



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
(INGENIERÍA AMBIENTAL – AGUA)**

**COMPARACIÓN DEL DESEMPEÑO DE DOS REACTORES ANAEROBIOS DE
LECHO DE LODOS DE FLUJO ASCENDENTE (RALLFA) PARA LA
TRANSFORMACIÓN DE SULFATOS A SULFUROS USANDO MICROORGANISMOS
SULFATO-REDUCTORES A NIVEL DE LABORATORIO**

**TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA**

**PRESENTA:
FORTINO ROJAS TORREBLANCA**

**TUTOR PRINCIPAL:
DRA. MARÍA DEL CARMEN DURÁN DOMÍNGUEZ DE BAZÚA
FACULTAD DE QUÍMICA**

COMITÉ TUTORAL

**DRA. GEORGINA FERNÁNDEZ VILLAGÓMEZ
FACULTAD DE INGENIERÍA**

**DR. LEONEL ERNESTO AMÁBILIS SOSA
CONAHCYT, INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CULIACÁN**

Ciudad de México. México. Junio 2023



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	Dra. Georgina Fernández Villagómez
Secretario	Dra. Petia Mijaylova Nacheva
Vocal	Dra. Marisela Bernal González
Vocal	Dr. Leonel Ernesto Amábilis Sosa
Vocal	Dra. María del Carmen Durán Domínguez de Bazúa

LUGAR DONDE SE REALIZÓ EL TEMA

Laboratorios 301, 302 y 303 de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental,
Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Química, UNAM

TUTOR DEL TEMA

Dra. María del Carmen Durán Domínguez de Bazúa



SUSTENTANTE

Ing. Fortino Rojas Torreblanca



DECLARATORIA

Declaro conocer el Código de Ética de la Universidad Nacional Autónoma de México, plasmado en la Legislación Universitaria. Con base 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 referencia a, las obras de otros autores aparecen debida y adecuadamente señaladas, así como acreditadas mediante recursos editoriales convencionales.



Ing. Fortino Rojas Torreblanca

RECONOCIMIENTOS

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) de la UNAM: Los reactivos, consumibles y materiales, así como equipos pequeños, empleados en esta investigación que fueron adquiridos con el apoyo financiero parcial del Programa de Apoyo a Proyectos para la Innovación y Mejoramiento de la Enseñanza (PAPIME) “Innovación en docencia para la asignatura de estancia académica de Ingeniería Química ante la problemática del COVID-19: Creación de ejemplos para solucionar problemas reales mediante el empleo de paquetes de cómputo” Clave PE-101822, así como el proyecto anterior Clave PE100514 y los proyectos PAPIIT Proyecto Clave IN-105407-1 y 2, PAPIIT Proyecto Clave IN-118111-2, PAPIIT Proyecto Clave IN-102214.

Se agradece también el apoyo del Centro de Informática y la Secretaría de Planeación e Informática de la Facultad de Química de la UNAM y especialmente a los Ingenieros Edgar López y Cedric Reyes Cadena por su valioso apoyo para instalar los paquetes de cómputo empleados.

También, se agradece al Programa de Apoyo a la investigación y el Posgrado, PAIP, de la Facultad de Química de la UNAM, el apoyo parcial a través de la supervisora técnica del proyecto (Clave 50009067).

Se reconocen los valiosos comentarios del jurado que enriquecieron este documento. Particularmente, se agradece a la Dra. Georgina Fernández Villagómez por la donación de los tubos de control Dräger para medir H₂S.

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

Contenido

	Página
Declaratoria	iii
Reconocimientos	iv
Glosario	xii
Resumen	1
<i>Abstract</i>	2
CAPÍTULO I. Problemática	3
1.1. Introducción	3
1.2. Justificación	6
1.3. Objetivos	8
1.3.1. Objetivo general	8
1.3.2. Objetivos específicos	8
1.4. Metas	8
1.5. Alcances	9
CAPÍTULO II. Antecedentes	10
2.1. La minería en México	10
2.2. Procesos de concentración de minerales en la planta en estudio	11
2.3. Impacto ambiental de la minería	13
2.4. Sistemas anaeróbios	15
2.5. Parámetros de operación y control en los procesos anaerobios	16
2.6. El reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA)	17
2.7. Importancia de los microorganismos en un RALLFA	18
2.8. La sulfato-reducción	19
CAPÍTULO III. Metodología	21
3.1. Caracterización del agua de operación unitaria de flotación	21
3.2. Reactores	21
3.3. Instalación y arranque de un segundo RALLFA II	25
3.3.1. Primera etapa	26
3.3.2. Segunda etapa	27
3.3.3. Tercera etapa	27
3.3.4. Cuarta etapa	29
3.3.5. Quinta etapa	29
3.4. Determinación de los parámetros de seguimiento	29

	Página
3.4.1. RALLFA I	29
3.4.2. RALLFA II	30
3.5. Análisis y comparación de datos de los dos biorreactores	32
CAPÍTULO IV. Resultados y discusión	33
4.1. Caracterización del agua de operación unitaria de flotación	33
4.2. Arranque del RALLFA II	34
4.2.1. Primera etapa	34
4.2.2. Segunda etapa	35
4.2.3. Tercera etapa	35
4.2.4. Cuarta etapa	35
4.3. Seguimiento de los reactores	36
4.3.1. RALLFAI	36
4.3.1.1. Degradación de la DQO	36
4.3.1.2. Sulfato-reducción	37
4.3.1.3. Remoción de metales	38
4.3.2. RALLFA II	38
4.3.2.1. Caracterización de las corrientes de entrada y salida: pH, Ce, alcalinidad y DQO	38
4.3.2.2. Caracterización de las corrientes de entrada y salida: Sulfatos, sulfuros y COT	42
4.3.2.3. Caracterización de las corrientes de entrada y salida: Nitratos, fósforo y sólidos	46
4.3.2.4. Caracterización de las corrientes de entrada y salida: Metales	50
4.4. Comparación de los reactores	51
4.4.1. DQO y COT	51
4.4.2. Sulfato-reducción	52
4.4.3. Remoción de metales	53
CAPÍTULO V. Conclusiones y recomendaciones	55
5.1. Conclusiones	55
5.2. Recomendaciones	56
ANEXOS	58
A. Técnicas analíticas	58
A.1. Demanda química de oxígeno (DQO)	58
A.2. Demanda bioquímica de oxígeno (DBO)	60
A.3. Determinación de sulfatos	61
A.4. Determinación de nitratos	63
A.4.1. Método espectrofotométrico	63
A.4.2. Método empleando un electrodo	64
A.5. Determinación de sulfuros	67

	Página
A.5.1. Método espectrofotométrico azul de metileno	67
A.5.2. Método empleando un electrodo	68
A.6. Determinación de sólidos	71
A.7. Determinación de metales	76
A.8. Determinación de carbono total	80
A.9. Determinación de fósforo	83
A.10. Determinación de nitrógeno total	86
B. Resultados experimentales	88
B.1. Datos de pH y conductividad eléctrica (Ce)	88
B.2. Datos de alcalinidad	92
B.3. Datos de DQO	92
B.4. Datos de sulfatos	93
B.5. Datos de sulfuros	93
B.6. Datos de carbono orgánico total	94
B.7. Datos de nitratos	94
B.6. Datos de fósforo (fosfatos)	95
C. Disposición controlada de los residuos producidos en esta investigación	96
Bibliografía	97
Cronograma de actividades académicas	103

Índice de tablas

	Página	
Tabla 2-1.	Parámetros de operación y control en los procesos anaerobios (Tomado de Díaz et al., 2002)	16
Tabla 3-1.	Parámetros determinados para la caracterización del agua de la operación unitaria de flotación, influente y efluente de los RALLFA	22
Tabla 3-2.	Resumen de las características y parámetros de operación de los reactores a comparar	25
Tabla 3-3.	Preparación de medios de cultivo (Modificada de Vergara-Salgado, 2010)	28
Tabla 3-4.	Proporciones de medio de cultivo MSR y agua proveniente de la operación unitaria de flotación	29
Tabla 3-5.	Parámetros por determinar en las muestras	31
Tabla 4-1.	Datos de caracterización del agua proveniente de la operación unitaria de flotación	33
Tabla 4-2.	Datos de caracterización de lodos	34
Tabla 4-3.	Valores promedio de pH y conductividad eléctrica (Ce) en el influente y efluente por ciclo	36
Tabla A-1.	Puntos de calibración para la determinación de DQO	59
Tabla A-2.	Puntos de calibración para la determinación de sulfatos	62
Tabla A-3.	Puntos de calibración para la determinación de nitratos (espectrofométrico)	64
Tabla A-4.	Puntos de calibración para la determinación de nitratos (electrodo)	66
Tabla A-5.	Puntos de calibración para la determinación de sulfuros (azul de metileno)	68
Tabla A-6.	Puntos de calibración para la determinación de sulfuros (electrodo)	70
Tabla A-7.	Puntos de calibración para la determinación de zinc (Zn)	78
Tabla A-8.	Puntos de calibración para la determinación de hierro (Fe)	78
Tabla A-9.	Puntos de calibración para la determinación de cobre (Cu)	79
Tabla A-10.	Puntos de calibración para la determinación de plomo (Pb)	79
Tabla A-11.	Puntos de calibración para la determinación de carbono total (COT)	81
Tabla A-12.	Puntos de calibración para la determinación de fosfatos (PO₄³⁻)	84
Tabla B-1.	Datos de pH y Ce en el influente y efluente del RALLFA	88
Tabla B-2.	Datos de alcalinidad (Factores IB, AI/AP y α) y alcalinidad medida como mgCaCO₃/L	92
Tabla B-3.	Datos de DQO promedio por ciclo de Influyente, efluente y puntos intermedio y % de remoción de DQO	92
Tabla B-4.	Datos de mg/L de sulfato promedio por ciclo de Influyente, efluente y puntos intermedio, y % de remoción	93
Tabla B-5.	Datos de mg/L de sulfuro promedio por ciclo de Influyente, efluente y puntos intermedio	93

	Página	
Tabla B-6.	Datos de mg/L de COT promedio por ciclo de influente y efluente	94
Tabla B-7.	Datos de mg/L de NO₃⁻ promedio por ciclo de influente y efluente	94
Tabla B-8.	Datos de mg/L de PO₄³⁻ promedio por ciclo de influente y efluente	95

Índice de figuras

Figura 2-1.	Diagrama esquemático del proceso (Pacheco-Gutiérrez, 2006)	11
Figura 2-2.	Principio de la flotación (modificada de Ndroo y Witika, 2017)	12
Figura 2-3.	Mina La Caridad (Azamar-Alonso et al., 2021)	14
Figura 2-4.	Mina Peñasquito, Zacatecas (Azamar-Alonso et al., 2021)	14
Figura 2-5.	Contaminación del río Sonora (CENAPRED, 2022)	14
Figura 2-6.	Esquema de un RALLFA (Ojeda-Berra, 2008)	18
Figura 3-1.	Reactores RALLFA que se utilizaron en la investigación	22
Figura 3-2.	Diseño del reactor	24
Figura 3-3.	RALLFA construido	24
Figura 3-4.	Recubrimiento con fibra de vidrio del RALLFA II para mejorar la eficiencia energética	25
Figura 3-5.	Instalación final del RALLFA II con el sistema de calentamiento con agua	25
Figura 3-6.	Inoculación del RALLFA II	26
Figura 4-1.	Tubos de control para la determinación de sulfuro de hidrógeno en el efluente del RALLFA II	45

Índice de gráficas

	Página	
Gráfica 4-1.	Comportamiento de la DQO en el RALLFA I	37
Gráfica 4-2.	Comportamiento de los sulfatos en el RALLFA I	37
Gráfica 4-3.	Comportamiento del pH en el influente y efluente del RALLFA II por ciclo	38
Gráfica 4-4.	Comportamiento de la conductividad en el influente y efluente del RALLFA II por ciclo	39
Gráfica 4-5.	Comportamiento de factores de alcalinidad en el efluente del RALLFA II por ciclo	40
Gráfica 4-6.	Comportamiento de la DQO en el RALLFA II por ciclo	41
Gráfica 4-7.	Comportamiento de la DQO en el RALLFA II por ciclo a las distintas alturas del reactor	41
Gráfica 4-8.	Comportamiento de los sulfatos en el RALLFA II por ciclo	42
Gráfica 4-9.	Comportamiento de los sulfatos en el RALLFA II por ciclo a las distintas alturas del reactor	43
Gráfica 4-10.	Comportamiento de los sulfuros en el RALLFA II por ciclo	44
Gráfica 4-11.	Comportamiento de los sulfuros en el RALLFA II por ciclo a las distintas alturas del reactor	45
Gráfica 4-12.	Comportamiento del COT en el influente y efluente por ciclo	46

	Página	
Gráfica 4-13.	Comportamiento de nitratos en el influente y efluente por ciclo	47
Gráfica 4-14.	Comportamiento del fósforo en el influente y efluente por ciclo	48
Gráfica 4-15.	Comportamiento de sólidos totales en el influente y efluente por ciclo	49
Gráfica 4-16.	Comportamiento de sólidos volátiles totales en el influente y efluente por ciclo	49
Gráfica 4-17.	Comportamiento de sólidos suspendidos totales en el influente y efluente por ciclo	50
Gráfica 4-18.	Comparación de los porcentajes de remoción de DQO en los reactores	51
Gráfica 4-19.	Comparación de los porcentajes de remoción de COT de los RALLFA	51
Gráfica 4-20.	Comparación de los porcentajes de remoción de sulfatos en los reactores	52
Gráfica 4-21.	Comparación de los mg/L de sulfuros determinados en los efluentes líquidos de los RALLFA	52
Gráfica 4-22.	Comparación de los porcentajes de remoción de los metales en los dos reactores	54
Gráfica A-1.	Curva de calibración de DQO	59
Gráfica A-2.	Curva de calibración de sulfatos	62
Gráfica A-3.	Curva de calibración de nitratos (espectrofométrico)	64
Gráfica A-4.	Curva de calibración de nitratos (electrodo)	66
Gráfica A-5.	Curva de calibración de sulfuros (azul de metileno)	68
Gráfica A-6.	Curva de calibración de sulfuros (electrodo)	70
Gráfica A-7.	Curva de calibración de zinc	78
Gráfica A-8.	Curva de calibración de hierro	78
Gráfica A-9.	Curva de calibración de cobre	79
Gráfica A-10.	Curva de calibración de plomo	79
Gráfica A-11.	Curva de calibración de carbono orgánico total (COT)	82
Gráfica A-12.	Curva de calibración de fosfatos (PO₄³⁻)	85

Nota: Esta investigación usa el punto decimal (DOF, 2009) y los guarismos (dígitos) junto a °C y %. Las abreviaturas de las locuciones latinas *et cetera* y *et altere* no se pondrán con cursivas (etc., et al.)

Glosario

Siglas y términos	Significado
AI/AP	Relación entre alcalinidad debida a AGV y la alcalinidad bicarbonática
AL	Agua preparada para la alimentación del RALLFA
AP	Efluente líquido acuoso de la operación unitaria de la flotación
Ce	Conductividad eléctrica
CI	Carbono inorgánico
Cm	Centímetros
COD	Carbono orgánico disuelto
CONP	Carbono orgánico no purgable
COS	Carbono orgánico suspendido
COT	Carbono orgánico total
CT	Carbono total
DQO	Demanda química de oxígeno
EF	Efluente acuoso después del tratamiento biológico en el RALLFA
<i>ENRTL-RK</i>	Modelo termodinámico cuyas siglas en inglés significan <i>generalized Electrolyte Non-Random Two-Liquid-Redlich Kwong</i>
G	Gramos
H	Hora
IB	Factor usado para medir la alcalinidad (Pérez y Torres, 2008) [Relación entre la alcalinidad debida a AGV y la alcalinidad total]
ISA	Ajustador de fuerza iónica por sus siglas en inglés <i>Ionic Strength Adjuster</i>
L	Litros
M	Microorganismos
<i>M</i>	Molar
Mm	Milímetros
MSR	Microorganismos sulfato-reductores
mV	Milivoltios
<i>N</i>	Normal
Nm	Nanómetros
NO ³⁻	Nitratos
pH	Potencial de hidrógeno
Pm	Punto de muestreo
PO ₄ ⁻³	Fósforo como fosfatos
Ppm	Partes por millón
RBP	Reactores de barrera permeable
RLF	Reactores de lecho fijo
RALLFA	Reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente
RTAR	Reactores de tanque con agitación rápida
S ²⁻	Sulfuros
SD	Sólidos disueltos
SDT	Sólidos disueltos totales

Siglas y términos	Significado
SAOB	Solución amortiguadora de sulfuro antioxidante de sus siglas en inglés <i>Sulfide AntiOxidant Buffer</i>
SO ₄ ²⁻	Sulfatos
SS	Sólidos suspendidos totales
ST	Sólidos totales
SVT	Sólidos volátiles totales
T	Temperatura
TRC	Tiempo de retención celular
TRH	Tiempo de residencia hidráulica
Vg	Volumen de biogás generado
Moléculas	
Ag	Plata
AgCl	Cloruro de plata
Ag ₂ SO ₄	Sulfato de plata
AlK(SO ₄) ₂	Sulfato de aluminio y potasio
BaCl ₂	Cloruro de bario
CaCl ₂	Cloruro de calcio
CaCl ₂ .2H ₂ O	Cloruro de calcio dihidratado
CH ₄	Metano
CH ₃ COOH	Ácido acético
CH ₃ COONa.3H ₂ O	Acetato de sodio trihidratado
C ₈ H ₅ KO ₄	Biftalato de potasio
Cl ⁻	Ion cloruro
CO ₂	Dióxido de carbono
CoCl ₂	Cloruro de cobalto (II)
CoSO ₄	Sulfato de cobalto (II)
Cr	Cromo
Cu	Cobre
CuSO ₄ .5H ₂ O	Sulfato de cobre (II) pentahidratado
Fe	Hierro
FeCl ₃ .6H ₂ O	Cloruro de hierro (III) hexahidratado
Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ .7H ₂ O	Sulfato de hierro (II) y amonio heptahidratado
FeSO ₄ .7H ₂ O	Sulfato de hierro (II) heptahidratado
H ₂	Hidrógeno
HCl	Ácido clorhídrico
H ₂ S	Sulfuro de hidrógeno
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
H ₃ BO ₃	Ácido bórico
Hg	Mercurio
H ₃ PO ₄	Ácido fosfórico, también conocido como ácido ortofosfórico (H ₃ PO ₄).
KCl	Cloruro de potasio

Siglas y términos	Significado
$K_2Cr_2O_7$	Dicromato de potasio
K_2HPO_4	Difosfato de potasio
KH_2PO_4	Monofosfato de potasio ¹
KNO_3	Nitrato de potasio
$MgCl_2 \cdot 2H_2O$	Cloruro de magnesio dihidratado
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	Cloruro de magnesio hexahidratado
$MgSO_4$	Sulfato de magnesio
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	Sulfato de magnesio heptahidratado
$MnSO_4 \cdot 2H_2O$	Sulfato de manganeso dihidratado
N_2	Nitrógeno
$NaCl$	Cloruro de sodio
$NaHCO_3$	Bicarbonato de sodio
$Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$	Difosfato de sodio heptahidratado
$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$	Molibdato de sodio dihidratado
$NaOH$	Hidróxido de sodio
$Na_2S \cdot 9H_2O$	Sulfuro de sodio nonahidratado
Na_2SO_4	Sulfato de sodio
NH_4Cl	Cloruro de amonio
$(NH_4)_2HPO_4$	Fosfato monoácido de amonio
$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	Heptamolibdato de amonio tetrahidratado
$(NH_4)_2SO_4$	Sulfato de amonio
NH_4VO_3	Metavanadato de amonio
P	Fósforo. “El fósforo generalmente se encuentra en aguas naturales, residuales y residuales tratadas como fosfatos. Éstos se clasifican como ortofosfatos, fosfatos condensados y compuestos organofosfatados. Estas formas de fosfatos provienen de una gran cantidad de fuentes, tales como productos de limpieza, fertilizantes, procesos biológicos, etc.” (tomado de la NMX-AA-029-SCFI-2001, DOF, 2001)
Pb	Plomo
Zn	Zinc
$ZnSO_4$	Sulfato de zinc

Símbolos

$^{\circ}C$	Grados Celsius
α	Factor de alcalinidad (Jenkins et al., 1983) [Relación entre la alcalinidad bicarbonática y la alcalinidad total]
λ	Longitud de onda
μm	Micrómetros

¹ El diccionario de la lengua española, dle, decidió consignar los términos “sódico”, “potásico”, “cálcico”, etc., cuando no hay todavía verificación de que existen los términos “sodoso”, “potasoso”, “calzoso”, etc., por lo que las empresas que producen reactivos químicos copian esto sin mayor trámite. En esta tesis no se usarán estos términos (nota de la tutora)

RESUMEN

El objetivo de esta investigación fue la comparación del desempeño de dos reactores anaerobios de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA) a nivel de laboratorio para la biotransformación de sulfatos a sulfuros. Esta investigación se inició con el arranque de un reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA II) con un volumen de operación de 3.4 L y varios puntos de muestreo a lo largo del reactor, donde se inocularon microorganismos sulfato-reductores para el tratamiento del agua proveniente de la operación unitaria de flotación de una empresa minera. Durante la parte final del arranque del RALLFA II se lograron degradaciones promedio del 24.9% de la demanda química de oxígeno (DQO) y del 86.2% de los sulfatos. La transformación de la fuente de carbono orgánico, el ácido láctico, dio paso a la formación de iones bicarbonato que aumentaron el pH de 5.61 ± 0.07 en el influente a 7.1 ± 0.04 en el efluente, y sulfuro de hidrógeno que reaccionó con los metales disueltos en el agua. De esta reacción se obtuvo una remoción del 20.4% del cobre disuelto presente en el agua tratada, 56% del zinc, 14.2% del hierro y 76.2% del plomo. Los datos de la etapa de arranque y pseudoestabilidad se compararon con los datos experimentales del RALLFA I con un volumen de trabajo de 1.9 L y con solamente dos puntos de muestreo (entrada y salida). Ambos reciben el mismo influente. Esta comparación consistió en la capacidad de los reactores para realizar la sulfato-reducción, porcentajes de remoción de materia orgánica y remoción de metales. El análisis de los resultados determinó que el RALLFA II alcanzó porcentajes de reducción de sulfatos del 86%, que son iguales o incluso ligeramente superiores a los del RALLFA I que ha estado estable desde hace algunos años. Además, los porcentajes de remoción de materia orgánica del RALLFA II y del RALLFA I presentaron una diferencia del 3% cuando se mide como carbono orgánico total. En cuanto a los metales disueltos, el RALLFA I presentó mayores porcentajes de remoción de zinc, 28.5%, cobre, 32.4% y hierro, 48%, más que el RALLFA II. Considerando que el RALLFA II ha estado operando durante dos meses con 100% agua de operación de la unidad de flotación y que los microorganismos sulfato-reductores son relativamente lentos en su metabolismo y adaptabilidad, no hay una gran diferencia en cuanto a la reducción de los sulfatos.

Palabras clave: Biotransformación, sulfatos, sulfuros, reactor de lecho de lodos de flujo ascendente a escala de laboratorio, metales pesados

ABSTRACT

The aim of this research was the comparison of the performance of two upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors at laboratory level for the biotransformation of sulfates to sulfides. This investigation began with the start-up of an upflow anaerobic sludge blanket (UASB II) reactor with an operating volume of 3.4 L and several sampling points throughout the reactor, where sulfate-reducing microorganisms were inoculated for the treatment of water from the flotation unit operation of a mining company. Average degradations of 24.9% of the chemical oxygen demand (COD) and of 86.2% of the sulfates were achieved during the final part of the UASB start-up. The transformation of the organic carbon source, lactic acid, gave way to the formation of bicarbonate ions that increased the pH from 5.61 ± 0.07 in the influent to 7.1 ± 0.04 in the effluent, and hydrogen sulfide that reacted with the metals dissolved in the water. From this reaction a removal of 20.4% of the copper dissolved in the treated water, 56% of the zinc, 14.3% of the iron, and 76.2% of the lead was obtained. The data from the start-up and the pseudo-stability stage were compared with the experimental data from UASB I reactor with an operating volume of 1.9 L and only two sampling points (inlet and outlet). Both receive the same influent. This comparison consisted of the capacity of the reactors to perform sulfate-reduction, organic matter removal, and metal removal percentages. The analysis of the results determined that the UASB II reactor reached percentages of sulfate reduction of 86% that is equal to or even greater than the UASB I reactor that had been stable for some years. Additionally, the organic matter removal percentages of the UASB I and UASB II reactors presented a 3% difference when measured as total organic carbon. Regarding dissolved metals, UASB I presented higher percentages of removal of zinc, 28.5%, copper, 32.4% and iron, 48%, more than UASB II. Considering that the reactor has been operating for two months with 100% water from the flotation unit operation and that sulfate-reducing microorganisms are relatively slow in their metabolism and adaptability, there is not a great difference in terms of sulfate reduction.

Keywords: *Biotransformation, sulfates, sulfides, laboratory scale upflow anaerobic sludge blanket reactor, heavy metals*

CAPÍTULO I

PROBLEMÁTICA

1.1. Introducción

Existen una serie de procesos disponibles para el tratamiento de aguas residuales, destacando los sistemas aerobios y anaerobios cuando los componentes presentes son modificables por microorganismos. Los tratamientos anaerobios han demostrado ser eficaces en la remoción de materia orgánica y otros compuestos contaminantes (Carhuas y Velásquez, 2018; Lira, 2013, Villalobos, 2013). Actualmente, existen diversas definiciones para el tratamiento anaerobio. Van-Lier et al. (2008) lo consideran como el proceso de degradación en el que la materia orgánica es transformada produciéndose biogás, compuesto principalmente de metano y dióxido de carbono; Ward et al. (2009) lo definen como el proceso de descomposición de la materia orgánica por un consorcio microbiano en un ambiente libre de oxígeno. Fernández-Rodríguez et al. (2016), lo han definido como un proceso biológico adecuado para el tratamiento de residuos orgánicos que degrada el material orgánico sin oxígeno, generando metano y un residuo digerido; mientras que Jain et al. (2015) lo exponen como un método para descomponer la materia orgánica con la ayuda de una variedad de microorganismos anaerobios en condiciones sin oxígeno cuyo producto final incluye biogás (compuesto por CH₄, CO₂ e impurezas) y un residuo orgánico. Recientemente, para Mosquera et al. (2019) y Tyagi et al. (2018) es un proceso biológico de múltiples etapas que permite convertir varios tipos de residuos orgánicos en una energía renovable, el biogás (compuesto de CH₄ y CO₂) y un producto digerido (*digestato* por una mala traducción del inglés hecha desde España cuando el participio pasado de digerir es digerido usado como sustantivo). Para la presente investigación, se entenderá como el proceso biológico de degradación de la materia orgánica por medio de un consorcio microbiano en condiciones libres de oxígeno a través del cual se genera biogás y una corriente acuosa útil para el proceso de obtención de concentrados metálicos como subproductos.

Las aguas provenientes de la operación unitaria de flotación de la industria minera contienen altas concentraciones de metales pesados disueltos y pH bajo que, potencialmente, impactarán

negativamente a los organismos vivos. Los efectos tóxicos de los metales pesados incluyen el desplazamiento de iones y/o sustitución de iones esenciales en sitios celulares y bloqueo de grupos funcionales de moléculas importantes. Esto da como resultado daño a la estructura del ADN, nervios, hígado y huesos (Sani et al., 2001). Por otro lado, los contaminantes orgánicos presentes en el efluente pueden ser usados como nutrientes y transformados en especies químicas con menor impacto mediante microorganismos (M). De esta forma, los metales pueden transformarse de formas móviles y tóxicas en estables y menos tóxicas. Por ello, se ha utilizado a los M como base de varios métodos para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con metales (Beyenal et al., 2004; Uhrig et al., 1996). La inmovilización de metales pesados que están disueltos en forma de sulfatos puede lograrse a través de su reducción a sulfuros y su precipitación mediante microorganismos sulfato-reductores (MSR). Actualmente es considerado como un método de gran interés, pues la precipitación de metales mediante MSR es un tratamiento alternativo, prometedor y con mucho atractivo frente a los sistemas fisicoquímicos.

Este método puede dividirse en dos grandes etapas: (i) Los microorganismos sulfato-reductores (MSR), en condiciones anaerobias, oxidan compuestos orgánicos a otros más simples (por ejemplo, lactato, acetato, propionato, butirato, etc.) utilizando al sulfato como aceptor de electrones y generando iones de bisulfuro y sulfuro de hidrógeno y bicarbonato y (ii) estos iones de sulfuro de hidrógeno producidos bioquímicamente reaccionan con metales pesados disueltos como Pb, Cu, Zn y Ni para formar el sulfuro de metal que precipita (Hulshof et al., 2006; Neculita et al., 2007). Este tratamiento no solamente elimina los metales pesados tóxicos de las aguas residuales, sino que también permite la recuperación de metales valiosos como sulfuros metálicos (Gallegos-García et al., 2009). Sin embargo, la resistencia de los microorganismos a los metales varía con la especie. Se sabe que cada especie desarrolla una variedad de mecanismos de resistencia específicos como: La exclusión de metales por barrera de permeabilidad, transporte activo del metal fuera de la célula, secuestro intracelular del metal por unión a proteínas, secuestro extracelular, desintoxicación enzimática del metal a una forma menos tóxica y reducción de la sensibilidad a los metales. Finalmente, dicha resistencia también depende de la movilidad, biodisponibilidad y efecto toxicológico de cada metal pesado con el que interactúen los MSR (Bruins et al., 2000).

En este punto, si se quieren maximizar las actividades específicas de generación de sulfuro una buena alternativa sería un seguimiento del sistema mediante la evaluación continua de pH, conductividad eléctrica (Ce), sólidos disueltos (SD), demanda química de oxígeno (DQO), volumen de biogás generado (Vg), determinación de la composición en el biogás (H_2S , H_2 , N_2 , CO_2 , CH_4). Así como la evaluación de metales de interés en el influente a lo largo de todo el sistema y en el efluente. Todo ello para la estimulación y aceleración de la actividad de los microorganismos y hacer eficiente el proceso (Leal-Gutiérrez, 2021).

Para el diseño de un bio-reactor con esas características, un flujo ascendente es más adecuado, con respecto a un flujo descendente, porque permite una mejor conductividad hidráulica y garantiza un mejor contacto del agua con el lecho de microorganismos. En cambio, uno de flujo descendente puede presentar canalización del agua y, por ende, un alto porcentaje de los microorganismos permanecería inactivo (Pacheco-Gutiérrez, 2006). En la UNAM se han puesto en marcha reactores anaerobios de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA) a escala de laboratorio para el tratamiento del agua proveniente de la operación unitaria de flotación de una mina cooperante. Durante el periodo de estabilización de los RALLFA, se han obtenido remociones de sulfatos de hasta el 47%, así como una disminución de la carga orgánica carbonosa medida como DQO hasta de un 89%, encontrando una mayor concentración de sólidos en el efluente del reactor, lo cual indica la precipitación de sulfuros y, por consiguiente, mayor eficiencia del proceso (Calixto-Cano, 2018; Cuéllar-Briseño, 2019; Poblete-Mier, 2015; Quiahua-Salvador et al., 2019; Ríos-Vázquez, 2009). Para establecer si este proceso de biotransformación se realiza eficientemente en términos energéticos, se procedió con un análisis termodinámico que permitiera reconocer las irreversibilidades que están inmiscuidas en la operación y la correspondencia entre los recursos utilizados con los resultados obtenidos (Leal-Gutiérrez, 2021). En este punto, la exergía cobra un papel fundamental, al posibilitar una medida unificada para medir recursos, flujos, procesos y productividades industriales (Álvarez-Hincapié y Velásquez-Arredondo, 2013; Chen et al., 2009). En los bioprocesos, estos análisis han permitido evaluar la eficiencia de diferentes opciones a la disposición de vinazas producidas por la destilación de etanol (Barrera et al., 2016; Nakashima y de Oliveira Junior, 2020), así como el análisis de varios sistemas de tratamiento de aguas residuales para cuantificar y optimizar su desempeño ambiental (Mora-B. y de Oliveira Jr., 2008) y para

evaluar la sustentabilidad ambiental de la degradación anaerobia o digestión como tecnología de valorización para la biomasa (De Meester et al., 2012).

A partir de lo anterior, la presente investigación se centra en la realización de la comparación de dos RALLFA, I y II, con la finalidad de evaluar que los dos reactores son equiparables en cuanto los procesos de tratamiento del influente. Este desempeño equivalente servirá para que en una investigación futura se realice un análisis termodinámico empleando el concepto de exergía sobre la operación del RALLFA II de los Laboratorios de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental para la remoción de sulfatos y precipitación de metales, desarrollando un modelo cinético diferencial. Los resultados promedio de la experimentación serán el insumo utilizado para la creación de un modelo cinético diferencial, apoyado en la simulación del proceso en el software Aspen Plus® utilizando el modelo termodinámico *ENRTL-RK* para describir los equilibrios y disociaciones presentes al interior del RALLFA.

Para realizar esta fase del estudio exergético en el marco de la investigación, con objeto de mejorar y aumentar los datos experimentales se planteó en una primera etapa la construcción y arranque de un nuevo reactor a escala de laboratorio.

1.2. Justificación

Como es bien sabido, la explotación de las zonas mineras en México es una de las actividades de mayor relevancia económica. Como consecuencia, se produce una gran contaminación ambiental derivada de las distintas actividades realizadas durante el proceso de concentración de los minerales (Amábilis-Sosa et al., 2015a,b). Es por lo anterior que resulta de suma importancia la depuración de las aguas que contienen metales pesados provenientes de la industria minera debido a los diversos problemas ambientales y de salud pública que provocan (Bazúa-Rueda et al., 2020; CENAPRED, 2022).

Entre las alternativas estudiadas para el tratamiento de estos efluentes se encuentran los sistemas de humedales artificiales, los cuales están siendo utilizados debido a las ventajas que presentan con respecto de otros métodos de tratamiento (Alarcón-Herrera et al., 2018; Ruiz-López et al., 2010). Entre esas ventajas están: Sus bajos costos de operación y mantenimiento, su buena

eficiencia de remoción de contaminantes disueltos, su tolerancia a cambios en el contenido de materia orgánica y los beneficios ecológicos que producen (Lara-Borrero, 1999).

La remoción o estabilización de los metales depende de la interacción entre los procesos de sedimentación, adsorción, intercambio catiónico, reacciones químicas o bioquímicas, que realicen los microorganismos y la planta o hidrofita junto con el medio de soporte (Sheoran, 2006).

En paralelo, hay estudios que se han enfocado en investigar los mecanismos de resistencia que presentan algunos microorganismos hacia los metales pesados más tóxicos. Entre las investigaciones destaca la de Salgado-Bernal (2012), en la que las cepas microbianas, además de tolerar la contaminación por Hg, Cr y Pb, presentaron cierta remoción de estos en la fase acuosa. La mina cooperante produce concentrados de metales (Pb, Zn, Cu) en menas con alto contenido de pirita (Fe) y por eso se emplea este metal también en el análisis.

Finalmente, de acuerdo con lo mencionado al inicio, los MSR pueden ser una opción previa a los humedales artificiales donde estos organismos estabilizan los metales al transformar los sulfatos en sulfuros y estos los precipitan en forma de sulfuros metálicos que permanecen ocluidos con la biomasa anaerobia.

Para esta fase de la investigación se continuará con un estudio hecho recientemente sobre la eficiencia del sistema considerando la exergía (Leal-Gutiérrez, 2021). Para ello, se hizo la suposición de que el reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente de laboratorio usado para corroborar los resultados obtenidos mediante su simulación tenía diez puntos de muestreo teóricos. Dado que pudo corroborarse que el sistema puede ser mejorado en su eficiencia exergética haciendo cambios en su operación, en esta parte del proyecto se construyó un biorreactor a escala de laboratorio ya con seis puntos de muestreo a lo largo del sistema, el influente y efluente (ver en el capítulo 3, Figura 3-2), lo que permitió obtener datos experimentales que permitan confrontar la información obtenida por Leal-Gutiérrez (2021).

