



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**EFFECTO DE LA PROPORCIÓN DE  $DQO/SO_4^{2-}$  DE UN EFLUENTE LÍQUIDO  
PROVENIENTE DEL PROCESO DE FLOTACIÓN DE UNA PLANTA MINERA  
DURANTE SU TRATAMIENTO BIOLÓGICO MEDIANTE UN REACTOR  
ANAEROBIO DE LECHO DE LODOS DE FLUJO ASCENDENTE (RALLFA)**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**INGENIERO QUÍMICO**

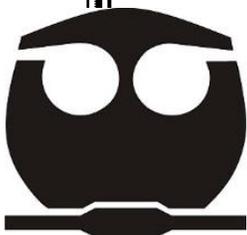
**P R E S E N T A:**

**RODRIGO CUÉLLAR BRISEÑO**

**DIRECTORA DE TESIS:**

**DRA. MARISELA BERNAL GONZÁLEZ**

**CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., 2019**





Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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:** M. en A.I. Landy Irene Ramírez Burgos

**VOCAL:** M. en C. Rolando Salvador García Gómez

**SECRETARIO:** Dra. Marisela Bernal González

**1ER. SUPLENTE:** Dr. José Agustín García Reynoso

**2DO. SUPLENTE:** Profa. Dra.-Ing. María del Carmen Durán Domínguez de Bazúa

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

Laboratorios 301, 302, 303 de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental

Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Química, UNAM

**ASESOR DEL TEMA:**

Dra. en Ing. Marisela Bernal González

\_\_\_\_\_

**SUPERVISOR TÉCNICO:**

Dr.-Ing. María del Carmen Durán Domínguez de Bazúa

\_\_\_\_\_

**SUSTENTANTE:**

Rodrigo Cuéllar Briseño

\_\_\_\_\_

## **DECLARATORIA**

*Declaro conocer el Código de Ética de la Universidad Nacional Autónoma de México, plasmada en la Legislación Universitaria en las definiciones de integridad y honestidad ahí especificadas, aseguro mediante mi firma al calce que el presente trabajo es original y enteramente de mi autoría. Todas las citas de, o referencias a, la obra de otros autores aparece debida y adecuadamente señalados, así como acreditadas mediante los recursos editoriales convencionales.*

---

*Sustentante*

*Rodrigo Cuéllar Briseño*

## **Reconocimientos institucionales**

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) de la UNAM: Los reactivos, consumibles y materiales empleados en esta investigación fueron adquiridos con el apoyo financiero parcial del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT), “Tratamiento de un efluente proveniente del proceso de flotación de una planta minera mediante un reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA)” Clave IN115118. Algunos de los pequeños equipos fueron adquiridos con los proyectos del Programa de Apoyo a Proyectos para la Innovación y Mejoramiento de la Enseñanza (PAPIME) “Apoyo a la enseñanza experimental de los laboratorios terminales de las carreras que se imparten en la Facultad de Química de la UNAM”, “Apoyo a la enseñanza experimental de las asignaturas terminales de las carreras que se imparten en la Facultad de Química de la UNAM” y “Desarrollo de material didáctico para las asignaturas ingeniería ambiental y estancia académica de la carrera de ingeniería química con base en estudios de caso” Claves EN103704, PE101709 y PE-100514, respectivamente

También contribuyó con recursos financieros parciales el Programa de Apoyo a la Investigación y el Posgrado de la Facultad de Química de la UNAM, PAIP, Claves 50009067 y 50009065

Finalmente, se agradece a la mina cooperante por el agua de su proceso de flotación, desde su recolección en sus instalaciones hasta su envío a los laboratorios de la UNAM, así como por las visitas técnicas a sus instalaciones

# Índice

	<b>Página</b>
<b>Resumen</b>	1
<b>Capítulo I. Planteamiento del problema</b>	2
1.1. Introducción	2
1.2. Hipótesis	3
1.3. Justificación	3
1.4. Objetivo	6
1.4.1. Objetivo general	6
1.4.2. Objetivos particulares	6
<b>Capítulo II. Marco teórico</b>	8
2.1. Proceso de flotación	8
2.2. Tratamiento de aguas residuales	8
2.2.1. Tratamiento químico	9
2.2.2. Tratamiento fisicoquímico	9
2.2.3. Tratamiento biológico	10
2.3. Reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA)	11
2.4. Sulfato reducción	13
2.5. Factores que afectan el proceso anaerobio (Poblete-Mier, 2015)	16
2.6. Caso de estudio	17
<b>Capítulo III. Metodología</b>	19
3.1. Muestra del agua de proceso	19
3.2. Reactor	19
3.3. Alimentación	20
3.3.1. Agua residual sintética (ARS)	21
3.3.2. Medio general	21
3.3.3. Etapas de operación	22
3.4. Parámetros de seguimiento	23
3.4.1. Determinación de la temperatura	24
3.4.2. Determinación de la conductividad eléctrica	25
3.4.3. Determinación de pH	25
3.4.4. Determinación del factor de alcalinidad ( $\alpha$ )	26
3.4.5. Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO)	26
3.4.6. Determinación de sulfuros	27
3.4.7. Determinación del ion sulfato	27
3.5. Análisis estadístico de los datos experimentales	27
<b>Capítulo IV. Resultados y discusión</b>	29
4.1. Caracterización del agua de proceso	29
4.2. Criterios y discusión de la alimentación del RALLFA	29
4.3. Seguimiento del pH	31

	<b>Página</b>	
4.4.	Seguimiento de temperatura y conductividad	34
	4.4.1. Temperatura	34
	4.4.2. Conductividad eléctrica	37
4.5.	Seguimiento del factor de alcalinidad ( $\alpha$ )	40
4.6.	Seguimiento de la demanda química de oxígeno (DQO)	43
4.7.	Seguimiento de sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ )	46
4.8.	Seguimiento de sulfuros ( $\text{S}^{2-}$ )	49
4.9.	Relación DQO/ $\text{SO}_4^{2-}$	52
	<b>Capítulo V. Conclusiones y recomendaciones</b>	<b>56</b>
5.1.	Conclusiones	56
5.2.	Recomendaciones	57
	<b>Anexos</b>	<b>58</b>
Anexo 1.	Determinación de pH, temperatura y conductividad	59
Anexo 2.	Determinación del factor de alcalinidad ( $\alpha$ )	61
Anexo 3.	Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO)	63
Anexo 4.	Determinación de sulfuros ( $\text{S}^{2-}$ )	66
Anexo 5.	Determinación de sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ )	69
Anexo 6.	Disposición de los residuos generados en la investigación	72
Anexo 7.	Bibliografía	74

### Índice de Tablas

	<b>Página</b>	
Tabla 2.1.	Fuentes de carbono para MSR (Espinosa-González, 2015)	13
Tabla 3.1.	Formulación para la preparación del ARS1 (Orduña-Bustamante, 2012)	21
Tabla 3.2.	Diferencias del ARS por etapa.	22
Tabla 3.3.	Preparación del medio general (Poblete-Mier, 2015)	22
Tabla 3.4.	Etapas de operación	23
Tabla 3.5.	Parámetros de seguimiento (López-Lerliche, 2016)	24
Tabla 4.1.	Caracterización del agua del proceso de flotación en estudio	29
Tabla 4.2.	Estequiometría de la reacción de sulfato-reducción utilizando como compuestos orgánicos representativos acetato y lactato (Sánchez-Andrea, 2014)	30
Tabla 4.3.	Análisis de varianza de los datos de pH en el efluente	33
Tabla 4.4.	Prueba de rangos múltiples para los valores de pH en el efluente	33
Tabla 4.5.	Análisis de varianza para los datos de temperatura	36
Tabla 4.6.	Prueba de rangos múltiples para los valores de temperatura	36
Tabla 4.7.	Análisis de varianza de los datos de conductividad eléctrica	38
Tabla 4.8.	Prueba de rangos múltiples para los valores de conductividad eléctrica	39
Tabla 4.9.	Análisis de varianza de los datos de alcalinidad	41
Tabla 4.10.	Prueba de rangos múltiples para los valores de alcalinidad	42
Tabla 4.11.	Análisis de varianza de los datos de DQO	45
Tabla 4.12.	Prueba de rangos múltiples para los valores de DQO	45
Tabla 4.13.	Análisis de varianza de los datos de sulfatos.	48

Tabla 4.14.	Prueba de rangos múltiples para los valores de sulfatos	48
Tabla 4.15.	Análisis de varianza de los datos de sulfuros	51
Tabla 4.16.	Prueba de rangos múltiples para los valores de sulfuros	51
Tabla 4.17.	Efecto de la relación DQO/SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> para cada etapa de la investigación sobre los parámetros estudiados	53
Tabla A1.1.	Seguimiento semanal de la determinación de pH, temperatura y conductividad eléctrica en el influente y efluente	60
Tabla A2.1.	Seguimiento semanal de la determinación del factor de alcalinidad	61
Tabla A3.1.	Seguimiento semanal de la determinación de DQO	65
Tabla A4.1.	Seguimiento semanal de la determinación de S <sup>2-</sup>	68
Tabla A5.1.	Seguimiento semanal de la determinación de SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	71

## Índice de Figuras

	<b>Página</b>	
Figura 1.1.	Participación por mineral en el valor de la producción minero metalúrgica en México durante el 2017 (SE, 2018)	4
Figura 1.2a.	Circuito de flotación en la mina cooperante (Pacheco-Gutiérrez, 2006)	5
Figura 1.2b.	Presa de jales que recibe agua de flotación y los sólidos residuales o ganga, mezcla conocida como jales (Pacheco-Gutiérrez, 2006)	5
Figura 1.2c.	Tanque de agua de reproceso bombeada desde la presa de jales (Pacheco-Gutiérrez, 2006)	6
Figura 1.2d.	Presencia de agentes tensoactivos o surfactantes residuales en el agua de reproceso (fuente de carbono) (Pacheco-Gutiérrez, 2006)	6
Figura 2.1.	Esquema de un RALLFA (Ojeda-Berra, 2008)	12
Figura 2.2.	Diagrama esquemático del proceso (Pacheco-Gutiérrez, 2006)	18
Figura 3.1.	Reactor tipo RALLFA (Poblete-Mier, 2015)	19
Figura 3.2.	RALLFA a escala de laboratorio instalado (Poblete-Mier, 2015)	19
Figura 3.3.	Sistema completo del RALLFA (Poblete-Mier, 2015)	19
Figura 4.1.	Seguimiento de la determinación de pH durante las 30 semanas de experimentación	31
Figura 4.2.	Gráfico de medias de los datos de pH en el efluente por etapas	34
Figura 4.3.	Seguimiento de la determinación de temperatura durante las 30 semanas de experimentación	35
Figura 4.4.	Gráfico de medias de los datos de temperatura por etapas	37
Figura 4.5.	Seguimiento de la determinación de conductividad eléctrica durante las 30 semanas de experimentación	38
Figura 4.6.	Gráfico de medias de los datos de conductividad eléctrica por etapas	39
Figura 4.7.	Seguimiento de la determinación del factor de alcalinidad durante las 30 semanas de experimentación	41
Figura 4.8.	Gráfico de medias de los datos de alcalinidad por etapas	42
Figura 4.9.	Seguimiento de la determinación de la DQO durante las 30 semanas de experimentación	43
Figura 4.10.	Porcentaje de la remoción de DQO durante las 30 semanas de	44

	experimentación	
Figura 4.11.	Gráfico de medias de los datos de DQO por etapas	46
Figura 4.12.	Seguimiento de la determinación de $\text{SO}_4^{2-}$ durante las 30 semanas de experimentación	47
Figura 4.13.	Porcentaje de la remoción de $\text{SO}_4^{2-}$ durante las 30 semanas de experimentación	47
Figura 4.14.	Gráfico de medias de los datos de sulfatos por etapas	49
Figura 4.15.	Seguimiento de la determinación de $\text{S}^{2-}$ durante las 30 semanas de experimentación	50
Figura 4.16.	Gráfico de medias de los datos de sulfuros por etapas	52
Figura 4.17.	Correlación entre el porcentaje de $\text{H}_2\text{S}$ no ionizado en los sulfuros totales con respecto al pH del RALLFA	55
Figura A1.1.	Diagrama de bloques para la determinación de pH	59
Figura A1.2.	Diagrama de bloques para la determinación de temperatura y conductividad eléctrica	59
Figura A2.1.	Diagrama de bloques para la determinación del factor de alcalinidad	61
Figura A3.1.	Diagrama de bloques para la determinación de la DQO	64
Figura A3.2.	Curva de calibración para DQO	64
Figura A4.1.	Diagrama de bloques para la determinación de $\text{S}^{2-}$ por el método iodométrico	67
Figura A5.1.	Diagrama de bloques para la determinación de $\text{SO}_4^{2-}$	69
Figura A5.2.	Curva de calibración de $\text{SO}_4^{2-}$	70
Figura A6.1.	Etiqueta oficial para la identificación de residuos	72
Figura A6.2.	Solicitud para la disposición de residuos	73

## Glosario

Abs	Absorbancia
AGV	Ácidos grasos volátiles
APM	Arqueas productoras de metano
ARS	Agua residual sintética
BaCl <sub>2</sub>	Cloruro de bario
BaSO <sub>4</sub>	Sulfato de bario
°C	Grados Celsius
CaCl <sub>2</sub>	Cloruro de calcio
CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	Cloruro de calcio dihidratado
CaO	Óxido de calcio
Ca(OH) <sub>2</sub>	Hidróxido de calcio
C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	Sacarosa
CH <sub>4</sub>	Metano
CH <sub>3</sub> COOH	Ácido acético
CH <sub>3</sub> COONa.3H <sub>2</sub> O	Acetato de sodio trihidratado
CH <sub>2</sub> O	Formaldehído
cm	Centímetro
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
CuFeS <sub>2</sub>	Calcopirita
DIF	Detector de ionización de flama
Digestión	Proceso en ausencia de oxígeno que descompone materia orgánica, especialmente en el aparato digestivo de mamíferos. Por extensión, en los albores de la química a los procesos en ausencia de oxígeno se les denominó digestiones. Desafortunadamente, por ignorancia, se le agrega el adjetivo anaerobio que es totalmente innecesario ya que la digestión es inherentemente anaerobia. Hay algunos colegas, especialmente con poca formación química, que se atreven a usar los términos digestión aerobia por degradación aerobia, una aberración, ya que la digestión NO ES AEROBIA (nota de la supervisora técnica)
DQO	Demanda química de oxígeno
EPT	Elementos potencialmente tóxicos
FD	Factor de dilución
Fe <sub>2</sub> S	Sulfuro de hierro
FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	Sulfato de hierro heptahidratado
Fig.	Abreviatura de la palabra figura
g	Gramos
H <sup>+</sup>	Protón
H <sub>2</sub>	Hidrógeno
H <sub>2</sub> O	Agua
H <sub>2</sub> S	Ácido sulfhídrico
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico

HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Anión de bicarbonato
HCl	Ácido clorhídrico
HS <sup>-</sup>	Ion sulfuro
K	Kelvin (unidad de temperatura absoluta)
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Dicromato de potasio
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Monofosfato de potasio
KI	Ioduro de potasio
KNO <sub>3</sub>	Nitrato de potasio
k	Kilo (prefijo)
Km	Kilómetro
L	Litros
μ	Micro (prefijo)
m	Metros
Masa	La masa es una propiedad característica de los cuerpos. Es su cantidad de materia, y no depende de la intensidad del campo gravitatorio, ni de su posición en el espacio (ver abajo peso)
MG	Medio general de cultivo
mg	Miligramos
mg/L	Miligramos por litro
MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Cloruro de magnesio hexahidratado
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	Sulfato de magnesio heptahidratado
mL	Mililitros
mm	Milímetros
mmHg	Milímetros de mercurio
MSR	Microorganismos sulfato-reductores
NA	No aplica
NaCl	Cloruro de sodio
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Carbonato de sodio
NaHCO <sub>3</sub>	Bicarbonato de sodio
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Bifosfato de sodio
NaOH	Hidróxido de sodio
Na <sub>2</sub> S	Sulfuro de sodio
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O	Tiosulfato de sodio pentahidratado
NaSO <sub>4</sub>	Sulfato de sodio
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sulfato de amonio
n.d.	No determinado
OH <sup>-</sup>	Ion hidroxilo
P	Fósforo
Peso	Como se mencionó arriba, la masa es la cantidad de materia de los cuerpos. La unidad de medida de la masa es el kilogramo (kg) y se mide usando una balanza. La masa (la cantidad de materia) de cada cuerpo es atraída por la fuerza de gravedad de la Tierra. Esa fuerza de atracción hace que el cuerpo (la masa) tenga un peso, que se cuantifica con una unidad diferente: el Newton (N)

Peso

Un ejemplo simple: Un niño cuya masa se puede calcular en unos 36 kilogramos (medidos en la Tierra, en una balanza), pesa (en la Tierra, pero cuantificados con un dinamómetro) 352.8 Newtons (N). Si este niño estuviera en la Luna, su masa seguirá siendo la misma (la cantidad de materia que lo compone no varía, sigue siendo el mismo niño, el cual puesto en una balanza en la Luna seguirá teniendo una masa de 36 kilogramos), pero como la fuerza de gravedad de la Luna es 6 veces menor que la de la Tierra, el niño PESARÁ 58.68 Newtons (N). Diferencias entre masa y 'peso'

(<http://cienciasprimeroeso.blogspot.mx/2015/04/masa-versus-peso.html>):

Características de masa	Características de peso
1. Es la cantidad de materia que tiene un cuerpo.	1. Es la fuerza que ocasiona la caída de los cuerpos.
2. Es una magnitud escalar.	2. Es una magnitud vectorial.
3. Se mide con la balanza.	3. Se mide con el dinamómetro.
4. Su valor es constante, es decir, independiente de la altitud y latitud.	4. Varía según su posición, es decir, depende de la altitud y latitud.
5. Sus unidades de medida son el gramo (g) y el kilogramo (kg).	5. Sus unidades de medida en el Sistema Internacional son la dina y el Newton.
6. Sufre aceleraciones	6. Produce aceleraciones.

pH

Potencial de hidrógeno

PbS

Sulfuro de plomo

RALLFA

Reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente

S<sup>2-</sup>

Sulfuros

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

Sulfatos

T

Temperatura ( $\theta$ )

ton

Toneladas

TRH

Tiempo de residencia hidráulico (en la Convención Internacional de la Water Pollution Control Federation, en 1980, se decidió denominar tiempo de residencia al de los fluidos, líquidos o gases, dentro de un reactor y tiempo de retención al de los sólidos, como la biomasa)

*UASB reactor*

Siglas en inglés para *Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor*

UV

Ultravioleta

ZnS

Sulfuro de zinc

## **Símbolos**

°	Grados
%	Porcentaje
$\alpha$	Factor usado para evaluar la alcalinidad “carbonática” a dos diferentes valores de pH (5.75 y 4.3) que permite realizar el seguimiento de reactores anaerobios para evitar su acidificación
+	Más
-	Menos
±	Más / Menos
=	Igual
>	Mayor que
<	Menor que

Esta tesis usa el punto decimal de acuerdo con la norma oficial mexicana correspondiente (DOF, 2009).

## RESUMEN

La presente investigación tiene por objetivo determinar el efecto de la relación DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> en el tratamiento de un efluente líquido proveniente del proceso de flotación de una planta minera sometido a un tratamiento biológico mediante un reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA) enriquecido con agua residual sintética. El tratamiento consiste en utilizar microorganismos sulfato-reductores (MSR) para convertir los sulfatos existentes en el efluente minero en sulfuros, los cuales pueden usar como fuente de energía los compuestos carbonosos residuales del mismo efluente. Para lograr una mayor eficiencia, es necesario un sustrato adicional. Se utilizó un agua residual sintética que imita el contenido de un agua residual municipal cruda. También se usaron medio general de cultivo y ácido láctico. Se empleó un reactor a escala laboratorio de vidrio con un volumen de 2.2 L. El cual fue alimentado con 150 mL del influente preparado mediante una bomba peristáltica diariamente durante 30 semanas. Las condiciones de la alimentación cambiaron durante 8 etapas. El seguimiento de la efectividad del tratamiento fue a partir de la evaluación de diversos parámetros: pH, temperatura (T), conductividad eléctrica, factor de alcalinidad ( $\alpha$ ), demanda química de oxígeno (DQO), sulfatos (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) y sulfuros (S<sup>2-</sup>). Los resultados muestran que la mejor relación DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> usada fue de 0.79, la cual fue la más alta durante la investigación. Se consiguió una remoción de sulfatos de 67% y una remoción de materia orgánica medida como DQO del 85%.

**Palabras clave:** Relación DQO/ SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Sulfato-reducción, RALLFA, Tratamiento de aguas residuales

# Capítulo I

## Planteamiento del problema

### 1.1. Introducción

La actividad minera ha estado estrechamente relacionada con el desarrollo económico de México a partir de su conquista por España y después en su período supuestamente independiente. Este desarrollo conlleva un costo adicional, el impacto ambiental. Siendo el agua uno de los recursos más afectados en este proceso es necesario encontrar una solución que ayude con su reaprovechamiento disminuyendo así el impacto ambiental de la minería sobre este recurso natural.

Ya que los sistemas biológicos son los que tienen los costos de operación más bajos, se perfilan como la mejor opción a desarrollar. La única desventaja que tienen es la de requerir una fuente de carbono suficiente para que los microorganismos sulfato reductores realicen sus funciones metabólicas adecuadamente (Espinosa-González, 2015).

En la presente investigación se usó un reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA) para tratar un efluente proveniente del proceso de flotación de una planta minera. La cual consistió en utilizar microorganismos sulfato reductores para reducir los sulfatos del efluente en sulfuros usando como fuente de carbono los compuestos orgánicos presentes en el agua residual complementando con otro sustrato.

Por lo que en esta investigación se hizo énfasis en evaluar distintas proporciones de DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> con la finalidad de observar su efecto en la eficiencia del proceso. De esta manera, los resultados y conclusiones pueden ser la base para un proceso acoplado a la actividad minera que permita recircular el agua ya tratada minimizando la demanda de agua fresca de los alrededores del lugar.

## 1.2. Hipótesis

A una relación DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> de 0.67, en la que teóricamente toda la materia carbonosa disponible puede ser utilizada para llevar a cabo la sulfato-reducción, es posible tener la mejor eficiencia en el tratamiento de un efluente proveniente de un proceso de flotación que a relaciones menores.

## 1.3. Justificación

La minería es la industria encargada de extraer minerales, que son materiales que se formaron a través de distintos procesos naturales y, en la mayoría de los casos, durante millones de años, en la corteza terrestre, la capa más superficial de nuestro planeta. Estas sustancias útiles se extraen de minas subterráneas, que se construyen a gran profundidad, o de minas a cielo abierto, que se llaman así porque se construyen sobre la superficie del planeta.

