



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESPECIACIÓN DE ALGUNOS METALES PRESENTES EN EL EFLUENTE LÍQUIDO
DE LA OPERACIÓN UNITARIA DE FLOTACIÓN DE UNA MINA EN UN REACTOR
ANAEROBIO DE LECHO DE LODOS DE FLUJO ASCENDENTE (RALLFA)**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERA QUÍMICA

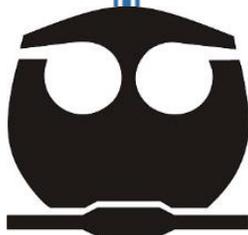
P R E S E N T A:

ARIANA PEÑA GARCÍA

ASESORES PRINCIPALES:

**DRA. MARÍA DEL CARMEN DURÁN DOMÍNGUEZ DE BAZÚA
DRA. MARISELA BERNAL GONZÁLEZ**

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX. 2022





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: Durán Domínguez de Bazúa María del Carmen

VOCAL: Ramírez Burgos Landy Irene

SECRETARIO: García Gómez Rolando Salvador

1ER. SUPLENTE: Bernal González Marisela

2DO. SUPLENTE: García Reynoso José Agustín

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorios 301, 302 y 303 de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental. Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM. Ciudad Universitaria, Ciudad de México, 04510. México.

ASESOR DEL TEMA:

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

SUPERVISOR TÉCNICO:

Dra. en Ing. Marisela Bernal González _____

SUSTENTANTE:

Ariana Peña García _____

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
Ariana Peña García

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 de la operación unitaria de flotación de una planta minera mediante un reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA)” Clave IN115118

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 al personal de la mina cooperante por su apoyo logístico para esta investigación, entre otros por el suministro del agua de su operación unitaria de flotación, desde su recolección en sus instalaciones hasta su envío a los laboratorios de la UNAM

Índice

	Página
Resumen	1
Capítulo I. Planteamiento del problema	2
1.1. Introducción	2
1.2. Hipótesis	3
1.3. Justificación	3
1.4. Objetivos	5
1.4.1. Objetivo general	5
1.4.2. Objetivos particulares	5
Capítulo II. Marco teórico	6
2.1. Minería en México	6
2.1.1. Planta minera cooperante	8
2.2. Operación unitaria de flotación	8
2.3. Drenaje ácido de mina (Ruiz-López, 2009)	10
2.4. Tratamiento de drenaje ácido de mina (DAM)	13
2.4.1. Tratamientos activos	15
2.4.1.1. Tratamiento químico	16
2.4.1.2. Tratamiento fisicoquímico	16
2.4.2. Tratamientos pasivos	17
2.4.2.1. Tratamientos biológicos	18
2.5. Reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA)	18
2.5.1. Sulfato reducción	21
2.5.2. Parámetros fisicoquímicos de seguimiento de un RALLFA (Calixto-Cano, 2018)	24
2.5.3. Factores que afectan el proceso anaerobio	26
2.5.4. Ventajas y desventajas de los RALLFA utilizados para precipitar el Cu, Fe, Pb y Zn mediante la reducción de sulfatos	29
2.6. Metales de interés	31
2.6.1. Comportamiento de los metales de interés según el pH	34
2.6.2. Efecto del bicarbonato en la precipitación de los metales	35
2.6.3. Remoción de los metales según la concentración de S ²⁻	37
Capítulo III. Metodología	38
3.1. Muestra de agua de proceso	38
3.2. Sistema de tratamiento biológico	38
3.3. Actividades desarrolladas para alcanzar el objetivo general	39
3.3.1. Seguimiento del reactor	39
3.3.1.1. Determinación de la temperatura, pH y conductividad eléctrica	40
3.3.1.2. Factor de alcalinidad (α)	42
3.3.1.3. Determinación demanda química de oxígeno (DQO)	42
3.3.1.4. Determinación de nitratos (NO ₃ ⁻)	42
3.3.1.5. Determinación de sulfuros (S ²⁻)	43

	Página
3.3.1.6. Determinación de ion sulfato (SO_4^{2-})	43
3.3.2. Evaluación de metales de interés	43
3.3.3. Análisis estadísticos de los datos experimentales	45
Capítulo IV. Resultados y discusión	46
4.1. Agua de proceso	46
4.2. Alimentación del RALLFA	47
4.3. Seguimiento del reactor	48
4.3.1. Seguimiento de la temperatura, pH y conductividad eléctrica	49
4.3.2. Factor de alcalinidad (α)	53
4.3.3. Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO)	54
4.3.4. Determinación de nitratos (NO_3^-)	55
4.3.5. Determinación de ion sulfato (SO_4^{2-})	56
4.3.6. Determinación de sulfuros (S^{2-})	57
4.3.7. Comparación del comportamiento de la concentración de sulfatos (SO_4^{2-}) y sulfuros (S^{2-})	58
4.4. Evaluación de metales de interés	59
4.4.1. Cobre (Cu)	59
4.4.2. Hierro (Fe)	60
4.4.3. Plomo (Pb)	61
4.4.4. Zinc (Zn)	62
4.4.5. Comparación de la concentración de los metales de interés en el efluente	63
4.5. Factores de mayor influencia para la precipitación de sulfuros metálicos	64
Capítulo V. Conclusiones y recomendaciones	70
5.1. Conclusiones	70
5.2. Recomendaciones	71
Anexos	72
Anexo 1. Caracterización semanal del efluente, influente y agua proveniente de la operación unitaria de flotación	73
Anexo 2. Determinación de pH, temperatura y conductividad	76
Anexo 3. Determinación del factor de alcalinidad (α)	78
Anexo 4. Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO)	80
Anexo 5. Determinación de sulfuros (S^{2-})	83
Anexo 6. Determinación de sulfatos (SO_4^{2-})	86
Anexo 7. Seguimiento de los metales Cu, Fe, Pb y Zn	89
Anexo 8. Superficies de respuesta	95
Anexo 9. Disposición de los residuos generados en la investigación	98
Referencias	100

Índice de Tablas

	Página
Tabla 2.1. Técnicas de tratamiento aplicadas para efluentes mineros (Aduvire, 2006)	14
Tabla 2.2. Importancia de los parámetros de seguimiento (Calixto-Cano, 2018)	25
Tabla 3.1. Parámetros de seguimiento	40
Tabla 4.1. Caracterización del agua proveniente de la operación unitaria de la flotación	46
Tabla 4.2. Análisis de correlación de diferentes parámetros involucrados en el RALLFA usando los resultados de las 19 semanas	65
Tabla A1.1. Caracterización semanal del influente del RALLFA	73
Tabla A1.2. Caracterización de metales presentes en el influente RALLFA	73
Tabla A1.3. Caracterización semanal del efluente del RALLFA	74
Tabla A1.4. Caracterización de metales presentes en el efluente (semanal) RALLFA	75
Tabla A2.1. Seguimiento semanal de la determinación de pH, temperatura y conductividad eléctrica en el influente y efluente del RALLFA	77
Tabla A3.1. Seguimiento semanal de la determinación del factor de alcalinidad (α) en el efluente del RALLFA	79
Tabla A4.1. Concentración _{DQO} vs Absorbancia	81
Tabla A4.2. Seguimiento semanal de la determinación de la DQO	82
Tabla A5.1. Seguimiento semanal de la determinación de S ²⁻	85
Tabla A6.1. Concentración _{SO₄²⁻} vs Absorbancia	87
Tabla A6.2. Seguimiento semanal de la determinación de SO ₄ ²⁻	88
Tabla A7.1. Seguimiento semanal de la determinación de Cu	91
Tabla A7.2. Seguimiento semanal de la determinación de Fe	92
Tabla A7.3. Seguimiento semanal de la determinación de Pb	93
Tabla A7.4. Seguimiento semanal de la determinación de Zn	94

Índice de Figuras

	Página
Figura 2.1. Diagrama esquemático del proceso (Pacheco Gutiérrez, 2006)	8
Figura 2.2. Esquema de celda de flotación (Carrasco-Chacón, 2019)	9
Figura 2.3. Etapas de formación de aguas acidas (Aduvire, 2006)	12
Figura 2.4. Reactor tipo RALLFA estructura interna (Arango-Bedoya y Sanches-e-Sousa, 2009)	20
Figura 2.5. Esquema de un RALLFA (Ojeda-Berra, 2008)	20
Figura 2.6. Degradación anaerobia en presencia de sulfatos (Calixto-Cano, 2018)	22
Figura 2.7. Relación entre las especies de sulfuro de hidrogeno y pH (González-Silva, 2007)	28

	Página
Figura 2.8. Relación Eh y Fe^{2+}/Fe total con datos de DAM corregidos a valores que se obtendrían con electrodos estándar de hidrogeno (Anduvire, 2006)	34
Figura 2.9. Diagrama Eh-pH del sistema Fe-H ₂ O (Adroer et al., 2020)	35
Figura 2.10. Diagrama Eh-pH del sistema Cu-H ₂ O (Adroer et al., 2020)	35
Figura 2.11. Diagrama Eh-pH del sistema Zn-H ₂ O (Molina-Aguirre y Sandoval-Pauker, 2016)	36
Figura 2.12. Diagrama Eh-pH del sistema Pb-H ₂ O (Mota-Ávila, 2012)	36
Figura 2.13. Solubilidad de varios hidróxidos y sulfuros metálicos con diferentes condiciones de pH (Simón, 2008)	36
Figura 3.1. Reactor tipo RALLFA (Poblete-Mier, 2015)	39
Figura 3.2. RALLFA a escala de laboratorio instalado (Poblete-Mier, 2015)	39
Figura 3.3. Diagrama de bloques para la digestión de muestras líquidas (DOF, 2016b)	44
Figura 4.1. Seguimiento del pH y la temperatura del influente a lo largo de 19 semanas	47
Figura 4.2. Sistema actual a nivel de laboratorio del RALLFA	48
Figura 4.3. Seguimiento de la temperatura durante 19 semanas de experimentación	49
Figura 4.4. Seguimiento del pH durante 19 semanas de experimentación	50
Figura 4.5. Seguimiento de la conductividad eléctrica durante 19 semanas	52
Figura 4.6. Seguimiento del factor de alcalinidad (α) durante 19 semanas	53
Figura 4.7. Seguimiento de la DQO _(total) durante 19 semanas	54
Figura 4.8. Seguimiento de los nitratos (NO_3^-) durante 15 semanas	55
Figura 4.9. Seguimiento de la concentración de SO_4^{2-} durante 19 semanas	56
Figura 4.10. Concentración de S^{2-} durante 19 semanas	57
Figura 4.11. Concentración de sulfatos y sulfuros en el influente y efluente del reactor durante 19 semanas	58
Figura 4.12. Seguimiento de la concentración de Cu durante 19 semanas	60
Figura 4.13. Seguimiento de la concentración de Fe durante 19 semanas	61
Figura 4.14. Seguimiento de la concentración de Pb durante 19 semanas	62
Figura 4.15. Seguimiento de la concentración de Zn durante 19 semanas	63
Figura 4.16. Comparación de las concentraciones de los diferentes metales de interés en el efluente a lo largo de 19 semanas de experimentación.	64
Figura 4.17. Superficie de respuesta estimada para el $Fe_{Efluente}$ dependiente del $pH_{Influente}$ y $S^{2-}_{Influente}$. Ambos factores tienen una relación estadísticamente significativa ($P < 0.05$)	67
Figura 4.18. Superficie de respuesta estimada para el $Pb_{Efluente}$ dependiente del $pH_{Influente}$ y $S^{2-}_{Influente}$. Ambos factores tienen una relación estadísticamente significativa ($P < 0.05$)	67
Figura 4.19. Superficie de respuesta estimada para el $Zn_{Efluente}$ dependiente del $pH_{Influente}$ y $S^{2-}_{Influente}$. Ambos factores tienen una relación estadísticamente significativa ($P < 0.05$)	68
Figura A2.1. Diagrama de bloques para la determinación de pH	76
Figura A2.2. Diagrama de bloques para la determinación de temperatura y conductividad eléctrica	76
Figura A3.1. Diagrama de bloques para la determinación del factor de alcalinidad	78
Figura A4.1. Diagrama de bloques para la determinación de la DQO	81

	Página	
Figura A4.2.	Curva de calibración para la cuantificación de la DQO	81
Figura A5.1.	Diagrama de bloques para la determinación de S^{2-} por el método iodométrico	84
Figura A6.1.	Diagrama de bloques para la determinación de SO_4^{2-}	86
Figura A6.2.	Curva de calibración para la cuantificación de SO_4^{2-}	87
Figura A7.1.	Curva de calibración para la cuantificación del cobre (Cu)	89
Figura A7.2.	Curva de calibración para la cuantificación del plomo (Pb)	89
Figura A7.3.	Curva de calibración para la cuantificación del hierro (Fe)	90
Figura A7.4.	Curva de calibración para la cuantificación del zinc (Zn)	90
Figura A8.1.	Superficie de respuesta estimada para el $Fe_{Efluente}$ dependiente de $SO_4^{2-}Influyente$ y $S^{2-}Influyente$. Ambos factores tienen una relación estadísticamente significativa ($P<0.05$)	95
Figura A8.2.	Superficie de respuesta estimada para el $Pb_{Efluente}$ dependiente de $SO_4^{2-}Influyente$ y $S^{2-}Influyente$. Ambos factores tienen una relación estadísticamente significativa ($P<0.05$)	96
Figura A8.3.	Superficie de respuesta estimada para el $Zn_{Efluente}$ dependiente de $SO_4^{2-}Influyente$ y $S^{2-}Influyente$. Ambos factores tienen una relación estadísticamente significativa ($P<0.05$)	96
Figura A8.4.	Superficie de respuesta estimada para el $Pb_{Efluente}$ dependiente del pH y la $Temperatura_{Influyente}$. Ambos factores tienen una relación estadísticamente significativa ($P<0.05$)	97
Figura A8.5.	Superficie de respuesta estimada para el $Zn_{Efluente}$ dependiente del pH y la $conductividad-e_{Influyente}$. Ambos factores tienen una relación estadísticamente significativa ($P<0.05$)	97
Figura A9.1.	Etiqueta oficial para la identificación de residuos	98
Figura A9.2.	Solicitud para disposición de residuos	99

Glosario

Abs	Absorbancia
AF	Agua de la operación unitaria de flotación objeto de esta investigación
AGV	Ácidos grasos volátiles
AL	Agua preparada para la alimentación suministrada diariamente al sistema RALLFA
AME	Actividad metanogénica específica para evaluar los aspectos cualitativos de los lodos
AP	Alcalinidad parcial debida a los AGV
APM	Arqueas productoras de metano
ARS	Agua residual sintética
Asumir <i>versus</i> suponer	En inglés el verbo <i>to assume</i> tiene la traducción literal como asumir y suponer. Sin embargo, en español, estos dos verbos tienen significados diferentes: Asumir: Del latín <i>assumĕre</i> . 1. tr. Atraer a sí, tomar para sí. 2. tr. Hacerse cargo, responsabilizarse de algo, aceptarlo. 3. tr. Adquirir, tomar una forma mayor. Suponer: Del lat. <i>supponĕre</i> . Conjug. c. <i>poner</i> ; part. irreg. supuesto . 1. tr. Considerar como cierto o real algo a partir de los indicios que se tienen. La vi con paraguas y supuse que llovía. 2. tr. Considerar como cierto o real algo que no lo es o no tiene por qué serlo. Supongamos que se llega a Júpiter. 3. tr. Considerar, a partir de los indicios que se tienen, que alguien o algo es de una determinada manera, o está en el estado o situación que se expresa. Lo suponía más inteligente. Te suponía en Cádiz. 4. tr. Implicar o llevar consigo algo. Hacer noche aquí supone un día más de camino. 5. tr. Tener determinado valor o importancia. ¿Cuánto supone un billete más? Ella supone mucho para mí. Felipe supone mucho en la empresa.
AT	Alcalinidad total debida a los AGV
Atmosfera	Forma correcta de denominar a la capa de gases que rodean a la Tierra (de atmos y sphaera, esfera de aire). Por razones ignotas de la época griega alguien la volvió esdrújula en español y ahora es su forma más usada, atmósfera. Nadie dice <i>ésfera</i> ni plantea sustituir esfera por su versión esdrújula, así que en este documento se usará atmosfera
BaCl ₂	Cloruro de bario
Balsas orgánicas	Los humedales aerobios y anaerobios o también llamados balsas orgánicas (zonas construidas por el hombre en las que de forma controlada, se reproducen mecanismos de eliminación de contaminantes presentes en aguas residuales, que se dan en los humedales naturales) (Akcil y Koldas, 2006)
BaSO ₄	Sulfato de bario

BRP	Barreras reactivas permeables (Akcil y Koldas, 2006)
°C	Grados Celsius
CaCl ₂	Cloruro de calcio
CaCl ₂ .2H ₂ O	Cloruro de calcio dihidratado
CaO	Óxido de calcio
Ca(OH) ₂	Hidróxido de calcio
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	Sacarosa
CH ₄	Metano
CH ₃ COOH	Ácido acético
CH ₃ COONa.3H ₂ O	Acetato de sodio trihidratado
CH ₂ O	Formaldehído
cm	Centímetro
CO ₂	Dióxido de carbono
CuFeS ₂	Calcopirita
DA	Drenajes anóxicos (zanja rellena con gravas de caliza u otro material calcáreo, sellada a techo por una capa de tierra arcillosa y una geomembrana impermeable para mantener unas condiciones anóxicas): Los canales o drenajes anóxicos son canales cuyo lecho está relleno de caliza y por el cual fluye el agua a tratar (Akcil y Koldas, 2006)
DIF	Detector de ionización de flama
DAM	Drenaje ácido de mina
Deprimir	Del lat. <i>deprimĕre</i> . 5. pronominalmente. Dicho de un cuerpo: Disminuir su volumen o cambiar de forma por virtud de algún hundimiento parcial. La traducción literal de depressant es la palabra depresivo no 'depresante', que no existe en español por lo que en esta tesis se llamará a esta etapa de la operación unitaria de flotación 'hundimiento por gravedad'
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 asesora del tema)
DQO	Demanda química de oxígeno
EF	Agua efluente después del tratamiento biológico en el RALLFA
EPT	Elementos potencialmente tóxicos
FD	Factor de dilución
Fe ₂ S	Sulfuro de hierro
FeSO ₄ .7H ₂ O	Sulfato de hierro heptahidratado
Fig.	Abreviatura de la palabra Figura

g	Gramos
H ⁺	Protón
H ₂	Hidrógeno
H ₂ O	Agua
H ₂ S	Ácido sulfhídrico
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
HCO ₃ ⁻	Anión de bicarbonato
HCl	Ácido clorhídrico
HS ⁻	Ion sulfuro
IA	Índices de alcalinidad debidos a los AGV (IA/AP e IA/AT) y composición del biogás (por el incremento del CO ₂)
IVL	Índice volumétrico de lodos
K	Kelvin (unidad de temperatura absoluta)
k	Kilo (prefijo)
K ₂ Cr ₂ O ₇	Dicromato de potasio
KH ₂ PO ₄	Monofosfato de potasio
KI	Ioduro de potasio
km	Kilómetro
KNO ₃	Nitrato de potasio
L	Litros
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 ₂ .6H ₂ O	Cloruro de magnesio hexahidratado
MgSO ₄ .7H ₂ O	Sulfato de magnesio heptahidratado
mL	Mililitros
mm	Milímetros
mmHg	Milímetros de mercurio
MPM	Microorganismos productores de metano
MSR	Microorganismos sulfato-reductores
NA	No aplica
NaCl	Cloruro de sodio
Na ₂ CO ₃	Carbonato de sodio
NaHCO ₃	Bicarbonato de sodio
NaH ₂ PO ₄	Bifosfato de sodio
NaOH	Hidróxido de sodio
Na ₂ S	Sulfuro de sodio
Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O	Tiosulfato de sodio pentahidratado
NaSO ₄	Sulfato de sodio
(NH ₄) ₂ SO ₄	Sulfato de amonio
n.d.	No determinado

OH⁻
P
PbS
Peso

Ion hidroxilo
Fósforo
Sulfuro de plomo
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).
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).

Peso

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
ppm
RALLFA
S²⁻
SO₄²⁻
ST

Potencial de hidrógeno
Partes de un componente por millón de partes de suelo
Reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente
Sulfuros
Sulfatos
Sólidos totales como características cuantitativas del lodo

SVT	Sólidos volátiles totales
T	Temperatura (θ)
ton	Toneladas
TRH	Tiempo de residencia hidráulico (en la Convención Internacional de la <i>Water Pollution Control Federation</i> , 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)
<i>UASB reactor</i>	Siglas en inglés para <i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor</i>
UV	Ultravioleta
VS	Velocidad de sedimentación como característica cualitativa de los lodos
ZnS	Sulfuro de zinc

Símbolos y caracteres griegos

°	Grados
%	Porcentaje
+	Más
-	Menos
±	Más / Menos
=	Igual
>	Mayor que
<	Menor que
α	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
μ	Micro (prefijo)

Esta tesis usa el punto decimal de acuerdo con la norma oficial mexicana correspondiente (DOF, 2009) y los guarismos van junto a % y °C.

Resumen

El presente trabajo de investigación tiene como objetivo realizar la especiación de los metales presentes en un efluente proveniente de la operación unitaria de flotación de una mina sometido a un tratamiento biológico mediante un reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA) a escala laboratorio. El tratamiento consiste en un reactor RALLFA que utiliza microorganismos sulfato-reductores (MSR) capaces de asimilar la materia orgánica y los nutrientes disueltos en fase acuosa (carbono, nitrógeno y fósforo) para su propio desarrollo, empleando como aceptores de electrones a los sulfatos que, al transformarse en sulfuros, logran precipitar a los cationes presentes como sulfuros metálicos. La investigación se realizó a lo largo de 19 semanas. La alimentación del reactor fue llevada a cabo en forma de lotes, diariamente se suministraron 150 mL/d [0.5 g de bicarbonato (NaCHO_3), 149 mL de agua proveniente de la operación unitaria de flotación de una mina cooperante (APF) y 1 mL de ácido láctico $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$]. Esta alimentación se mantuvo constante a lo largo de todo el periodo. Los sulfatos presentaron una disminución del 88%, lo cual corresponde a que el sistema efectivamente está llevando a cabo una precipitación de los sulfuros metálicos quedando ocluidos en la biomasa microbiana. Durante la experimentación se midieron parámetros de operación y de seguimiento, tanto en el influente como en el efluente del RALLFA. Además, se realizó la determinación de los metales de interés presentes en el APF como el hierro (Fe), cobre (Cu), plomo (Pb) y zinc (Zn), en la alimentación y efluente del sistema biológico. Después del tratamiento anaerobio del APF se observó una disminución en la concentración del Zn en 86.1%, del Cu en 58.6%, del Pb en 56.5% y del Fe en 78.9%. Con los datos recopilados durante las 19 semanas de experimentación se determinaron los factores clave que presentan una mayor influencia en la precipitación de los sulfuros metálicos, siendo estos el pH, la concentración de sulfatos y sulfuros presentes en el agua proveniente de la operación unitaria de flotación de la mina cooperante.

Palabras clave: RALLFA, Tratamiento de aguas residuales, microorganismos sulfato-reductores (MSR), sulfuros (S^{2-}), sulfatos (SO_4^{2-}), metales, sulfuros metálicos.

Capítulo I

Planteamiento del problema

1.1. Introducción

La minería es uno de los sectores más antiguos y dinámicos de la economía mexicana, así como de mayor impacto ambiental. La participación de la industria minero-metalúrgica en el Producto Interno Bruto (PIB), con base en datos del INEGI, indica que aportó 8.1% del PIB Industrial y 2.3% del Nacional en 2019 (CAMIMEX, 2020). La actividad metalúrgica contribuyó con 261 mil 637 millones de pesos al Producto Interno Bruto (59% de la aportación total del sector) y el sector extractivo de minerales metálicos y no metálicos añadió 181 mil 587 millones de pesos (41%), para un total de 443 mil 224 millones de pesos (CAMIMEX, 2019). Los principales estados que participan en este sector según su valor para la producción nacional son: Sonora, Zacatecas, Chihuahua, Durango, Coahuila, Guerrero, San Luis Potosí, Baja California Sur, Oaxaca y Colima (SE, 2017). Sin embargo, esta importancia a nivel nacional también conlleva una responsabilidad innegable con el ambiente puesto que este sector produce un gran impacto sobre este. Los residuos mineros, conocidos como jales (de *xalli* en náhuatl: partículas muy finas o arenillas) (Cabrera, 2002). Son generados por los procesos de recuperación de metales a partir de minerales. Tras moler las rocas originales que los contienen y separarlos, estos jales se encuentran en forma de lodos o una mezcla líquida de materiales finos, los cuales actualmente se almacenan en pilas o presas cerca de las minas y en algunos casos pueden estar expuestos a la atmósfera o atmósfera, cubiertos de agua y/o vegetación (Salas-Megchún, 2014). La alta toxicidad de estos compuestos, aunada a su larga persistencia en el ambiente, les confiere la denominación de contaminantes prioritarios, establecida por la Organización Panamericana de la Salud (OPS) y por la Organización Mundial de la Salud (OMS) (CEPIS, 2001). Estos residuos de la industria y la minería son la principal fuente de contaminación ambiental por metales pesados. Como consecuencia de ello se han contaminado grandes superficies de suelo y agua con estos elementos, los cuales han causado grandes problemas de

salud pública y ambientales, siendo este tipo de contaminación una problemática de las más importantes a nivel mundial y, en particular, en México. De ahí que se ha suscitado el interés en la búsqueda de alternativas orientadas a reducir los niveles de contaminación que dichos procesos producen, ya que, son sustancias persistentes y no biodegradables (Amábilis-Sosa et al., 2015a; Salgado-Bernal et al., 2012a).

1.2. Hipótesis

Es posible obtener una buena eficiencia en la remoción de metales pesados mediante microorganismos sulfato-reductores utilizando un reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA).

1.3. Justificación

Las plantas de tratamiento de aguas residuales convencionales actualmente no son capaces de tratar las aguas con metales pesados, ya que el sistema biológico colapsaría por la toxicidad de estos cationes inorgánicos o saldrían sin ser transformados con el efluente. Las opciones fisicoquímicas que existen en la actualidad son: El carbón activado, intercambio iónico y precipitación química, que siempre presentan alguna desventaja operacional, económica o de eficiencia. En paralelo, recientes estudios se han enfocado en investigar los mecanismos de resistencia que presentan algunos microorganismos hacia los metales pesados más tóxicos y, dentro de estos se han identificado mecanismos que dan lugar a la tolerancia de metales pesados (Amábilis-Sosa et al., 2015b). Una de estas opciones para el tratamiento de aguas residuales de minas es mediante microorganismos sulfato-reductores que han presentado una alta remoción de metales pesados en forma de sulfuros obteniendo un agua con concentraciones de sulfatos menores a 250 mg L^{-1} (Ríos-Vázquez, 2009).

En el estudio realizado por Amábilis-Sosa et al. (2015a), en el cual se evaluó el desempeño de humedales artificiales a escala de laboratorio en cuya rizosfera se encuentran microorganismos sulfato reductores (MSR) fueron, además, inoculados con cepas tolerantes a metales pesados (Salgado-Bernal, 2012), para la remoción de

metales pesados como Hg, Pb y Cr. Estos microorganismos tolerantes, aislados de humedales naturales donde se recibían aguas contaminadas con metales pesados, demostraron una reducción de 45 a 57% de la concentración de los metales de interés.

Gracias a los experimentos de recreación de humedales utilizados para la eliminación de metales, se sabe que la composta de hongos, así como sustratos orgánicos, sirven también para suministrar a los MSR de un sustrato orgánico, para posteriormente reducir estos sulfatos a sulfuros que reaccionan con los metales para formar sulfuros metálicos y sulfuro de hidrógeno. Otros microorganismos ayudan a elevar el pH del sistema a niveles de la neutralidad y los organismos oxidantes de hierro precipitan óxidos metálicos y al mismo tiempo precipitan otros metales e hidróxidos metálicos. La actividad de los MSR en estos sistemas controla la eficiencia en la remoción de los metales. El posterior aumento del pH facilita la hidrólisis y la precipitación de algunos metales contaminantes de aguas como hidróxidos y óxidos insolubles (Cohen, 2005).

Un ejemplo de este tratamiento biológico son los reactores anaerobios, en donde proliferan microorganismos tales como *Desulfovibrio* y *Desulfotomaculum* que pueden transformar los sulfatos a sulfuros, precipitando los iones metálicos encontrados en el agua de proceso (Espinoza-González, 2015).

Debido a que la molécula de oxígeno puede aceptar cuatro electrones, la capacidad de aceptación de electrones de dos moles de O_2 equivale a un mol de sulfato, esto es 0.67 g de O_2 por g de SO_4^{2-} . Esto significa que si las aguas residuales tienen una relación DQO/ SO_4^{2-} de 0.67, teóricamente hay suficiente sulfato disponible para consumir la materia orgánica carbonosa (medida como DQO) vía sulfato reducción (Espinoza-González, 2015). Por tanto, utilizando los MSR, es posible reducir los sulfatos y sulfitos en un efluente rico en ellos a sulfuros ya que los sulfatos y sulfitos pueden aceptar electrones en el proceso de degradación anaerobia, generando H_2S .

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo general

Realizar la especiación de los metales presentes en un efluente proveniente de la operación unitaria de flotación de una mina sometido a un tratamiento biológico mediante un reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA).

1.4.2. Objetivos particulares

- ◆ Dar seguimiento a la precipitación como sulfuros de los metales disueltos en el agua proveniente de la operación unitaria de flotación y después del tratamiento anaerobio
- ◆ Evaluar la eficiencia de transformación química de los sulfatos a sulfuros en el sistema cuando alcance el estado estable
- ◆ Analizar las diversas muestras por espectroscopia de absorción atómica (EAA), mediante el método de flama para los metales: Cu, Fe, Pb y Zn

Capítulo II

Marco teórico

2.1. Minería en México

La minería es uno de los sectores más importantes de la historia económica, política, social y cultural de México, además una actividad que produce un gran impacto ambiental. Actualmente, México está dentro de las primeras 10 posiciones mundiales en la producción de 17 diferentes minerales, 1° en producción de plata, 3° en producción de zinc y plomo, y 8° en producción de cobre y oro, por mencionar algunos (FIFOMI, 2018).

Los elementos potencialmente tóxicos comúnmente presentes en los jales resultantes del proceso de concentración de las menas de las minas mexicanas son el plomo, cadmio, zinc, arsénico, selenio y mercurio. En la mayoría de los casos las normas proclamadas controlan el efecto más no la causa de la contaminación. Algunas de las afectaciones por estos residuos además de la generación de residuos tóxicos son: La destrucción de la capa de suelo, de la flora y fauna, promueven la formación de terreros y movimientos de sedimentos hacia cuencas del área, la oxidación de los minerales insolubles volviéndolos solubles y biodisponibles y la formación de sustancias solubles ácidas con alto contenido de metales, además de un alto consumo de agua, entre otros (Gutiérrez-Ruiz y Turrent-Moreno, 2007).

