



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO DE LA REDUCCIÓN DEL CONTENIDO DE SULFATOS, SO_4^- ,
A SULFUROS SOBRE LA PRECIPITACIÓN DE METALES DEL
EFLUENTE LÍQUIDO DE LA ETAPA DE FLOTACIÓN DE UNA PLANTA
MINERA EN UN REACTOR ANAEROBIO DE LECHO DE LODOS DE
FLUJO ASCENDENTE (RALLFA)**

TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA:
GABRIELA QUIAHUA SALVADOR

CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX, 2023





Universidad Nacional
Autónoma de México

Biblioteca Central

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM



UNAM – Dirección General de Bibliotecas

Tesis Digitales

Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©

PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: M. en A.I. Landy Irene Ramírez Burgos
VOCAL: M. en C. Rolando Salvador García Gómez
SECRETARIO: Dra. Marisela Bernal González
1^{ER.} SUPLENTE: Dr. José Agustín García Reynoso
2^{DO} SUPLENTE: Dra. María del Carmen Durán Domínguez de Bazúa

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorios 301, 302 y 303 de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental.
Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

Dra. en Ing. Marisela Bernal González

SUPERVISOR TÉCNICO:

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

SUSTENTANTE:

Gabriela Quiahua Salvador

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 con referencia a, las obras de otros autores(as) aparecen debida y adecuadamente señaladas, así como acreditadas mediante recursos editoriales convencionales”.

Sustentante

Gabriela Quiahua Salvador

RECONOCIMIENTOS INSTITUCIONALES

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) de la UNAM: Los reactivos, consumibles y materiales empleados en esta investigación fueron adquiridos con el apoyo financiero parcial del Programa de Apoyo a Proyectos 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.

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).

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.

DEDICATORIAS

Con todo cariño a toda mi familia, en especial a mi madre Felicitas Salvador por todo su amor incondicional, por su apoyo, por su sacrificio y por enseñarme a nunca rendirme ante los obstáculos de la vida. Porque gracias a tu cariño, guía y apoyo he llegado a realizar uno de los anhelos más grandes de mi vida, fruto del inmenso amor y confianza que depositaste en mí y por lo cual te viviré eternamente agradecida.

A mi hermana Fátima I. Quiahua quien siempre me ha motivado a seguir adelante. Gracia por llenarme de alegría día tras día y por todo tu apoyo moral en esos días de desvelo, realmente me siento afortunada de ser tu hermana.

A mi querida amiga del alma Yareni Retana por ser la persona que hizo que en los momentos más difíciles y estresante tuviera un poco de paz; esa que tanto necesitaba para superar cada reto, gracias por ser mi amiga incondicional.

A Carlos D. Cordero, quien agradezco por toda su paciencia, comprensión y sobre todo por su amor sincero. Gracias por la inspiración que me generas para convertirme en mejor persona y por estar a mi lado en todo momento.

Y, finalmente, a mis amigos y compañeros de laboratorio Kiara Nava y Diego Cruz quienes fueron un gran apoyo durante todo este proceso, gracias por todos sus valiosos consejos y por compartir momentos de alegría durante todo este tiempo, deseo que nuestra amistad perdure a pesar de la distancia.

RESUMEN

La presente investigación tiene como objetivo la determinación del efecto de la reducción del contenido de sulfatos, SO_4^{2-} , sobre la precipitación de metales del efluente líquido de la operación unitaria de flotación de una planta minera usando un reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA), que emplea microorganismos sulfato-reductores (MSR) capaces de asimilar la materia orgánica y los nutrientes disueltos en fase acuosa (carbono, nitrógeno y fósforo) para su propio desarrollo, empleando como aceptores de electrones a los sulfatos que, al transformarse en sulfuros, logran precipitar a los cationes presentes como sulfuros metálicos. La investigación utilizó un reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA) durante 25 semanas, construido de vidrio, con un diámetro externo de 120 mm y una altura de 300 mm. Cuenta con un serpentín, también de vidrio, para recircular agua y mantener el reactor a una temperatura constante. Tiene un separador para líquido-sólido-gas, conocido como campana, ubicado en la parte superior del mismo. La alimentación del reactor se llevó a cabo dosificando diariamente una mezcla de 149 mL de agua proveniente de la operación unitaria de flotación (AF) y 1 mL de ácido láctico, adicionando 0.5 g de NaHCO_3 , en forma de lotes. Se realizó el seguimiento de los parámetros del influente y efluente del RALLFA, estos fueron: El pH, la temperatura (T), la conductividad eléctrica (Ce), el factor de alcalinidad (α), la demanda química de oxígeno (DQO), los sulfatos (SO_4^{2-}), los sulfuros (S^{2-}) y los metales pesados, siendo el cobre (Cu), hierro (Fe), zinc (Zn) y plomo (Pb) los metales de interés. Los resultados obtenidos sobre el contenido de sulfatos presentes en el influente al sistema dieron una remoción del 85% en un estado de estabilidad del reactor, llevando a cabo con éxito la producción de sulfuros en el RALLFA. También se midió una remoción del 86% del Zn, 65% del Fe, 57% para el Cu y un 53% del Pb del agua tratada por el sistema anaerobio.