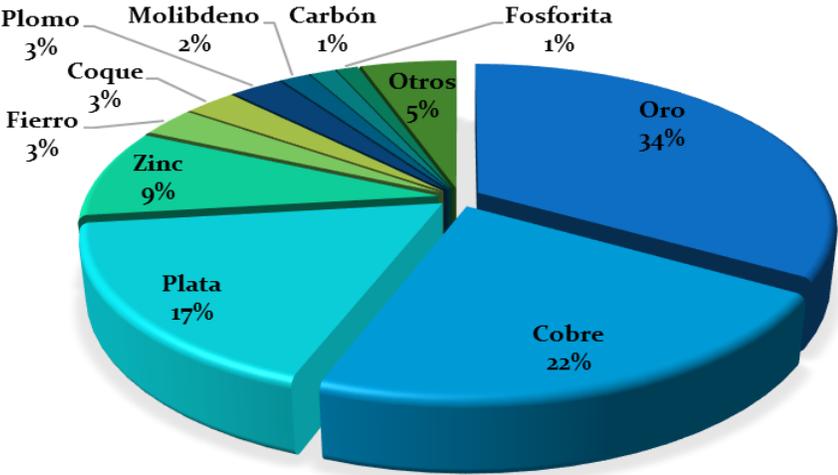
Sin embargo, como lo menciona Espinosa-González (2015), la actividad minera también genera productos de desecho, pues la operación va acompañada de todos los sólidos a los que ya no se les confiere un valor económico, a una cantidad apreciable de sustancias principalmente inorgánicas.

Además, otro gran problema ambiental que se genera es el alto consumo de agua. El agua es un recurso natural fundamental para que las minas existan, pues se usa en los procesos de producción y también en la vida diaria de los mineros. Para ello, la industria minera debe poner especial atención en el cuidado y manejo del agua, buscando diferentes formas para emplearla de manera eficiente y procurar reciclarla y reutilizarla (o “reusarla” por emplear un barbarismo derivado de *reuse* en inglés) (SE, 2012).

México es un país con abundantes recursos minerales, lo que ha marcado su tradición minera, incluso desde la época prehispánica. En los diferentes tipos de

yacimientos existen muchos minerales que deben ser separados, por lo cual, son sometidos a diferentes procesos físicos y químicos. El avance de la tecnología a nivel mundial en la industria minera propició la introducción en México de procesos metalúrgicos como la flotación y la cianuración a inicios del siglo XX, lo que permitió explotar un mayor volumen de mineral con alto valor comercial, a la vez que provocó la generación de una gran cantidad de residuos (Martín-Romero y Gutiérrez-Ruiz, 2010).

El sector minero metalúrgico contribuye al 4 por ciento del producto interno bruto (PIB) nacional. México ocupa el primer lugar en producción de plata a nivel mundial. Además, se ubica entre los 10 principales productores de 16 diferentes minerales: plata, bismuto, fluorita, celestita, wollastonita, cadmio, molibdeno, plomo, zinc, diatomita, sal, barita, grafito, yeso, oro y cobre. De enero a agosto de 2017 se consiguió un valor de producción minero-metalúrgica de 167,732 millones de pesos, siendo el oro el mineral con mayor participación: de 34% (Figura 1.1) y Sonora el estado con mayor producción (SE, 2018).



**Figura 1.1. Participación por mineral en el valor de la producción minero-metalúrgica en México durante el 2017 (SE, 2018)**

Según la Cámara Minera, la industria minera en México ha contribuido en gran medida al desarrollo económico del país (Camimex, 2019).

Sin embargo, aproximadamente el 95% del material procesado, junto con los restos de los aditivos usados se desechan en las presas de jales, palabra que proviene del náhuatl *xalli*, material particulado fino o arenillas en náhuatl, según Cabrera (2002).

El otro gran problema ambiental que genera esta industria es el alto consumo del agua de fuentes locales, por lo que debe ser reciclada para evitar el empleo de agua de fuentes alejadas, que implicaría un incremento de costos para la industria.

Por ello, algunas empresas mineras han instalado sistemas para recuperar el agua procedente del proceso (Fig. 1.2a) después de separar el material sólido sedimentable en las llamadas presas de jales (Fig. 1.2b).

Una vez que se han sedimentado todas las partículas sólidas en estos enormes sitios, la bombean de regreso al proceso (Figs. 1.2c, d) buscando con ello disminuir los costos de obtención de agua de un solo uso y el volumen de descarga de las operaciones mineras.



**Figura 1.2a. Circuito de flotación en la mina cooperante (Pacheco-Gutiérrez, 2006)**



**Figura 1.2b. Presa de jales que recibe el agua de flotación y los sólidos residuales o ganga, mezcla conocida como jales (Pacheco-Gutiérrez, 2006)**



Figura 1.2c. Tanque de agua de reproceso bombeada desde la presa de jales (Pacheco-Gutiérrez, 2006).



Figura 1.2d. Presencia de agentes tensoactivos o surfactantes residuales en el agua de reproceso (fuente de carbono) (Pacheco-Gutiérrez, 2006)

## 1.4. Objetivos

### 1.4.1. Objetivo general

Estudiar el efecto de la proporción de DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> de un efluente líquido proveniente del proceso de flotación de una planta minera durante su tratamiento biológico mediante un reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA).

### 1.4.2. Objetivos particulares

- Operar un reactor tipo RALLFA a escala de laboratorio dosificado con agua de proceso proveniente de la operación unitaria de flotación de una planta minera cooperante.
- Caracterizar el agua proveniente de la operación unitaria de flotación en un RALLFA mediante algunos parámetros fisicoquímicos
- Usar los siguientes parámetros de operación para la caracterización tanto del efluente como del influente en el RALLFA: demanda química de oxígeno (DQO), sulfatos (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) y sulfuros (S<sup>2-</sup>) y de control: pH, alcalinidad, conductividad eléctrica y temperatura (T).

- Modificar la relación DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> adicionando fuentes de carbono simulando un agua residual de tipo sanitario, un medio general de cultivo para microorganismos sulfatorreductores basado en ácido láctico y sales y ácido láctico en disolución como lactato de sodio y evaluando su efecto en los parámetros de operación mencionados anteriormente.

## **Capítulo II**

### **Marco teórico**

#### **2.1. Proceso de flotación**

El proceso de flotación es un método de separación en el cual, las partículas sólidas son separadas mediante burbujas de gas, usualmente burbujas de aire, de un medio acuoso. Para que se lleve a cabo la flotación es necesario que la superficie de las partículas que puedan flotar sea repelida por el agua. El aire se introduce en la “pulpa” (mezcla de agua y material sólido finamente molido) para que las partículas hidrofóbicas puedan adherirse a las burbujas de aire y ascender a través de la pulpa formando una capa mineralizada de espuma que pueda ser removida. Las partículas hidrofílicas no se adhieren a las burbujas de aire y se mantienen en suspensión (Kirjavainen y Heiskanen, 2007).

#### **2.2. Tratamiento de aguas residuales**

Una empresa minera, de acuerdo con las características de su efluente líquido, puede necesitar no solamente un proceso de tratamiento, sino varios o combinaciones de las tecnologías de las que ahora se dispone para retirar los contaminantes del agua que produce en los diferentes procesos que lleva a cabo.

Las tecnologías para el tratamiento de aguas residuales en la industria minería, pueden ser tecnologías mediante tratamientos biológicos, químicos y físicos (García et al., 2014).

La primera etapa de tratamiento para los efluentes de flotación usualmente es la acumulación de lodos diluidos. Generalmente se logra por separación sólido-líquido. Los sólidos finos se dejan sedimentar durante largos periodos dentro de un tanque de sedimentación. Sin embargo, la separación física por sedimentación en el tanque

nunca se ha visto como un paso suficiente para garantizar el grado de calidad de agua deseado para recircular al proceso de flotación y mucho menos para su uso en otro proceso en la planta minera.

Para lograr una mayor calidad en el agua, se deben agregar agentes floculantes, así como disponer de grandes infraestructuras pues el tiempo de residencia es significativamente alto, lo que comúnmente no es factible desde el punto de vista práctico o económico. Además, las impurezas inorgánicas y orgánicas, no se pueden eliminar totalmente mediante simple precipitación por gravedad (García et al., 2014).

### **2.2.1. Tratamiento químico**

Los tratamientos químicos, tales como, la neutralización química de las aguas de proceso hace uso de reactivos con acción específica como  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ , etc., que se dosifican en una sola base o como mezclas (Fu y Wang, 2011). Las cargas eléctricas de las suspensiones se desestabilizan por la neutralización y producción de los precipitados. Este enfoque representa una práctica establecida desde hace mucho tiempo y todavía está en uso hoy en día (Erten-Unal y Wixson, 1999). La principal desventaja de este tratamiento químico es la generación de grandes cantidades de lodos que requieren de eliminación y en ocasiones de procesamiento adicional (Obreque-Contreras et al., 2015). Por otra parte, si se tratan grandes volúmenes de aguas residuales, el costo de los reactivos asociados es relativamente alto, por lo que esto impide o dificulta su aplicación.

### **2.2.2. Tratamiento fisicoquímico**

Las aguas residuales son comúnmente tratadas mediante procesos biológicos. No obstante, en el caso específico de las aguas residuales industriales, los procesos fisicoquímicos son una alternativa viable, eficiente y económica para tratarlas. El proceso de coagulación-floculación es una etapa importante en las plantas potabilizadoras de agua, siendo utilizado en más del 95% de ellas (Llano et al., 2014).

Para obtener una mejor calidad de agua, se deben agregar, como ya se mencionó arriba, agentes floculantes, disponer de una infraestructura y de tiempos de residencia significativos. Los estudios han demostrado que las aguas provenientes del proceso de flotación contienen concentraciones importantes de surfactantes (*surface+active+agent*, en inglés) o agentes tensoactivos y sus productos de degradación son fisicoquímicamente estables en forma de emulsiones o como coloides que son difíciles de separar por sedimentación o filtración (Rubio et al., 2002).

### **2.2.3. Tratamiento biológico**

El proceso de biodegradación en el cual la materia orgánica es convertida a biogás (compuesto principalmente de metano y dióxido de carbono) es conocido como digestión o degradación anaerobia.

La implementación de tratamientos bioquímicos como biorreactores o biofiltros permite superar uno de los principales inconvenientes del tratamiento químico: La producción de grandes cantidades de sólidos. Aunque el tratamiento bioquímico requiere un seguimiento regular, resulta económico y ambientalmente aceptable (Dobson y Burgess, 2007).

El reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente o RALLFA por sus siglas en español es la tecnología más ampliamente utilizada para el tratamiento de varios tipos de aguas residuales.

El éxito de estos reactores puede ser atribuido a su capacidad para retener una alta concentración de lodos, mientras alcanza una eficiente separación de sólidos, líquidos y fase acuosa (van-Lier et al., 2008).

### **2.3. Reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA)**

Un ejemplo de tratamiento biológico son los reactores anaerobios, en donde proliferan bacterias tales como *Desulfovibrio* y *Desulfotomaculum* que pueden transformar los sulfatos a sulfuros, precipitando los iones metálicos encontrados en el agua de proceso (Espinosa-González, 2015). Por ello, la propuesta de una metodología de tratamiento de agua mediante reactores anaerobios de lecho de lodos de flujo ascendente se ve como una solución viable sin producir residuos de este tratamiento lo cual sí ocurre con otros tipos de sistemas.

El sistema con más amplia aplicación es el reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA o *UASB reactor*, del inglés *Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor*). Los procesos de remediación ambiental basados en la producción de sulfuro de hidrógeno mediante microorganismos sulfato-reductores (MSR), constituyen una opción viable para la remoción de sulfatos y la precipitación de metales pesados donde no afecta el valor de pH, se tienen lodos estables, bajos costos de operación y consumos de energía mínimos (Oude-Elferink-Stefanie et al., 1994).

El RALLFA es un reactor en el que se lleva a cabo un proceso anaerobio mediante un lecho de lodos biológicos con una alimentación de agua residual en la parte inferior provocando así un flujo ascendente creado para tratar aguas residuales de “alta carga” (Ojeda-Berra, 2008).

Como se puede observar en la Figura 2.1, un reactor de este tipo tiene un diseño simple, el agua a tratar entra por la parte inferior y el flujo lleva a los sustratos hacia arriba, a través de la cámara de lodos, compuesta por microorganismos que llevan a cabo las reacciones químicas de interés. Estos microorganismos forman gránulos entre 0.1 y 2 mm de diámetro. En la parte superior hay un separador de tres fases (gas-líquido-sólido) que, comúnmente, es una salida de gas con un sedimentador. Debajo se colocan deflectores de burbujas para asegurarse que todo el gas

producido salga por esta parte. Este diseño evita que los sólidos salgan del sistema, permite coleccionar el gas formado y que salga el agua tratada.

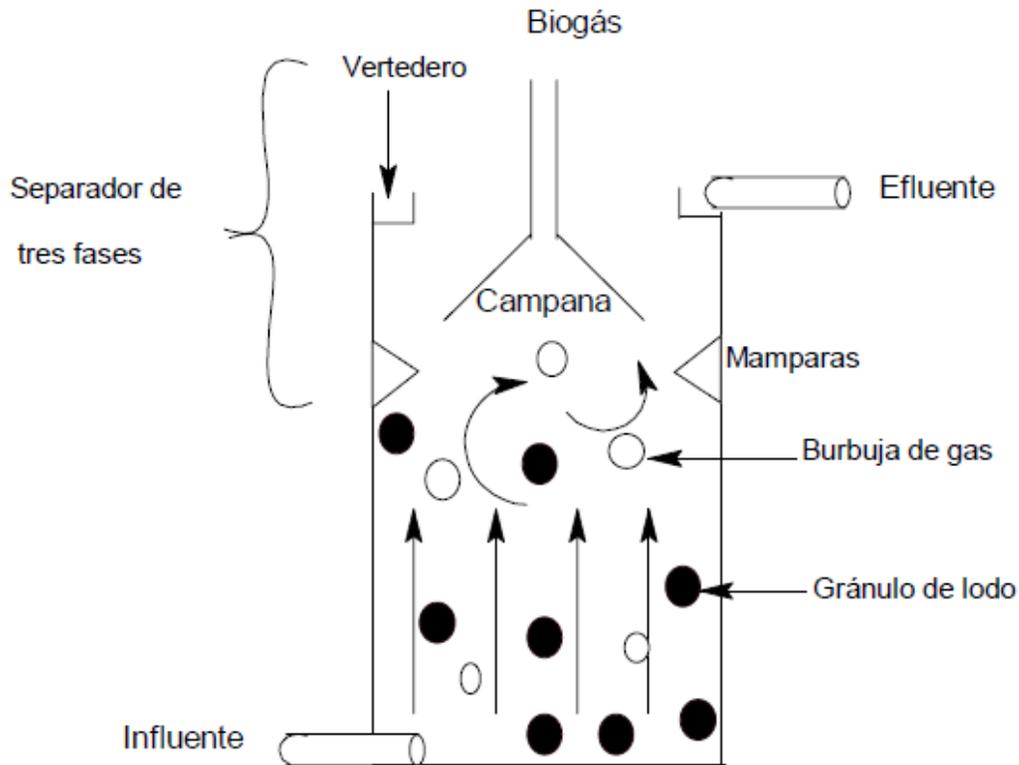


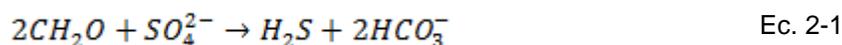
Figura 2.1. Esquema de un RALLFA (Ojeda-Berra, 2008)

Los reactores RALLFA son ampliamente aplicados en el tratamiento de aguas residuales con alto contenido de materia orgánica. El bajo costo operacional, la baja producción de lodos y la producción de biogás (metano) hacen a este reactor muy atractivo. Las corrientes de aguas residuales de la industria química a veces contienen altas concentraciones de sulfatos y componentes orgánicos. Cuando un agua residual de este tipo es tratada con un proceso anaerobio, ocurre una competición entre los microorganismos sulfato reductores y las arqueas productoras de metano (APM) para utilizar las fuentes de carbono que puede dirigirse a una disminución en la producción de metano. Con el fin de garantizar el buen funcionamiento del proceso, es esencial el buen entendimiento de la interacción entre los MSR y las APM (Hu et al., 2015).

## 2.4. Sulfato reducción

Los microorganismos sulfato reductores son anaerobios estrictos. Obtienen energía para su proliferación a través de la oxidación de sustratos orgánicos empleando a los sulfatos como aceptores externos de electrones y, como resultado de esto, los sulfatos se reducen a H<sub>2</sub>S. Asimismo, emplean iones sulfato para oxidar los productos de la hidrólisis o acetogénesis (Poblete-Mier, 2015).

El proceso de sulfato reducción puede representarse con la siguiente ecuación, donde la materia orgánica es representada por CH<sub>2</sub>O.



En presencia de sulfato, sulfito o tiosulfato los MSR son capaces de usar distintas fuentes de carbono en el proceso de mineralización anaerobia, tal como lo muestra la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Fuentes de carbono para MSR (Espinosa-González, 2015)

Reacción	ΔG kJ/mol
$4H_2 + SO_4^{2-} + H^+ \rightarrow HS^- + 4H_2O$	-38.1
$acetato^- + SO_4^{2-} \rightarrow HS^- + 2HCO_3^-$	-47.6
$propionato^- + \frac{3}{4}SO_4^{2-} \rightarrow \frac{3}{4}HS^- + acetato^- + HCO_3^- + \frac{1}{2}H^+$	-36.7
$propionato^- + SO_4^{2-} + \frac{1}{4}H_2O \rightarrow \frac{7}{4}HS^- + 3HCO_3^- + \frac{1}{2}H^+ + \frac{1}{4}OH$	NR
$butirato^- + \frac{1}{2}SO_4^{2-} \rightarrow \frac{1}{2}HS^- + 2acetato^- + \frac{1}{2}H^+$	-27.8
$butirato^- + \frac{5}{2}SO_4^{2-} + \frac{3}{4}H_2O \rightarrow \frac{5}{2}HS^- + 4HCO_3^- + \frac{3}{4}H^+ + \frac{1}{4}OH$	NR
$2lactato^- + SO_4^{2-} \rightarrow HS^- + 2acetato^- + 2H^+$	-189.0
$2lactato^- + 3SO_4^{2-} \rightarrow 3HS^- + 6HCO_3^- + H^+$	-255.3

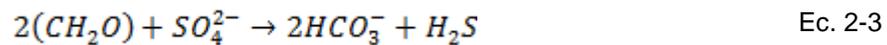
La eliminación de metales por los MSR se debe parcialmente a la producción de H<sub>2</sub>S como se muestra en las ecuaciones 2.1 y 2.2, donde CH<sub>2</sub>O representa a la materia orgánica carbonosa, y M a los metales:



Los MSR tienen la capacidad de desarrollarse autotróficamente con H<sub>2</sub> como donador de electrones, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> como aceptor de electrones y CO<sub>2</sub> como única fuente de carbono. Además, estos microorganismos, proliferan mejor bajo condiciones levemente básicas, en un intervalo relativamente estrecho de pH (entre 7.0 y 7.8). Sin embargo, se han encontrado MSR con capacidad de tolerar ambientes levemente ácidos (pH 4.0) así como también especies con capacidad de desarrollarse en ambientes alcalinos (pH 9.5) (Espinosa-González, 2015).

Un factor muy importante en la actividad de las bacterias sulfato-reductoras es la temperatura del sistema. La mayoría de los MSR son mesófilos, es decir, con un desarrollo óptimo en un intervalo de temperatura de 25°C a 40°C (Poblete-Mier, 2015).

El proceso de sulfato-reducción puede representarse mediante la ecuación 2.3, donde la materia orgánica carbonosa es representada por CH<sub>2</sub>O.



La actividad de los MSR depende de la disponibilidad de sulfato, el cual es utilizado como aceptor final de electrones en la cadena “respiratoria” (oxidación-reducción) y la materia orgánica carbonosa es utilizada por los MSR como sustrato. La proporción de materia orgánica carbonosa y sulfato presentes en el agua residual determinan la eficiencia de la remoción debida a los MSR. En presencia de sulfatos, sulfitos o tiosulfatos las bacterias sulfato-reductoras son capaces de usar diversas fuentes de carbono en el proceso de mineralización anaerobia. Si la materia orgánica es

oxidada vía sulfato-reducción, la molécula de sulfato tiene la capacidad de aceptar ocho electrones.

Debido a que la molécula de oxígeno puede solamente aceptar cuatro electrones, la capacidad de aceptación de electrones de dos moles de O<sub>2</sub> equivale a un mol de sulfato; esto es, 0.67 g de O<sub>2</sub> por g de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Esto significa que si las aguas residuales tienen una relación DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> de 0.67, teóricamente hay suficiente sulfato disponible para consumir la materia orgánica carbonosa (medida como DQO) vía sulfato-reducción, como ya se mencionó antes (Espinosa-González, 2015).

La generación de H<sub>2</sub>S tiene implicaciones en los MSR. Generalmente se percibe que el H<sub>2</sub>S no ionizado es la especie más tóxica del sulfuro, principalmente debido a su fácil transporte a través de la membrana celular. Esta especie inhibe el desempeño de los MSR.

El tiempo de reacción para la utilización de acetato, propionato, butirato y lactato por los MSR aumenta con el aumento de la concentración de sulfuros totales siendo el sulfuro de hidrógeno gaseoso el principal agente tóxico. Los MSR que utilizan lactato son los menos inhibidos por la presencia de sulfuros (Oleszkiewicz et al., 1989).

Con base en lo anterior, los MSR son capaces de generar sulfuros que pueden resultar en la inhibición de éstos y de cambiar el pH en el reactor generando alcalinidad en la conversión de sulfatos a sulfuros.

El equilibrio químico de las especies de sulfuro es dependiente del pH. A un pH de 8 la mayoría del sulfuro total está en la forma de HS<sup>-</sup>, mientras que a un pH de 6 la mayoría está en la forma de H<sub>2</sub>S (McCartney y Oleszkiewicz, 1991). La concentración de H<sub>2</sub>S acuoso puede ser calculada conforme la Ecuación 2-4:

$$H_2S = [1 + 1.28 \times 10^{(pH-7)}]^{-1} \cdot TS \quad \text{Ec. 2-4}$$

Donde  $H_2S$  es la concentración de la especie de sulfuro no ionizada y TS es la concentración de los sulfuros totales.