Los sistemas más empleados para el tratamiento del agua residual de las minas en México son (INE, 2005): La neutralización química, ósmosis inversa e intercambio iónico. Las plantas de tratamiento de aguas ácidas realizan el tratamiento en tres etapas: (1) Neutralización: Según el agente neutralizante empleado, cal o roca caliza, (2) Oxidación: El objeto de esta operación es pasar el hierro ferroso (soluble) a férrico (insoluble), el oxígeno necesario para el proceso se toma directamente de la atmósfera, mediante agitación en los tanques de reacción y (3) Precipitación: La

reacción de sulfato férrico con los agentes alcalinos propicia la formación y precipitación de hidróxido de hierro, que se recogen en decantadores (Anónimo, 2006-2007).

Existen entre las tecnologías desarrolladas para el tratamiento de residuos aquellas que se basan en procesos biológicos los cuales tienen en común la utilización de microorganismos (entre los que destacan las arqueas y las bacterias) para llevar a cabo la eliminación de componentes solubles. Estos microorganismos aprovechan la capacidad de los mismos de asimilar la materia orgánica y los nutrientes disueltos en fase acuosa (carbono, nitrógeno y fósforo) para su propio desarrollo (Salgado-Bernal et al., 2012b).

Para lograr que el tratamiento biológico ocurra de manera satisfactoria se requiere de asegurar las condiciones idóneas del medio donde tiene lugar este proceso sobre la base de que muchas de estas especies metálicas persisten luego de ser aplicado algún tipo de tratamiento.

En la presente investigación se utilizó un reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA), en el cual se trató un efluente proveniente de la operación unitaria de flotación de una planta minera (APF), mediante microorganismos sulfato reductores (MSR), que se desarrollaron dentro del reactor, para convertir los sulfatos de dicho efluente en sulfuros, estos ayudarán a precipitar los metales pesados presentes en solución, con la finalidad de observar la eficiencia de remoción de los metales de interés en el reactor y disminuir la toxicidad del efluente para poderlo reutilizar. La presente investigación puede dar pie al desarrollo de un proceso acoplado a la actividad minera que favorezca a la industria para la recuperación de minerales, reduciendo los metales pesados vertidos al ambiente y la reutilización del agua.

2.1.1. Planta minera cooperante

Esta empresa minera se encuentra al suroeste del Estado de México, en el municipio de Zacazonapan y lleva en operación desde 1994. Es una planta en la cual se producen concentrados ricos en zinc, plomo y cobre a partir de un yacimiento vulcano-sedimentario de sulfuros (González-Sandoval, 2010). El mineral extraído se somete a diversos procesos de concentración tanto pirometalúrgicos como hidrometalúrgicos en las fundiciones y refinerías (Fig. 2.1). El proceso de concentración que se emplea en la mina de estudio es el de flotación, el cual está acompañado de otras cinco etapas que son: Trituración, molienda, clasificación, espesamiento y filtración. En la última etapa es donde se obtiene el concentrado con un contenido de humedad del 8%. Los sulfuros metálicos más significativos son de galena (PbS), esfalerita (ZnS), calcopirita (CuFeS_2) y pirita (FeS_2) (Pacheco-Gutiérrez, 2006).

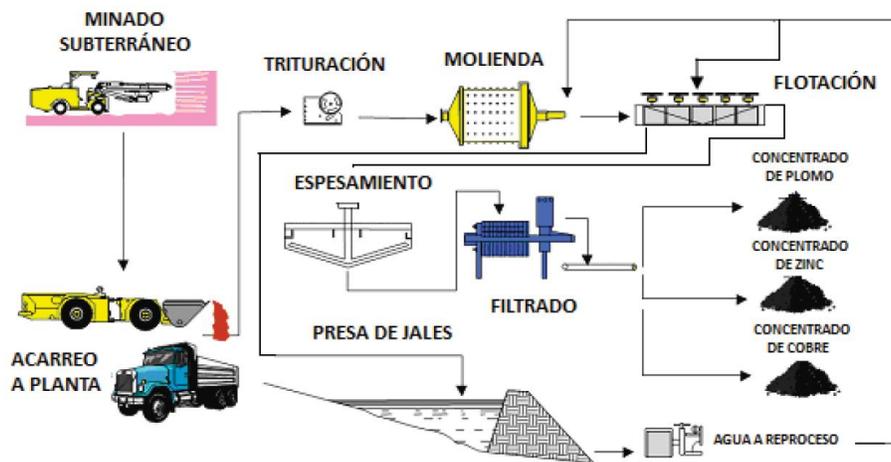


Figura 2.1. Diagrama esquemático del proceso (Pacheco-Gutiérrez, 2006)

2.2. Operación unitaria de flotación

La operación unitaria de flotación (Fig. 2.2) es un método físico químico en medio acuoso que separa los minerales de otros elementos y especies que componen la mayor parte de la roca original.

Al ingresar la pulpa (mezcla de agua y material sólido finamente molido), se hace burbujear el aire al interior mientras se agita de manera continua lo cual facilita el contacto de las partículas de mineral dispersas en la pulpa con los reactivos, el agua y el aire. El mineral molido se adhiere superficialmente a las burbujas de aire y la adhesión del mineral a estas burbujas dependerá de las propiedades hidrofílicas de cada especie mineral (Carrasco-Chacón, 2019).

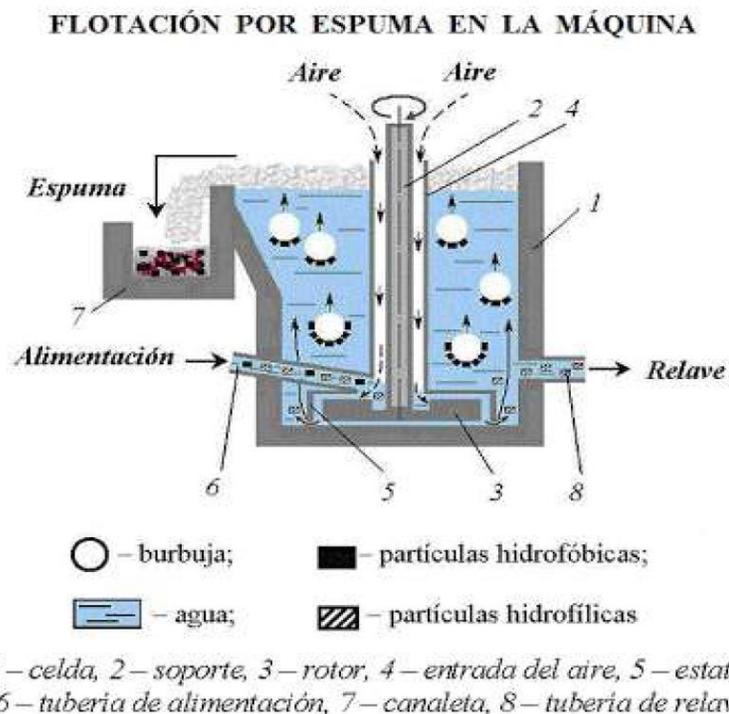


Figura 2.2. Esquema de celda de flotación (Carrasco Chacón, 2019)

La recuperación de minerales mediante flotación desde la pulpa puede ocurrir a través de tres mecanismos:

- Adherencia selectiva a las burbujas de aire (flotación verdadera)
- Arrastre en el agua que pasa a través de la espuma
- Atrapamiento físico entre las partículas de la espuma adheridas a las burbujas de aire (agregación)

Además, para asegurar que la flotación recupere los materiales que se buscan, es necesario agregar una serie de aditivos al proceso que se agrupan como:

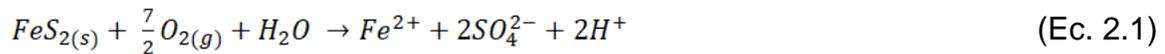
- *Espumantes*: Alteran la tensión superficial del líquido con el objetivo de producir burbujas resistentes, de modo que se adhieran al mineral de interés para separarlo
- *Colectores*: Favorecen la condición hidrofóbica de las partículas de los metales que se quiere recuperar, para que se separen del agua y se adhieran a las burbujas de aire. Estos deben utilizarse de acuerdo con el mineral de interés
- *Que hundan por gravedad a las partículas (mal llamados depresantes¹)*: Buscan producir el efecto inverso al de los reactivos colectores para evitar la recolección de minerales no deseados
- *Modificadores de pH*: Sirven para estabilizar la acidez de la pulpa en un valor de pH determinado, proporcionando el ambiente adecuado para que la operación unitaria de flotación se desarrolle con eficiencia.

2.3. Drenaje ácido de mina (Ruiz-López, 2009)

El drenaje ácido de mina (DAM) se define como el agua contaminada de la explotación minera, ya sea superficial o profunda, que se caracteriza por presentar una alta acidez, altas concentraciones de sulfatos y niveles elevados de metales pesados en disolución, los más comunes son: Hierro, cobre zinc, cadmio, manganeso, aluminio, y plomo (González-Sandoval, 2006).

¹ La palabra depresante no existe en español y su traducción literal es deprimente, así que podría usarse está considerando la quinta definición de deprimir: Dicho de un cuerpo: Disminuir su volumen o cambiar de forma por virtud de algún hundimiento parcial (Diccionario de la Lengua Española, <https://dle.rae.es/deprimir?m=form>) [Nota de la asesora]

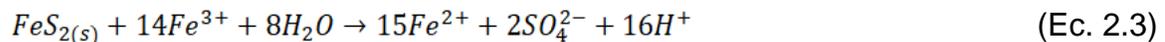
Los DAM son resultado de la reacción del agua con minerales sulfurados. El ácido sulfúrico se genera en las instalaciones mineras cuando los sulfuros metálicos minerales son oxidados por el oxígeno del aire y vapor de agua al salir del subsuelo donde estaban estables y entrar en contacto con la atmosfera o atmósfera, principalmente la pirita (FeS_2). La reacción general que controla este proceso está representada por la ecuación 2.1:



En presencia de oxígeno, el ion ferroso sufre la reacción de la ecuación 2.2:



El hierro férrico que se produce puede oxidar nueva pirita (Ec. 2.3) o precipitar como hidróxido férrico (Ec. 2.4):



Las reacciones anteriores generan ácido sulfúrico y su concomitante acidez liberando grandes cantidades de sulfatos, hierro y otros metales que estaban en forma de sulfuros (As, Cd, Co, Cu, Pb, Zn, etc.) transformándolos en sulfatos y haciéndolos biodisponibles, produciendo un lixiviado tóxico. Este lixiviado reacciona con las rocas del entorno produciendo la hidrólisis de los minerales y haciendo que se disuelvan otros elementos como Al, Ca, Mg, Na, Si, etc.

En las condiciones normales de operación de los depósitos o presas de jales mineros y, como consecuencia de tormentas y derrames, puede ocurrir la contaminación de los cuerpos de abastecimiento de agua, con el posible deterioro de su calidad como ocurrió en el estado de Sonora en México hace unos años, volviendo al agua de los

ríos circunvecinos a la mina que provocó este ecodidio, en algunos de manera temporal y en otros de forma permanentemente no apta para el consumo humano (Fig. 2.3). Entre otros, dentro de los efectos específicos de la acidificación de los cuerpos de agua se encuentra la interrupción del crecimiento y reproducción de fauna y flora acuáticas, así como el daño a los ecosistemas (cadenas tróficas, comunidades, entre otros) (Aduvire, 2006). El tipo y características de los jales mineros vertidos, la frecuencia e importancia de las descargas, así como de los regímenes hidrológicos de las aguas receptoras son factores importantes de considerar para evaluar la afectación y su impacto. También puede producirse la contaminación de los mantos freáticos como consecuencia de las filtraciones en las presas ya que normalmente son naturales y no están impermeabilizadas para evitar esas infiltraciones. Todo ello, implica la necesidad de contar con programas de manejo de protección del agua en las operaciones mineras (Aduvire, 2006).

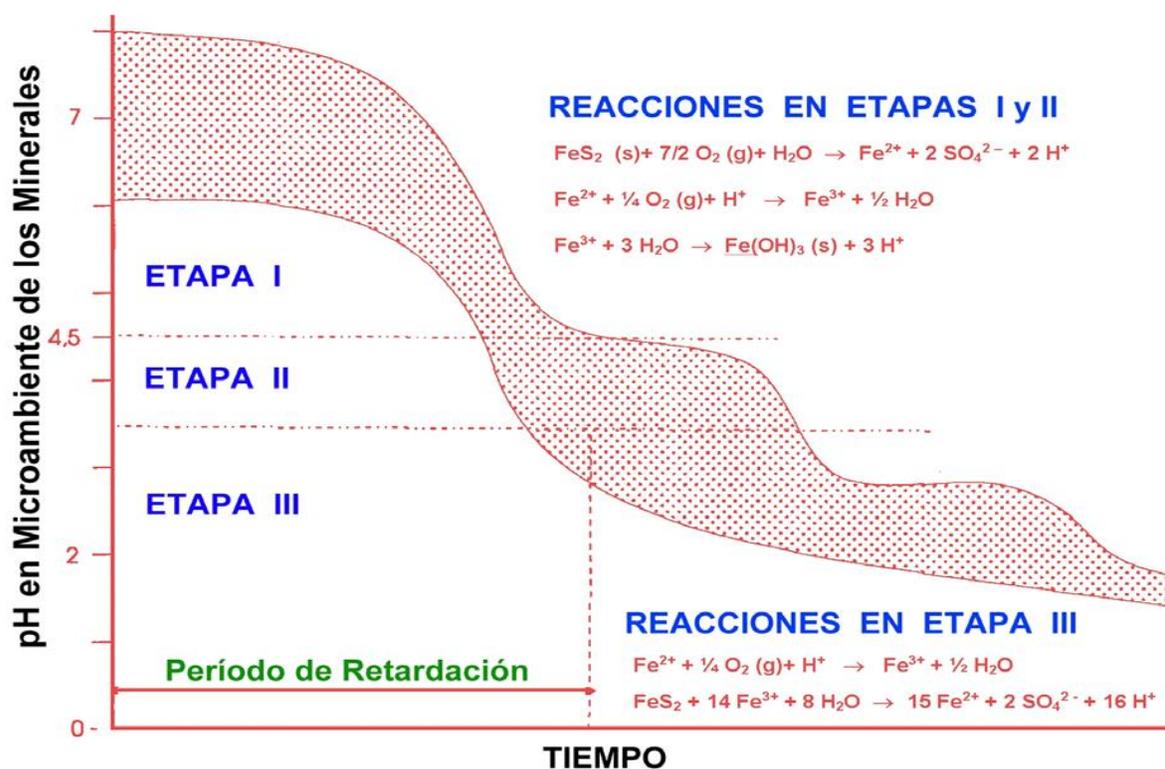


Figura 2.3. Etapas de formación de aguas acidas (Aduvire, 2006)

2.4. Tratamiento de drenaje ácido de mina (DAM)

Debido a la naturaleza inorgánica de los DAM, pueden persistir durante décadas e incluso cientos de años en el ambiente, por lo que se debe prevenir su liberación y aplicar el tratamiento más adecuado para la recuperación de los sitios afectados (Aduvire, 2006).

Los procesos de tratamiento de aguas contaminadas pueden ser clasificados como pasivos y activos o bien con base en el orden de tratamiento, es decir preliminares, primarios, secundarios, y auxiliares o terciarios. También son clasificadas en tecnologías biológicas, químicas y físicas (Calixto-Cano, 2018).

La selección de los procesos de tratamiento de aguas residuales depende de las características del agua de residuo, así como el contenido de materia orgánica, materia en suspensión, pH, productos tóxicos, etc. (Castillo-Félix, 2016). 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.

Para lograr una mayor calidad del 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 (Cuéllar-Briseño, 2019).

Un resumen de algunas de las técnicas que se pueden emplear como tratamiento de los DAM, se presenta en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Técnicas de tratamiento aplicadas para efluentes mineros (Aduvire, 2006)

Técnica	Descripción	Aplicaciones	Comentarios
Electrodiálisis	Movilización iónica producida gracias a fuerzas de transferencia eléctrica a través de membranas permeables. La intensidad de corriente necesaria depende de la concentración de la solución	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Desalinización ✓ Tratamiento de aguas ácidas 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Problemas de mantenimiento de las celdas ✓ Límite de concentración de Fe en solución entrante = 1 mg/L ✓ Necesario tratamiento previo de la solución ✓ Problemas de evacuación del concentrado
Ósmosis inversa	Flujo del disolvente a través de membranas semipermeables gracias a la presión osmótica	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Desalinización ✓ Tratamiento de aguas ácidas 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Sedimentación de CaSO₄ en la membrana ✓ Elevada presión (4 a 10 MPa) ✓ Problemas de evacuación del concentrado
Intercambio iónico	Resinas aniónicas y catiónicas reemplazan los contaminantes por iones H ⁺ , OH ⁻ y otros	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Desalinización ✓ Ablandamiento del agua ✓ Tratamiento de aguas ácidas ✓ Extracción de uranio 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Selectividad y degradabilidad de las resinas
Evaporación por destilación	Se evapora el agua pura y se extrae la solución concentrada	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Desalinización ✓ Tratamiento de aguas ácidas ✓ Industria del petróleo 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Procesos corrosivos ✓ Inconvenientes por la evacuación del concentrado
Congelación	Con la formación del hielo, la solución se hace más concentrada y precipitan las impurezas	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Desalinización ✓ Tratamiento de aguas ácidas 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Menores costos energéticos que la evaporación ✓ La precipitación de los metales puede producir problemas de corrosión
Flotación iónica con espumantes	Los colectores proporcionan características hidrofóbicas propiciando que los iones disueltos se ligan con burbujas de aire. Mientras que los espumantes forman una espuma en la superficie en donde se depositarán los metales y posteriormente serán retirados.	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Concentración de elementos traza en el océano ✓ Tratamiento de soluciones muy diluidas 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Surfactante residual en el agua ✓ Posible aplicación para concentración de mineral a partir de soluciones diluidas
Extracción con disolventes	El soluto pasa del agua al disolvente debido a que su solubilidad en este es mayor que en el agua. El soluto se extrae del disolvente. El disolvente se recicla	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Extracción de uranio ✓ Contaminantes orgánicos presentes en los efluentes ✓ Tratamiento de aguas ácidas ✓ Separación del petróleo y el agua 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ El disolvente puede contaminar el efluente ✓ La concentración del soluto en el efluente puede ser todavía grande ✓ Su costo depende del grado de recuperación del disolvente ✓ La recuperación de los metales puede ser mayor del 95%

Tabla 2.1. Técnicas de tratamiento aplicadas para efluentes mineros (Aduvire, 2006)

Técnica	Descripción	Aplicaciones	Comentarios
Adsorción por carbón activo	Adsorción de los metales pesados	✓ Oxidación del hierro en aguas ácidas	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Método económico al utilizar el carbón como catalizador ✓ Factible su empleo repetido ✓ No es un método de tratamiento completo, sino intermedio
Neutrólisis	Combinación de neutralización y ósmosis inversa mediante la recirculación del concentrado del proceso de ósmosis a través de la etapa de neutralización	✓ Tratamiento de aguas ácidas	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Elimina la capa de CaSO_4 que se formaba en la ósmosis inversa ✓ La acumulación de Mn puede causar problemas
Oxidación por ozono	Oxidación del ion ferroso a férrico seguida de neutralización	✓ Tratamiento de efluentes ferrosos y aguas ácidas	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Mejor control y menores costos que la oxidación convencional ✓ Suplementaria al proceso de neutralización

Generalmente las plantas de tratamiento de aguas ácidas realizan el tratamiento en tres etapas (Romero, 2006-2007):

Neutralización: Según el agente neutralizante empleado, cal o roca caliza.

Oxidación: El objeto de esta operación es pasar el hierro ferroso (soluble) a férrico (insoluble). El oxígeno necesario para el proceso se toma directamente de la atmosfera, mediante agitación en los tanques de reacción.

Precipitación: La reacción de sulfato férrico con los agentes alcalinos propicia la formación de hidróxido de hierro, que se recogen en decantadores.

La elección de los tipos de tratamiento (activos o pasivos) también depende del estado de la mina en la que se desea implementar, la cantidad de flujo, concentración de metales y si esta se encuentra en operación.

2.4.1. Tratamientos activos

El tratamiento activo es la forma más común de tratamiento de agua en las minas en funcionamiento. Su ventaja principal radica en que puede ser aplicado para tratar grandes caudales y cualquier tipo de acidez, siendo adaptable a cambios en la

química del agua que pudiera darse durante el minado, estos tratamientos pueden ser tanto químicos como fisicoquímicos (Montesinos-León, 2017).

2.4.1.1. Tratamiento químico

Los tratamientos químicos, tales como la neutralización de las aguas de proceso, hace uso de reactivos con acción específica como CaO , Ca(OH)_2 , Na_2CO_3 , Na_2S , etc., que se dosifican con una sola base o como mezclas. Las cargas eléctricas de las suspensiones se estabilizan por la neutralización y producción de los precipitados. Estas prácticas fueron establecidas desde hace mucho tiempo y todavía está en uso hoy. 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, además que, si se tratan de grandes volúmenes de aguas residuales, el costo de los reactivos asociados es relativamente alto (Cuéllar-Briseño, 2019).

2.4.1.2. Tratamiento fisicoquímico

En estos tipos de tratamiento se aprovechan las propiedades físicas y/o químicas de los contaminantes en el medio para destruir, separar, o contenerlos. Hay varios tratamientos utilizados para efluentes líquidos, siendo los de mayor auge la ósmosis inversa, la electrodiálisis, la ultrafiltración y el intercambio iónico.

Los procesos fisicoquímicos, aunque son fáciles de realizar, terminan siendo aún más caros debido a que el agente activo no se puede recuperar para futuros usos, presenta una remoción incompleta de los componentes contaminantes, resultan energéticamente caros o forman productos tóxicos que requieren una adecuada disposición (Iakovleva et al., 2015).

2.4.2. Tratamientos pasivos

Los métodos de tratamiento pasivo más utilizados para efluentes mineros para flujos superficiales son: Los humedales aerobios y anaerobios o también llamados balsas orgánicas (zonas construidas por el hombre en las que de forma controlada, se reproducen mecanismos de eliminación de contaminantes presentes en aguas residuales, que se dan en los humedales naturales), los drenajes anóxicos DA (zanja rellena con gravas de caliza u otro material calcáreo, sellada a techo por una capa de tierra arcillosa y una geomembrana impermeable para mantener unas condiciones anóxicas), los canales o drenajes anóxicos (canales cuyo lecho está relleno de caliza y por el cual fluye el agua a tratar) y los sistemas de producción alcalina que buscan los objetivos de una balsa orgánica (reducción de sulfato y retención metálica) y un DA (incrementar la alcalinidad).

Para flujos subterráneos las barreras reactivas permeables o BRP (zanjas transversales al flujo, la cual se rellena con diversos tipos de materiales reactivos) y para lagos mineros (presas de jales), los bioprocesos anaerobios y la neutralización con álcalis, la cual se realiza por adición de materiales alcalinos, que va desde una aplicación directa hasta circuitos cerrados de bombeo (Akcil y Koldas, 2006).

La ventaja de los tratamientos pasivos radica en el bajo costo tanto de inversión como de operación. Este tipo de tratamiento es usado solamente para tratar drenajes con poco caudal y poca acidez, siendo fundamental para el diseño y configuración de los dispositivos, la disponibilidad de grandes áreas de terrenos que aseguren la buena circulación y distribución del efluente dentro del sistema maximizando el tiempo de contacto entre el flujo de agua contaminada con los elementos materiales que componen cada dispositivo de tratamiento (Taylor et al., 2005).

2.4.2.1. Tratamientos biológicos

Los tratamientos biológicos constituyen una serie de procesos importantes de tratamiento que tienen en común la utilización de microorganismos (entre las que destacan las bacterias) para llevar a cabo la eliminación de componentes indeseables en el agua, aprovechando la actividad metabólica de los mismos sobre esos componentes (Andalib et al., 2011).

Los avances en el campo de la biotecnología ambiental han permitido la identificación de varias especies de algas, bacterias, hongos y levaduras como eficientes biosorbentes de metal. Las principales ventajas de la biosorción frente a los tratamientos convencionales incluyen: Costos más bajos, una mínima formación de lodos residuales, potencial de regeneración biosorbente y recuperación de metal (Castillo-Félix, 2016).

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, 2006).

2.5. Reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA)

Un ejemplo son los reactores anaerobios, en donde proliferan bacterias que pueden transformar los sulfatos a sulfuros, precipitando los iones metálicos encontrados en el agua de proceso (Espinoza-González, 2015). El sistema de 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*).

El RALLFA fue propuesto como un proceso de tratamiento anaerobio (ausencia de oxígeno) eficiente y estable para las aguas residuales. Este reactor se ha usado ampliamente para diversos tratamientos de aguas residuales, como las aguas residuales ricas en carbohidratos, se caracterizan por la alta calidad del efluente producido, aunque se aplique a aguas residuales con elevada carga orgánica e incluso lixiviados y lodos. Además, no se requieren equipos de control de elevada sofisticación.

La operación de los RALLFA se basa en la actividad autorregulada de diferentes grupos de arqueas o arqueobacterias y bacterias que degradan la materia orgánica y se desarrollan en forma interactiva, formando un lodo biológicamente activo en el reactor. Dichos grupos bacterianos establecen entre si relaciones simbióticas de alta eficiencia metabólica bajo la forma de gránulos (0.5 a 2 mm de diámetro) cuya densidad les permite sedimentar en el digestor del reactor. La biomasa permanece dentro de este sin necesidad de soporte adicional (Calixto-Cano, 2018).

Estos reactores constan de 3 partes esenciales:

- a) Sistema hidráulico
- b) Lecho de lodos
- c) Cámara superior

El fluido que se quiere tratar se introduce por la parte inferior del reactor (Fig. 2.4 y 2.5). Este fluye en sentido ascendente a través de un manto o lecho de lodos. El tratamiento comienza al entrar en contacto el agua residual y el lodo microbiológico. Los microorganismos en la capa de lodos a condiciones anaerobias degradan los compuestos orgánicos liberando gases como resultado (metano y dióxido de carbono principalmente).

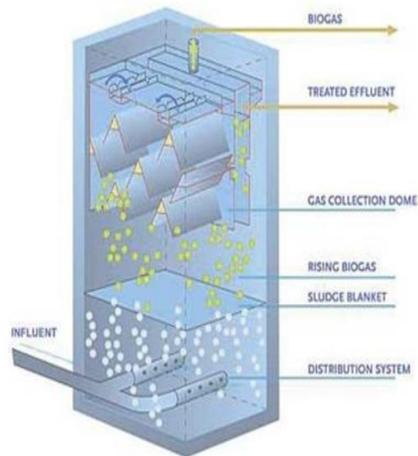


Figura 2.4. Reactor tipo RALLFA estructura interna (Arango-Bedoya y Sanches-e-Sousa, 2009)

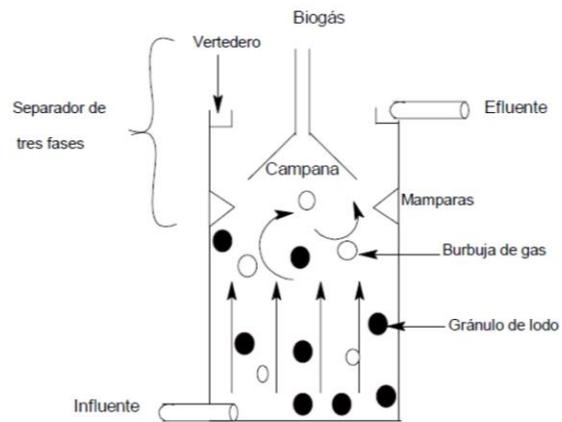


Figura 2.5. Esquema de un RALLFA (Ojeda-Berra, 2008)

Los gases producidos provocan una recirculación interior debido a la aparición de burbujas, las cuales ascienden y mezclan los lodos sin necesidad de piezas mecánicas, colaborando con la formación y mantenimiento de los gránulos. Tanto el gas libre como las partículas adheridas a las burbujas del gas ascienden a la parte superior del reactor. Ahí se produce la liberación del gas adherido a las partículas, al entrar estas en contacto con unos deflectores desgasificadores, donde las partículas adheridas a las burbujas suelen volver a caer hasta la superficie de los lodos. El gas libre y el gas liberado de las partículas son capturados en la campana de recolección en la parte superior del reactor. El líquido que contiene algunos sólidos residuales y algunos de los gránulos biológicos se conduce a una cámara de sedimentación, donde se separan los sólidos residuales.

Finalmente, el efluente clarificado es extraído de la parte superior del reactor y los sólidos separados se conducen a la superficie del manto o lecho de lodo a través del sistema de deflectores. Después de varias semanas de uso, se forman gránulos más grandes de lodos que, a su vez, actúan como filtros de partículas más pequeñas al ir subiendo el efluente por la capa de lodos (Díaz-Báez et al., 2002).

2.5.1. Sulfato reducción

La sulfato-reducción es el proceso durante el cual el sulfato se reduce a sulfuro, mediante la participación de microorganismos sulfato reductoras (MSR). Estas son estrictamente anaerobias, obtienen energía para su proliferación a través de la oxidación de sustratos orgánicos empleando a los sulfatos como aceptores de electrones y, como resultado de esto, los sulfatos se reducen a H₂S (Fig. 2.6). Asimismo, emplean iones sulfato para oxidar los productos de la hidrólisis o acetogénesis.

Son bacterias tanto heterotróficas, que usan moléculas orgánicas de baja masa molar (como lactato, metanol, etanol, compuestos aromáticos, ácidos dicarboxílicos, etc.) como autotróficas, usando hidrógeno como donador de electrones y CO₂ como fuente de carbono (Poblete-Mier, 2015).

Las MSR llevan a cabo el proceso de reducción desasimilatoria de sulfato (es decir, cuando el sulfuro producido en la reducción del sulfato no es incorporado en la biomasa). Este ion es utilizado como un oxidante para la degradación de la fuente orgánica de carbono (Poblete-Mier, 2015). El proceso de sulfato-reducción puede representarse con la ecuación 2.5 y, por otra parte, la precipitación de metales en forma de sulfuros en presencia de MSR se presenta en la ecuación 2.6.



