agrícola de Wageningen. Holanda
- Lema, J.M.; Méndez, R., Soto, M. 1992. *Bases cinéticas y microbiológicas en el diseño de digestores "anaerobios"*. Ingeniería Química, XXIV(Enero):191-201
- Lettinga G,A.; van Velsen, A.; Hobma, S; de Zeeuw, W. y Klapwijk, A. 1980. *Use of the Upflow Sludge Blanket reactor concept for biological wastewater treatment, specially for anaerobic treatment*. Biotechnology & Bioengineering, Vol. Núm. 22, 699-734
- Lizárraga-Mendiola, L.G. 2008. *Afectación de una presa de jales de sulfuros masivos a la hidrogequímica de los escurrimientos superficiales aledaños*. Tesis de Doctorado en

Ciencias. Programa de Posgrado en Ciencias de la Tierra. Geología Ambiental, UNAM. México

Luptakova, A.L., Kusnierova, M. 2004. *Bioremediation of acid mine drainage contaminated by SRB*. Hydrometallurgy, 77:97–102

Monroy, O. 1997 *Sistemas de reactores anaerobios*. Memorias. VIII Curso Avanzado sobre Procesos Biotecnológicos. Junio 30 a Julio 11. Cuernavaca, Morelos, México

Ojeda-Berra, L. 2008. *Modelo matemático de un reactor anaerobio con bacterias sulfatorreductoras para el tratamiento del efluente del proceso de flotación de una planta minera* Tesis de maestría en Ingeniería Química (Procesos). Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería, Facultad de Química, UNAM. México

Ojeda-Berra, L., Ríos-Vázquez, J.L., Durán-de-Bazúa, C. 2008. *Tratamiento de efluentes mineros*. En Segundo Taller Expertos en residuos mineros su impacto y alternativa. UNAM Facultad de Química/Universidad de Guanajuato. México

Pacheco-Gutiérrez, L.A. 2006. *Propuesta de aprovechamiento integral del agua de proceso de una empresa minera empleando sistemas biológicos anaerobios*. Tesis de maestría en Ingeniería Química (Procesos). Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería, Facultad de Química, UNAM. México

Rincón-Acelas, I.R. 2008. *Cinética de la degradación anaerobia termofílica de vinazas de caña*. Tesis de maestría en Ingeniería Ambiental (Agua). Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería, Facultad de Química, UNAM. México

Tchobanglous, G. 1991. *Wastewater engineering Treatment, disposal, and reuse (Metcalf & eddy)*, McGraw-Hill. Nueva York, México

Winkler, M. A. 1996. *Tratamiento biológico de aguas de desecho*. Ed. Limusa, México

Zegers, F. 1987. *Microbiología, arranque y operación de sistemas de flujo ascendente con manto de lodos UASB*. Manual de curso. Universidad del Valle, CVC y Universidad Agrícola de Wageningen. Cali, Colombia

Información electrónica

Anónimo. 2008a. *Capítulo 5. Crecimiento microbiano*. Dirección (Consulta, 20 de agosto 2008): http://www.science.oas.org/Simbio/mbio_ind/cap5_mi.pdf

Anónimo. 2008b. *Nutrientes y gases: Azufre*. Dirección (Consulta, 14 de agosto 2008): <http://www.uprm.edu/biology/profs/massol/manual/p3-azufre.pdf>

Anónimo. 2008c. *Control del drenaje ácido de minas*. Dirección (Consulta 10 de septiembre 2008):

https://www.u-cursos.cl/ingenieria/2008/2/BT53C/1/material_docente/objeto/186118

Brierley, C. L.; A. P. Briggs, 2008. **Minerals Biooxidation/Bioleaching: Guide to Developing an Economically Viable Process**. En: PDAC Annual Meeting, Toronto, Canada, March, 1997. Dirección: (Consulta, 10 de septiembre 2008): <http://www.monografias.com/trabajos12/lixivia/lixivia.shtml>