## 2.5. Factores que afectan el proceso anaerobio (Poblete-Mier, 2015)

El proceso anaerobio se ve afectado por una serie de factores que determinan empíricamente su eficacia. Dentro de estos destacan:

- **Temperatura:** El factor más importante, pues determina, en primera instancia, la cinética del proceso y el tipo de biología del sistema. Este factor determina el volumen total del digestor y la viabilidad de las especies microbianas que intervienen en el proceso.
- **Concentración de sólidos:** Se debe asegurar un suministro continuo de sustratos para que se produzca un correcto metabolismo y desarrollo de los diversos grupos tróficos involucrados y facilitar la labor de mezcla con el fin de mantener un medio homogéneo dentro del sistema.
- **Mezclado:** Además de promover un medio homogéneo y con ello asegurar el contacto efectivo entre los microorganismos y el material a tratar, permite mantener la concentración de productos intermedios y finales del proceso, así como la concentración mínima de posibles elementos tóxicos e inhibidores del metabolismo bacteriano. Evita, además, la estratificación termal y la formación de espumas en la interfase gaseosa del digestor.
- **pH:** Para que la variedad de microorganismos, que coexisten en el digestor, encuentren los parámetros ambientales requeridos para su desarrollo como conjunto, se debe establecer un equilibrio dinámico entre todas las etapas del proceso. El pH dentro del reactor se puede utilizar como un indicador de que se está realizando en condiciones adecuadas.
- **Ácidos grasos volátiles (AGV):** Desde el punto de vista del equilibrio ácido-base, puede representarse el líquido en suspensión como una solución acuosa de productos intermedios y terminales que se obtienen en el curso del proceso, de estos se distinguen los AGV (acético, propiónico y butírico, principalmente) en

equilibrio con sus sales, el ácido carbónico y su sal ácida y el amoníaco en forma de sales. Para un cierto pH y concentración dados, existe una relación molar definida entre cada ácido ionizado y su sal. A un valor de pH de 7, prácticamente todo el ácido volátil se encuentra en forma de sal. Para valores de pH comprendidos entre 4.1 y 7, el equilibrio ácido base en reactores que producen biogás se caracteriza por la presencia de bicarbonato, ácido carbónico y ácido acético, mientras que a pH mayores a 7, se encuentra el ácido carbónico, bicarbonato y acetato. Cuando aumenta la concentración de ácidos volátiles dentro del digestor, puede deberse a una sobrecarga en la alimentación o a la inhibición de microorganismos productores de metano, disminuyendo el pH, una parte de los ácidos se transforma en sales por la acción del bicarbonato, lo que constituye una reserva alcalina del medio. Si la concentración de ácidos aumenta demasiado, se rompe la capacidad amortiguadora del medio y el pH desciende hasta detener el proceso.

- **Presión:** Las investigaciones sobre la presión de trabajo del digestor y su incidencia en la eficiencia del proceso arrojan datos de que, a presiones comprendidas entre 500 y 1000 mmHg, no existe un efecto apreciable sobre la eficiencia del funcionamiento, pero se ha reportado una inhibición por debajo de 260 mmHg. También se ha encontrado empíricamente que el pH de la mezcla del digestor depende de la presión de funcionamiento, siendo mayor a menor presión.

## 2.6. Caso de estudio

En el desarrollo de la presente investigación se tomó como caso de estudio una planta concentradora de plomo (Pb), zinc (Zn), cobre (Cu) y hierro (Fe), localizada en el municipio de Zacazonapan, Estado de México, México, la cual se encuentra en operación desde 1994 y cuyos jales tienen un alto contenido de pirita y prácticamente nula presencia de carbonatos que neutralicen la acidez generada por la oxidación de la pirita (González-Sandoval, 2010).

Las actividades de concentración realizadas por la mina de estudio son mediante procesos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos en las fundiciones y refinерías (Pacheco Gutiérrez, 2006).

El proceso de concentración que se emplea en la mina de estudio es el de flotación, método que está acompañado de cinco etapas: trituración, molienda, clasificación, espesamiento y filtración. En la última etapa se obtiene el concentrado con un contenido de humedad del 8% (Figura 2.2). Los sulfuros metálicos más significativos son galena (PbS), esfalerita (ZnS), calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>) y pirita (Fe<sub>2</sub>S) (Pacheco Gutiérrez, 2006).

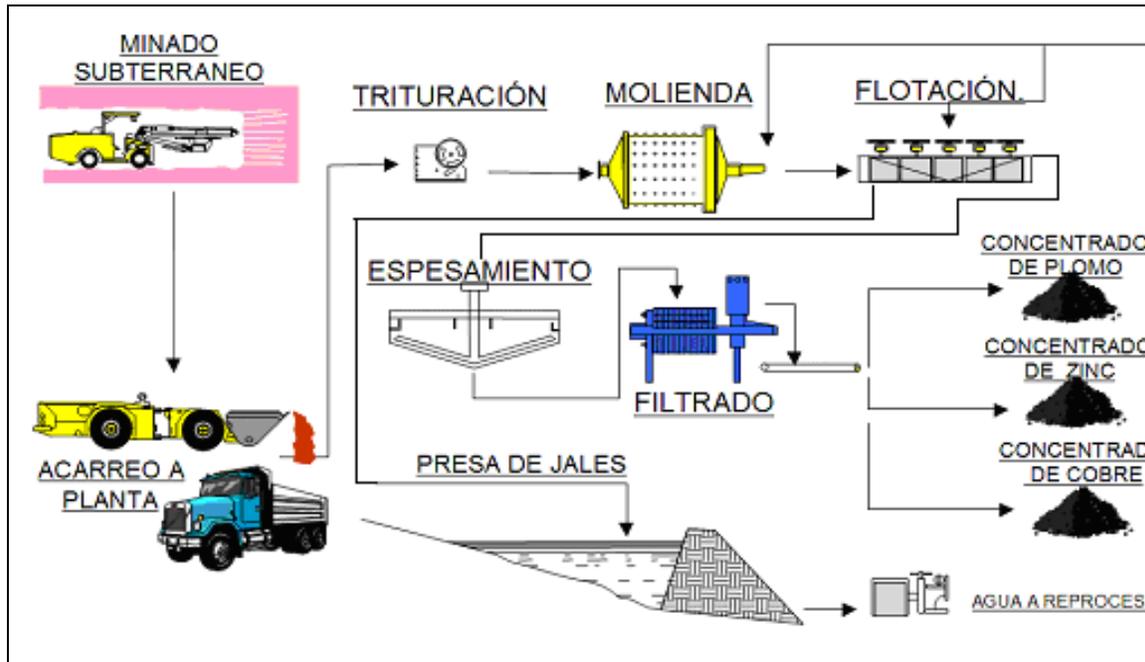


Figura 2.2. Diagrama esquemático del proceso (Pacheco Gutiérrez, 2006)

## Capítulo III

### Metodología

#### 3.1 Muestra del agua de proceso

El agua proveniente del proceso de flotación que se estudió fue transportada desde la mina cooperante en el municipio de Zacazonapan, Estado de México, a los Laboratorios 301, 302 y 303 del Conjunto E de la Facultad de Química, sin refrigeración. Una vez en los Laboratorios se mantuvo en refrigeración a 4°C hasta su uso. Su llegada fue en contenedores de plástico de 19 litros de capacidad. Una vez en los laboratorios se caracterizó a su llegada para determinar el contenido de carbono que viene de los agentes surfactantes residuales (Figuras 1.2c, 1.2d).

#### 3.2. Reactor

Se empleó un reactor anaerobio de lechos de lodos de flujo ascendente (RALLFA) con un volumen de 2.2. L y un volumen útil de 1.9 L. Fue construido de vidrio, con un diámetro externo de 120 mm y una altura de 300 mm (Figura 3.1).



Fig. 3.1. Reactor tipo RALLFA (Poblete-Mier, 2015)



Fig. 3.2. RALLFA a escala de laboratorio instalado (Poblete-Mier, 2015)



Fig. 3.3. Sistema completo del RALLFA (Poblete-Mier, 2015)

Además, tiene un serpentín, también de vidrio, para recircular agua y mantener el reactor a una temperatura constante. Asimismo, presenta un separador de fases líquido-sólido-gas, conocido como campana, ubicado en la parte superior del mismo (Poblete-Mier, 2015, Ríos- Vázquez, 2009). Cuenta con aproximadamente 600 mL de biomasa que fue adaptada en estudios previos al sustrato que se está manejando (Figura 3.2).

### **3.3. Alimentación**

Diariamente se alimentaron 150 mL de solución en forma de lotes usando una bomba peristáltica (Figura 3.3). Cuando el pH del reactor disminuye se le adiciona a la solución de alimentación bicarbonato de sodio intentando llegar a tener un pH neutro con el fin de evitar la desestabilización del reactor.

El agua proveniente del proceso de flotación tiene una baja cantidad de materia orgánica, según estudios previos (Espinosa-González, 2015), por lo que es necesario complementar el sustrato carbonoso para el buen funcionamiento de las bacterias sulfato reductoras. La composición de la alimentación se fue variando a lo largo de la experimentación para lograr observar el efecto de las distintas relaciones de  $DQO/SO_4^{2-}$ , en el comportamiento del reactor.

Para lo anterior, se preparó un agua residual sintética que imita el contenido de un agua residual municipal cruda, utilizando un medio de cultivo con el cual se buscaba la proliferación de bacterias dentro del reactor.

Finalmente, para lograr el objetivo deseado, también se adicionó al agua del proceso de flotación que era alimentada al sistema ácido láctico, siguiendo la investigación previa (Espinosa-González, 2015). Para que el RALLFA pudiera responder y presentara un periodo estable se tuvieron ocho etapas de adaptación.

### 3.3.1. Agua residual sintética (ARS)

Se preparó un litro de agua residual sintética (ARS), tomando como base valores intermedios de agua residual cruda cuyo contenido de nitrógeno total es de 40 mg-N L<sup>-1</sup>, fósforo total de 8 mg-P L<sup>-1</sup>, sulfatos de 30 mg-SO<sub>4</sub> L<sup>-1</sup> y DQO total de 637 mg-O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>. Para obtener dichas concentraciones, al agua de la red de suministro de agua potable fue necesario adicionarle sacarosa (C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>) como fuente de carbono, sulfato de amonio (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como fuente de nitrógeno y sulfatos y fosfato monobásico de potasio (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) como fuente de potasio y fósforo. Además, se utilizó sulfato de sodio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) para homogeneizar las cantidades de fósforo entre los distintos niveles de potasio. La cantidad de cada uno de estos reactivos químicos se presenta en la Tabla 3.1 (Orduña-Bustamante, 2012). A esta preparación se le denominó como ARS<sub>1</sub>.

**Tabla 3.1. Formulación para la preparación del ARS<sub>1</sub> (Orduña-Bustamante, 2012)**

Reactivo	Cantidad utilizada (g)
C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	7.13
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.72
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15.25
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	1.74
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	8.00

En cada etapa de operación se alimentó un ARS sintética diferente, las cuales se caracterizaron. Para todas las formulaciones se buscó tener diferentes relaciones de DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, por lo cual se usaron dos diferentes sustratos carbonosos (sacarosa y ácido láctico) variando su concentración. En la Tabla 3.2 se hace un resumen de las distintas preparaciones de ARS, denominadas como ARS<sub>1</sub>, ARS<sub>2</sub>, ARS<sub>3</sub>, ARS<sub>4</sub>, ARS<sub>5</sub>, ARS<sub>6</sub>, ARS<sub>7</sub> y ARS<sub>8</sub>, según en la etapa en la que fueron utilizadas.

### 3.3.2. Medio general

Para adaptar los sistemas microbianos se preparó un medio de cultivo (medio sintético) propuesto por Balch et al., (1979), cuya composición se encuentra

desglosada en la Tabla 3.3. Este es un medio de cultivo específico para los microorganismos sulfato-reductores (MSR). La fuente de carbono de este medio general es el ácido láctico.

**Tabla 3.2. Diferencias entre ARS por etapa**

Denominación	Fuente de carbono (g/L)	DQO/SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> por etapa
ARS <sub>1</sub>	7.13 (S)	0.04
ARS <sub>2</sub>	20.57 (S)	0.09
ARS <sub>3</sub>	63.00 (S)	0.70
ARS <sub>4</sub>	63.00 (S)	0.56
ARS <sub>5</sub>	10.25 (MG)	0.70
ARS <sub>6</sub>	10.25 (MG)	0.39
ARS <sub>7</sub>	10.25 (MG)	0.15
ARS <sub>8</sub>	1206 (AL)	0.79

S=Sacarosa; MG=Medio general (ácido láctico); AL=Ácido láctico

**Tabla 3.3. Preparación de medio general (Poblete-Mier, 2015)**

Componente	Modo de preparación	Volumen
Solución mineral 1	6 g K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , aforar a 1 L con H <sub>2</sub> O	50 mL
Solución mineral 2	6 g K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , 6 g (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 12 g NaCl, 2.6 g MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, 0.16 g CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O, aforado a 1 L con H <sub>2</sub> O	50 mL
Resarzurina (0.1%)	0.1 g de resarzurina aforado a 100 mL	1 mL
Solución FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O (2%)	20 g de FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O aforado a 1L con H <sub>2</sub> O	0.5 mL
Cisteína		0.5 g
Fuente de carbono: Ácido láctico	Neutralizado con NaOH 6 N	8.5 mL

### 3.3.3. Etapas de operación

En la Tabla 3.4 se muestran las ocho etapas de operación, las semanas dentro del periodo de investigación que abarcaron y la composición del influente.

### 3.4. Parámetros de seguimiento

Los parámetros de seguimiento en el reactor (mediciones al efluente) indican la efectividad de la reducción biológica dentro del mismo, siendo los siguientes: pH, temperatura (T), factor de alcalinidad alfa ( $\alpha$ ), demanda química de oxígeno (DQO) y cuantificación de sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) y sulfuros ( $\text{S}^{2-}$ ).

**Tabla 3.4. Etapas de operación**

<b>Etapa</b>	<b>Semana</b>	<b>NaHCO<sub>3</sub> (g)</b>	<b>ARS (mL)</b>	<b>Medio general (mL)</b>	<b>Ácido láctico (mL)</b>	<b>Agua de proceso (mL)</b>
<b>1</b>	1	0.25	4.87 <sub>(ARS1)</sub>			145.13
	2	0.125	4.87 <sub>(ARS1)</sub>			145.13
	3 – 5	0	4.87 <sub>(ARS1)</sub>			145.13
<b>2</b>	6 – 8	0	5.66 <sub>(ARS2)</sub>			144.34
<b>3</b>	9	1	14 <sub>(ARS3)</sub>			136
	10	0.5	14 <sub>(ARS3)</sub>			136
	11	0.25	14 <sub>(ARS3)</sub>			136
	12	0.125	14 <sub>(ARS3)</sub>			136
<b>4</b>	13	0.125	10 <sub>(ARS4)</sub>			140
<b>5</b>	14	0.5		75 <sub>(ARS5)</sub>		75
<b>6</b>	15	0.3		37.5 <sub>(ARS6)</sub>		112.5
<b>7</b>	16	0.2		18.75 <sub>(ARS7)</sub>		131.25
<b>8</b>	17	2			1 <sub>(ARS8)</sub>	149
	18	1.5			1 <sub>(ARS8)</sub>	149
	19	0.75			1 <sub>(ARS8)</sub>	149
	20	0.35			1 <sub>(ARS8)</sub>	149
	21	0.15			1 <sub>(ARS8)</sub>	149
	22 – 30	0			1 <sub>(ARS8)</sub>	149

Para el seguimiento del reactor se utilizaron las normas mexicanas correspondientes al parámetro que se deseara cuantificar como se mencionó anteriormente.

Los métodos usados también coincidieron con los mostrados por el libro Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales (APHA-AWWA-WPCF, 1992).

En la Tabla 3.5 se presenta un resumen de las principales normas utilizadas (López-Leriché, 2016).

**Tabla 3.5. Parámetros de seguimiento (López-Leriché, 2016)**

<b>Norma mexicana</b>	<b>Parámetro</b>	<b>Método usado</b>
<b>NMX-AA-007-SFCI-2013 (DOF, 2013)</b>	Temperatura	Medición directa
<b>NMX-AA-093-SCFI-2000 (DOF, 2000)</b>	Conductividad eléctrica	Medición directa
<b>NMX-AA-008-SCFI-2016 (DOF, 2016)</b>	Determinación de pH	Electrométrico
<b>NMX-AA-036-SCFI-2001 (DOF, 2001)</b>	Determinación de alcalinidad	Valoración de la muestra
<b>NMX-AA-030-SCFI-2011 (DOF, 2011)</b>	Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO) en aguas naturales, residuales y residuales tratadas	Digestión ácida y colorimetría
<b>NMX-AA-084-SCFI-1982 (DOF, 1982)</b>	Determinación de sulfuros	Titulación iodométrico
<b>NMX-AA-074-SCFI-2014 (DOF, 2014)</b>	Determinación del ion sulfato	Turbidimetría, precipitación de sulfato de bario (BaSO <sub>4</sub> )

A continuación, se detalla la importancia de cada uno de los parámetros evaluados.

### **3.4.1. Determinación de la temperatura**

El método de prueba normado establece el procedimiento para realizar la medición en el sitio donde se encuentra el agua, expresándose el resultado en grados Celsius (°C). Las temperaturas elevadas en el agua pueden ser indicadores de actividad biológica, química y física, lo anterior tiene influencia en los tratamientos y abastecimientos para el agua, así como en la evaluación limnológica de un cuerpo de agua, por lo que es necesario medir la temperatura como un indicador de la presencia de compuestos y contaminantes. El valor de la temperatura es un criterio

de calidad del agua para la protección de la vida acuática y para las fuentes de abastecimiento de agua potable, es también un parámetro establecido como límite máximo permitido en las descargas de aguas residuales y una especificación de importancia en los cálculos de balances de energía y de calor de los procesos industriales. El procedimiento establece que siempre que sea posible se debe realizar la medición directamente en el cuerpo de agua, en caso de que esto no sea posible, extraer una porción de la muestra. Esperar el tiempo suficiente para obtener mediciones constantes. Enjuagar con agua destilada el instrumento de medición (DOF, 2013).

#### **3.4.2. Determinación de la conductividad eléctrica**

La conductividad eléctrica es una expresión numérica de la capacidad de una solución para transportar una corriente eléctrica. Esta capacidad depende de la presencia de iones, de su concentración total, de su movilidad, valencia y concentraciones relativas, así como de la temperatura. La determinación de la conductividad eléctrica es de gran importancia pues da una idea del grado de mineralización del agua natural, potable, residual, residual tratada, de proceso o bien del agua para ser usada en un laboratorio en análisis de rutina o para trabajos de investigación (DOF, 2000).

#### **3.4.3. Determinación de pH**

La medición del pH del agua es muy importante para muchos tipos de muestra. Los valores altos y bajos de pH son tóxicos para organismos acuáticos, ya sea directa o indirectamente. Es el parámetro más importante utilizado en la evaluación de las propiedades corrosivas de un medio ambiente acuático. Asimismo, es importante para el funcionamiento efectivo de los procesos de tratamiento de aguas y su control. Los métodos electrométricos están basados en la medición de la diferencia de potencial de una celda electroquímica, la cual consta de dos medias celdas, la primera consiste en un electrodo de medición y la segunda en un electrodo de

referencia. El potencial del electrodo de medición es una función de la actividad del ion hidrógeno de la disolución de medición. El valor del pH puede cambiar rápidamente en la muestra de agua como resultado de procesos químicos, físicos o biológicos. Por esta razón, es recomendable medir el pH directamente del cuerpo de agua (DOF, 2016).

#### **3.4.4. Determinación de factor de alcalinidad ( $\alpha$ )**

La alcalinidad se refiere a la presencia de sustancias hidrolizables en agua y que como producto de la hidrólisis generan el ion hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ), como son las bases fuertes y los hidróxidos de los metales alcalinotérreos; contribuyen también en forma importante a la alcalinidad los carbonatos y fosfatos. Una medida de la alcalinidad total del medio es la cantidad de ácido fuerte que es necesario añadir a una muestra para llevar el pH a un valor predeterminado coincidente con el vire de naranja de metilo (DOF, 2001).

#### **3.4.5. Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO)**

La demanda química de oxígeno (DQO) se refiere a la concentración de la masa de oxígeno equivalente a la cantidad de dicromato consumida por la materia disuelta y suspendida cuando una muestra de agua se trata con este oxidante bajo condiciones definidas. El valor de la DQO determinado a través de este método puede ser considerado como una medida aproximada de la demanda teórica de oxígeno. Bajo las condiciones de prueba, muchos compuestos orgánicos y la mayoría de los agentes reductores inorgánicos se oxidan en una proporción de entre 90 y 100%. Para aguas que contienen estos compuestos, como las residuales, de desecho industrial u otras aguas contaminadas, el valor de DQO es una medida realista de la demanda teórica de oxígeno (DOF, 2011).

### **3.4.6. Determinación de sulfuros**

El método iodométrico se aplica si el contenido de sulfuros es mayor a 1 mg/L; este método se usa para aguas residuales y aguas que oxidan parcialmente el azufre y que están libres de interferencias, asimismo, para muestras que han sido tomadas recientemente. Se efectúa a partir de una titulación basada en la reacción del yodo con el sulfuro en solución ácida, oxidándolo hasta azufre (DOF, 1982).

### **3.4.7. Determinación del ion sulfato**

Los sulfatos están ampliamente distribuidos en la naturaleza y pueden estar presentes en aguas naturales, en concentraciones que varían desde pocos hasta miles de miligramos por litro, los desechos del drenaje de minas pueden contribuir con grandes cantidades de iones sulfatos a través de la oxidación de pirita. El ion sulfato precipita con cloruro de bario, en medio ácido, formando cristales de bario de tamaño uniforme. La concentración de masa del ion sulfato se mide por comparación de lectura con una curva de calibración analítica (DOF, 2014).

## **3.5. Análisis estadístico de los datos experimentales**

Los datos experimentales obtenidos para los parámetros explicados anteriormente fueron sometidos a un análisis estadístico usando el software Statgraphics Centurion 18. Versión 18.1.12.

Se realizó para cada parámetro un análisis de varianza (ANOVA) el cual descompone la variabilidad de los datos observados en dos componentes, un componente entre grupos, que cuantifica las diferencias entre las distintas etapas de operación, y un componente dentro de grupos, que cuantifica las diferencias de los valores de cada parámetro en una etapa de operación. Si el valor-P es menor a 0.05 se concluye que existen diferencias significativas entre las etapas de operación.

En el caso de los datos que presentan diferencias significativas se recurre a comparar las medias de los datos por el método de Pruebas de Rangos múltiples con la cual es posible distinguir que etapas de operación son significativamente diferentes entre sí. El gráfico de medias muestra visualmente este método.

## Capítulo IV

### Resultados y discusión

#### 4.1. Caracterización del agua de proceso

Como parte de la metodología se realizó la caracterización del agua proveniente del proceso de flotación, previamente almacenada a 4°C en contenedores de 19 litros, dando como resultados los valores que se presentan a continuación en la Tabla 4.1.

**Tabla 4.1. Caracterización del agua del proceso de flotación en estudio**  
**Caracterización del agua de proceso**

Parámetros	Valor promedio	Unidades
Valor de pH	2.2±0.1	
Conductividad eléctrica	13.4±0.9	mS/cm
Temperatura (T)	28.1±0.2	°C
Demanda química de oxígeno (DQO)	105.7±16.9	mg/L
Sulfatos (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	5734.9±278.4	mg/L
Sulfuros (S <sup>2-</sup> )	0.00	mg/L

Se corroboró el bajo pH de esta agua del proceso de flotación, su elevada concentración de sulfatos y la baja cantidad de materia orgánica presente. Siendo el valor de la relación DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> de 0.02, por lo cual, es necesario usar un sustrato adicional que permita una eficiente sulfato-reducción.