Por otra parte, la alcalinidad producida aumenta el pH de las aguas residuales (Ec. 2.7):



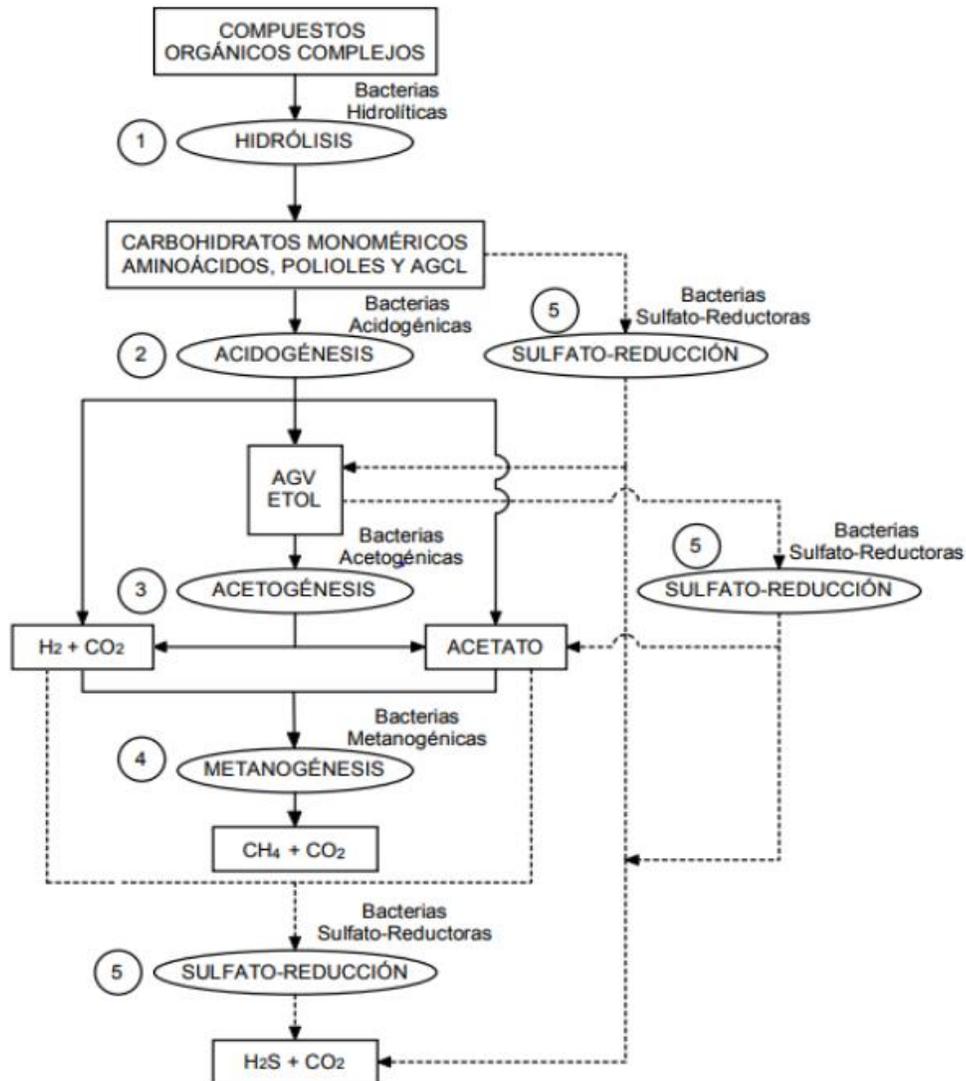


Figura 2.6. Degradación anaerobia en presencia de sulfatos (modificada por Calixto-Cano, 2018)
 (AGCL = Ácidos grasos de cadena larga; AGV = Ácidos grasos volátiles; ETOL = Etanol).

La sulfato-reducción biológica mejora la calidad del agua mediante los siguientes mecanismos:

- Producción de S^{2-} que reacciona con los metales disueltos para formar sulfuros metálicos insolubles
- Aumento del pH debido a la producción de bicarbonato como consecuencia de la oxidación de los nutrientes orgánicos

- Un efecto neutralizador del pH es apreciado porque los iones hidronios son consumidos por la reducción del sulfato. El sulfato es eliminado de las corrientes acuosas al transformarse en S^{2-}
- Las condiciones anaerobias imposibilitan el desarrollo de microorganismos generadores de ácido, previniendo la producción de DAM

Los microorganismos sulfato-reductores son clasificados con base en su capacidad para degradar la materia orgánica de manera parcial o total. De acuerdo con esta propiedad pueden ser divididos en dos grupos principales (Nagpal et al., 2000; Visser, 1995; Widdel, 1988):

- **Oxidantes incompletos** del sustrato, que generan acetato como producto final. Estos microorganismos utilizan lactato, piruvato, etanol y ciertos ácidos grasos como fuente de carbono y energía para reducir el sulfato a sulfuro. Bajo condiciones ideales tienen una velocidad de reproducción mucho más rápida que los organismos oxidantes completos y pueden lograr tiempos de duplicación de 3 a 4 horas, si son alimentados con los sustratos que favorecen esta reacción como hidrógeno y lactato. El grupo está constituido por géneros como *Desulfovibrio*, *Desulfomonas*, *Desulfotomaculum*, *Desulfobulbus* y *Thermodesulfobacterium*.
- **Oxidantes completos** del sustrato a dióxido de carbono y sulfuro. Estos géneros utilizan ácidos grasos, especialmente acetato. Tienen un crecimiento, más bien proliferación o reproducción, muy lento, frecuentemente con tiempos de duplicación mayores a 20 horas. El grupo está compuesto por *Desulfobacter*, *Desulfococcus*, *Desulfosarcina*, *Desulfonema* y *Desulfobacterium*.

2.5.2. Parámetros fisicoquímicos de seguimiento de un RALLFA (Calixto-Cano, 2018)

Durante el arranque y operación de los reactores anaerobios se recomienda el seguimiento de algunos parámetros fisicoquímicos y el uso de herramientas que permitan evaluar su desempeño. El seguimiento de los sistemas anaerobios puede agruparse en tres tipos:

- **Parámetros de medición de eficiencia:** Buscan establecer el comportamiento de la unidad y su desempeño frente a las especificaciones de diseño. Se realiza la medición de parámetros como sólidos suspendidos totales (SST), demanda química de oxígeno (DQO), demanda bioquímica de oxígeno (BDO), organismos patógenos y la conversión de sulfatos a sulfuros.
- **Parámetros de medición de estabilidad:** Tienen como objetivo evaluar la prevalencia de la acidogénesis sobre la metanogénesis que pudiera ocasionar la acidificación del sistema consiste en la medición de pH, ácidos grasos volátiles (AGV), alcalinidad total (AT) y parcial (AP), ambas debidas a los AGV, índices de alcalinidad (IA) debidos a los AGV también (IA/AP e IA/AT) y composición del biogás (incremento del CO₂).
- **Parámetros de medición de cantidad y calidad del lodo anaerobio (biomasa anaerobia que conforma el lecho o manto de lodos):** Consiste en evaluar sólidos totales (ST) y sólidos volátiles totales (SVT) como características cuantitativas del lodo y evaluar los aspectos cualitativos con herramientas como la actividad metanogénica específica (AME), ensayos de índice volumétrico de lodos (IVL), velocidad de sedimentación (VS) y granulometría.

Estos parámetros están relacionados ya sea con el agua residual, con el lodo (biomasa activa y sólidos inorgánicos como los sulfuros metálicos que llegaran a precipitarse), con el reactor, con el contacto del influente sujeto a biotransformación por el lodo y por la forma como esté distribuido en el interior del reactor.

En la Tabla 2.2 se muestra un resumen de la importancia de algunos parámetros de seguimiento del RALLFA.

Tabla 2.2 Importancia de los parámetros de seguimiento (Calixto-Cano, 2018)

Parámetro	Importancia en el seguimiento del RALLFA
Temperatura	La temperatura afecta la actividad de los microorganismos, determina la cantidad de energía neta producida e influye en la relación pH-alcalinidad. Se han hecho estudios y las temperaturas por arriba de 35°C son excelentes para las arqueas y bacterias que proliferan en estos reactores. Por encima de 15°C la biodegradación se incrementa, por debajo de 15°C su eficiencia decrece y la biotransformación ocurre fundamentalmente por una separación física
Potencial de hidrógeno, pH	La estabilidad del pH en el reactor anaerobio es muy importante, debido a que la actividad metanogénica y en general, la de todos los microorganismos anaerobios de interés, es altamente vulnerable a los cambios de pH comparado con las demás poblaciones presentes. Si está por debajo de 6.3 o por encima de 7.8 su eficiencia disminuye considerablemente
Alcalinidad	Cuantifica la capacidad del agua residual de neutralizar ácidos. Se mide en mg de CaCO ₃ /L. se ha demostrado que cuando la relación entre las mediciones de ácidos grasos volátiles y la alcalinidad del medio supera el intervalo de 0.3 - 0.4 es un indicador de fallo inminente en el sistema de degradación anaerobia
Demanda química de oxígeno (DQO)	Es una medida indirecta de la materia disuelta, coloidal y en suspensión en la muestra analizada del influente y efluente. Se refiere a la cantidad de reactivo oxidante que puede oxidar químicamente en un medio ácido a esos materiales presentes en las muestras. Esta oxidación generalmente se realiza con un agente fuertemente oxidante en un medio ácido en caliente haciendo que todos los componentes se oxiden hasta convertirse en gases y se cuantifique cuanto compuesto oxidante se consumió en las reacciones con respecto a un blanco y se hace equivalente a la cantidad de esos materiales
Sulfuros	La presencia del aumento de sulfuros en el efluente indica estabilidad en el reactor y mayor conversión de sulfatos a sulfuros en el medio acuoso, ya que no es deseable que se transforme en ácido sulfhídrico gaseoso
Nitrógeno amoniacal	El nitrógeno amoniacal en concentraciones mayores a 1500 mg L ⁻¹ inhibe el proceso anaerobio. Cuando la concentración de nitrógeno amoniacal se encuentra entre 1500 y 3000 mg L ⁻¹ , se considera moderadamente inhibitoria para el proceso anaerobio. Con concentraciones mayores a 3000 mg L ⁻¹ se presenta una inhibición muy alta
Sólidos	Los sólidos volátiles son el elemento más importante para el control del proceso. En el tratamiento de lodos por proceso anaerobio, la carga volumétrica es definida como la masa de sólidos volátiles adicionados al reactor. Se recomienda inocular en el reactor suficientes cantidades de lodo anaerobio (de 4 a 10 por ciento con una concentración de 40 a 100 g L ⁻¹ de ST) para que funcionen adecuadamente

2.5.3. Factores que afectan el proceso anaerobio

La importancia de conocer las variables que afectan a estos consorcios ayuda a controlar los procesos de tratamientos de efluentes o, en su defecto, a predecir algunos resultados de interés, como la cantidad de gases producidos, la cantidad de materia orgánica removida, la cantidad de sulfatos reducidos, los cambios en el pH y la capacidad del sistema de amortiguar esos cambios entre otros (Ojeda-Berra, 2008).

Dentro de estos se destacan (Poblete-Mier, 2015):

- **La temperatura:** Esta determina, en primera instancia, la cinética del proceso y el tipo de biología del sistema. Será de allí que se determinará el volumen total del digestor que se requerirá para llevar a cabo el tratamiento y la viabilidad de las especies microbianas que intervienen en el proceso.
- **Concentración de sólidos:** Esta 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 mínima posible de elementos tóxicos e inhibidores del metabolismo bacteriano. Evita, además, la estratificación termal y la formación de espumas en la interfase gaseosa del digestor.
- **Potencial de hidrógeno (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 es un excelente indicador de que el proceso se está realizando en condiciones adecuadas, ya que, si los microorganismos productores de metano (MPM) son inhibidos o destruidos, no

se degradaran los ácidos formados y el pH dentro del digestor disminuirá gradualmente.

- **Ácidos grasos volátiles (AGV):** Desde el punto de vista del equilibrio ácido-base, puede representarse el equilibrio en suspensión como la 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 (bicarbonato) además del amoníaco en forma de sales. Para cierto pH y concentraciones dados, existe una relación molar definida entre cada ácido ionizado y su sal. A un valor 7 de pH, 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 un pH mayor o igual a 7, se encuentra 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 MPM, disminuyendo el pH, una parte de los ácidos se transforma en sales por la acción del bicarbonato, lo que constituye una reserva alcalina en el medio. Si la concentración de ácidos aumenta demasiado, se rompe la capacidad amortiguadora del medio y el pH desciende hasta detener el proceso.

El sulfuro de hidrógeno no disociado (H_2S) es la forma de sulfuro más tóxica hacia los MSR debido a que es una molécula neutra que puede penetrar la membrana celular, con lo cual los MSR tienen que usar energía destinada a su reproducción en nivelar el pH dentro de la membrana. El efecto tóxico o inhibitorio del sulfuro está relacionado con la especiación y concentración del sulfuro sobre el proceso sulfato-reductor. El sulfuro de hidrógeno en ausencia de metales puede disociarse de acuerdo con las reacciones dadas en las ecuaciones 2.8 y 2.9. En el intervalo de pH de 6 a 8, el sulfuro de hidrógeno existe en forma de H_2S y sulfuro disociado (HS^-) tal como se muestra en la Figura 2.7.

A un pH menor de 6 domina la forma de sulfuro disociado y en un valor de pH cercano a 12 el sulfuro en forma de HS⁻ se disocia en S²⁻ (González-Silva, 2007).

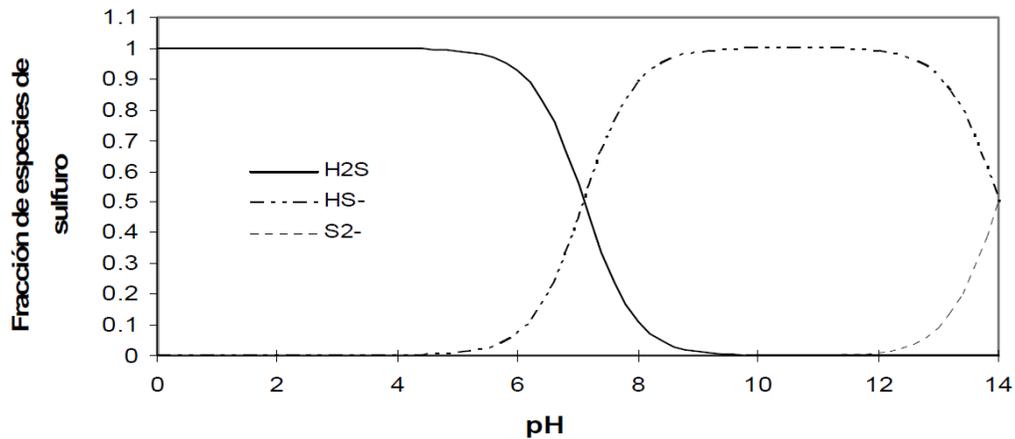
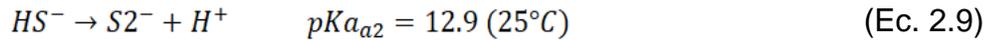
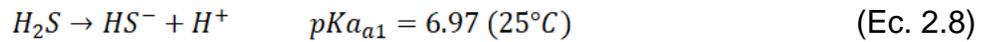


Figura 2.7. Relación entre las especies de sulfuro de hidrógeno y pH (González-Silva, 2007)

Como el valor de pK_a del sulfuro de hierro es alrededor de 7, pequeñas variaciones de pH en el intervalo de 6 a 8 pueden afectar significativamente la concentración del sulfuro de hidrógeno no disociado y causar grandes cambios en el grado de inhibición (Oude-Elferink et al., 1994). Los datos disponibles de la sensibilidad de los MSR a la toxicidad del sulfuro en consorcios anaerobios son pocos y muchas veces contradictorios, debido a que los experimentos no se realizaron a las mismas condiciones ni con el mismo inóculo ni en el mismo reactor.

Además del sulfuro se ha reportado que los metales pesados pueden ser inhibitorios o tóxicos para microorganismos en general (incluyendo MSR), ya que provocan un impacto potencialmente negativo sobre su crecimiento y actividad, debido principalmente a que los metales cuentan con la capacidad de desactivar enzimas al

reaccionar con grupos funcionales sulfhidrilo (-SH) y reemplazan metales que son constituyentes en centros activos de enzimas. Igualmente, en la literatura se encuentran discrepancias con las concentraciones inhibitorias o tóxicas, pues los experimentos se han llevado a cabo en diferentes condiciones (González-Silva, 2007).

Debido a que el sulfuro producido durante la sulfato-reducción forma complejos insolubles con los metales pesados, dando paso a la precipitación de sulfuros metálicos, la toxicidad de los metales y la toxicidad del sulfuro puede ser disminuida, sin embargo, si hay un aumento de cualquiera de estas especies nuevamente se puede ver afectada la eficacia del proceso.

2.5.4. Ventajas y desventajas de los RALLFA utilizados para precipitar el Cu, Fe, Pb y Zn mediante la reducción de sulfatos

Los RALLFA presentan, frente a otros sistemas anaerobios, mayores ventajas. La inversión para la implementación y los costos de mantenimiento son significativamente bajos, debido también al bajo consumo de energía requerido por el sistema y la simplicidad de funcionamiento del reactor. Además, produce pocos lodos excedentes presentando también una ventaja ecológica tomando en cuenta además los resultados que pueden presentar en cuanto al tratamiento de efluentes.

Presentan una mejora en el grado de tratabilidad de las aguas residuales para las etapas subsecuentes, ya que en ellos existe una mejor concentración de microorganismos que en otros sistemas. Esto permite operar con velocidades de carga orgánica más elevadas, además de minimizar problemas de colmatación por sólidos y reduce la posibilidad de cortos circuitos. Aproximadamente el 99.9% del lodo en suspensión se sedimenta en el fondo del reactor (Castillo et al., 2006).

Además de estas los RALLFA presentan otras ventajas enlistadas a continuación (Poblete-Mier, 2015):

- Bajos requerimientos nutricionales por parte de los microorganismos
- El proceso puede manejarse con altas cargas intermitentes
- Los lodos se conservan (sin alimentación) por largos periodos de tiempo
- Producción de metano aprovechable
- Identificación de productos intermedios que proporcionan parámetros de control adicionales
- La biodegradación ácida y la metanogénesis, así como la sedimentación tienen lugar en el mismo tanque, por lo cual las plantas son muy compactas
- El consumo de potencia es bajo, puesto que el sistema no requiere ninguna agitación mecánica
- La retención de biomasa es muy buena y por eso no es necesario reciclar el lodo

Como todo proceso también presenta una serie de desventajas dentro de las cuales se encuentran (Poblete-Mier, 2015):

- Los microorganismos anaerobios (particularmente las arqueas metanogénicas) se inhiben por un gran número de compuestos y condiciones de operación
- Las limitaciones del proceso están relacionadas con las aguas residuales que tiene altos contenidos de sólidos o cuando su naturaleza impide el desarrollo de los lodos granulados
- El arranque del proceso es lento, pues consiste en mantener las condiciones adecuadas para el desarrollo de la biomasa siendo los nutrientes necesarios lo más importante para su proliferación
- La aplicación debe ser seguida analíticamente ya que puede requiere un pulimento posterior del efluente, además de que pueden generarse malos olores si no es eficazmente controlado

- No es un sistema satisfactorio para la remoción de nutrientes como el N y el P
- Puede requerir un sistema de postratamiento dependiendo del origen del agua a tratar

2.6. Metales de interés

Los metales pesados son un grupo de elementos caracterizados por poseer propiedades metálicas, una densidad superior a 5 y una gravedad específica mayor a 4. El ambiente recibe aporte de metales de origen natural y artificial. Los aportes artificiales son consecuencia de la actividad humana, en su mayoría de procesos industriales, principalmente la minería.

Los principales metales derivados de la operación unitaria de flotación de la mina en estudio son el cobre (Cu), el plomo (Pb) y el zinc (Zn), además del hierro (Fe), que se encuentra presente en la mayoría de los DAM. Como se ha comentado en este documento, estos metales son responsables de la contaminación a los mantos acuíferos superficiales y subterráneos.

El cobre es un metal rojizo que se encuentra naturalmente en las rocas, el agua, los sedimentos y, en niveles bajos, el aire. Su concentración promedio en la corteza terrestre es aproximadamente 50 partes de cobre por millón de partes de suelo (ppm).

El cobre es minado, procesado y es usado principalmente por sí solo o en aleaciones en la manufactura de alambre, láminas de metal, cañerías o tuberías y otros productos de metal. Los compuestos de cobre se usan comúnmente en agricultura para tratar enfermedades de las plantas, como hongos, o para el tratamiento de aguas y como preservativo para madera, cuero y telas (ATSDR, 2004).

El cobre se encuentra a menudo cerca de minas, fundiciones, plantas industriales, vertederos y sitios de desechos. Cuando el cobre se libera al suelo, puede adherirse

fuertemente a la materia orgánica y a otros componentes en las capas superficiales del suelo. Cuando el cobre y los compuestos de cobre se liberan al agua, el cobre que se disuelve puede ser transportado en el agua superficial ya sea en la forma de compuestos de cobre o cobre elemental o, con más probabilidad, como cobre unido a partículas suspendidas en el agua. Aún cuando el cobre se adhiere fuertemente a partículas en suspensión o a sedimentos, hay evidencia que sugiere que algunos de los compuestos de cobre solubles entran al agua subterránea.

El cobre puede seriamente influir en el proceso de ciertas tierras agrícolas, dependiendo de la acidez del suelo y la presencia de materia orgánica. Cuando los suelos de las granjas están contaminados con cobre, los animales pueden absorber concentraciones de cobre que dañan su salud. Compuestos solubles del cobre forman la mayor amenaza para la salud humana (ATSDR, 2004).

El hierro es el cuarto elemento más abundante de la corteza terrestre y el segundo de los metales, después del aluminio. Es usado en varios sectores de la industria, entre ellos la creación de aleaciones, como el acero e incluso en la industria farmacéutica. Aunque puede encontrarse hierro elemental en la corteza es más común que se encuentre en forma de compuestos en diferentes minerales como la magnetita, la goethita, limonita, pirita, pirrotita o pirrotina, etc. El hierro en el agua normalmente forma hidróxidos insolubles disminuyendo el pH e interrumpiendo así el crecimiento y reproducción de fauna y flora acuática. La acidez del agua afecta a los suelos a su alcance y se vuelven fuentes de contaminación importantes (Ortega y Arango, 2001).

El plomo es un metal pesado, de baja temperatura de fusión, de color gris-azulado que se encuentra de manera natural en la corteza terrestre. Sin embargo, raramente se encuentra en la naturaleza en la forma de metal. Generalmente se encuentra combinado con otros dos o más elementos formando compuestos de plomo. El plomo metálico es resistente a la corrosión (resiste la acción del aire o del agua).

Cuando el metal se expone al aire, una capa fina de compuestos de plomo cubre al metal y lo protege de ataque adicional.

El plomo es fácil de moldear y tallar, puede formar aleaciones las cuales, junto con los compuestos de plomo, eran comunes en cañerías, baterías, pesas, revestimientos de cables, láminas protectoras de radiación, así como baterías de autos y otros vehículos. La mayor parte del plomo usado por la industria proviene de minerales de plomo o de trozos de metal o baterías recicladas (ATSDR, 2020).

Los niveles ambientales de plomo han aumentado más de mil veces durante los tres últimos siglos como consecuencia de la actividad humana. El plomo puede entrar al ambiente a través de liberaciones desde minas de plomo y otros metales y desde fábricas que manufacturan o usan plomo, aleaciones de plomo o compuestos de plomo. Una vez que el plomo cae al suelo, se adhiere fuertemente a partículas en el suelo y permanece en la capa superior del suelo. Cantidades importantes de plomo pueden entrar a ríos, lagos y arroyos cuando las partículas del suelo son movilizadas por el agua de lluvia (ATSDR, 2020).

El zinc es uno de los elementos más comunes en la corteza terrestre. Un uso común es para revestir hierro y otros metales con el objeto de prevenir el enmohecimiento y la corrosión. También se crean aleaciones a partir de él. Además, los compuestos de zinc son altamente utilizados en diferentes sectores industriales. El nivel de zinc en el suelo aumenta principalmente a causa de la disposición de residuos de este por industrias que manufacturan metales y de cenizas de carbón generadas por plantas de electricidad. El lodo y los abonos también contribuyen al aumento de los niveles de este en el suelo.

La mayor parte del zinc en lagos y ríos se deposita en el fondo. Sin embargo, una pequeña cantidad puede permanecer disuelta en el agua. Gran parte del zinc en el suelo está adherido y no se disuelve en agua. Sin embargo, dependiendo del tipo de suelo, cierta cantidad puede alcanzar el agua subterránea. El zinc ha contaminado el

agua potable en sitios de desechos peligrosos. Este puede ser incorporado por animales que comen tierra o toman agua que contiene este metal, en pequeñas cantidades, es un elemento nutritivo esencial necesario para todos los animales (ATSDR, 2005).

2.6.1. Comportamiento de los metales de interés según el pH

En los DAM, el potencial redox indica el grado de oxidación de los sulfuros. Por lo tanto, da una medida de la generación o no de acidez. Además, a través de la relación Fe^{2+}/Fe total se pueden determinar los límites de las zonas de predominancia de la fase ferrosa ($Fe^{2+}/Fe = 0$ a 50%). En la Figura 2.8 se observa que las aguas ferrosas ($Fe^{2+} > Fe^{3+}$) tienen un $Eh < 650$ mV, mientras que las aguas férricas ($Fe^{2+} < Fe^{3+}$) tienen un $Eh > 650$ mV (Anduvire, 2006).

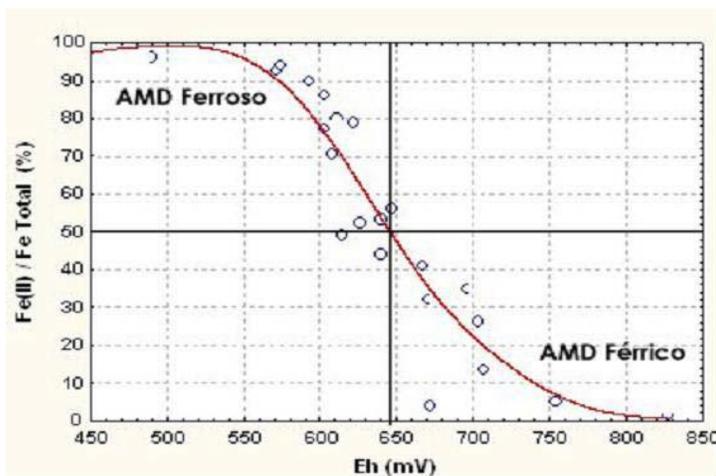


Figura 2.8. Relación Eh y Fe^{2+}/Fe total con datos de DAM corregidos a valores que se obtendrían con electrodos estándar de hidrógeno (Anduvire, 2006) (por sus siglas en inglés AMD = acid mine drainage)

El potencial redox y el pH ácido determina la forma en la que las especies metálicas se presentan. En este caso todos los metales se encontrarían en fase iónica con un número de oxidación de 2+. Por lo tanto, el pH influye en gran medida sobre el comportamiento de estos metales como se puede ver en las Figuras 2.9 a 12. Conforme se avanza en los diagramas en función del pH hasta llegar a valores de 6 o 7, se observa la aparición en algunos casos de hidróxidos insolubles. Dichos compuestos precipitarían y darían paso a la posterior eliminación de los metales de

la solución. En otros casos durante todo el intervalo de pH hasta los valores mencionados anteriormente, la especie dominante es el ion +2 del metal correspondiente que se uniría con el ion sulfuro para también precipitar y facilitar su eliminación.

2.6.2. Efecto del bicarbonato en la precipitación de los metales

El bicarbonato es un agente que permite el aumento del pH dentro del reactor. Este factor alcalino facilita el proceso de sulfato-reducción de los MSR permitiéndoles desarrollarse en un ambiente menos ácido que el presente en el agua de proceso, que se sabe que es sumamente ácido.

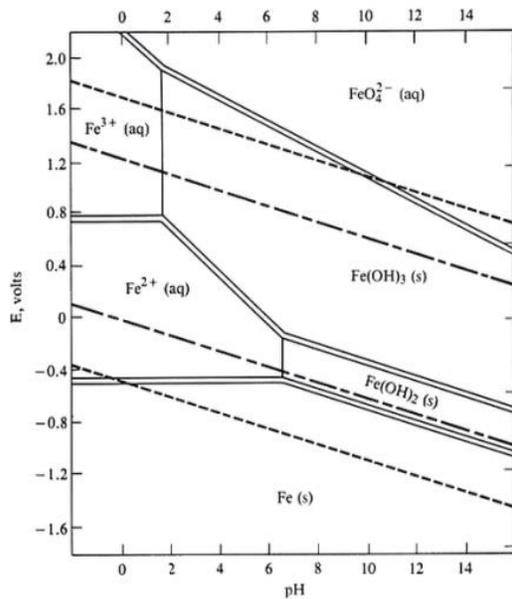


Figura 2.9. Diagrama Eh-pH del sistema Fe-H₂O (Adroer et al., 2020)

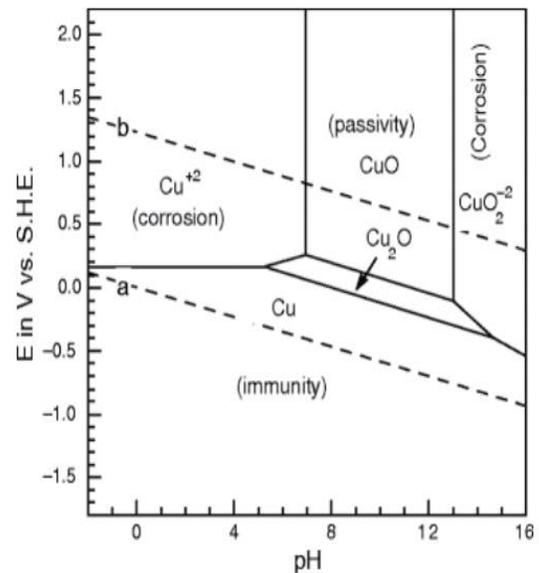


Figura 2.10. Diagrama Eh-pH del sistema Cu-H₂O (Adroer et al., 2020)

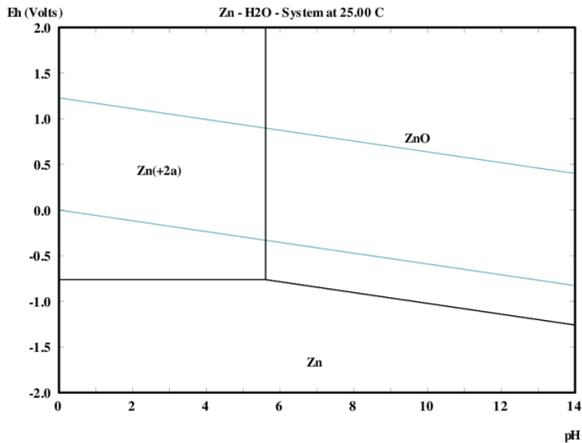


Figura 2.11. Diagrama Eh-pH del sistema Zn-H₂O (Molina-Aguirre y Sandoval-Pauker, 2016)

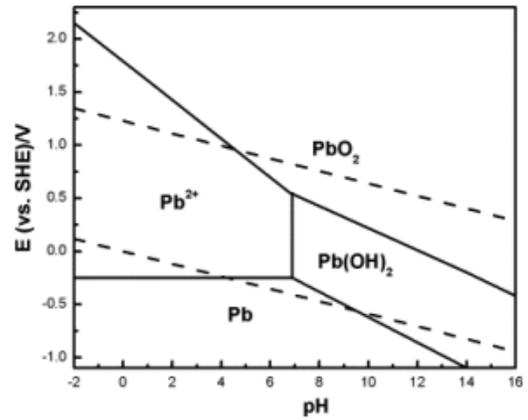


Figura 2.12. Diagrama Eh-pH del sistema Pb-H₂O (Mota-Ávila, 2012)

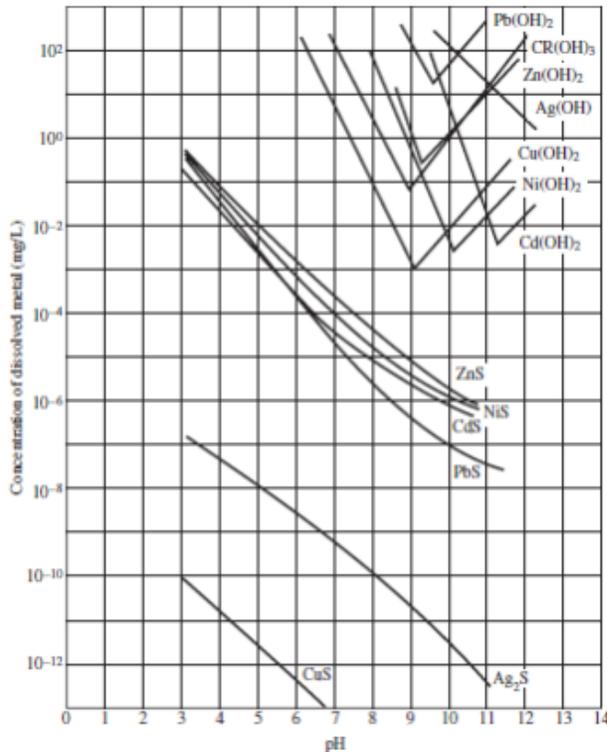


Fig. 2.13. Solubilidad de varios hidróxidos y sulfuros metálicos con diferentes condiciones de pH (Simón, 2008)

Al permitir que los MSR ocupen la energía en el proceso mencionado y no en mantener su pH interno, permite el aumento de sulfuros dentro del reactor y, por lo tanto, de una mayor precipitación de metales. Además, al aumentar el pH permite que las sales formadas precipiten con mayor facilidad.