Díaz-Báez, M.; Espitia, S. y Molina, F. 2008. **Digestión anaerobia, una aproximación a la tecnología**. UNIBIBLIOS. Bogotá, Colombia (2007). Dirección (consulta 25 de agosto 2008): <http://www.ingenieroambiental.com/4014/arranque.pdf>

Herrera, L., Hernández, J., Ruiz, P. 2007. **Reducción biológica de sulfatos: Estudio bibliográfico**. Informe a Gerencia Técnica CODELCO (1989). Dirección (Consulta, 20 agosto 2007): <http://www.ing.uchile.cl/~leherrer/BT53A/minera/primera.html>

Herrera, L., Hernández, J., Sáez, C. 2008. **Opciones tecnológicas asociadas a las bacterias reductoras del sulfato**. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile (2007). Dirección (Consulta, 28 agosto 2008): <http://www.ing.uchile.cl/~leherrer/iq651/Apunte1/Fisicoqapu01.htm>

Herrera, L., Hernández, J. 2008. **Opciones tecnológicas asociadas a las bacterias reductoras del sulfato**. Santiago, Chile (2007). Dirección (Consulta, 4 de septiembre 2008): www.xpertingenieria.com/experiencia/reductoras/reductoras.shtm

Higueras, P., Oyarzun, R. 2008. **Mineralogía y Residuos mineros**, Madrid, España. Dirección (Consulta, 5 de septiembre 2008): http://www.uclm.es/users/higueras/MGA/Tema00_Intro.htm

INE. 2005. **Fuentes de contaminación en México**. Instituto Nacional de Ecología. Dirección (Consultada 28 marzo 2008): <http://www.ine.gob.mx/ueajei/publicaciones/libros/372/fuentes.html>

INEGI. 2005. **Participación de los estados en el valor total de la producción minera durante el año 2004**, Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática. Dirección (Consultada 15 Enero 2009): http://www.fifomi.gob.mx/web/Portals/0/Documentos/InfGeneral/Estadisticos/10%20p_EP_M%20Nnal.pdf

Lam-Esquenazi, E. 2008. **Diseño de un biorreactor anaeróbico para el tratamiento de aguas residuales en la producción de agua potable**. Memorias del XXVII Congreso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, Porto Alegre, Brasil (2007). Dirección (Consultada 15 Enero 2008): <http://www.bvsde.ops-oms.org/bvsaidis/aresidua/i-142.pdf>

Manual de laboratorio de microbiología aplicada. 2008. **Apéndice A: Composición y preparación de medios de cultivo** Dirección (Consulta 16 de agosto 2008) http://www.azc.uam.mx/cbi/quimica/microbiologia/ap_a.pdf

NOM-052-SEMARNAT-2005. **Que establece las características ,el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos.** Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Dirección (Consultada 28 marzo 2008): http://www.semarnat.gob.mx/leyesy normas/Normas%20Oficiales%20Mexicanas%20vigentes/NOM%20052_23_JUN_2006.pdf

Pía-Mena, María, **Tratamiento de los Efluentes Mineros**, Gerente de Estudios Aguas y Riles S.A. Dirección (Consulta 24 enero 2009): <http://www.aguasyriles.cl/noticias/noticia5.htm>

Polo, F., Bewtra, J. 2006. **Effect of hydraulic retention time and attachment media on sulfide production by sulfate reducing bacteria.** Department of Civil and Environmental Engineering, University of Windsor, Windsor, Canadá. Dirección (Consulta 1 septiembre 2007): <http://jees.nrc.ca/>

Simon E., 2008. **Los metales pesados en las aguas residuales.** Grupo de Fisicoquímica de Procesos Industriales y Medioambientales, FQPIMA. Universidad Complutense de Madrid. España. Dirección (Consulta 30 septiembre 2008): <http://weblogs.madrimasd.org/remtavares/archive/2008/02/02/83698.aspx>

Van Haandel, A. y Lettinga, G. 1994. **Tratamiento Anaeróbico de Esgotos.** Editora EPGRAF. Campina Grande, Brasil. Dirección (Consulta, 15 de enero 2008): www.uasb.gov