#### 4.2. Criterios y discusión de la alimentación del RALLFA

Esta investigación quedó dividida en tres fases, dependiendo del sustrato carbonoso utilizado en la alimentación. En la primera fase (etapa 1-4) el reactor fue alimentado con el agua residual sintética propuesta por Orduña-Bustamante (2012), en la que la fuente de carbono orgánico fue sacarosa y se adicionó una fuente inorgánica para ayudar a la estabilidad del sistema en forma de bicarbonatos. La segunda fase (etapa 5-7) tuvo como alimentación al sistema el medio general (MG) o de cultivo cuya fuente de carbono orgánico fue el ácido láctico y se adicionó también una fuente inorgánica para ayudar a la estabilidad del sistema en forma de bicarbonatos

ya que durante la primera fase el reactor se acidificó al reducir los bicarbonatos. En la última fase (etapa 8) se utilizó únicamente ácido láctico con adición de carbono inorgánico como bicarbonato que fue reduciéndose.

El agua residual sintética de Orduña-Bustamante (2012) se calculó tomando los valores intermedios de un agua residual municipal cruda, por lo que los resultados pueden representar a un agua residual real de tipo sanitario. Fue por ello que se utilizó esta agua con diferentes cantidades de sacarosa, esperando obtener una respuesta favorable en el reactor.

Al no conseguir una recuperación en la etapa 4 por la reducción del carbono de los bicarbonatos, se optó por alimentar el reactor con MG. Este medio general de cultivo está hecho para favorecer el desarrollo de los MSR. Además, se controló el pH con la adición de bicarbonato. Durante la primera semana, la alimentación consistió en un 50% de MG., en la segunda semana fue de 25% y en la tercera de 12.5%. En esta fase, se consiguió estabilizar el reactor.

En la fase 3 (etapa 8), se optó por usar ácido láctico, como presentan Sánchez-Andrea y colaboradores en 2014, basados en el criterio de espontaneidad de la reacción dado por la  $\Delta G^\circ$  a pH = 7. Como se puede ver en la Tabla 4.2 se favorece más para el lactato con un  $\Delta G^\circ$  de -89 kJ/mol. Además, los MSR que utilizan lactato presentan menor inhibición frente al  $H_2S$ , como lo señalaron Oleszkiewicz y colaboradores en 1989.

**Tabla 4.2. Estequiometría de la reacción de sulfato-reducción utilizando como compuestos orgánicos representativos acetato y lactato (Sánchez-Andrea et al., 2014)**

Fuente de carbono	Reacción	$\Delta G^\circ$
Acetato	$C_2H_3O_2 + SO_4^{2-} \rightarrow 2HCO_3 + HS$	-48kJ/mol
Lactato	$2 C_3H_5O_3 + 2HCO_3 \rightarrow$	-89 kJ/mol

Esta última alimentación resultó ser la más efectiva ya que fue la que presentó los mayores niveles de conversión de sulfatos a sulfuros y la mayor remoción de materia

orgánica. A continuación, se presentan los resultados experimentales de cada parámetro evaluado.

### 4.3. Seguimiento del pH

El seguimiento semanal de pH para el efluente y el influente se aprecia en la Figura 4.1. En ella se ilustran los promedios semanales de los valores de pH a la entrada y a la salida del reactor.

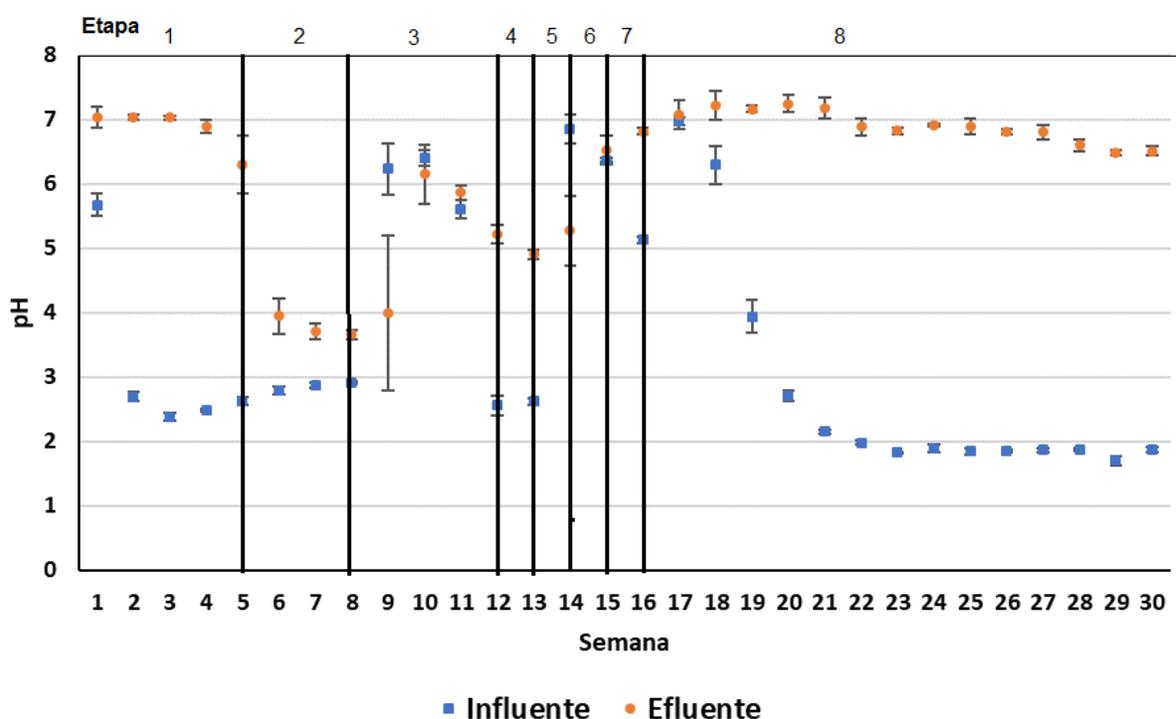


Fig. 4.1. Seguimiento de la determinación de pH durante las 30 semanas de experimentación

El pH óptimo de los MSR estuvo en el intervalo de 7.3 a 7.6 y fueron inhibidos a valores de pH por debajo de 6 y por arriba de 9 (Poblete-Mier, 2015). Por esta razón fue necesario el seguimiento cuidadoso del pH con el fin de tomar medidas ante una eventual acidificación y mantener estable al reactor.

En la etapa 1 (semanas 1-5) el pH estuvo en condiciones cercanas al ideal, si bien, fue disminuyendo, debido a que se fue reduciendo la cantidad de bicarbonato que se agrega en el influente, los microorganismos no lograron producir suficiente CO<sub>2</sub>.

Para la etapa 2 (semanas 6-8) se esperaba que al aumentar la materia orgánica se generarán más bicarbonatos que contribuyeran a la alcalinidad del reactor y así poder recuperar el pH perdido. Los resultados muestran que no ocurrió así, el pH descendió bruscamente hasta  $3.67 \pm 0.07$ . Esto pudo deberse a la acumulación de ácidos grasos volátiles (AGV) que derivó en la desestabilización del reactor.

Durante la etapa 3 (semanas 9-12) y etapa 4 (semana 13) se decidió volver a utilizar bicarbonato para ayudar a elevar el pH en el reactor, el cual vio un aumento evidente en la semana 10, alcanzando  $6.15 \pm 0.46$ . Pero, al ir reduciendo la cantidad de bicarbonato, también fue reduciendo el pH. Esto indicó que la alcalinidad generada no fue causada por la reacción de sulfato-reducción sino por el carbono inorgánico.

De la etapa 5 a 7 (semanas 14-16) se buscó estabilizar el reactor con la ayuda de un medio general de cultivo. Se logró mantener el pH del influente cercano a la neutralidad con bicarbonato. Fue en esta fase, en la que se volvió a observar un incremento del pH.

En el inicio de la etapa 8 (semanas 17-30) el pH se encontró en un adecuado valor de  $7.08 \pm 0.22$ . Para mantener estas condiciones, al inicio se agregaron 2 g de bicarbonato y se fueron disminuyendo gradualmente para conservar la estabilidad del reactor.

A partir de la semana 22, ya sin bicarbonato en el influente, el pH a la entrada se encontró alrededor de 1.8, sin embargo, en el reactor las condiciones se mantuvieron cercanas a la neutralidad en el efluente, por lo que, se estaba produciendo la alcalinidad necesaria para mantener el pH en condiciones adecuadas por los

microorganismos sulfato-reductores (MSR) (CO<sub>2</sub> producido de la fuente orgánica de carbono).

Aun así, el pH mantuvo un descenso gradual al llegar a  $6.51 \pm 0.07$  en la semana 30. Esta ligera acidificación agravó el rendimiento de conversión de sulfatos a sulfuros en el reactor causada por la inhibición de los MRS provocado por el H<sub>2</sub>S no ionizado.

**Tabla 4.3. Análisis de varianza de los datos de pH en el efluente**

Fuente	Suma de cuadrados	GI	Cuadrado medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	137.134	7	19.5906	187.55	0.0000
Intra grupos	13.997	134	0.104455		
Total (Corr.)	151.131	141			

GI = Grados de libertad

De acuerdo con el análisis de varianza se encontró que si hubieron diferencias estadísticamente significativas entre las etapas de operación. Esto quiere decir que no todas las etapas de operación lograron mantener un pH adecuado para la sulfato-reducción. Debido posiblemente a una acumulación de AGV y/o una deficiente generación de alcalinidad.

Al realizar la comparación de medias entre cada etapa, se identificaron 5 grupos homogéneos, es decir, que entre cada etapa que conformaron estos grupos no hubo una diferencia significativa. Considerando que, el pH óptimo está en el intervalo de 7.3 a 7.6, se encontró que las etapas 1, 7 y 8 fueron las más efectivas al compartir un mismo grupo homogéneo con los valores de pH más cercanos al óptimo.

**Tabla 4.4. Prueba de rangos múltiples para los valores de pH en el efluente**

Método: 95.0 porcentaje LSD

	Casos	Media	Grupos homogéneos
<b>Etapa 2</b>	13	3.75208	X
<b>Etapa 4</b>	5	4.9064	X
<b>Etapa 5</b>	5	5.275	X
<b>Etapa 3</b>	16	5.74963	X
<b>Etapa 6</b>	5	6.525	X
<b>Etapa 1</b>	27	6.82163	XX
<b>Etapa 7</b>	5	6.8238	XX
<b>Etapa 8</b>	66	6.90367	X

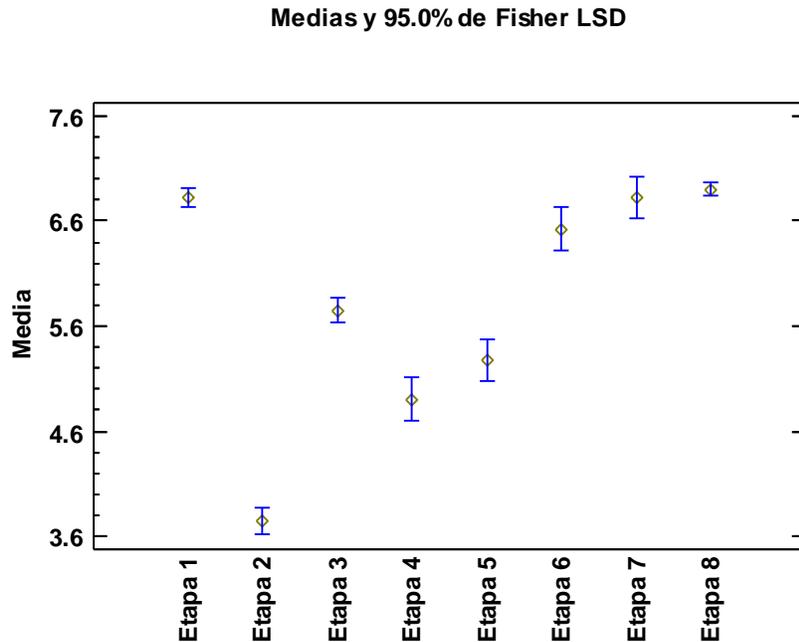


Fig. 4.2. Gráfico de medias de los datos de pH en el efluente por etapas

#### 4.4. Seguimiento de temperatura y conductividad eléctrica

##### 4.4.1. Temperatura

La temperatura es un factor muy importante en la vida de los microorganismos, como ya se explicó antes, los MSR tienen un desarrollo óptimo en un intervalo de temperatura de 25 a 40°C. Por ello, fue preciso mantener la operación del reactor arriba de 25°C.

En la Figura 4.3 se muestra el seguimiento semanal de la medición de la temperatura en el influente y el efluente. La temperatura fue un factor que se mantuvo controlado, por ello, se decidió calentar el influente a la misma temperatura del reactor para evitar variaciones en este parámetro.

La temperatura del influente fue medida inmediatamente antes de iniciar la alimentación. La medición de la temperatura del efluente pudo verse afectada por factores externos. Debido a esto, los valores presentados pueden ser menores a la temperatura dentro del reactor. Sin embargo, el reactor contaba con un termómetro por lo que fue posible vigilar la temperatura de operación.

Con ello, se obtuvo poca variación en el valor de la temperatura del influente, alrededor de los 28°C, el cual es la temperatura a la que opera el reactor.

La temperatura del efluente presentó mayores variaciones. Los casos en los que se presentaron temperaturas bajas como en la semana 2 ( $21.28 \pm 2.30^\circ\text{C}$ ) y la semana 25 ( $21.90 \pm 2.21^\circ\text{C}$ ) se deben a fallas en el suministro de energía eléctrica, lo que apagó el sistema de recirculación de agua en el serpentín que se usa para mantener el reactor a temperatura constante.

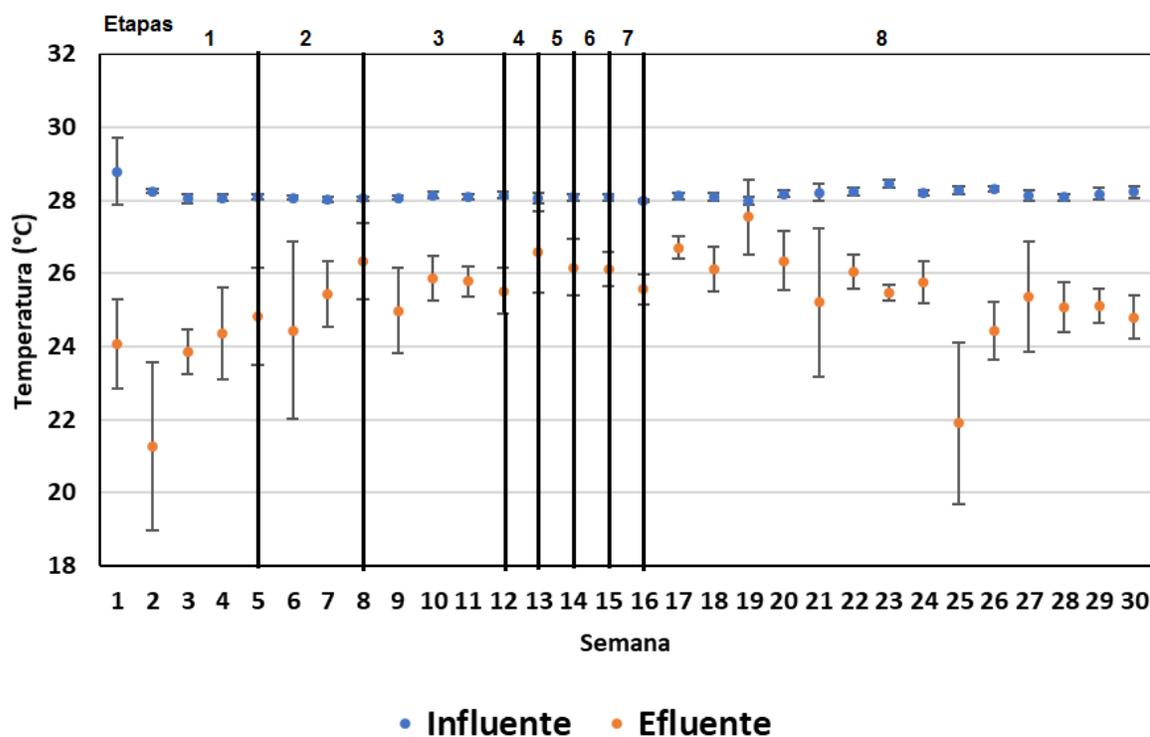


Fig. 4.3. Seguimiento de la determinación de temperatura durante las 30 semanas de experimentación

Los datos de las semanas restantes pudieron verse afectados por la temperatura ambiental. Tal es el caso de la primera etapa de operación que corresponde al invierno, con temperaturas ambiente más bajas, la medición en el efluente resultó más baja en este periodo que en otras etapas de operación.

**Tabla 4.5. Análisis de varianza de los datos de temperatura**

<b>Fuente</b>	<b>Suma de cuadrados</b>	<b>GI</b>	<b>Cuadrado medio</b>	<b>Razón-F</b>	<b>Valor-P</b>
<b>Entre grupos</b>	86.0947	7	12.2992	6.36	0.0000
<b>Intra grupos</b>	259.012	134	1.93292		
<b>Total (Corr.)</b>	345.107	141			

GI = Grados de libertad

La Tabla 4.5 muestra el análisis de varianza para la temperatura entre las distintas etapas de operación. El resultado del cálculo del valor-P fue menor a 0.05 (nivel de significancia) lo cual indica que si hubo al menos una diferencia significativa.

Al realizar la prueba de rangos múltiples (Tabla 4.6) se encontró que le Etapa 1 fue la única etapa con diferencia significativa respecto con las otras. Esta etapa presentó una temperatura inferior al resto.

**Tabla 4.6. Prueba de rangos múltiples para los valores de temperatura**

Método: 95.0 porcentaje LSD

	<b>Casos</b>	<b>Media</b>	<b>Grupos homogéneos</b>
<b>Etapa 1</b>	27	23.7667	X
<b>Etapa 2</b>	13	25.4692	X
<b>Etapa 8</b>	66	25.5333	X
<b>Etapa 7</b>	5	25.56	X
<b>Etapa 3</b>	16	25.7375	X
<b>Etapa 6</b>	5	26.12	X
<b>Etapa 5</b>	5	26.16	X
<b>Etapa 4</b>	5	26.58	X

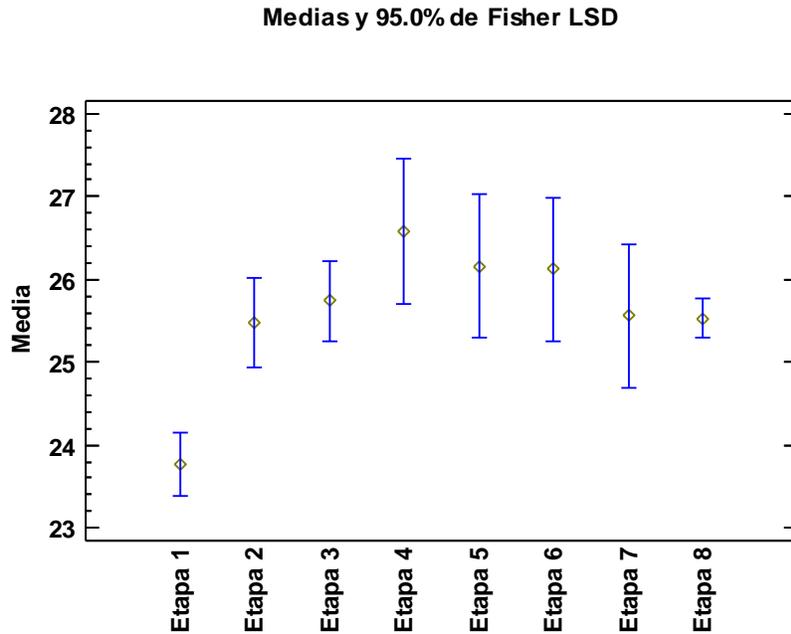


Fig. 4.4. Gráfico de medias de los datos de temperatura por etapas

#### 4.4.2. Conductividad eléctrica

Este parámetro está relacionado con la cantidad de iones en la muestra. Por tanto, se espera que los valores de conductividad eléctrica en el efluente sean menores que en el influente, debido al proceso de sulfato-reducción en el que los iones metálicos precipitan en forma de sulfuros.

Se observó que el influente es afectado por la cantidad de  $\text{NaHCO}_3$  utilizado en su preparación. A mayor cantidad de  $\text{NaHCO}_3$  agregado, mayor es la conductividad eléctrica tanto en el influente como en el efluente.

De la semana 2 a la 13, 17, 18 y de la 22 a la 30 el efluente presentó una menor conductividad que el influente. Lo anterior podría deberse a una disminución de la concentración de metales en disolución. Esto supondría que se está llevando a cabo la sulfato-reducción, reflejada principalmente en la última etapa, en la cual hay una considerable generación de sulfuros.

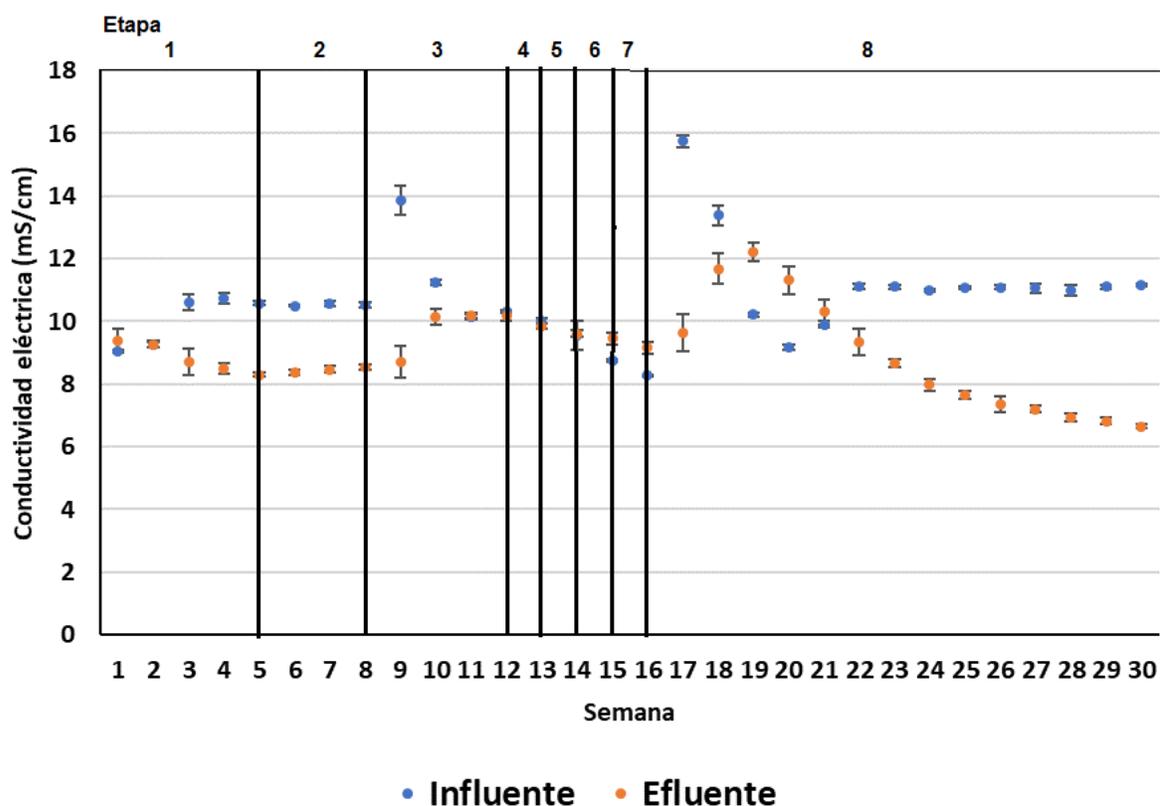


Fig. 4.5. Seguimiento de la determinación de conductividad eléctrica durante las 30 semanas de experimentación

En los casos en los que la conductividad del efluente fue mayor que en el influente, se considera que fue causado por el proceso de mineralización, el cual implica la conversión de componentes orgánicos a inorgánicos (que son ionizables y que se pueden medir como conductividad eléctrica), tal como lo explicó Ríos-Vázquez (2009).