2.6.3. Remoción de los metales según la concentración de S^{2-}

La remoción de los metales está estrictamente ligada con la concentración de sulfuros. Como se mencionó anteriormente en la sección 2.5, los sulfuros son los encargados de unirse con los iones metálicos formando compuestos insolubles que precipitarán y permitirán la remoción de los metales de esta agua de proceso. Es decir, mientras dentro de esta agua siga presente una cantidad grande de sulfatos no se podrán remover los metales presentes en ella.

El proceso de sulfato reducción que se lleva a cabo dentro del reactor, reduciendo el sulfato a sulfuro, permite la remoción de los metales. Entre mayor conversión de sulfato a sulfuro se lleve a cabo la remoción de metales será más efectiva puesto que los iones tendrán más opciones de unión dentro del reactor para, posteriormente, precipitar y ser eliminados. Por lo tanto, en un principio cuando aún se está adecuando el reactor se ha observado que la cantidad de metales removida por este es menor, una vez que la sulfato-reducción se encuentra en una fase estable y con una cantidad mayor de sulfuros, los sólidos en los cuales están presentes los metales removidos aumentan, como ya había sido reportado por Ríos-Vázquez, (2009). El único inconveniente con este aumento en la concentración de sulfuros es, como se mencionó anteriormente en el apartado 2.5.3, la posibilidad de inhibición de los MSR del reactor si dicha concentración de sulfuros, principalmente en su forma gaseosa (H_2S), supera la necesaria para la remoción de los metales.

Capítulo III

Metodología

3.1. Muestra de agua de proceso

El agua proveniente de la operación unitaria de flotación que se estudió es 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 mantiene en refrigeración a 4°C hasta su uso. Llega en contenedores de plástico de 19 litros de capacidad.

3.2. Sistema de tratamiento biológico

Se utilizó un reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA) a escala de laboratorio. Está construido de vidrio, con un diámetro externo de 120 mm y una altura de 300 mm. Como se observa en la Figura 3.1, cuenta con un serpentín, también de vidrio, para recircular agua y mantener el reactor a una temperatura constante. Tiene un separador para líquido-sólido-gas, conocido como campana, ubicado en la parte superior del mismo.

En este reactor la biomasa microbiana está presente en forma de granos compactos. El lodo que contiene dichos granos se puede ver en la Figura 3.2, que se desarrollan bajo condiciones de flujo ascendente continuo. Su volumen de trabajo es de 1.9 L. El sistema se operó por lotes con el fin de reducir el tiempo de residencia hidráulica (TRH) del actual de 12.6 días, para alcanzar de esta manera condiciones de operación continua, dosificando diariamente con 150 mL de agua proveniente de la operación unitaria de flotación de la mina cooperante (AF) a una temperatura entre 29 y 30°C (consistió en 0.5 g de bicarbonato de sodio (NaCHO_3), 149 mL de AF y 1 mL de ácido láctico $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$, mezclado previamente en un matraz Erlenmeyer a temperatura entre 28 y 29°C).



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



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

3.3. Actividades desarrolladas para alcanzar el objetivo general

3.3.1 Seguimiento del reactor

La primera actividad consistió en realizar un seguimiento del sistema mediante la medición de parámetros físicos y químicos, ya que estos indican la efectividad de la reducción bioquímica de sulfatos a sulfuros dentro del sistema, provocando la precipitación de los sulfuros metálicos. Dichos parámetros de seguimiento son: Valor de pH, temperatura, factor de alcalinidad alfa (α), demanda química de oxígeno (DQO) y cuantificación de sulfatos (SO_4^{2-}) y sulfuros (S^{2-}). Para el seguimiento del reactor se utilizaron las normas mexicanas correspondientes al parámetro que se deseó cuantificar.

En la Tabla 3.1 se presenta un resumen de las principales normas utilizadas (López-Lerliche, 2016). La cuantificación de los parámetros (pH, temperatura, factor de alcalinidad y conductividad) se hizo *in situ* con un potenciómetro HANNA HI 4552. Las técnicas de sulfatos, sulfuros, nitratos y DQO se montaron en este lapso. Estas se cuantificaron usando curvas de calibración obteniendo lecturas de absorbancia en un espectrofotómetro Rayleigh UV-1800 para cada parámetro. La toma de muestras

para la evaluación de los diferentes parámetros, para el influente y efluente, se llevó a cabo de la siguiente manera:

- **pH, conductividad, factor de alcalinidad y temperatura:** Diariamente de lunes a viernes.
- **Nitratos y DQO:** Una vez a la semana.
- **Sulfatos y sulfuros:** Dos veces por semana.
- **Muestra para la evaluación de concentración de metales:** Diariamente de lunes a viernes.

Tabla 3.1. Parámetros de seguimiento

Norma mexicana	Parámetro	Método usado
NMX-AA-007-SFCI-2013 (DOF, 2013)	Temperatura	Medición directa
NMX-AA-008-SFCI-2016 (DOF, 2016a)	Determinación de pH	Electrométrico
NMX-AA-093-SFCI-2018 (DOF, 2018)	Determinación de conductividad eléctrica	Electrométrico
NMX-AA-036-SFCI-2001 (DOF, 2001a)	Determinación de alcalinidad	Valoración de la muestra
NMX-AA-030/2-SFCI-2011 (DOF, 2011)	Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO)	Digestión ácida y colorimetría
NMX-AA-079-2001 (DOF, 2001b)	Determinación de nitratos	Método espectrofotométrico ultravioleta
NMX-AA-051-SFCI-2016 (DOF, 2016b)	Metales	Espectrofotometría por absorción atómica
NMX-AA-074-2014 (DOF, 2014)	Determinación del ion sulfato	Turbidimetría, precipitación de sulfato de bario (BaSO ₄)
NMX-AA-084-1982 (DOF, 1982)	Determinación de sulfuros	Titulación iodométrico

3.3.1.1. Determinación de la temperatura, pH y conductividad eléctrica

Todos estos parámetros son de fácil medición y brindan información rápida y certera sobre la estabilidad del sistema. La temperatura es el potencial o grado calorífico referido a un cuerpo. Las temperaturas elevadas en el agua pueden ser indicadores de actividad biológica, química y física. Esto tiene influencia en los tratamientos de

agua pues puede ser indicador de la presencia de compuestos y contaminantes. La temperatura es un criterio de calidad del agua para la protección de la vida acuática. El procedimiento establece que la medición se debe llevar a cabo de manera directa. En caso de no ser posible, se debe extraer una porción de la muestra esperando el tiempo suficiente para obtener mediciones constantes. Enjuagar con agua destilada el instrumento antes de la medición. Se expresa en unidades Kelvin (K) aunque es usual utilizar la escala de Celsius ($^{\circ}\text{C}$) (DOF, 2013).

El pH es la medición del grado de acidez o alcalinidad de una solución medida en términos de la concentración de iones hidrógeno. Los valores altos y bajos son tóxicos para organismos acuáticos, ya sea directa o indirectamente.

El pH es el parámetro más importante utilizado en la evaluación de las propiedades corrosivas de un medio acuático. 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 en la disolución de medición. El valor de pH puede cambiar rápidamente por lo que es recomendable medirlo directamente en el cuerpo de agua (DOF, 2016a).

La conductividad eléctrica es una expresión de la capacidad de una solución para transportar una corriente eléctrica. Dicha capacidad depende de la presencia de iones, de su concentración total. De su movilidad, valencia y concentraciones relativas, así como de la temperatura. Tiene gran importancia pues da una idea del grado de mineralización del agua natural, potable, residual, tratada, de proceso o bien del agua usada en el laboratorio. Cuando sea posible, debe efectuarse la medición de manera directa sin extraer la muestra, en caso contrario recolectar al menos 500 mL. La medición se lleva a cabo por medio de una celda de conductividad de inmersión (DOF, 2018).

3.3.1.2. Factor de alcalinidad (α)

La alcalinidad se refiere a la presencia de sustancias hidrolizables en el agua y que como producto de la hidrólisis generan el ion hidroxilo (OH^-), como son las bases fuertes y los hidroxilos 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 la muestra para llevar el pH a un valor predeterminado coincidente con el vire de naranja de metilo (DOF, 2001a).

3.3.1.3. Determinación demanda química de oxígeno (DQO)

La demanda química de oxígeno (DQO) es un parámetro que mide de manera indirecta la cantidad de materia orgánica susceptible de ser oxidada por sustancias químicas que hay en una muestra líquida. Se utiliza para medir el grado de contaminación expresada en $\text{mg O}_2/\text{L}$. Para aguas que pueden contener una cantidad apreciable de materia orgánica, como las residuales, de desecho industrial u otras aguas contaminadas, el valor de DQO es una medida realista 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 entre 90 y 100%. El valor de la DQO determinado a través de este método puede ser considerado como una medida aproximada de la demanda teórica de oxígeno (DOF, 2011).

3.3.1.4. Determinación de nitratos (NO_3^-)

Es una de las formas de nitrógeno de mayor interés en las aguas residuales y residuales tratadas, se presente generalmente a nivel de trazas en el agua superficial, pero puede alcanzar niveles elevados en las aguas subterráneas. Una concentración alta en nitratos es indicio de una etapa mayor de mineralización de los compuestos nitrogenados. La determinación del nitrato es mediante el método

espectrofotométrico ultravioleta selectivo. Se utiliza solamente para evaluar muestras con bajo contenido de materia orgánica. (DOF, 2001b).

3.3.1.5. Determinación de sulfuros (S^{2-})

Los sulfuros son combinaciones de compuestos que se encuentran formados por azufre, con un estado de oxidación 2- con un elemento químico o con un radical. El método iodométrico se aplica si el contenido de sulfuros es mayor a 1mg L^{-1} . Este método se usa para aguas residuales y aguas que oxidan parcialmente el azufre o muestras que han sido tomadas recientemente. Se efectúa a partir de una titulación basada en la reacción del iodo con el sulfuro en solución ácida, oxidándolo hasta azufre (DOF, 1982).

3.3.1.6. Determinación de ion sulfato (SO_4^{2-})

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. El ion sulfato precipita con cloruro de bario, en medio ácido, formando cristales de bario de tamaño uniforme. La concentración de masa de ion sulfato se mide por comparación de lectura con una curva de calibración analítica (DOF, 2014).

3.3.2. Evaluación de metales de interés

La segunda actividad es la evaluación de la concentración de metales (Cu, Fe, Zn y Pb), tanto en el agua proveniente de la operación unitaria de la flotación (AF), así como en el agua preparada para la alimentación (AL) suministrada diariamente al sistema RALLFA y el agua efluente después del tratamiento biológico (EF). Con esta medición de los metales de interés se evaluará la eficiencia del proceso en su remoción a través de la precipitación debido al proceso de sulfato-reducción en el reactor. Se tomó una muestra del influente, una del agua de la operación de flotación

y muestras diarias del efluente del reactor. Para ello fue necesario desarrollar una metodología teniendo como soporte la NMX-AA-051-SCFI-2016 (DOF, 2016b), para obtener la concentración de los metales de interés en las muestras líquidas AF, AL y EF.

Se realizó un proceso de digestión de las muestras tomadas del proceso del RALLFA, para reducir las interferencias debido a la presencia de materia orgánica y convertir los metales a una forma química con la que puedan ser analizados, comúnmente metal en su estado puro. La digestión de ácido nítrico es la adecuada para la extracción de diversos metales. Además, los nitratos proporcionan una buena matriz para las determinaciones mediante espectrofotometría de absorción atómica. Sin embargo, algunas muestras necesitan la adición de diferentes ácidos, en este caso se adicionó además de ácido nítrico, ácido sulfúrico. La digestión se llevaba a cabo hasta obtener una solución cristalina la cual era filtrada y almacenada en el cuarto frío para su posterior análisis. En la Figura 3.3 se presenta la metodología para la digestión de las muestras.

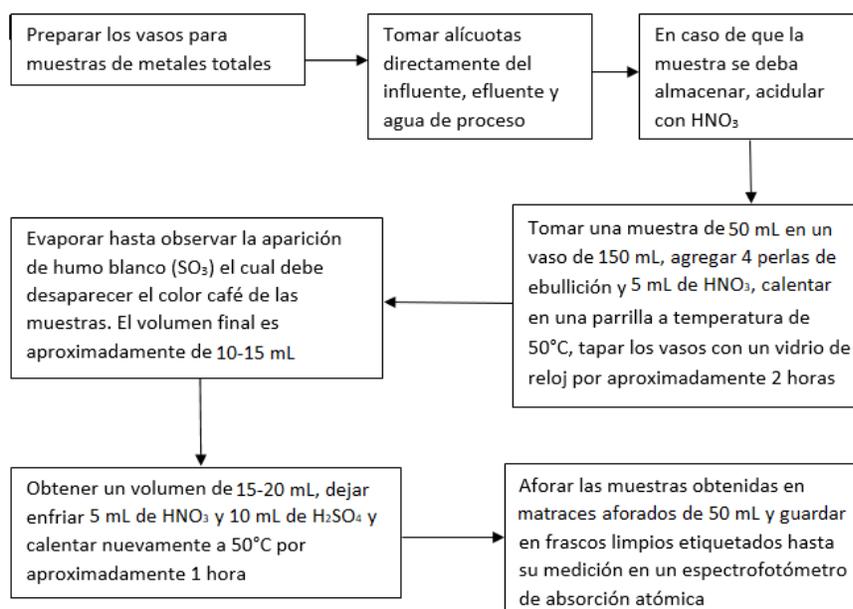


Figura 3.3. Diagrama de bloques para la digestión de muestras líquidas (DOF, 2016b)

3.3.3. Análisis estadísticos de los datos experimentales

Los datos experimentales fueron analizados estadísticamente usando un paquete de cómputo, Statgraphics.

Capítulo IV

Resultados y discusión

Los resultados obtenidos siguiendo la metodología presentada anteriormente se muestran a continuación. Las Tablas con todos los datos experimentales obtenidos durante la investigación se encuentran en la parte de Anexos (1 a 8). Con los resultados obtenidos del seguimiento de la temperatura, pH, conductividad eléctrica, DQO, factor de alcalinidad, nitratos, sulfatos y sulfuros, se analizó la operación y la estabilidad actual del reactor, evaluando así la capacidad de alcanzar los objetivos planteados.

Por otro lado, se evaluó igualmente la concentración de los diferentes metales de interés (cobre, hierro, plomo y zinc) dentro del influente y efluente para determinar la capacidad de remoción de estos por parte del reactor.

4.1. Agua de proceso

Como parte de la metodología se realizó una caracterización del agua proveniente de la operación unitaria de flotación de la mina cooperante (AF) que fue utilizada para la alimentación del reactor. Esta se encuentra almacenada a 4°C en contenedores de 19 litros. La caracterización de dicha agua se presenta a continuación en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Caracterización del agua proveniente de la operación unitaria de la flotación

Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
Valor de pH	3.2 ± 0.2	DQO (mg/L)	104.5 ± 0.3
Conductividad eléctrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	9.6 ± 0.2	SO_4^{2-} (mg/L)	2604 ± 181
Temperatura (°C)	29.1 ± 0.1	S^{2-} (mg/L)	0.513 ± 0.002
Cu (mg/L)	0.187 ± 0.002	Zn (mg/L)	8.881 ± 0.191
Fe (mg/L)	4.445 ± 0.376	Pb (mg/L)	1.226 ± 0.014

Puede corroborarse con estos datos que el AF contiene un bajo pH, una alta concentración de sulfatos y baja cantidad de materia orgánica. En el caso de los

metales de interés, en el AF, el metal que presenta una mayor concentración es el Zn con $8.881 \pm 0.191 \text{ mg L}^{-1}$ mientras que la concentración más baja la presenta el Cu con $0.187 \pm 0.002 \text{ mg L}^{-1}$.

4.2. Alimentación del RALLFA

La alimentación del reactor fue realizada diariamente durante 19 semanas. Como se mencionó en la metodología, consistió en 0.5 g de bicarbonato de sodio (NaCHO_3), 149 mL de AF y 1 mL de ácido láctico $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$, mezclado previamente en un matraz Erlenmeyer a temperatura entre 28 y 29°C. Es importante mencionar que estas proporciones fueron objeto de una investigación previa para encontrar la mejor relación para aumentar la eficiencia del reactor en la precipitación de los metales (Calixto-Cano, 2018; Cuéllar-Briseño, 2019).

Como se presenta en la Figura 4.1, los resultados de pH y temperatura del influente en el periodo de experimentación, así como la alimentación fue constante, facilitando al reactor mantenerse estable.

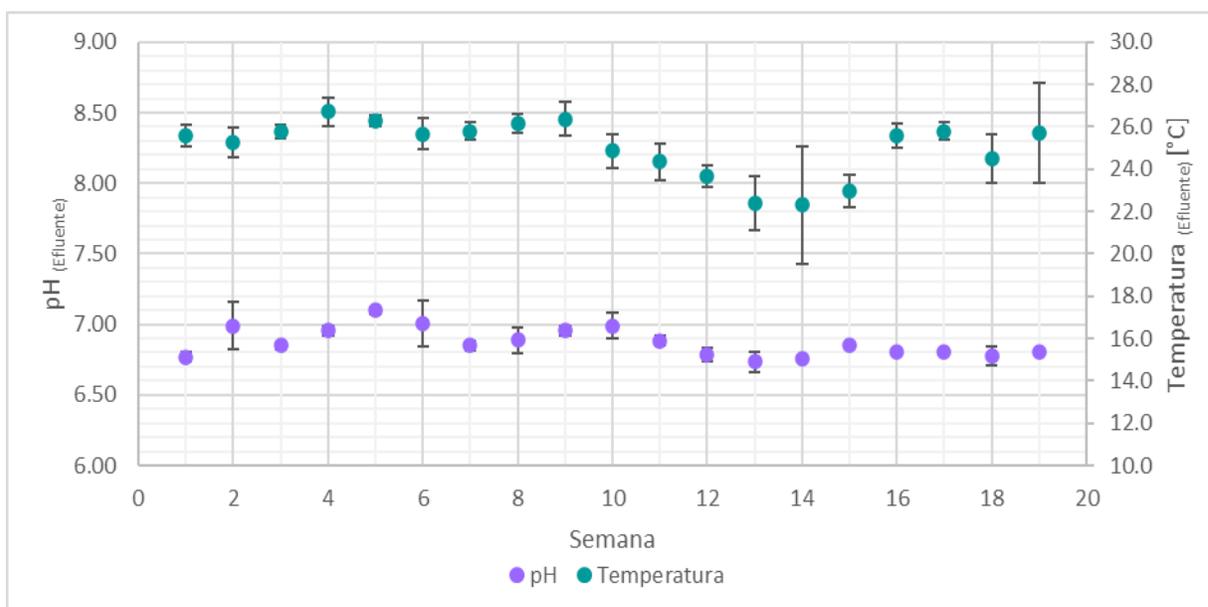


Figura 4.1. Seguimiento del pH y la temperatura del influente a lo largo de 19 semanas

4.3. Seguimiento del reactor

Actualmente, el RALLFA se encuentra en un periodo estable de operación. En la Figura 4.2 se observa el sistema actual del RALLFA. Las pruebas analíticas utilizadas para llevar a cabo el seguimiento del reactor permitieron realizar una caracterización del AF, así como del agua que es alimentada al RALLFA y el efluente después de su tratamiento. Los resultados de la caracterización del AF y la caracterización semanal del influente y el efluente del reactor se encuentran en las Tablas 4.1, A1.1 y A1.2, respectivamente. La cuantificación de los parámetros presentados en las Tablas mencionadas (pH, temperatura, factor de alcalinidad y conductividad) se midieron *in situ* con un potenciómetro HANNA HI 4552. Como ya se mencionó, las técnicas de sulfatos, sulfuros, nitratos y DQO se montaron en este lapso. Se cuantificaron usando curvas de calibración obteniendo lecturas de absorbancia en un espectrofotómetro Rayleigh UV-1800 para cada parámetro.

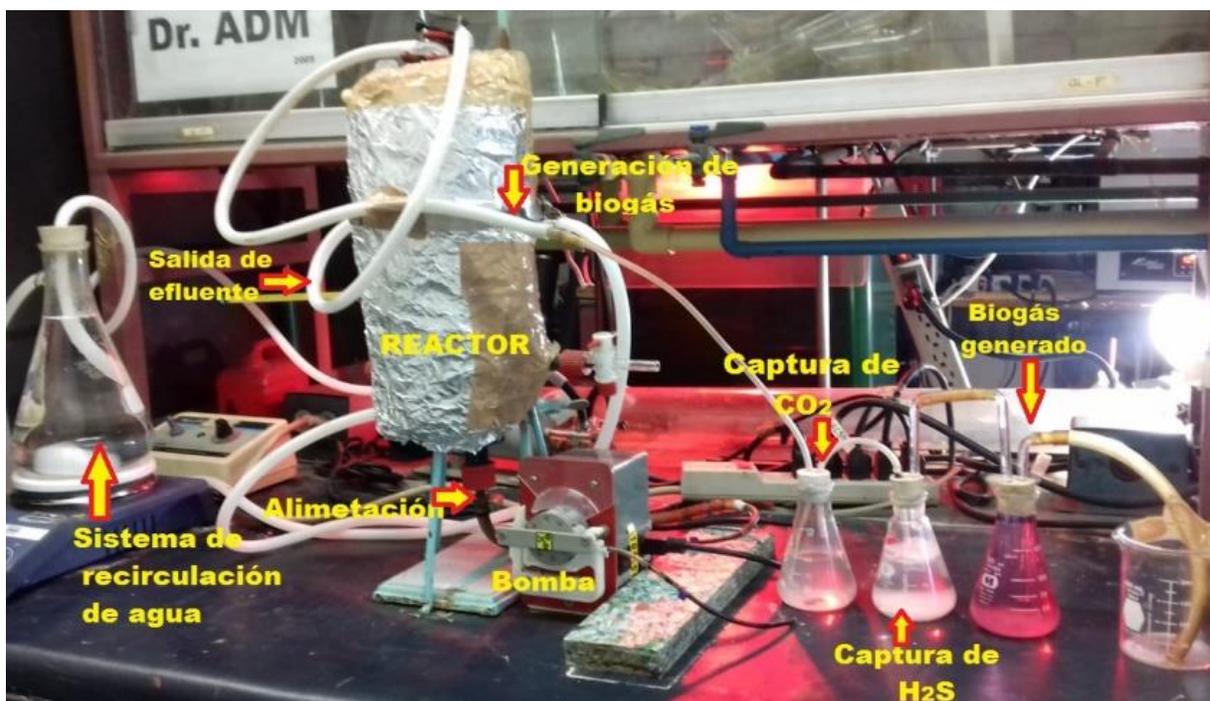
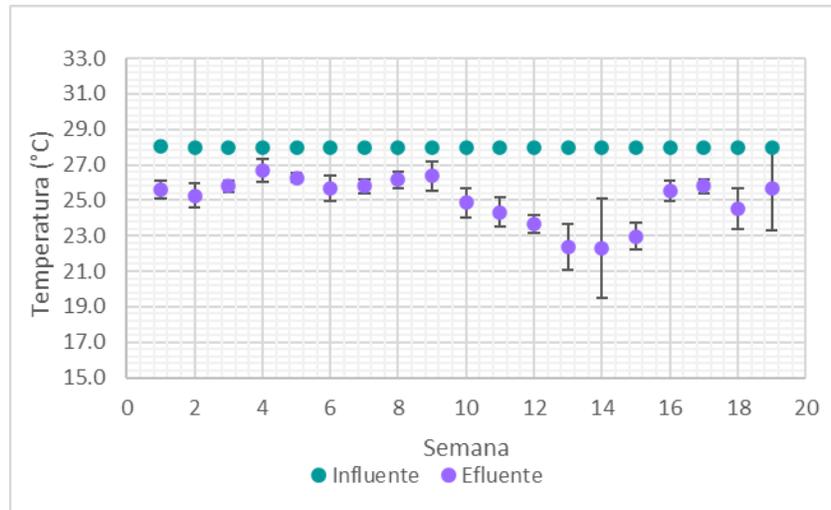


Figura 4.2. Sistema actual a nivel laboratorio del RALLFA

4.3.1. Seguimiento de la temperatura, pH y conductividad eléctrica

La temperatura en el influente fue de $28.0 \pm 0.0^\circ\text{C}$, mientras que en el efluente se mantuvo en un valor promedio de $25.0 \pm 1.3^\circ\text{C}$. El seguimiento de la temperatura se muestra en la Figura 4.3 en la cual se ilustran los promedios semanales de los valores obtenidos a la entrada y salida del reactor.

Figura 4.3. Seguimiento de la temperatura durante 19 semanas de experimentación



Este efectivamente se encuentra en un periodo estable pues no presenta grandes fluctuaciones en cuanto a la temperatura a lo largo de la experimentación. Igualmente, como se mencionó en el marco teórico, según Calixto-Cano (2018), la temperatura afecta a los microorganismos, siendo la temperatura ideal de operación para este proceso entre 15 y 35°C , intervalo en el que el reactor se encuentra actualmente. Por otro lado, según la NMX-AA-007-2013 (DOF, 2013), las temperaturas elevadas en el agua pueden ser indicadores de actividad biológica, química y física, lo cual puede alertar sobre la presencia de compuestos y contaminantes. Por lo tanto, la temperatura fue un factor que se mantuvo controlado, calentando el influente a la misma temperatura del reactor para evitar variaciones de este parámetro, pues al observar una disminución en la temperatura del influente y efluente, puede suponerse que esto se debe a la reducción de los contaminantes y al proceso de sulfato-reducción realizado por los microorganismos. A pesar de esta disminución la temperatura se mantiene en un intervalo óptimo para una mayor

productividad y desarrollo de estos microorganismos. Por otro lado, los días en los que la disminución de la temperatura del efluente fue mayor pudo deberse a factores externos como la temperatura ambiental que es muy cambiante en el laboratorio donde está ubicado el reactor.

Mientras tanto, el pH del influente presenta un valor promedio de 3.04 ± 0.14 y en el efluente se mantuvo en un valor de 6.87 ± 0.0 en el periodo de las 19 semanas. Durante la experimentación se observó un claro aumento del pH comparando los valores del influente contra el efluente como se observa en la Figura 4.4 en la cual se ilustran los promedios semanales a la entrada y salida del reactor. Este aumento del pH era lo esperado, según Nagpal et al. (2000), Visser (1995) y Widdel (1988), debido a la producción de bicarbonato como consecuencia de la oxidación de los nutrientes orgánicos y el consumo de los iones hidronios por la reducción del sulfato.

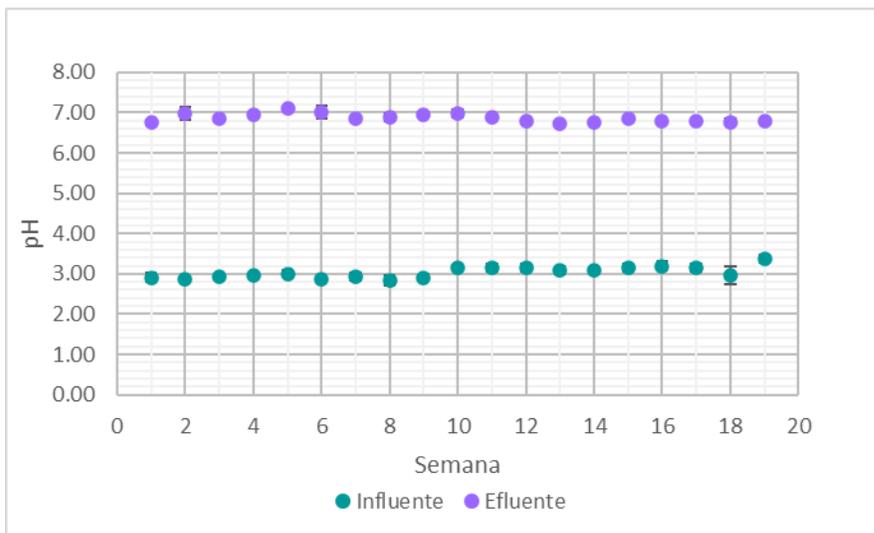


Figura 4.4. Seguimiento del pH durante 19 semanas de experimentación

La estabilidad del pH en el reactor anaerobio es muy importante, ya que los microorganismos presentes son altamente vulnerables a los cambios de pH. El intervalo de mayor eficiencia reportado se encuentra entre 6.3 y 7.8, ya que los MSR se ven inhibidos a valores de pH por debajo de 6 y por arriba de 9 (Poblete-Mier, 2015). Por lo tanto, el intervalo en el cual se encuentra actualmente el reactor es

óptimo para mantener a los microorganismos en un ambiente estable que no comprometa el uso de energía actual de estos en el proceso de sulfato-reducción.

Por otro lado, el pH actual en el reactor debe ser tomado en cuenta para la precipitación de los metales como sulfuros, según lo observado en los resultados y tomando en cuenta la gráfica presentada en la Figura 2.13, donde se presentan diferentes valores de solubilidad de algunos sulfuros e hidróxidos metálicos. La solubilidad de los sulfuros en el intervalo de pH en el que se encuentra actualmente el reactor es óptimo para esta precipitación.