A continuación, se presentan los objetivos y las metas de esta fase de la investigación.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo general

Llevar a cabo la comparación de la sulfato-reducción y remoción de metales de dos reactores anaerobios de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA) a nivel de laboratorio para el tratamiento de un efluente proveniente de la operación unitaria de flotación.

1.3.2. Objetivos específicos

- Realizar el arranque de uno de los reactores para el tratamiento de un efluente proveniente de la operación unitaria de flotación
- Mantener la alimentación de los dos reactores para tener el mismo tiempo de residencia hidráulica y la misma relación DQO/sulfatos
- Obtener datos de los parámetros: demanda química de oxígeno, carbono orgánico total, sulfatos, sulfuros y concentración de metales (Cu, Fe, Pb y Zn) en los influentes y efluentes de ambos reactores cuando operen en un estado de pseudoestabilidad ($\pm 10\%$ de variación en sus valores)

1.4. Metas

- Realización de los análisis en el influente y efluente del biorreactor de los parámetros que se miden en el reactor que está operando desde hace varios años: pH, temperatura (T), conductividad eléctrica (Ce), nitratos (NO_3^-), sulfatos (SO_4^{2-}), sulfuros (S^{2-}), demanda química de oxígeno (DQO), fósforo (PO_4^{3-}), sólidos totales (ST), sólidos suspendidos totales (SST) y sólidos volátiles totales (SVT)
- Seguimiento de los mismos parámetros: pH, conductividad eléctrica (Ce), demanda química de oxígeno (DQO), sulfatos (SO_4^{2-}) y sulfuros (S^{2-}) en los cinco puertos de muestreo intermedios a las mismas condiciones de operación del RALLFA que ya está operando en forma prácticamente estable

1.5. Alcances

Esta investigación se realizó a escala de laboratorio y comprendió la toma de datos experimentales durante el arranque y alcance de la estabilización para comparar la información con otro RALLFA ya estable con el que se obtuvo la simulación del proceso mediante el software Aspen Plus® utilizando el modelo termodinámico *ENRTL-RK* para describir los equilibrios y disociaciones presentes al interior del RALLFA.

En el siguiente capítulo se hace una breve descripción de los antecedentes útiles para esta investigación.

CAPÍTULO II

Antecedentes

2.1. La minería en México

La minería prehispánica era una actividad realizada a pequeña escala y tenía como fin principal la elaboración de objetos suntuarios dedicados al culto religioso. Los antiguos mexicanos explotaban diversos minerales que encontraban en estado nativo como el oro, la plata, el cobre, el estaño y el mercurio (Coll-Hurtado et al., 2002).

La minería durante la colonia se basó en la explotación del oro y la plata y, en la búsqueda de minerales ricos en oro y plata, se dio lugar a la abertura de caminos, desarrollo de campos agrícolas y el auge de los centros mineros como Guanajuato, Taxco, Pachuca, entre otros (Coll-Hurtado et al., 2002).

La riqueza de los yacimientos minerales de México es uno de los aspectos que más han influido en la historia económica del país, puesto que lo han colocado en un primer plano en el contexto mundial (Coll-Hurtado et al., 2002). La minería representa el inicio de todas las cadenas productivas industriales y está presente, no solamente en toda actividad económica, sino en la vida diaria de los mexicanos y mexicanas.

En el 2021 México se situaba dentro de las 10 primeras posiciones de producción de 17 minerales a nivel mundial. Es el mayor productor mundial de plata y octavo productor de oro. El sector representó alrededor del 8.6% del PIB industrial y aportando un 2.5% al Producto Interno Bruto Nacional, además de ser el quinto mayor generador de divisas (CAMIMEX, 2022).

La legislación minera es el marco normativo que rige a las actividades de exploración, extracción, beneficio y cierre de minas en México, esta está sustentada en el artículo 27 de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos, la Ley Minera, el Reglamento de la Ley Minera, 27 leyes y sus reglamentos (como la Ley de Inversión Extranjera o la Ley General de Equilibrio Ecológico y la Protección Al Ambiente), además de las normas oficiales mexicanas.

Derivado a las reformas de la Ley Minera en el sexenio salinista se ha permitido la explotación de minerales en beneficio de empresas extranjeras, sin exigirles responsabilidades económicas, sociales y ambientales. Algunos de los problemas radican en que los capitales extranjeros han concentrado un gran número de minas, sobre todo las enfocadas a la extracción de metales preciosos como el oro y la plata. Según datos de la Cámara Minera de México (CAMIMEX, 2022) del total de inversión minera el 56.2% es nacional y 43.8% extranjera.

De acuerdo con la Dirección General de Desarrollo Minero de la Secretaría de Economía, en 2021 se identificaron 159 empresas con capital extranjero operando en México, de las cuales 73% corresponden a capital canadiense, 10% a capital estadounidense y 4% a capital australiano, además de empresas de Japón, Corea, Reino Unido, China, India, España y Francia, entre otros (CAMIMEX, 2022).

2.2. Proceso de concentración de minerales en la planta en estudio

En la empresa cooperante el mineral extraído se somete a un proceso de trituración y molienda hasta llegar al tamaño de 200 μm y, para la obtención de mineral (galena, PbS ; esfalerita, ZnS ; calcopirita, CuFeS_2 ; pirita, FeS_2), la tecnología que esta mina emplea es la flotación (Ojeda-Berra, 2008), como se observa en la Figura 2-1.

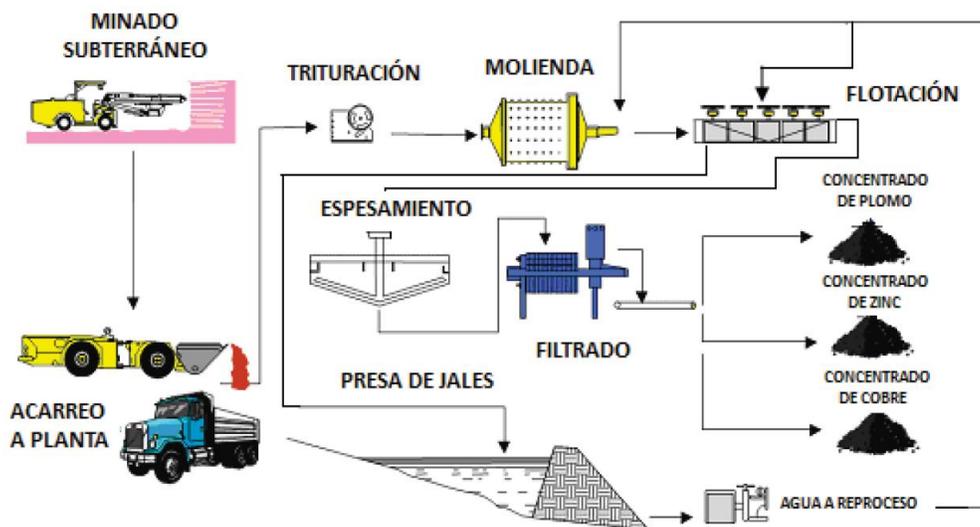


Figura 2-1. Diagrama esquemático del proceso (Pacheco-Gutiérrez, 2006)

La flotación se define como un proceso físico-químico que aprovecha las diferencias en las propiedades electroquímicas de las superficies minerales, es decir, entre superficies hidrofóbicas e hidrofílicas, que ocurre de forma natural o artificialmente inducida por reactivos químicos (Sripiya et al, 2003). En la Figura 2-2 se muestra el principio de la flotación.

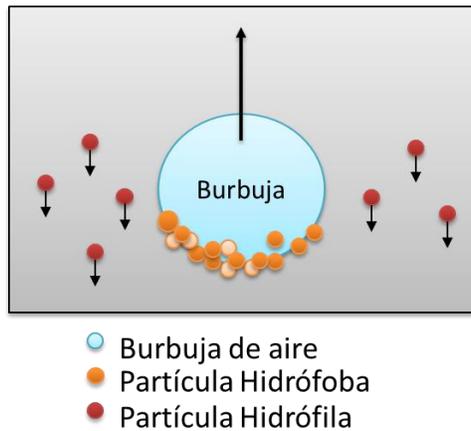


Figura 2-2. Principio de la flotación (modificada de Ndoro y Witika, 2017)

La flotación por espuma se puede considerar como un sistema con varios subprocesos e interacciones (Klimpel, 1995): Para que la flotación tenga lugar, una burbuja de aire debe poder adherirse a una partícula en la suspensión mineral conocida como pulpa de flotación. Para que esto suceda, la partícula debe ser lo suficiente pequeña para adherirse y ser transportada por la burbuja a la superficie hacia la capa de espuma, de lo contrario, la partícula se caerá de la burbuja cuando la burbuja comience a elevarse. Como tal, la flotación se utiliza principalmente en la separación de partículas finas (Ndoro y Witika, 2017). Los reactivos son la parte más importante del proceso de flotación. Los reactivos de flotación se pueden clasificar en tres clases principales, según la función. Se dividen en colectores, espumantes y modificadores.

El proceso de flotación inicia cuando entran en contacto en suspensión acuosa las partículas trituradas con los reactivos químicos que permiten separar, lavar y hacer flotar hacia la superficie a los minerales de interés. Esto se logra burbujeando aire, controlando el pH y adicionando agentes espumantes y colectores como xantatos, ácidos y sales, los cuales rodean a las partículas haciéndolas hidrofóbicas (Ojeda-Berra et al., 2010).

Los minerales son recuperados en la superficie de las celdas de flotación y el remanente, más del 90% de mineral (rico en pirita, FeS_2), conocido también como ganga o cola, se bombea como una mezcla sólido-líquido o *slurry*, por la palabra en inglés, a la llamada presa de jales² (González-Sandoval, 2006).

2.3. Impacto ambiental de la minería

La minería moderna se caracteriza por el uso de tecnologías que permiten la extracción de minerales a gran escala, con impactos ambientales aún mayores que los de la minería subterránea tradicional. La adopción de técnicas como los tajos a cielo abierto, el uso de sustancias de alta toxicidad para la vida humana y silvestre, tales como el cianuro y mercurio, así como el uso y contaminación de grandes volúmenes de agua han producido pérdidas ecológicas irreparables (Azamar-Alonso et al., 2021).

En México las áreas concesionadas para la explotación minera incluyen zonas anteriormente restringidas: Áreas naturales protegidas, territorios de pueblos originarios, cabeceras de las cuencas hidrológicas y zonas cercanas a poblaciones. Derivado a estas actividades de explotación y concentración de minerales, las consecuencias ambientales afectan directa e indirectamente a la flora y fauna de la zona. Esto es debido a los cambios en la morfología del relieve y paisaje. En la minería a cielo abierto es removida la vegetación y el suelo en grandes extensiones de la zona de explotación minera (“mineralización”), como se puede observar en las Figuras 2-3 y 2-4, provocando drásticos cambios en el hábitat de los animales y vegetación. A causa de la remoción del suelo y las excavaciones se generan también cambios en la escurrentía de las cuencas hidrológicas, modificando la recarga natural de acuíferos y ríos.

Las afectaciones ambientales por la minería que sobresalen, sobre las otras, son las relacionadas a derrames de químicos altamente tóxicos con metales pesados de las presas de jales en los ríos cercanos a las minas. Esto debido a que las consecuencias se perciben directamente en la flora, fauna y en las comunidades que utilizan el agua de estos ríos. La contaminación del río Marabasco y la Reserva de la Biosfera de Manantlán por la minera Peña Colorada en 2013 y la contaminación

² Jal es una palabra de origen náhuatl que significa partícula fina o arena fina (*xalli*) (Cabrera, 2002)

de los ríos Sonora y Bacanuchi por Grupo México en 2014 (Figura 2-5), solamente son algunos ejemplos de este tipo de desastres ambientales y humanos. Además de la contaminación de fuentes de agua superficiales por derrames de compuestos químicos de las presas de jales, estas sustancias pueden llegar a infiltrarse y contaminar el suelo y acuíferos someros.



Figura 2-3. Mina La Caridad (Azamar-Alonso et al., 2021) **Figura 2-4. Mina Peñasquito, Zacatecas (Azamar-Alonso et al., 2021)**



Figura 2-5. Contaminación del río Sonora (CENAPRED, 2022)

Los residuos derivados de la concentración de los metales de interés también representan un impacto ambiental, debido a que si no tienen un buen manejo y disposición pueden contaminar la periferia al sitio de disposición final. El uso de reactivos químicos durante los procesos de beneficio genera que los residuos deban ser tratados antes de su disposición.

El uso de grandes cantidades de agua es otro de los principales impactos ambientales de la minería, la extracción de agua tanto de fuentes superficiales como subterráneas representa una de las principales problemáticas en las zonas cercanas a una mina, ya que se priva del recurso a las

comunidades cercanas, aunado a la contaminación que puede ocurrir por las actividades y/o repercutir a la calidad del agua que esas comunidades emplean (CENAPRED, 2022).

2.4. Sistemas anaerobios

El tratamiento anaerobio es un proceso complejo que puede ser descrito en función de diferentes variables que están interrelacionadas. Por definición “es el uso de microorganismos en ausencia de oxígeno molecular para la estabilización de la materia orgánica mediante su conversión a metano y otros productos inorgánicos incluyendo el dióxido de carbono” (Castro-González, 2004).

El uso de sistemas anaerobios implica dos etapas fundamentales: el arranque y la operación del sistema. Estas etapas generalmente se controlan a través de la evaluación de lo que entra al sistema de tratamiento, midiendo el caudal de agua residual, la concentración de materia disuelta orgánica e inorgánica determinada como demanda química de oxígeno (DQO) y la existencia o no de sustancias tóxicas, además de evitar la presencia de sales o elementos que puedan inhibir el proceso (Zeeman y Lettinga, 1999). Asimismo, se debe evaluar la calidad del efluente mediante la determinación de parámetros como: Valor de pH, factor de alcalinidad (α), DQO, sulfatos (SO_4^{2-}), sulfuros (S^{2-}), sólidos totales (ST), sólidos disueltos totales (SDT), sólidos suspendidos totales (SST) y sólidos volátiles totales (SVT).

Durante el arranque de un reactor anaerobio la biomasa se adapta en cantidad y calidad a las características del agua residual. La duración de la etapa de arranque dependerá del tiempo que se requiera para obtener una calidad constante de efluente y una masa de lodo suficiente, que no varíe cualitativamente con el tiempo. La operación del sistema se inicia una vez superada la etapa de arranque, cuando se alcanzan las condiciones de diseño de carga orgánica y la eficiencia de remoción de materia orgánica (Castro-González, 2004).

Los factores que afectan los procesos de arranque y operación involucran simultáneamente a los factores relacionados con el diseño (Poblete-Mier, 2015). Entre ellos destacan:

- Tiempo de retención celular (TRC), el tiempo de retención del lodo activo dentro del reactor, ya que entre mayor sea la concentración de microorganismos activos

retenidos, mayor será la cantidad de materia carbonosa que se podrá usar como fuente de energía

- Tiempo de residencia hidráulica (TRH), que es el tiempo que permanece el líquido en el reactor, el cual debe de ser suficiente para permitir un adecuado contacto entre el lodo y el agua residual
- Factores ambientales, como la temperatura, deben encontrarse en un intervalo entre los 30 a 40°C, donde ocurre la mayor tasa de proliferación de los microorganismos; y el pH del sistema debe estar entre 6.3 y 7.8
- Tipo de sustrato, ya que este determina la comunidad trófica que se desarrolla en el reactor. En ecosistemas complejos, el impacto de cada grupo de microorganismo debe ser proporcional al flujo de su correspondiente sustrato en el sistema y la prevalencia de una u otra ruta metabólica está determinada por el acoplamiento entre la velocidad de producción y la capacidad de asimilación de dicho sustrato

2.5. Parámetros de operación y control en los procesos anaerobios

Para un buen control, seguimiento y optimización del proceso anaerobio es necesario tener en cuenta los parámetros de la Tabla 2-1.

Tabla 2-1. Parámetros de operación y control en los procesos anaerobios (Tomado de Díaz et al., 2002)

Operación	Control
Arranque	Concentración de ácidos volátiles
Contenido de materia orgánica carbonosa	Alcalinidad
Producción de lodos	pH
Temperatura	Sólidos suspendidos, volátiles y totales
Rapidez volumétrica de flujo	
Tiempo de residencia hidráulico (TRH)	
Nutrientes	

La temperatura es el factor más importante, pues determina la cinética del proceso y los microorganismos en el sistema. La concentración de sólidos es importante para mantener un tratamiento adecuado. Esta concentración debe asegurar un suministro continuo de sustrato

para que se produzca un correcto metabolismo y desarrollo de los diversos grupos tróficos involucrados.

La rapidez volumétrica de flujo garantiza el mezclado. Este, además de promover un medio homogéneo, asegura el contacto efectivo entre los microorganismos y el material a tratar, la cantidad de materia orgánica carbonosa, permitiendo mantener la concentración de productos intermedios y finales del proceso. Así mismo, es importante mantener la concentración mínima de posibles elementos tóxicos e inhibidores del metabolismo de los microorganismos.

2.6. El reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA)

Díaz et al. (2002) mencionan que los RALLFA son reactores anaerobios que constan de tres partes esenciales:

- Sistema hidráulico. En este proceso el agua residual entra en el reactor por el fondo y fluye hacia arriba a través de un lecho de lodos granulares relativamente denso y de un manto floculado de partículas
- Lecho de lodos. Es la parte bioquímica activa del reactor gracias a los consorcios microbianos y dentro de esta zona se efectúa principalmente la conversión de materia orgánica carbonosa a metano y dióxido de carbono
- Cámara superior de acumulación de biogás

En resumen, los RALLFA están compuestos básicamente por un tanque vertical, que en su parte inferior contiene una capa de microorganismos (coloquialmente denominados lodos) y en la parte superior un separador de gas-líquido-sólido (SGLS) para la segregación efectiva del biogás producido, el agua tratada y las partículas del lodo (Daud et al., 2018). La Figura 2-6 muestra un diagrama esquemático del RALLFA (Ojeda-Berra, 2008).

El agua a tratar (influyente) se introduce desde el fondo del reactor y fluye hacia arriba a través de la capa compuesta de gránulos microbianos (1 a 3 mm de diámetro) que, debido a su masa, resisten el lavado o arrastre en el flujo ascendente. Los microorganismos en la capa de lodos

degradan los compuestos orgánicos y, como resultado, producen una mezcla de gases (denominada biogás).

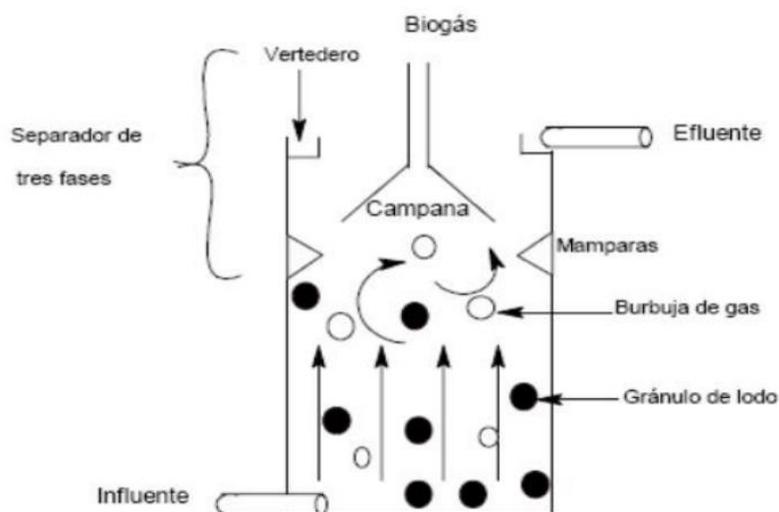


Figura 2-6. Esquema de un RALLFA (Ojeda-Berra, 2008)

El biogás producido en condiciones anaerobias causa un mezclado interno, lo que ayuda en la formación y mantenimiento de los gránulos biológicos. Posteriormente, en el separador de gas-líquido-sólido (SGLS), las partículas que alcanzaron a ser arrastradas por las burbujas de biogás chocan con el fondo de los deflectores desgasificadores, para volver a caer a la capa de biomasa. Por su parte, el efluente clarificado se extrae por la parte superior del reactor (Daud et al., 2018; Tilley et al., 2014).

La operación de este tipo de reactores presenta ventajas operativas y económicas con respecto de los sistemas aerobios, como son: Menor producción de biomasa y una mejor capacidad para soportar altos contenidos de materia orgánica carbonosa y fluctuaciones de temperatura y pH. En el aspecto económico, el RALLFA al tener un diseño sencillo, requiere de un bajo costo de construcción y de operación (Daud et al., 2018).

2.7. Importancia de los microorganismos en un RALLFA

La bioconversión en un RALLFA, para su estudio, se ha dividido en cuatro etapas. La primera es la hidrólisis, la segunda es la acidogénesis, la tercera la acetogénesis y la cuarta es la metanogénesis (Castro-Gonzalez, 2004).

- Microorganismos biodegradadores o hidrolíticos: La materia orgánica polimérica no puede ser utilizada directamente por los microorganismos a menos que se hidrolicen en compuestos solubles que puedan atravesar la membrana celular. Esta degradación se lleva a cabo por medio de enzimas extracelulares excretadas por los microorganismos hidrolíticos
- Microorganismos acidogénicos: Estos microorganismos utilizan la glucosa para generar una mezcla de ácidos propiónico, acético y butírico, además de hidrógeno y CO₂
- Microorganismos acetogénicos: Son los encargados de convertir los ácidos propiónico y butírico en acético además de hidrógeno y CO₂
- Microorganismos metanogénicos: Son los microorganismos responsables de producir metano. Para esta investigación estos microorganismos no son esenciales ya que consumen parte del reactivo carbonoso y no contribuyen a la transformación de los sulfatos a sulfuros

2.8. La sulfato-reducción

La sulfato-reducción es un proceso mediante el cual ocurre la reducción de los sulfatos a sulfuros, mediante la oxidación de materia orgánica. En los RALLFA los que se encargan de este proceso son los microorganismos sulfato-reductores (MSR) y estos son un grupo diverso de organismos anaerobios que se extienden ampliamente en ambientes anaerobios con concentraciones importantes de sulfatos y materia orgánica (Tang et al., 2009). Estos microorganismos obtienen la energía necesaria para sus procesos biológicos al acoplar la oxidación de compuestos orgánicos carbonosos, con la reducción de sulfato a sulfuro.

Los MSR proliferan mejor bajo condiciones levemente básicas, en un intervalo relativamente estrecho de pH (entre 7 y 7.8). Sin embargo, se han encontrado MSR con capacidad de tolerar ambientes levemente ácidos (hasta valores de pH de 4) así como también especies con capacidad de desarrollarse en ambiente alcalinos (pH 9.5) (Poblete-Mier, 2015).

Existen microorganismos sulfato reductores en ambientes psicrofílicos, mesofílicos y termofílicos (Rabus et al., 2006), por lo que es posible encontrar estos microorganismos en un rango amplio de temperaturas. La tasa de reducción de sulfato en ambientes mesófilos ha sido reportada como más alta que la alcanzada en ambientes termófilos o psicrofílicos (Sahinkaya et al., 2007).

El sulfuro de hidrógeno formado por los MSR reacciona en su forma disociada con los metales disueltos en el medio para formar precipitados de sulfuros metálicos (Muyzer y Stams, 2008) los cuales, posteriormente, pueden ser removidos del sistema.

En el siguiente capítulo se presenta la metodología a seguir en esta investigación experimental.

CAPÍTULO III

Metodología

Para cumplir con los objetivos de esta tesis, se llevaron a cabo varias actividades divididas en cinco fases principales de trabajo: 1) Caracterización del agua de proceso, 2) reactores, 3) instalación y arranque del RALLFA II, 4) determinación de parámetros de seguimiento, 5) análisis y comparación simple de los datos entre los dos biorreactores. Cada una de las fases se detalla a continuación.

3.1. Caracterización del agua de operación unitaria de flotación

Las muestras de aguas se toman de la operación de flotación de una mina cooperante ubicada en el municipio de Zacazonapan, estado de México, México. El transporte de las muestras fue en contenedores de plástico de 19 L de capacidad, desde la mina cooperante a los Laboratorios 301, 302 y 303 del Edificio E-3 del Conjunto E de la Facultad de Química de la UNAM sin refrigeración. Una vez en los laboratorios se mantienen en refrigeración a 4°C hasta su uso.

En el laboratorio se determinaron, para cada lote de agua que llega, los parámetros para la caracterización del agua proveniente de la operación unitaria de flotación de la mina cooperante. Dichos parámetros son: Valor de pH, conductividad eléctrica (Ce), demanda química de oxígeno (DQO), sulfuros (S^{2-}), sulfatos (SO_4^{2-}), nitratos (NO_3^-), fósforo total como fosfatos (PO_4^{3-}), sólidos totales (ST), sólidos disueltos totales (SDT), sólidos volátiles totales (SVT) y concentración de metales (Pb, Zn, Cu y Fe). La metodología utilizada se muestra en la Tabla 3-1.

3.2. Reactores

La eliminación de metales pesados por reducción de sulfatos ha sido estudiada en varios tipos de biorreactores tales como los reactores de tanque con agitación rápida (RTAR) (Nagpal et al., 2000; Sahinkaya et al., 2009), los reactores anaerobios de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA) (Lenz et al., 2008), los biorreactores sulfidogénicos fuera de línea (Gonçalves et al.,

2007), los reactores de lecho fijo (RLF) (Kaksonen et al., 2003; Viggi et al., 2010) y los reactores de barrera permeable (RBP) (Bartzas et al., 2006), entre otros.

Tabla 3-1. Parámetros determinados para la caracterización del agua de la operación unitaria de flotación, influente y efluente de los RALLFA

Parámetro	Método usado:	Norma mexicana
pH	Electrométrico	NMX-AA-008-SCFI-2011 (DOF, 2011)
Demanda química de oxígeno (DQO)	Digestión ácida y colorimetría	NMX-AA-030-SCFI-2001 (DOF, 2001a)
Sulfuros	Azul de metileno	NMX-AA-084-1982 (DOF, 1982)
Ion sulfato	Turbidimetría	NMX-AA-074-1981 (DOF, 1981)
Nitratos	Espectrofotométrico Ultravioleta	NMX-AA-079-SCFI-2001 (DOF, 2001d)
Alcalinidad	Valoración de la muestra	NMX-AA-036-SCFI-2001 (DOF, 2001b)
Temperatura	Medición directa	NMX-AA-007-SFCI-2013 (DOF, 2013)
Fósforo total, como fosfatos	Colorimétrico	NMX-AA-029-SFCI-2001 (DOF, 2001e)
Sólidos y sales disueltas	Diferencia de masas, evaporación y calcinación	NMX-AA-034-SFCI-2015 (DOF, 2015)
Metales	Espectrometría de absorción atómica	NMX-AA-051-SCFI-2001 (DOF, 2001c)

Las normas mexicanas están citadas de acuerdo con el Diario Oficial de la Federación correspondiente (DOF)

Con el objeto de diferenciar los reactores a comparar se denotaron de la siguiente forma: RALLFA I al reactor que ya está operando de forma estable y RALLFA II al reactor nuevo que se arrancó.

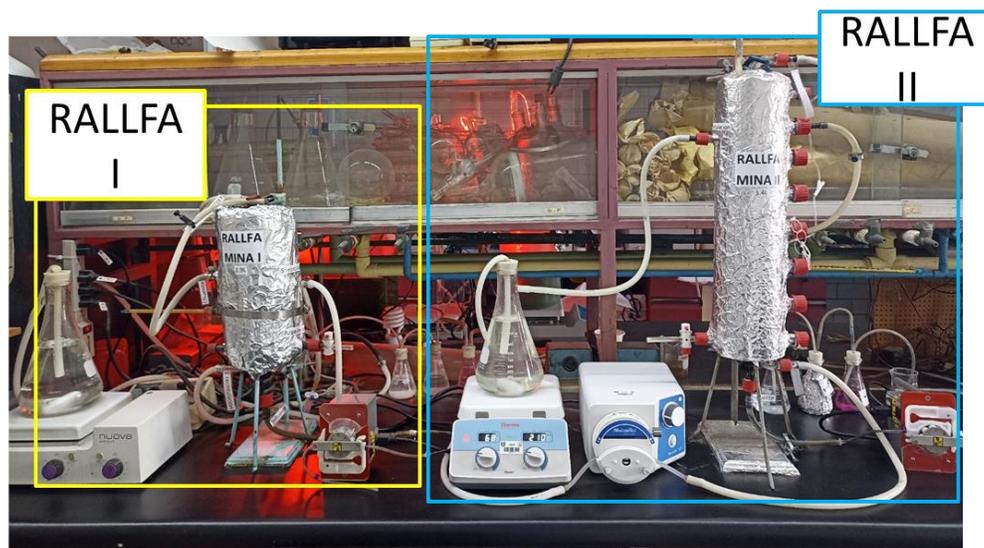


Figura 3-1. Reactores RALLFA que se utilizaron en la investigación

Por ello, la investigación inició con la adquisición de un reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA) a escala de laboratorio. El diseño del RALLFA II se basó en el del RALLFA I realizado por Ojeda-Berra (2010), con la diferencia de que este tiene las siguientes características: diámetro externo de 12 cm y una altura de 30 cm, un volumen del sistema de 2.2 L y un volumen útil de 1.9 L; además, solamente cuenta con una entrada y dos salidas, una de ellas para el efluente acuoso y la otra para el gaseoso.

El RALLFA II fue construido de vidrio por la empresa SEV (Puebla, México), siguiendo las instrucciones de esta investigación. Tiene un diámetro externo de 12 cm y una altura de 55 cm. Cuenta con un serpentín a través del cual se hace pasar agua a 30°C, medida con un termómetro de mercurio, dosificada con una bomba peristáltica marca MasterFlex modelo 07514-10 y con una manguera de teflón de 3.1 mm de diámetro interno para mantener la temperatura constante dentro del sistema. Uno de los puertos se usó para contener el termómetro de mercurio, de forma permanente, y corroborar la temperatura al interior del reactor. El serpentín tiene una altura de 40 cm (Figura 3-2). El volumen total es de 3.8 L y el de operación de 3.4 L.

En el extremo inferior del reactor se tiene una forma cónica (Pm0) por donde se llevó a cabo la alimentación mediante una bomba peristáltica marca Ismatec ISM847B con una manguera de teflón de 1.6 mm de diámetro interno.

En la parte superior se encuentran las salidas de biogás y del efluente líquido (Pm7) mediante un sistema conocido como separador de tres fases. Este hace que los gránulos de biomasa anaerobia permanezcan dentro del reactor y se evite que las burbujas de biogás las arrastren hacia arriba y se salgan del reactor con el efluente tratado, reduciendo el tiempo de retención celular (TRC), en el RALLFA II, que es justamente una de sus fortalezas.

Además, el reactor tiene cinco puntos de muestreo (Pm1 a Pm6, exceptuando el Pm3 empleado para el termómetro fijo) para dar seguimiento a los parámetros fisicoquímicos de cada una de las muestras obtenidas a diferentes alturas, como se puede observar en la Figura 3-3.

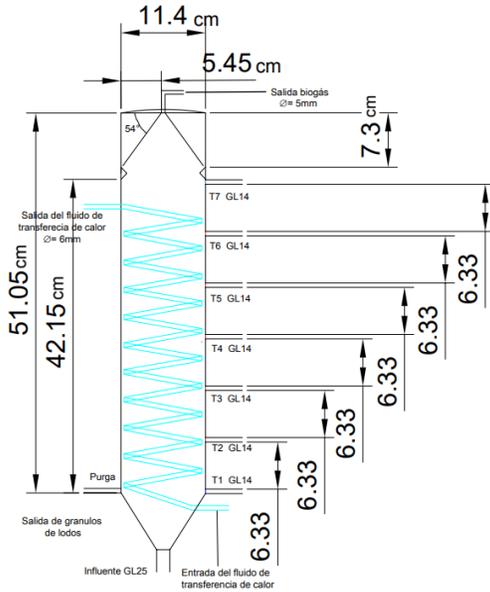


Figura 3-2. Esquema del RALLFA II

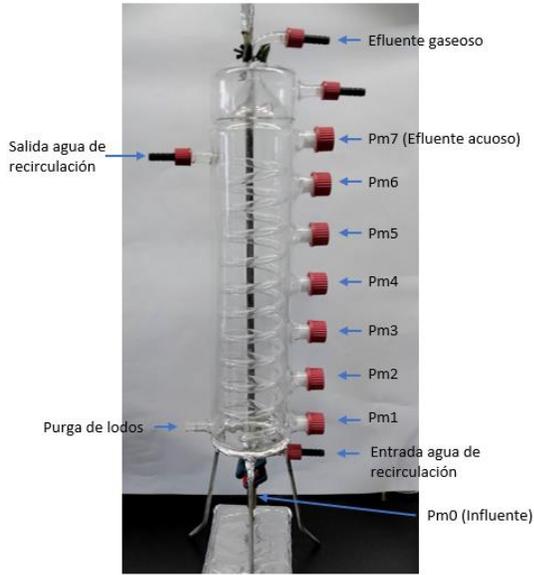


Figura 3-3. RALLFA construido

Los reactores tienen un diseño similar salvo las dimensiones, como ya se mencionó anteriormente. Una de las principales razones del escalamiento del proceso, es por los puntos de muestreo intermedios del RALLFA II.

Estos puntos permitirán conocer el comportamiento de los parámetros en la zona activa del reactor (DQO, sulfatos, sulfuros, entre otros), que servirán para investigaciones futuras sobre la simulación de los procesos que se llevan a cabo dentro del reactor buscando el ahorro de energía y la eficiencia mediante la obtención de un modelo termodinámico.

Otra razón, es que servirá para conocer las partes del sistema que puedan ser mejoradas antes de un escalamiento a planta piloto en la mina cooperante.

Ambos reactores operaran a las mismas condiciones de temperatura (28°C), tiempo de residencia hidráulico (12.66 días) y similar relación DQO/Sulfatos (2.5 ± 0.2). Estos valores y otras características se muestran en la Tabla 3-2, para que los y las lectoras puedan realizar la comparación del desempeño de los reactores en el tratamiento del efluente proveniente de la operación unitaria de flotación.

Tabla 3-2. Resumen de las características y parámetros de operación de los reactores a comparar

Parámetro/característica	RALLFA I	RALLFA II
Altura	30 cm	55 cm
Diámetro	12 cm	12 cm
Volumen del sistema	2.2 L	3.8 L
Volumen de útil	1.9 L	3.4 L
Calefacción	Serpentín interno	Serpentín interno
Temperatura	28°C	28°C
Lodos	633 mL	1135 mL
Relación DQO/sulfatos	2.65±0.23	2.75±0.27
TRH	12.66 días	12.66 días
Puntos de muestreo intermedios	0	5

3.3. Instalación y arranque del RALLFA II

El reactor se instaló utilizando un soporte de 90 cm, un anillo de 11 cm de diámetro y dos pinzas de tres dedos. También, fue recubierto, con fibra de vidrio sostenida con papel y, por último, una capa de aluminio, procurando recubrir la parte superior, el cono inferior y la pared vertical para evitar pérdidas de energía calorífica (Figuras 3-4 y 3-5) (Leal-Gutiérrez, 2021).

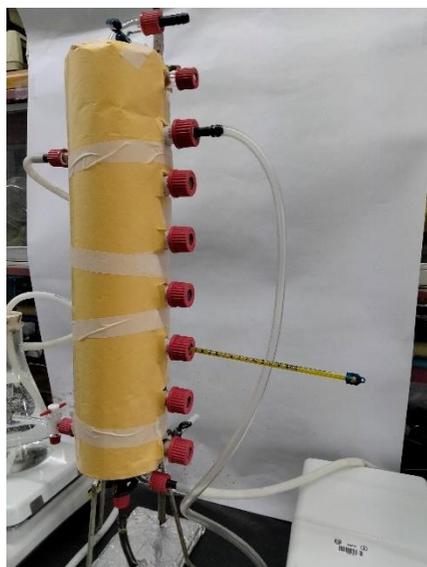


Figura 3-4. Recubrimiento con fibra de vidrio del RALLFA II para mejorar la eficiencia energética



Figura 3-5. Instalación final del RALLFA II con el sistema de calentamiento con agua

El agua caliente que recircula por el serpentín se provee a través de una plancha eléctrica de calentamiento marca Thermo Scientific Cimarec⁺ que calienta el agua contenida en un matraz

tipo Kitasato de 1 litro. El sistema de recirculación tiene el objetivo de mantener una temperatura de operación de $28\pm 2^{\circ}\text{C}$; con el fin de observar su comportamiento a la temperatura ambiente de la zona donde se encuentra la mina cooperante.