Tabla 4.7. Análisis de varianza de los datos de conductividad eléctrica

Fuente	Suma de cuadrados	GI	Cuadrado medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	32.0524	7	4.57891	2.46	0.0212
Intra grupos	247.993	133	1.86461		
Total (Corr.)	280.046	140			

GI = Grados de libertad

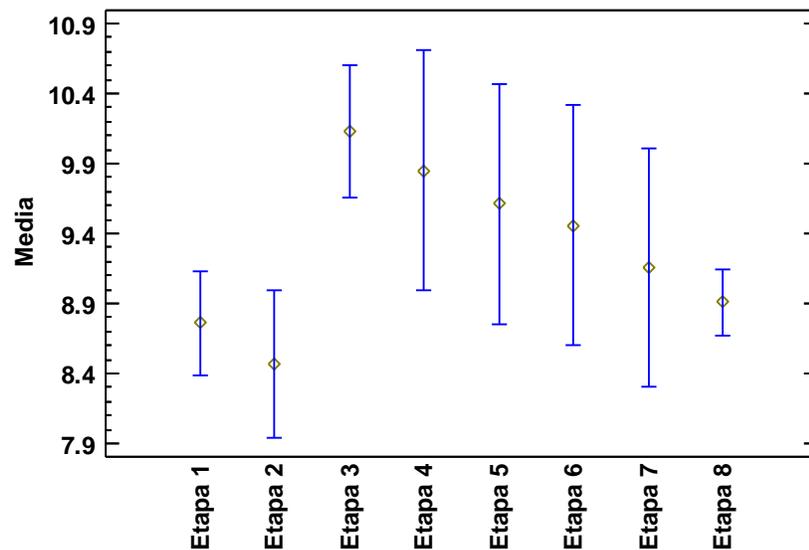
El análisis estadístico mostró que hubo diferencias significativas entre la conductividad en el efluente en las ocho etapas de operación, las cuales se pueden conjuntar en dos grupos homogéneos. Sin embargo, el gráfico de medias Fig. 4.6 reveló que existe un amplio intervalo de valores para la conductividad en cada etapa, lo cual se debe al uso de bicarbonato de sodio.

**Tabla 4.8. Prueba de rangos múltiples para los valores de conductividad eléctrica**

Método: 95.0 porcentaje LSD

	<b>Casos</b>	<b>Media</b>	<b>Grupos homogéneos</b>
<b>Etapa 2</b>	13	8.46846	X
<b>Etapa 1</b>	26	8.76181	X
<b>Etapa 8</b>	66	8.91185	X
<b>Etapa 7</b>	5	9.1572	XX
<b>Etapa 6</b>	5	9.46	XX
<b>Etapa 5</b>	5	9.6098	XX
<b>Etapa 4</b>	5	9.8506	XX
<b>Etapa 3</b>	16	10.1285	X

**Medias y 95.0% de Fisher LSD**



**Fig. 4.6. Gráfico de medias de los datos de conductividad eléctrica por etapas**

#### 4.5. Seguimiento del factor de alcalinidad ( $\alpha$ )

Para comprobar que cualquier reactor anaerobio ha alcanzado un estado estable de operación se utiliza como criterio la capacidad de generar alcalinidad. El valor esperado para considerar al reactor en un estado estable es que el factor de alcalinidad alfa ( $\alpha$ ), el cual, se encuentre entre 0.2 y 0.4. En la Figura 4.7 se muestran los resultados del cálculo del factor de alcalinidad para cada semana.

La alcalinidad es muy importante para la sulfato-reducción debido a que puede ejercer una acción amortiguadora en el pH. El adicionar bicarbonato de sodio ayuda de manera artificial a los microorganismos, especialmente cuando la cantidad de carbono orgánico no es suficiente o no se puede metabolizar.

Al inicio del experimento se observó un descenso gradual en el valor, indicando una pobre capacidad de amortiguamiento que a su vez se vio reflejada en el descenso del pH durante esta etapa. Sin embargo, de la semana 4 a la 5 se observó un aumento al pasar de  $0.11 \pm 0.02$  a  $0.26 \pm 0.14$ .

Dada la acidificación gradual que se fue presentando en el reactor, el valor del pH cayó por debajo de 5.75 en la semana 6, por lo que resultó imposible realizar la prueba para calcular el factor de alcalinidad (la metodología de la prueba se explica en el Anexo 2).

En la semana 11, dado que el pH aumentó se volvió a calcular el factor de alcalinidad. Sin embargo, su valor fue de  $0.48 \pm 0.03$ . Posiblemente este valor se alcanzó por la cantidad de bicarbonato que se agregó. Durante las siguientes semanas el pH siguió descendiendo al disminuir la cantidad agregada de bicarbonato y, nuevamente, no pudo determinarse el valor de alfa correspondiente.

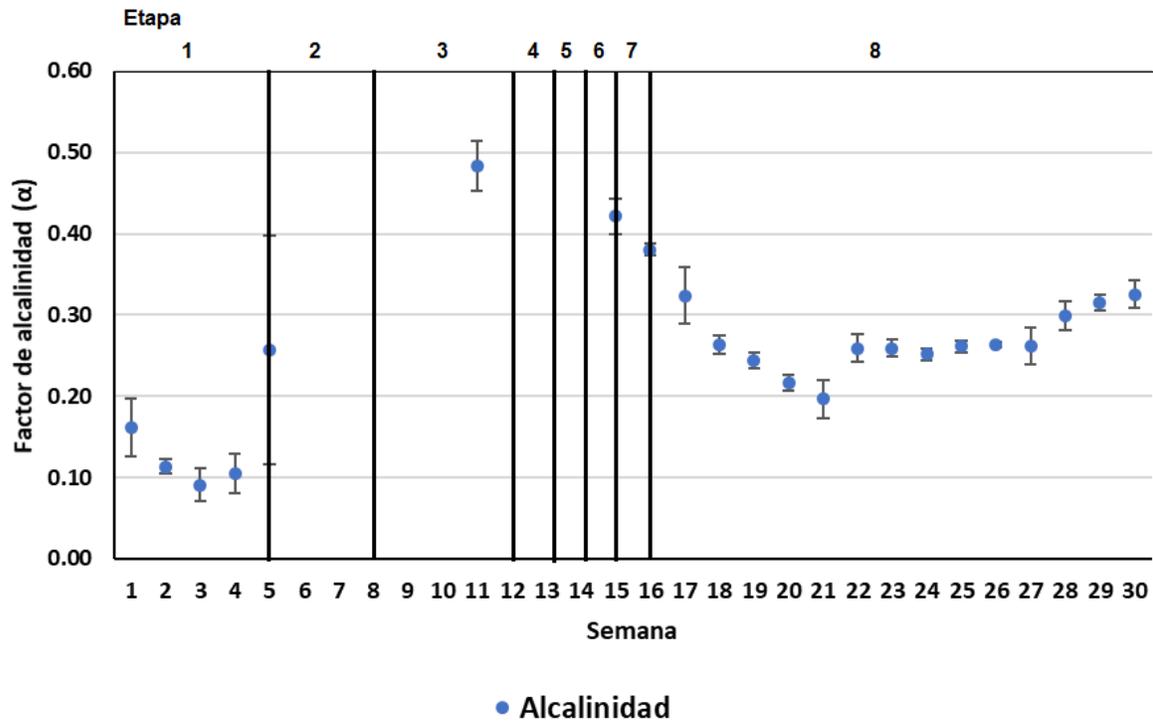


Fig. 4.7. Seguimiento de la determinación del factor de alcalinidad durante las 30 semanas de experimentación

Hasta la semana 15, correspondiente a la etapa 6, se calculó nuevamente el factor de alcalinidad, dado el aumento en el pH en el reactor por la alimentación del medio general de cultivo.

Durante la última etapa, el factor de alcalinidad se mantuvo dentro de los límites establecidos. Al principio registró un descenso hasta llegar a un mínimo de  $0.20 \pm 0.02$  en la semana 22 y después empezó a aumentar gradualmente. Por tanto, en esta etapa el reactor estuvo operando de manera estable.

Tabla 4.9. Análisis de varianza de los datos de alcalinidad

Fuente	Suma de cuadrados	GI	Cuadrado medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0.784624	4	0.196156	68.25	0.0000
Intra grupos	0.281643	98	0.00287391		
Total (Corr.)	1.06627	102			

GI = Grados de libertad

La Tabla 4.9 resume el resultado del análisis de varianza en los datos de alcalinidad, en el cual, al tener un valor-P de 0.0000 se concluye que hubo diferencias significativas entre las etapas de operación para la alcalinidad.

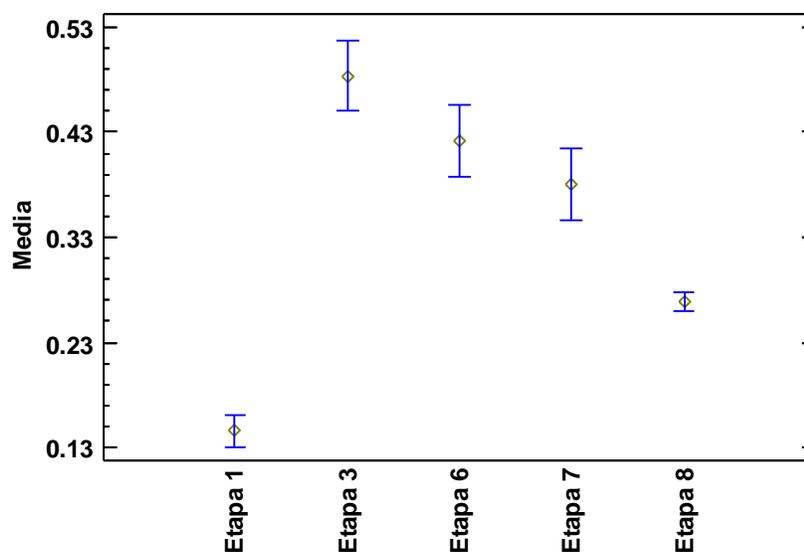
La Tabla 4.10 muestra que existen cuatro grupos homogéneos entre las cinco etapas de operación en las que se cuantificó el factor de alcalinidad. Esto comprueba la inestabilidad de este parámetro, el cual, terminó por estabilizarse en la última etapa de operación.

**Tabla 4.10. Prueba de rangos múltiples para los valores de alcalinidad**

Método: 95.0 porcentaje LSD

	Casos	Media	Grupos homogéneos
<b>Etapa 1</b>	25	0.145566	X
<b>Etapa 8</b>	63	0.268844	X
<b>Etapa 7</b>	5	0.380665	X
<b>Etapa 6</b>	5	0.421471	XX
<b>Etapa 3</b>	5	0.483447	X

**Medias y 95.0% de Fisher LSD**



**Fig. 4.8. Gráfico de medias de los datos de alcalinidad por etapas**

#### 4.6. Seguimiento de la demanda química de oxígeno (DQO)

En cuanto a los valores de sulfatos y DQO, son elementos de primordial importancia para esta investigación y la industria en general, pues son los principales factores de calidad del agua de proceso, ya que, al ser reutilizada por la misma industria, se acarrearán efectos negativos para la obtención de los minerales de interés si no se tienen valores bajos de ellos (Espinosa-González, 2015).

En la Figura 4.9 se muestra el seguimiento semanal de la DQO en el influente y el efluente del reactor. En esta gráfica se logra observar con mayor claridad el cambio entre cada etapa. A su vez, en la Figura 4.10, se registra el porcentaje de remoción de DQO para cada semana. Durante el inicio del experimento se presentó el problema de tener una mayor DQO a la salida que a la entrada del reactor. Esto se debe a que en investigaciones anteriores se planteó utilizar vinazas en la alimentación, las cuales son residuos industriales provenientes de los ingenios azucareros-alcoholeros muy ricas en materia orgánica. Esta adición de materia orgánica carbonosa provocó una acumulación de materia orgánica en el reactor (Calixto-Cano et al., 2017).

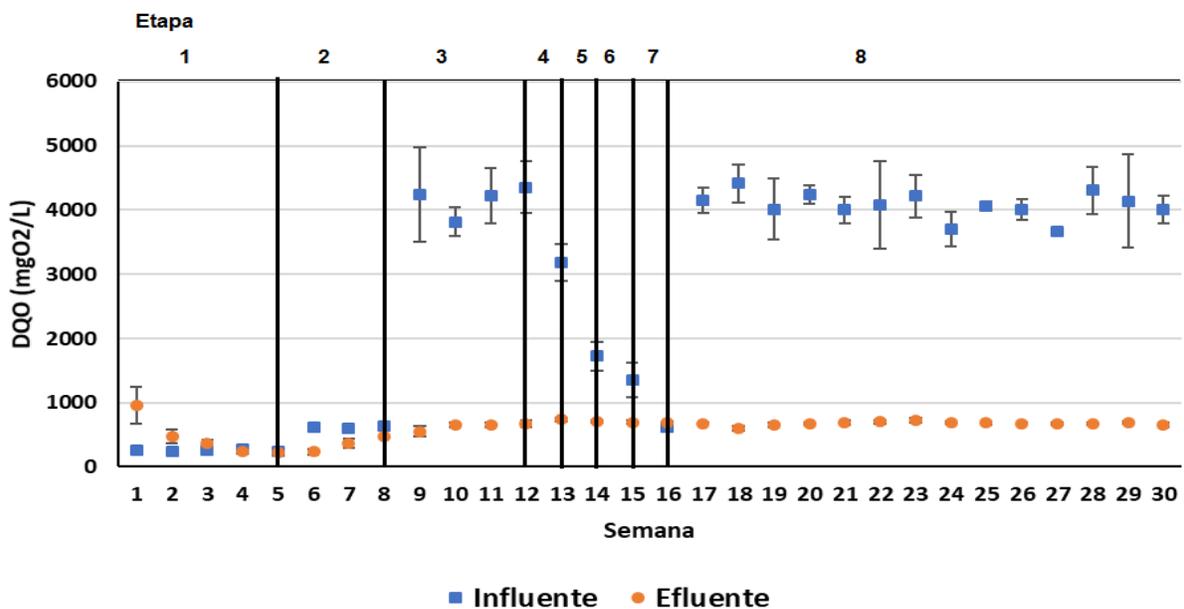
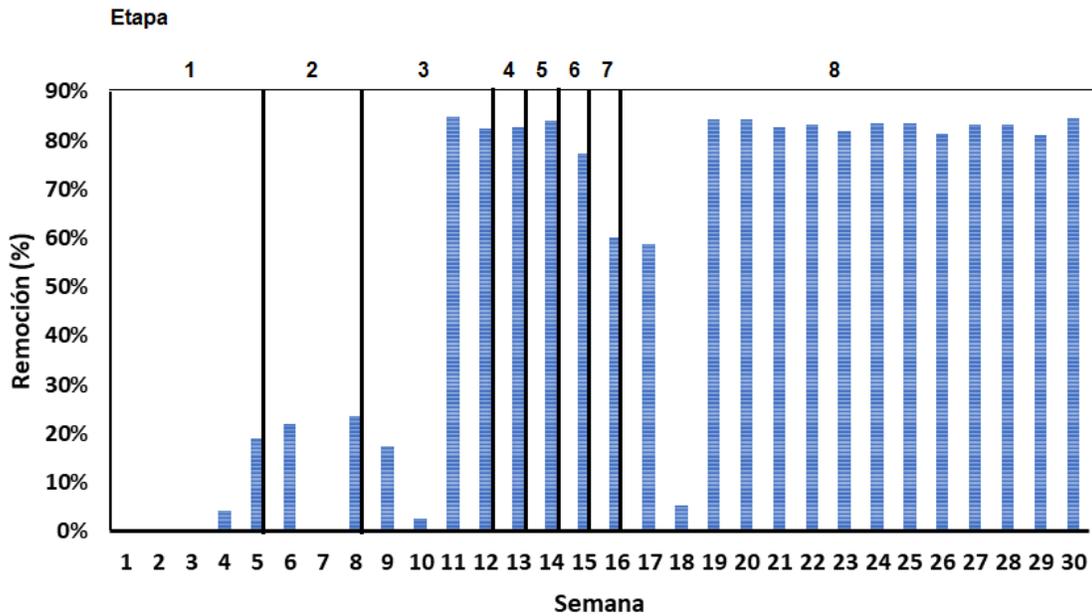


Fig. 4.9. Seguimiento de la determinación de la DQO durante las 30 semanas de experimentación



**Fig. 4.10. Porcentaje de la remoción de DQO durante las 30 semanas de experimentación**

Durante la primera etapa, el influente se alimentó con la menor carga orgánica dentro del periodo de experimentación. Esto se refleja también en la disminución de DQO en el influente, el cual pasó de  $960.06 \pm 279.47$  en la semana 1 a  $217.98 \pm 22.78$  en la semana 5. Se consiguió calcular una remoción hasta la semana 4, del 9% aumentando a 19% para la semana 5.

En la segunda etapa, se logró verificar el aumento de la cantidad de materia orgánica en el influente, pero también en el efluente, alcanzándose una remoción de 24% para la semana 8.

Durante la tercera etapa, se observó el incremento de DQO en la alimentación, el cual, también se refleja en menor medida para el efluente. En este periodo se logró alcanzar una remoción del 85%.

En las siguientes etapas se fue reduciendo la cantidad de materia orgánica, además de que se comenzó a alimentar con medio general de cultivo. Estos cambios

quedaron reflejados en el influente. La DQO del efluente no sufrió variaciones importantes indicando que los microorganismos no la transformaron completamente.

En la última etapa considerada, la etapa estable, se agregó a la alimentación ácido láctico. En esta etapa se alcanzó una remoción de 83% en promedio.

**Tabla 4.11. Análisis de varianza de los datos de DQO**

Fuente	Suma de cuadrados	GI	Cuadrado medio	Razón-F	Valor-P
<b>Entre grupos</b>	2.22683E6	7	318118.	22.93	0.0000
<b>Intra grupos</b>	1.77578E6	128	13873.3		
<b>Total (Corr.)</b>	4.0026E6	135			

GI = Grados de libertad

El análisis de varianza para la DQO (Tabla 4.11) sugirió que hubo diferencias significativas en la DQO del efluente, lo cual impacta en la remoción de DQO y por lo tanto, en la efectividad del tratamiento.

La prueba de rangos múltiples (Tabla 4.12) señala que existen dos grupos homogéneos entre las ocho etapas de operación. Las dos primeras etapas de operación son homogéneas entre sí, pero diferentes al resto.

**Tabla 4.12. Prueba de Rangos múltiples para los valores de DQO**

Método: 95.0 porcentaje LSD

	Casos	Media	Grupos homogéneos
<b>Etapa 2</b>	13	376.474	X
<b>Etapa 1</b>	23	400.786	X
<b>Etapa 3</b>	16	658.828	X
<b>Etapa 8</b>	64	676.439	X
<b>Etapa 7</b>	5	690.833	X
<b>Etapa 6</b>	5	697.333	X
<b>Etapa 5</b>	5	706.167	X
<b>Etapa 4</b>	5	735.666	X

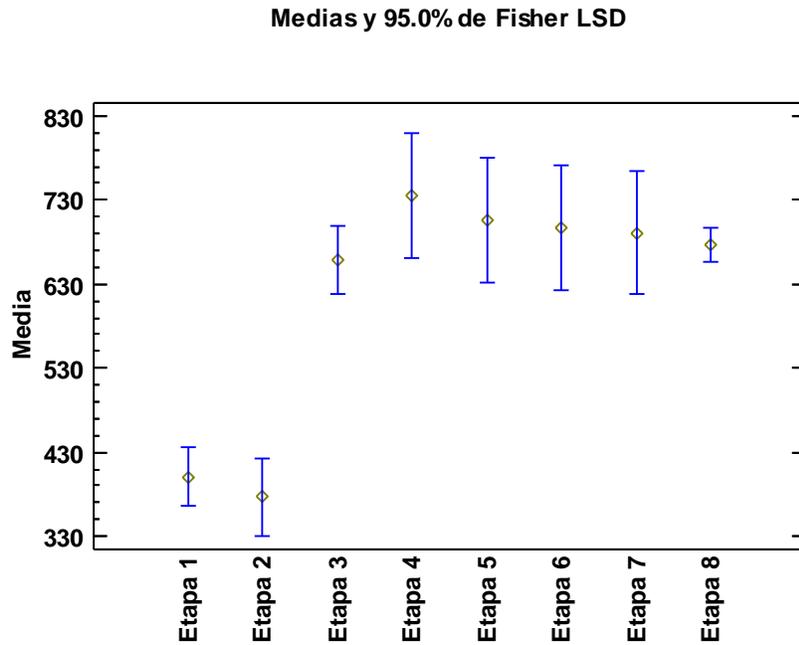


Fig. 4.11. Gráfico de medias de los datos de DQO por etapas

#### 4.7. Seguimiento de sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ )

Los resultados de la determinación de sulfatos en el influente y efluente durante las 30 semanas de experimentación se aprecian en la Figura 4.12. Los resultados del porcentaje de remoción de sulfatos durante las 30 semanas de experimentación se encuentran en la Figura 4.13.

Durante el periodo en el que se utilizó el agua residual sintética de Orduña-Bustamante (2014), de la semana 1 a la 13, se presentaron muchas variaciones en la determinación de sulfatos. Lo anterior pudiera ser causado por la alta concentración de materia orgánica, que interfiere con la prueba (DOF, 2014).