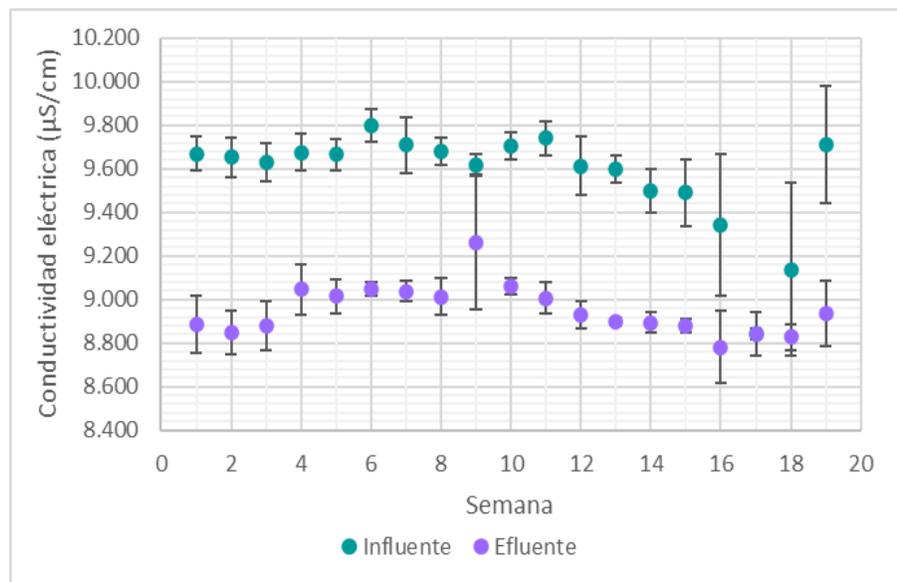
Igualmente, el pH dentro del reactor es un excelente indicador de que el proceso se está realizando en condiciones adecuadas, según lo comentado por Poblete-Mier (2015). Si los microorganismos productores de metano (MPM) son inhibidos o destruidos no se degradarán los ácidos formados y el pH dentro del digestor disminuirá gradualmente. Caso contrario a lo obtenido en el periodo de experimentación pues se ve claramente un aumento en comparación con el influente, además de que esta cercanía con la neutralidad facilitará un tratamiento secundario del efluente para su posterior desecho o recirculación.

Los valores de la conductividad eléctrica en el influente fueron en promedio de $9.57 \pm 0.23 \mu\text{S cm}^{-1}$ mientras que el valor promedio del efluente fue de $8.95 \pm 0.11 \mu\text{S cm}^{-1}$. Se puede observar, en la Figura 4.5, una disminución del valor del efluente con respecto al influente de manera general.

La conductividad eléctrica está relacionada con la cantidad de iones dentro de la muestra, por lo tanto, esta disminución de la conductividad después del tratamiento en el reactor es debida al proceso de sulfato-reducción en el que los iones metálicos precipitan en forma de sulfuros. Igualmente, la disminución de la temperatura o movilidad, afectan la conductividad eléctrica, como se plantea en la NMX-AA093-SCFI-2018 (DOF, 2018), pudiendo traducirse en una disminución de cationes metálicos dentro del efluente.

Si bien se presenta una disminución en la conductividad eléctrica considerable en la mayor parte del periodo de experimentación, en las semanas 9 y 17 sus valores en el influente y efluente fueron muy cercanos, principalmente en esta última. Esto puede deberse nuevamente a la disminución de la presencia de metales en esa semana a causa de una sedimentación en el recipiente donde se encuentra el agua de la operación unitaria de flotación. Incluso en trabajos de investigación anteriores se observa que la cantidad de NaHCO_3 puede afectarla (Cuéllar-Briseño, 2019) y si se registró algún problema al agregar NaHCO_3 a la mezcla de alimentación del reactor pudo arrojar un menor valor que el resto. Por otro lado, se observa que la conductividad en el efluente se mantiene considerablemente constante con un intervalo de 9.26 y 8.78, lo que se traduce en una disminución de los iones después del proceso y que estos se mantienen relativamente constantes a lo largo de las 19 semanas de experimentación con excepción de la semana 9 que presenta un pico considerable. Esto puede ser debido a un tipo de mineralización, en la cual los componentes presentan una conversión de orgánicos a inorgánicos, siendo estos últimos ionizables y, por lo tanto, afectando la conductividad eléctrica, como plantea Ríos-Vázquez (2009).

Figura 4.5. Seguimiento de la conductividad eléctrica durante 19 semanas



4.3.2. Factor de alcalinidad (α)

El valor del factor de alcalinidad se utiliza para comprobar que un reactor anaerobio ha alcanzado un estado estable de operación. Se utiliza como criterio para determinar la capacidad de generar alcalinidad. Además, permite conocer el comportamiento de los microorganismos dentro del reactor y su flexibilidad ante componentes carbonatados. Se espera que el valor del factor de alcalinidad (α) se encuentre entre 0.2 y 0.4 para considerar que el reactor es estable según lo sugerido por Pérez y Torres (2011). Actualmente, en el efluente este factor se encuentra en un promedio de 0.33 ± 0.02 , con un valor de 0.30 ± 0.01 en la medición más baja y de 0.35 ± 0.01 en la más alta.

Este factor de alcalinidad es sumamente importante para la sulfato-reducción ya que puede ejercer una acción amortiguadora en el pH. La adición de bicarbonato de sodio, como se hizo con la alimentación del reactor, ayuda de manera artificial a los microorganismos, especialmente cuando la cantidad de carbono orgánico no es suficiente o no se puede metabolizar y esta adición ayuda igualmente al aumento de este factor. Considerando lo planteado anteriormente, el intervalo actual en el que se encuentra el reactor entra dentro del recomendado, como se puede observar en la Figura 4.6. Es decir que, actualmente, el reactor se encuentra en un valor estable.

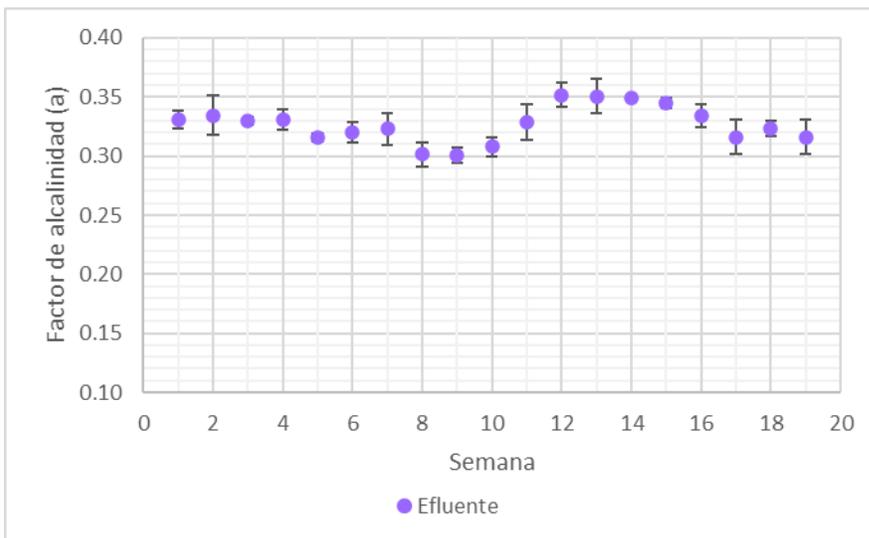


Figura 4.6. Seguimiento del factor de alcalinidad (α) durante 19 semanas

4.3.3. Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO)

El valor de la $DQO_{(total)}$ es sumamente importante, tanto para la investigación como para la industria en general, pues es un factor importante para determinar la calidad del agua del proceso. Dado que la finalidad del agua es ser reutilizada por la misma industria, se acarrearán efectos negativos para la obtención de minerales de interés si no se tiene un valor bajo de este parámetro (Espinoza-González, 2015).

En la Figura 4.7 se observa el seguimiento semanal de la $DQO_{(total)}$ en el influente y efluente del reactor. El valor de la $DQO_{(total)}$ en el efluente se mantuvo constante durante las 19 semanas con un promedio de 861 ± 48 mg/L, mientras que el promedio para el influente es de 4102 ± 529 mg/L. Esta disminución tras el tratamiento habla de la efectividad del sistema biológico, pues se disminuye la carga orgánica del AF en un 79% después del tratamiento. En la semana 11 se observa una disminución considerable de la $DQO_{(total)}$ del influente. Esto puede deberse a un error de medición en dicha semana, ya que no hay ningún otro dato que presente alguna tendencia de disminución como la que se presentó en esta semana.

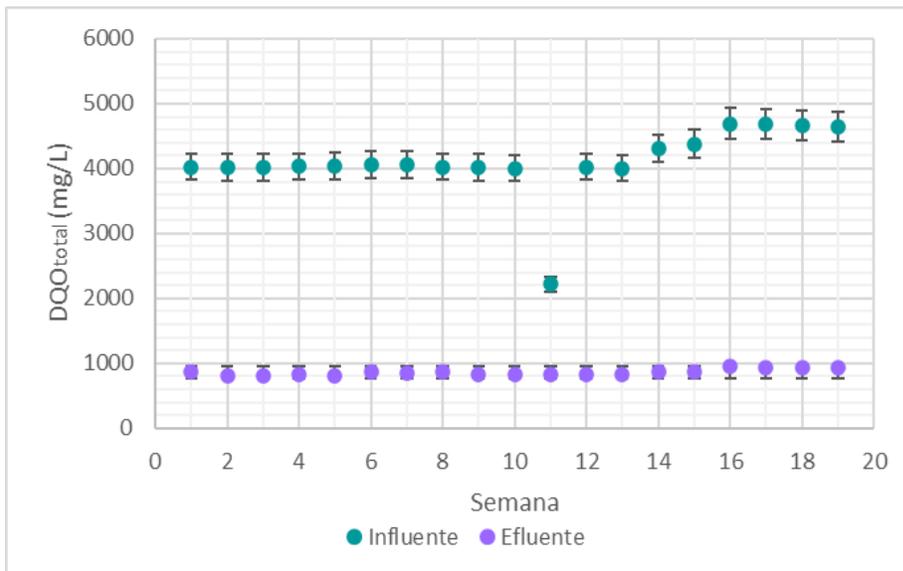


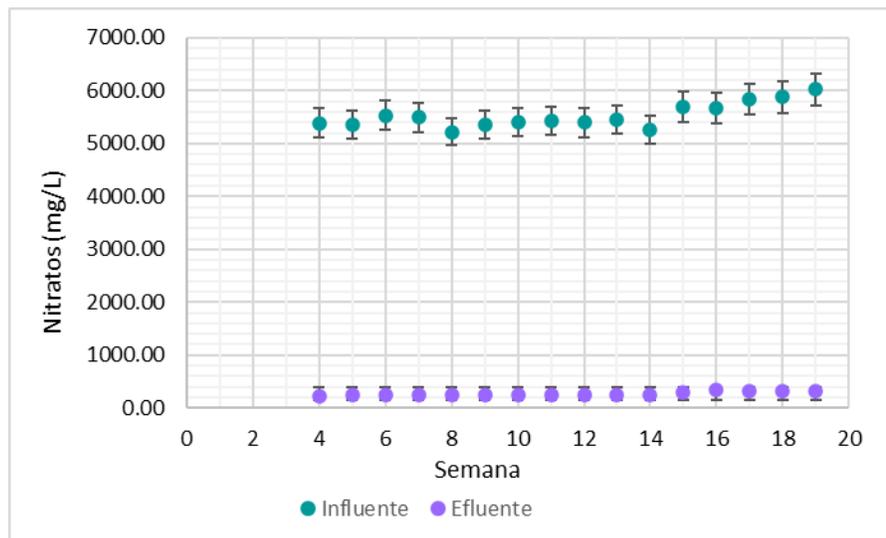
Figura 4.7. Seguimiento de la $DQO_{(total)}$ durante 19 semanas

4.3.4. Determinación de nitratos (NO_3^-)

Por otro lado, observando el comportamiento de los nitratos antes y después del tratamiento se tiene un valor promedio de 5525.94 ± 232 y 264.49 ± 40 mg L^{-1} , respectivamente. Siendo los nitratos una de las formas del nitrógeno de mayor interés en las aguas residuales y, como se plantea en la NMX-AA-079-2001 (DOF, 2001c), el observar una disminución tan significativa indica la disminución de la mineralización de los compuestos nitrogenados dentro del agua. Tomando en cuenta que todos los nitratos son altamente solubles, la disminución de estos habla también de cationes metálicos que se unirán con los sulfuros para su precipitación, al disminuir los nitratos se puede afirmar que la cantidad de cationes metálicos disueltos en el efluente es menor una vez que termina el tratamiento.

Después del proceso se presenta una disminución del 95.5% de los nitratos presentes, visualizando así la efectividad del tratamiento. El reactor muestra una gran efectividad en la eliminación de estos compuestos. Podrían estar siendo utilizados por los microorganismos como nutriente durante su reproducción. Igualmente es observable la estabilidad actual, pues en la Figura 4.8 no hay ningún cambio considerable en la concentración de nitratos en el efluente, este se mantiene constante a lo largo de toda la experimentación.

Figura 4.8. Seguimiento de los nitratos (NO_3^-) durante 15 semanas

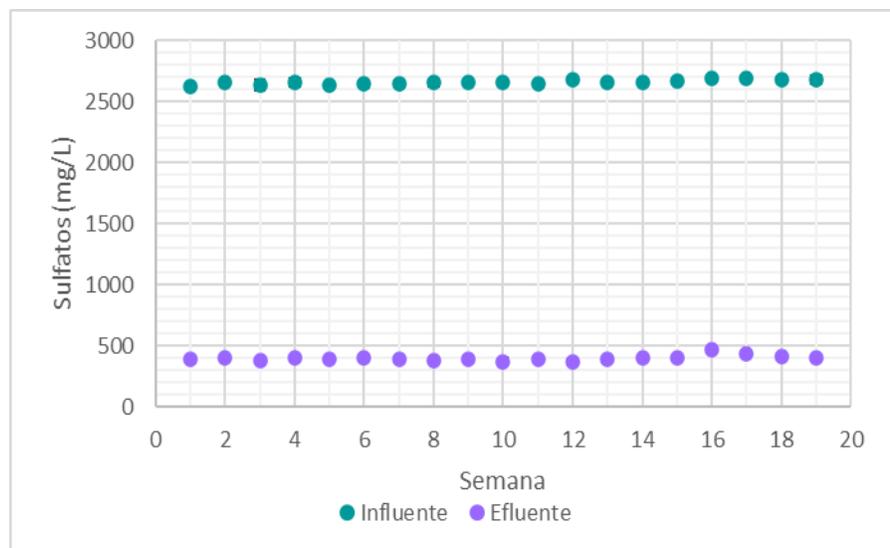


4.3.5. Determinación de ion sulfato (SO_4^{2-})

Como se ha comentado a lo largo de la tesis, los sulfatos son uno de los parámetros principales de medición para observar tanto la estabilidad del reactor, como la eficiencia del proceso de sulfato-reducción. Actualmente la concentración de sulfatos en el influente es de $2656 \pm 19 \text{ mg L}^{-1}$. En el efluente es de $399 \pm 22 \text{ mg L}^{-1}$. Esto manifiesta una disminución del 85% de los sulfatos después del tratamiento.

En la Figura 4.9 se observa más claramente la disminución de la concentración de sulfatos después del tratamiento a lo largo de las 19 semanas. La considerable disminución en la concentración de sulfatos indica que están siendo transformados en sulfuros. Igualmente se puede observar que la disminución de sulfatos es constante a lo largo de toda la experimentación. Esta disminución de sulfatos es uno de los principales objetivos de la investigación siendo la presencia de ellos en el agua de las presas de jales uno de los mayores contaminantes, además de impedir la recirculación del AF por las posibles perturbaciones en los resultados metalúrgicos. La conversión de sulfatos a sulfuros además de aminorar esta problemática facilita la recuperación de los metales presentes en el RALLFA.

Figura 4.9. Seguimiento de la concentración de SO_4^{2-} durante 19 semanas



4.3.6. Determinación de sulfuros (S^{2-})

Complementando el punto anterior, la concentración de sulfuros es la contraparte del proceso de sulfato-reducción y uno de los puntos más importantes de la investigación pues constata que, efectivamente, se lleva a cabo la conversión de sulfatos a sulfuros. Los sulfatos son de suma importancia pues igualmente presenta tanto la eficacia del proceso dentro del reactor como su estabilidad. Actualmente, las concentraciones promedio en el influente y efluente son 1.45 ± 1 y 106.6 ± 5 mg L^{-1} , respectivamente.

De igual manera se observa en la Figura 4.10, en la cual se encuentra el seguimiento semanal de la concentración de sulfuros, el aumento significativo de estos en el efluente. Este aumento, como se planteó anteriormente, se debe al proceso de sulfato-reducción que llevan a cabo los microorganismos dentro del reactor, provocando así la estabilidad de este. Dichos sulfuros son los que reaccionan con los metales disueltos precipitando como sulfuros metálicos insolubles, coincidente con lo planteado por Nagpal et al. (2000), Visser (1995) y Widdel (1988). En las últimas semanas se presenta una pequeña disminución en la concentración de sulfuros. Esta disminución parece coincidir con un aumento en el influente de nitratos y $DQO_{(total)}$, que pudieran estar afectando la sulfato-reducción.

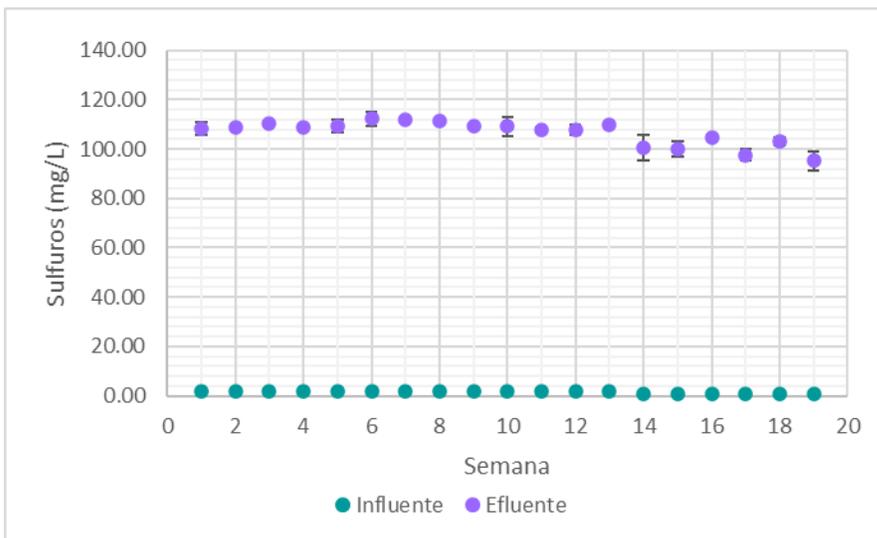


Figura 4.10.
Concentración de S^{2-}
durante 19 semanas

4.3.7 Comparación del comportamiento de la concentración de sulfatos (SO_4^{2-}) y sulfuros (S^{2-})

En la Figura 4.11 se muestra una comparación directa de los niveles de concentración, tanto de sulfatos y sulfuros, en el influente y efluente del reactor con la cual se tiene más claro los cambios de concentración durante el periodo de experimentación de estos dos parámetros.

Comparando ambas graficas se muestra claramente un aumento en la concentración de sulfuros después del tratamiento (este aumento mostró ser en promedio del 7264%), mientras que por otro lado se presentó una disminución significativa en la concentración de sulfatos (esta disminución fue del 85% en promedio) antes y después de su paso por el reactor durante de las 19 semanas de experimentación.



Figura 4.11. Concentración de sulfatos y sulfuros en el influente y efluente del reactor durante 19 semanas

4.4. Evaluación de metales de interés

Una vez obtenidas y digeridas las muestras de influente, efluente y AF como se muestran en la sección 3.3.2, se procedió a la lectura de las concentraciones de los metales de interés (siendo Cu, Fe, Pb, Zn), por medio de un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer AAnalyst 700.

Los resultados completos obtenidos de este análisis se encuentran en la sección de anexos en las Tablas A2.1, A2.2 y A2.3, correspondientes a la caracterización de los metales en el agua de flotación, influente del reactor y la caracterización semanal de los metales en el efluente. Esta evaluación se llevó a cabo a lo largo de 19 semanas.

La recopilación de la concentración de los metales es de suma importancia para la investigación no solamente por ser el objetivo principal de esta investigación, sino porque también demuestra tanto la eficiencia del tratamiento como la estabilidad del reactor, así como la capacidad del sistema de ocluir los metales en la biomasa (lodos) del reactor una vez precipitados. A partir de los datos recopilados se obtuvieron los siguientes resultados, presentados de la sección 4.4.1 a 4.4.5.

4.4.1. Cobre (Cu)

En cuanto al cobre, aunque en un principio la concentración en el influente es baja ($0.187 \pm 0.002 \text{ mgCu L}^{-1}$), después del proceso se observa una remoción del 56.7% obteniendo un promedio de concentración en el efluente de $0.081 \pm 0.006 \text{ mgCu L}^{-1}$.

En la Figura 4.11 se ilustran los promedios semanales a la entrada y salida del reactor de la concentración de cobre, en la cual se observa que la concentración a la salida de este se mantiene relativamente constante.

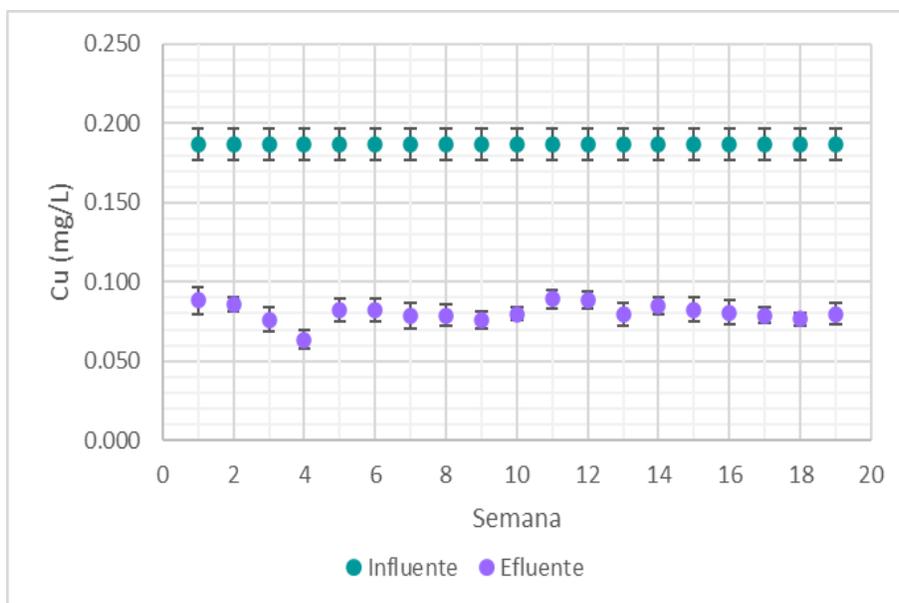


Figura 4.12. Seguimiento de la concentración de Cu durante 19 semanas

Esto es más evidente en las últimas semanas de experimentación en el que la fluctuación de la concentración de cobre a la salida es menor. Inclusive con concentraciones pequeñas de metal, como la que se tiene en el efluente del reactor, se observa que el tratamiento biológico es igual de eficaz. En este caso, aunque la remoción del metal es poca en términos de porcentaje, el promedio de la concentración en el efluente es sumamente pequeño en comparación con la concentración que presentan los otros metales de estudio igualmente en el efluente.

4.4.2. Hierro (Fe)

El hierro en un principio es el segundo metal con mayor presencia en el AF con 4.445 ± 0.376 mgFe L⁻¹. En la Figura 4.12 se puede observar el seguimiento de la concentración a lo largo de las 19 semanas de experimentación tanto en el influente como en el efluente.

Observando la gráfica es notoria una disminución de la concentración de Fe en el efluente, en comparación con el influente. Incluso en las últimas semanas se puede observar aún una pequeña tendencia a seguir disminuyendo. Esto puede deberse a

que el reactor actualmente se encuentra en una etapa estable en la cual los microorganismos comienzan a aumentar su productividad debido a que se encuentran en un entorno óptimo y constante para su proliferación.

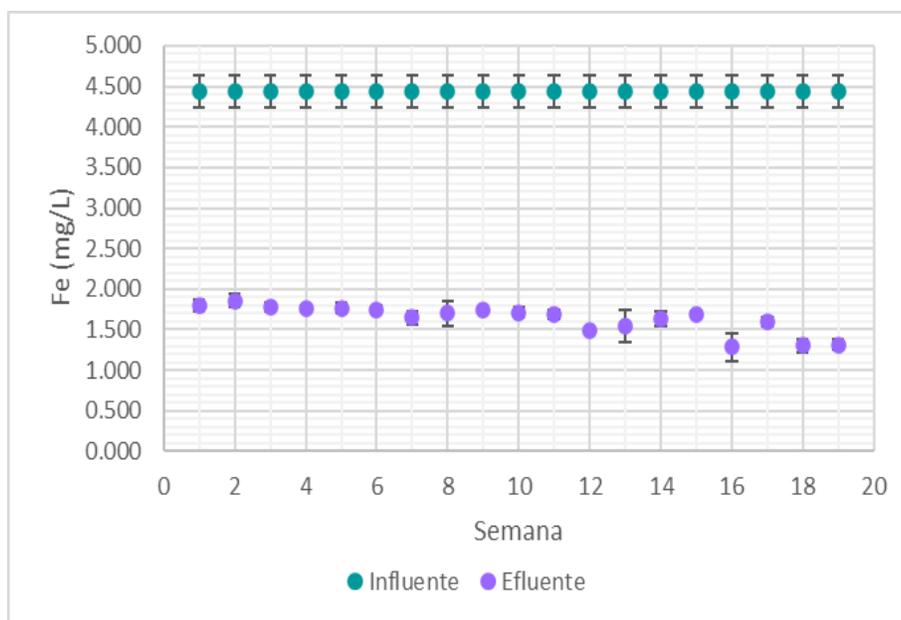


Figura 4.13. Seguimiento de la concentración de Fe durante 19 semanas

La concentración promedio de hierro en el efluente es de 1.635 ± 0.173 mgFe L⁻¹ lo cual implica una remoción de un 63.2% en promedio a lo largo de las 19 semanas de estudio. Esta remoción es debida a la precipitación de cationes metálicos como sulfuros metálicos, los cuales quedan ocluidos en la biomasa del reactor.

4.4.3. Plomo (Pb)

En la Figura 4.13, la cual presenta el seguimiento de la concentración promedio del plomo a lo largo de la experimentación, se observa la disminución en su concentración después del tratamiento. El promedio de la concentración en el efluente actualmente es de 0.587 ± 0.117 mgPb L⁻¹ mientras que la inicial era de 1.226 ± 0.014 mgPb L⁻¹, presentando así un porcentaje de remoción del 52.1%. Este metal es el que muestra un menor porcentaje de remoción. Por otro lado, al igual que

el hierro, el plomo presenta una tendencia a disminuir su concentración del efluente en las últimas semanas.

El plomo es el metal de estudio en el que esta tendencia es más evidente, pues solamente en las 19 semanas de estudio la concentración de plomo disminuyó aproximadamente un 51% comparando las lecturas de concentración en el efluente de la semana 1 y la 19. Por tanto, el porcentaje de remoción del plomo podría continuar aumentando aún más a medida que los microorganismos se adapten mejor al AF.

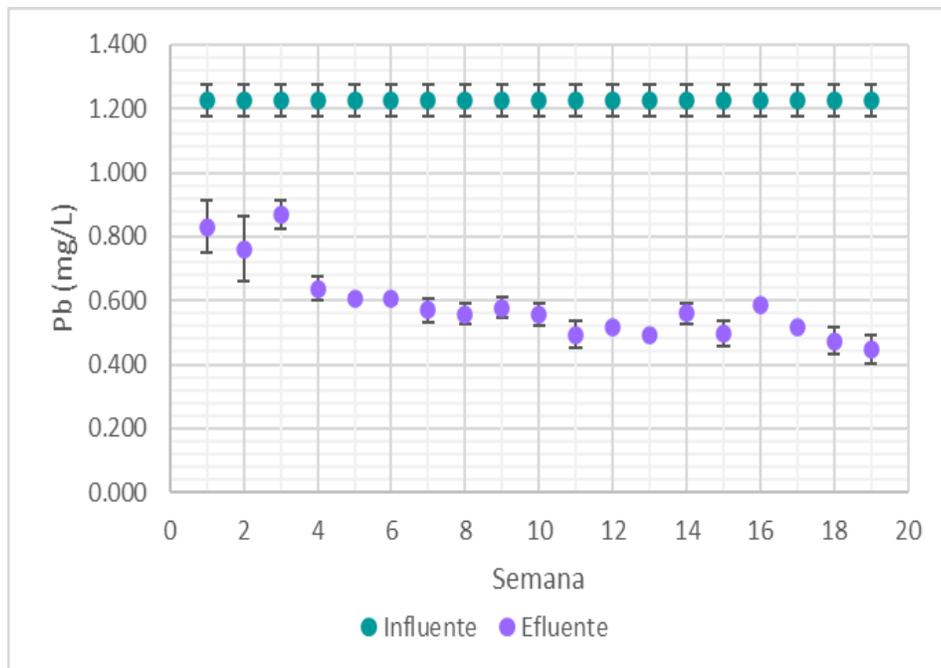


Figura 4.14. Seguimiento de la concentración de Pb durante 19 semanas

4.4.4. Zinc (Zn)

Finalmente, el Zn es el metal que presenta una mayor concentración en el influente y AF con una concentración de 8.881 ± 0.191 mgZn L⁻¹. Tras su paso por el reactor, la concentración promedio de zinc se redujo a 1.309 ± 0.283 mgZn L⁻¹. El promedio porcentual de remoción durante las semanas de experimentación es de 85.3%, la cual es la mayor remoción dentro de todos los metales de estudio.

De manera similar a lo reportado con el hierro y el plomo, la concentración de zinc muestra una disminución aún mayor en las últimas semanas, la cual es evidente en la Figura 4.14, donde se ilustra el promedio de concentraciones de zinc en el efluente e influente del reactor. Comparando los resultados de concentración en el efluente de las semanas 1 y 19, la concentración en el efluente tiene una disminución del 50% entre sí. Al igual que el caso del plomo, esta tendencia podría continuar aumentando cada vez más la remoción de zinc.

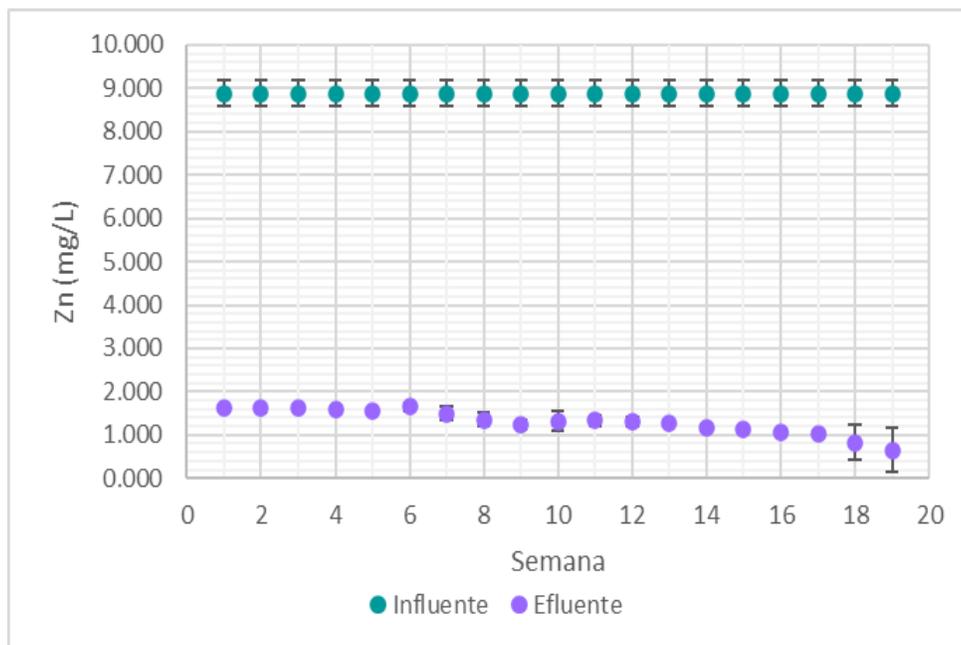


Figura 4.15. Seguimiento de la concentración de Zn durante 19 semanas

4.4.5. Comparación de la concentración de los metales de interés en el efluente

En la figura 4.16. se realizó una comparación de los datos de concentración obtenidos en el efluente de los metales de interés. En esta gráfica podemos notar que todos los metales a excepción del cobre presentan una tendencia a continuar disminuyendo su concentración en mayor o menor medida siendo el Zinc el que presenta dicha tendencia de manera más evidente.