La duración del arranque de cualquier reactor depende de los parámetros biológicos, químicos y físicos, está influenciada por la concentración y composición de las aguas residuales, el volumen, la actividad y la adaptación del inóculo, las condiciones ambientales, parámetros de operación y, por último, la configuración del reactor (Ojeda-Berra, 2008).

El arranque de este reactor se realizó por etapas llevando un seguimiento con pruebas analíticas, observando y registrando su comportamiento siendo estas pruebas las que marcaron que el arranque del reactor fuera correcto.

3.3.1. Primera etapa: Inoculación del sistema mediante la adición de 1135 mL de lodos provenientes de una de las plantas de tratamiento de agua de Ciudad Universitaria, localizada en la calle Cerro del Agua (Figura 3-6).

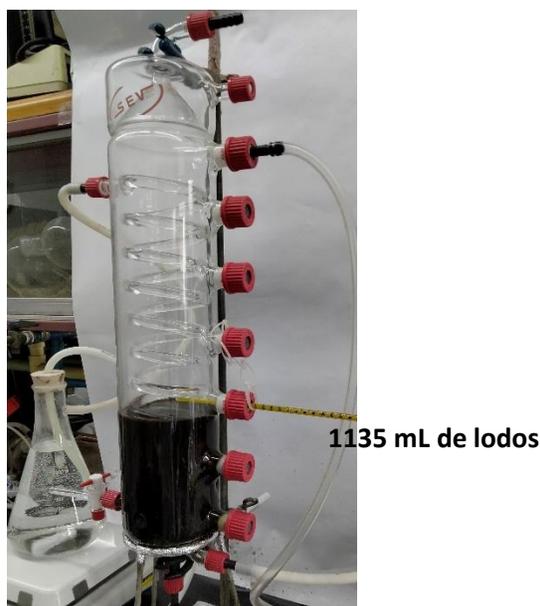


Figura 3-6. Inoculación del RALLFA II

Los lodos utilizados para la inoculación del reactor fueron caracterizados de acuerdo con la NOM-004-SEMARNAT-2002, en la cual se presentan los parámetros, especificaciones y límites máximos permisibles de contaminantes para el uso de lodos y biosólidos.

Para esta investigación se determinaron los parámetros de sólidos totales y disueltos (Anexo A.6) y metales (Anexo A.7).

3.3.2. Segunda etapa: Alimentación del reactor por lotes con el medio de cultivo general señalado en el siguiente párrafo. Diariamente, durante 13 días se introdujeron mediante una bomba peristáltica marca Ismatec ISM847B 270 mL de este medio de cultivo general para microorganismos anaerobios. Esto obedece al hecho de que el tiempo de residencia hidráulico en este nuevo reactor es de 13 días con objeto de que pueda compararse con el reactor más pequeño con un volumen de trabajo de 1.9 L que está operando desde hace varios años y se encuentra ya estable (Calixto-Cano, 2018; Leal-Gutiérrez, 2021).

La preparación del medio de cultivo general se realizó en una cámara anaerobia. Primero, se prepararon 1 litro de cada una de las soluciones minerales 1, 2 y 3, traza de minerales y de oligoelementos. Posteriormente, se preparó la solución del medio de cultivo con las cantidades de las soluciones ya mencionadas y los reactivos faltantes que se muestran en la Tabla 3-2. Se caracterizó de manera genérica evaluando su demanda química de oxígeno y su contenido de carbono total.

3.3.3. Tercera etapa: Se siguió alimentando el reactor por lotes diariamente durante los siguientes 13 días. En esta etapa fue con 270 mL de medio de cultivo específico para microorganismos sulfato reductores (MSR), conocido como medio de Baars (Vergara-Salgado, 2010).

El medio de cultivo específico se preparó de forma similar al medio de cultivo general, utilizando las soluciones minerales 1 y 2 ya preparadas, junto con los reactivos faltantes que se muestran en la Tabla 3-3. Y, de la misma forma, se caracterizó midiendo DQO y carbono total.

Tabla 3-3. Preparación de medios de cultivo (Modificada de Vergara-Salgado, 2010)

Medio de cultivo general			Medio de cultivo MSR	
Soluciones	Cantidad	Contenido en g/L	Soluciones	Cantidad
Solución mineral 1	50 mL	6 g K ₂ HPO ₄	Solución mineral 1	50 mL
Solución mineral 2	50 mL	6 g KH ₂ PO ₄	Solución mineral 2	50 mL
		6 g (NH ₄) ₂ SO ₄		
		12 g NaCl		
		2.6 g MgSO ₄ ·7H ₂ O		
Solución mineral 3	500 mL	0.16 g CaCl ₂ ·2H ₂ O	Resazurina (0.1%)	1 mL/L
		0.67 g KCl		
		5.5 g MgCl ₂ ·2H ₂ O		
		6.9 g MgSO ₄ ·7H ₂ O		
		0.5 g NH ₄ Cl		
Trazas de minerales	10 mL	0.28 g CaCl ₂ ·2H ₂ O	Solución FeSO ₄ ·7H ₂ O (2%)	0.5 mL/L
		0.28 g K ₂ HPO ₄		
		1.5 g ácido nitrilotriacético		
		3 g MgSO ₄ ·7H ₂ O		
		0.5 g MnSO ₄ ·2H ₂ O		
		0.1 g NaCl		
		0.1 g FeSO ₄ ·7H ₂ O		
		0.1 g CoSO ₄ o CoCl ₂		
		0.1 g CaCl ₂ ·2H ₂ O		
		0.1 g ZnSO ₄		
		0.001 g CuSO ₄ ·5H ₂ O		
0.01 g AlK(SO ₄) ₂				
0.01 g H ₃ BO ₃				
0.01 g Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O				
Solución de oligoelementos	10 mL	0.002 g biotina	Cisteína	0.5 g/L
		0.002 g ácido fólico		
		0.010 g piridixina		
		0.005 g tiamina		
		0.005 g riboflavin		
		0.005 g ácido nicotínico		
		0.005 g pantotenato de calcio		
		0.00001 g vitamina B12		
		0.005 g ácido para-amino benzoico		
		0.005 g ácido lipoico		
NaCl	18 g		Ácido bromoetanol sulfónico	75 mM
NH ₄ Cl	1.25 g			
FeSO ₄ ·7H ₂ O	0.002 g			
Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ ·7H ₂ O	0.02 g			
NaHCO ₃	7.5 g			
Acetato de sodio	2.5 g		Solución de ácido láctico neutralizado	8.5 mL/L
Formato de sodio	2.5 g			
Extracto de levadura	2.0 g			
Tripticasa	2.0 g			
Cisteína	0.6 g			
Na ₂ S·9H ₂ O	0.6 g			

3.3.4. Cuarta etapa: En esta etapa se alimentó con 270 mL de solución, la cual se preparó con medio de cultivo específico MSR y agua proveniente de la operación unitaria de flotación en distintas proporciones, como se muestra en la Tabla 3-4. Además, se le adicionó bicarbonato de sodio para tener un pH neutro en la solución y, en caso de ser necesario, se agregó una fuente adicional de carbono para la transformación de los sulfatos a sulfuros por los MSR. El incremento del porcentaje de agua proveniente de la operación unitaria de flotación se hizo tomando como criterio la capacidad del RALLFA para generar alcalinidad, ya que uno de los problemas más comunes durante la etapa de arranque es la acumulación de ácidos grasos volátiles (AGV), lo cual puede llevar a una total acidificación si no se procede con cuidado.

Tabla 3-4. Proporciones de medio de cultivo MSR y agua proveniente de la operación unitaria de flotación

Ciclo (13 días)	% Medio de cultivo MSR	% Agua del proceso de flotación	Bicarbonato adicionado, g	Ácido láctico* adicionado, mL
1	90	10	-	-
2	80	20	-	-
3	70	30	-	-
4	60	40	-	-
5	50	50	-	-
6	40	60	-	-
7	30	70	0.5	0.3
8	20	80	0.7	0.6
9	10	90	1	0.9

*La concentración de ácido láctico según la etiqueta de la empresa fabricante es de 85%

3.3.5. Quinta etapa: Consistirá en ir eliminando la adición de bicarbonato de sodio que se incluyó en la alimentación, indicando que los microorganismos ya están produciendo CO₂ por su metabolismo y que el sistema se irá acercando al periodo de estabilidad.

3.4. Determinación de los parámetros de seguimiento

3.4.1. RALLFA I

Durante 16 semanas se llevó a cabo el seguimiento de la operación del RALLFA I. Este tuvo una alimentación similar a la del reactor nuevo, es decir, una solución de 149 mL del proceso de

flotación, 1 mL de ácido láctico y 0.2 g de bicarbonato de sodio. Diariamente se realizó la determinación del pH y conductividad eléctrica en el influente y efluente líquido del reactor y, una vez a la semana se determinaron las concentraciones de sulfuros, sulfatos y demanda química de oxígeno (DQO) en ambas corrientes. La concentración de metales disueltos (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} y Pb^{2+}) en el influente fue caracterizada cuatro veces durante las semanas de monitoreo y en el efluente fue caracterizada una vez a la semana.

3.4.2. RALLFA II

Durante el arranque del RALLFA, los parámetros de seguimiento (mediciones al influente, efluente y diferentes niveles en el RALLFA) indicaron la efectividad de la bioconversión biológica dentro del mismo, especialmente la de los sulfatos a sulfuros. Dichos parámetros de seguimiento fueron: Valor de pH, conductividad eléctrica (Ce), factor de alcalinidad (α), demanda química de oxígeno (DQO), nitratos (NO_3^-), sulfatos (SO_4^{2-}), sulfuros (S^2), fósforo (PO_4^{3-}), sólidos totales (ST), sólidos disueltos totales (SDT), sólidos suspendidos totales (SST), sólidos volátiles totales (SVT) y concentración de metales (Pb, Cu, Zn, y Fe). Se midió también carbono orgánico total (COT) para cuando se considere necesario realizar un balance de carbono. Para determinar estos parámetros, se utilizaron las normas mexicanas correspondientes al parámetro que se desee cuantificar, como se mostró en la Tabla 3-1 y la metodología detallada se puede consultar en el Anexo A.

Las muestras del agua de la operación unitaria de flotación y del influente se tomaron de forma directa para ser analizadas. La toma de muestras en cada uno de los puntos de muestreo a diferentes niveles fue antes de la alimentación del reactor para conservar la representatividad al nivel donde se tomaron. La extracción de la muestra fue de forma descendente (del punto Pm6 al Pm1 exceptuando el Pm3 donde se encuentra el termómetro) y se utilizaron jeringas para obtenerlas evitando que ingrese oxígeno al reactor. Posterior a la alimentación del efluente total se tomaba la muestra de este para ser analizada. Los parámetros por determinar dependieron del tipo de muestra. En la Tabla 3-5 se muestra el plan de trabajo seguido para la determinación de los parámetros de seguimiento.

Tabla 3-5. Parámetros por determinar en las muestras

Parámetro	Muestra			
	Agua flotación	Influyente	Pm1 - Pm6	Efluente
pH	X	X	X	X
Conductividad eléctrica	X	X	X	X
Factor de alcalinidad (α)				X
DQO	X	X	X	X
Nitratos	X	X		X
Sulfatos	X	X	X	X
Sulfuros	X	X	X	X
Sólidos	X	X		X
Metales	X	X		X
Fósforo total (PO_4^{3-})	X	X		X
Carbono orgánico total (COT)	X	X		X

La alimentación del reactor se realizó utilizando la bomba peristáltica antes mencionada. El efluente acuoso era depositado en un matraz Erlenmeyer³, como ocurre actualmente con el reactor ya estable (Leal-Gutiérrez et al., 2021). El efluente gaseoso se recibió en una bolsa de muestreo en la cual se puede corroborar la generación de gases dentro del reactor y cuando no se muestreaba el biogás, la manguera del efluente gaseoso se conectó a un sistema de lavado de gases. Dicho sistema está conformado por tres matraces conectados en serie, el primero contiene una solución saturada de carbonato de sodio, el segundo por una solución de acetato de zinc y el último, con una solución de hidróxido de sodio.

La concentración de sulfuro en el biogás se midió utilizando los tubos de control Dräger para medir H_2S . Esta técnica es colorimétrica, ya que en los tubos se encuentran sales de cobre que al reaccionar con el H_2S producen un viraje de la coloración de un azul claro a negro. Para ello se tomaron muestras del biogás de 100 cm^3 de la bolsa de muestreo utilizando una bomba manual TUV 12 DRÄGER, modelo 31. Una vez colocado el tubo en la bomba se aspiró la muestra del biogás, posteriormente se aspiraron dos carreras de la bomba con aire limpio de H_2S . Finalmente, se lee la indicación de la longitud total de la coloración.

³ Este efluente tratado anaerobiamente se caracterizará en otra etapa de la investigación y se verá la pertinencia de conectarlo con un sistema de humedales artificiales como un tratamiento terciario

El seguimiento comenzó a partir de la etapa 2, en la cual solamente se determinaron el pH y el factor alfa en el efluente cuando se cumpliera el primer ciclo de 13 días del tiempo de residencia del reactor. De forma similar, en la tercera etapa solamente se midió el pH y el factor alfa en el efluente de forma diaria. A partir de la cuarta etapa se inició la determinación de todos los parámetros de seguimiento de acuerdo con la Tabla 3-4 con excepción de los metales que se harán en la segunda etapa cuando el reactor alcance la estabilidad completa.

3.5. Análisis y comparación de datos de los dos biorreactores

Con los datos de los parámetros determinados se realizó el análisis de ambos biorreactores para conocer el comportamiento de cada uno de ellos con respecto de la etapa de arranque y la etapa de estabilización. Asimismo, se compararon los datos obtenidos con los dos reactores. La evaluación de su comportamiento consistió en la capacidad que tienen los reactores para la remoción de materia orgánica medida como DQO y COT, la sulfato-reducción y los porcentajes de remoción de metales del efluente líquido de salida.

En el siguiente capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos y su análisis a la luz de la información experimental previa y la literatura consultada a lo largo de estos cuatro semestres.

CAPÍTULO IV

Resultados y discusión

4.1. Caracterización del agua de la operación unitaria de flotación

En la Tabla 4-1 se resume la variabilidad de los parámetros medidos para la caracterización del último lote recibido del agua proveniente de la operación unitaria de flotación de la mina. Los datos mostrados evidencian la variabilidad en la composición y concentración del agua de flotación (llamada en investigaciones previas AP), ligada probablemente al volumen de agua en almacenamiento y la homogenización al tomar la muestra.

Tabla 4-1. Datos de caracterización del agua proveniente de la operación unitaria de flotación (AP)

Parámetro	AP
pH	2.98±0.38
DQO [mg/L]	161±19
Sulfatos [mg/L]	937±159
Nitratos [mg/L]	8182±340
Sulfuros [mg/L]	4.19±1.31
Fosfatos [mg/L]	202±40*
COT [mg/L]	13.79±2.7
Fe [mg/L]	0.150±0.006
Zn [mg/L]	0.668±0.009
Cu [mg/L]	0.129±0.004
Pb [mg/L]	0.131±0.012
ST [mg/L]	6750±367
SVT [mg/L]	1140±155
Relación DQO:Sulfatos	0.17

*El dato debe ser corroborado debido al ajuste de pH

Las características del agua son típicas de un agua de proceso de flotación, ya que contiene bajos valores de pH, altas concentraciones de sulfatos, metales disueltos presentes y nutrientes como fosfatos y nitratos provenientes probablemente de los reactivos de flotación (Pacheco-Gutiérrez, 2006). De los metales en solución se puede notar que el de mayor concentración es el zinc y el de menor concentración es el cobre (la calcopirita es el mineral menos abundante en la mena en contraste con los otros minerales como esfalerita, galena y piritita).

Los valores de DQO pueden acreditarse a la adición de los reactivos químicos que modifican las propiedades de los minerales para favorecer la separación selectiva. La concentración de materia orgánica en el AP (161 mg/L) es muy baja para garantizar la remoción de los sulfatos, uno de los principales objetivos del tratamiento. Esto se deduce del valor de la relación DQO/sulfatos (0.17), la cual debe tener un valor estequiométrico de 0.67 (Vela et al., 2002); por lo que fue necesario adicionar una fuente de carbono al AP con el objetivo de aumentar la materia orgánica y que no fuera un reactivo limitante en la biotransformación de los sulfatos a sulfuros. La fuente de carbono fue ácido láctico según lo sugerido por Espinosa-González (2015) y Espinosa-González et al. (2019). De hecho, el medio de cultivo para los MSR contiene como fuente de carbono ácido láctico (Tabla 3.2 del capítulo anterior).

4.2. Arranque del RALLFA II

4.2.1. Primera etapa

En esta etapa se instaló el reactor y posteriormente se inocularon 1135 mL de lodos, de los cuales se realizó su caracterización empleando pH, conductividad eléctrica, concentración de metales, sólidos totales y sólidos volátiles totales, obteniendo los datos de la Tabla 4.2.

Tabla 4-2. Datos de caracterización de lodos

Parámetro	Lodos
pH	8.456
Ce [mS/cm]	13.9 mS/cm
Fe [mg/L]	45.2 mg/L
Zn [mg/L]	4.86 mg/L
Cu [mg/L]	1.58 mg/L
Pb [mg/L]	2.98 mg/L

Posterior a la inoculación de los lodos, el reactor se dejó en un periodo de sedimentación (4 días) a las condiciones de operación (28°C).

4.2.2. Segunda etapa

Durante esta etapa el reactor fue alimentado con 270 mL de medio de cultivo general (MCG) para microorganismos anaerobios con un pH de 10.24 ± 0.11 y una conductividad eléctrica de 41.5 ± 0.9 mS/cm. El primer efluente se obtuvo hasta el día 9. Durante esta etapa tuvo un pH de 8.42 ± 0.28 y una conductividad eléctrica de 27.71 ± 5.05 mS/cm.

4.2.3. Tercera etapa

En esta etapa se alimentaron 270 mL de medio de cultivo específico para microorganismos sulfato reductores (MC-MSR) el cual tenía un pH de 4.57 ± 0.05 al inicio de la etapa con el fin de neutralizar el efluente.

Posteriormente, se alimentó con un pH de 6.89 ± 0.09 . De esta forma se logró que el efluente pasara de un pH de 8.24 ± 0.51 al inicio de la etapa a un pH de 7.52 ± 0.04 al finalizar.

4.2.4. Cuarta etapa

En esta cuarta etapa ya se dosificaron diferentes proporciones del agua en estudio con respecto del medio de cultivo para los microorganismos sulfato-reductores. A los periodos de alimentación donde se cambiaron las proporciones de agua y medio de cultivo se les denominó ciclos. La preparación es como se muestra en la Tabla 4-3; en la misma tabla se presentan los valores promedio de los parámetros de seguimiento que se determinaron diariamente en el influente y efluente del reactor.

En el sexto ciclo, como se verá en el siguiente inciso, fue necesario adicionar, tanto bicarbonato de sodio como ácido láctico, ya que los datos de valor de pH, alcalinidad y de DQO indicaron la pertinencia de hacerlo de acuerdo con investigaciones precedentes (Calixto-Cano, 2018; Cuéllar-Briseño, 2019; Leal-Gutiérrez, 2021; Poblete-Mier, 2015). La adición del ácido láctico se realizó para elevar la concentración de materia orgánica y mantener una relación DQO:Sulfatos de 2.7 ± 0.2 , similar a la del RALLFA I. En cambio, el bicarbonato de sodio se añadió para subir el

valor de pH del influente, el cual disminuyó por el incremento del volumen del agua la operación unitaria de flotación y el ácido láctico. Además, el bicarbonato de sodio ayudó a que el sistema no se acidificara, ya que en el arranque del reactor los microorganismos aún no son capaces de mantener los valores de alcalinidad.

Tabla 4-3. Valores promedio de pH y conductividad eléctrica (Ce) en el influente y efluente por ciclo

Ciclo (13 días)	% Medio de cultivo MSR*	% Agua de la operación de flotación	NaHCO ₃ [g]	Ácido láctico [mL]	Valor de pH influente	Valor de pH efluente	Ce influente	Ce efluente
1	80	20	-	-	6.94±0.14	7.34±0.08	11.62±0.36	19.22±1.8
2	70	30	-	-	6.90±0.18	7.19±0.03	10.05±0.31	14.59±0.9
3	60	40	-	-	6.90±0.08	7.21±0.06	9.49±0.19	11.81±0.4
4	50	50	-	-	6.06±0.37	7.31±0.05	8.40±0.21	10.05±0.4
5	40	60	-	-	5.50±0.15	7.24±0.07	7.93±0.18	9.20±0.2
6	30	70	0.5	0.3	5.92±0.05	7.13±0.04	8.83±0.06	9.31±0.1
7	20	80	0.7	0.6	5.54±0.07	7.12±0.03	9.02±0.20	9.49±0.1
8	10	90	1	0.9	5.45±0.11	7.07±0.05	9.50±0.21	9.72±0.2
9	0	100	1.5	1.4	5.61±0.08	7.1±0.04	10.23±0.18	10.23±0.13

*MSR: Microorganismos sulfato-reductores

4.3. Seguimiento de los reactores

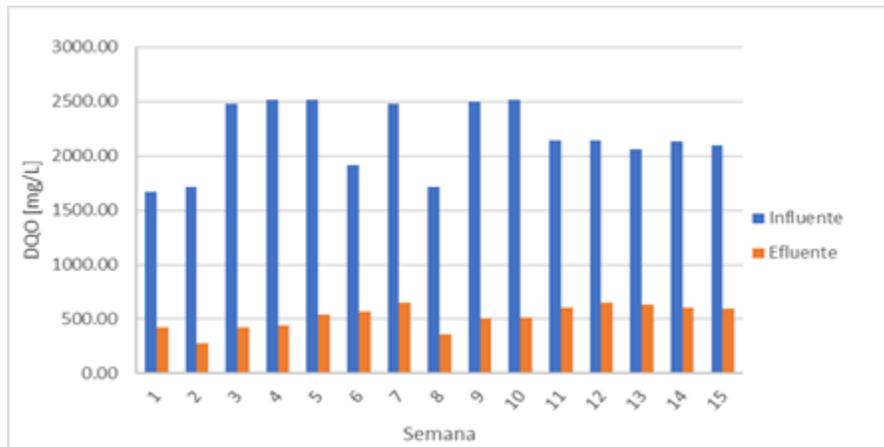
4.3.1. RALLFA I

4.3.1.1. Degradación de la DQO

En la Gráfica 4-1 se presentan las concentraciones de DQO en el influente y efluente del RALLFA I, donde se logró una remoción promedio de DQO del 76±5%.

La biodegradación de la materia carbonosa en el proceso demuestra la actividad de los MSR que ocurre dentro del reactor.

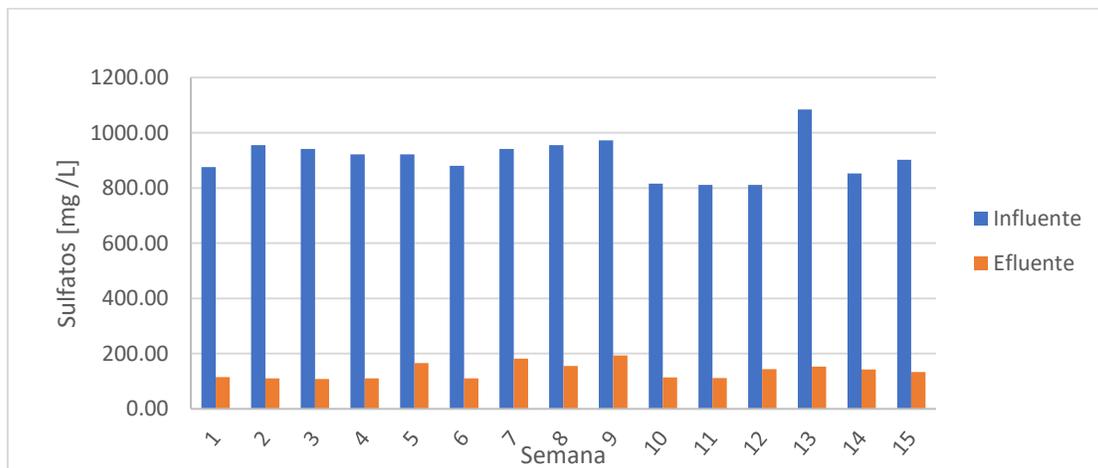
Para conocer la acción específica de los microorganismos se debe analizar la transformación de los sulfatos a sulfuros en el RALLFA I.



Gráfica 4-1. Comportamiento de la DQO en el RALLFA I

4.3.1.2. Sulfato-reducción

En la Gráfica 4-2 se presenta la concentración de los sulfatos en ambas corrientes (influyente y efluente) del RALLFA I, donde se alcanza una degradación promedio del $85\pm 3\%$ de los sulfatos.



Gráfica 4-2. Comportamiento de los sulfatos en el RALLFA I

De acuerdo con la sección 2.8, esta degradación tiene como resultado la generación de sulfuros al interior del reactor, que se confirmó experimentalmente con el aumento de la concentración de sulfuros, desde 7.5 mg/L en el influente hasta una concentración promedio en el efluente líquido de 570.9 mg/L.

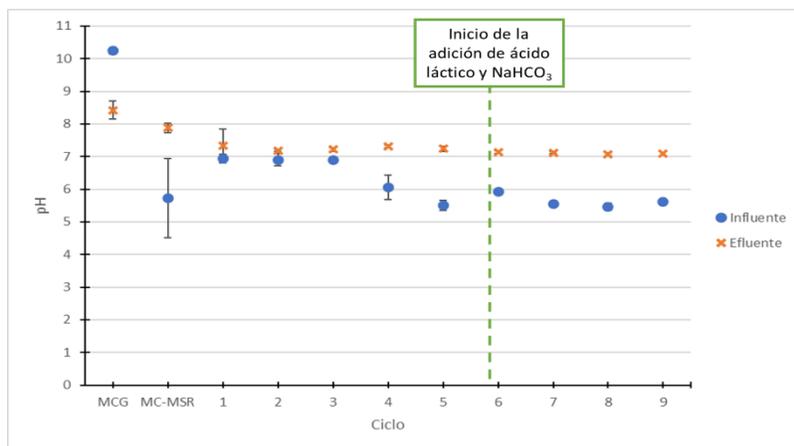
4.3.1.3. Remoción de metales

Ante la presencia de iones metálicos en el medio, parte de los sulfuros generados por los MSR reaccionaron con estos metales, llevándose a cabo la formación de sulfuros metálicos los cuales, al presentar una baja solubilidad, precipitan. Se determinó la concentración de cobre, zinc, hierro y plomo en el efluente del reactor durante el periodo de seguimiento, donde se alcanzó un porcentaje de remoción promedio del 52.8% del cobre, 84.5% del zinc, 46.4% del plomo y 62.3% del hierro en la fase líquida.

4.3.2. RALLFA II

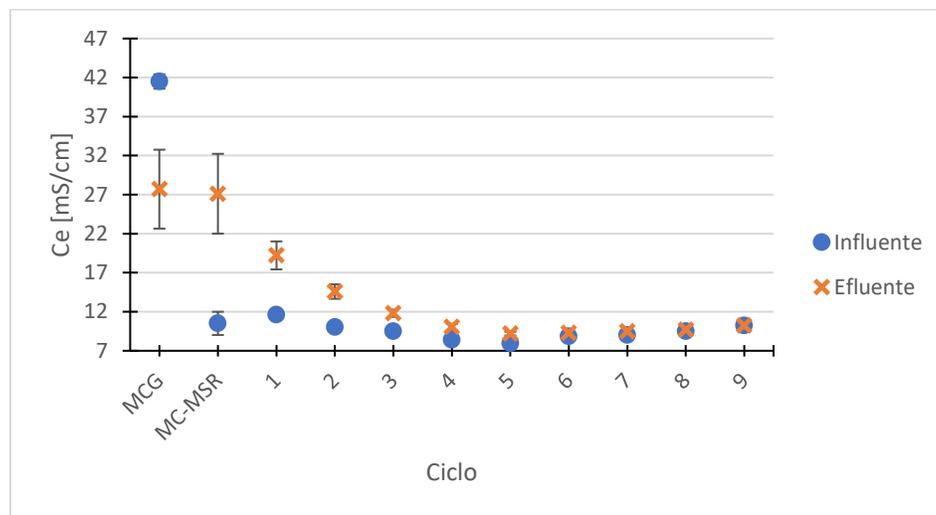
4.3.2.1. Caracterización de las corrientes de entrada y salida: pH, Ce, alcalinidad y DQO

La Gráfica 4-3 presenta los datos obtenidos de pH en el influente y efluente durante el arranque del reactor. Se puede observar que al inicio el influente tenía un pH mayor a 10 (por el medio de cultivo general, MCG). Posteriormente, con el medio de cultivo para microorganismos sulfato-reductores cuyo pH era ácido, al comenzar la etapa de mezcla entre el MC-MSR y AP, el pH en el influente se neutralizó hasta el momento en el que el agua de flotación, AP, disminuyó nuevamente el pH. Fue cuando se agregó el bicarbonato de sodio para alimentar con un pH entre 6 y 5.4. Por otro lado, el pH a la salida del reactor fue disminuyendo y tomó un comportamiento estable a lo largo del arranque, debido a los cambios que se aplicaron en la preparación de la corriente de alimentación.



Gráfica 4-3. Comportamiento del pH en el influente y efluente del RALLFA II por ciclo

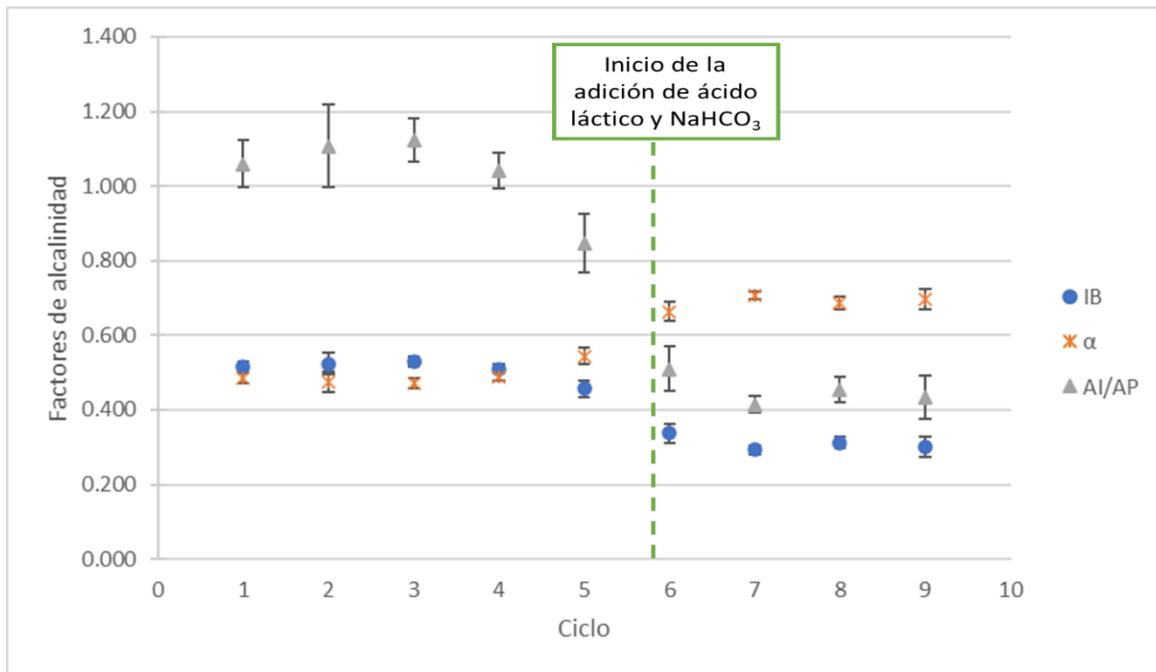
El comportamiento de la conductividad eléctrica en la entrada y salida del RALLFA II se observa en la Gráfica 4-4. La variabilidad de este parámetro es debida a la presencia de iones en solución. En la gráfica se puede observar que en las etapas donde se alimentó solamente con los medios de cultivo la conductividad eléctrica es alta, derivada de las sales utilizadas en su preparación (Tabla 3-2). Al ir aumentando el agua del proceso de flotación se nota que la conductividad eléctrica del influente disminuye proporcionalmente hasta que se añade el bicarbonato de sodio en el ciclo 6. En el efluente se puede ver que la conductividad disminuye rápidamente hasta el ciclo 5 donde toma un valor estable.



Gráfica 4-4. Comportamiento de la conductividad eléctrica en el influente y efluente del RALLFA II por ciclo

En la Tabla B-2 (Anexo B) se presentan los datos obtenidos para la alcalinidad y su representación gráfica se encuentra a continuación (Gráfica 4-5). En la gráfica se nota que el comportamiento del factor de alcalinidad IB es inverso al factor α . En los primeros 4 ciclos, el factor IB tomó valores entre 0.528 y 0.510, lo cual indica que la alcalinidad debida a los ácidos grasos volátiles es mayor a la bicarbonática, lo que se traduce en principios de acidificación del reactor y esto se comprueba con en la disminución de los valores de pH en el efluente. Entre el ciclo 5 y 6 el factor IB toma valores menores a 0.4 y mayores a 0.2, lo que indica que por lo menos el 60% de la alcalinidad total del sistema está en forma de alcalinidad bicarbonática (Pérez y Torres, 2008). Al finalizar el arranque del reactor y en la operación con 100% agua del proceso de flotación, el factor IB se mantiene dentro del rango de estabilidad (entre 0.2 y 0.4).

Con un comportamiento contrario, el factor α toma valores superiores a 0.5 en el ciclo 5, lo cual indica que el reactor arrancó de forma correcta, según Jenkins et al. (1983). Cuando se llegó al último ciclo (el 9, cuando se alimentó con 100% de agua de proceso de flotación, ácido láctico y bicarbonato de sodio), el factor α mantuvo valores superiores a 0.6.