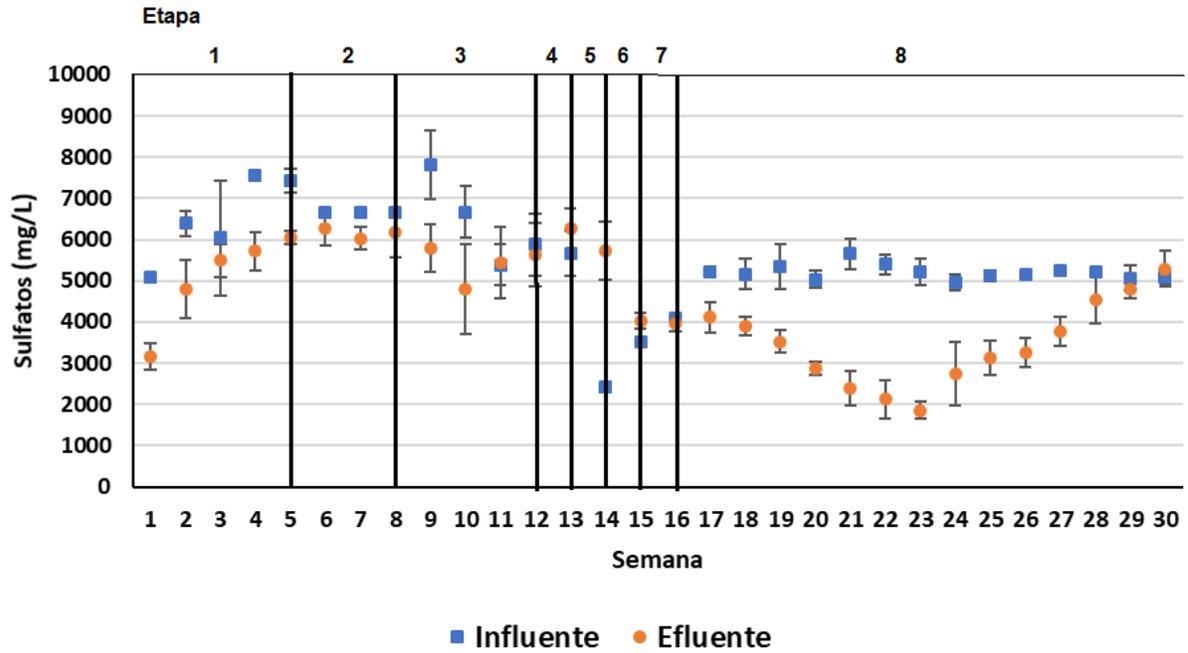


Fig. 4.12. Seguimiento de la determinación de  $\text{SO}_4^{2-}$  durante las 30 semanas de experimentación

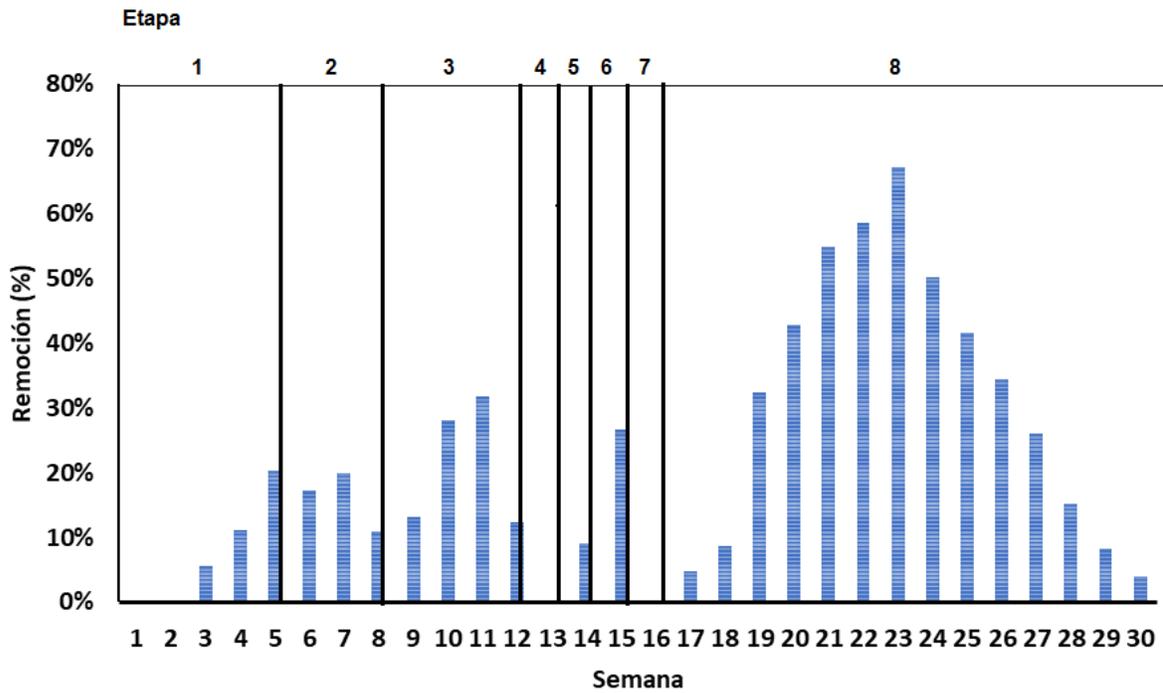


Fig. 4.13. Porcentaje de la remoción de  $\text{SO}_4^{2-}$  durante las 30 semanas de experimentación

En este periodo se alcanzó un máximo del 32% de remoción en la semana 11. Esto indica que la sulfato-reducción no se está llevando a cabo eficazmente, y las Arqueas Productoras de metano (APM) pudieran estar proliferando sobre los Microorganismos Sulfato-Reductores (MSR) consumiendo el carbono disponible para producir metano. Este posible hallazgo se deberá estudiar a futuro.

Después de alimentar el medio general de cultivo se esperaba que proliferaran los MRS, comprobándose con los valores de concentración de sulfato en el efluente en la última etapa.

La concentración de sulfatos descendió hasta un mínimo de  $1862.41 \pm 199.37$  mg/L en la semana 23, representando una remoción del 67%. Durante esta etapa se obtuvo la mayor producción de sulfuros. Esto prueba que los MRS fueron capaces de convertir sulfatos en sulfuros.

Conforme el pH comienza a descender, la remoción de sulfatos disminuyó. Esto es congruente con el margen de pH en el que los MSR proliferan mejor (7.0 – 7.8), ya que por debajo de este margen la especie predominante de sulfuro es el H<sub>2</sub>S no ionizado, el cual es la especie más tóxica para los microorganismos (Oleszkiewicz et al., 1989).

**Tabla 4.13. Análisis de varianza de los datos de sulfatos**

Fuente	Suma de cuadrados	GI	Cuadrado medio	Razón-F	Valor-P
<b>Entre grupos</b>	1.50337E8	7	2.14767E7	23.07	0.0000
<b>Intra grupos</b>	1.24752E8	134	930985		
<b>Total (Corr.)</b>	2.75089E8	141			

GI = Grados de libertad

**Tabla 4.14. Prueba de Rangos múltiples para los valores de sulfatos**

Método: 95.0 porcentaje LSD

	Casos	Media	Grupos homogéneos
<b>Etapa 8</b>	66	3475.29	X
<b>Etapa 7</b>	5	3957.45	X

<b>Etapa 6</b>	5	4017.02	X
<b>Etapa 1</b>	27	5118.52	X
<b>Etapa 3</b>	16	5311.39	X
<b>Etapa 5</b>	5	5724.82	XX
<b>Etapa 2</b>	13	6137.51	X
<b>Etapa 4</b>	5	6260.99	X

El análisis estadístico indicó que si hubo diferencias significativas entre las ocho etapas de operación, los cuales se pueden agrupar en cuatro grupos homogéneos. Se observa que las Etapa 6, 7 y 8 pertenecen a un mismo grupo, con las medias más bajas. Esto indica que durante estas etapas hubo una mayor reducción de sulfatos.

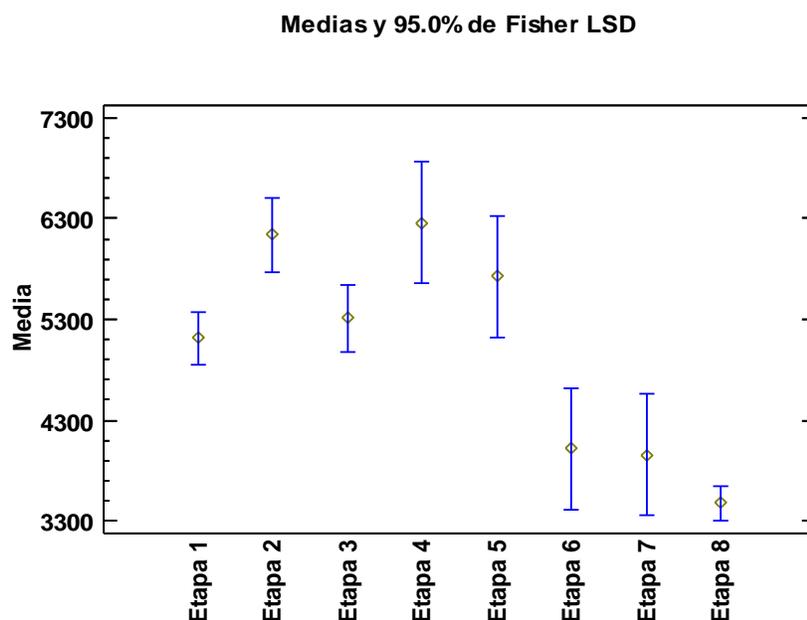


Fig. 4.14. Gráfico de medias de los datos de sulfatos por etapas

#### 4.8. Seguimiento de sulfuros ( $S^{2-}$ )

En la Figura 4.15 se encuentra el seguimiento semanal de la concentración de sulfuros totales para el influente y el efluente. Los sulfuros son producto de la transformación de los sulfatos por los MSR y se relacionan con la efectividad del tratamiento.

De acuerdo con los resultados, el influente presentó una nula cantidad de sulfuros, lo cual se mantuvo durante toda la experimentación. Por otra parte, el efluente mostró una concentración con variaciones en función del pH en el reactor.

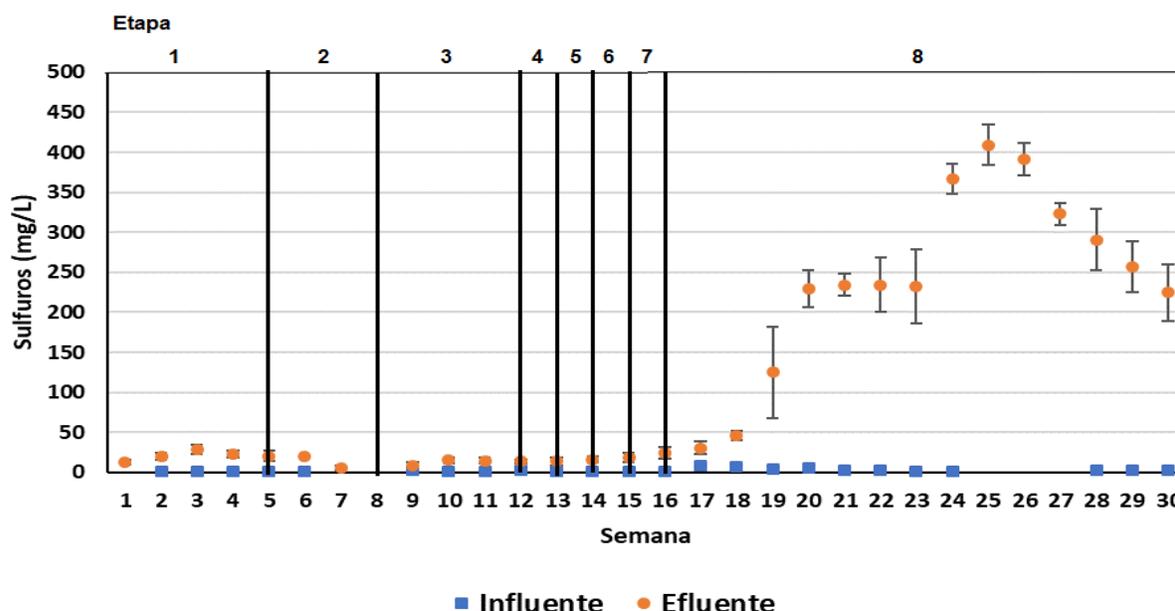


Fig. 4.15. Seguimiento de la determinación de  $S^{2-}$  durante las 30 semanas de experimentación

En las primeras semanas de la experimentación, la concentración de sulfuros fue aumentando hasta un máximo de  $28.16 \pm 5.81$  mg/L en la semana 3, la cual le correspondió un pH de  $7.03 \pm 0.03$ . Posteriormente, el reactor empezó a acidificarse y la producción de sulfuros nuevamente disminuyó.

En la semana 10, con la adición de bicarbonato, el pH llegó a  $6.15 \pm 0.46$  y el valor de sulfuros experimentó un ascenso a  $15.20 \pm 3.35$  mg/L. No obstante, conforme el pH siguió descendiendo, la concentración de sulfuros también lo hizo.

A partir de la semana 14, en la cual, el reactor empezó a alimentarse con medio de cultivo general, se observó un aumento en la generación de sulfuros. Esto indica que el medio de cultivo general ayudó a proliferar a los MSR.

En la etapa 8, que es donde se consiguieron los mejores resultados. En la semana 25 se alcanzó una concentración de sulfuros de  $409.33 \pm 25.40$  mg/L. Luego, la generación de sulfuros fue descendiendo. Esto correspondió con los resultados de sulfatos, que mostraron un descenso en la remoción durante las últimas semanas.

Una concentración de sulfuros alta, por consiguiente, representa una alta cantidad de H<sub>2</sub>S no ionizado, el cual, a un pH de 7 constituye un 50% de los sulfuros totales (Oleszkiewicz et al., 1989). Este compuesto inhibe la actividad de los MSR. La inhibición se incrementó conforme el pH disminuyó al aumentar la fracción de H<sub>2</sub>S no ionizado.

**Tabla 4.15. Análisis de varianza de los datos de sulfuros**

Fuente	Suma de cuadrados	GI	Cuadrado medio	Razón-F	Valor-P
<b>Entre grupos</b>	1.54804E6	7	221149.	33.90	0.0000
<b>Intra grupos</b>	815540.	125	6524.32		
<b>Total (Corr.)</b>	2.36358E6	132			

GI = Grados de libertad

En la Tabla 4.15 se resume el análisis de varianza para los sulfuros. El resultado para el valor-P fue 0.0000, mostrando la existencia de diferencias significativas entre la producción de sulfuros para las ocho etapas de operación.

La prueba de rangos múltiples mostrada en la Tabla 4.16 revela que la Etapa 8 fue la única etapa con diferencia significativa respecto con las demás etapas. Así mismo fue la etapa con la mayor producción de sulfuros.

**Tabla 4.16. Prueba de rangos múltiples para los valores de sulfuros**

Método: 95.0 porcentaje LSD

	Casos	Media	Grupos homogéneos
<b>Etapa 2</b>	4	9.0	X
<b>Etapa 4</b>	5	13.6	X
<b>Etapa 3</b>	16	14.25	X
<b>Etapa 5</b>	5	16.0	X
<b>Etapa 6</b>	5	18.4	X
<b>Etapa 1</b>	27	20.4741	X
<b>Etapa 7</b>	5	24.0	X
<b>Etapa 8</b>	66	233.273	X

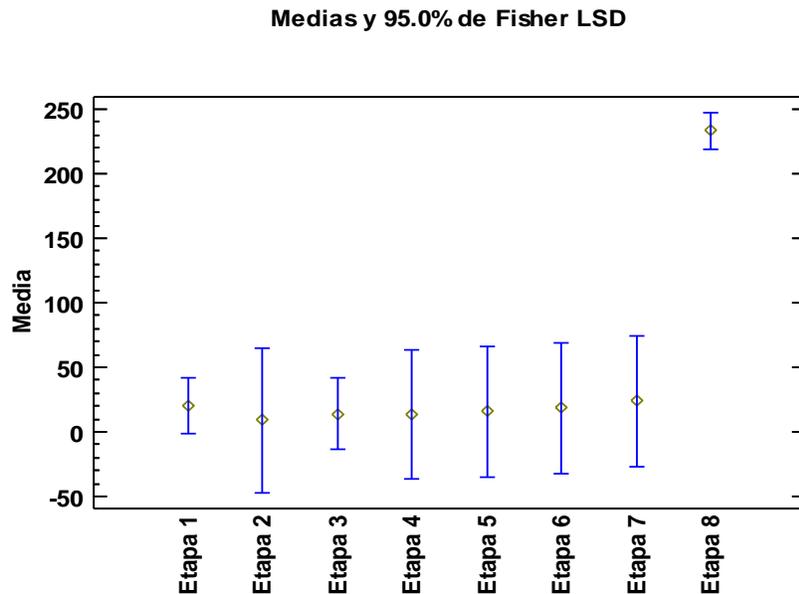


Fig. 4.16. Gráfico de medias de los datos de sulfuros por etapas

#### 4.9. Relación DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

En teoría, cuando la relación DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> es menor que 0.67, la cantidad de materia orgánica presente en el agua residual es insuficiente para la completa reducción del sulfato y es necesario añadir un sustrato extra si la remoción del sulfato es el objetivo del tratamiento. De acuerdo con Hu et al. (2015), cuando la relación DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> del agua residual excede los 0.67, solo puede conseguirse la remoción completa de materia orgánica si la metanogénesis ocurre en adición a la sulfato-reducción.

En la Tabla 4.17 se muestra un resumen de los parámetros medidos para cada una de las ocho etapas, además, se presenta la cantidad de carbono orgánico (el que proviene de la sacarosa y el ácido láctico) y de carbono inorgánico (el que proviene del bicarbonato de sodio agregado). Cabe destacar que los mejores resultados se lograron en la etapa 8, con la relación más alta.

**Tabla 4.17. Efecto de la relación DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> para cada etapa de la investigación sobre los parámetros estudiados**

Etapa	Semana	NaHCO <sub>3</sub> (g)	Alcalinidad (mg/L)	pH	T (°C)	c.e. (mS/cm)	Sulfuros (mg/L)	Relación DQO/SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	C.O. (mol/L)	C.I. (mol/L)
1	1	0.25	1911±229	7.0±0.16	24±1	9.3±0.3	12±2.83	0.05	0.001	0.020
	2	0.125	1584±160	7.0±0.04	21±2	9.2±0.1	20±4.90	0.04	0.001	0.010
	3	0	1146±224	7.0±0.03	23±1	8.7±0.4	28±5.81	0.04	0.001	0
	4	0	666±161	6.8±0.10	24±1	8.5±0.1	22±4.56	0.04	0.001	0
	5	0	260±16	6.3±0.45	24±1	8.3±0.1	20±6.53	0.03	0.001	0
2	6	0	22±5	3.9±0.27	24±2	8.3±0.1	20±0	0.09	0.002	0
	7	0	n.c.	3.7±0.12	25±1	8.4±0.1	5.3±2.31	0.09	0.002	0
	8	0	n.c.	3.6±0.07	26±1	8.5±0.5		0.10	0.002	0
3	9	1	n.c.	3.9±1.2	24±1	8.7±0.2	8.8±3.35	0.54	0.017	0.079
	10	0.5	n.c.	6.1±0.46	25±1	10.1±0	15±3.35	0.57	0.017	0.040
	11	0.25	1290±340	5.8±0.12	25±0	10.1±0	14±3.58	0.78	0.017	0.020
	12	0.125	1035±98	5.2±0.14	25±1	10.1±0	13±2.19	0.74	0.017	0.010
4	13	0.125	770±97	4.9±0.08	26±1	9.8±0.2	13±2	0.56	0.012	0.010
5	14	0.5	857±319	5.2±0.53	26±1	9.6±0.2	16±4	0.71	0.057	0.040
6	15	0.3	2047±52	6.5±0.22	26±0	9.4±0.6	18±5.37	0.39	0.028	0.024
7	16	0.2	1885±142	6.8±0.05	25±0	9.1±0.5	24±7.48	0.15	0.014	0.016
8	17	2	2225±561	7.0±0.22	26±0	9.6±0.3	30±8.29	0.79	0.089	0.159
	18	1.5	3863±197	7.2±0.22	26±1	11.6±0	45±6.07	0.86	0.089	0.119
	19	0.75	4797±25	7.1±0.05	27±1	12.2±0	124±56.6	0.75	0.089	0.060
	20	0.35	5073±170	7.2±0.13	26±1	11.3±0	229±23.6	0.84	0.089	0.028
	21	0.15	4767±260	7.1±0.17	25±2	10.3±0	234±14	0.71	0.089	0.012
	22	0	4227±250	6.8±0.13	26±0	9.3±0.1	234±34	0.76	0.089	0
	23	0	4040±167	6.8±0.05	25±0	8.6±0.1	232±46	0.81	0.089	0
	24	0	3892±244	6.9±0.03	25±1	7.9±0.2	367±18	0.75	0.089	0
	25	0	3708±212	6.9±0.12	21±2	7.6±0.1	409±25	0.79	0.089	0
	26	0	3554±209	6.8±0.04	24±1	7.3±0.1	391±19	0.78	0.089	0
	27	0	3236±159	6.8±0.12	25±1	7.1±0.1	323±13	0.70	0.089	0
	28	0	2874±223	6.6±0.10	25±1	6.9±0.1	290±38	0.82	0.089	0
	29	0	2511±151	6.4±0.05	25±0	6.8±0.1	256±32	0.82	0.089	0
30	0	2267±161	6.5±0.07	24±1	6.65±0	224±35	0.79	0.089	0	

n.c.: no cuantificable; T: temperatura; c.e.: conductividad eléctrica; C.O.: carbono orgánico; C.I.: carbono inorgánico

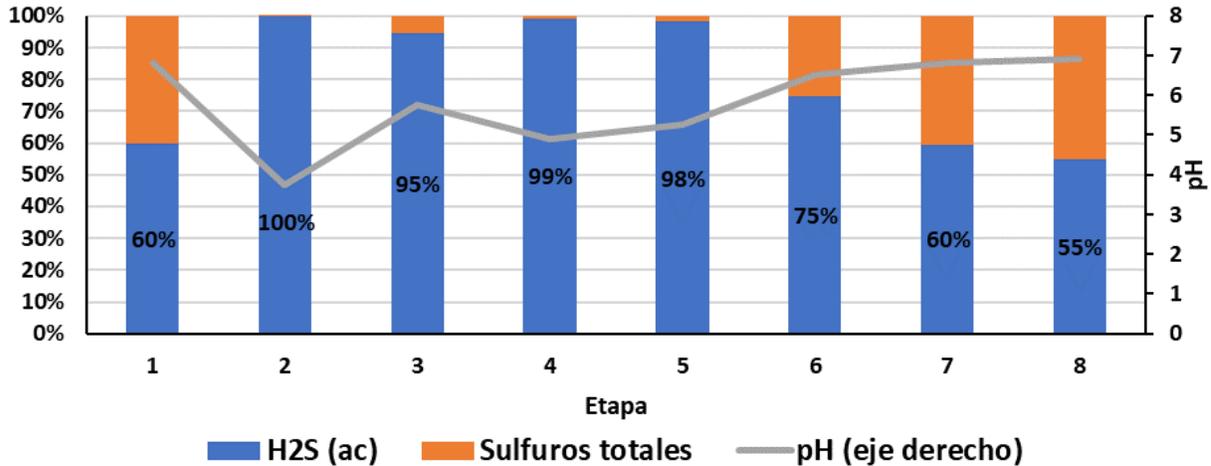
El pH es un factor determinante, debido a que la presencia de H<sub>2</sub>S es altamente dependiente del pH. En la Figura 4.17 se muestra el porcentaje de H<sub>2</sub>S no ionizado respecto con los sulfuros totales relacionándose con el pH en cada etapa de la investigación. Este porcentaje fue calculado a partir de la Ecuación 2-4.