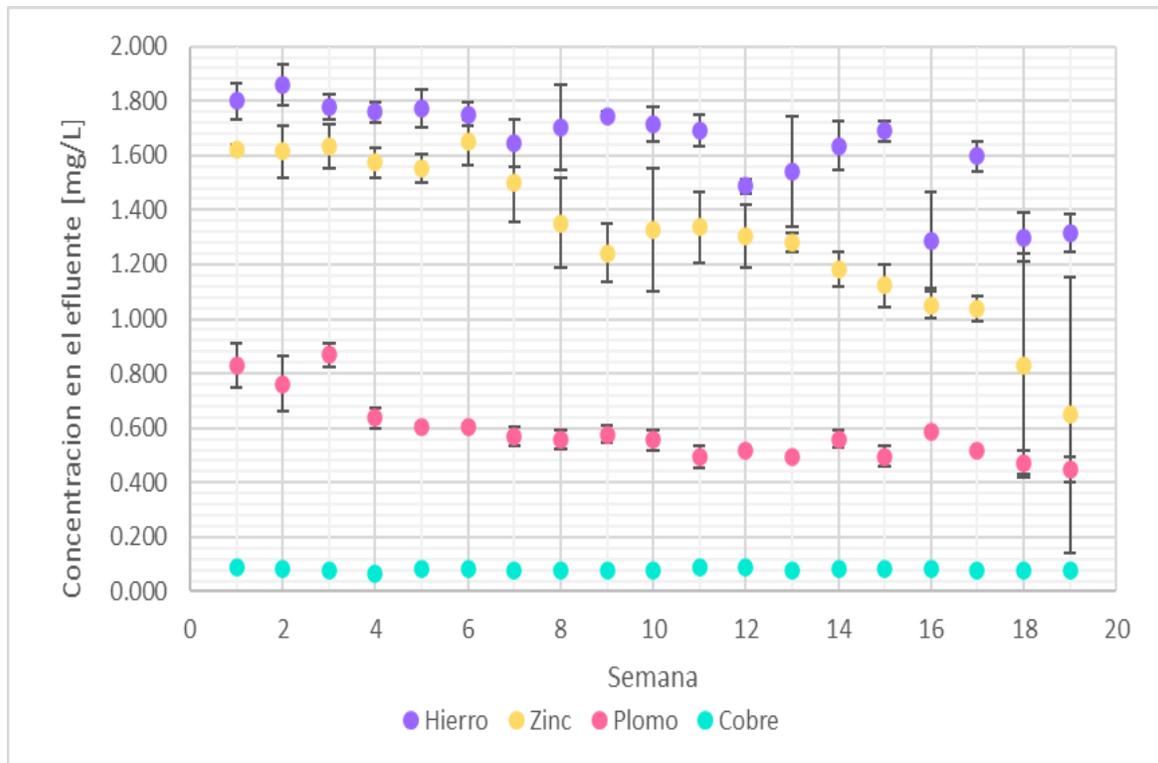


Figura 4.16. Comparación de las concentraciones de los diferentes metales de interés en el efluente a lo largo de 19 semanas de experimentación.

4.5. Factores de mayor influencia para la precipitación de sulfuros metálicos

Con los datos obtenidos del seguimiento de la concentración de metales en el influente se realizó un análisis estadístico para determinar los factores dentro de los parámetros de seguimiento del reactor que afectan de manera significativa a la precipitación de los metales.

Los valores de P obtenidos del análisis de varianza, andeva (ANOVA, en inglés), se presentan en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2 Análisis de correlación de diferentes parámetros involucrados en el RALLFA usando los resultados de las 19 semanas

Efluente	Cu-E	Zn-E	Fe-E	Pb-E
Parámetros	Valor de P			
Cu-E		0.8747	0.8863	0.9728
Zn-E	0.8747		0	0.0005
Fe-E	0.8863	0		0.0061
Pb-E	0.9728	0.0005	0.0061	
Alcalinidad	0.1858	0.8741	0.5267	0.8957
pH-I	0.4403	0.0012	0.0056	0.0093
Temperatura-I	0.1867	0.2673	0.3422	0.0264
Conductividad-e-I	0.6182	0.019	0.0573	0.2878
Sulfatos-I	0.7326	0.0002	0.0004	0.0033
Sulfuros-I	0.9091	0	0.0006	0.0092
DQO-I	0.1808	0.0578	0.0523	0.779
DQO/SO₄²⁻	0.175	0.0825	0.074	0.8941
E: Efluente; I: Influyente; conductividad-e: conductividad eléctrica				

Se puede observar que, para cada uno de los metales, hay variables que estadísticamente afectan su comportamiento. Estas dependencias fueron las siguientes: El Fe depende del SO₄²⁻ Influyente, del S²⁻ Influyente, y el pH; el Pb depende del SO₄²⁻ Influyente, del S²⁻ Influyente, pH y de la TemperaturaInfluyente y, por último, el Zn depende de SO₄²⁻ Influyente, del S²⁻ Influyente, pH y la Conductividad-eInfluyente.

Igualmente, ya que en todo momento los metales se encuentran en una mezcla a lo largo de su paso por el reactor se puede observar también una dependencia entre ellos. Dicha influencia no se tomó en consideración en el tratamiento de datos posteriores.

Por otro lado, el cobre no presentó ninguna correlación con ninguno de los parámetros de estudio. Esto puede ser debido a la poca cantidad de cobre que se encuentra en el reactor o al estado estable en el que se encuentra, llegando así a una etapa de estabilidad de precipitación del cobre en el cual las pequeñas

fluctuaciones que hay en los parámetros de seguimiento ya no afectan el desempeño de su precipitación. En la Figura 4.12 se observa justamente que durante las últimas 5 semanas de la experimentación la concentración de cobre en el efluente es prácticamente constante a pesar de que en los otros metales aún se observan fluctuaciones y tendencias a la disminución de la concentración.

Una vez obtenidos los principales parámetros que influyen en la precipitación de los metales se realizó un análisis de regresión múltiple para determinar el comportamiento de estos entre sí para cada metal, así como las ecuaciones que rigen el comportamiento de la precipitación. Acorde con estas relaciones se realizaron análisis de superficies de respuesta para el SO_4^{2-} , S^{2-} , pH, Fe, Pb y Zn. Estos factores son compartidos por todos los metales que presentaron alguna relación con otras variables.

Como se constató en los apartados 4.3.5 y 4.3.6 las concentraciones de sulfatos y sulfuros tuvieron un comportamiento inversamente proporcional debido al proceso de sulfato-reducción, por lo cual a continuación se presentan únicamente las gráficas de superficie de respuesta para la relación metal, pH, sulfuros (Figura 4.14. a 4.16), para el cobre, hierro, plomo y zinc. Las gráficas de superficie de respuesta correspondientes a las relaciones metal, sulfatos, sulfuros, así como con los factores que influyen sobre un solo metal como es la conductividad-e para el Zn y la temperatura para el Pb, se encuentran en la sección de anexos (Anexo 8). En la Figura 4.15 se observa la superficie de respuesta para el Fe y los parámetros antes mencionados (pH y sulfuros). En esta se visualiza claramente que hay un aumento de la concentración de hierro a menor pH y a una concentración mayor de sulfuros.

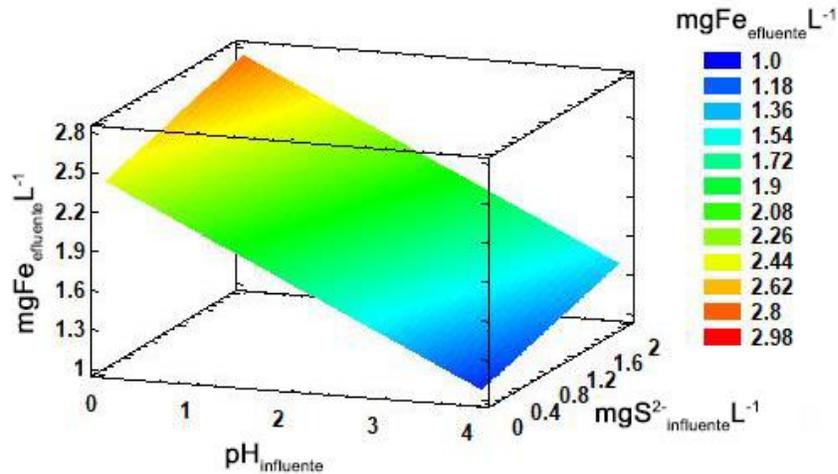


Figura 4.17. Superficie de respuesta estimada para el Fe_{Efluente} dependiente del pH_{Influente} y S²⁻_{Influente}. Ambos factores tienen una relación estadísticamente significativa (P<0.05)

En el caso de la superficie de respuesta para el plomo, observable en la Figura 4.16, se constata que la concentración de este presenta un aumento a menor pH y a mayor concentración de sulfuros, igual al observado en el caso anterior.

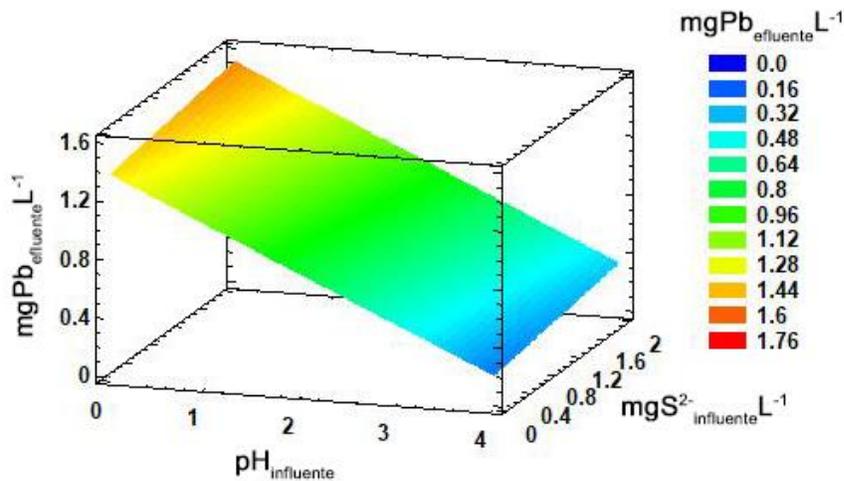


Figura 4.18. Superficie de respuesta estimada para el Pb_{Efluente} dependiente del pH_{Influente} y S²⁻_{Influente}. Ambos factores tienen una relación estadísticamente significativa (P<0.05)

Aunque la tendencia de crecimiento de la concentración de plomo con el aumento de la concentración de sulfuros no resultó tan evidente en el plomo como lo fue en el hierro, esta tendencia fue la menor para los tres metales que presentaron una dependencia con la concentración de sulfuros.

Por último, en el caso del Zn se observa en la gráfica de superficie de respuesta de la Figura 4.17, la misma relación que para los dos metales anteriores, el hierro y el plomo. Es claro un aumento de la concentración de Zn a un menor pH y una mayor concentración de sulfuros.

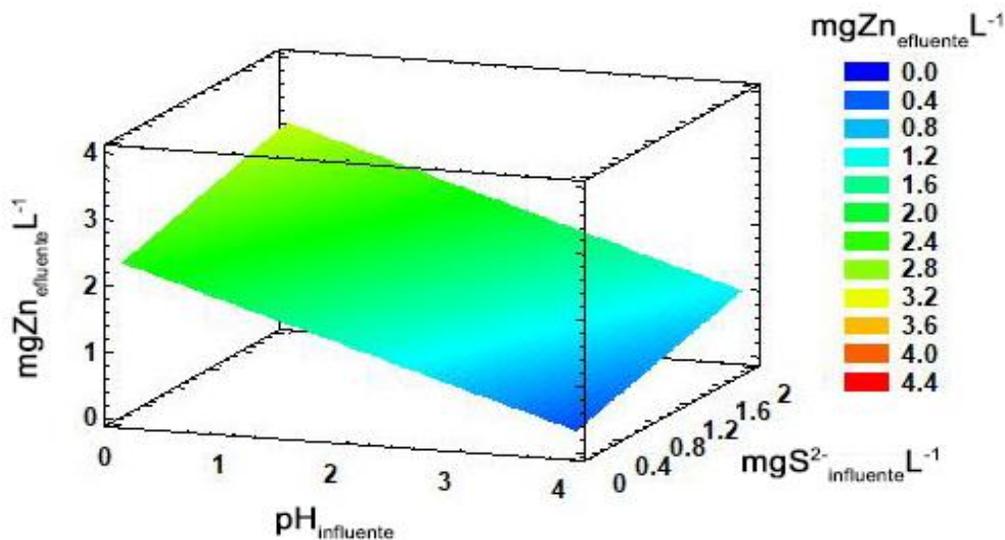


Figura 4.19. Superficie de respuesta estimada para el Zn_{Efluente} dependiente del $pH_{\text{Influente}}$ y $S^{2-}_{\text{Influente}}$. Ambos factores tienen una relación estadísticamente significativa ($P < 0.05$)

Esto corresponde según lo reportado en la sección del marco teórico, comenzando con los diagramas de Pourbaix que demuestran que a menor pH la especie Fe^{2+} se encuentra estable y puede unirse con facilidad a los sulfuros para su precipitación, por lo cual una alta concentración de estos facilitará la precipitación. Es decir, que en un principio el proceso de precipitación se vería beneficiado si el pH de entrada del reactor fuera menor. Desafortunadamente, la disminución de pH en la entrada podría comprometer el comportamiento de los microorganismos dentro de reactor pues

tendrían que ocupar mayor energía en el proceso para regular el pH en su interior que en el proceso de sulfato-reducción en sí mismo, lo cual terminaría afectando la eficiencia de la producción de sulfuros y, por ende, la precipitación de los metales.

Hay que tomar en cuenta que este análisis se realiza para la concentración de los metales en el efluente. Que esta concentración, en el caso de los tres metales que presentaron una correlación, disminuya al aumentar el pH puede estarnos hablando también de que a mayor pH estos metales presentes en el efluente precipitan y se encuentran en los lodos del reactor por lo cual su concentración en el efluente disminuye. Tomando esto en cuenta el pH del reactor debería mantenerse en los mismos niveles que maneja actualmente para evitar una descompensación en los microorganismos. Igualmente, que lo planteado en la gráfica de solubilidad, los sulfuros metálicos presentan una menor solubilidad a mayor pH, por lo cual en el intervalo actual estos son más fácilmente ocluidos en la biomasa del reactor.

Se han presentado estudios (Adroer et al., 2020; Molina-Aguirre y Sandoval-Pauker, 2016; Ortiz-Reyes, 2020), en los que se plantea una operación de RALLFA a pH ácido. La reducción de sulfatos a pH bajo disminuye los costos asociados con la adición de un agente químico para aumentar el pH en el influente y la posibilidad de recuperar selectivamente metales de las aguas residuales variando el pH y la concentración de sulfuros. Hay estudios que manifiestan que a pH de 4 a 4.5 dentro del reactor, metales como cobre, níquel y zinc precipitan simultáneamente (Papirio et al., 2013). Otra ventaja de la reducción de sulfato en condiciones ácidas es que el sulfuro podría recuperarse más fácilmente de la corriente residual, ya que más sulfuros se encuentran en forma gaseosa (H_2S) a pH bajo (Sánchez-Andrea et al., 2014). Sin embargo, se sabe poco sobre la reducción de sulfato en condiciones ácidas. La mayoría de los estudios señalan que los reactores RALLFA deben ser operados a un pH por arriba de 5.5.

Capítulo V

Conclusiones y recomendaciones

5.1. Conclusiones

Considerando el objetivo de la investigación, el cual es realizar la especiación de los metales presentes en un efluente proveniente de la operación unitaria de flotación de una mina sometido a un tratamiento biológico mediante un reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA), a continuación, se presentan las conclusiones obtenidas:

- ❖ Dados los resultados de seguimiento del reactor como lo son valores de pH, conductividad eléctrica, factor de alcalinidad, etc., se observa que actualmente el reactor se encuentra en una etapa estable
- ❖ La disminución de sulfatos después del proceso de sulfato-reducción dentro del reactor mostró ser del 85%, mientras que en la concentración de sulfuros después del proceso, es decir en el efluente, se observa un valor de casi 100 veces más que en el influente. Con esto se puede concluir que el proceso de sulfato-reducción efectivamente es eficaz y que se encuentra en un estado igualmente estable, pues durante las 19 semanas de experimentación no se presentó ninguna fluctuación significativa en la concentración de estos dos compuestos en la salida del reactor
- ❖ El porcentaje de disminución en la concentración de los metales de interés, es decir: Cobre, hierro, plomo y zinc, mostró ser de 56.7, 63.2, 52.1 y 85.3%, respectivamente. En el caso del hierro, plomo y el zinc se observó una leve tendencia a continuar la disminución de su concentración en el efluente, esto durante las últimas semanas de esta investigación

- ❖ Tras un análisis estadístico se encontró que los parámetros que mostraron una mayor influencia en la precipitación de los metales son: pH del influente y las concentraciones de sulfatos y sulfuros, especialmente para 3 de los 4 metales en estudio (Fe, Pb y Zn). Con estos tres metales se presentó una dependencia a dichos parámetros. Se observa que la concentración de metal aumentó con la disminución del pH del influente y los sulfatos, por otro lado, la concentración de metal aumentó a mayor concentración de sulfuros
- ❖ El cobre, según se observó en el análisis estadístico, ninguno de los parámetros analizados mostró influir en la precipitación de este metal

5.2. Recomendaciones

- ❖ Trasladar la investigación ya que se puede escalar el proceso a una planta piloto habiendo comprobado que el tratamiento es eficiente dados los resultados de cada una de las pruebas
- ❖ Realizar una especiación de los metales presentes en la biomasa del reactor para corroborar la precipitación de estos
- ❖ Plantear el acoplamiento de un segundo proceso para aumentar la precipitación de metales, como puede ser el caso de un segundo reactor ya sea bioquímico o químico
- ❖ Dar un seguimiento a la cantidad de H₂S generado y presente en el reactor en forma de gas pues este es un compuesto altamente tóxico para los microorganismos responsables de todo el proceso

ANEXOS

Anexo 1.

Caracterización semanal del efluente, influente y agua proveniente de la operación unitaria de flotación

Tabla A1.1. Caracterización semanal del influente del RALLFA

Semana	pH	Temperatura (°C)	Conductividad eléctrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Sulfatos (mg L^{-1})	Nitratos (mg L^{-1})	Sulfuros (mg L^{-1})	DQO _{total} (mg L^{-1})
1	2.90 ± 0.1	28.1 ± 0.1	9.668 ± 0.08	2617 ± 12		1.98 ± 0	4027
2	2.86 ± 0.0	28.0 ± 0.0	9.653 ± 0.09	2654 ± 24		1.97 ± 0	4018
3	2.95 ± 0.0	28.0 ± 0.0	9.632 ± 0.09	2634 ± 43		1.98 ± 0	4022
4	2.95 ± 0.1	28.0 ± 0.0	9.676 ± 0.09	2651 ± 32	5391.22	1.99 ± 0	4033
5	3.01 ± 0.1	28.0 ± 0.0	9.665 ± 0.07	2630 ± 11	5358.11	1.98 ± 0	4043
6	2.88 ± 0.0	28.0 ± 0.0	9.799 ± 0.08	2643 ± 27	5529.73	1.72 ± 0	4060
7	2.95 ± 0.1	28.0 ± 0.0	9.709 ± 0.13	2649 ± 16	5495.27	1.72 ± 0	4057
8	2.85 ± 0.1	28.0 ± 0.0	9.679 ± 0.06	2650 ± 32	5223.65	1.71 ± 0	4028
9	2.90 ± 0.1	28.0 ± 0.0	9.621 ± 0.05	2651 ± 4	5355.41	1.69 ±	4017
10	3.16 ± 0.1	28.0 ± 0.0	9.705 ± 0.07	2653 ± 7	5405.41	1.69 ± 0	4007
11	3.16 ± 0.1	28.0 ± 0.0	9.740 ± 0.08	2644 ± 14	5427.70	1.69 ± 0	2217
12	3.15 ± 0.1	28.0 ± 0.0	9.613 ± 0.13	2682 ± 10	5395.27	1.68 ± 0	4027
13	3.10 ± 0.1	28.0 ± 0.0	9.600 ± 0.06	2657 ± 11	5457.43	1.69 ± 0	4002
14	3.09 ± 0.1	28.0 ± 0.0	9.500 ± 0.10	2655 ± 19	5266.89	0.67 ± 0	4310
15	3.15 ± 0.1	28.0 ± 0.0	9.491 ± 0.15	2670 ± 11	5689.55	0.68 ± 0	4378
16	3.19 ± 0.1	28.0 ± 0.0	9.344 ± 0.32	2684 ± 17	5671.64	0.70 ± 0	4693
17	3.15 ± 0.1	28.0 ± 0.0	8.842 ± 0.10	2687 ± 4	5840.30	0.67 ± 0	4688
18	2.95 ± 0.2	28.0 ± 0.0	9.137 ± 0.40	2672 ± 11	5877.61	0.66 ± 0	4665
19	3.36 ± 0.1	28.0 ± 0.0	9.713 ± 0.27	2675 ± 33	6029.85	0.66 ± 0	4643
Promedio	3.04 ± 0.1	28.0 ± 0.0	9.568 ± 0.23	2656 ± 19	5525.94±232	1.45 ± 1	4102±529

Tabla A1.2. Caracterización de metales presentes en el influente del RALLFA

Parámetros	(mg L^{-1})
Cu	0.187 ± 0.002
Fe	4.445 ± 0.376
Pb	1.226 ± 0.014
Zn	8.881 ± 0.191

Tabla A1.3. Caracterización semanal del efluente del RALLFA

Semana	pH	Temperatura (°C)	Conductividad eléctrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Sulfatos (mg L^{-1})	Nitratos (mg L^{-1})	Sulfuros (mg L^{-1})	DQO _{total} (mg L^{-1})	Factor de alcalinidad (α)
1	6.77 ± 0.0	25.6 ± 0.5	8.887 ± 0.13	395 ± 10		108 ± 2	864	0.33 ± 0.01
2	6.99 ± 0.2	25.3 ± 0.7	8.848 ± 0.10	399 ± 13		109 ± 0	802	0.33 ± 0.02
3	6.85 ± 0.0	25.8 ± 0.3	8.880 ± 0.11	378 ± 10		111 ± 1	806	0.33 ± 0.00
4	6.95 ± 0.0	26.7 ± 0.7	9.046 ± 0.12	398 ± 4	223.9527	109 ± 1	831	0.33 ± 0.01
5	7.10 ± 0.0	26.3 ± 0.2	9.014 ± 0.08	392 ± 4	241.3176	109 ± 3	807	0.32 ± 0.00
6	7.01 ± 0.2	25.7 ± 0.7	9.050 ± 0.03	404 ± 2	236.6892	112 ± 3	868	0.32 ± 0.01
7	6.85 ± 0.0	25.8 ± 0.4	9.039 ± 0.05	392 ± 9	238.1757	112 ± 0	842	0.32 ± 0.01
8	6.89 ± 0.1	26.2 ± 0.5	9.014 ± 0.09	379 ± 11	237.7703	111 ± 0	865	0.30 ± 0.01
9	6.95 ± 0.0	26.4 ± 0.8	9.263 ± 0.31	393 ± 20	240.7432	109	835	0.30 ± 0.01
10	6.99 ± 0.1	24.9 ± 0.8	9.060 ± 0.04	373 ± 26	241.5878	109 ± 4	837	0.31 ± 0.01
11	6.89 ± 0.0	24.3 ± 0.9	9.007 ± 0.07	392 ± 16	242.1622	108 ± 1	827	0.33 ± 0.02
12	6.79 ± 0.0	23.7 ± 0.5	8.929 ± 0.06	371 ± 23	242.2973	108 ± 2	832	0.35 ± 0.01
13	6.74 ± 0.1	22.4 ± 1.3	8.896 ± 0.02	387 ± 9	243.1757	110 ± 1	832	0.35 ± 0.01
14	6.76 ± 0.0	22.3 ± 2.8	8.893 ± 0.05	402 ± 11	242.6014	101 ± 5	868	0.35 ± 0.00
15	6.85 ± 0.0	23.0 ± 0.7	8.881 ± 0.03	400 ± 1	292.7239	100 ± 3	871	0.34 ± 0.00
16	6.80 ± 0.0	25.6 ± 0.6	8.781 ± 0.17	466 ± 9	333.5448	105 ± 1	960	0.33 ± 0.01
17	6.81 ± 0.0	25.8 ± 0.4	8.842 ± 0.02	440 ± 12	323.4701	98 ± 2	935	0.32 ± 0.02
18	6.78 ± 0.1	24.5 ± 1.1	8.827 ± 0.06	414 ± 7	327.4627	103 ± 2	937	0.32 ± 0.01
19	6.80 ± 0.0	25.7 ± 2.4	8.935 ± 0.15	400 ± 2	324.1418	95 ± 4	938	0.32 ± 0.02
Promedio	6.87 ± 0.0	25.0 ± 1.3	8.952 ± 0.11	399 ± 22	264.489 ± 40	107 ± 5	861 ± 48	0.33 ± 0.02

Tabla A1.4. Caracterización de metales presentes en el efluente (semanal) RALLFA

Semana	Cu (mg L ⁻¹)	Fe (mg L ⁻¹)	Pb (mg L ⁻¹)	Zn (mg L ⁻¹)
1	0.088 ± 0.009	1.800 ± 0.067	0.831 ± 0.081	1.622 ± 0.014
2	0.086 ± 0.004	1.859 ± 0.077	0.762 ± 0.102	1.614 ± 0.097
3	0.076 ± 0.008	1.778 ± 0.048	0.870 ± 0.044	1.634 ± 0.080
4	0.064 ± 0.006	1.759 ± 0.038	0.637 ± 0.037	1.575 ± 0.054
5	0.082 ± 0.007	1.770 ± 0.069	0.605 ± 0.010	1.553 ± 0.051
6	0.082 ± 0.007	1.750 ± 0.043	0.604 ± 0.011	1.650 ± 0.083
7	0.078 ± 0.008	1.647 ± 0.088	0.569 ± 0.037	1.502 ± 0.147
8	0.079 ± 0.007	1.702 ± 0.154	0.557 ± 0.032	1.353 ± 0.165
9	0.076 ± 0.006	1.745 ± 0.013	0.577 ± 0.033	1.241 ± 0.107
10	0.080 ± 0.004	1.713 ± 0.063	0.556 ± 0.036	1.327 ± 0.224
11	0.089 ± 0.006	1.692 ± 0.058	0.494 ± 0.042	1.336 ± 0.129
12	0.089 ± 0.006	1.488 ± 0.027	0.518 ± 0.007	1.304 ± 0.116
13	0.080 ± 0.007	1.541 ± 0.202	0.492 ± 0.010	1.281 ± 0.035
14	0.085 ± 0.005	1.635 ± 0.090	0.561 ± 0.033	1.183 ± 0.063
15	0.083 ± 0.008	1.690 ± 0.038	0.497 ± 0.040	1.123 ± 0.077
16	0.081 ± 0.008	1.289 ± 0.174	0.585 ± 0.011	1.050 ± 0.049
17	0.079 ± 0.005	1.598 ± 0.055	0.515 ± 0.006	1.039 ± 0.047
18	0.076 ± 0.004	1.301 ± 0.090	0.474 ± 0.042	0.827 ± 0.411
19	0.080 ± 0.007	1.316 ± 0.068	0.447 ± 0.045	0.650 ± 0.506
Promedio	0.081 ± 0.006	1.635 ± 0.173	0.587 ± 0.117	1.309 ± 0.283

Anexo 2.

Determinación de pH, temperatura y conductividad

Determinación de pH

Siguiendo la NMX-AA-008-SCFI-2016 (DOF, 2016a), el equipo utilizado es un potenciómetro HANNA modelo HI4522 utilizando soluciones para su calibración de pH 4, 7 y 10. En la Figura A2.1. Se presenta el diagrama de flujo para dicha determinación.

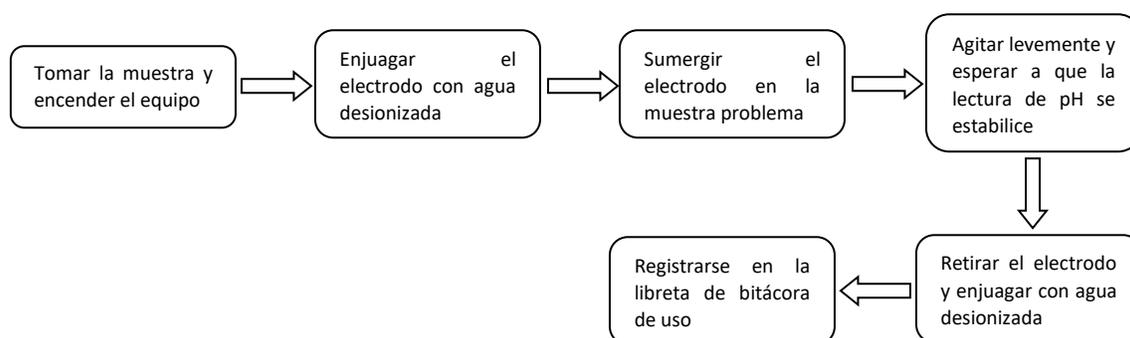


Figura A2.1. Diagrama de bloques para la determinación de pH

Determinación de temperatura y conductividad eléctrica

Para estas mediciones se utilizan 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 A2.2.