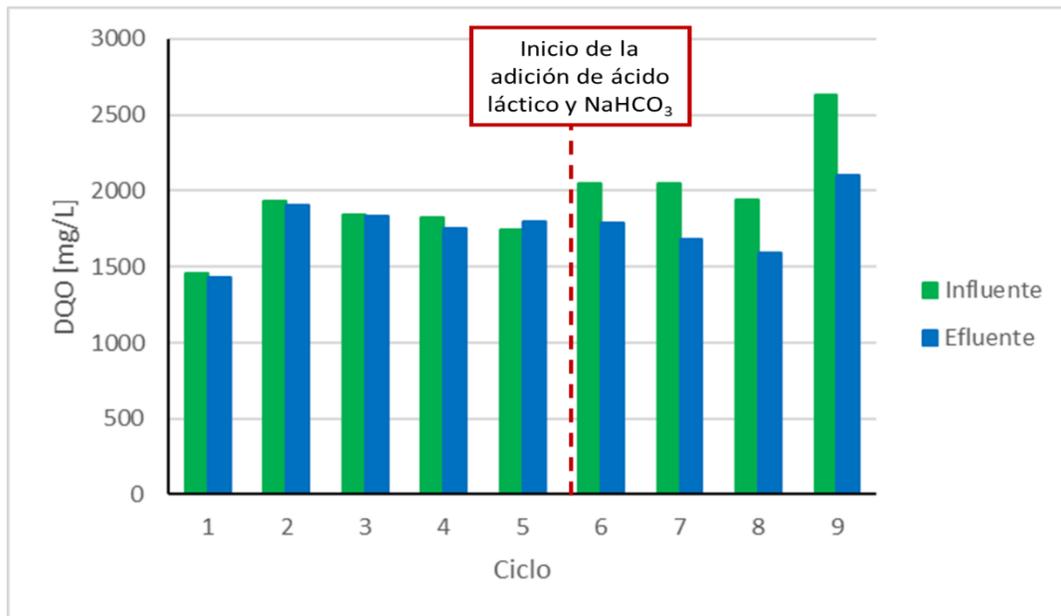


Gráfica 4-5. Comportamiento de factores de alcalinidad en el efluente del RALLFA II por ciclo [IB: Relación entre la alcalinidad debida a AGV y la alcalinidad total; α : Relación entre la alcalinidad bicarbonática y la alcalinidad total; AI/AP: relación entre alcalinidad debida a AGV y la alcalinidad bicarbonática]

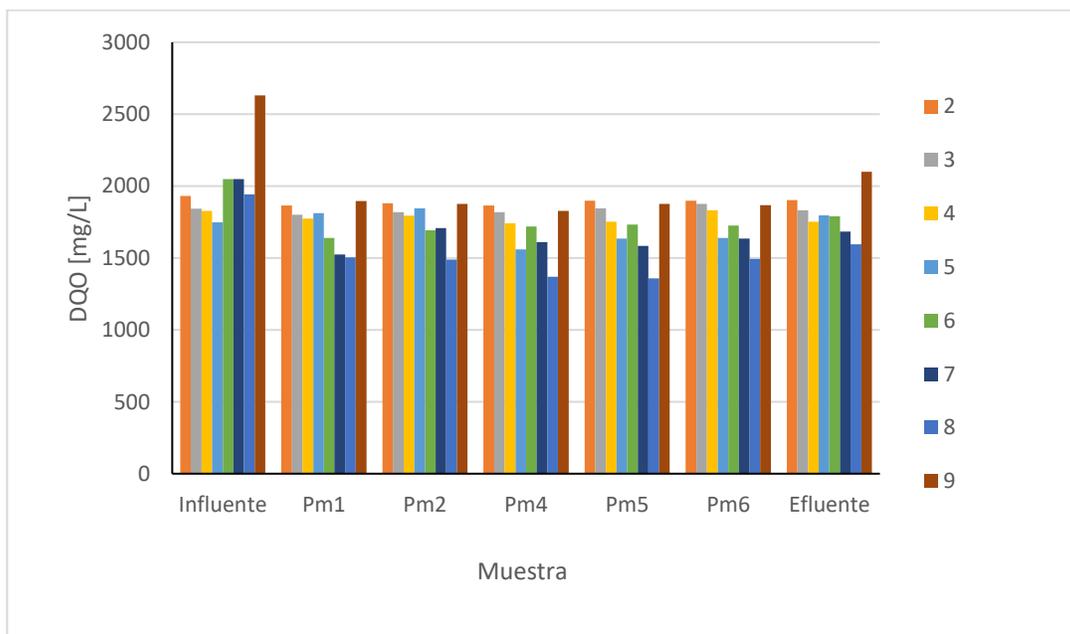
En la Gráfica 4-6 se presentan las concentraciones de DQO en el influente y efluente del RALLFA II, donde se puede observar que la remoción de DQO al inicio del arranque es mínima y aumentó en los ciclos donde se adicionó el ácido láctico como fuente de carbono adicional. Se obtuvo un 12.63% de remoción en el ciclo 6, 17.76% en el ciclo 7 y 17.95 en el ciclo 8 y en el último ciclo con 100% de agua de proceso 20.2%. Los datos de construcción de esta gráfica están en el Anexo B (como Tabla B-3).

Otro punto importante es que para esta variable sí se tomaron muestras en los puertos de muestreo del 1 al 6 recordando que el 3 era para la instalación del termómetro y no se toma muestra del interior del reactor.

En la Gráfica 4-7 se muestra el comportamiento de la DQO determinada en los puntos de muestreo. Se observa que hasta el ciclo 4 el valor de la materia orgánica no cambia con respecto al punto donde se mide. En cambio, a partir del ciclo 5 se observa que en los puntos P4, P5 y P6 se tienen concentraciones menores a las de la salida del reactor.



Gráfica 4-6. Comportamiento de la DQO en el RALLFA II por ciclo



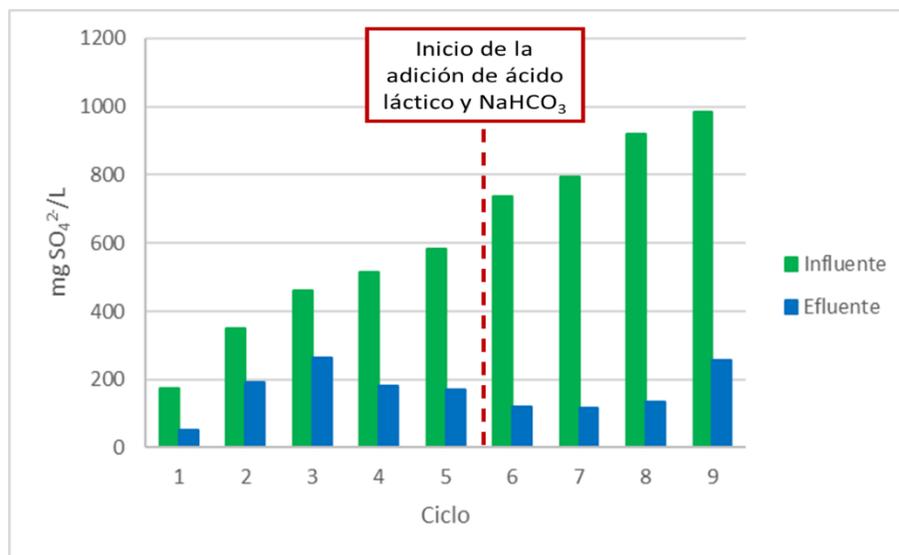
Gráfica 4-7. Comportamiento de la DQO en el RALLFA II por ciclo a las distintas alturas del reactor

En los ciclos donde se añadió el ácido láctico (Ciclos 6, 7 y 8) se observa una disminución del valor de DQO desde el punto P1 (lecho de lodos) y este valor continúa disminuyendo hasta el punto P5 y, posteriormente, sube la concentración. Este comportamiento está relacionado a que en los puntos P1 y P2 se encuentran los MSR que oxidan la materia orgánica, lo que explica su disminución.

4.3.2.2. Caracterización de las corrientes de entrada y salida: Sulfatos, sulfuros y COT

Sulfatos

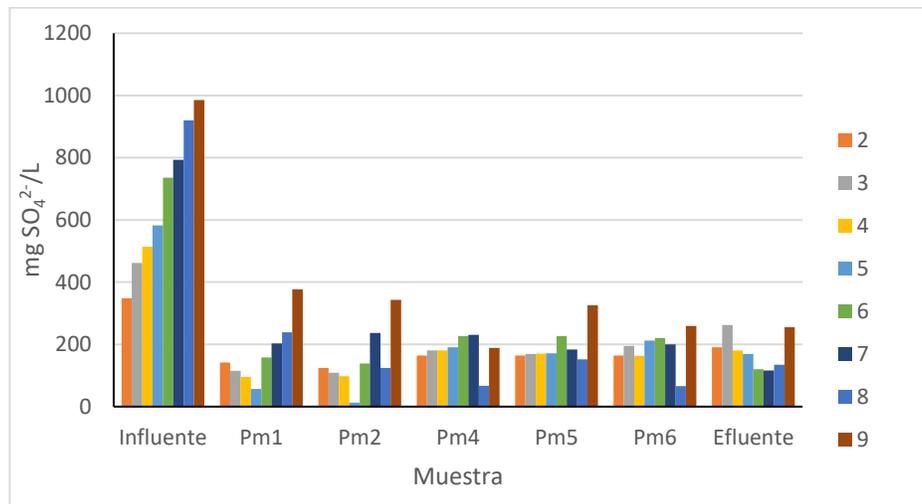
En la Gráfica 4-8 se presenta la concentración de sulfatos en el influente y efluente del RALLFA II.



Gráfica 4-8. Comportamiento de los sulfatos en el RALLFA II por ciclo

Se observó que la concentración de sulfatos aumentó a medida que incrementaba el agua de flotación en la preparación del influente. En contraste con la concentración de sulfatos, en el efluente el valor es menor, por lo que se comprueba la biotransformación de sulfatos a sulfuros. La transformación fue aumentando desde 43.2% en el ciclo 3 hasta 85.4% en el ciclo 7. Es importante mencionar que cada punto corresponde al promedio de dos réplicas, por lo que no hay desviación estándar. Al igual que lo que se hizo para la DQO, sí se tomaron muestras para los puntos 1, 2, 4-6 (Gráfica 4.9).

Se observa que la concentración de sulfatos disminuye drásticamente desde el punto P1, donde se encuentran los MSR, los que realizan la sulfato-reducción al oxidar la materia orgánica. En los ciclos del 2 al 6 la concentración de sulfatos tiene un comportamiento similar de disminuir en los puntos P1 y P2 y, posteriormente, aumentar un poco en los puntos posteriores y, finalmente, disminuir en la salida.



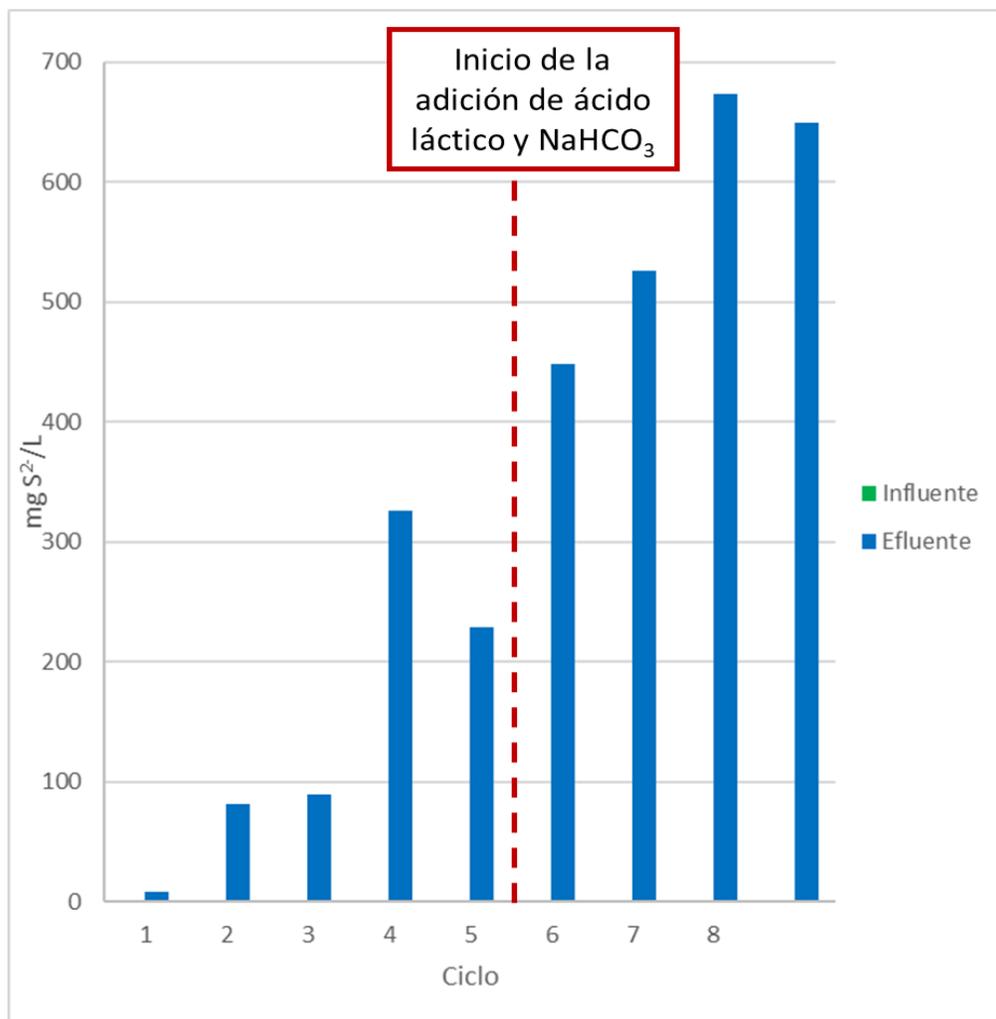
Gráfica 4-9. Comportamiento de los sulfatos en el RALLFA II por ciclo a las distintas alturas del reactor

Sulfuros

Derivado de la transformación de sulfatos a sulfuros en el interior del RALLFA, en la Gráfica 4-10 se puede observar el aumento en la concentración de sulfuros en el efluente, obteniéndose 673 mg/L en el efluente líquido. Dado que se está en la etapa de estabilización no se ha cuantificado el efluente gaseoso para medir la cantidad de H₂S que se desprende.

Otro asunto importante es el olor a sulfuros que despiden la corriente líquida que se extrae para caracterizar el efluente ya que indica que lleva una cantidad importante de ellos.

El seguimiento de los sulfuros a las distintas alturas en el reactor se realizó al igual que los sulfatos.

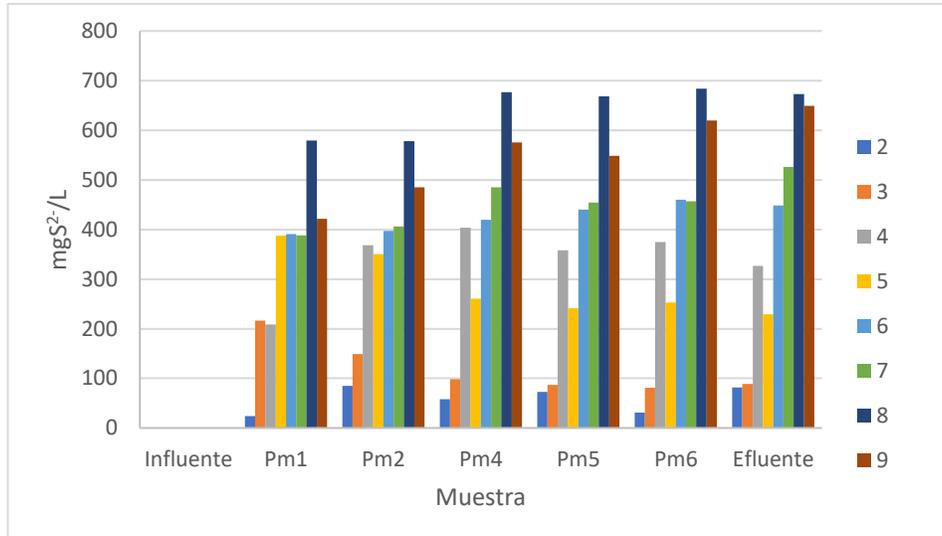


Gráfica 4-10. Comportamiento de los sulfuros en el RALLFA II por ciclo

En la Gráfica 4-11 se muestra el comportamiento de esta variable en los puntos de muestreo intermedios. Se observó que, conforme aumentaba el porcentaje de agua del proceso de flotación, la concentración de sulfuros incrementó de forma proporcional.

En los ciclos del 2 al 5 se obtuvieron los valores más altos en los puntos más bajos (P1 y P2).

Del ciclo 6 en adelante los sulfuros van incrementando, por lo que las concentraciones más altas se determinaron en el punto P6 y en la salida del reactor.



Gráfica 4-11. Comportamiento de los sulfuros en el RALLFA II por ciclo a las distintas alturas del reactor

Para la determinación de los sulfuros en el efluente gaseoso se utilizaron tubos de control Dräger - Sulfuro de hidrógeno 0.2% A (Figura 4-1), obteniéndose una concentración de 3.5% en volumen de H₂S en el efluente del RALLFA II.

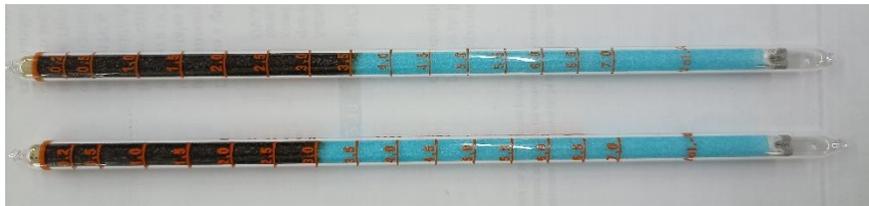
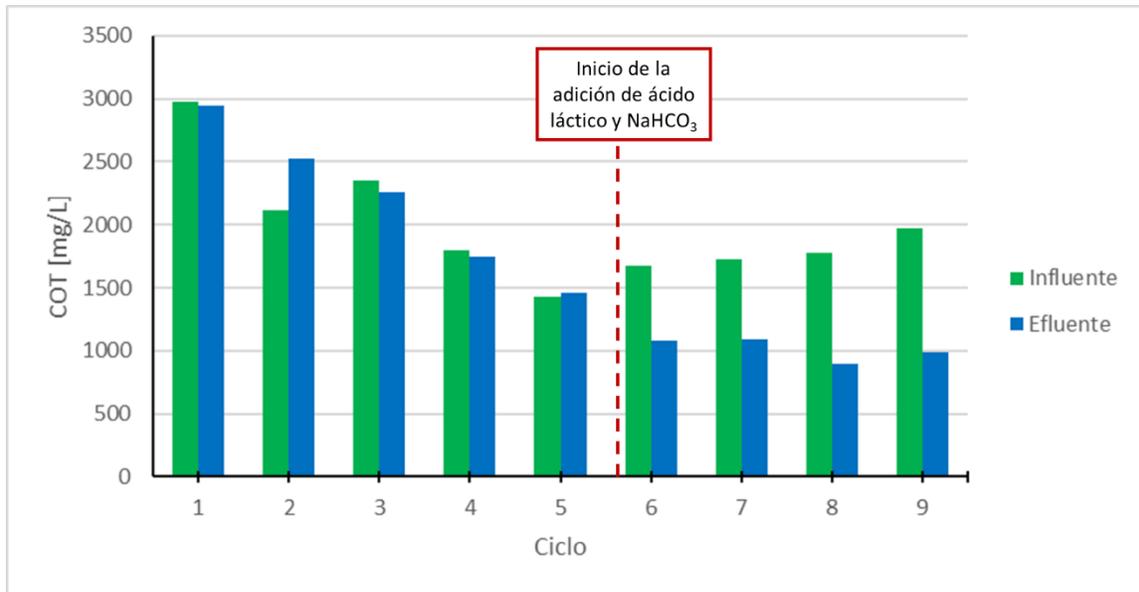


Figura 4-1. Tubos de control para la determinación de sulfuro de hidrógeno en el efluente gaseoso del RALLFA II

Carbono Orgánico Total (COT)

El carbono orgánico total fue proporcionado por el medio de cultivo (MC-MSR, Tabla 3-2). Su concentración disminuyó conforme el porcentaje de MC-MSR en la alimentación se redujo como se ve en la Gráfica 4-12. La remoción de COT en el efluente fue mínima en los ciclos donde solamente se agregaba MC-MSR. Cuando se adicionó el ácido láctico en la alimentación se lograron las remociones de COT de mayor valor, 49.7% en el ciclo 8.



Gráfica 4-12. Comportamiento del COT en el influente y efluente por ciclo

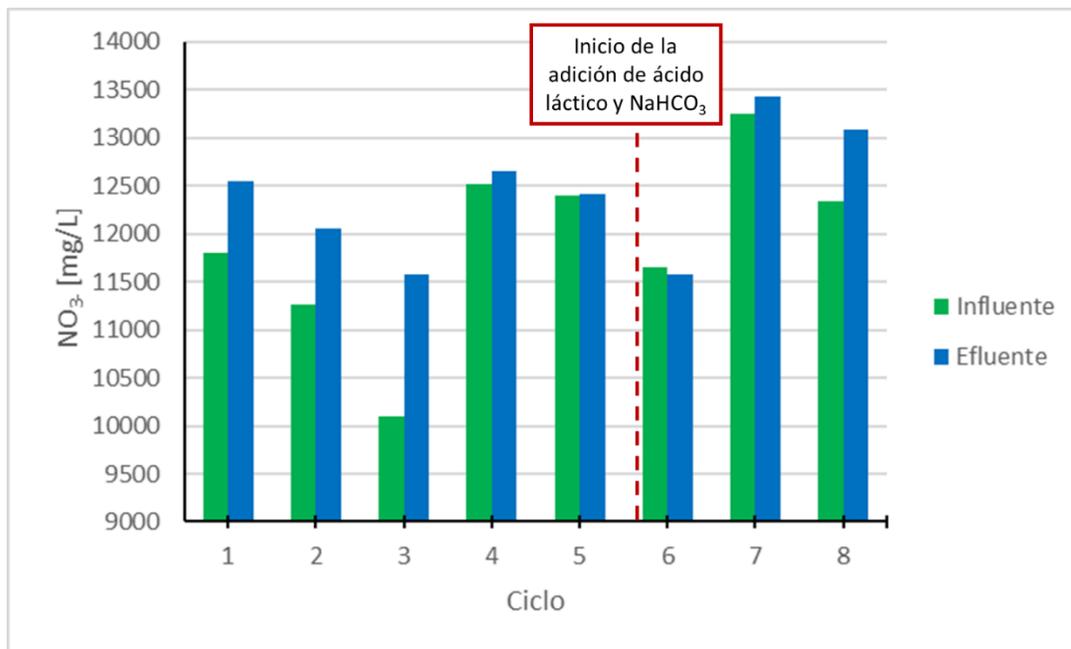
La obtención de porcentajes de remoción de COT mayores a las de DQO, demuestra que hay materia inorgánica que no se puede degradar utilizando microorganismos o que no prefieren o pueden realizar esa degradación, ya que los porcentajes de remoción más altos se obtuvieron con la adición del ácido láctico (fuente de carbono preferida de los MSR como lo mencionaron Celis-García (2010) y Espinosa-González (2015)).

Por otro lado, la presencia de H_2S disuelto en el efluente puede representar una proporción importante de la DQO total (Van der Lubbe et al., 2010); en ese caso, es necesario realizar una corrección de la eficiencia de remoción de DQO sin considerar la concentración de H_2S en el efluente.

4.3.2.3. Caracterización de las corrientes de entrada y salida: Nitratos, fósforo y sólidos

Nitratos

La Gráfica 4-13 presenta el comportamiento de los nitratos en el influente y efluente del reactor. En el caso de este parámetro, se observa que los medios de cultivo (MC-MSR, Tabla 3-2) no son una fuente principal de nitratos, sino que estos son adicionados con el agua de flotación, AP, por lo que es mayor el valor de nitratos a la salida del reactor.



Gráfica 4-13. Comportamiento de nitratos en el influente y efluente por ciclo

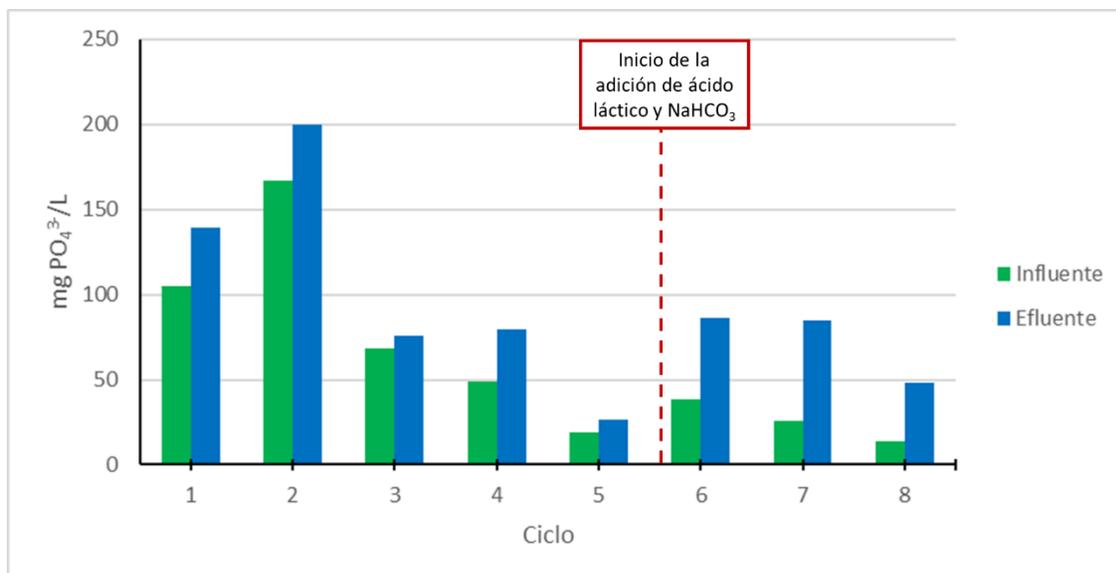
La presencia de altas concentraciones de materia orgánica en el influente y efluente del reactor dificultan la determinación correcta de este parámetro, ya que causa interferencia.

Fósforo total

De manera similar a los nitratos, la concentración de los fosfatos es mayor en el efluente del RALLFA II que en el influente, lo cual indica que este nutriente no es removido mediante estas biorreacciones.

Al caracterizar los medios de cultivo (MC-MSR), se observó que son la fuente principal de fosfatos, apoyando que la concentración de fosfatos en la alimentación fue disminuyendo ciclo tras ciclo, desde 68.2 mg/L en el ciclo 3 hasta 13.8 mg/L en el ciclo 8, cuando la alimentación solamente contenía 10% del medio de cultivo y 90% de agua del proceso de flotación.

Al observar los valores de los nutrientes como nitratos y fosfatos se comprueba que este tipo de tratamientos no tiene efectos en su remoción, ya que se obtuvieron mayores concentraciones en el efluente.



Gráfica 4-14. Comportamiento del fósforo en el influente y efluente por ciclo

Por ello es que se plantea un tratamiento subsecuente para aprovechar mejor el agua de la operación unitaria de flotación en el propio proceso de obtención de concentrados metálicos.

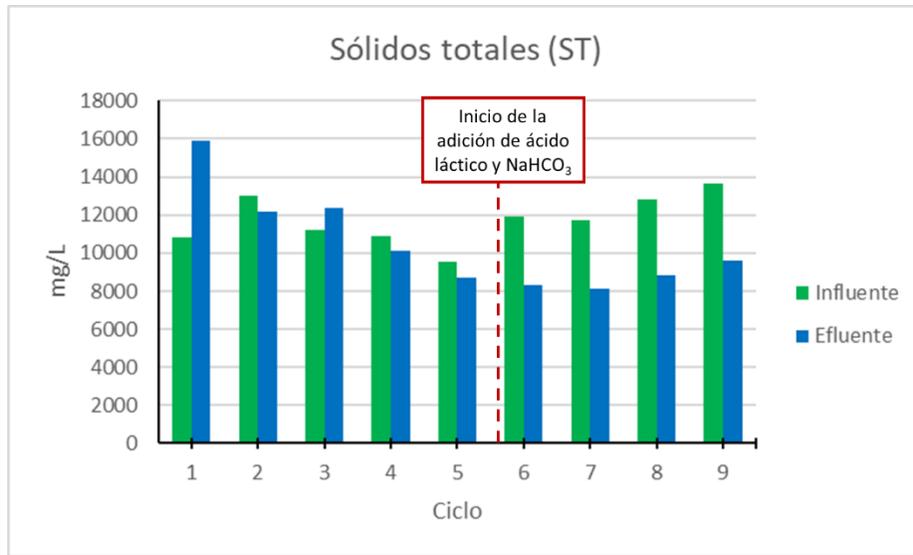
Sólidos

La Gráfica 4-15 presenta el comportamiento de los sólidos totales en el influente y efluente del reactor. Se observa que la concentración de ST en el influente está directamente relacionada con la composición, aumentando con el porcentaje de MC-MSR y el bicarbonato agregado.

Pudo notarse que el valor inicial fue de 16,000 mg/L en el efluente en el ciclo 1 cuando se alimentaba con 80% de medio de cultivo y 20% de agua de la operación unitaria de flotación.

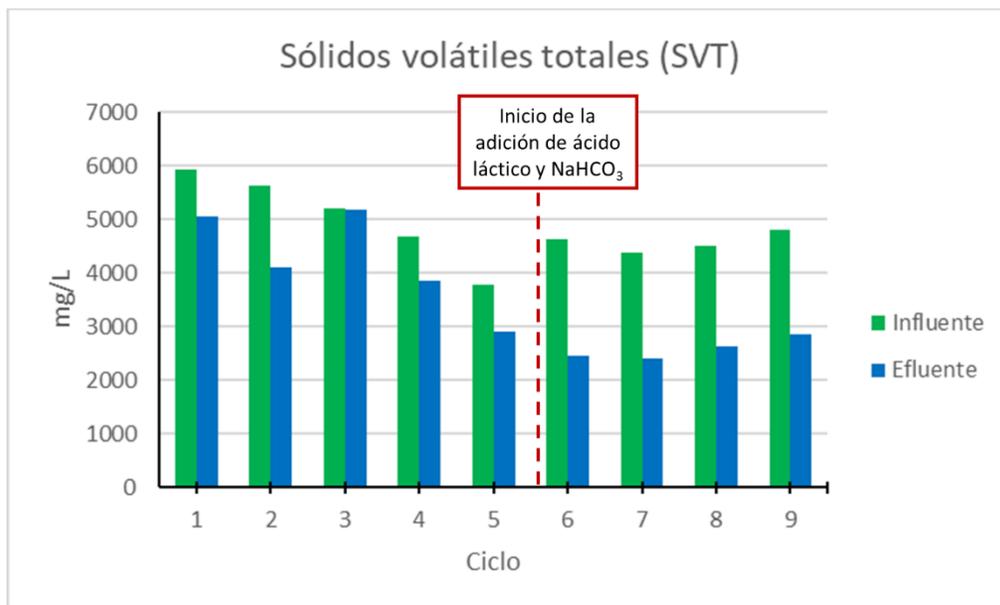
Durante el transcurso del arranque los sólidos totales disminuyeron hasta valores de menores a 8,000 mg/L el ciclo 7, y aumentando hasta valores de 9,600 mg/L desde el ciclo 7 al ciclo 9.

En estos últimos ciclos son a los que se les añadió bicarbonato de sodio por lo que los sólidos totales incrementaron nuevamente.



Gráfica 4-15. Comportamiento de sólidos totales en el influente y efluente por ciclo

Analizando los valores de los sólidos volátiles totales (SVT) se observa que se obtuvieron valores en el efluente menores a los del influente y que los SVT en el efluente disminuyeron desde 5,000 mg/L al inicio del arranque en el ciclo 1 hasta 2,400 mg/L en el ciclo 7. En los ciclos 8 y 9 aumentaron los SVT a valores de 2,800 mg/L y este aumento se ve reflejado por la adición del ácido láctico en la alimentación a partir del ciclo 6 (Gráfica 4-16).

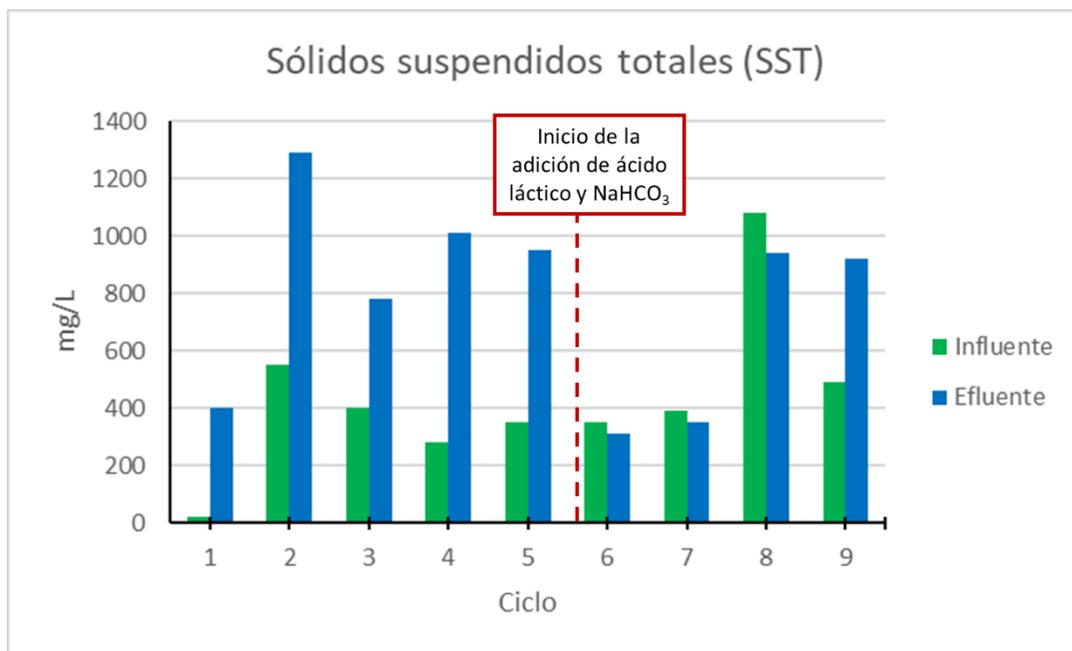


Gráfica 4-16. Comportamiento de sólidos volátiles totales en el influente y efluente por ciclo

Comparando esta información con los factores de alcalinidad se comprueba que, en los últimos ciclos, la concentración de ácidos grasos volátiles en el efluente es menor que en el influente y, por lo tanto, los SVT también disminuyeron.

En la Gráfica 4-17 se presenta el comportamiento de los sólidos suspendidos totales (SST). En esta se ve que hasta el ciclo 5 la concentración de SST en el efluente es mayor a la del influente.

En los ciclos 6 y 7 los SST en el efluente son ligeramente menores a los presentes en el influente.



Gráfica 4-17. Comportamiento de sólidos suspendidos totales en el influente y efluente por ciclo

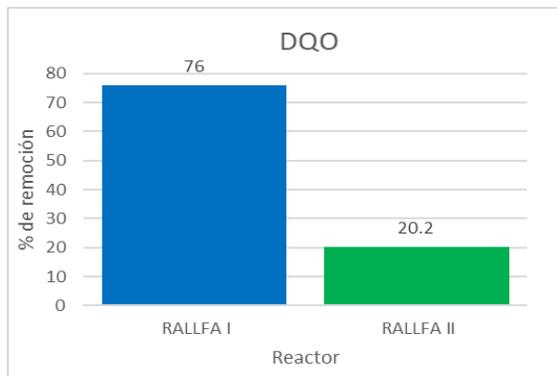
4.3.2.4. Caracterización de las corrientes de entrada y salida: Metales

Se determinaron las concentraciones de Pb, Cu, Zn y Fe en muestras de influente y efluente líquido del RALLFA II desde el ciclo 1 hasta que el reactor se alimentó con 100% de agua del proceso de flotación. Al finalizar el arranque del reactor, se alcanzó un 56% de remoción de Zn, 76.2% del Pb, 20.4% de Cu y 14.3 de Fe.

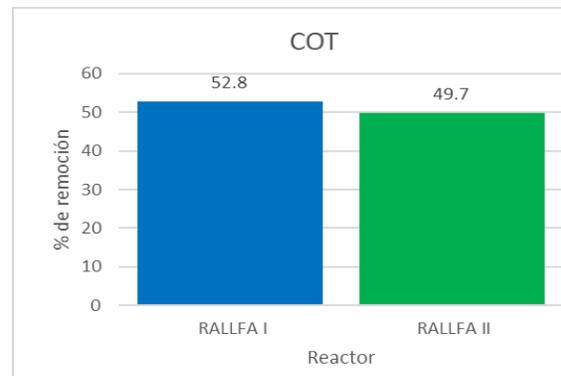
4.4. Comparación de los reactores

4.4.1. DQO y COT

Los procesos biológicos de los MSR se realizan al oxidar la materia carbonosa que, en el caso del tratamiento del efluente del proceso de flotación, fue el ácido láctico. En los RALLFA se determinaron los porcentajes de remoción de materia orgánica medida como DQO. En la Gráfica 4-18 se puede observar que en el RALLFA I es superior el porcentaje de remoción de DQO con respecto al RALLFA II, cerca de 56% de diferencia. En contraste, la diferencia entre los porcentajes de remoción de materia carbonosa medida como COT es apenas del 3.1%, como se aprecia en la Gráfica 4-19. Ambos reactores fueron alimentados con una solución de agua del proceso de flotación, ácido láctico y bicarbonato de sodio (0.2 g para el RALLFA I), en las proporciones necesarias para tener el mismo TRH de 13 días y relaciones DQO:Sulfatos similares, los valores promedio de esta relación, para el RALLFA I fueron de 2.65 ± 0.23 y para el RALLFA II de 2.75 ± 0.27 .