En la etapa 1, el pH promedio fue de  $6.8 \pm 0.4$  lo que representó un 60% de H<sub>2</sub>S no ionizado. Sin embargo, esta etapa presentó los peores resultados de remoción de sulfatos y de materia orgánica, con un máximo de 20% y 19%, respectivamente. La baja cantidad de materia orgánica impidió la sulfato-reducción completa y, por ende, la generación de alcalinidad. Al ir reduciendo la cantidad de bicarbonato en el influente el reactor fue acidificándose, inhibiendo así, a los MSR. Esto último se observa como la reducción de carbono inorgánico durante esta etapa, lo cual impacta en la reducción de la alcalinidad y pH. Aun así, parece existir un aumento en la generación de sulfuros, lo que indica que no todos los MSR habían sido inhibidos.

En la etapa 2, se incrementó la cantidad de carbono orgánico, pero no se añadió carbono inorgánico. El aumento de la materia orgánica en la alimentación no fue suficiente para mejorar las condiciones en el reactor, el pH promedio fue de  $3.8 \pm 0.2$ . Al no llevarse a cabo la sulfato-reducción, no se genera alcalinidad y, aunado a esto, algunos subproductos generados son ácidos grasos volátiles, que contribuyen a la acidificación del medio. El bajo pH presentado durante esta etapa implica que todo el H<sub>2</sub>S generado sea de la forma no ionizada.

Durante la etapa 3, se ayudó a elevar el pH con bicarbonato y se aumentó la DQO en el influente con lo que se consiguió una relación  $DQO/SO_4^{2-}$  mayor a 0.67. Se esperaba que estas condiciones ayudaran a estabilizar el reactor.

No obstante, los resultados indican que no se llegó a estabilizar, aunque mejoraron. El pH aumentó a  $5.8 \pm 0.5$  en promedio, la remoción de sulfatos alcanzó el 32% y de DQO 85%. Esto sugiere que las APM predominaban sobre los MSR.



**Fig. 4.17. Correlación entre el porcentaje de H<sub>2</sub>S no ionizado en los sulfuros totales con respecto al pH en el RALLFA**

En la etapa 4 se decidió disminuir el carbono orgánico y mantener la adición de bicarbonato, aun así, se presentó una acidificación que impactó negativamente en el proceso. Estas condiciones no favorecieron a la vitalidad de los MSR. En consecuencia, se decidió cambiar la alimentación por MG durante las etapas 5, 6 y 7.

Durante las siguientes etapas se buscó favorecer a los MSR con la alimentación del MG, además, se utilizó la adición de bicarbonatos para ayudar a elevar el pH. El pH logró aumentar a  $6.8 \pm 0.1$  en la etapa 7, lo cual representó un 60% de H<sub>2</sub>S no ionizado.

Durante la etapa 8 se añadió ácido láctico y bicarbonato que se fue reduciendo. El pH logra mantener un promedio cercano a la neutralidad de  $6.9 \pm 0.3$  pese a que se dejó de agregarse bicarbonato en la semana 22. A este valor de pH el H<sub>2</sub>S no ionizado solo representó el 55% de los sulfuros totales.

Se obtiene una remoción máxima de sulfatos de 67% y en DQO de 85%. Lo cual indica que la sulfato-reducción se está llevando a cabo eficientemente, generando alcalinidad y reduciendo los sulfatos a sulfuros.

## Capítulo V

### Conclusiones y recomendaciones

#### 5.1. Conclusiones

De acuerdo con el objetivo de la investigación de estudiar el efecto de la proporción de DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> de un efluente líquido proveniente del proceso de flotación de una planta minera durante su tratamiento biológico mediante un reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA), se pueden tener las siguientes conclusiones:

- ✓ Se consiguió caracterizar el agua proveniente del proceso de flotación de una empresa minera cooperante. En la que destaca la concentración de sulfuros y la baja cantidad de materia orgánica. Dadas estas características, para conseguir un tratamiento eficiente es necesario agregar un sustrato adicional.
- ✓ Se considera viable la utilización de un RALLFA para reducir el contenido de sulfatos en agua residual. En esta investigación se logró la remoción de hasta un 67% del contenido de sulfatos en el agua proveniente del proceso de flotación.
- ✓ Después de un periodo de inestabilidad, se logró la estabilización del reactor demostrando así la eficiencia del proceso anaerobio para el tratamiento del agua proveniente del proceso de flotación.
- ✓ Es fundamental mantener un cuidadoso seguimiento de los parámetros del reactor, especialmente del pH, ya que este es un factor decisivo en la eficiencia de la conversión de los sulfatos a sulfuros.
- ✓ La presencia de H<sub>2</sub>S en el sistema es función del pH. La presencia del H<sub>2</sub>S no ionizado en el reactor es del 90%, 50% y 10% a un pH de 6, 7 y 8, respectivamente. Por lo cual, los MSR son más inhibidos a pH por debajo de 7.
- ✓ Se encontró que la mejor relación DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> fue de 0.79, la más alta usada en esta investigación, usando como sustrato adicional ácido láctico. Los microorganismos fueron capaces de adaptarse al agua de proceso y llevar a cabo la sulfato-reducción.

## 5.2. Recomendaciones

- ✓ Es necesario realizar un estudio microbiológico de la biomasa del RALLFA para evaluar los géneros de los MSR y de las APM
- ✓ Utilizar los medios de cultivo específicos para los géneros de MSR que lleven a cabo la transformación completa de la fuente de carbono en energía y los sulfatos a sulfuros
- ✓ Con la relación  $DQO/SO_4^{2-}$  de 0.79, evaluar la cantidad de AGV generados
- ✓ Cuantificar la cantidad de sulfuros que precipitan con los metales y dar seguimiento al  $H_2S$  que se genera como gas
- ✓ Aumentar la relación  $DQO/SO_4^{2-}$  y valorar si existe una mejora en la remoción de sulfatos.

# ANEXOS

## Anexo 1. Determinación de pH, temperatura y conductividad

### Determinación de pH

Siguiendo la NMX-AA-008-SCFI-2016 (DOF, 2016), el equipo utilizado fue un potenciómetro HANNA modelo HI4522 utilizando soluciones para su calibración de pH 4, 7 y 10. En la Figura A1.1. Se presenta el diagrama de flujo para dicha determinación.

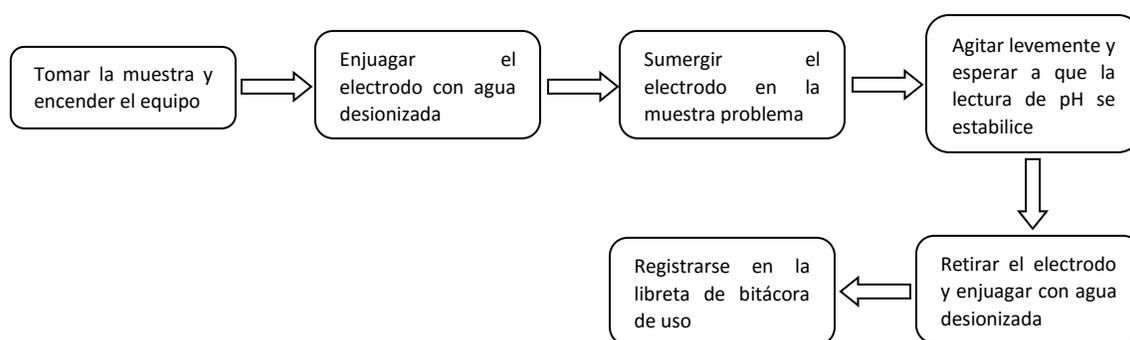


Fig. A1.1. Diagrama de bloques para la determinación de pH

### Determinación de temperatura y conductividad eléctrica

Para estas mediciones se utilizaron las normas NMX-AA-007-SFCI-2013 (DOF, 2013b) y NMX-AA-093-SCFI-2000 (DOF, 2000) siguiendo el diagrama de flujo de la Figura A1.2.

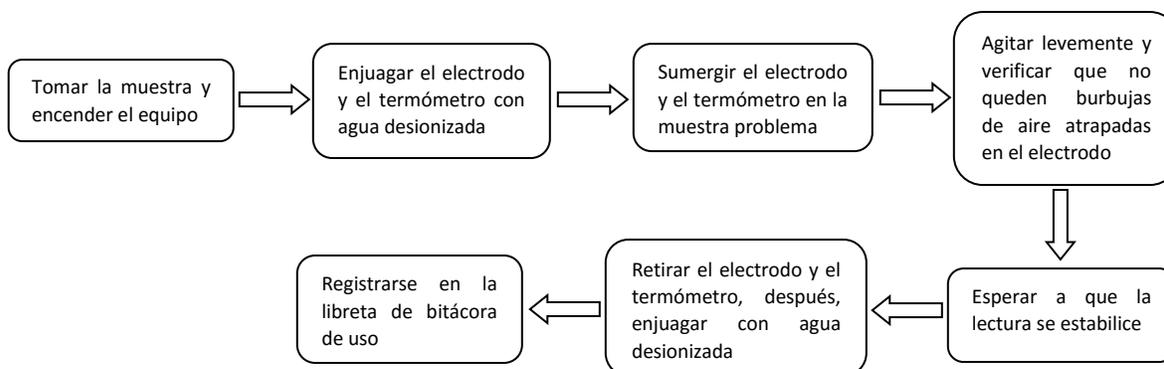


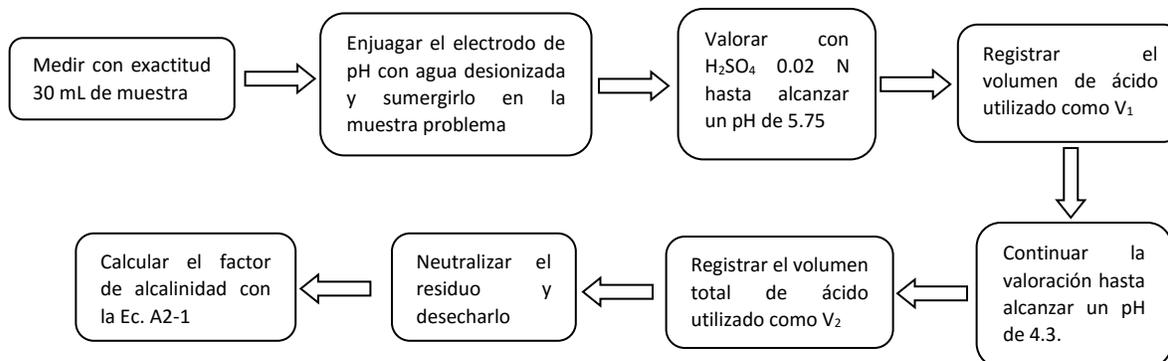
Fig. A1.2. Diagrama de bloques para la determinación de temperatura y conductividad eléctrica

**Tabla A1.1. Seguimiento semanal de la determinación de pH, temperatura y conductividad en el influente y efluente**

Periodo	Semana	Influente			Efluente		
		pH	Conductividad eléctrica (mS cm <sup>-1</sup> )	Temperatura (°C)	pH	Conductividad eléctrica (mS cm <sup>-1</sup> )	Temperatura (°C)
1	1	5.677 ±0.17	9.047 ±0.05	28.8 ±0.9	7.043 ±0.16	9.389 ±0.39	24.1 ±1.2
	2	2.695 ±0.08	9.277 ±0.12	28.2 ±0.1	7.038 ±0.04	9.262 ±0.09	21.3 ±2.3
	3	2.379 ±0.06	10.626 ±0.25	28.0 ±0.1	7.034 ±0.03	8.725 ±0.42	23.9 ±0.6
	4	2.482 ±0.03	10.742 ±0.16	28.1 ±0.1	6.897 ±0.10	8.504 ±0.16	24.4 ±1.2
	5	2.632 ±0.06	10.574 ±0.06	28.1 ±0.1	6.303 ±0.45	8.307 ±0.07	24.8 ±1.3
2	6	2.792 ±0.07	10.497 ±0.02	28.1 ±0.1	3.951 ±0.27	8.364 ±0.09	24.4 ±2.4
	7	2.870 ±0.04	10.552 ±0.08	28.0 ±0.1	3.715 ±0.12	8.471 ±0.10	25.4 ±0.9
	8	2.914 ±0.03	10.525 ±0.08	28.1 ±0.1	3.668 ±0.07	8.527 ±0.08	26.3 ±1.0
3	9	6.236 ±0.40	13.774 ±2.45	28.1 ±0.1	3.988 ±1.20	8.718 ±0.50	25.0 ±1.2
	10	6.401 ±0.12	11.244 ±0.08	28.1 ±0.1	6.155 ±0.46	10.137 ±0.24	25.9 ±0.6
	11	5.601 ±0.14	10.138 ±0.08	28.1 ±0.1	5.865 ±0.12	10.186 ±0.10	25.8 ±0.4
	12	2.557 ±0.15	10.326 ±0.04	28.1 ±0.1	5.222 ±0.14	10.185 ±0.15	25.5 ±0.6
4	13	2.617 ±0.05	10.019 ±0.07	28.1 ±0.1	4.906 ±0.08	9.851 ±0.10	26.6 ±1.1
5	14	6.857 ±0.23	9.561 ±0.47	28.1 ±0.1	5.275 ±0.53	9.610 ±0.10	26.2 ±0.8
6	15	6.372 ±0.03	8.758 ±0.04	28.1 ±0.1	6.525 ±0.22	9.460 ±0.20	26.1 ±0.5
7	16	5.129 ±0.06	8.273 ±0.03	28.0 ±0.0	6.824 ±0.05	9.157 ±0.21	25.6 ±0.4
8	17	6.970 ±0.06	15.746 ±0.17	28.1 ±0.1	7.079 ±0.22	9.637 ±0.58	26.7 ±0.3
	18	6.298 ±0.30	13.380 ±0.33	28.1 ±0.1	7.220 ±0.22	11.678 ±0.48	26.1 ±0.6
	19	3.941 ±0.26	10.228 ±0.06	28.0 ±0.1	7.165 ±0.05	12.226 ±0.30	27.5 ±1.0
	20	2.705 ±0.08	9.168 ±0.09	28.2 ±0.1	7.247 ±0.13	11.326 ±0.44	26.3 ±0.8
	21	2.149 ±0.03	9.909 ±0.12	28.2 ±0.2	7.176 ±0.17	10.303 ±0.40	25.2 ±2.0
	22	1.980 ±0.03	11.112 ±0.08	28.2 ±0.1	6.890 ±0.13	9.348 ±0.42	26.0 ±0.5
	23	1.820 ±0.01	11.110 ±0.07	28.5 ±0.1	6.828 ±0.05	8.673 ±0.14	25.5 ±0.2
	24	1.897 ±0.06	10.995 ±0.04	28.2 ±0.1	6.915 ±0.03	7.976 ±0.19	25.8 ±0.6
	25	1.848 ±0.05	11.077 ±0.05	28.3 ±0.1	6.901 ±0.12	7.654 ±0.13	21.9 ±2.2
	26	1.852 ±0.02	11.093 ±0.07	28.3 ±0.1	6.808 ±0.04	7.345 ±0.26	24.4 ±0.8
	27	1.868 ±0.03	11.060 ±0.15	28.1 ±0.1	6.806 ±0.12	7.193 ±0.11	25.4 ±1.5
	28	1.870 ±0.03	10.976 ±0.17	28.1 ±0.1	6.600 ±0.10	6.929 ±0.14	25.1 ±0.7
	29	1.701 ±0.07	11.112 ±0.06	28.2 ±0.2	6.486 ±0.05	6.828 ±0.12	25.1 ±0.5
	30	1.879 ±0.04	11.160 ±0.06	28.2 ±0.2	6.513 ±0.07	6.647 ±0.07	24.8 ±0.6

## Anexo 2. Determinación del factor de alcalinidad ( $\alpha$ )

Para su determinación se siguió la norma NMX-AA-036-SCFI-2001 (DOF, 2001c) y el diagrama de bloques de la Figura A2.1. Para el cálculo de la relación de alcalinidad se utiliza la ecuación A2-1.



**Fig. A2.1. Diagrama de bloques para la determinación del factor de alcalinidad.**

$$\alpha = \frac{V_m \cdot N_{H_2SO_4} \cdot (V_2 - V_1)}{V_2} \quad \text{Ec. A2-1}$$

Donde:

- $V_m$  es el volumen de la muestra en mL;  
 $N_{H_2SO_4}$  es la normalidad de la disolución de ácido;  
 $V_2$  es el volumen total gastado de ácido en la titulación a un pH de 4.3 en mL, y  
 $V_1$  es el volumen gastado de ácido en la titulación a un pH de 5.75 en mL.

**Tabla A2.1. Seguimiento semanal de la determinación del factor de alcalinidad**

Periodo	Semana	pH
1	1	0.161 ±0.04
	2	0.114 ±0.01
	3	0.091 ±0.02
	4	0.105 ±0.02
	5	0.257 ±0.14
2	6	n.d.
	7	n.d.

Periodo	Semana	pH	
	8	n.d.	
3	9	n.d.	
	10	n.d.	
	11	0.483	±0.03
	12	n.d.	
4	13	n.d.	
5	14	n.d.	
6	15	0.421	±0.02
7	16	0.381	±0.01
8	17	0.324	±0.03
	18	0.263	±0.01
	19	0.244	±0.01
	20	0.216	±0.01
	21	0.197	±0.02
	22	0.259	±0.02
	23	0.259	±0.01
	24	0.252	±0.01
	25	0.261	±0.01
	26	0.264	±0.00
	27	0.262	±0.02
	28	0.299	±0.02
	29	0.315	±0.01
30	0.325	±0.02	

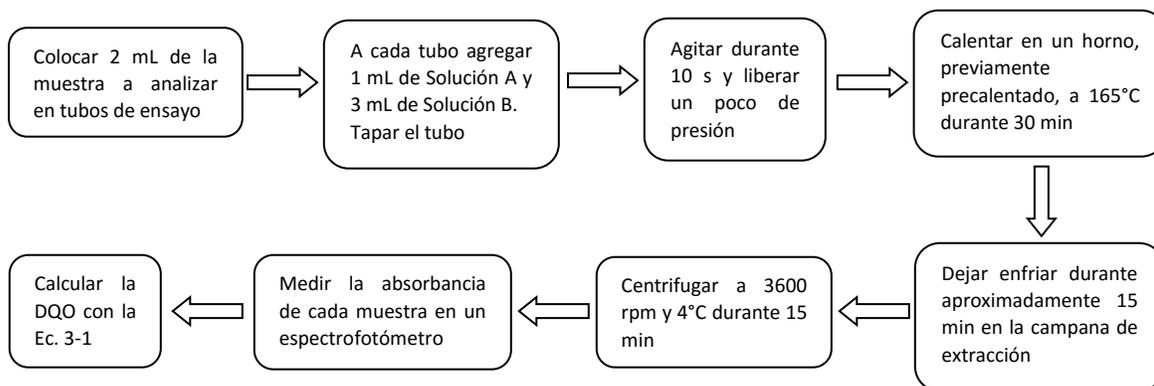
n.d. = No determinado

### **Anexo 3. Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO)**

El método de análisis consiste en colocar la muestra a reflujo en una disolución de ácido fuerte ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado) con un exceso de dicromato de potasio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ). Después de la digestión, La cantidad de dicromato utilizada en la oxidación de la muestra se determina espectrofotométricamente por UV-Vis midiendo la absorbancia del Cromo (III) formado a una longitud de onda de 620 nm, para calcular la materia oxidable en términos de oxígeno equivalente, siguiendo la norma NMX-AA-030-SCFI-2011(DOF, 2011a). Para ello fue necesario preparar las siguientes soluciones:

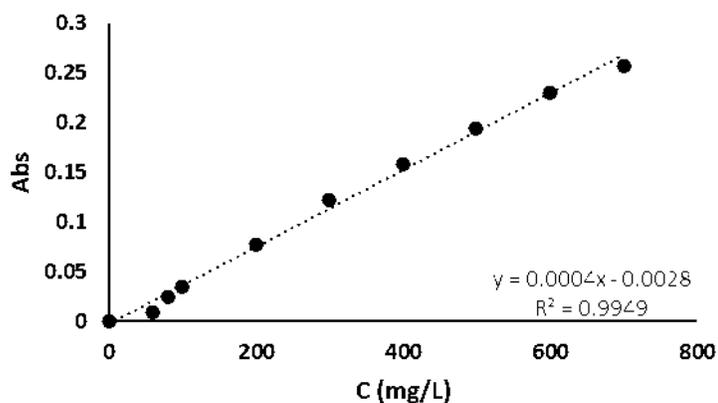
- Solución A: Pesar 10.216 g de dicromato de potasio, previamente secado a 103 °C por 2h; añadirlo a 500 mL de agua y adicionar 167 mL de ácido sulfúrico concentrado con 33.3 g de sulfato mercúrico. Aforar a 1 L con agua. Disolver y enfriar a temperatura ambiente
- Solución B: Pesar 15 g de sulfato de plata y disolver en 1 L de ácido sulfúrico concentrado. El sulfato de plata requiere un tiempo aproximado de dos días para su completa disolución
- Solución patrón de biftalato de potasio: Pesar 0.851 g de biftalato de potasio, disolver en agua y aforar a 1 L. A partir de esta solución se preparan 10 puntos para realizar la curva de calibración.

El manejo de la muestra se presenta en el diagrama de la Fig. A3.1. Las muestras procesadas son el agua proveniente del proceso de flotación, el influente (agua del proceso de flotación previamente sedimentada con la adición de un sustrato) y el efluente (agua tratada por el RALLFA).



**Fig. A3.1. Diagrama de bloques para la determinación de la DQO**

Para el cálculo de las concentraciones de DQO se utilizó la ecuación A3-1 de la curva de calibración obtenida en la Figura A3.2. Cuando el valor de DQO se espera que sea superior al rango de concentraciones de la curva de calibración, es necesario diluir la muestra.



C (mg/L)	Abs. (λ=620nm)
0.000	0
60.000	0.009
80.000	0.025
100.000	0.035
200.000	0.077
300.000	0.123
400.000	0.158
500.000	0.194
600.000	0.231
700.000	0.257

**Fig. A3.2. Curva de calibración para DQO**

$$C = \frac{\text{Abs} + 0.0028}{\frac{0.0004}{FD}}$$

**Ec. A3-1**

Donde:

C es la concentración de masa de DQO en mg/L;  
 Abs es la absorbancia medida a una longitud de onda de 620 nm, y  
 FD es el Factor de Dilución de la muestra.