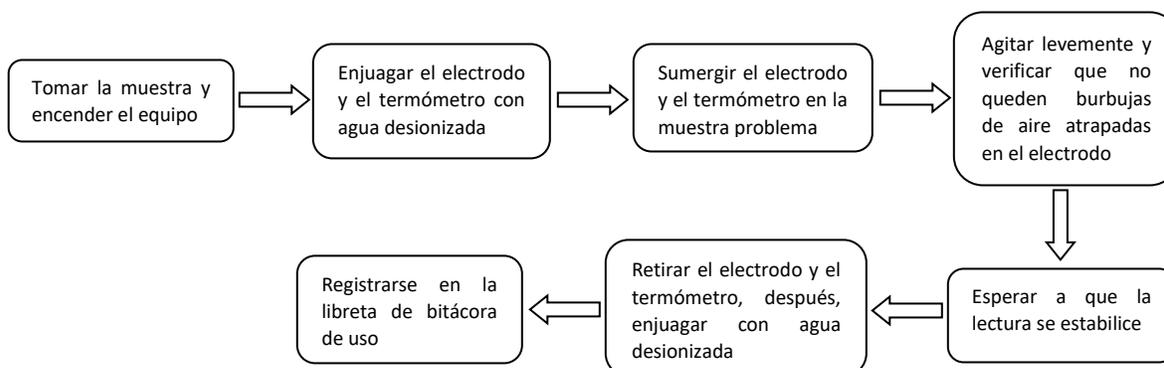


Figura A2.2. Diagrama de bloques para la determinación de temperatura y conductividad eléctrica

Tabla A2.1. Seguimiento semanal de la determinación de pH, temperatura y conductividad eléctrica en el influente y efluente del RALLFA

Semana	Influente			Efluente		
	pH	Conductividad eléctrica (mS cm ⁻¹)	Temperatura (°C)	pH	Conductividad eléctrica (mS cm ⁻¹)	Temperatura (°C)
1	2.90 ± 0.1	9.668 ± 0.08	28.1 ± 0.1	6.77 ± 0.0	8.887 ± 0.13	25.6 ± 0.5
2	2.86 ± 0.0	9.653 ± 0.09	28.0 ± 0.0	6.99 ± 0.2	8.848 ± 0.10	25.3 ± 0.7
3	2.95 ± 0.0	9.632 ± 0.09	28.0 ± 0.0	6.85 ± 0.0	8.880 ± 0.11	25.8 ± 0.3
4	2.95 ± 0.1	9.676 ± 0.09	28.0 ± 0.0	6.95 ± 0.0	9.046 ± 0.12	26.7 ± 0.7
5	3.01 ± 0.1	9.665 ± 0.07	28.0 ± 0.0	7.10 ± 0.0	9.014 ± 0.08	26.3 ± 0.2
6	2.88 ± 0.0	9.799 ± 0.08	28.0 ± 0.0	7.01 ± 0.2	9.050 ± 0.03	25.7 ± 0.7
7	2.95 ± 0.1	9.709 ± 0.13	28.0 ± 0.0	6.85 ± 0.0	9.039 ± 0.05	25.8 ± 0.4
8	2.85 ± 0.1	9.679 ± 0.06	28.0 ± 0.0	6.89 ± 0.1	9.014 ± 0.09	26.2 ± 0.5
9	2.90 ± 0.1	9.621 ± 0.05	28.0 ± 0.0	6.95 ± 0.0	9.263 ± 0.31	26.4 ± 0.8
10	3.16 ± 0.1	9.705 ± 0.07	28.0 ± 0.0	6.99 ± 0.1	9.060 ± 0.04	24.9 ± 0.8
11	3.16 ± 0.1	9.740 ± 0.08	28.0 ± 0.0	6.89 ± 0.0	9.007 ± 0.07	24.3 ± 0.9
12	3.15 ± 0.1	9.613 ± 0.13	28.0 ± 0.0	6.79 ± 0.0	8.929 ± 0.06	23.7 ± 0.5
13	3.10 ± 0.1	9.600 ± 0.06	28.0 ± 0.0	6.74 ± 0.1	8.896 ± 0.02	22.4 ± 1.3
14	3.09 ± 0.1	9.500 ± 0.10	28.0 ± 0.0	6.76 ± 0.0	8.893 ± 0.05	22.3 ± 2.8
15	3.15 ± 0.1	9.491 ± 0.15	28.0 ± 0.0	6.85 ± 0.0	8.881 ± 0.03	23.0 ± 0.7
16	3.19 ± 0.1	9.344 ± 0.32	28.0 ± 0.0	6.80 ± 0.0	8.781 ± 0.17	25.6 ± 0.6
17	3.15 ± 0.1	8.842 ± 0.10	28.0 ± 0.0	6.81 ± 0.0	8.842 ± 0.02	25.8 ± 0.4
18	2.95 ± 0.2	9.137 ± 0.40	28.0 ± 0.0	6.78 ± 0.1	8.827 ± 0.06	24.5 ± 1.1
19	3.36 ± 0.1	9.713 ± 0.27	28.0 ± 0.0	6.80 ± 0.0	8.935 ± 0.15	25.7 ± 2.4
Promedio	3.04 ± 0.1	9.568 ± 0.23	28.0 ± 0.0	6.87 ± 0.0	8.952 ± 0.11	25.0 ± 1.3

Anexo 3.

Determinación del factor de alcalinidad (α)

Para su determinación se sigue la norma NMX-AA-036-SCFI-2001 (DOF, 2001c) y el diagrama de bloques de la Figura A3.1. Para el cálculo de la relación de alcalinidad se utiliza la ecuación A3-1.

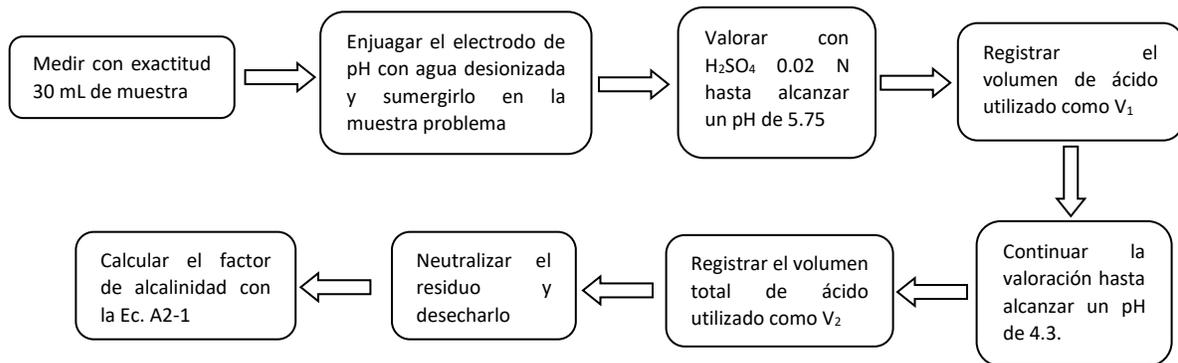


Figura A3.1. Diagrama de bloques para la determinación del factor de alcalinidad

$$\alpha = \frac{V_m \cdot N_{H_2SO_4} \cdot (V_2 - V_1)}{V_2}$$

Ec. A3-1

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 A3.1. Seguimiento semanal de la determinación del factor de alcalinidad (α) en el efluente del RALLFA

Semana	pH	Factor de alcalinidad (α)
1	6.77 \pm 0.0	0.33 \pm 0.01
2	6.99 \pm 0.2	0.33 \pm 0.02
3	6.85 \pm 0.0	0.33 \pm 0.00
4	6.95 \pm 0.0	0.33 \pm 0.01
5	7.10 \pm 0.0	0.32 \pm 0.00
6	7.01 \pm 0.2	0.32 \pm 0.01
7	6.85 \pm 0.0	0.32 \pm 0.01
8	6.89 \pm 0.1	0.30 \pm 0.01
9	6.95 \pm 0.0	0.30 \pm 0.01
10	6.99 \pm 0.1	0.31 \pm 0.01
11	6.89 \pm 0.0	0.33 \pm 0.02
12	6.79 \pm 0.0	0.35 \pm 0.01
13	6.74 \pm 0.1	0.35 \pm 0.01
14	6.76 \pm 0.0	0.35 \pm 0.00
15	6.85 \pm 0.0	0.34 \pm 0.00
16	6.80 \pm 0.0	0.33 \pm 0.01
17	6.81 \pm 0.0	0.32 \pm 0.02
18	6.78 \pm 0.1	0.32 \pm 0.01
19	6.80 \pm 0.0	0.32 \pm 0.02
Promedio	6.87 \pm 0.0	0.33 \pm 0.02

Anexo 4.

Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO)

El método de análisis consiste en colocar la muestra a reflujó en una disolución de ácido fuerte (H_2SO_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 Figura A4.1. Las muestras procesadas son el agua proveniente de la operación unitaria de flotación, el influente (agua de la operación unitaria de flotación previamente sedimentada con la adición de un sustrato) y el efluente (agua tratada por el RALLFA).

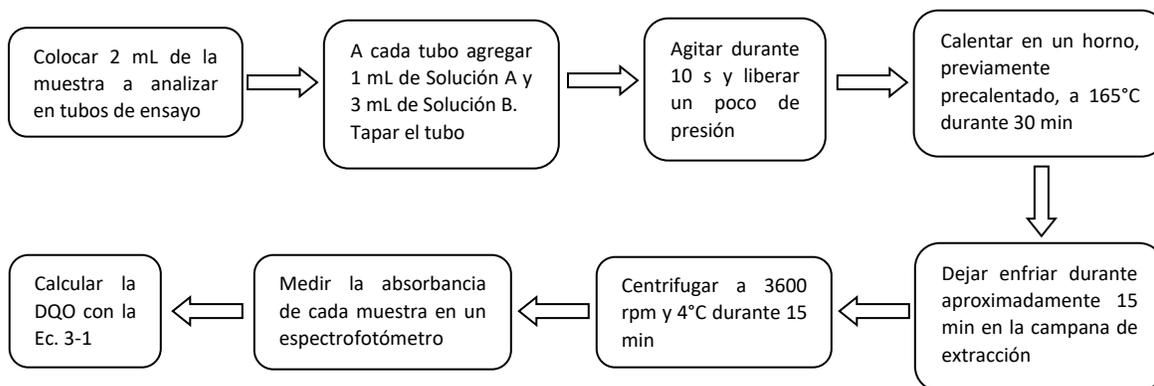


Figura A4.1. Diagrama de bloques para la determinación de la DQO

Para el cálculo de las concentraciones de DQO se utiliza la ecuación A4-1 de la curva de calibración obtenida en la Figura A4.2. Cuando el valor de DQO se espera que sea superior al rango de concentraciones de la curva de calibración, es necesario diluir la muestra.

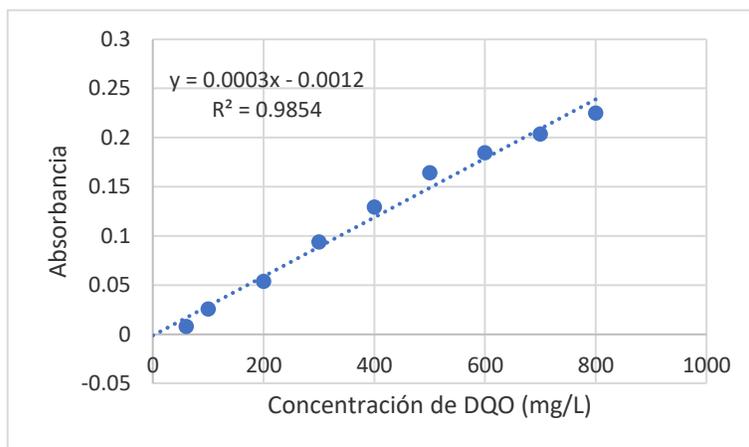


Tabla A4.1. Concentración _{DQO} vs Absorbancia	
C _{DQO} (mg/L)	Abs (λ=620nm)
0	0
60	0.0078
100	0.0257
200	0.0538
300	0.094
400	0.1293
500	0.1642
600	0.1847
700	0.2038
800	0.2249

Figura A4.2. Curva de calibración para la cuantificación de la DQO

$$C = \frac{Abs + 0.0012}{0.0003 \cdot FD}$$

Ec. A4-1

Donde:

- C** Es la concentración de nada de DQO en mg/L
- Abs** Es la absorbancia medida a una longitud de onda de 620 nm
- FD** Es el factor de dilución de la muestra

Tabla A4.2 Seguimiento semanal de la determinación de la DQO

Semana	Influente	Efluente
1	4027	864
2	4018	802
3	4022	806
4	4033	831
5	4043	807
6	4060	868
7	4057	842
8	4028	865
9	4017	835
10	4007	837
11	2217	827
12	4027	832
13	4002	832
14	4310	868
15	4378	871
16	4693	960
17	4688	935
18	4665	937
19	4643	938
Promedio	4102 ± 529	861 ± 48

Anexo 5.

Determinación de sulfuros (S^{2-})

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 $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 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 $KH(IO_3)_2$ 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 A5.1. Para el cálculo se utiliza la ecuación A5-1.

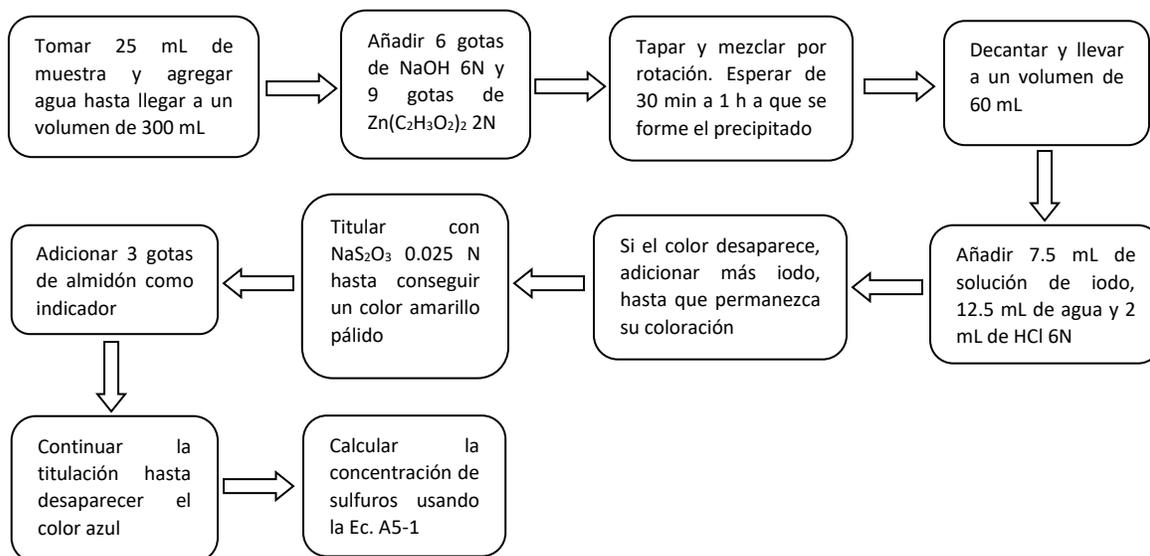


Figura A5.1. Diagrama de bloques para la determinación de S²⁻ por el método iodométrico

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

Ec. A5-1

Donde:

- A es el volumen utilizado de la solución iodo, en cm³;
- B es la normalidad de la solución de iodo;
- C es el volumen gastado de la solución de NaS₂O₃, en cm³; y
- D es la normalidad de la solución de NaS₂O₃.

Tabla A5.1 Seguimiento semanal de la determinación de S²⁻

Semana	Influyente	Efluente
1	1.98 ± 0	108.4 ± 2
2	1.97 ± 0	108.8 ± 0
3	1.98 ± 0	110.5 ± 1
4	1.99 ± 0	108.7 ± 1
5	1.98 ± 0	109.3 ± 3
6	1.72 ± 0	112.2 ± 3
7	1.72 ± 0	111.8 ± 0
8	1.71 ± 0	111.2 ± 0
9	1.69	109.3
10	1.69 ± 0	109.2 ± 4
11	1.69 ± 0	107.8 ± 1
12	1.68 ± 0	107.8 ± 2
13	1.69 ± 0	109.8 ± 1
14	0.67 ± 0	100.5 ± 5
15	0.68 ± 0	100.2 ± 3
16	0.70 ± 0	104.9 ± 1
17	0.67 ± 0	97.5 ± 2
18	0.66 ± 0	103.1 ± 2
19	0.66 ± 0	95.2 ± 4
Promedio	1.45 ± 1	106.6 ± 5

Anexo 6.

Determinación de sulfatos (SO_4^{2-})

En el método utilizado, el ion sulfato SO_4^{2-} precipita en un medio de ácido acético con ion Ba^{2+} de modo que se forman cristales de sulfato de bario, 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^{-1} . 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 (KNO_3) y 20 mL de ácido acético (99%) (CH_3COOH), 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°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
- BaCl_2 (reactivo).

Para la determinación de los sulfatos es necesario seguir el diagrama de flujo presentado en la Figura A6.1. y la ecuación A6-1, que se obtiene a partir de la curva de calibración mostrada en la Figura A6.2, para el cálculo de concentraciones. Si el valor de sulfatos se espera que sea superior al rango de la curva de calibración, se diluye la muestra antes de hacer el análisis.

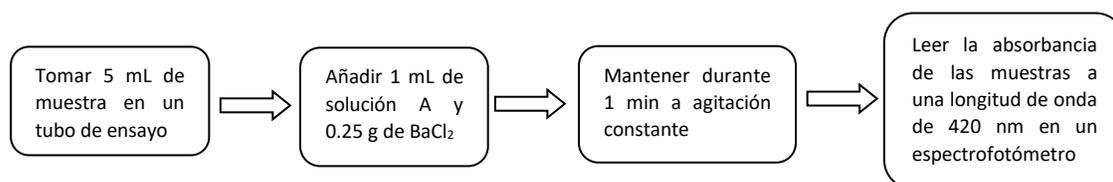


Figura A6.1. Diagrama de bloques para la determinación de SO_4^{2-}

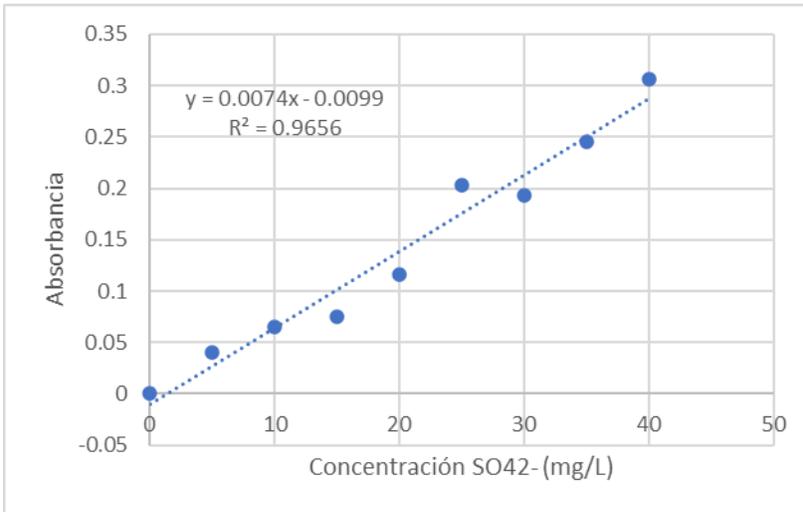


Tabla A6.1. Concentración SO ₄ ²⁻ vs Absorbancia	
Concentración SO ₄ ²⁻ (mg/L)	Abs.
0	0
5	0.0403
10	0.0656
15	0.0756
20	0.1165
25	0.2028
30	0.1935
35	0.2456
40	0.3069

Figura A6.2. Curva de calibración para la cuantificación de SO₄²⁻

$$C = \frac{\frac{Abs+0.0099}{0.0074}}{FD}$$

Ec. A6-1.

Donde:

- C** Es la concentración de nada de DQO en mg/L
- Abs** Es la absorbancia medida a una longitud de onda de 620 nm
- FD** Es el factor de dilución de la muestra

Tabla A6.2. Seguimiento semanal de la determinación de SO_4^{2-}

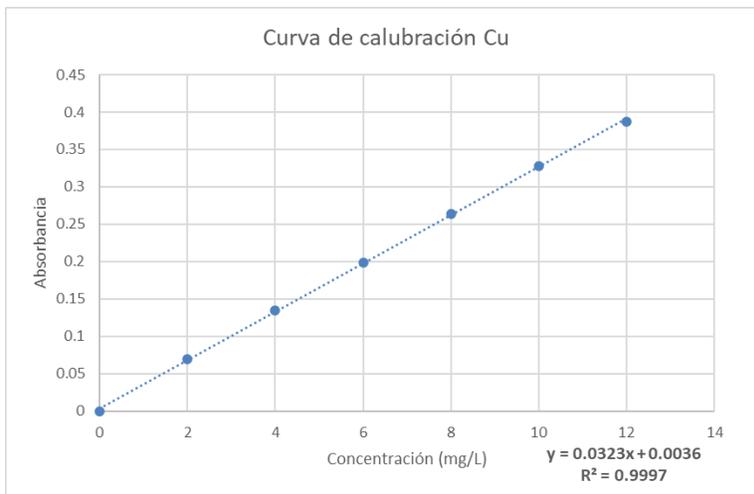
Semana	Influente	Efluente
1	2617 ± 12	395 ± 10
2	2654 ± 24	399 ± 13
3	2634 ± 43	378 ± 10
4	2651 ± 32	398 ± 4
5	2630 ± 11	392 ± 4
6	2643 ± 27	404 ± 2
7	2649 ± 16	392 ± 9
8	2650 ± 32	379 ± 11
9	2651 ± 4	393 ± 20
10	2653 ± 7	373 ± 26
11	2644 ± 14	392 ± 16
12	2682 ± 10	371 ± 23
13	2657 ± 11	387 ± 9
14	2655 ± 19	402 ± 11
15	2670 ± 11	400 ± 1
16	2684 ± 17	466 ± 9
17	2687 ± 4	440 ± 12
18	2672 ± 11	414 ± 7
19	2675 ± 33	400 ± 2
Promedio	2656 ± 19	399 ± 22

Anexo 7.

Seguimiento de los metales Cu, Fe, Pb y Zn

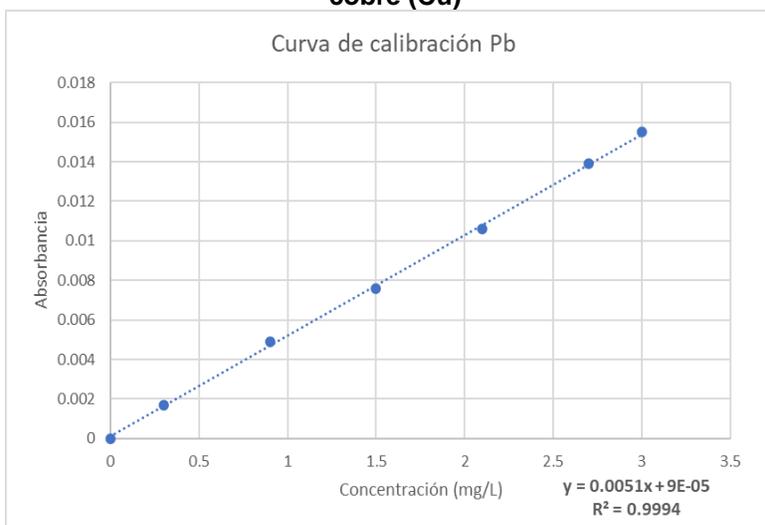
El método para la determinación de metales por espectrofotometría de absorción atómica que se basa en la generación de átomos en estado basal y en la medición de la cantidad de energía absorbida por estos, la cual es directamente proporcional a la concentración de ese elemento en la muestra analizada. La metodología para el análisis de muestras se encuentra en el Capítulo III.

En las Figuras A7.1. a A7.4., se presentan las curvas de calibración usadas en el equipo de espectrofotometría de absorción atómica (EAA), para el Cu, Fe, Pb y Zn, correspondientemente.



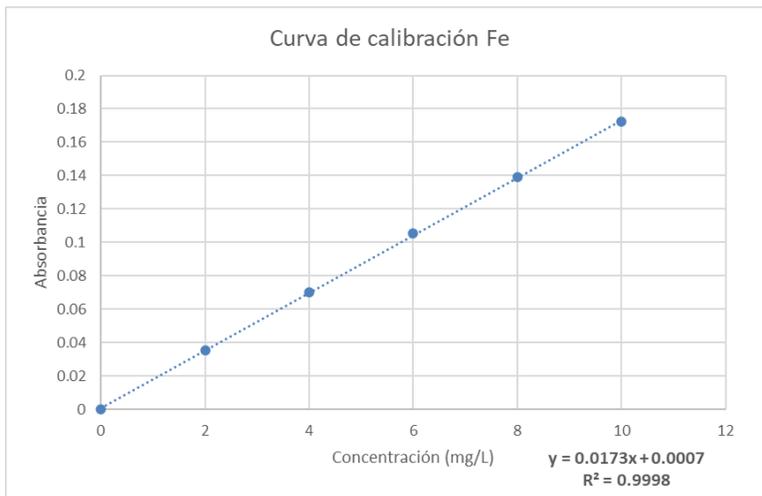
$$C = \frac{\frac{Abs+0.0036}{0.0323}}{FD} \quad \text{Ec. A7-1.}$$

Figura A7.1. Curva de calibración para la cuantificación del cobre (Cu)



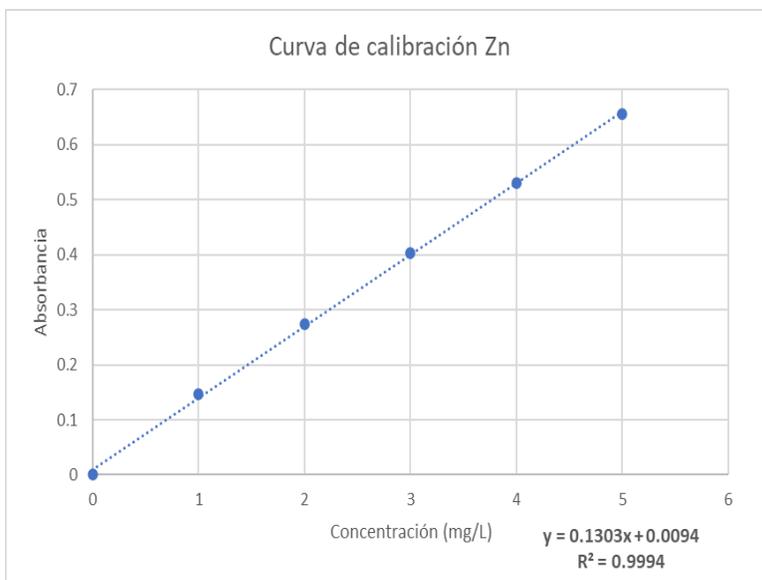
$$C = \frac{\frac{Abs+9 \times 10^{-5}}{0.0051}}{FD} \quad \text{Ec. A7-2.}$$

Figura A7.2. Curva de calibración para la cuantificación del plomo (Pb)



$$C = \frac{\frac{Abs+0.0007}{0.0173}}{FD} \quad \text{Ec. A7-3.}$$

Figura A7.3. Curva de calibración para la cuantificación del hierro (Fe)



$$C = \frac{\frac{Abs+0.0094}{0.1303}}{FD} \quad \text{Ec. A7-4.}$$

Figura A7.4. Curva de calibración para la cuantificación del zinc (Zn)

Tabla A7.1. Seguimiento semanal de la determinación de Cu

Semana	Influyente	Efluente
1	0.187	0.088 ± 0.009
2	0.187	0.086 ± 0.004
3	0.187	0.076 ± 0.008
4	0.187	0.064 ± 0.006
5	0.187	0.082 ± 0.007
6	0.187	0.082 ± 0.007
7	0.187	0.078 ± 0.008
8	0.187	0.079 ± 0.007
9	0.187	0.076 ± 0.006
10	0.187	0.080 ± 0.004
11	0.187	0.089 ± 0.006
12	0.187	0.089 ± 0.006
13	0.187	0.080 ± 0.007
14	0.187	0.085 ± 0.005
15	0.187	0.083 ± 0.008
16	0.187	0.081 ± 0.008
17	0.187	0.079 ± 0.005
18	0.187	0.076 ± 0.004
19	0.187	0.080 ± 0.007
Promedio	0.187	0.081 ± 0.006

Tabla A7.2. Seguimiento semanal de la determinación de Fe

Semana	Influyente	Efluente
1	4.445	1.800 ± 0.067
2	4.445	1.859 ± 0.077
3	4.445	1.778 ± 0.048
4	4.445	1.759 ± 0.038
5	4.445	1.770 ± 0.069
6	4.445	1.750 ± 0.043
7	4.445	1.647 ± 0.088
8	4.445	1.702 ± 0.154
9	4.445	1.745 ± 0.013
10	4.445	1.713 ± 0.063
11	4.445	1.692 ± 0.058
12	4.445	1.488 ± 0.027
13	4.445	1.541 ± 0.202
14	4.445	1.635 ± 0.090
15	4.445	1.690 ± 0.038
16	4.445	1.289 ± 0.174
17	4.445	1.598 ± 0.055
18	4.445	1.301 ± 0.090
19	4.445	1.316 ± 0.068
Promedio	4.445	1.635 ± 0.173

Tabla A7.3. Seguimiento semanal de la determinación de Pb

Semana	Influente	Efluente
1	1.226	0.831 ± 0.081
2	1.226	0.762 ± 0.102
3	1.226	0.870 ± 0.044
4	1.226	0.637 ± 0.037
5	1.226	0.605 ± 0.010
6	1.226	0.604 ± 0.011
7	1.226	0.569 ± 0.037
8	1.226	0.557 ± 0.032
9	1.226	0.577 ± 0.033
10	1.226	0.556 ± 0.036
11	1.226	0.494 ± 0.042
12	1.226	0.518 ± 0.007
13	1.226	0.492 ± 0.010
14	1.226	0.561 ± 0.033
15	1.226	0.497 ± 0.040
16	1.226	0.585 ± 0.011
17	1.226	0.515 ± 0.006
18	1.226	0.474 ± 0.042
19	1.226	0.447 ± 0.045
Promedio	1.226	0.587 ± 0.117

Tabla A7.4. Seguimiento semanal de la determinación de Zn²⁺

Semana	Influente	Efluente
1	8.881	1.622 ± 0.014
2	8.881	1.614 ± 0.097
3	8.881	1.634 ± 0.080
4	8.881	1.575 ± 0.054
5	8.881	1.553 ± 0.051
6	8.881	1.650 ± 0.083
7	8.881	1.502 ± 0.147
8	8.881	1.353 ± 0.165
9	8.881	1.241 ± 0.107
10	8.881	1.327 ± 0.224
11	8.881	1.336 ± 0.129
12	8.881	1.304 ± 0.116
13	8.881	1.281 ± 0.035
14	8.881	1.183 ± 0.063
15	8.881	1.123 ± 0.077
16	8.881	1.050 ± 0.049
17	8.881	1.039 ± 0.047
18	8.881	0.827 ± 0.411
19	8.881	0.650 ± 0.506
Promedio	8.881	1.309 ± 0.127

Anexo 8. Superficies de respuesta

A continuación, se muestran todas las superficies de respuesta realizadas con los datos obtenidos de la concentración de metales tomando en cuenta solamente los parámetros que demostraron tener una influencia en la precipitación de dichos metales. El análisis estadístico, así como las graficas de superficies fueron realizadas en el paquete de cómputo, Statgraphics.