Gráfica 4-18. Comparación de los porcentajes de remoción de DQO en los reactores



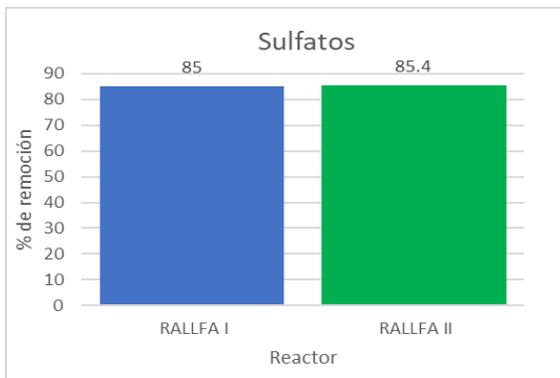
Gráfica 4-19. Comparación de los porcentajes de remoción de COT de los RALLFA

La diferencia que se puede apreciar con facilidad puede deberse a varios factores, uno de ellos es que los MSR del RALLFA I tienen más tiempo realizando el tratamiento del efluente del proceso de flotación, es decir, están acondicionados a las características del agua desde hace algunos años. Otro factor puede ser la cantidad de ácido láctico que se agrega a la alimentación de los reactores, ya que este puede ser un reactivo limitante y frenar la sulfato-reducción. Un tercer factor fue lo mencionado del efecto del H_2S disuelto en el efluente líquido que afecta la medición de DQO

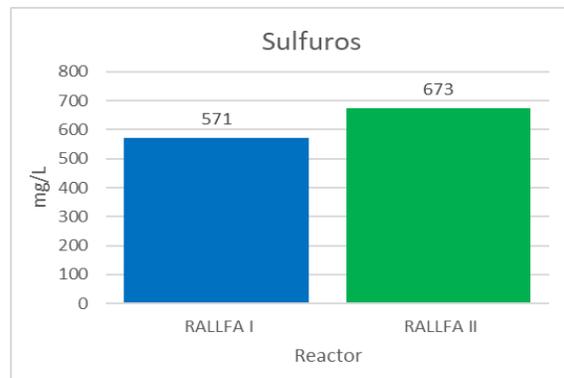
como ya se mencionó arriba (Van der Lubbe et al., 2010). Por esto es tan importante la medición del COT, que realmente mide el consumo de la fuente carbonosa, el ácido láctico.

4.4.2. Sulfato-reducción

Simultáneamente a la oxidación de la materia orgánica, se lleva a cabo la sulfato-reducción. Es por ello, que se espera una reducción de los sulfatos y un aumento de los sulfuros en los efluentes acuosos de los reactores (Leal-Gutiérrez, 2021). En la Gráfica 4-20 se puede observar que los porcentajes de remoción de los sulfatos en los dos reactores es igual, sin importar que el RALLFA II lleve solamente dos semanas operando con 100% del agua de la operación unitaria de flotación. El caso contrario ocurre con los sulfuros, donde en la Gráfica 4-21 se puede ver que el RALLFA II generó 100 mg/L más que el RALLFA I.



Gráfica 4-20. Comparación de los porcentajes de remoción de sulfatos en los reactores



Gráfica 4-21. Comparación de los mg/L de sulfuros determinados en los efluentes líquidos de los RALLFA

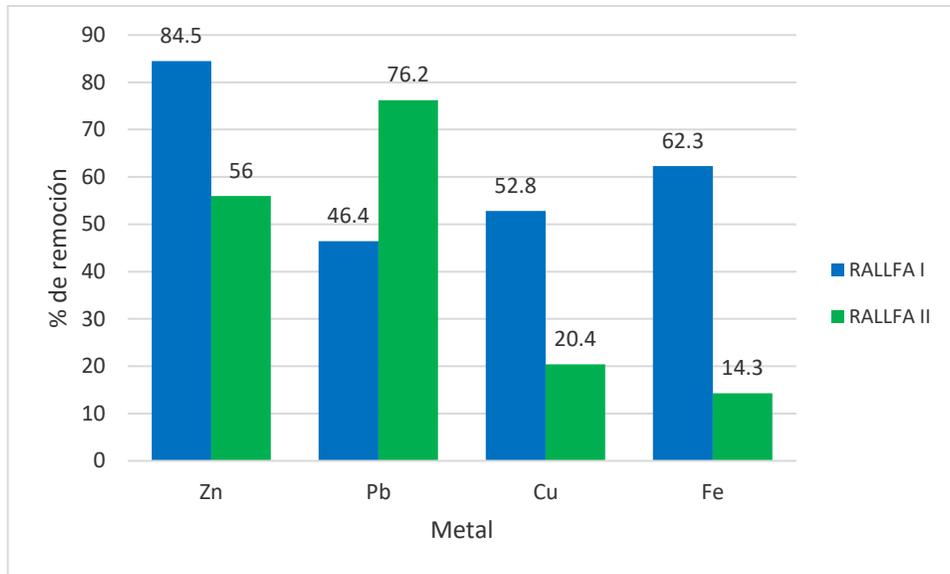
Los efluentes de los dos reactores se trataron de la misma forma; sin embargo, el efluente del RALLFA II presentó un olor más fuerte que el RALLFA I, lo cual, indicaría que el H_2S está disuelto en mayor cantidad en el reactor de mayor volumen. Además, este comportamiento de los sulfuros se reafirma en la medición del H_2S del biogás donde el RALLFA II presentó una concentración del 3.5% en volumen, cerca del doble del RALLFA I. Se planteará, una vez que ya esté completamente estable el RALLFA II, realizar un balance de materia del azufre en ambos reactores con objeto de elucidar lo que está ocurriendo.

4.4.3. Remoción de metales

Uno de los principales objetivos del tratamiento del efluente de la operación de flotación es la remoción y recuperación de los metales para la recirculación del agua al proceso. Es por ello, que es de importancia determinar los porcentajes de remoción de los metales en los reactores. Para esta investigación se realizó la comparación y, en la Gráfica 4-22, se muestran los porcentajes de remoción de los cuatro metales. Se observó que el RALLFA I muestra mejores remociones de Zn (28.5%), Cu (32.4%) y Fe (48%). En cuanto al Pb, el RALLFA II removió cerca de 30% más que el RALLFA I.

Las diferencias que se observan de las remociones de los metales de la fase líquida dependen de las condiciones adecuadas que favorecen la reacción entre el sulfuro de hidrógeno y los iones. La formación de los sulfuros metálicos en fase sólida está directamente relacionada con la cantidad de H_2S producido por los MSR y los iones metálicos. A medida que esta relación aumenta, se favorece la velocidad de precipitación de los sulfuros metálicos formados (Choi et al., 2006). La optimización de la formación de sulfuro de hidrógeno por los MSR es mayor en el RALLFA I, que puede deberse al periodo que lleva operando. Otra condición que tiene un efecto en la precipitación de los metales es el pH, por una parte, incide en el nivel de disociación del sulfuro de hidrógeno, por lo que la reacción de precipitación se ve favorecida con los incrementos de pH, donde se da una mayor disociación del compuesto (Choi et al., 2006). Además, el pH influye en la solubilidad de las diferentes especies metálicas que se encuentran en el sistema. Para el caso de desear una precipitación selectiva entre los sulfuros metálicos presentes, la precipitación se lleva a cabo de acuerdo con el valor de pH desde el cual cada sulfuro metálico precipita.

Por ejemplo, a un pH inferior a 2 solamente se tiene la precipitación del sulfuro de cobre, entre 2 y 4 inicia la precipitación del sulfuro de zinc, por arriba de un pH de 5 se da la precipitación del sulfuro de hierro y alrededor de un pH de 8 se tiene la precipitación del sulfuro de plomo (Leal-Gutiérrez, 2021; Kaksonen y Puhakka, 2007; Sahinkaya et al., 2009; Tabak et al., 2003; Tokuda et al., 2008).



Gráfica 4-22. Comparación de los porcentajes de remoción de los metales en los dos reactores

Considerando el efecto del pH, y conociendo los valores de pH de los influentes y efluentes de los reactores se puede entender por qué el reactor RALLFA I que se alimenta a un pH ácido menor a 3 tiene mejores remociones de Fe, Cu y Zn. A diferencia, el RALLFA II que se alimenta con un valor de pH cercano a 6 presenta una mayor remoción del plomo.

A continuación, en el último capítulo, se presentan las conclusiones derivadas de esta primera etapa de la investigación experimental.

CAPÍTULO V

Conclusiones y recomendaciones

5.1. Conclusiones

De acuerdo con el objetivo general y los objetivos específicos de esta investigación puede señalarse que se llevó a cabo una comparación interesante del desempeño de dos reactores anaerobios de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA) para la sulfato-reducción a nivel de laboratorio.

Se arrancó de forma correcta el RALLFA II para el tratamiento del efluente proveniente de la operación unitaria de flotación, con el que se llevó a cabo la sulfato-reducción, lográndose un 85.4% de remoción de los sulfatos y la generación promedio de 673 mg/L de sulfuros en el efluente líquido corroborándose los procesos biológicos de los MSR.

Se logró el monitoreo de los parámetros de seguimiento en los dos RALLFA: Valores de pH, conductividad eléctrica, demanda química de oxígeno (DQO), sulfatos, sulfuros y metales en las corrientes y salida y entrada de los reactores. Con los datos de ambos reactores se pudo realizar una comparación visual de los datos experimentales ya que todavía se dosifica bicarbonato en el RALLFA II, por lo que no se ha hecho todavía un análisis estadístico formal, lo cual se hará en la segunda etapa de esta investigación. Destaca la capacidad de sulfato-reducción de ambos RALLFA ya que esta fue similar independientemente al tiempo de operación de los reactores, es decir, el RALLFA I presentó un 85% y el RALLFA II un 85.4% de remoción de sulfatos con tan solo 6 meses desde la instalación, arranque y operación.

El RALLFA II presentó una mayor concentración de sulfuros en el efluente líquido (673 mg/L), 100 mg/L más que el RALLFA I. El RALLFA I presentó mayores porcentajes de remoción de Zn, Cu y Fe, 28.5%, 32.4% y 48% más que el RALLFA II, respectivamente. Esto podría explicarse con una precipitación selectiva debido a los valores de pH del sistema, ya que el RALLFA II solamente sobresalió en la precipitación de Pb con un 30% más que el RALLFA I, debido a que este metal precipita en mayor medida a valores de pH superiores a 6.

Con respecto de la remoción de la materia orgánica, el RALLFA I presentó una mayor remoción, cerca del 56% más que el RALLFA II cuando se mide como demanda química de oxígeno (DQO). Por otro lado, esta diferencia de remoción de materia carbonosa es mucho menor cuando se comparan los porcentajes de remoción medidos como COT. Las interferencias por la presencia de compuestos nitrogenados y sulfuros disueltos en los efluentes hacen que las remociones medidas como DQO sean menores a las reales en términos de compuestos carbonosos.

5.2. Recomendaciones

Como resultado del tratamiento del efluente proveniente de la operación unitaria de flotación se obtiene un líquido con un valor de pH cercano a 7, bajas concentraciones de sulfatos y metales, considerables concentraciones de sulfuros y materia carbonosa. Es por ello, que se recomienda un tratamiento terciario como humedales artificiales, para complementar la remoción de los nutrientes.

Para investigaciones futuras, se recomienda constancia en la alimentación del reactor ya que esto puede provocar que el sistema se desestabilice.

También se recomienda hacer pasar el efluente líquido por granalla de zinc con la finalidad de reducir la concentración de los sulfuros disueltos y de así obtener mediciones de DQO sin interferencias.

Finalmente, se recomienda instalar los reactores en áreas ventiladas o dentro de campanas de ventilación para evitar malos olores por el ácido sulfhídrico ocluido en el líquido.

Finalmente, para aprovechar las características del reactor, es decir, los cinco puntos de muestreo intermedios a lo largo del reactor para caracterizar muestras a las distintas alturas se deben establecer planes de muestreo de tal forma que se extraigan muestras a distintas horas después de la alimentación 2, 4, 6, 12 y 24 horas, con la finalidad de obtener la cinética de las reacciones

dentro del reactor, para la realización de la simulación de proceso para un estudio termodinámico y, utilizando el concepto de exergía, determinar las mejoras del sistema.

Para este último punto, en la segunda etapa, cuando ya esté estable el RALLFA II, se comparará el desempeño de este nuevo reactor con el del RALLFA I del que se obtuvo un estudio exergético simulando los datos experimentales intermedios con el apoyo del simulador de procesos ASPEN.

Anexo A

Técnicas analíticas

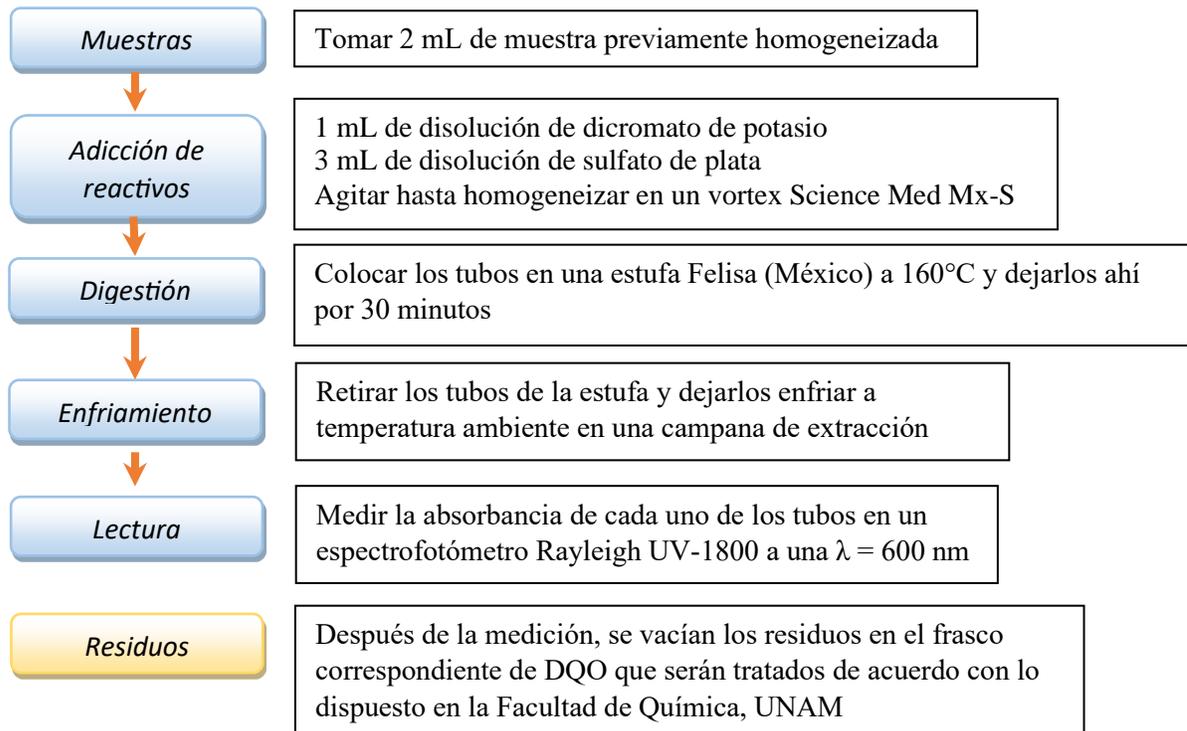
A.1 Demanda química de oxígeno (DQO)

El método empleado es la técnica de digestión ácida método y colorimetría de la norma mexicana NMX-AA-030/1-SCFI-2001 (DOF, 2001a).

Reactivos

- Disolución de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$)
Pesar 10.216 g de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$), previamente secado a $103^\circ C$ por 2 h, adicionar 167 mL de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) y 33 g de sulfato de mercurio ($HgSO_4$), disolver en 500 mL de agua destilada y dejar enfriar a temperatura ambiente, finalmente aforar a 1000 mL con agua destilada.
- Disolución de sulfato de plata (Ag_2SO_4)
Pesar 5.5 g de sulfato de plata (Ag_2SO_4) y disolver en 500 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4). Dejar 1 o 2 días para su disolución.
- Disolución de biftalato de potasio ($C_8H_5KO_4$)
Pesar 0.851 g de biftalato de potasio ($C_8H_5KO_4$), previamente secado a $120^\circ C$; disolver en agua y aforar a 1 L en un matraz aforado.

Procedimiento:

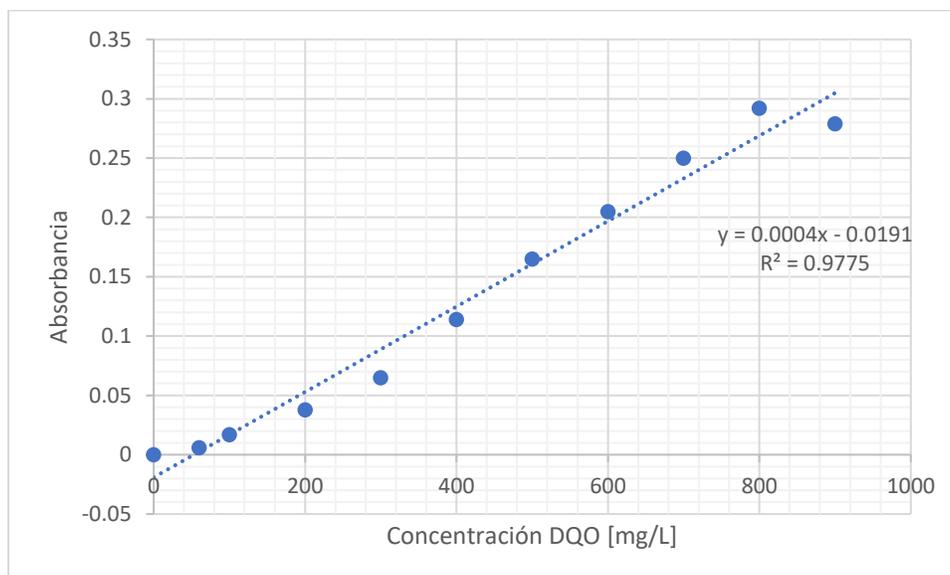


Curva de calibración

En Tabla A-1 y Gráfica A-1 se presentan las concentraciones de calibración para la determinación de DQO (las absorbancias son medidas en el espectrofotómetro mencionado).

Tabla A-1. Puntos de calibración para la determinación de DQO

DQO [mg/L]	Abs
0	0
60	0.006
100	0.017
200	0.038
300	0.065
400	0.114
500	0.165
600	0.205
700	0.25
800	0.292
900	0.279



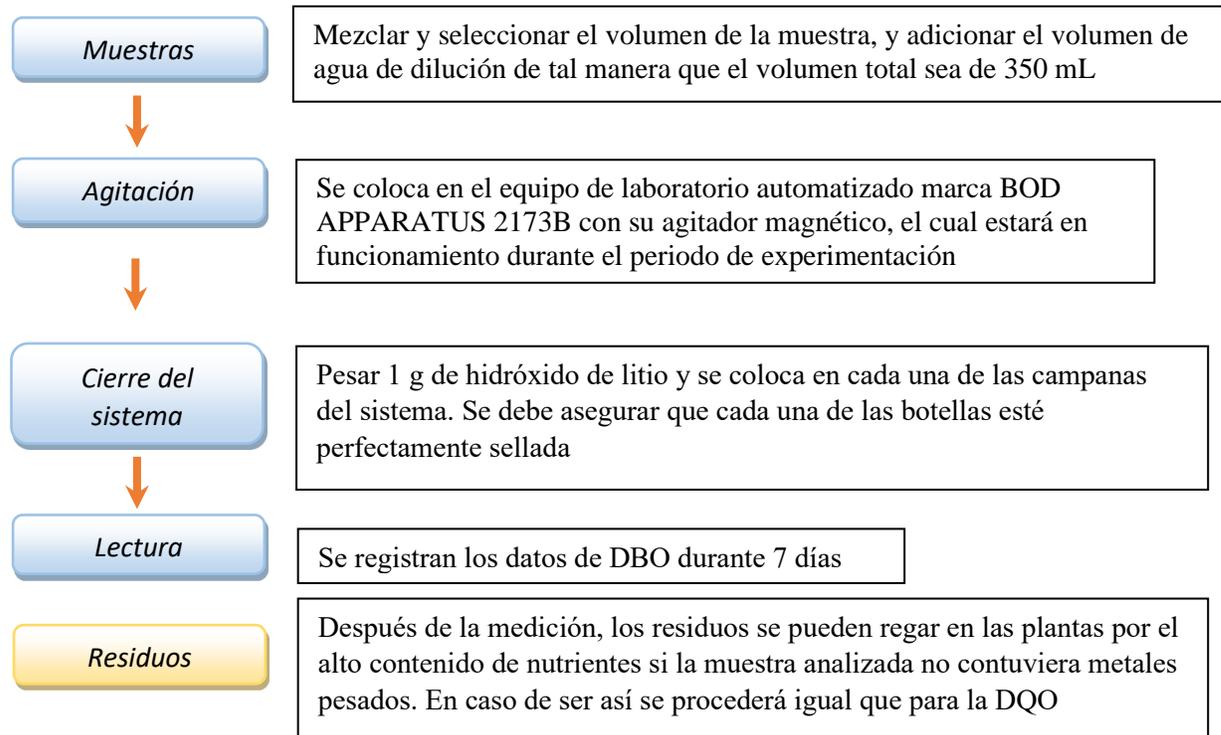
Gráfica A-1. Curva de calibración de DQO

A.2. Demanda bioquímica de oxígeno (DBO)

Reactivos

- Solución amortiguadora de fosfatos
Pesar 8.5 g de KH_2PO_4 , 21.75 g de K_2HPO_4 , 33.4 g de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y 7.2 g de NH_4Cl ; llevar a un litro con agua destilada.
- Solución de sulfato de magnesio (MgSO_4)
Pesar 22.5 g de sulfato de magnesio y llevar a un litro con agua destilada.
- Solución de cloruro de calcio (CaCl_2)
Pesar 27.5 g de cloruro de calcio y llevar a un litro con agua destilada.
- Solución de cloruro férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
Pesar 0.25 g de cloruro férrico y llevar a un litro con agua destilada.
- Agua de dilución
Se llena un recipiente con 2.5 L de agua destilada, se satura con oxígeno por 30 minutos, posteriormente se le agrega 1 mL de la solución de fosfatos, 1 mL de la solución de sulfato de magnesio, 1 mL de la solución de cloruro de calcio y 1 mL de la solución de cloruro férrico, por cada litro de agua destilada. Asimismo, se agrega una cápsula de inóculo por cada litro.

Procedimiento:



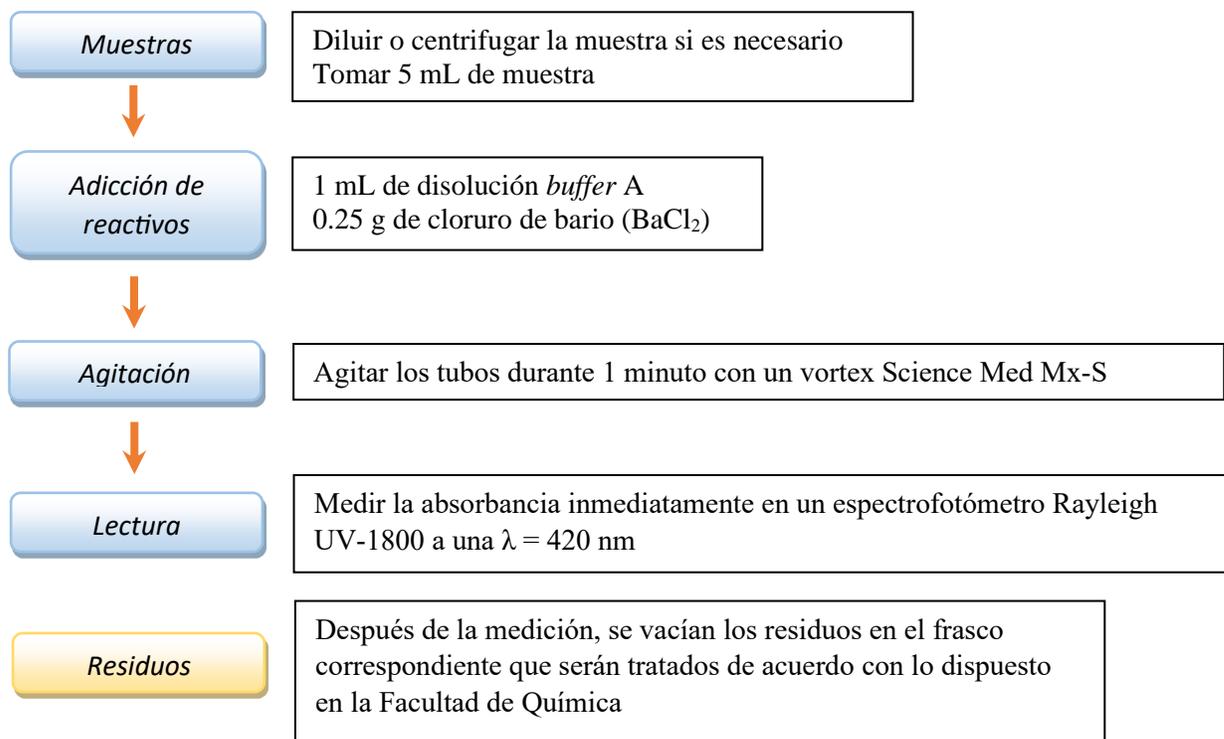
A.3. Determinación de sulfatos

El método empleado es el método turbidimétrico 4500-SO₄²⁻ E (APHA-1992) NMX-AA-074-1981 (DOF, 1981)

Reactivos

- Solución amortiguadora (*buffer* en inglés) A
Disolver en 500 mL de agua destilada 30 g de cloruro de magnesio (MgCl₂·6H₂O), 5 g de acetato de sodio (CH₃COONa·3H₂O), 1 g de nitrato de potasio (KNO₃) y 20 mL de ácido acético (CH₃COOH) (99%). Aforar la disolución a 1000 mL con agua destilada.
- Solución estándar de sulfato de sodio (Na₂SO₄)
Secar 0.1479 g de sulfato de sodio (Na₂SO₄) por 2 horas a 110°C y aforar a 1 L con agua destilada.
- Cloruro de bario (BaCl₂)

Procedimiento:

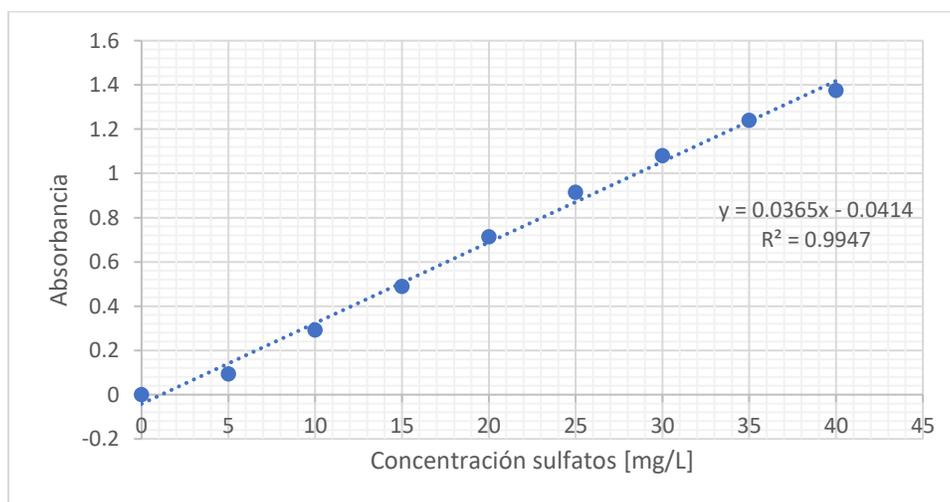


Curva de calibración

En Tabla A-2 y la Gráfica A-2 se presentan las concentraciones de calibración para la determinación de sulfatos.

Tabla A-2. Puntos de calibración para la determinación de sulfatos

mg SO ₄ /L	Abs
0	0
5	0.093
10	0.291
15	0.488
20	0.713
25	0.915
30	1.08
35	1.24
40	1.375



Gráfica A-2. Curva de calibración de sulfatos

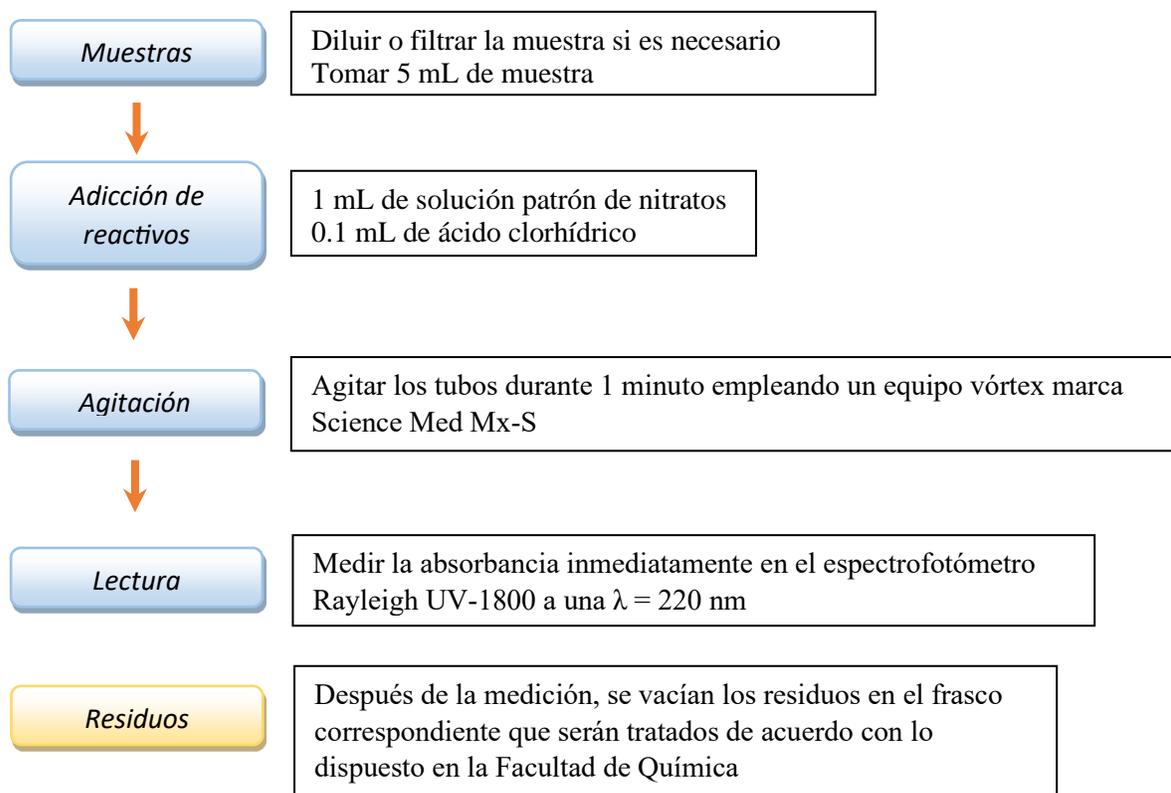
A.4. Determinación de nitratos

A.4.1. Método espectrofotométrico ultravioleta 4500, NMX-AA-082-2001 (DOF, 2001d)

Reactivos

- Solución madre de nitratos
Pesar 0.7218 g de nitrato de potasio (KNO_3) y colocar en una estufa a 105 °C por 24 horas, dejar enfriar en un desecador, posteriormente diluir con agua destilada hasta un volumen de 1000 mL. Preservar con 2 mL de cloroformo (CHCl_3).
Notas: esta solución es estable por seis meses y tiene una concentración de 100 $\mu\text{g/L}$.
- Solución patrón de nitratos
Diluir 50 mL de la solución madre de nitratos a 500 mL con agua destilada.
- Ácido clorhídrico 1 N

Procedimiento:

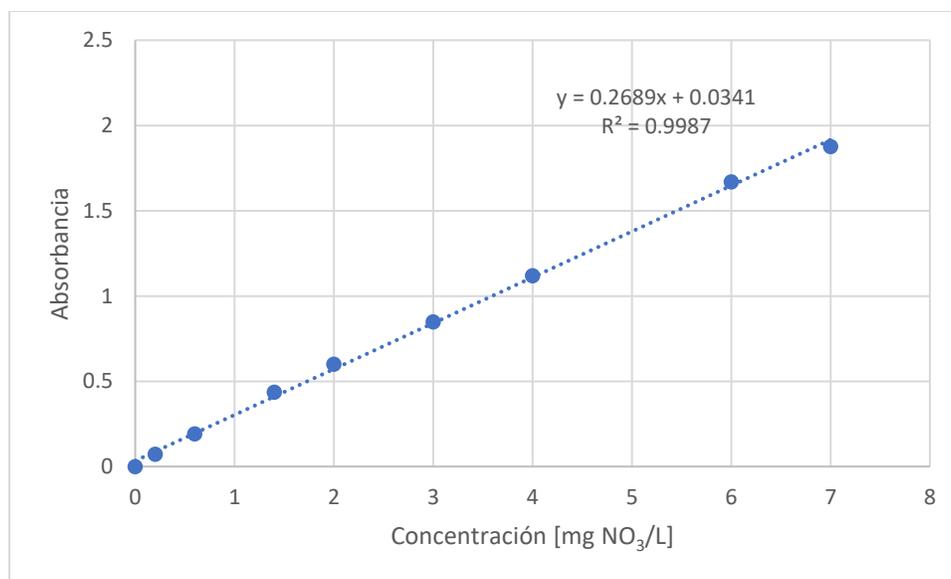


Curva de calibración

En Tabla A-3 y la Gráfica A-3 se presentan las concentraciones de calibración para la determinación de nitratos.

Tabla A-3. Puntos de calibración para la determinación de nitratos (espectrofotométrico)

mg NO ₃ /L	Abs
0	0
0.2	0.348
0.6	1.142
1.4	2.132
2	2.24
3	2.275
4	2.306
6	2.337
7	2.336



Gráfica A-3. Curva de calibración de nitratos (espectrofotométrico)

A.4.2. Método empleando un electrodo

El electrodo de nitrato HANNA HI 4113 es un dispositivo potenciométrico utilizado para la determinación rápida de iones de nitrato libres en muestras de agua, alimentos emulsionados y plantas. El electrodo funciona como un sensor o conductor iónico. El HI 4113 es un electrodo combinado con un electrodo de referencia de Ag/AgCl con electrolito de Cl⁻ estabilizado en gel en su cámara interna.

La membrana de PVC utilizada en el sensor está impregnada con el intercambiador de iones orgánicos. Este intercambiador de iones orgánicos se considera un ionóforo portador porque es capaz de proteger y transportar el ion nitrato cargado en su jaula polar libremente a través de las regiones apolares de la membrana. Se desarrolla un desequilibrio de carga entre la solución de prueba y la celda interna del sensor. Este voltaje cambia en respuesta a la actividad iónica de la muestra. Cuando se fija la fuerza iónica de la muestra, el voltaje es proporcional a la concentración de iones de nitrato en la solución.