**Tabla A3.1 Seguimiento semanal de la determinación de DQO**

Periodo	Semana	Influyente	Efluente
1	1	260.667 ±8.49	960.056 ±279.47
	2	248.056 ±34.46	476.000 ±114.29
	3	267.787 ±14.46	371.458 ±49.87
	4	270.208 ±28.02	236.563 ±22.08
	5	250.000 ±28.52	217.976 ±22.78
2	6	610.833 ±29.46	237.500 ±47.75
	7	606.458 ±22.33	368.500 ±72.34
	8	641.458 ±7.31	466.458 ±13.51
3	9	4237.500 ±737.66	550.000 ±78.52
	10	3816.667 ±220.48	651.833 ±31.10
	11	4225.000 ±434.93	648.583 ±35.96
	12	4356.667 ±410.89	678.333 ±51.42
4	13	3183.333 ±293.92	735.667 ±28.42
5	14	1722.222 ±229.94	706.167 ±15.06
6	15	1350.000 ±272.85	697.333 ±27.99
7	16	614.583 ±17.18	690.833 ±20.96
8	17	4152.778 ±192.99	674.792 ±6.98
	18	4415.833 ±295.16	607.500 ±36.40
	19	4016.667 ±480.52	650.250 ±39.21
	20	4239.583 ±138.48	675.000 ±13.64
	21	4002.778 ±204.52	692.167 ±35.38
	22	4079.167 ±677.64	705.333 ±28.99
	23	4215.000 ±328.48	725.333 ±33.26
	24	3708.333 ±271.06	687.083 ±19.55
	25	4066.667 ±70.71	686.667 ±26.73
	26	4008.333 ±153.21	675.278 ±6.74
	27	3658.333 ±35.36	674.167 ±17.61
	28	4308.333 ±365.34	671.833 ±19.52
	29	4141.667 ±718.89	690.000 ±19.76
	30	4013.889 ±212.84	660.167 ±38.83

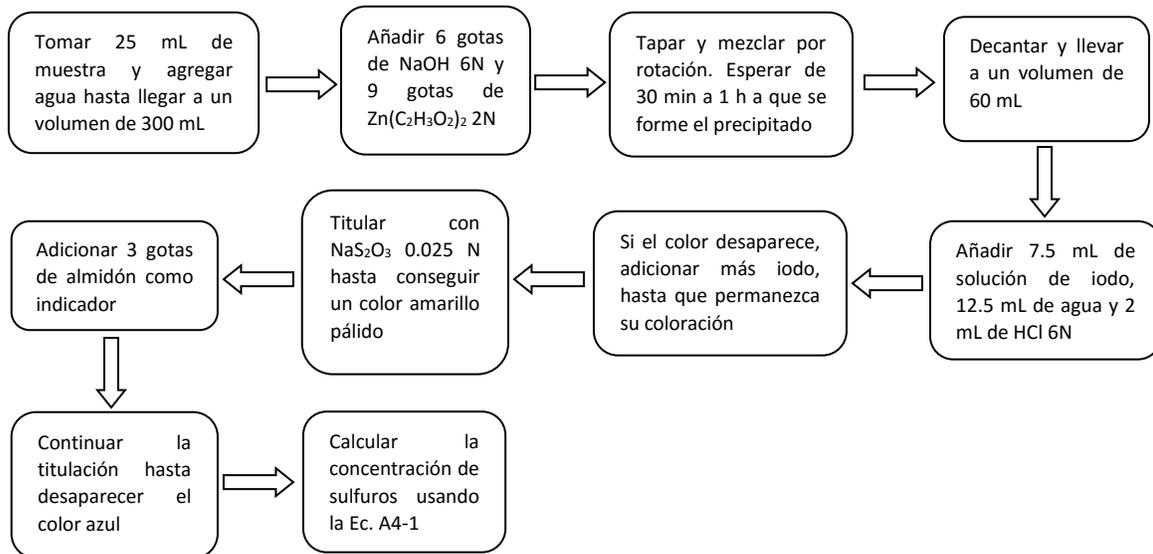
#### **Anexo 4. Determinación de sulfuros (S<sup>2-</sup>)**

Para la determinación de sulfuros se utilizó el método iodométrico establecido en la norma NMX-AA-084-1982 (DOF, 1982). Por esta razón se prepararon las siguientes sustancias.

##### Método iodométrico

- Solución de HCl 6N
- Solución estándar de iodo 0.0250 N. disolver de 20 a 25 g de KI en agua
- Posteriormente añadir 3.2 g de iodo, después de que éste se haya disuelto, diluir a un litro y valorar con disolución de tiosulfato de sodio 0.0250 N usando almidón como indicador
- Solución estándar de tiosulfato de sodio 0.0250 N. Disolver 6.205 g de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O en agua, adicionar 1.5 mL de disolución de NaOH 6N ó 0.4 g de NaOH sólido y diluir a un litro. Titular con disolución de bi-iodato de potasio
- Solución estándar de bi-iodato de potasio 0.0250 N. Disolver 812.4 mg de KH(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en agua y diluir a un litro
- Solución de almidón. Disolver 2.0 g de almidón soluble y como preservador 0.2 g de ácido salicílico, en 100 mL de agua.

El tratamiento de la muestra se realiza siguiendo el diagrama de bloques presentado en la Figura A4.1. Para el cálculo se utiliza la ecuación A4-1.



**Fig. A4.1. Diagrama de bloques para la determinación de S<sup>2-</sup> por el método iodométrico**

$$mg/L = \frac{[(Ax B) - (Cx D)] \times 16000}{cm^3 \text{ de la muestra}}$$

**Ec. A4-1**

Donde:

- A es el volumen utilizado de la solución iodo, en cm<sup>3</sup>;
- B es la normalidad de la solución de iodo;
- C es el volumen gastado de la solución de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en cm<sup>3</sup>; y
- D es la normalidad de la solución de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Tabla A4.1 Seguimiento semanal de la determinación de S<sup>2-</sup>**

Periodo	Semana	Influente	Efluente
1	1	n.d.	12.000 ±2.83
	2	0.800 ±0.00	20.000 ±4.90
	3	0.800 ±0.00	28.160 ±5.81
	4	1.440 ±0.67	22.400 ±4.56
	5	1.714 ±1.75	20.000 ±6.53
2	6	0.800 ±0.000	20.000 ±0.00
	7	n.d.	5.333 ±2.31
	8	n.d.	n.d.
3	9	3.200 ±0.000	8.800 ±3.35
	10	1.280 ±1.073	15.200 ±3.35
	11	0.960 ±0.36	14.400 ±3.58
	12	2.400 ±2.166	13.600 ±2.19
4	13	1.600 ±0.980	13.600 ±5.37
5	14	1.280 ±0.438	16.000 ±4.00
6	15	1.200 ±0.46	18.400 ±5.37
7	16	1.280 ±0.44	24.000 ±7.48
8	17	7.680 ±3.94	30.400 ±8.29
	18	7.200 ±0.00	45.600 ±6.07
	19	4.640 ±0.36	124.800 ±56.60
	20	5.440 ±2.29	229.600 ±23.60
	21	3.040 ±1.31	234.400 ±14.03
	22	1.920 ±0.72	234.400 ±34.25
	23	1.200 ±0.57	232.800 ±46.16
	24	1.400 ±0.40	367.000 ±18.29
	25	n.d.	409.333 ±25.40
	26	n.d.	391.000 ±19.97
	27	n.d.	323.200 ±13.97
	28	2.400 ±0.80	290.400 ±38.32
	29	2.400 ±0.00	256.800 ±32.17
	30	1.800 ±0.40	224.800 ±35.26

n.d. = No determinado

## Anexo 5. Determinación de sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ )

En el método utilizado, el ion sulfato  $\text{SO}_4^{2-}$  precipita en un medio de ácido acético con ion  $\text{Ba}^{2+}$  de modo que se forman cristales de sulfato de bario,  $\text{BaSO}_4$ , de acuerdo con la norma NMX-AA-074-SCFI-2014 (DOF, 2014).

Sustancias:

- Solución A: Solución amortiguadora (*buffer*, en inglés) para concentraciones de sulfatos superiores a 10 mg/L. Disolver 30 g de cloruro de magnesio ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), 5 g de acetato de sodio ( $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), 1.0 g de nitrato de potasio ( $\text{KNO}_3$ ) y 20 mL de ácido acético (99%) ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), en 500 mL de agua destilada y llevar al aforo a 1000 mL
- Solución patrón de sulfato de sodio: Secar 2 g de sulfato de sodio por dos horas a  $110^\circ\text{C}$ . Pesar y disolver en agua 147.9 mg de sulfato de sodio previamente secado y llevar al aforo a 1000 mL. Posteriormente tomar 10.4 mL y aforar a 100 mL. A partir de esta solución preparar 10 puntos para calibración
- $\text{BaCl}_2$  (reactivo).

Para la determinación de los sulfatos fue necesario seguir el diagrama de flujo presentado en la Figura A5.1. y la ecuación A5-1, que se obtuvo a partir de la curva de calibración mostrada en la Figura A5.2, para el cálculo de concentraciones. Si el valor de sulfatos se esperaba que fuese superior al rango de la curva de calibración, se diluía la muestra antes de hacer el análisis.

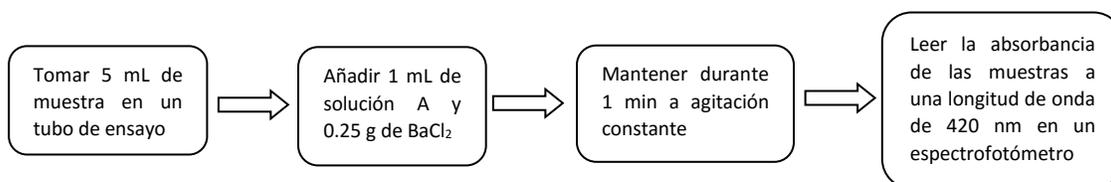
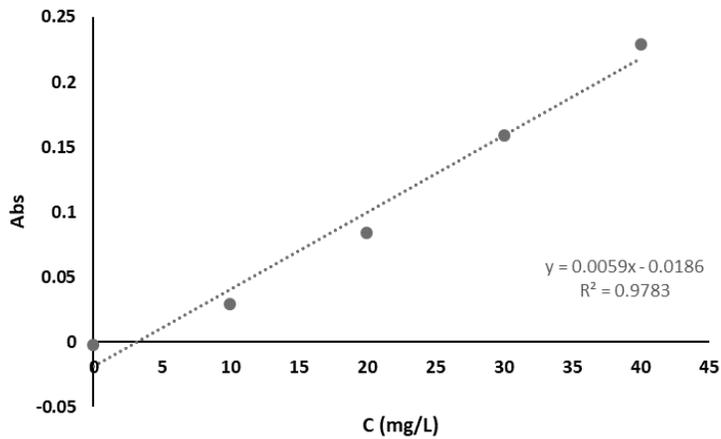


Fig. A5.1. Diagrama de bloques para la determinación de  $\text{SO}_4^{2-}$



C (mg/L)	Abs. ( $\lambda=420\text{nm}$ )
0	-0.002
10	0.029
20	0.084
30	0.159
40	0.229

Fig. A5.2. Curva de calibración de  $\text{SO}_4^{2-}$

$$C = \frac{\frac{Abs + 0.0186}{0.0059}}{FD}$$

Ec. A5-1

Donde:

C es la concentración de masa de  $\text{SO}_4^{2-}$  en mg/L;  
 Abs es la absorbancia medida a una longitud de onda de 420 nm, y  
 FD es el Factor de Dilución de la muestra.

**Tabla A5.1. Seguimiento semanal de la determinación de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>**

<b>Periodo</b>	<b>Semana</b>	<b>Influente</b>	<b>Efluente</b>
1	1	5077.870 ±62.02	3164.972 ±312.01
	2	6390.960 ±311.06	4786.441 ±704.64
	3	6035.257 ±1403.99	5504.892 ±401.22
	4	7573.258 ±0.00	5720.904 ±470.58
	5	7428.787 ±294.30	6044.875 ±167.58
2	6	6662.241 ±0.00	6260.640 ±406.83
	7	6662.241 ±0.00	6032.768 ±283.61
	8	6662.241 ±0.00	6164.124 ±583.54
3	9	7816.793 ±847.26	5789.831 ±578.24
	10	6669.504 ±621.53	4791.898 ±1098.90
	11	5387.234 ±494.79	5436.596 ±868.44
	12	5883.688 ±757.48	5622.411 ±772.05
4	13	5663.830 ±555.70	6260.993 ±497.61
5	14	2411.348 ±123.00	5724.823 ±712.66
6	15	3506.383 ±87.44	4017.021 ±195.26
7	16	4087.943 ±79.61	3957.447 ±188.55
8	17	5225.532 ±106.81	4116.312 ±373.40
	18	5163.121 ±368.58	3903.546 ±219.74
	19	5333.333 ±547.65	3529.078 ±285.38
	20	5038.298 ±194.23	2865.248 ±153.89
	21	5655.319 ±366.06	2397.163 ±425.22
	22	5395.745 ±235.73	2124.823 ±475.61
	23	5212.766 ±325.61	1862.411 ±199.37
	24	4955.367 ±203.68	2737.853 ±777.09
	25	5127.684 ±117.43	3127.684 ±406.94
	26	5144.633 ±101.69	3251.977 ±344.71
	27	5236.158 ±68.08	3776.271 ±362.08
	28	5229.379 ±54.78	4546.893 ±571.58
	29	5062.147 ±299.96	4788.701 ±209.42
	30	5082.486 ±173.95	5294.915 ±419.56

## Anexo 6. Disposición de los residuos generados en la investigación

Universidad Nacional Autónoma de México Facultad de Química		
CONTROL DE RESIDUOS		
Estado físico	Propiedades	Radiactividad
<input type="checkbox"/> Líquido	<input type="checkbox"/> Corrosivo	Isótopo _____
<input type="checkbox"/> Sólido	<input type="checkbox"/> Reactivo	Actividad (Bq)
<input type="checkbox"/> Otro	<input type="checkbox"/> Explosivo	
	<input type="checkbox"/> Tóxico	
	<input type="checkbox"/> Inflamable	
	<input type="checkbox"/> Biológico-Infecioso	
Departamento: _____		<b>Nombre y origen del residuo</b> 
Responsable: _____		
Laboratorio: _____		
Generador: _____		
Firma del Generador: _____		
Fecha: _____		

Fig. A6.1. Etiqueta oficial para la identificación de residuos



## Anexo 7. Bibliografía

- APHA-AWWA-WPCF. 1992. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 16a.edición. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation. Washington, D.C., EE.UU.
- Balch, W.E., Fox, G.E., Magrum, L.J., Woese, C.R., Wolfe, R.S. 1979. Methanogens: Reevaluation of a unique biological group. *Microbiological Reviews*. 43: 260-296.
- Cabrera, L. 2002. Diccionario de aztequismos. Revisión y puesta en orden: J. Ignacio Dávila-Garibi. Términos nahuas: Luis Reyes-García. Términos latinos (clasificaciones botánicas y zoológicas): Esteban Inciarte. Ed. Colofón S.A. 5ª edición. ISBN 968-867-038-3. México D.F. México.
- Calixto-Cano, K.L., May-Gómez, A., Barrera-Mena, L.M., Bernal-González, M., Durán-Domínguez-de-Bazúa, M.d.C., Bazúa-Rueda, E.R. 2017. Reconocimiento al mejor cartel del **SEGUNDO ENCUENTRO ESTUDIANTIL DE INGENIERÍA QUÍMICA UNAM**. Conversión bioquímica de sulfatos disueltos en el efluente líquido proveniente del proceso de flotación de una planta minera en un reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA). UNAM, Facultad de Química, Coordinación de la Carrera de Ingeniería Química. Noviembre 07. Cuautitlán-Izcalli, Estado de México, México.
- Camimex. 2019. Cámara Minera de México. <https://camimex.org.mx/>
- Dobson, R. S., Burgess, J. E. 2007. Biological treatment of precious metal refinery wastewater: A review. *Minerals Engineering*. 20(6): 519-532.
- DOF. 2016. Análisis de agua- Determinación del pH- Método de Prueba. Norma Mexicana NMX-AA-008-SFCI-2016. Diario Oficial de la Federación. Poder Ejecutivo Federal. Estados Unidos Mexicanos.
- DOF. 2014. Análisis de aguas- Determinación del ión sulfato - Método de Prueba. Norma Mexicana NMX-AA-074-SFCI-2014. Diario Oficial de la Federación. Poder Ejecutivo Federal. Estados Unidos Mexicanos.
- DOF. 2013. Análisis de agua- Medición de la temperatura en aguas naturales, residuales y residuales tratadas – Método de Prueba. Norma Mexicana NMX-AA-007-SFCI-2013. Diario Oficial de la Federación. Poder Ejecutivo Federal Estados Unidos Mexicanos.
- DOF. 2011. Análisis de aguas-Determinación de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - Método de Prueba. Norma Mexicana NMX-AA-030-SFCI-2011. Diario Oficial de la Federación. Poder Ejecutivo Federal. Estados Unidos Mexicanos.
- DOF. 2001. Análisis de aguas-Determinación de acidez y alcalinidad en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - Método de Prueba. Norma Mexicana NMX-AA-036-SFCI-2001. Diario Oficial de la Federación. Poder Ejecutivo Federal. Estados Unidos Mexicanos.

- DOF. 2000. Análisis de agua- Determinación de la conductividad eléctrica – Método de Prueba. Norma Mexicana NMX-AA-093-SFCI-2000. Diario Oficial de la Federación. Poder Ejecutivo Federal Estados Unidos Mexicanos.
- DOF. 2009. DIARIO OFICIAL (Primera Sección). Modificación del inciso 0, el encabezado de la Tabla 13, el último párrafo del Anexo B y el apartado Signo decimal de la Tabla 21 de la Norma Oficial Mexicana NOM-008-SCFI-2002, Sistema general de unidades de medida. CUARTO.- Se modifica el encabezado de la tabla 13 para quedar como sigue: Tabla 21 - Reglas para la escritura de los números y su signo decimal. Signo decimal El signo decimal debe ser una coma sobre la línea (,) o un punto sobre la línea (.). Si la magnitud de un número es menor que la unidad, el signo decimal debe ser precedido por un cero. **Diario Oficial de la Federación:** Jueves 24 de septiembre de 2009. Poder Ejecutivo Federal. México D.F., México.
- DOF. 1982. Análisis de aguas- Determinación de sulfuros - Método de Prueba. Norma Mexicana NMX-AA-084-1982. Diario Oficial de la Federación. Poder Ejecutivo Federal. Estados Unidos Mexicanos.
- Erten-Unal, M., Wixson, B.G. 1999. Biotreatment and chemical speciation of lead and zinc mine/mill wastewater discharges in Missouri, USA. *Water, Air, & Soil Pollution*. 116(3): 501-522.
- Espinosa-González, T. 2015. Reducción del contenido de sulfatos en aguas residuales usando un sistema de laboratorio que simula un reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA). Tesis de Maestría en Ciencias Biológicas (Biología Experimental). Programa de Posgrado en Ciencias Biológicas. UNAM. Defensa: Enero 9. Ciudad de México, México.
- Fu, F., Wang, Q. 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*. 92(3): 407-418.
- García, V., Häyrynen, P., Landaburu-Aguirre, J., Pirilä, M., Keiski, R.L., Urtiaga, A. 2014. Purification techniques for the recovery of valuable compounds from acid mine drainage and cyanide tailings: Application of green engineering principles. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 89(6): 803-813.
- González-Sandoval, M. del R. 2010. Procesos de oxidación de sulfuros en una presa de jales. Tesis de Doctorado en Ingeniería (Ingeniería Química-Procesos) Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería. UNAM. Ciudad de México, México.
- Hu, Y., Jing, Z., Sudo, Y., Niu, Q., Du, J., Wu, J., Li, Y.-Y. 2015. Effect of influent COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ratios on UASB treatment of a synthetic sulfate-containing wastewater. *Chemosphere*. 130: 24-33.
- Kirjavainen, V., Heiskanen, K. 2007. Some factors that affect beneficiation of sulphide nickel-copper ores. *Minerals Engineering*. 20(7): 629-633.
- Llano, B.A., Cardona, J.F., Ocampo, D., Ríos, L.A. 2014. Tratamiento fisicoquímico de las aguas residuales generadas en el proceso de beneficio de arcillas y

- alternativas de uso de los lodos generados en el proceso. *Información Tecnológica*. 25(3): 73-82.
- López-Lerliche, J. 2016. Arrancar un reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA) operando a 35°C por lotes y en continuo a escala de laboratorio para el tratamiento de un efluente proveniente del proceso de flotación de una planta minera. Informe de la asignatura Estancia Académica. Facultad de Química, UNAM. Ciudad de México, México.
- Martín-Romero, F., Gutiérrez-Ruíz, M. 2010. Estudio comparativo de la peligrosidad de jales en dos zonas mineras localizadas en el sur y centro de México. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*. 62(1): 43-53.
- McCartney, D.M., Oleszkiewicz, J.A. 1991. Sulfide inhibition of anaerobic degradation of lactate and acetate. *Water Research* 25(2): 203-209.
- Obrequé-Contreras, J., Pérez-Flores, D., Gutiérrez, P., Chávez-Crooker, P. 2015. Acid mine drainage in Chile: An opportunity to apply bioremediation technology. *Hydrol. Curr. Res.* 6(3): 1-8.
- 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). UNAM. Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería. Facultad de Química, Ciudad de México, México.
- Oleszkiewicz, J.A., Marstaller, T., McCartney, D.M. 1989. Effects of pH on sulphide toxicity to anaerobic processes. *Environmental Technology Letters*. 10(9): 815-822.
- Orduña-Bustamante, M.A. 2012. Efecto de la relación nitrógeno:potasio en la eficiencia de remoción de contaminantes carbonosos y nitrogenados en agua en sistemas de laboratorio que simulan humedales artificiales. Tesis de Doctorado en Ingeniería. Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería (Ingeniería Ambiental, Agua). UNAM. Defensa: Marzo 5. Ciudad de México, México.
- Oude-Elferink-Stefanie, J.W.H., Visser, A., Hulshoff-Pol, L.W., Stams, A.J.M. 1994. Sulfate reduction in methanogenic bioreactors. *FEMS Microbiology Reviews*, 15(2-3), 119-136. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6976.1994.tb00130.x>
- Pacheco-Gutiérrez, L.A. 2006. Propuesta de reaprovechamiento 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, UNAM. Defensa: Junio 30. Ciudad de México, México.
- Poblete-Mier, C.A. 2015. Arranque y operación de un reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA) para el tratamiento de un efluente proveniente del proceso de flotación de una planta minera. Tesis profesional de Ingeniería Química. Facultad de Química, UNAM. Defensa: Noviembre 30. Ciudad de México, México.
- Ríos-Vázquez, J.L. 2009. 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. Tesis profesional de Ingeniería Química. Facultad de Química, UNAM. Defensa: Marzo 25. Ciudad de México, México.
- Rubio, J., Souza, M.L., Smith, R.W. 2002. Overview of flotation as a wastewater treatment technique. *Minerals Engineering*. 15(3): 139-155.
- Sánchez-Andrea, I., Sanz, J.L., Bijmans, M.F.M., Stams, A.J.M. 2014. Sulfate reduction at low pH to remediate acid drain drainage. *Journal of Hazardous Materials*. 269 (2014): 98-109.
- SE. 2012. Minería y Medio Ambiente. Secretaría de Economía. México, DF.
- SE. 2018. Prontuario de la Industria Minero-Metalúrgica, Enero 2018. Subsecretaría de Minería. Consulta a las redes internacionales  
<https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/292017/prontuario-2018.pdf>
- Van-Lier, J.B., Mahmoud, N., Zeeman, G. 2008. Biological wastewater treatment principles modelling and design. IWA Publishing, Londres, Reino Unido.