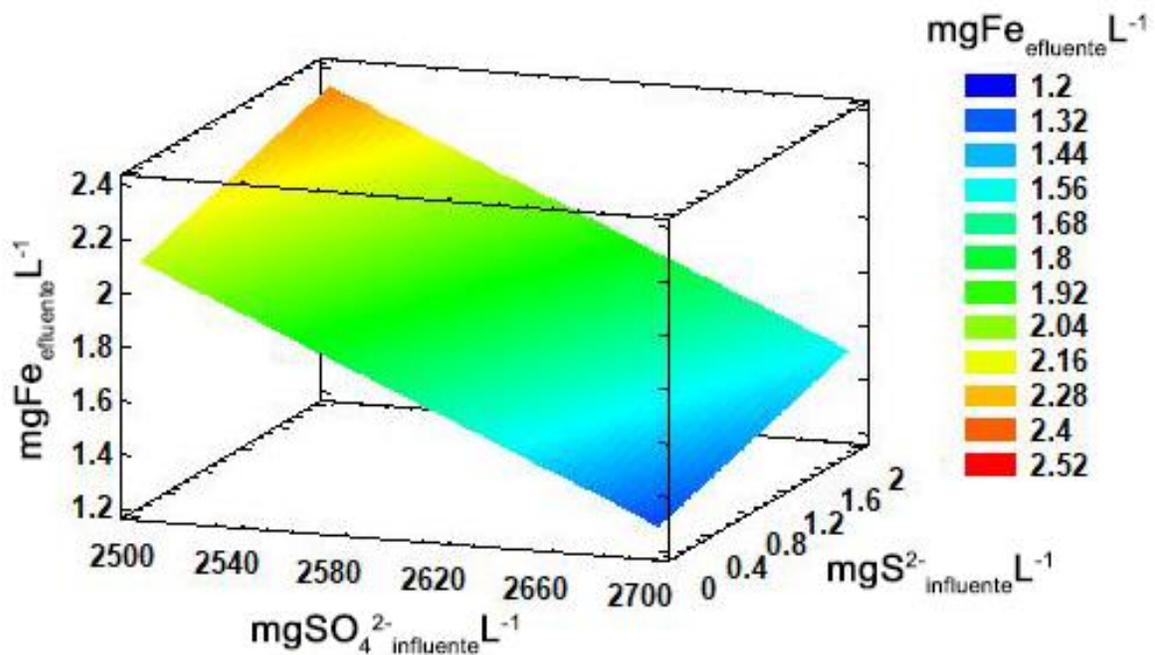


Figura A8.1. Superficie de respuesta estimada para el Fe_{Efluente} dependiente de SO₄²⁻Influente y S²⁻Influente. Ambos factores tienen una relación estadísticamente significativa (P<0.05)

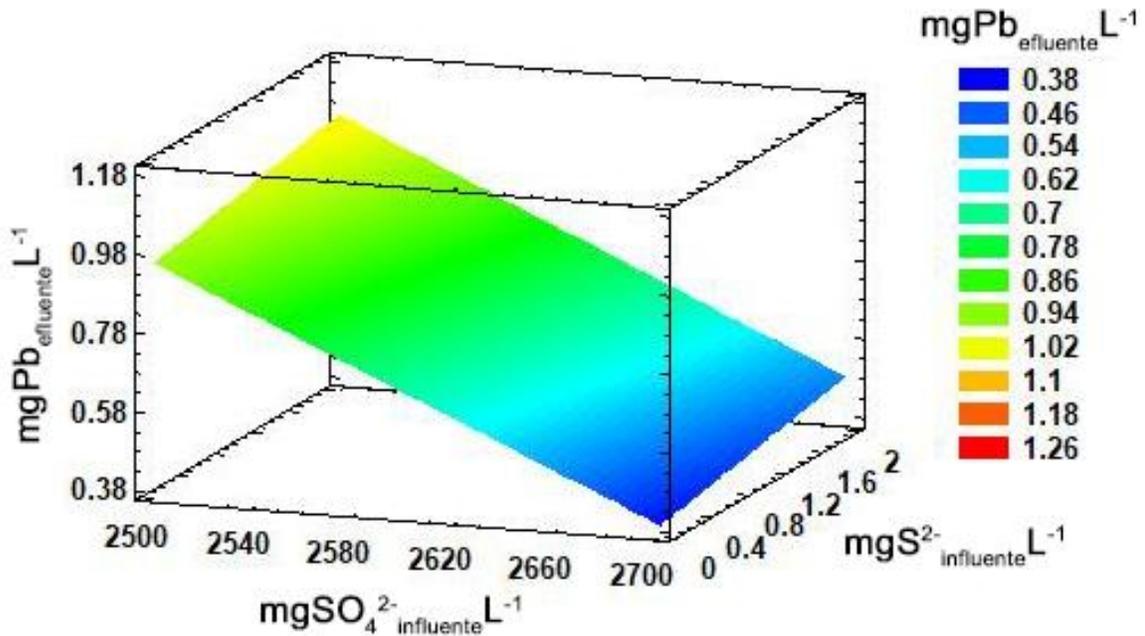


Figura A8.2. Superficie de respuesta estimada para el $\text{Pb}_{\text{Efluente}}$ dependiente de $\text{SO}_4^{2-} \text{Influente}$ y $\text{S}^{2-} \text{Influente}$. Ambos factores tienen una relación estadísticamente significativa ($P < 0.05$)

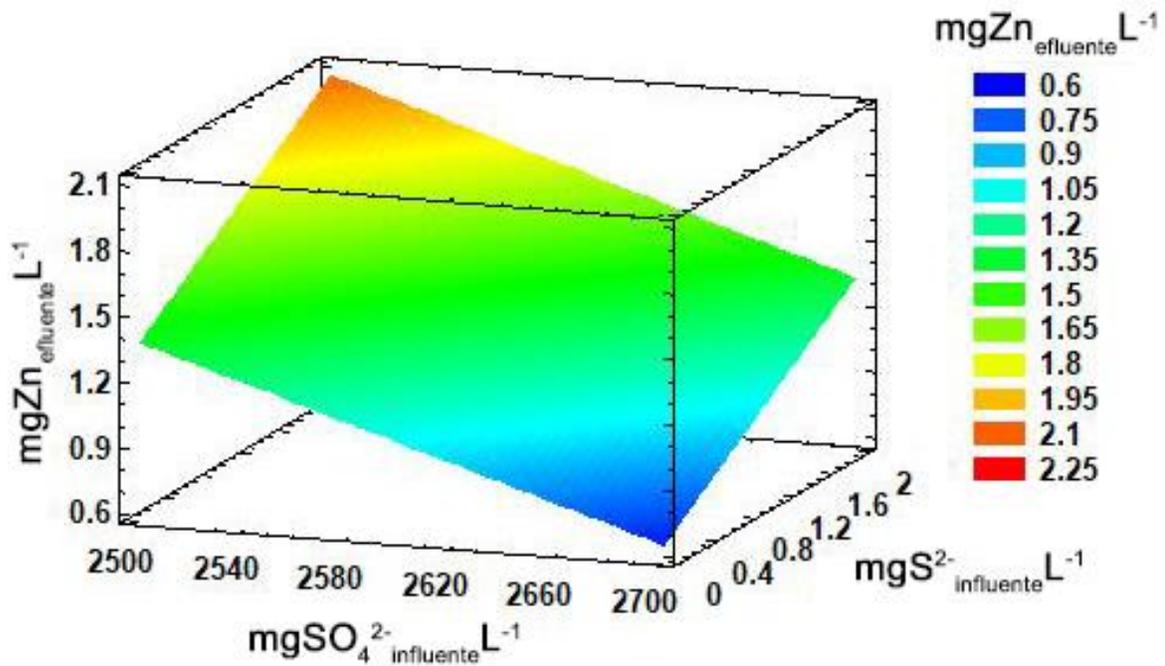


Figura A8.3. Superficie de respuesta estimada para el $\text{Zn}_{\text{Efluente}}$ dependiente de $\text{SO}_4^{2-} \text{Influente}$ y $\text{S}^{2-} \text{Influente}$. Ambos factores tienen una relación estadísticamente significativa ($P < 0.05$)

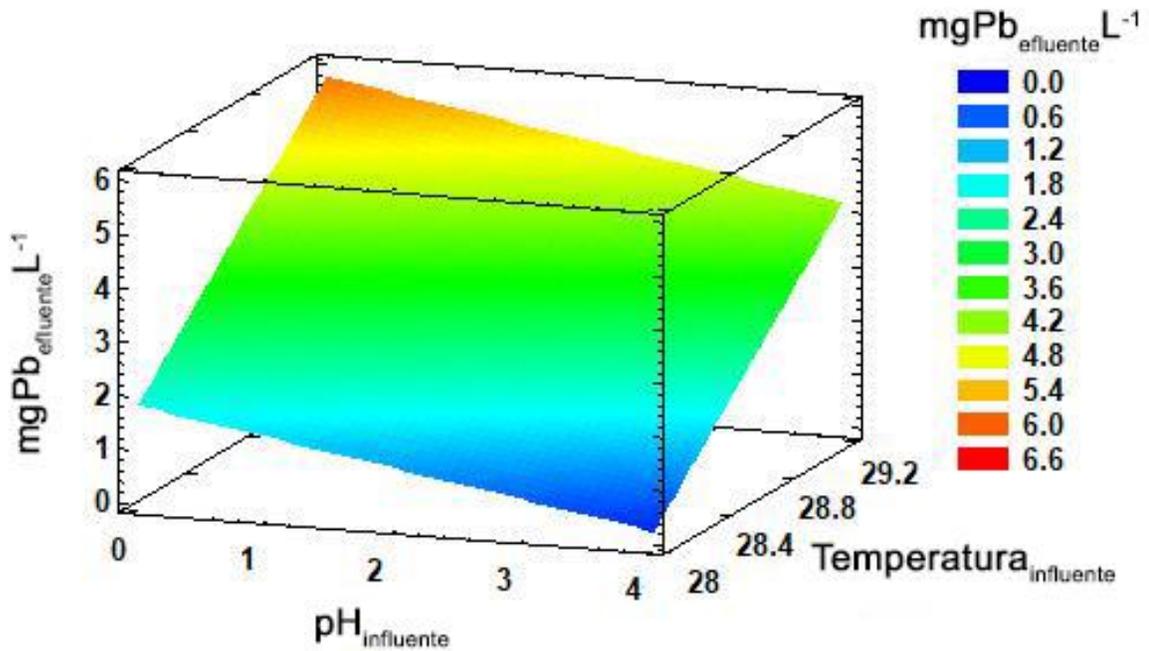


Figura A8.4. Superficie de respuesta estimada para el $\text{Pb}_{\text{Efluente}}$ dependiente del pH y la $\text{Temperatura}_{\text{Influente}}$. Ambos factores tienen una relación estadísticamente significativa ($P < 0.05$)

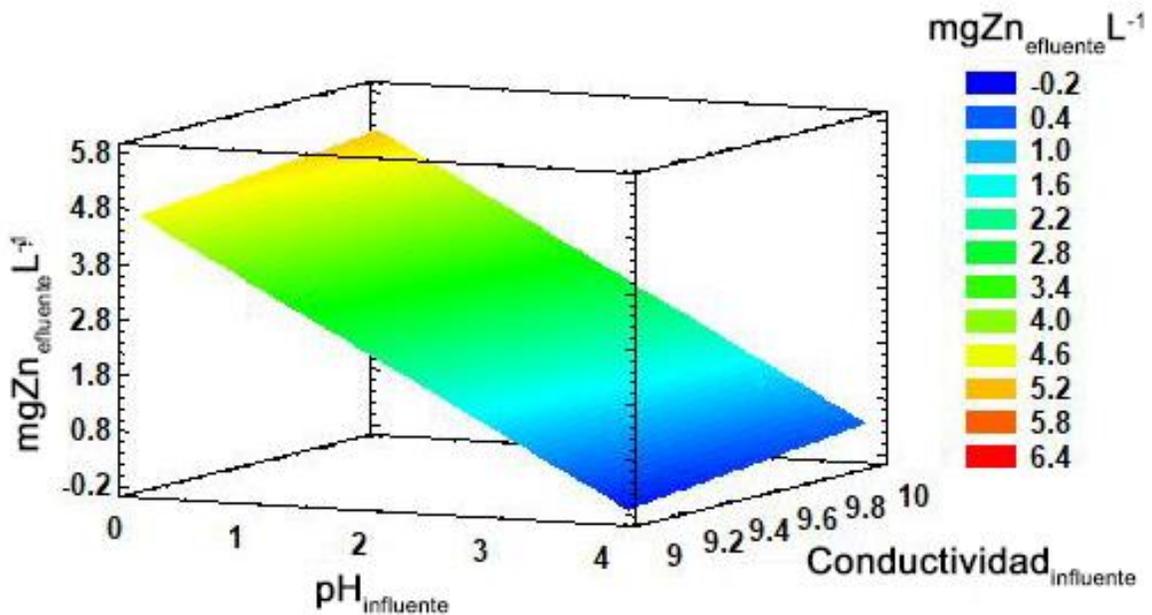


Figura A8.5. Superficie de respuesta estimada para el $\text{Zn}_{\text{Efluente}}$ dependiente del pH y la $\text{conductividad-e}_{\text{Influente}}$. Ambos factores tienen una relación estadísticamente significativa ($P < 0.05$)

Anexo 9.

Disposición de los residuos generados en la investigación

Los residuos peligrosos, de acuerdo con la normativa mexicana, producidos durante la fase experimental de esta investigación fueron entregados la Unidad de Gestión Ambiental, UGA, de la Facultad de Química de la UNAM, usando recipientes etiquetados con las etiquetas como la que se muestra abajo.

Se entregan con el listado que se adjunta también abajo.

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: _____		Nombre y origen del residuo 
Responsable: _____		
Laboratorio: _____		
Generador: _____		
Firma del Generador: _____		
Fecha: _____		

Figura A9.1. Etiqueta oficial para la identificación de residuos

Referencias

- Adroer, N., Lladó, J., Bodas, J., Ruiz, J., Ramos, N., Pereira, H. 2020. Inhibición de la corrosión en circuitos cerrados de refrigeración en presencia de aluminio. *Industria Química*. (76):42-48.
https://www.adiquimica.com/wp-content/uploads/2020/03/Articulo_InhibicionCorrosion_sinanuncio.pdf
- Aduvire, O. 2006. Drenaje ácido de mina, generación y tratamiento. Instituto Geológico y Minero de España, Dirección de Recursos Minerales y Geoambiente. Madrid, España. http://info.igme.es/SidPDF/113000/258/113258_0000001.pdf
- Akcil, A., Koldas, S. 2006. Acid Mine Drainage (AMD): Causes, treatment and case studies. *Journal of Cleaner Production*. 14(12-13):1139-1145.
- Amábilis-Sosa, L.E., Siebe, C., Moeller-Chávez, G., Durán-Domínguez-de-Bazúa, M.C. 2015a. Accumulation and distribution of lead and chromium in laboratory-scale constructed wetlands inoculated with metal-tolerant bacteria. *International Journal of Phytoremediation*. 17(11):1090-1096. DOI: 10.1080/15226514.2015.1021953.
- Amábilis-Sosa, L.E., Siebe, C., Moeller-Chávez, G., Durán-Domínguez-de-Bazúa, M. C. 2015b. Remoción de mercurio, cromo y plomo por humedales artificiales inoculados con cepas tolerantes. *Tecnología y Ciencias del Agua*. 6(2): 21-34.
- Andalib, M., Nakhla, G., McIntee, E., Zhu, J. 2011. Simultaneous denitrification and methanogenesis (SDM): Review of two decades of research. *Desalination*. 279(1-3):1-14. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.06.018>
- Anónimo. 2006-2007. Residuos mineros. Ingeniería ambiental 2006-2007, dirección electrónica. <http://www.uhu.es/emilio.romero/docencia/Residuos%20Mineros.pdf>
- Arango-Bedoya, O., Sanches-e-Sousa, L. 2009. Tratamiento de aguas residuales de la industria láctea en sistemas anaerobios tipo UASB. *Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*. 7(2): 24-31.
<https://eds.p.ebscohost.com/eds/pdfviewer/pdfviewer?vid=0&sid=4e562ba9-418c-4cc8-8ed4-d2f3027510b9%40redis>
- ATSDR. 2004. Siglas en inglés para la Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. *Reseña Toxicológica del Cobre*. Departamento de Salud y Servicios Humanos de los EE.UU., Servicio de Salud Pública. Atlanta, GA, EE.UU. https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts132.pdf
- ATSDR. 2020. Siglas en inglés para la Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. *Reseña Toxicológica del Plomo*. Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de los EE.UU., Servicio de Salud Pública. https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts13.pdf
- ATSDR. 2005. Siglas en inglés para la Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. *Reseña Toxicológica del Cinc (versión actualizada) (en inglés)*. Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de los EE.UU., Servicio de Salud Pública. https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts60.pdf
- 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. Ciudad de México. México.

- Calixto-Cano, K.L., 2018. Caracterización química del 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). Ciudad de México, México. Tesis para la obtención del título de Ingeniero Químico. Facultad de Química, UNAM, México. Defensa: febrero 25. Ciudad de México, México. <http://132.248.9.195/ptd2019/febrero/0785179/Index.html>
- CAMIMEX. 2019. Informe de la octagésima segunda asamblea general ordinaria de la Cámara Minera de México, Informe anual, (Consultado el 05 de mayo del 2020), https://camimex.org.mx/files/4415/6262/3084/02_info_2019.pdf
- CAMIMEX. 2020. Informe de la octagésima tercera asamblea general ordinaria de la Cámara Minera de México, informe anual. https://www.camimex.org.mx/application/files/4416/0204/8995/02_info_2020.pdf
- Carrasco-Chacón, J.M., 2019. Análisis de factibilidad técnica y económica del rediseño de proceso de flotación de sulfuro de cobre a partir de bacterias. Memoria para optar al título de Ingeniero Civil Químico. Departamento de Ingeniería Química, Biotecnología y Materiales, Universidad de Chile. Santiago de Chile, Chile.
- Castillo, E.F., Solano, J.K., Rangel, M.P. 2006. Evaluación operacional de un sistema a escala de laboratorio de biopelícula anaerobia soportada para el tratamiento de aguas residuales domésticas. *Revista ION*. 19(1):18-22.
- Castillo-Félix, M.A., 2016. Bioprecipitación de metales pesados en un reactor de lecho de lodos anaerobio de flujo ascendente (UASB). Tesis para la obtención del título de Ingeniero Químico. Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia, División de ingeniería, Universidad de Sonora. Hermosillo, Sonora, México.
- CEPIS. 2001. Manual de evaluación y manejo de sustancias tóxicas en aguas superficiales (24 pp.). Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente, Organización Panamericana de la Salud, División de Salud y Ambiente, Oficina Regional de la Organización Mundial de la Salud. Washington, DC, EE.UU. <http://www.ingenieroambiental.com/4014/040922.pdf>
- Cohen, R. 2005. Use of microbes for cost reduction of metal removal from metals and mining industry waste streams. *Journal of Cleaner Production* 14 (2006) 1146-1157. Colorado School of Mines, Division of Environmental Science and Engineering, Golden, CO, EE.UU.
- Cuéllar-Briseño, R. 2019. Efecto de la proporción de DQO/SO₄²⁻ de un efluente líquido proveniente de la operación unitaria de flotación de una planta minera durante su tratamiento biológico mediante un reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA). Ciudad de México, México. Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química. Facultad de Química, UNAM. Defensa: octubre 07. Ciudad de México, México. 132.248.9.195/ptd2019/septiembre/0795645/Index.html
- Díaz-Báez, M, Espitia-Vargas, S., Molina-Pérez, F. 2002. Digestión 'anaerobia': una aproximación a la tecnología. Universidad Nacional de Colombia. Editorial UN. Universidad Nacional de Colombia. [Acceso: 4 de enero 2022]. <https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/49691>
- Dobson, R.S., Burgess, J.E. 2007. Biological treatment of precious metal refinery wastewater: A review. *Minerals Engineering*. 20(6):519-532. doi:10.1016/j.mineng.2006.10.011

- DOF. 1982. Análisis de aguas - Determinación de sulfuros - Método de Prueba. Norma Mexicana NMX-AA-084-2001. Diario Oficial de la Federación. Poder Ejecutivo Federal. Estados Unidos Mexicanos.
- DOF. 2001a. 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-2001. Diario Oficial de la Federación. Poder Ejecutivo Federal. Estados Unidos Mexicanos.
- DOF. 2001b. 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. 2001c. Análisis de aguas - Determinación de nitratos en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas - Método de Prueba. Norma Mexicana NMX-AA-079-SFCI-2001. 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. 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. 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. 2016a. 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. 2016b. Análisis de aguas - Determinación de metales por absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas - Método de Prueba Norma Mexicana NMX-AA-051-SFCI-2016, Diario Oficial de la Federación. Poder Ejecutivo Federal. Estados Unidos Mexicanos.
- DOF. 2018. Análisis de agua-Medición de la conductividad eléctrica en aguas naturales, residuales y residuales tratadas – Método de Prueba. Norma Mexicana NMX-AA-093-SFCI-2018. Diario Oficial de la Federación. Poder Ejecutivo Federal. Estados Unidos Mexicanos.
- Espinosa-González, T. 2015. Reducción 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, 2015. Ciudad de México, México.
<http://132.248.9.195/ptd2014/noviembre/0722188/Index.html>
- FIFOMI. 2018. Producción de minerales en México. Fideicomiso de Fomento Minero. Gobierno de México. <https://www.gob.mx/fifomi/articulos/produccion-de-minerales-en-mexico?idiom=es#:~:text=M%C3%A9xico%20es%20l%C3%ADder%20mundial%20en%20producci%C3%B3n%20de%20minerales&text=M%C3%A9xico%20ocupa%20el%20d%C3%A9cimo%20segundo,%20octavo%20en%20oro%20y%20cobre>.
- González-Sandoval, M.R. 2010. Procesos de oxidación en una presa de jales. Ciudad de México, México. Tesis de Doctorado en Ingeniería (Ingeniería Química, Procesos). PMyDI. Facultad de Química, UNAM. Defensa: Agosto 4, 2010. Ciudad de México, México. 132.248.9.195/ptb2010/junio/0659293/Index.html
- González-Sandoval, M.R. 2006. Generación de lixiviados ácidos de jales ricos en pirita. Tesis de Maestría en Ingeniería (Ingeniería Ambiental, Sustancias y Residuos Peligrosos). PMyDI. UNAM, Facultad de Química. Defensa: Septiembre 25, 2006. Ciudad de México, México. 132.248.9.195/pd2007/0608919/Index.html
- González-Silva, B.M. 2007. Determinación de parámetros cinéticos y de inhibición por sulfuro en un reactor *UASB* sulfato-reductor. Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias Aplicadas (Ciencias Ambientales). División de Ciencias Ambientales. Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C. San Luis Potosí, México.
- Gutiérrez-Ruiz, M.E., Turrent-Moreno, M. 2007. Los residuos en la minería mexicana. Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático.
http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones2/libros/35/los_residuos.html
- Iakovleva, E., Mäkilä, E., Salonen, J., Sitarz, M., Wang, S., Sillanpää, M. 2015. Acid mine drainage (AMD) treatment: Neutralization and toxic elements removal with unmodified and modified limestone. *Ecological Engineering*. 81: 30-40.
- INE 2005. Capítulo 2, Instituto Nacional de Ecología (ahora INECC).
<http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones/libros/459/cap2.html>
- 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 de la operación unitaria de flotación de una planta minera. Informe de la asignatura Estancia Académica. Facultad de Química, UNAM. Ciudad de México, México.
- Molina-Aguirre, G.E., Sandoval-Pauker, C.F. 2016, Estudio de la degradación fotocatalítica de colorantes azoicos con el uso de dióxido de titanio (TiO₂) y óxido de zinc (ZnO) inmovilizados en soportes poliméricos. Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería Química y Agroindustria, Escuela Politécnica Nacional. Quito, Ecuador.
- Montesinos-León, M.I. 2017. Caracterización de efluentes de mina para elección de la alternativa optima de tratamiento. Tesis para optar por el título de Ingeniero de Minas. Facultad de Ciencias e Ingeniería. Pontificia Universidad Católica del Perú. Lima, Perú.
- Mota-Ávila, A. 2012. Metales pesados tóxicos: El plomo. En *Química inorgánica ambiental*. TEMA 4. Pp. 9-15. Universidad de Granada, España.
https://www.ugr.es/~mota/QIA_TEMA-4_TI-Pb.pdf

- Nagpal, S., Chuichulcherm, S., Livingston, A., Peeva, L. 2000. Ethanol utilization by sulfate-reducing bacteria: An experimental and modeling study. *Biotechnology and Bioengineering*. 70(5):533-543. doi-org.pbidi.unam.mx:2443/10.1002/1097-0290(20001205)70:5<533::AID-BIT8>3.0.CO;2-C
- Ojeda-Berra, L. 2008. Modelo matemático de un reactor anaerobio con bacterias sulfato reductoras para el tratamiento del efluente del proceso de flotación de una planta minera. Tesis de Maestría en Ingeniería (Ingeniería Química, Procesos). PMyDI. Facultad de Química, UNAM. Defensa: Junio 24. Ciudad de México, México. 132.248.9.195/ptd2008/septiembre/0632235/Index.html
- Ortega, A.J.R., Arango, C.S.J. 2001. El hierro en la naturaleza. *Anales de la Real Academia de Doctores (España)*. 5(2):331-341. <https://www.radoctores.es/doc/1V5N2-ramirez-san%20jose-hierro.pdf>
- Ortiz-Reyes, T. 2020. Tratamiento de un suelo contaminado con escorias de plomo, mediante las técnicas de lavado y encapsulamiento. Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco (México). Coordinación de Servicios de Información. http://zaloamati.azc.uam.mx/bitstream/handle/11191/7181/Tratamiento_de_un_suelo_contaminado_Ortiz_Reyes_T_2020.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- Oude-Elferink, S.J.W.H., Visser, A., Hulshoff-Pol, L.W., Stams, A.J. 1994. Sulfate reduction in methanogenic bioreactors. *FEMS Microbiology Reviews*. 15(2-3):119-136.
- Pacheco-Gutiérrez, L.A. 2006. Propuesta de reaprovechamiento integral del agua de proceso de una empresa minera empleando sistemas biológicos anaerobios. Ciudad de México, México. Tesis de Maestría en Ingeniería (Ingeniería Química, Procesos). PMyDI. Facultad de Química, UNAM. Defensa: Junio 30, Ciudad de México, México. 132.248.9.195/pd2006/0606818/Index.html
- Papirio, S., Villa-Gomez, D.K., Esposito, G., Pirozzi, F., Lens, P.N.L. 2013. Acid mine drainage treatment in fluidized-bed bioreactors by sulfate-reducing bacteria: A critical review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 43(23):2545-2580. doi=10.1080/10643389.2012.694328
- Pérez, A., Torres, P. 2011. Índices de alcalinidad para el control del tratamiento anaerobio de aguas residuales fácilmente acidificables. *Ingeniería y Competitividad*, 10(2): 41-52.
- 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 de Licenciatura en Ingeniería Química. Facultad de Química, UNAM. Defensa: Noviembre 30. Ciudad de México, México. 132.248.9.195/ptd2015/noviembre/0738039/Index.html
- 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 para obtención del título de Ingeniero Químico. Facultad de Química, UNAM, Defensa: Noviembre 30. Ciudad de México, México. <http://132.248.9.195/ptd2009/marzo/0641028/Index.html>
- Romero, E. 2006-2007. Residuos mineros. *Ingeniería Ambiental 2006-07*. (consultado el 12 de noviembre del 2020) Dirección electrónica: <http://www.uhu.es/emilio.romero/docencia/Residuos%20Mineros.pdf>

- Ruiz-López, V., 2009. Remoción de cadmio y zinc de aguas residuales de una industria minera mediante reactores biológicos que simulan un humedal artificial. Ciudad de México, México. Tesis de maestría en ingeniería (Ingeniería Ambiental, Residuos Peligrosos). PMyDI. Facultad de Química. Defensa: Septiembre 28, UNAM, Ciudad de México, México.
132.248.9.195/ptd2009/septiembre/0648758/Index.html
- Ruiz-López, V., González-Sandoval, M. R., Barrera-Godínez, J. A., Moeller-Chávez, G., Ramírez-Camperos, E., Durán-Domínguez-de-Bazúa, M. C. 2010. Remoción de Cd y Zn de una corriente acuosa de una empresa minera usando humedales artificiales. *Tecnología, Ciencia, Educación (IMIQ, México)*. 25(1): 27-34.
- Salas-Megchún, E.F 2014. Geoquímica y mineralogía de jales en mina Aurora, Xichú, Guanajuato. Tesis de Maestría en Ciencias de la Tierra, Centro de Geociencias, UNAM. Marzo, Ciudad de México, México.
http://maar2014.geociencias.unam.mx/geociencias/posgrado/tesis/maestria/salas_megchun_erik_fabian.pdf
- Salgado-Bernal, I. 2012. Remoción de contaminantes de aguas residuales por rizobacterias autóctonas con aplicación de humedales artificiales. Tutores de la Tesis: Mario Cruz Arias, María del Carmen Durán Domínguez y María Elena Carballo Valdés. Tesis de Doctorado en Ciencias Biológicas. Departamento de Microbiología y Virología, Facultad de Biología, Universidad de La Habana, Cuba. Defensa: Diciembre 14, 2012.
- Salgado-Bernal, I., Carballo-Valdés, M.E., Martínez-Sardiñas, A., Cruz-Arias, M., Durán-Domínguez, C. 2012a. Interacción de aislados bacterianos rizosféricos con metales de importancia ambiental. *Revista Tecnología y Ciencias del Agua*. 3(3):83-95. <http://www.scielo.org.mx/pdf/tca/v3n3/v3n3a6.pdf>
- Salgado-Bernal, I., Durán-Domínguez, C., Cruz-Arias, M., Carballo-Valdés, M.E., Martínez-Sardiñas, A. 2012b. Bacterias rizosféricas con potencialidades fisiológicas para eliminar materia orgánica de aguas residuales. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. 28(1):17-26.
<http://www.scielo.org.mx/pdf/rica/v28n1/v28n1a2.pdf>
- Sánchez-Andrea, I., Sanz, J., Bijmans, M., Stams, A.J. 2014. Sulfate reduction at low pH to remediate acid mine drainage. *Journal of Hazardous Materials*. 269:98-109.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.032>
- SE. 2017. Participación en el calor de la producción nacional año base 2017, Secretaría de Economía, Subsecretaría de Minas, Dirección General de Minas. <http://www.siam.economia.gob.mx/swb/work/models/siam/Resource/30/1/images/PARTICIPACION%20MPAL%202017%20DEFINITIVO.pdf>
- Simón, E. 2008. Los metales pesados en las aguas residuales. Grupo de Fisicoquímica de Procesos Industriales y Medioambientales. FQPIMA. Universidad Complutense de Madrid. España.
<https://www.madrimasd.org/blogs/remtavares/2008/02/02/83698>
- Taylor, J., Pape, S., Murphy, N. 2005. A summary of passive and active treatment technologies for acid and metalliferous drainage (AMD). In *Fifth Australian Workshop on Acid Drainage*. Vol. 2931. Australia.
- Visser, A. 1995. The anaerobic treatment of sulfate containing waste water. Doctoral tesis. Wageningen, Países Bajos.
<https://library.wur.nl/WebQuery/wurpubs/fulltext/200073>

Widdel, E. 1988. Microbiology and ecology of sulfate-and sulfur-reducing bacteria. In *Biology of Anaerobic Microorganisms*. A: J. B. Zehnder (Ed.), 469-585. John Wiley and Sons, New York, EE.UU.