Equipo requerido

- Medidor de pH/ISE/mV HANNA HI 4522
- Agitador magnético Science MED MS-H-Pro
- Soporte para electrodo HANNA

Soluciones requeridas

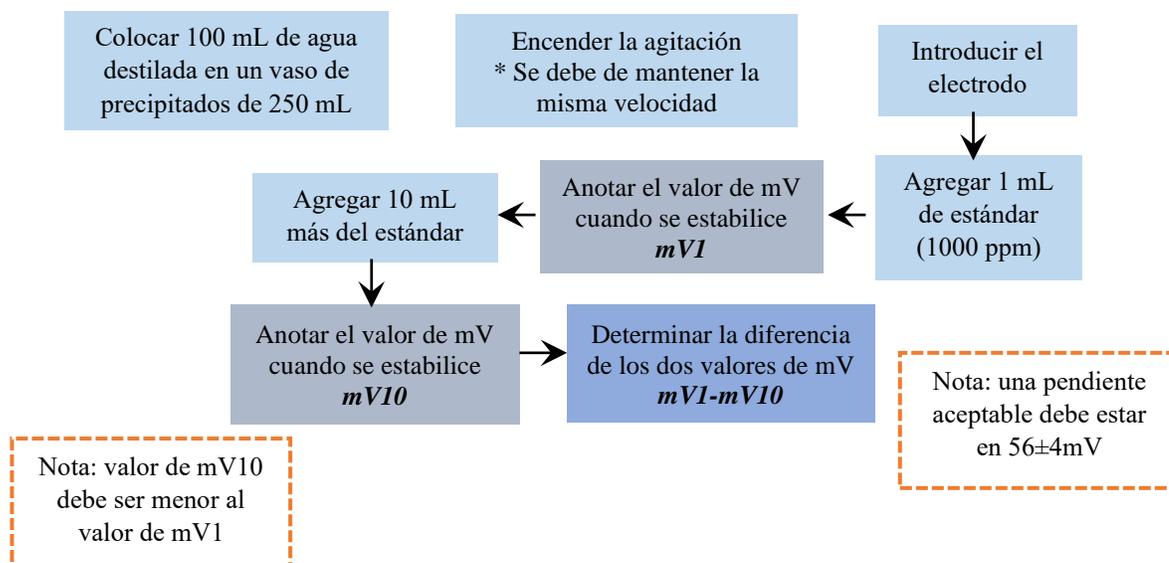
Solución estándar: 1000 ppm estándar de nitrato (HI 4013-03)

Ajustador de fuerza iónica: ISA (HI 4013-00)

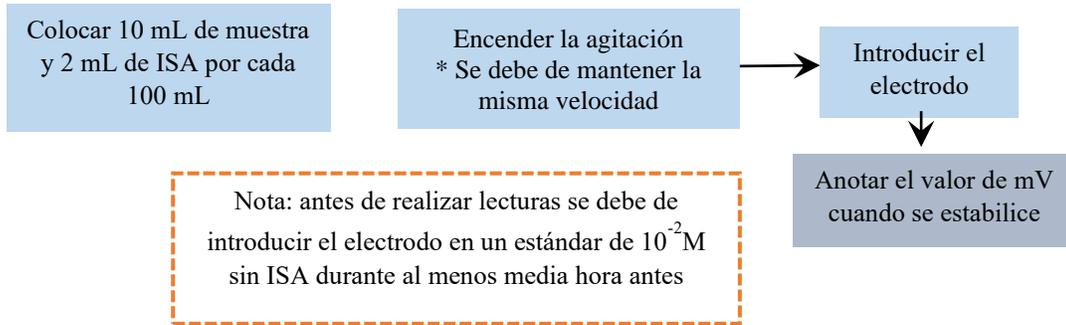
Preparación del electrodo

1. Enjuagar el electrodo con agua destilada, para ello se debe desenroscar de la parte superior. Asegurarse de enjuagar todo el cuerpo interno del electrodo
2. Secar el electrodo y volver a cerrar enroscando la tapa superior
3. Enjuagar el electrodo con la solución de llenado HI 7078 y vaciar, posteriormente llenar el electrodo con la solución de llenado un poco por debajo del orificio
4. Sacudir el electrodo suavemente (o voltearlo) para que la solución moje la junta superior, además de evitar las burbujas cerca de la membrana

Comprobación rápida de la pendiente del electrodo



Procedimiento para lecturas



Recomendaciones durante el uso:

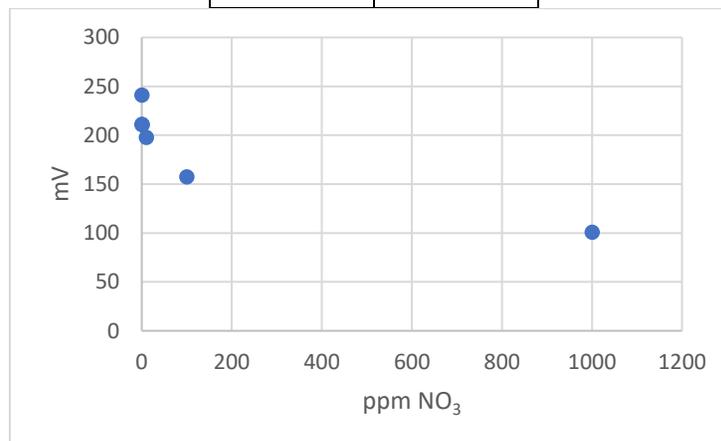
1. Durante las mediciones se debe tener el orificio de llenado abierto
2. Las muestras deben de tener la misma fuerza iónica, para ello se agrega el ISA
3. Las muestras deben de tener la misma temperatura
4. No se debe de dejar el electrodo en muestras con ISA durante largos periodos de tiempo
5. Se debe de enjuagar y secar el electrodo entre cada lectura
6. El electrodo se debe de vaciar y rellenar diariamente

Curva de calibración

Se preparan disoluciones a partir del estándar de 1000 ppm a distintas concentraciones y su respuesta en mV, como se muestra en la tabla A-4.

Tabla A-4. Puntos de calibración para la determinación de nitratos (electrodo)

mg NO ₃ ⁻ /L	mV
0	241.1
0.1	211.1
1	210.8
10	197.9
100	157.6
1000	100.9



Gráfica A-4. Curva de calibración de nitratos (electrodo)

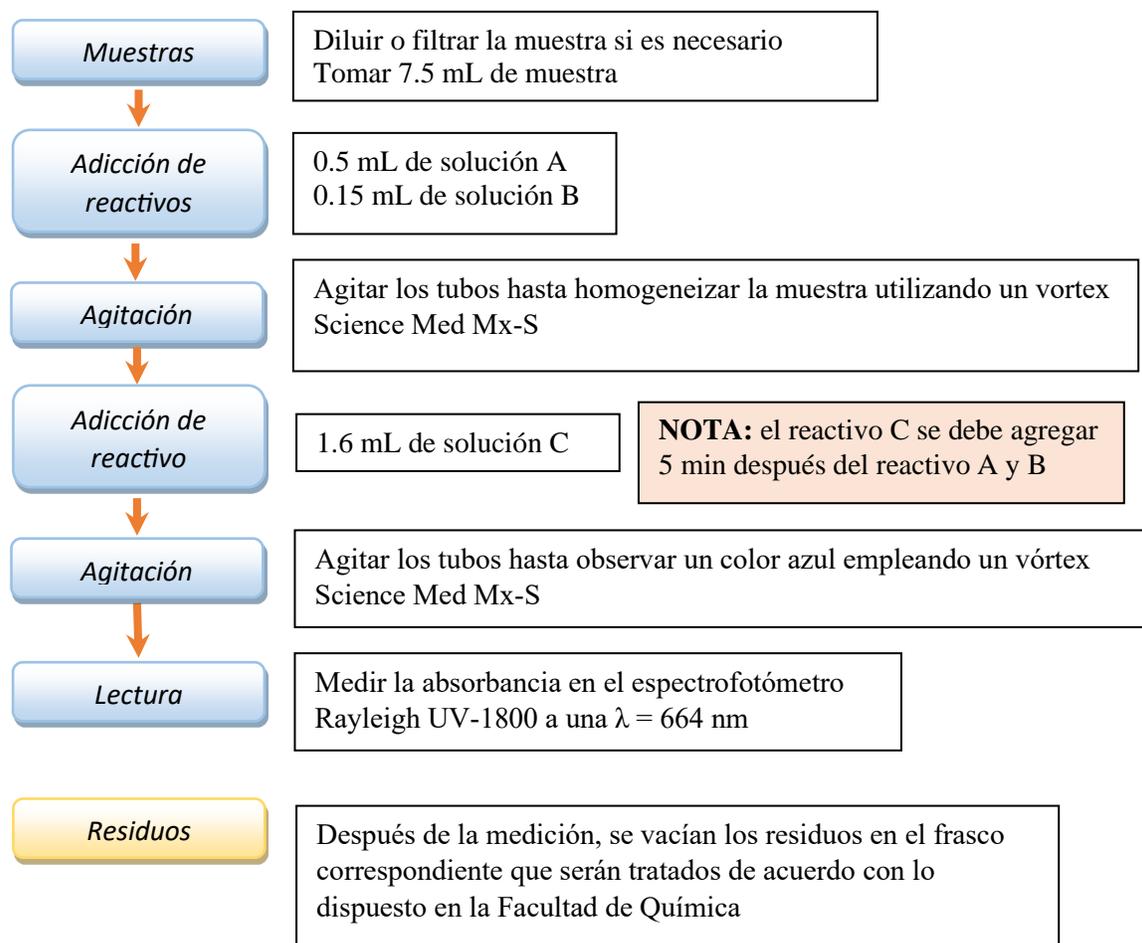
A.5. Determinación de sulfuros

A.5.1. Método espectrofotométrico azul de metileno, NMX-AA-084-1982 (DOF, 1982).

Reactivos

- Solución A
Disolver 2.7 g de N,N-dimetil-p-fenilendiamina oxalato en una mezcla fría de 5 mL de H₂SO₄ concentrado y 20 mL de agua. Enfriar y diluir a 100 mL con agua. De la solución tomar 0.25 mL y se diluye con 9.75 mL de solución de H₂SO₄ (1:1)
- Solución B
En 40 mL de agua destilada se disuelven 10 g de FeCl₃·6H₂O
- Solución C
Disolver 40 g de (NH₄)₂HPO₄ en 80 mL de agua
- Solución patrón de sulfuro de sodio noahidratado
Disolver 0.75 g de Na₂S·9H₂O en 100 mL de agua destilada. A partir de esta prepara los puntos para la curva a distintas concentraciones.

Procedimiento:

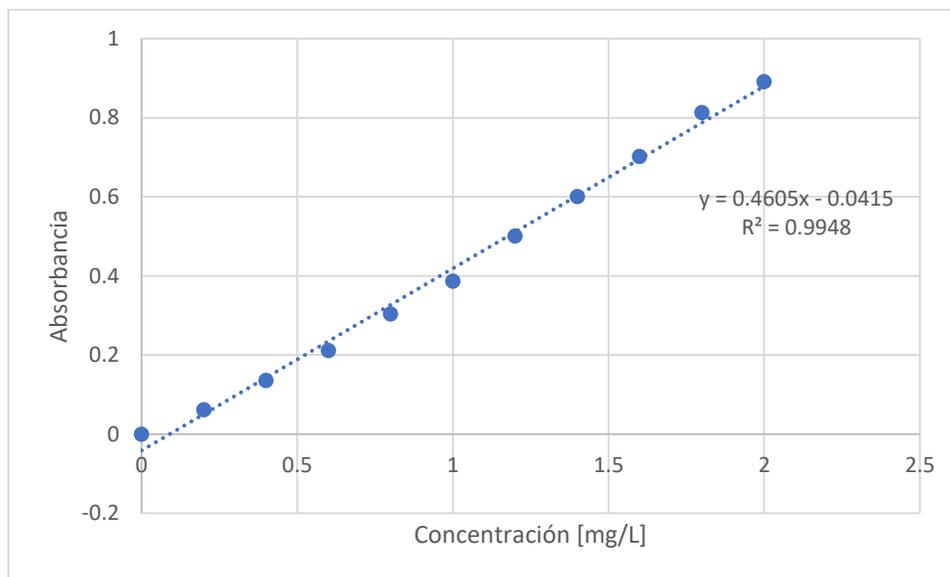


Curva de calibración

En Tabla A-5 y la Gráfica A-5 se presentan las concentraciones de calibración para la determinación de sulfuros.

Tabla A-5. Puntos de calibración para la determinación de sulfuros (azul de metileno)

mg S ²⁻ /L	Abs
0	0
0.2	0.085
0.4	0.200
0.6	0.297
0.8	0.419
1.0	0.542
1.2	0.643
1.4	0.775
1.6	0.847
1.8	0.973
2.0	1.003



Gráfica A-5. Curva de calibración de sulfuros (azul de metileno)

A.5.2. Método empleando un electrodo

El electrodo de sulfuros HANNA HI 4115 es un dispositivo potenciométrico utilizado para la determinación rápida de iones sulfuro libres. El electrodo funciona como un sensor o conductor iónico.

Equipo requerido

- Medidor de pH/ISE/mV HANNA HI 4522
- Agitador magnético Science MED MS-H-Pro
- Soporte para electrodo HANNA

Soluciones requeridas

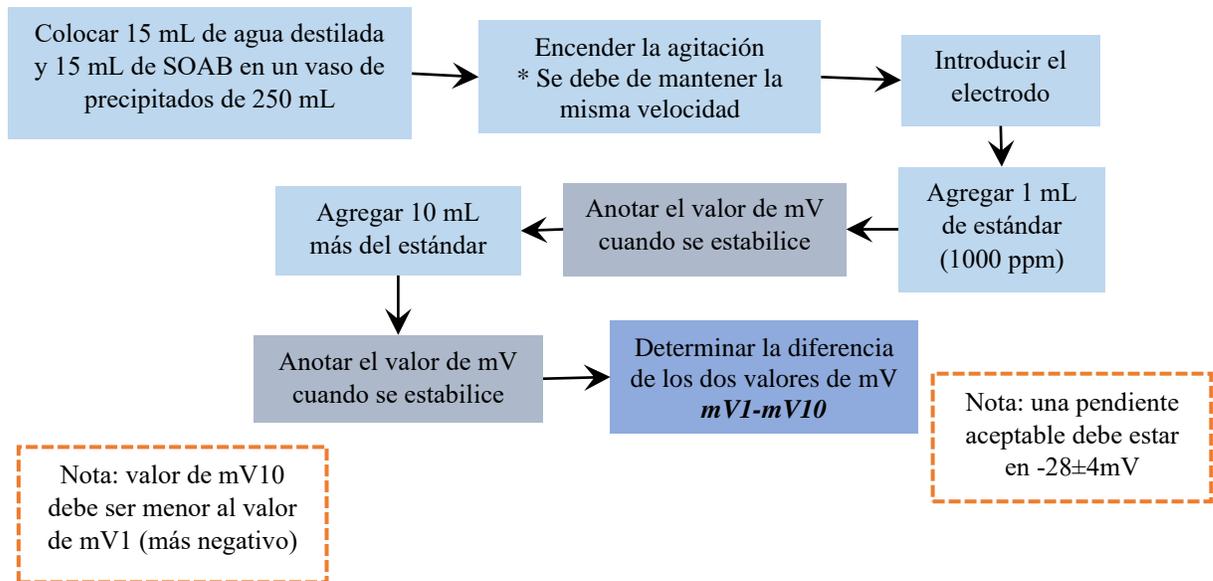
Solución estándar: 1000 ppm estándar de sulfuros (Preparación igual a la técnica por azul de metileno)

Ajustador de fuerza iónica: SOAB (HI 4015-00)

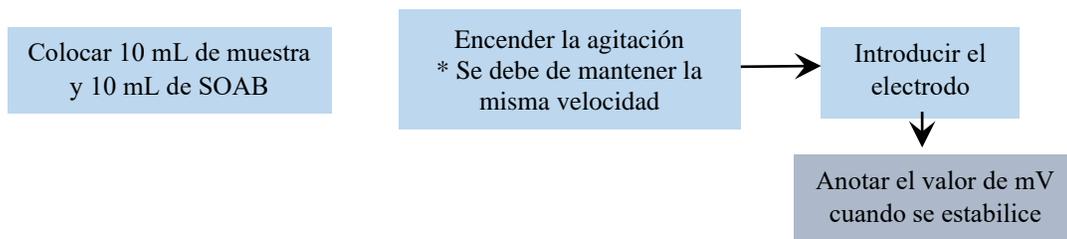
Preparación del electrodo

1. Enjuagar el electrodo con agua destilada, para ello se debe desenroscar de la parte superior. Asegurarse de enjuagar todo el cuerpo interno del electrodo
2. Secar el electrodo y volver a cerrar enroscando la tapa superior
3. Enjuagar el electrodo con la solución de llenado HI 7072 y vaciar, posteriormente llenar el electrodo con la solución de llenado un poco por debajo del orificio
4. Sacudir el electrodo suavemente (o voltearlo) para que la solución moje la junta superior, además de evitar las burbujas cerca de la membrana

Comprobación rápida de la pendiente del electrodo



Procedimiento para lecturas



Recomendaciones durante el uso:

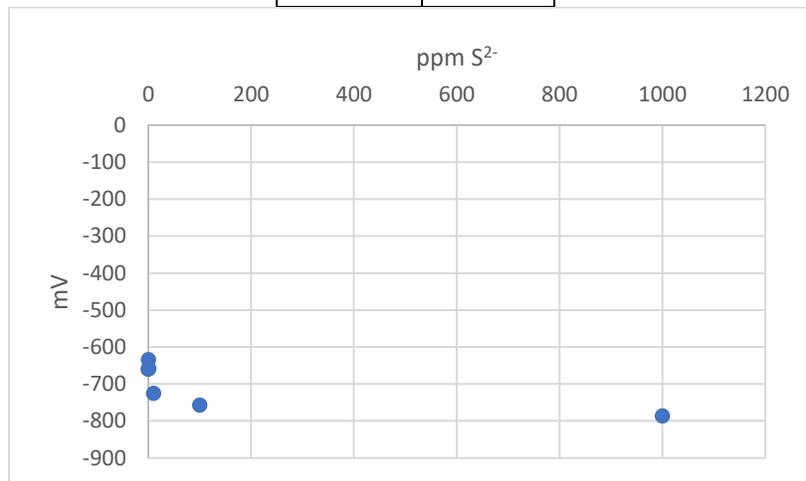
1. Durante las mediciones se debe tener el orificio de llenado abierto
2. Las muestras deben de tener la misma fuerza iónica, para ello se agrega el SOAB
3. Las muestras deben de tener la misma temperatura
4. No se debe de dejar el electrodo en muestras con SOAB durante largos periodos de tiempo
5. Se debe de enjuagar y secar el electrodo entre cada lectura
6. El electrodo se debe de vaciar y rellenar diariamente

Curva de calibración

Se preparan disoluciones a partir del estándar de 1000 ppm a distintas concentraciones y su respuesta en mV, como se muestra en la Tabla A-6.

Tabla A-6. Puntos de calibración para la determinación de sulfuros (electrodo)

mg S ²⁻ /L	mV
0	-659.6
0.1	-633.2
1	-657.9
10	-724.7
100	-756.9
1000	-785.5



Gráfica A-6. Curva de calibración de sulfuros (electrodo)

A.6. Determinación de sólidos

El método utilizado es descrito en la NMX-AA-034-SCFI-2015 (DOF, 2015), sobre medición de sólidos y sales disueltas en agua natural, residual y residual tratadas. El principio del método: se basa en la medición cuantitativa de los sólidos y sólidos disueltos, así como la cantidad de materia orgánica contenidos, mediante la evaporación y calcinación de la muestra filtrada o no, a temperaturas específicas, en donde los residuos son pesados y sirven de base para el cálculo del contenido de estos.

Definiciones:

- **Sólidos Disueltos Totales (SDT):** Es el material soluble constituido por materia inorgánica y orgánica que permanece como residuo después de evaporar y secar una muestra previamente filtrada a través de un filtro de fibra de vidrio con poro de 1.5 μm a una temperatura de $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$
- **Sólidos Suspendidos Totales (SST):** Es el material constituido por sólidos sedimentables, sólidos suspendidos y coloidales que son retenidos por un filtro de fibra de vidrio con poro de 1.5 μm secado y llevado a masa constante a una temperatura de $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$
- **Sólidos Suspendidos Volátiles (SSV):** son aquellos sólidos suspendidos que se volatilizan en la calcinación a $550^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$
- **Sólidos Totales (ST):** Es el residuo que permanece en una cápsula después de evaporar y secar una muestra a una temperatura de $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$
- **Sólidos Totales Volátiles (STV):** cantidad de materia orgánica e inorgánica que se volatiliza por el efecto de la calcinación a $550^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$

Equipo

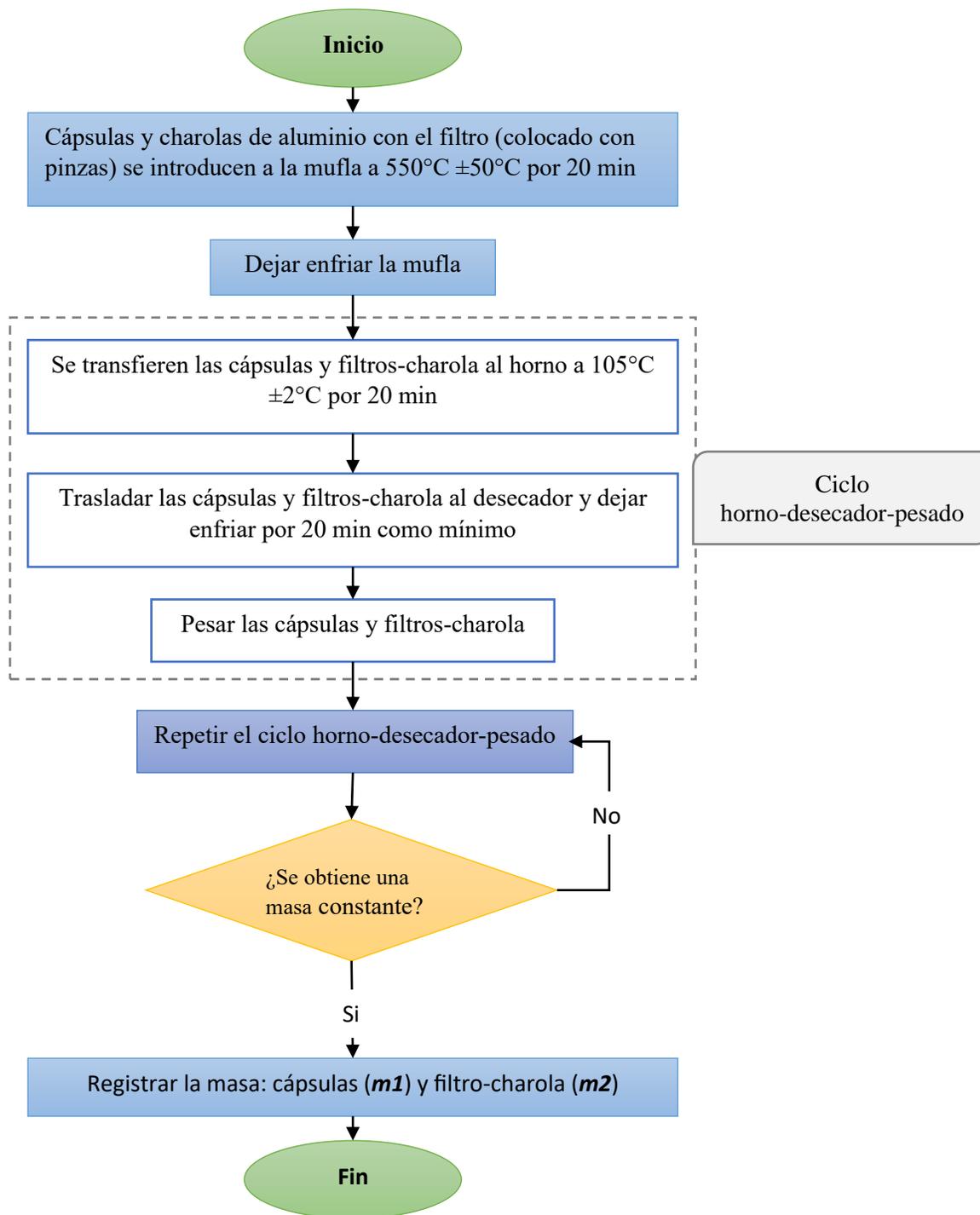
- 1) Horno de secado Felisa (México) (capaz de mantener una temperatura de $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$)
- 2) Balanza analítica calibrada Mettler Toledo AG245 (resolución de 0.1 mg)
- 3) Mufla eléctrica Lindberg (capaz de mantener una temperatura de $550^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$)
- 4) Equipo de filtración al vacío (matraz Kitasato, embudo Büchner, soporte, pinza de tres dedos y mangueras)
- 5) Parrilla de calentamiento Lat-Tech

Materiales

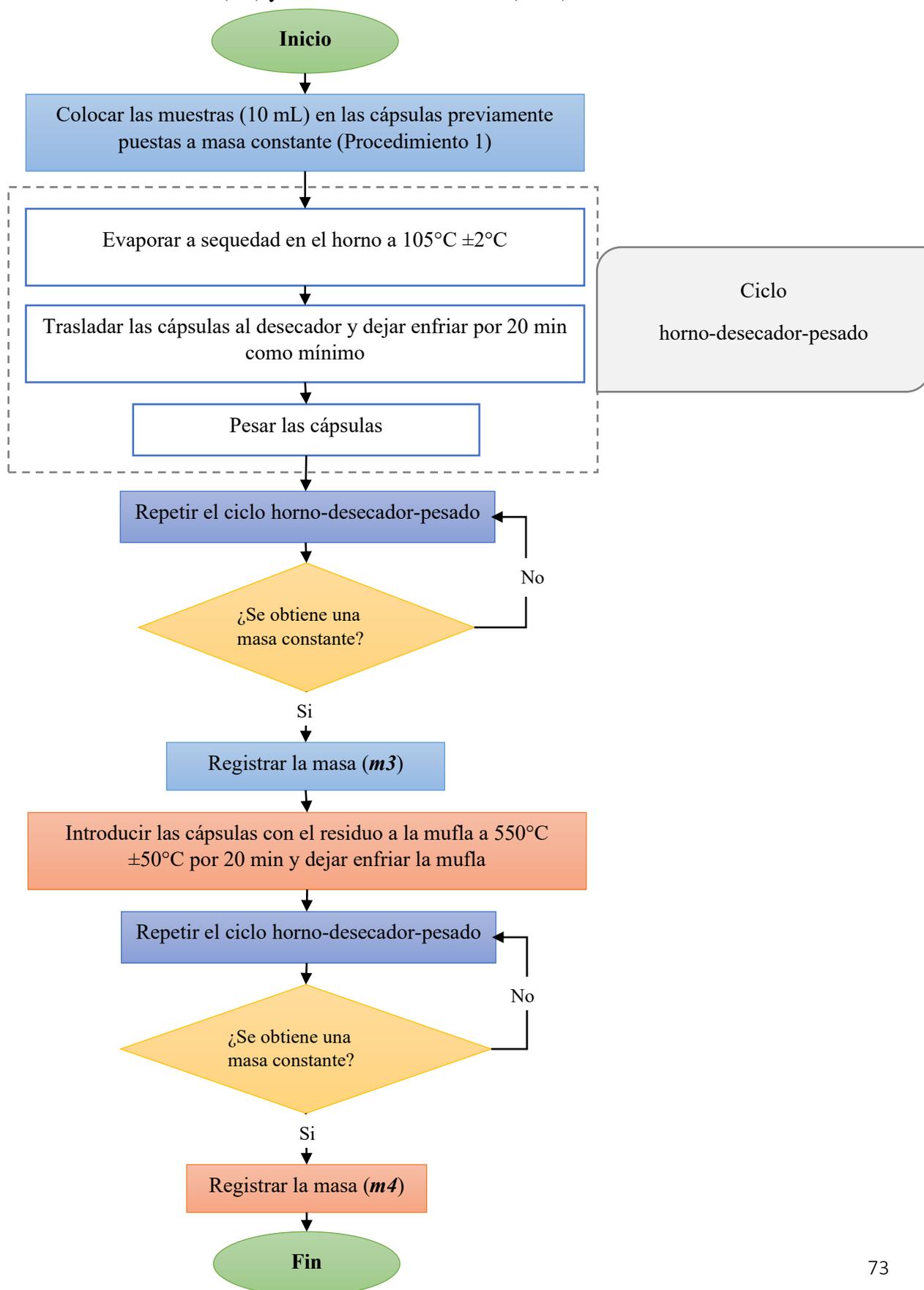
- 1) Cápsulas de evaporación
- 2) Desecador, provisto con un desecante
- 3) Filtros de fibra de vidrio (porosidad de 1.5 μm)
- 4) Soporte de secado (charola de aluminio)
- 5) Dispositivo de filtración (embudo Büchner)
- 6) Pinzas para cápsula
- 7) Probeta o micropipeta Brand Transferpette S

Procedimientos

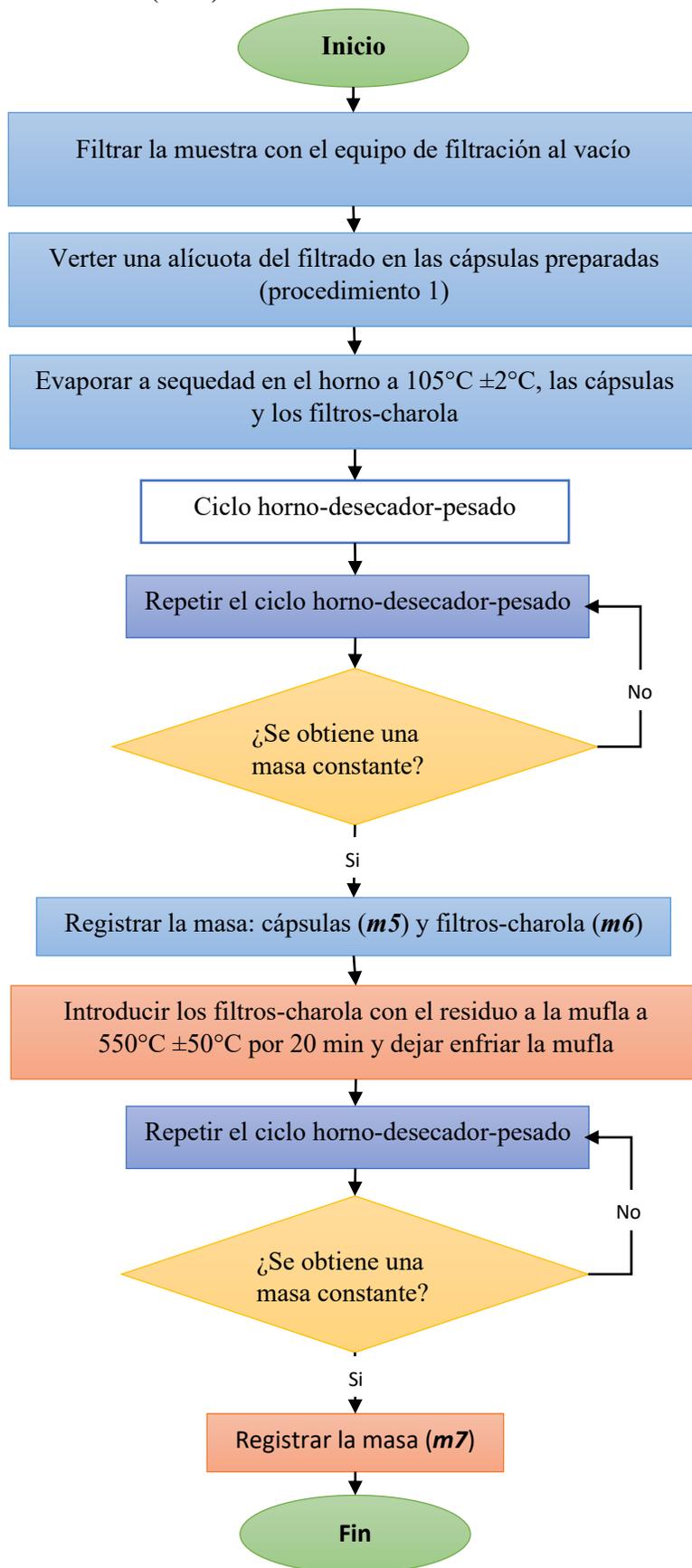
1. Preparación de capsulas y filtros



2. Sólidos totales (ST) y sólidos totales volátiles (STV)



3. Sólidos disueltos totales (SDT), sólidos suspendidos totales (SST) y sólidos suspendidos volátiles (SSV)



Cálculos

Sólidos totales	$ST = \frac{m3 - m1}{V} * 1\ 000\ 000$
Sólidos totales volátiles	$STV = \frac{m3 - m4}{V} * 1\ 000\ 000$
Sólidos suspendidos totales	$SST = \frac{m6 - m2}{V} * 1\ 000\ 000$
Sólidos suspendidos volátiles	$SSV = \frac{m6 - m7}{V} * 1\ 000\ 000$
	$SdT = \frac{m5 - m1}{V} * 1\ 000\ 000$
Sólidos disueltos totales	O bien $SdT = ST - SST$
Sólidos disueltos volátiles	$SDV = STV - SSV$
Sólidos disueltos fijos	$SDF = SdT - SDV$
Sólidos suspendidos fijos	$SSF = SST - SSV$
Sólidos totales fijos	$STF = ST - STV$

A.7. Determinación de metales

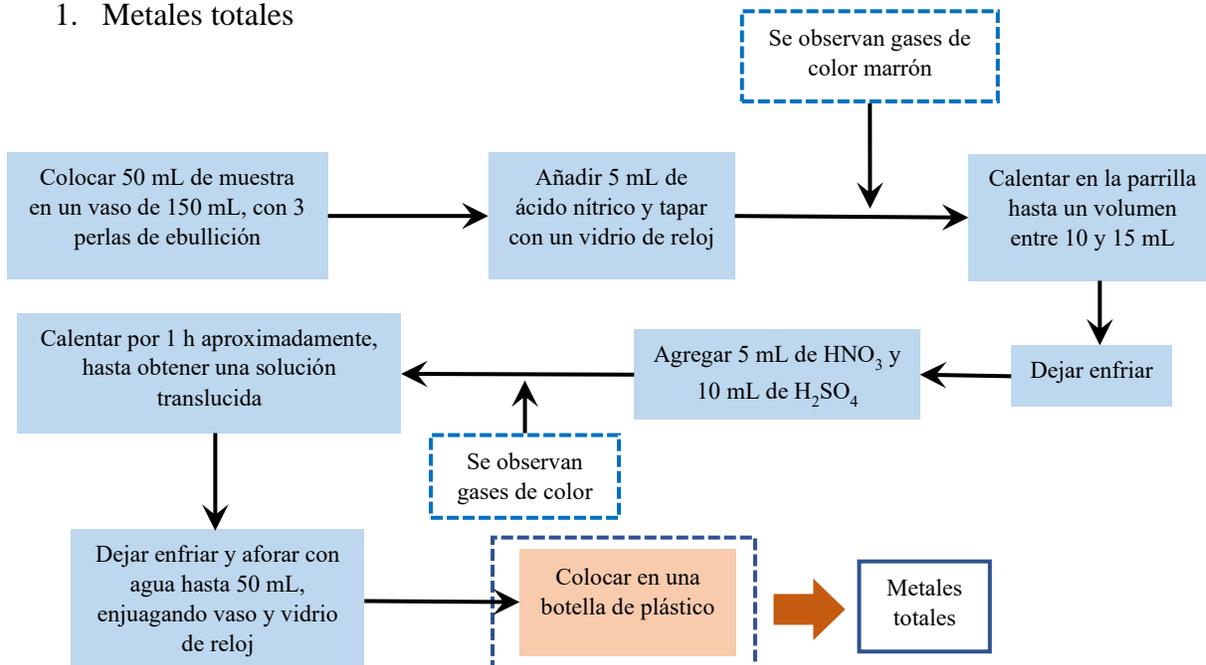
El método utilizado es la determinación de metales por espectrofotometría de absorción atómica, NMX-AA-051-SCFI-2001 (DOF, 2001c). El método analítico se basa en la atomización de la muestra para liberar los átomos, a los que se les aplica una energía de longitud de onda específica que es absorbida e induce al electrón a pasar a un estado excitado. Esta energía absorbida es proporcional a la concentración del elemento en la muestra.

Materiales, equipos y reactivos

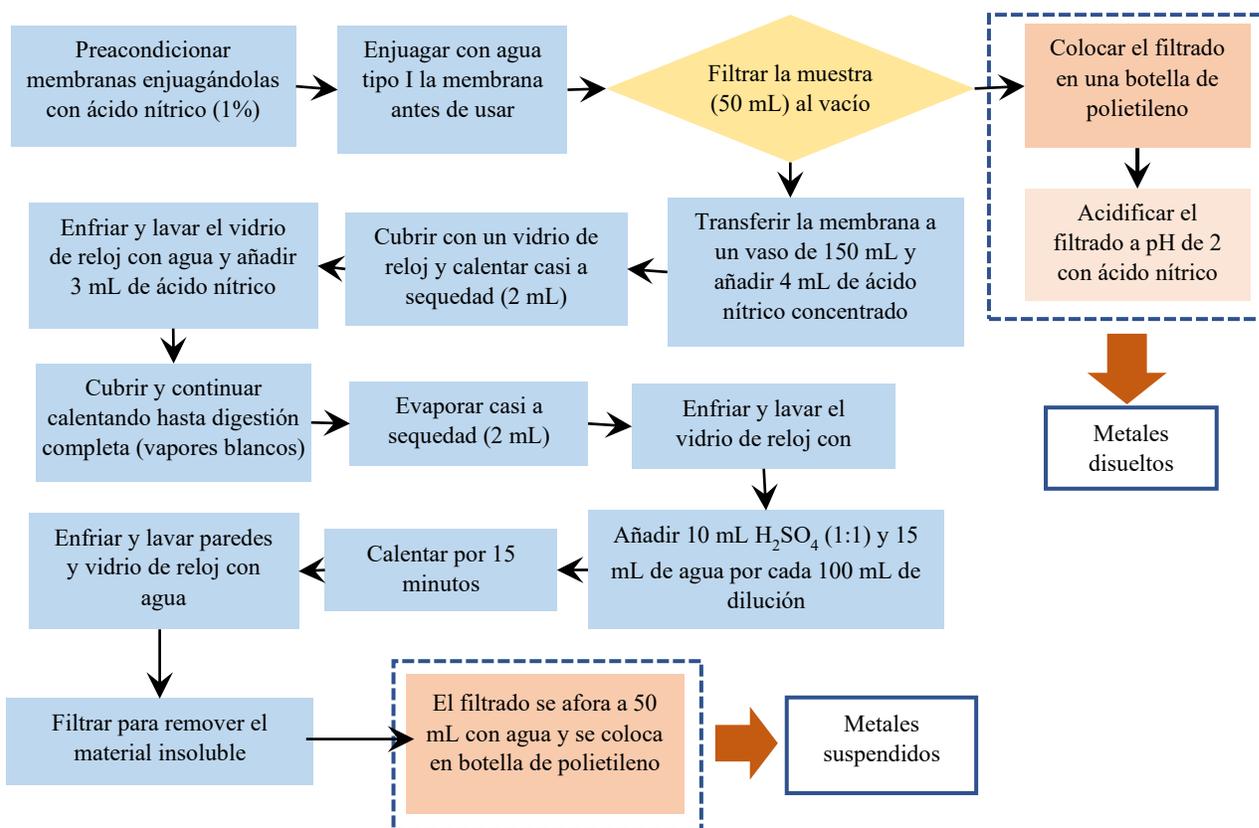
- Parrilla de calentamiento Lab-Tec
- Vasos de precipitados de 150 mL
- Perlas de ebullición
- Vidrios de reloj
- Matracas volumétricos de 50 mL
- Botellas de plástico
- Sistema de filtrado (Kitasato, soporte, mangueras)
- Membranas 0.45 μm
- Horno Felisa (México)
- Mortero
- Ácido nítrico concentrado
- Ácido sulfúrico concentrado
- Ácido nítrico (1:1)

Para poder atomizar la muestra se necesita que los elementos se encuentren en su forma atómica, por lo que se debe realizar digestión ácida de las muestras. A continuación, se describen los procedimientos seguidos para la determinación de metales totales, metales disueltos y suspendidos, además de los metales en biomasa.

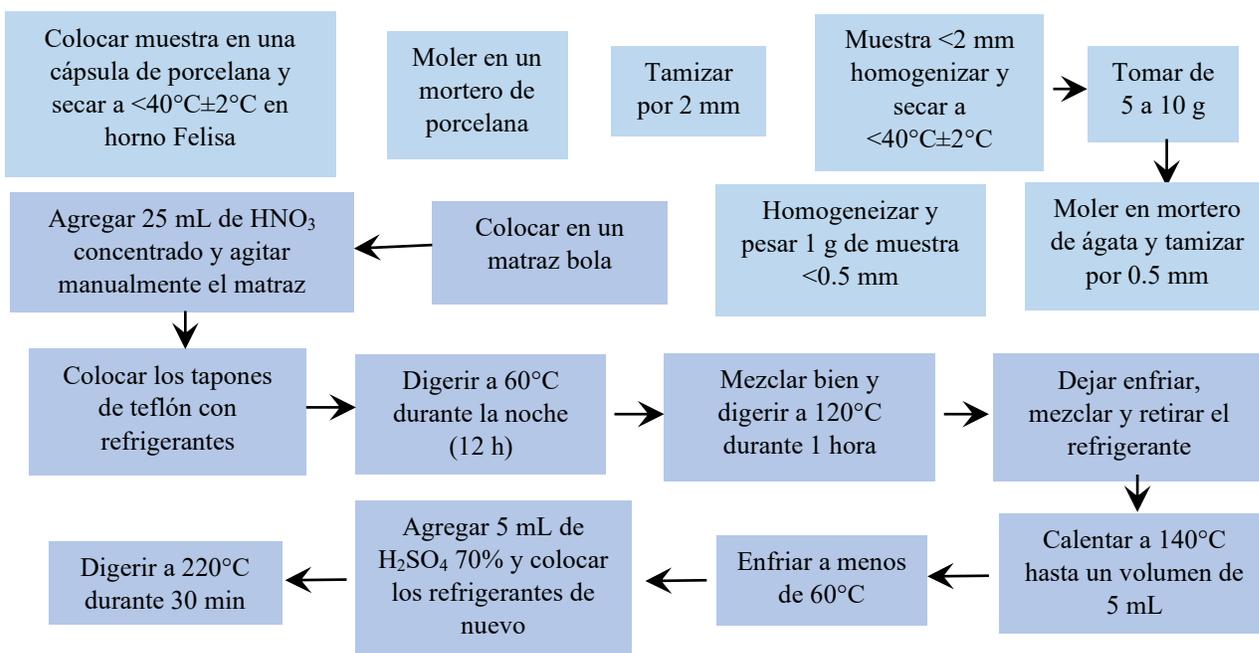
1. Metales totales



2. Metales disueltos y suspendidos



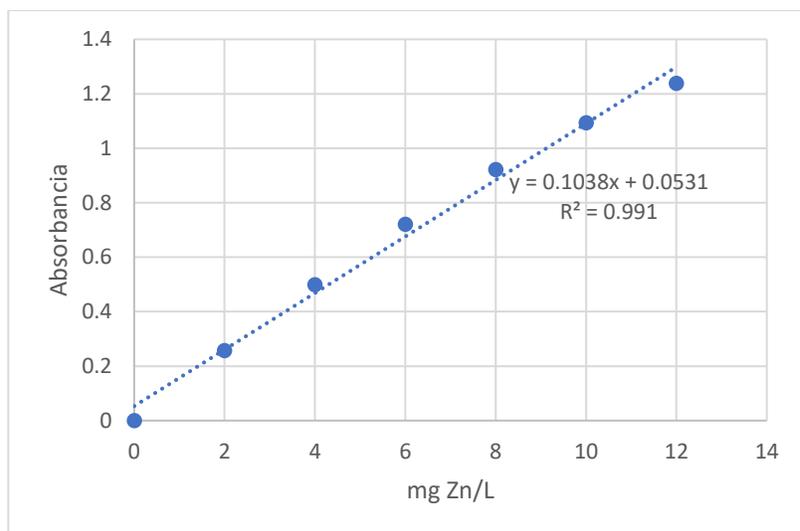
3. Metales en biomasa



Curvas de calibración

Tabla A-7. Puntos de calibración para la determinación de zinc (Zn)

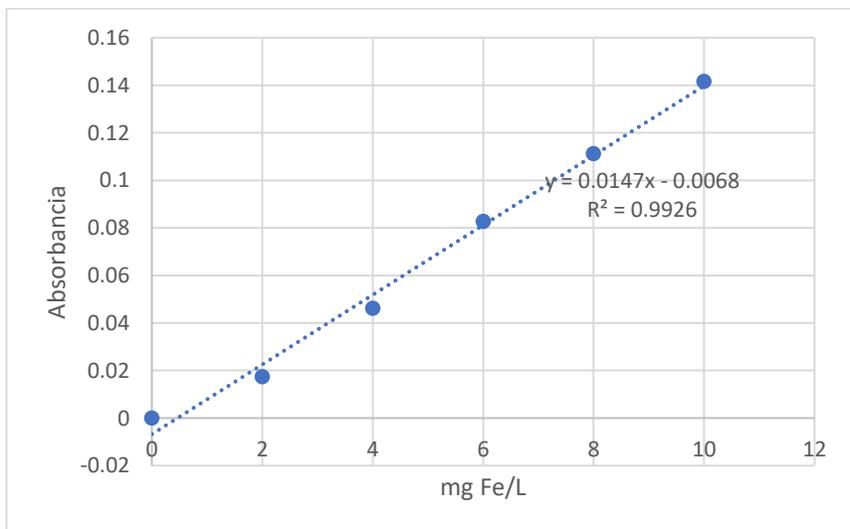
mg Zn/L	Abs
0	0
2	0.2566
4	0.4989
6	0.721
8	0.9221
10	1.0938
12	1.2381



Gráfica A-7. Curva de calibración de zinc

Tabla A-8. Puntos de calibración para la determinación de hierro (Fe)

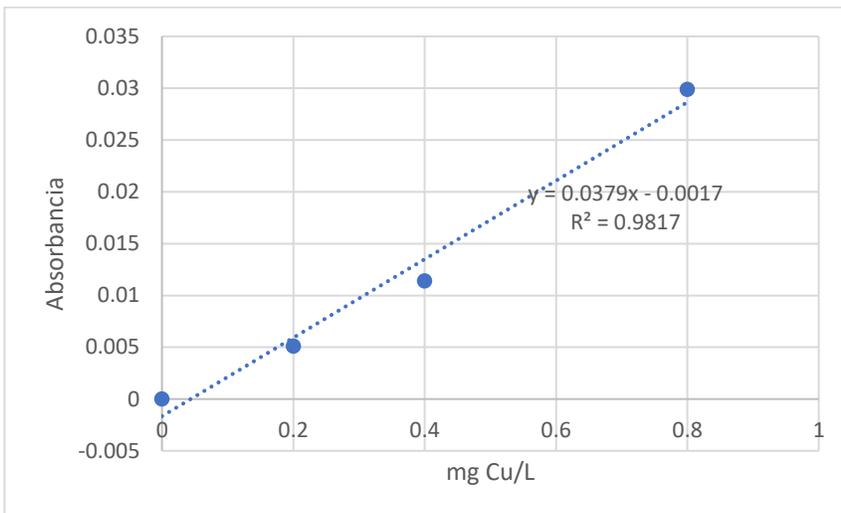
mg Fe/L	Abs
0	0
2	0.0174
4	0.0461
6	0.0827
8	0.1112
10	0.1416



Gráfica A-8. Curva de calibración de hierro

Tabla A-9. Puntos de calibración para la determinación de cobre (Cu)

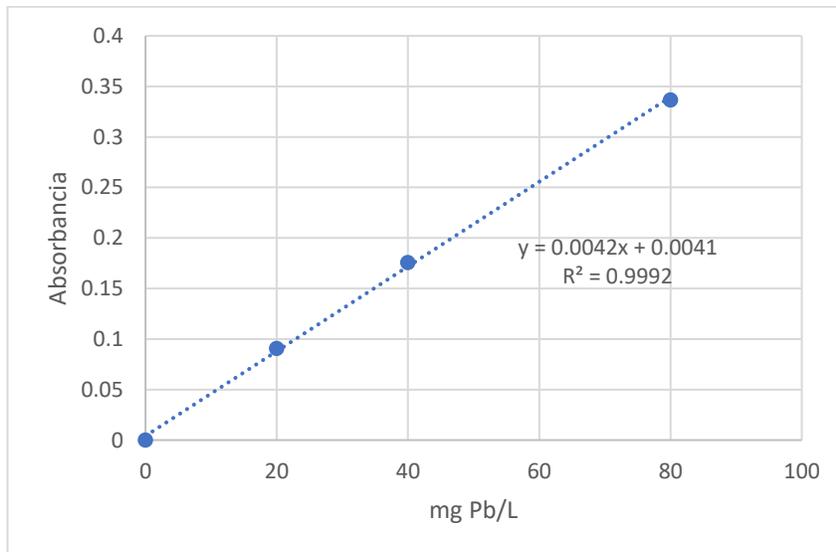
mg Cu/L	Abs
0	0
0.2	0.0051
0.4	0.0114
0.8	0.0299



Gráfica A-9. Curva de calibración de cobre

Tabla A-10. Puntos de calibración para la determinación de plomo (Pb)

mg Pb/L	Abs
0	0
20	0.0908
40	0.1758
80	0.3368



Gráfica A-10. Curva de calibración de plomo

A.8. Determinación de carbono orgánico total

El método utilizado es por combustión a alta temperatura descrito en el PROY-NMX-AA-187_SCFI-2020 (DOF, 2020), en el método el carbono inorgánico es eliminado por burbujeo de un gas inerte a una muestra previamente acidificada, posteriormente el carbono orgánico es oxidado a CO₂ en un tubo de cuarzo con catalizador, en el cual la muestra es calentada a una temperatura superior a 680°C o por la oxidación con persulfato y exposición a la luz UV. El CO₂ generado es cuantificado por un detector infrarrojo no dispersivo, donde la cantidad de CO₂ es proporcional a la concentración de carbono orgánico total en la muestra.

Definiciones:

- **Carbono Orgánico Total (COT):** es un indicador de la materia orgánica presente en el agua; también es conocido como la diferencia del carbono total menos el carbono inorgánico; y se conforma de distintas fracciones como Carbono Orgánico Disuelto, Carbono Orgánico Purgable, Carbono Orgánico Suspendido y Carbono Orgánico No Purgable.
- **Carbono Inorgánico (CI):** es la suma del carbono inorgánico presente en el agua en forma de carbono elemental, dióxido de carbono total y disuelto, monóxido de carbono, cianuro, iones cianato y tiocianato, carbonato y bicarbonato.
- **Carbono Orgánico Disuelto (COD):** es la fracción del carbono orgánico total que se pasa a través de un filtro de 0.45µm de diámetro de poro, incluyendo los iones cianato y tiocianato.
- **Carbono Orgánico No Purgable (CONP):** es la fracción de carbono orgánico total no removido por extracción con gas. Cuando el CI es purgado y no medido, sólo el CONP es determinado y el carbono orgánico purgable es considerado despreciable.
- **Carbono Orgánico Purgable (Carbono Orgánico Volátil):** es la fracción de carbono orgánico total removida de una muestra acuosa por extracción con gas bajo condiciones específicas.
- **Carbono Orgánico Suspendido (COS):** es la fracción de carbono orgánico total retenida por un filtro de 0.45µm de diámetro de poro.
- **Carbono Total (CT):** es la suma del carbono orgánico e inorgánico en agua, incluyendo el carbono elemental.

Equipo

- Analizador de carbono orgánico total SHIMADZU TOC-CSN por el método de combustión a alta temperatura, que permita el análisis de CT, CI y COT. Incluye trampa de humedad, trampa de halógenos y detector infrarrojo no dispersivo
- Balanza analítica calibrada Mettler Toledo AG245 (precisión de 0.0001 g)
- Horno de secado o estufa Felisa (México)

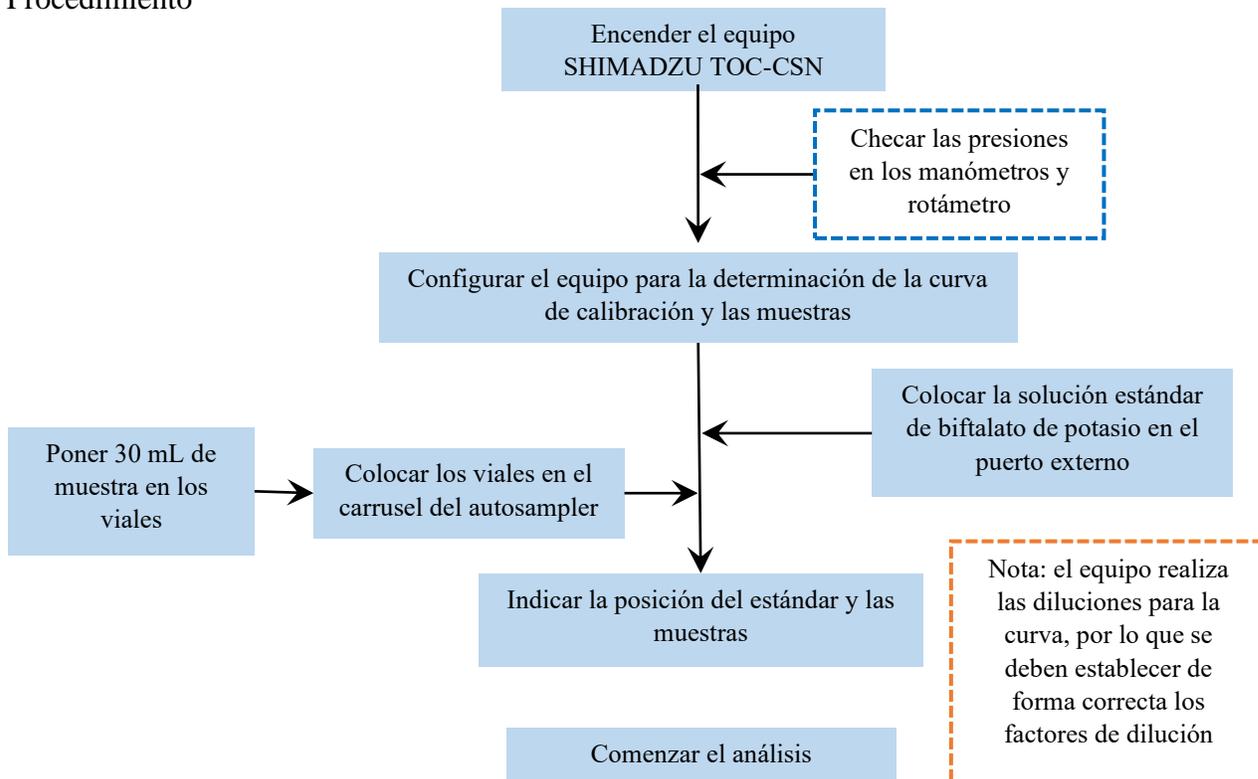
Reactivos

- 1) Ácido clorhídrico (1N)
- 2) Gas portador. Oxígeno o aire purificado, libre de CO₂ y que contenga menos de 1 mg/L de hidrocarburos (metano)
- 3) Biftalato de potasio (C₈H₅KO₄) pureza ≥99.9%

Disolución patrón de (COT/TC) 1000 mgC/L

Pesar 2.1254 g de biftalato de potasio, previamente secado a una temperatura entre 105°C y 120°C durante una hora, dejar enfriar en un desecador. Colocar el biftalato de potasio en un matraz volumétrico de 1 litro y aforar con agua destilada.

Procedimiento

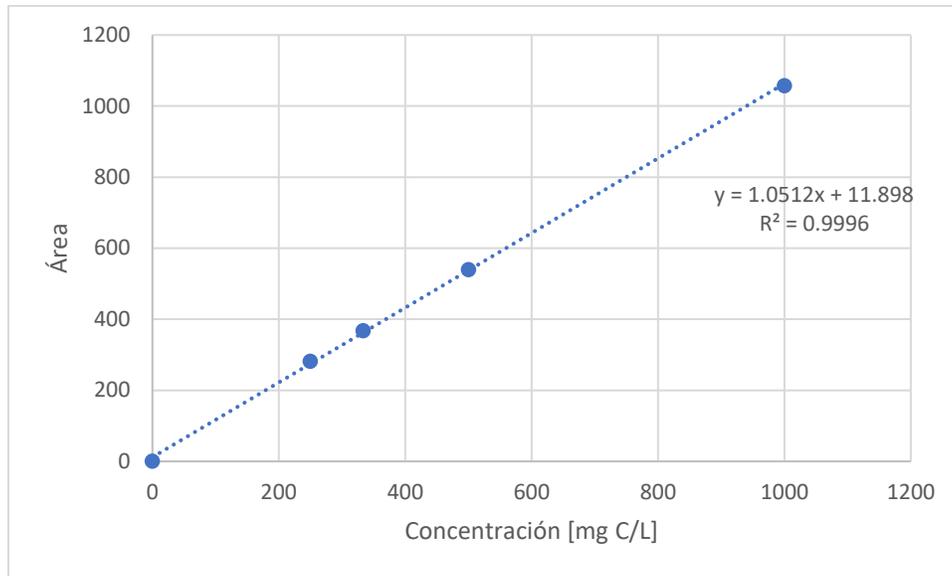


Curva de calibración

En Tabla A-11 y la Gráfica A-11 se presentan las concentraciones de calibración para la determinación de COT.

Tabla A-11. Puntos de calibración para la determinación de carbono orgánico total (COT)

mg C/L	Área media
0	1.214
250	282
333.3	368
500	540.3
1000	1058



Gráfica A-11. Curva de calibración de carbono orgánico total (COT)

A.9. Determinación de fósforo

El método utilizado es el ácido vanadomolibdofosfórico descrito en la NMX-AA-029-SCFI-2001 (DOF, 2001e) sobre la determinación de fósforo total en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. Principio del método es que, en una disolución diluida de ortofosfatos, el molibdato de amonio reacciona en condiciones ácidas con el vanadato para formar un heteropoliácido, ácido vanadomolibdofosfórico. En la presencia de vanadio, se forma ácido vanadomolibdofosfórico de color amarillo. La longitud de onda a la cual la intensidad del color es medida depende de la detección requerida. La intensidad del color amarillo es directamente proporcional a la concentración de fosfato.

Reactivos

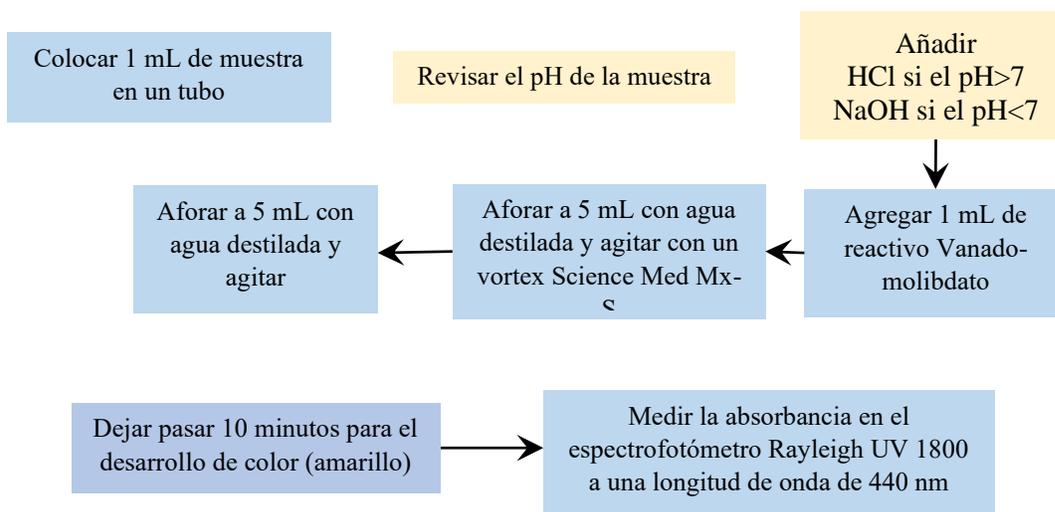
- Fosfato monobásico de potasio anhidro (KH_2PO_4)
- Fenolftaleína
- Hidróxido de sodio (NaOH)
- Ácido clorhídrico concentrado (HCl)
- Heptamolibdato de amonio tetrahidratado [$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$]
- Metavanadato de amonio (NH_4VO_3)

Disoluciones

- Disolución madre de fosfato. Pesar aproximadamente y con precisión 0.2195 g de fosfato monobásico de potasio anhidro previamente secado a 105°C durante dos horas, aforar con agua a 1 L. Nota: $1 \text{ mL} = 50 \mu\text{g}$ de P como PO_4^{3-}
- Ácido clorhídrico (1:1). Agregar cuidadosamente 100 mL de ácido clorhídrico concentrado a 100 mL de agua lentamente. Nota: concentración recomendada de 0.5 N
- Disolución A. Pesar 25 g de heptamolibdato de amonio y diluir en 300 mL de agua
- Disolución B. Pesar 1.25 g metavanadato de amonio y diluir en 300 mL de agua destilada, calentar hasta ebullición. Enfriar y añadir 330 mL de ácido clorhídrico concentrado. Dejar enfriar a temperatura ambiente.
- Disolución reactivo vanado-molibdato. Adicionar la disolución A a la disolución B, mezclar y aforar a 1 L

- Disolución de hidróxido de sodio (1N). Pesar 40 g de hidróxido de sodio y diluir con 500 mL de agua, agitar y dejar enfriar, agregar más agua y en cada ocasión agitar y dejar enfriar hasta que el volumen final sea de 1 L

Procedimiento

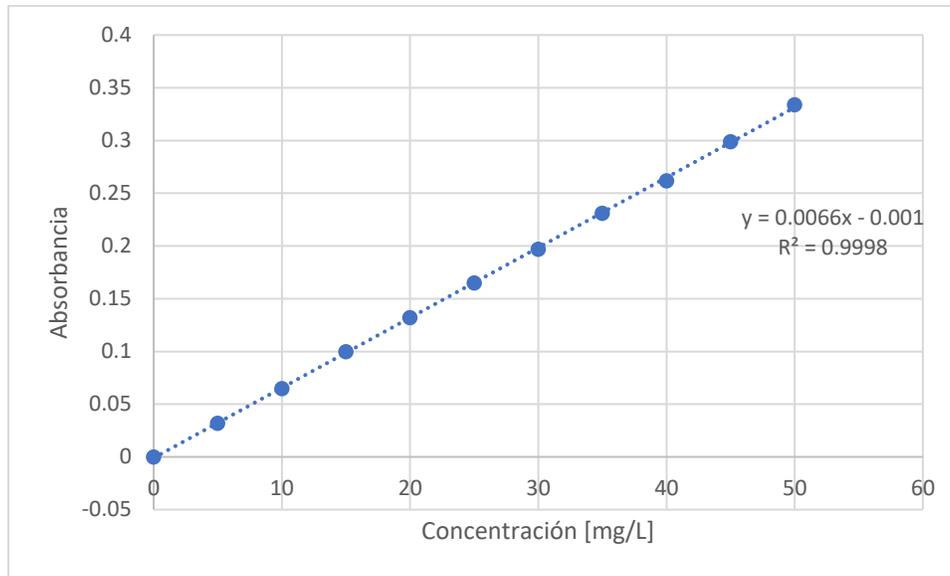


Curva de calibración

En Tabla A-12 y la Gráfica A-12 se presentan las concentraciones de calibración para la determinación de fosfatos.

Tabla A-12. Puntos de calibración para la determinación de fosfatos (PO₄³⁻)

mg PO ₄ ³⁻ /L	Abs
0	0
5	0.032
10	0.065
15	0.100
20	0.132
25	0.165
30	0.197
35	0.231
40	0.262
45	0.299
50	0.334



Gráfica A-12. Curva de calibración de fosfatos (PO_4^{3-})

A.10. Determinación de nitrógeno total

Medición de nitrógeno total Kjeldahl en aguas naturales, residuales y residuales tratadas- método de prueba. Analíticamente el nitrógeno orgánico y el amoniacal pueden ser determinados por el método Kjeldahl, el cual se aplica para la determinación del contenido de nitrógeno en sustancias orgánicas e inorgánicas (Büchi, 2015; DOF, 2010)

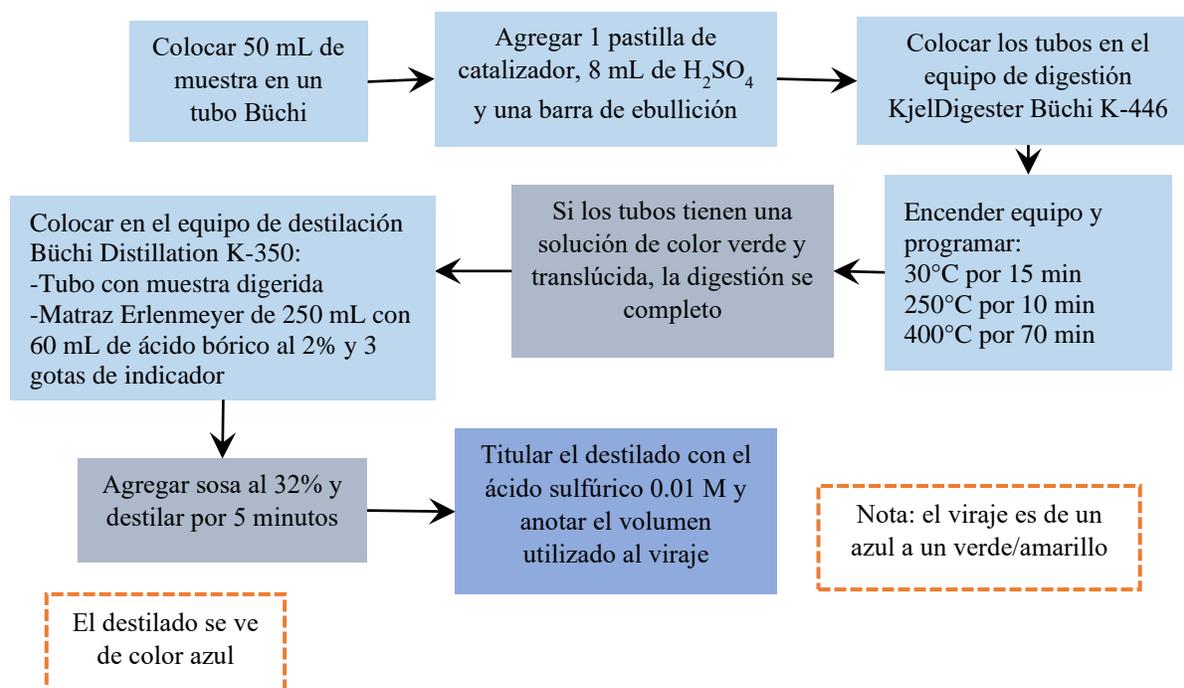
Soluciones:

- Hidróxido de sodio 32%: disolver 1280 g de NaOH en 4 litros de agua
- Hidróxido de sodio 20%: disolver 450 g de NaOH en 3 litros de agua
- Ácido sulfúrico 0.01 M: agregar 0.54 mL de H₂SO₄ en un litro de agua
- Ácido bórico 2%: Disolver 80 g de H₃BO₃ en 4 litros de agua
- Indicador: mezclar 0.1 g de rojo de metilo y 0.5 g de verde de bromocresol con 100 mL de alcohol etílico

Preparación de los equipos:

Asegurarse de que los recipientes del destilador Büchi Distillation K-350 estén al nivel de operación, uno con agua destilada y el otro con la solución de hidróxido de sodio al 32%. De forma similar, revisar el sistema de lavado de gases Büchi Scrubber K-415 del digestor KjelDigester Büchi K-446, filtro de carbón activado, botella de condensación y que el lavador este al nivel adecuado de hidróxido de sodio al 20%.

Procedimiento



Cálculos:

$$TKN_{actual} = \frac{(V_{muestra} - V_{Blanco}) z c f M_N}{m_{muestra}} * 1000$$

donde:

TKN_{actual} : Nitrógeno total Kjeldahl mg/L

$V_{muestra}$: Cantidad de titulante para la muestra [mL]

V_{Blanco} : Cantidad media de titulante para el blanco [mL]

z: Factor de valencia molar (1 para HCl, 2 para H₂SO₄)

c: Concentración del titulante [mol/L]

f: Factor de titulante (para las soluciones comerciales, normalmente 1.000)

M_N : Masa molecular del nitrógeno (14.007 g/mol)

$m_{muestra}$: Volumen de la muestra

1000: Factor de conversión

Anexo B

Resultados experimentales

B.1. Datos de pH y conductividad eléctrica (Ce)

Los datos se obtuvieron de muestras individuales durante el arranque y estabilización y se harán por triplicado al llegar a la estabilidad.

Tabla B-1. Datos de pH y Ce en el influente y efluente del RALLFA II

Ciclo	pH		CE [mS/cm]		
	Influente (AA)	Efluente (Efl)	Influente (AA)	Efluente (Efl)	
1 MCG	1	10.316		42.33	
	2	10.268		42.21	
	3	10.318		41.92	
	4	10.316		40.23	
	5	10.338		39.45	
	6	10.238		40.48	
	7	10.241		41.61	
	8	10.043		41.85	
	9	10.216	8.105	42.5	23.14
	10	10.416	8.248	42.54	21.93
	11	10.127	8.244	41.46	25.89
	12	10.079	8.435	42.05	28.3
	13	10.152	8.664	41.23	32.27
	14	10.261	8.818	41.07	34.71
MIC MSR	1	4.502	8.947	11.14	35.73
	2	4.554	8.771	10.77	35.27
	3	4.524	8.497	10.66	31.22
	4	4.552	8.179	10.85	32.32
	5	4.582	7.89	10.79	30.77
	6	4.615	7.766	10.67	29.44
	7	4.64	7.66	10.76	24.01
	8	6.758	7.589	8.557	22.97
	9	6.863	7.473	8.423	21.73
	10	6.854	7.538	8.574	21.32
	11	6.826	7.488	8.472	24.37
	12	6.981	7.495	12.55	23.96
	13	6.992	7.531	12.36	23.49
	14	6.983	7.556	12.58	23.11

Ciclo	pH		CE [mS/cm]		
	Influente (AA)	Efluente (Efl)	Influente (AA)	Efluente (Efl)	
MSR/AP 80:20	1	6.963	7.471	12.39	22.68
	2	6.78	7.469	11.73	21.44
	3	6.735	7.454	11.59	21.04
	4	6.782	7.403	11.08	20.47
	5	6.78	7.339	10.9	19.82
	6	6.953	7.34	11.75	19.54
	7	6.943	7.26	11.65	18.78
	8	6.88	7.303	11.69	18.4
	9	6.973	7.263	11.96	18.27
	10	7.041	7.272	11.52	17.91
	11	7.133	7.245	11.6	17.52
	12	7.12	7.28	11.56	17.2
	13	7.13	7.274	11.61	16.79
MSR/AP 70:30	1	6.772	7.241	10.2	16.12
	2	6.728	7.149	10.13	15.97
	3	6.799	7.21	10.17	15.67
	4	6.466	7.197	9.124	15.41
	5	6.702	7.159	9.495	15.31
	6	6.903	7.189	10.14	14.92
	7	6.965	7.201	10.2	14.71
	8	7.002	7.176	10.24	14.37
	9	7.01	7.165	10.18	13.99
	10	7.04	7.181	10.24	14.19
	11	6.996	7.241	10.17	13.93
	12	6.957	7.186	10.21	13.74
	13	6.964	7.15	10.08	13.72
	14	7.08	7.202	10.1	13.44
MSR/AP 60:40	1	6.939	7.202	9.157	12.59
	2	6.995	7.229	9.265	12.3
	3	7.034	7.229	9.4	12.33
	4	6.82	7.162	9.108	12.05
	5	6.715	7.19	9.56	12.09
	6	6.844	7.084	9.58	11.93
	7	6.871	7.151	9.695	11.88
	8	6.835	7.185	9.585	11.73
	9	6.915	7.21	9.541	11.58
	10	6.966	7.297	9.706	11.42
	11	6.904	7.283	9.538	11.23
	12	6.884	7.261	9.561	11.3
	13	6.95	7.321	9.689	11.09

Ciclo	pH		CE [mS/cm]		
	Influente (AA)	Efluente (Efl)	Influente (AA)	Efluente (Efl)	
MSR/AP 50:50	1	5.753	7.353	8.327	10.39
	2	5.794	7.457	8.434	10.07
	3	5.712	7.316	8.531	10.44
	4	5.733	7.363	8.398	10.36
	5	5.612	7.292	8.77	10.18
	6	6.447	7.308	8.324	10.15
	7	6.515	7.348	8.422	9.981
	8	6.508	7.321	8.332	9.657
	9	6.513	7.335	7.983	9.349
	10	6.561	7.304	8.002	9.296
	11	6.372	7.234	11.36	9.851
	12	5.78	7.293	8.534	9.783
	13	5.917	7.275	8.247	9.783
MSR/AP 40:60	1	5.544	7.273	7.865	9.605
	2	5.403	7.281	7.922	9.534
	3	5.487	7.355	7.889	9.39
	4	5.265	7.266	8.046	9.414
	5	5.438	7.234	8.018	9.419
	6	5.466	7.195	8.399	9.188
	7	5.347	7.232		9.154
	8	5.508	7.179	8.03	9.069
	9	5.667	7.252	7.86	9.064
	10	5.331	7.246	7.764	9.052
	11	5.534	7.358	7.693	8.97
	12	5.747	7.12	7.728	8.935
	13	5.796	7.114	7.956	8.821
MSR/AP 30:70	1	5.973	7.121	8.849	9.265
	2	5.964	7.145	8.856	9.323
	3	5.927	7.148	8.831	9.424
	4	5.924	7.179	8.908	9.231
	5	5.927	7.115	8.894	9.306
	6	5.962	7.139	8.895	9.312
	7	5.972	7.088	8.874	9.248
	8	5.96	7.122	8.86	9.41
	9	5.924	7.075	8.749	9.426
	10	5.847	7.094	8.786	9.311
	11	5.821	7.089	8.74	9.352
	12	5.862	7.111	8.752	9.272
	13	5.853	7.235	8.752	9.185

Ciclo	pH		CE [mS/cm]		
	Influente (AA)	Efluente (Efl)	Influente (AA)	Efluente (Efl)	
MSR/AP 20:80	1	5.587	7.189	8.481	9.389
	2	5.485	7.165	8.994	9.392
	3	5.667	7.115	8.985	9.476
	4	5.618	7.125	8.984	9.368
	5	5.448	7.121	9.006	9.526
	6	5.559	7.131	9.14	9.454
	7	5.371	7.116	9.338	9.594
	8	5.505	7.133	9.092	9.546
	9	5.524	7.073	9.193	9.486
	10	5.584	7.113	9.115	9.631
	11	5.599	7.117	9.167	9.57
	12	5.597	7.094	8.845	9.45
	13	5.541	7.113	8.941	9.521
MSR/AP 10:90	1	5.24	7.129	9.237	
	2	5.293	7.145		9.451
	3	5.515	7.057		9.753
	4	5.432	7.119	9.657	9.43
	5	5.56	7.074	9.486	9.645
	6	5.678	7.111	9.689	
	7	5.39	7.018		9.645
	8	5.412	7.099	9.877	9.873
	9	5.443	7.035	9.192	9.872
	10	5.531	7.027	9.416	9.866
	11	5.464	6.978	9.556	9.768
	12	5.539	7.085	9.584	9.844
	13	5.424	7.082	9.322	9.765
	14	5.623	7.081	9.769	9.942
AP	1	5.413	7.084	9.776	9.943
	2	5.73	7.031	10.39	10.1
	3	5.595	7.112	10.49	10.15
	4	5.611	7.078	10.13	10.23
	5	5.64	7.179	10.35	10.21
	6	5.62	7.087	10.21	10.27
	7	5.632	7.143	10.15	10.15
	8	5.59	7.121	10.1	10.26
	9	5.564	7.12	10.18	10.32
	10	5.735	7.134	10.31	10.23
	11	5.593	7.013	10.33	10.26
	12	5.613	7.07	10.3	10.29
	13	5.615	7.113	10.33	10.55

B.2. Datos de alcalinidad

Los datos se obtuvieron de muestras individuales durante el arranque y estabilización y se harán por triplicado al llegar a la estabilidad.

Tabla B-2. Datos de alcalinidad (Factores IB, AI/AP y α) y alcalinidad medida como mgCaCO₃/L

Ciclo	%MC-MSR/%AP	Factores de alcalinidad				mg CaCO ₃ /L
		IB	A	AI/AP	Desv. Estd	
1	80/20	0.514	0.485	1.060	0.016	2876.67±61.4
2	70/30	0.524	0.475	1.107	0.028	2603.85±54.1
3	60/40	0.528	0.471	1.124	0.013	2410±84.6
4	50/50	0.510	0.490	1.042	0.011	2265±83.5
5	40/60	0.456	0.543	0.847	0.022	1974.44±47.2
6	30/70	0.336	0.663	0.510	0.026	2579.23±154.3
7	20/80	0.292	0.707	0.414	0.011	3026.15±42.1
8	10/90	0.312	0.687	0.455	0.017	3204.54±69.5

B.3. Datos de DQO

Los datos se obtuvieron por duplicado durante el arranque y estabilización y se harán por triplicado al llegar a la estabilidad.

Tabla B-3. Datos de DQO promedio por ciclo de Influyente, efluente y puntos intermedio y % de remoción de DQO

Ciclo	%MC-MSR/%AP	DQO promedio [mg/L]							% Remoción
		Influyente	P1	P2	P4	P5	P6	Efluente	
1	80/20	1459.5	4875.75	3503.25	1354.5	1320.75	1320.75	1433.25	1.80
2	70/30	1932	1864.5	1879.5	1864.5	1898.25	1898.25	1902	1.55
3	60/40	1842	1800.75	1819.5	1819.5	1845.75	1875.75	1830.75	0.61
4	50/50	1827	1774.5	1793.25	1740.75	1752	1830.75	1752	4.11
5	40/60	1748.25	1812	1845.75	1560.75	1635.75	1639.5	1797	-2.79
6	30/70	2048.25	1639.5	1692	1718.25	1733.25	1725.75	1789.5	12.63
7	20/80	2048.25	1523.25	1707	1609.5	1583.25	1635.75	1684.5	17.76
8	10/90	1943.25	1504.5	1489.5	1369.5	1358.25	1493.25	1594.5	17.95

B.4. Datos de sulfatos

Los datos se obtuvieron por duplicado durante el arranque y estabilización y se harán por triplicado al llegar a la estabilidad.

Tabla B-4. Datos de mg/L de sulfato promedio por ciclo de Influyente, efluente y puntos intermedio, y % de remoción

Ciclo	%MC-MSR/%AP	SO ₄ ²⁻ promedio [mg/L]							% Remoción
		Influyente	P1	P2	P4	P5	P6	Efluente	
1	80/20	173	335.725	71.875	78.125	27.55	13.7	50.425	70.85
2	70/30	348.2	141.825	124.525	164.675	164.675	163.975	191	45.15
3	60/40	461.408	115.467	108.549	180.504	169.434	195.034	262.146	43.19
4	50/50	513.7	95.425	98.2	180.6	170.225	163.3	180.6	64.84
5	40/60	582.275	56.65	13.025	191	171.6	212.475	169.525	70.89
6	30/70	735.325	157.75	138.35	227.025	227	220.775	120.375	83.63
7	20/80	793.5	203.475	236.7	231.15	184.075	200	116.2	85.36
8	10/90	920.225	238.8	123.825	67.025	152.225	66.35	134.9	85.34

B.5. Datos de sulfuros

Los datos se obtuvieron por duplicado durante el arranque y estabilización y se harán por triplicado al llegar a la estabilidad.

Tabla B-5. Datos de mg/L de sulfuro promedio por ciclo de Influyente, efluente y puntos intermedio

Ciclo	%MC-MSR/%AP	S ²⁻ promedio [mg/L]						
		Influyente	P1	P2	P4	P5	P6	Efluente
1	80/20	0.0495						7.8075
2	70/30	0.112	23.77	84.89	58.12	73.03	30.72	81.88
3	60/40	0.141	216.35	148.9	98.55	86.65	81.3	88.85
4	50/50	0.083	208.5	368.35	403.5	357.85	375.05	326.45
5	40/60	0.3395	387.4	350.3	260.9	241.3	253.2	229.3
6	30/70	0.019	390.75	397.375	419.5	440.125	460	448.375
7	20/80	0.014	388.05	405.9	484.95	454.2	456.9	525.9
8	10/90	0.017	579.25	578.25	676.5	668.5	683.75	673

B.6. Datos de carbono orgánico total

Los datos se obtuvieron por triplicado durante el arranque y estabilización y se seguirán haciendo por triplicado al llegar a la estabilidad.

Tabla B-6. Datos de mg/L de COT promedio por ciclo de influente y efluente

Ciclo	%MC-MSR/%AP	COT promedio (mg/L)	
		Influente	Efluente
1	80/20	2974.5	2945.1
2	70/30	2111.1	2522.4
3	60/40	2353.5	2254.5
4	50/50	1794.3	1749.6
5	40/60	1428.9	1458.6
6	30/70	1673.1	1085.1
7	20/80	1722.6	1093.2
8	10/90	1778.1	894.9

B.7. Datos de nitratos

Los datos se obtuvieron por duplicado durante el arranque y estabilización y se harán por triplicado al llegar a la estabilidad.

Tabla B-7. Datos de mg/L de NO₃- promedio por ciclo de influente y efluente

Ciclo	%MC-MSR/%AP	NO ₃ - promedio (mg/L)	
		Influente	Efluente
1	80/20	11799.3	12541.9
2	70/30	11264.7	12061.2
3	60/40	10095.1	11580.4
4	50/50	12513.2	12647.8
5	40/60	12405.6	12407.4
6	30/70	11655.8	11582.2
7	20/80	13250.5	13437.1

B.8. Datos de fósforo (fosfatos)

Los datos se obtuvieron por duplicado durante el arranque y estabilización y se harán por triplicado al llegar a la estabilidad.

Tabla B-8. Datos de mg/L de PO_4^{3-} promedio por ciclo de influente y efluente

Ciclo	%MC-MSR/%AP	PO_4^{3-} promedio [mg/L]	
		Influente	Efluente
1	80/20	105.152	139.47
2	70/30	166.65	200
3	60/40	68.175	75.775
4	50/50	49.25	79.55
5	40/60	18.95	26.525
6	30/70	38.636	86.35
7	20/80	26.061	84.85
8	10/90	13.8635	48.269

Anexo C

Disposición final de los residuos producidos en esta investigación

La Facultad de Química cuenta con una Unidad de Gestión Ambiental (UGA) la que, mediante un convenio institucional, los entrega a una empresa transnacional que los incinera junto con sus propios residuos.

Los que pueden estabilizarse en el laboratorio se tratan y disponen en el desagüe si son acuosos y en los residuos sólidos si están en esta fase. Los residuos gaseosos se hacen reaccionar para formar compuestos sólidos que puedan disponerse más fácilmente (es el caso del H₂S gaseoso que se hace reaccionar con granalla de zinc).

Poniendo como ejemplo, los residuos producidos por las determinaciones de la demanda química de oxígeno, dado que contienen metales pesados, a pesar de que en los Laboratorios se montó una metodología para estabilizarlos (Ramírez-Burgos et al., 2008) cuando no existía todavía la UGA, resulta más costoso este método que entregarlos a la UGA para su estabilización y disposición controlada final.

Bibliografía

- Alarcón-Herrera, M.T., Zurita, M.F., Hadad, H.R., García-Pérez, A., Vidal, G., Maine, M.A., Lara-Borrero, J.A., Rivas, A., Moeller, G., Vera-Puerto, I.L. Eds. 2018. Humedales de tratamiento: Alternativa de saneamiento de aguas residuales aplicables en América Latina. Pontificia Universidad Javeriana, ISBN: 978-958-781-235-0. Bogotá, Colombia.
- Álvarez-Hincapié, C.F., Velásquez-Arredondo, H.I. 2013. Exergía en sistemas biológicos: Aproximación holística para el estudio de ecosistemas y el manejo ambiental. *Producción + Limpia*. 8(2): 106-127.
- 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.
- Azamar-Alonso, A., Merino-Pérez, L., Navarro-González, C., Peláez-Padilla, J. 2021. Así se ve la minería en México. LIBRUNAM 2114003, ISBN 978-607-30-5133-0. Ciudad de México, México.
- Barrera, E.L., Rosa, E., Spanjers, H., Romero, O., De Meester, S., Dewulf, J. 2016. A comparative assessment of 'anaerobic'⁴ digestion power plants as alternative to lagoons for vinasse treatment: Life cycle assessment and exergy analysis. *Journal of Cleaner Production*. 113: 459-471. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.11.095>.
- Bartzas, G., Komnitsas, K., Paspaliaris, I. 2006. Laboratory evaluation of Fe₀ barriers to treat acidic leachates. *Minerals Engineering*. 19(5): 505-514.
- Bazúa-Rueda, E.R., Bernal-González, M., Amábilis-Sosa, L.E., Cano-Rodríguez, M.I., García-Gómez, R.S., Ramírez-Burgos, L.I., Salgado-Bernal, I., Sánchez-Tovar, S.A., Solís-Fuentes, J.A., Durán-Domínguez-de-Bazúa, M.d.C. 2020. Mining, water, and society: Recycling of mining effluents as a social solution to the use of water in Mexico. In *Water availability and management in Mexico*. E.M. Otazo-Sánchez, A.E. Navarro-Frómeta, V.P. Singh (eds.). Chapter 19. Pp. 389-411. *Water Science and Technology Library 999*. Springer Nature Switzerland AG (2020). https://doi.org/10.1007/978-3-030-24962-5_19
- Beyenal, H., Donovan, C., Lewandowski, Z., Harkin, G. 2004. Three-dimensional biofilm structure quantification. *Journal of Microbiological Methods*. 59(3): 395-413.
- Bruins, M.R., Kapil, S., Oehme, F.W. 2000. Microbial resistance to metals in the environment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 45(3): 198-207.
- Cabrera, L. 2002. Diccionario de aztequismos. Obra póstuma. Revisión y puesta en orden: J. Ignacio Dávila-Garibí. 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). Tesis profesional de Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM. Ciudad de México. <http://132.248.9.195/ptd2019/febrero/0785179/Index.html>
- CAMIMEX. 2022. Informe anual CAMIMEX 2022. LXXXV Asamblea General Ordinaria de la Cámara Minera de México. Ciudad de México, México.

⁴ El uso del pleonasma '*anaerobic*' *digestion* lleva ya dos generaciones y no logra erradicarse a pesar de los esfuerzos de un grupo importante a nivel internacional ya que la digestión es inherentemente anaerobia. Al parecer la influencia del libro de Metcalf y Eddy sigue manteniendo esta incongruencia. Se encontrarán en las referencias marcado este pleonasma, tanto en inglés como en español (nota de la tutora)

- Carhuas, W., Velásquez, D. 2018. Determinación de las condiciones de operación y diseño del proceso coagulación floculación para el tratamiento de vinazas de Cartavio Rum Company S.A.C. Tesis de pregrado. Universidad Nacional de Trujillo, Trujillo, Perú.
- Castro-González, A. 2004. Efecto de la temperatura en la actividad metanogénicas y sulfatorreductoras de consorcios microbianos en condiciones anaerobias. Tesis de Doctorado en Ciencias Químicas (Ingeniería Química). UNAM. Facultad de Química. CDMX. México.
- Celis-García, M.d.L.B. 2000. Efecto del sulfato en la biodegradación anaerobia de acetato. Tesis de Maestría en Ciencias Bioquímicas. Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México. Defensa: Julio 7. Ciudad de México, México. [132.248.9.195/pd2000/279432/Index.html](https://doi.org/10.132.248.9.195/pd2000/279432/Index.html)
- CENAPRED. 2022. Centro Nacional para la Prevención de Desastres, México. <https://www.gob.mx/cenapred/es/articulos/desastre-ecologico-en-los-rios-bacanuchi-y-sonora?idiom=es>
- Chen, G.Q., Jiang, M.M., Yang, Z.F., Chen, B., Ji, X., Zhou, J.B. 2009. Exergetic assessment for ecological economic system: Chinese agriculture. *Ecological Modelling*. 220(3): 397-410. <https://doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2008.10.006>
- Choi, J.Y., Kim, D.S., Lim, J.Y. 2006. Fundamental features of copper ion precipitation using sulfide as a precipitant in wastewater system. *Journal of Environmental Science and Health-Part A*. 41(6): 1155-1172. <https://doi.org/10.1080/10934520600623059>
- Coll-Hurtado, A., Sánchez-Salazar, M.T., Morales, J. 2002. I.5.2. La minería en México, geografía, historia, economía y medio ambiente. En *Temas selectos de geografía de México*. Instituto de Geografía, UNAM. Ciudad de México, México.
- Cuéllar-Briseño, R. 2019. Efecto de la proporción de DQO/SO₄²⁻ de un efluente líquido proveniente del proceso de flotación de una planta minera durante su tratamiento biológico mediante un reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA). Tesis de de Licenciatura en Ingeniería Química. Facultad de Química, UNAM. Defensa: Octubre 07. Ciudad de México, México.
- Daud, M.K., Rizvi, H., Akram, M.F., Ali, S., Rizwan, M., Nafees, M., Jin, Z.S. 2018. Review of upflow anaerobic sludge blanket reactor technology: Effect of different parameters and developments for domestic wastewater treatment. *Journal of Chemistry*. 2018. <https://doi.org/10.1155/2018/1596319>
- De Meester, S., Demeyer, J., Velghe, F., Peene, A., Van Langenhove, H., Dewulf, J. 2012. The environmental sustainability of 'anaerobic' digestion as a biomass valorization technology. *Bioresource Technology*. 121: 396–403. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.06.109>
- Díaz, B., Espitia, S., Molina, F. 2002. Digestión 'anaerobia', una aproximación a la tecnología. Instituto de Biotecnología, Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia.
- DOF. 1981. Análisis de aguas - Determinación del ión sulfato - Método de Prueba. Norma Mexicana NMX-AA-074-SFCI-2001. Diario Oficial de la Federación. Poder Ejecutivo Federal. Estados Unidos Mexicanos.
- 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 metales por absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas - Método de Prueba Norma Mexicana NMX-AA-051-SCFI-2001, Diario Oficial de la Federación. Poder Ejecutivo Federal. Estados Unidos Mexicanos.
- DOF. 2001d. Análisis de agua - Determinación de nitratos en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas - Método de prueba. Norma Mexicana NMX-AA-079-SCFI-2001. Diario Oficial de la Federación. Poder Ejecutivo Federal. Estados Unidos Mexicanos.

- DOF. 2001e. Análisis de aguas – Determinación de fósforo total en aguas naturales, residuales y residuales tratadas – Método de prueba. Norma Mexicana NMX-AA-029-SCFI-2001. Diario Oficial de la Federación. Poder Ejecutivo Federal. Estados Unidos Mexicanos.
- DOF. 2002. Protección Ambiental. Lodos y biosólidos – Especificaciones y límites máximos permisibles de contaminantes para su aprovechamiento y disposición final. Norma Mexicana NOM-004-SEMARNAT-2002. Diario Oficial de la Federación. Poder Ejecutivo Federal. Estados Unidos Mexicano.
- 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. Ciudad de México, México.
- DOF. 2010. Análisis de aguas – Análisis de agua – Medición de nitrógeno total Kjeldahl en aguas naturales, residuales y residuales tratadas – Método de prueba. Norma Mexicana NMX-AA-026-SCFI-2010, Diario Oficial de la Federación. Poder Ejecutivo Federal. Estados Unidos Mexicanos.
- DOF. 2011. Análisis de agua-Determinación del pH - Método de Prueba. Norma Mexicana NMX-AA-008-SFCI-2011. Diario Oficial de la Federación. Poder Ejecutivo Federal. Estados Unidos Mexicanos.
- DOF. 2013. Análisis de agua-Medición de la temperatura en aguas naturales, residuales y residuales tratadas – Método de Prueba. Norma Mexicana NMX-AA-007-SFCI-2013. Diario Oficial de la Federación. Poder Ejecutivo Federal. Estados Unidos Mexicanos.
- DOF. 2015. Análisis de aguas - Medición de sólidos y sales disueltas en agua natural, residual y residual tratadas- Método de prueba. Norma Mexicana NMX-AA-034-SCFI-2015, Diario Oficial de la Federación. Poder Ejecutivo Federal. Estados Unidos Mexicanos.
- DOF. 2020. Análisis de aguas – Análisis de agua – Medición de carbono orgánico total en aguas naturales, Salinas, residuales y residuales tratadas. Proyecto Norma Mexicana PROY-NMX-AA-187-SCFI-2020, Diario Oficial de la Federación. Poder Ejecutivo Federal. Estados Unidos Mexicanos.
- Espinosa-González, T., Bernal-González, M., Mazari-Hiriart, M., Durán-Domínguez-de-Bazúa, M.d.C. 2019. Reactores anaerobios de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA) a escala de laboratorio. Parte 1. Reducción de sulfatos en agua de unidades de flotación de la industria minera / *Upflow anaerobic sludge blanket reactors (UASB) at laboratory scale. Part 1. Sulfate reduction in water from flotation units of the mining industry*. Revista Ambiens Techné et Scientia México. 7(2):231-258.
- Espinosa-González, T. 2015. Reducción del contenido de sulfatos en aguas residuales usando un sistema de laboratorio que simula un reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA). Tesis de Maestría en Ciencias Biológicas (Biología Experimental). Programa de Posgrado en Ciencias Biológicas, UNAM. Ciudad de México, México.
- Fernández-Rodríguez, C., Martínez-Torres, E.J., Morán-Palao, A., Gómez-Barrios, X. 2016. Procesos biológicos para el tratamiento de lactosuero con producción de biogás e hidrógeno. Revisión bibliográfica. Revista ION. 29(1):47-62. <http://dx.doi.org/10.18273/revion.v29n1-2016004>
- Gallegos-García, M., Celis, L. B., Rangel-Méndez, R., Razo-Flores, E. 2009. Precipitation and recovery of metal sulfides from metal containing acidic wastewater in a sulfidogenic down-flow fluidized bed reactor. *Biotechnology and Bioengineering*. 102(1): 91-99.
- Gonçalves, M. M. M., Da Costa, A. C. A., Leite, S. G. F., Sant'Anna Jr, G. L. 2007. Heavy metal removal from synthetic wastewaters in an anaerobic bioreactor using stillage from ethanol distilleries as a carbon source. *Chemosphere*. 69(11): 1815-1820.
- González-Sandoval, M.R. 2006. Generación de lixiviados ácidos en jales ricos en pirita. Tesis de Maestría en Ingeniería (Ingeniería Ambiental), UNAM. Ciudad de México, México.
- Hulshof, A.H., Blowes, D.W., Gould, W.D. 2006. Evaluation of *in situ* layers for treatment of acid mine drainage: A field comparison. *Water Research*. 40(9): 1816-1826.

- Jain, I., Jain, P., Bisht, D., Sharma, A., Srivastava, B., Gupta, N. 2015. Comparative evaluation of antibacterial efficacy of six Indian plant extracts against *Streptococcus mutans*. *Journal of Clinical and Diagnostic Research*. 9(2): ZC50.
- Jenkins, S.R., Morgan, J.M., Sawyer, C.L. 1983. Measuring anaerobic sludge digestion and growth by simple alkalimetric titration. *Journal of the Water Pollution Control Federation*. 55(5): 448-453.
- Kaksonen, A.H., Puhakka, J.A. 2007. Sulfate reduction based bioprocesses for the treatment of acid mine drainage and the recovery of metals. *Engineering in Life Sciences*. 7(6): 541-564. <https://doi.org/10.1002/elsc.200720216>.
- Kaksonen, A. H., Riekkola-Vanhanen, M. L., Puhakka, J. A. 2003. Optimization of metal sulphide precipitation in fluidized-bed treatment of acidic wastewater. *Water Research*. 37(2): 255-266.
- Klimpel, R. 1995. The influence of frother structure on industrial coal flotation. *Pub. Society for Mining Metallurgy and Exploration*. Pp. 141-151. <https://www.osti.gov/biblio/110010>
- Lara-Borrero, J. 1999. Depuración de aguas residuales urbanas mediante humedales artificiales. Tesis de Maestría. Máster en Ingeniería y Gestión Ambiental. Universidad Politécnica de Cataluña. Barcelona, España.
- Leal-Gutiérrez, M.J. 2021. Biotransformación de sulfatos a sulfuros a escala de laboratorio en reactores de lecho de lodos de flujo ascendente: Análisis termodinámico empleando exergía. Tesis de Maestría en Ingeniería (Ingeniería química, ingeniería de procesos). PMyDI. UNAM, Facultad de Química. Ciudad de México, México.
- Lenz, M., van Hullebusch, E. D., Hommes, G., Corvini, P. F., Lens, P. N. 2008. Selenate removal in methanogenic and sulfate-reducing upflow anaerobic sludge bed reactors. *Water Research*. 42(8-9): 2184-2194.
- Lira, M.L. 2013. Tratamiento de una vinaza tequilera empleando procesos fisicoquímicos y de oxidación avanzada. Tesis de licenciatura, Química industrial, Instituto Politécnico Nacional, Ciudad de México, México.
- Mora-B., C.H., de Oliveira, S. Jr. 2008. Comparative environmental exergy evaluation of wastewater treatment processes. In 12th Brazilian Congress of Thermal Engineering and Sciences. Belo Horizonte. Brasil.
- Mosquera, R.A.C., Riera, M., Ronquillo, S., Díaz, J.M.R., Reyes, I.P. 2019. Evaluación de la arrancada de filtros anaerobios para el tratamiento de aguas residuales de café instantáneo. *Revista CENIC. Ciencias Biológicas*. 50(1): 40-54.
- Muyzer, G., Stams, A.J.M. 2008. The ecology and biotechnology of sulphate-reducing bacteria. *Nature Reviews Microbiology*. 6(6): 441-454. <https://doi.org/10.1038/nrmicro1892>
- Nagpal, S., Chuichulcherm, S., Peeva, L., Livingston, A. 2000. Microbial sulfate reduction in a liquid–solid fluidized bed reactor. *Biotechnology and Bioengineering*. 70(4): 370-380.
- Nakashima, R.N., de Oliveira Junior, S. 2020. Comparative exergy assessment of vinasse disposal alternatives: Concentration, 'anaerobic' digestion and fertirrigation. *Renewable Energy*. 147: 1969-1978. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.09.124>
- Neculita, C.M., Zagury, G.J., Bussièrè, B. 2007. Passive treatment of acid mine drainage in bioreactors using sulfate-reducing bacteria: Critical review and research needs. *Journal of Environmental Quality*. 36(1): 1-16.
- Ndoro, T.O., Witika, L.K. 2017. A review of the flotation of copper minerals. *International Journal of Sciences: Basic and Applied Research (IJSBAR)*. 34(2): 145-165.
- Ojeda-Berra, L. 2008. Modelo matemático de un reactor anaerobio con bacterias sulfatorreductoras para el tratamiento del efluente del proceso de flotación de una planta minera. Tesis de Maestría en Ingeniería (Ingeniería Química, Procesos). Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química. Ciudad de México, México.
- Ojeda-Berra, L., Bazúa-Rueda, E.R., Durán-de-Bazúa, C. 2010. Simulación computacional de reactores anaerobios para el tratamiento de efluentes industriales / *Computational simulation of anaerobic reactors for the treatment of industrial effluents*. *Tecnol. Ciencia Ed. (IMIQ)*. 25(2):69-85

- Pacheco-Gutiérrez, L.A. 2006. Propuesta de aprovechamiento integral del agua de proceso de una empresa minera empleando sistemas biológicos anaerobios. Tesis de Maestría en Ingeniería (Ingeniería Química, Procesos). Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química. Ciudad de México, México.
- Pérez, A., Torres, P. 2008. 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 profesional de Ingeniería Química. Facultad de Química, UNAM. Defensa: Noviembre 30. Ciudad de México, México.
- Quiahua-Salvador, G., Galicia-Alvarado, L.E., Cuéllar-Briseño, R., Castillo-Garduño, A.M., Bernal-González, M., Durán-Domínguez-de-Bazúa, M.d.C., Bazúa-Rueda, E.R. 2019. Premio a la MEJOR contribución en cartel de la Mesa Redonda de 210 Sustancias y Residuos Peligrosos y Educación Ambiental. Biotransformación anaerobia de sulfuros metálicos de Cu, Fe, Zn y Pb en un efluente proveniente de la operación de flotación de una mina cooperante / *Anaerobic biotransformation of metal sulfides of Cu, Fe, Zn, and Pb in an effluent from the flotation operation of a cooperating mine*. IX Minisimposio Internacional sobre Remoción de Contaminantes de Atmósfera, Agua y Suelo. Septiembre 9- 14, 2019. Villahermosa, Tabasco, México
- Rabus, R., Hansen, T.A., Widdel, F. 2006. Dissimilatory Sulfate- and Sulfur-Reducing Prokaryotes. The Prokaryotes. A Handbook on the Biology of Bacteria 3ra Edición. Springer. Berlín.
- Ramírez-Burgos, L.I., Durán-Domínguez-de-Bazúa, M.d.C., García-Fernández, J.A., Montuy-Hernández, R., Oaxaca-Grande, M. 2008. Sistemas de calidad en México: Estabilización de residuos peligrosos derivados de la medición de contaminantes como demanda química de oxígeno y estudio comparativo del método oficial con un micrométodo para minimizar sus residuos / *Quality Systems in Mexico: Stabilization of hazardous residues derived from the chemical oxygen demand determination and comparative study of the official method and a micromethod to minimize its residues*. Vol. 1. Serie: **Química Ambiental de las Sustancias y Residuos Peligrosos**. Título de la 2ª y 3ª ediciones: Sistemas de calidad en México: Demanda química de oxígeno de muestras acuosas: (a) Método alternativo, (b) Tratamiento de los residuos generados por el método tradicional de reflujo abierto y por el método alternativo / *Quality Systems in Mexico: Chemical Oxygen Demand in Aqueous Samples: (a) Alternative Method, (b) Treatment of wastes generated by the traditional open reflux method and the alternative method*. 1ª edición, 100 ejemplares/*exemplars* (2001), 105 pags. 2ª edición, 100 ejemplares/*exemplars* (2004), 105 pags. 3ª edición, disco compacto, 50 ejemplares/*exemplars* (2006). 4ª edición, disco compacto, 50 ejemplares/*exemplars* (2008). Pub. PIQAyQA-FQ-UNAM. 103 pags. ISBN 968-36-9000-9. México D.F. México.
- Ríos-Vázquez, J.L. 2009. Diseño, construcción y arranque de un reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente para el estudio de la precipitación de metales de efluentes de la industria minera. Tesis profesional de Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM. Ciudad de México. 132.248.9.195/ptd2009/marzo/0641028/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. *Tecnol. Ciencia Ed. (IMIQ, México)*. 25(1): 27-34.
- Sahinkaya, E., Gungor, M., Bayrakdar, A., Yucesoy, Z., Uyanik, S. 2009. Separate recovery of copper and zinc from acid mine drainage using biogenic sulfide. *Journal of Hazardous Materials*. 171(1-3): 901-906.
- Sahinkaya, E., Özkaya, B., Kaksonen, A.H., Puhakka, J.A. 2007. Sulfidogenic fluidized-bed treatment of metal-containing wastewater at low and high temperatures. *Biotechnology and Bioengineering*. 96(6): 1064-1072. <https://doi.org/10.1002/bit.21195>
- Salgado-Bernal, I. 2012. Remoción de contaminantes de aguas residuales por rizobacterias autóctonas con aplicación de humedales artificiales. Tesis de Doctorado en Ciencias Biológicas. Departamento de

- Microbiología y Virología, Facultad de Biología, Universidad de La Habana. Defensa: Diciembre 15. La Habana, Cuba.
- Sani, R.K., Peyton, B.M., Brown, L.T. 2001. Copper-induced inhibition of growth of *Desulfovibrio desulfuricans* G20: Assessment of its toxicity and correlation with those of zinc and lead. *Applied and Environmental Microbiology*. 67(10): 4765-4772.
- Sheoran, A.S. 2006. Performance of three aquatic plant species in bench-scale acid mine drainage wetland test cells. *Mine Water and the Environment*. 25: 23-36.
- Sripiya, R., Rao, P., Choudhury, B. 2003. Optimisation of operating variables of fine coal flotation using a combination of modified flotation parameters and statistical techniques. *International Journal of Mineral Processing*. 1(4): 109-127.
- Tabak, H.H., Scharp, R., Burckle, J., Kawahara, F.K., Govind, R. 2003. Advances in biotreatment of acid mine drainage and biorecovery of metals: 1. Metal precipitation for recovery and recycle. *Biodegradation*. 14(6): 423-436. <https://doi.org/10.1023/A:1027332902740>.
- Tang, K., Baskaran, V., Nemat, M. 2009. Bacteria of the sulphur cycle: An overview of microbiology, biokinetics and their role in petroleum and mining industries. *Biochemical Engineering Journal*. 44(1): 73-94. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2008.12.011>
- Tilley, E., Ulrich, L., Lüthi, C., Reymond, P., Zurbrugg, C. 2014. Compendium of Sanitation Systems and Technologies 2da Edicion revisada. Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology (Eawag). Duebendorf, Suiza.
- Tokuda, H., Kuchar, D., Mihara, N., Kubota, M., Matsuda, H., Fukuta, T. 2008. Study on reaction kinetics and selective precipitation of Cu, Zn, Ni and Sn with H₂S in single-metal and multi-metal systems. *Chemosphere*. 73(9): 1448-1452. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.07.073>.
- Tyagi, V.K., Fdez-Güelfo, L.A., Zhou, Y., Álvarez-Gallego, C.J., Garcia, L.R., Ng, W. J. 2018. Anaerobic co-digestion of organic fraction of municipal solid waste (OFMSW): Progress and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 93: 380-399.
- Uhrie, J.L., Drever, J.I., Colberg, P.J., Nesbitt, C.C. 1996. *In situ* immobilization of heavy metals associated with uranium leach mines by bacterial sulfate reduction. *Hydrometallurgy*. 43(1-3): 231-239.
- Van der Lubbe, J., Heffernan, B., Van Lier, J.B. 2010. Engineering and Operational Issues in UASB Reactors Treating Municipal Sewage. *Memorias. 'Anaerobic' Digestion Conference (AD 12)*: 1-10. Guadalajara, México.
- Van-Lier, J.B. 2008. High-rate anaerobic wastewater treatment: Diversifying from end-of-the-pipe treatment to resource-oriented conversion techniques. *Water Science and Technology*. 57(8): 1137-1148.
- Vela, F.J., Forest, E. 2002. Influence of the COD to sulphate ratio on the anaerobic organic matter degradation kinetics. *Water SA*. 28(2):213-216.
- Vergara-Salgado, S. 2010. Identificación de bacterias metanogénicas y sulfato-reductoras en tres reactores de lecho de lodo de flujo ascendente (RALLFA) operando a 45, 55 y 65°C. Tesis de licenciatura. Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- Viggi, C.C., Pagnanelli, F., Cibati, A., Uccelletti, D., Palleschi, C., Toro, L. 2010. Biotreatment and bioassessment of heavy metal removal by sulphate reducing bacteria in fixed bed reactors. *Water Research*. 44(1): 151-158.
- Villalobos, C.A. 2013. Aplicación de un tratamiento biológico a las aguas residuales provenientes de una destilería de alcohol de caña, utilizando un reactor UASB. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Madrid, España.
- Ward, N.L., Challacombe, J.F., Janssen, P.H., Henrissat, B., Coutinho, P.M., Wu, M., Kuske, C.R. 2009. Three genomes from the phylum Acidobacteria provide insight into the lifestyles of these microorganisms in soils. *Applied and Environmental Microbiology*. 75(7): 2046-2056.
- Zeeman, G., Lettinga, G. 1999. The role of 'anaerobic' digestion of domestic sewage in closing the water and nutrient cycle at community level. *Water Science and Technology*. 39(5): 187-194.