Palabras clave: Sulfatos, sulfuros, reactor anaerobio tipo RALLFA, agua de flotación, concentrados de Cu, Zn, Pb

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
JURADO	2
DECLARATORIA	3
RECONOCIMIENTOS INSTITUCIONALES	4
DEDICATORIAS	5
RESUMEN	6
GLOSARIO	13
CAPÍTULO I. PROBLEMÁTICA	17
1.1. Introducción	17
1.2. Hipótesis	18
1.3. Justificación	18
1.4. Objetivos	21
1.4.1. Objetivo general	21
1.4.2. Objetivos particulares	22
CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO	23
2.1. Residuos mineros	23
2.2. Proceso de flotación	23
2.3. Tratamientos de los efluentes de una mina	24
2.3.1. Tratamiento biológico	25
2.4. Reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA)	27
2.5. Sulfato-reducción	28
2.6. Precipitación de metales	31
2.6.1. Mecanismos biológicos de remoción de metales pesados (Castillo-Félix, 2016)	31
2.7. Bioprecipitación de metales pesados	32

	Pág.
CAPÍTULO III. METODOLOGÍA	35
3.1. Muestra de agua proveniente de la operación unitaria de flotación (AF)	35
3.2. Sistema de tratamiento biológico	35
3.3. Alimentación	35
3.4. Parámetros de seguimiento	37
3.4.1 Determinación de pH, temperatura y conductividad eléctrica	38
3.4.2. Determinación del factor de alcalinidad (α)	39
3.4.3. Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO)	40
3.4.4. Determinación de sulfatos	40
3.4.5. Determinación de sulfuros	41
3.4.6. Determinación de metales	41
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	43
4.1. Resultados iniciales	43
4.1.1. Caracterización del agua proveniente de la operación unitaria de flotación	43
4.2. Alimentación del RALLFA	44
4.3. Seguimiento del pH	44
4.4. Seguimiento de la temperatura	46
4.5. Seguimiento de la conductividad eléctrica	46
4.6. Seguimiento del factor de alcalinidad (α)	47
4.7. Seguimiento de la demanda química de oxígeno (DQO)	48
4.8. Seguimiento de sulfatos (SO_4^{2-})	49
4.9. Seguimiento de sulfuros (S^{2-})	50
4.10. Seguimiento de metales	52
4.11. Discusión final	55

	Pág.
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	57
5.1. Conclusiones	57
5.2. Recomendaciones	58
 ANEXOS	
ANEXO I. Procedimientos experimentales	60
ANEXO II. Datos experimentales	73
ANEXO III. Fundamentos teóricos	83
ANEXO IV. Disposición controlada de los residuos producidos durante la investigación	86
 BIBLIOGRAFÍA	 89

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 2.1. Fuentes de carbono para MSR (Espinosa-González, 2015)	30
Tabla 3.1. Parámetros de seguimiento (López-Leriché, 2016)	38
Tabla 4.1. Caracterización del agua proveniente de la operación unitaria de flotación	43
Tabla AI.1. Curva de calibración de DQO	64
Tabla AI.2. Curva de calibración de SO_4^{2-}	66
Tabla AI.3. Curva de calibración de S^{2-}	68
Tabla AI.4. Curva de calibración de Cu	70
Tabla AI.5. Curva de calibración de Pb-	71
Tabla AI.6. Curva de calibración de Zn-	72
Tabla AI.7. Curva de calibración de Fe	72
Tabla AII.1. Seguimiento semanal de la determinación del pH, temperatura y conductividad del efluente y el influente	74
Tabla AII.2. Seguimiento semanal de la determinación del factor de alcalinidad (α)	75

		Pág.
Tabla All.3.	Seguimiento semanal de la determinación de DQO	76
Tabla All.4.	Seguimiento semanal de la determinación de SO_4^{2-}	77
Tabla All.5.	Seguimiento semanal de la determinación de S^{2-}	78
Tabla All.6.	Seguimiento semanal de la determinación de Cu	79
Tabla All.7.	Seguimiento semanal de la determinación de Pb	80
Tabla All.8.	Seguimiento semanal de la determinación de Zn	81
Tabla All.9.	Seguimiento semanal de la determinación de Fe	82

ÍNDICE DE FIGURAS

		Pág.
Figura 1.1.	Participación porcentual por principales productos metálicos en México durante el 2018 (SGM, 2019)	19
Figura 2.1.	Esquema de un RALLFA (Ojeda-Berra, 2008)	27
Figura 2.2.	Ciclo redox del azufre (Castillo-Félix, 2016)	33
Figura 3.1.	Reactor tipo RALLFA (Poblete-Mier, 2015)	36
Figura 3.2.	RALLFA a escala de laboratorio instalado (Poblete-Mier, 2015)	36
Figura 3.3.	Sistema completo del RALLFA (Poblete-Mier, 2015)	37
Figura 3.4.	Sistema actual del RALLFA (Quiahua-Salvador, 2020)	36
Figura 4.1.	Seguimiento de pH y temperatura del influente en el RALLFA, durante 25 semanas de experimentación	45
Figura 4.2.	Seguimiento de pH del influente y efluente en el RALLFA, durante 25 semanas de experimentación	45
Figura 4.3.	Seguimiento de temperatura del influente y efluente en el RALLFA, durante 25 semanas de experimentación	46
Figura 4.4.	Seguimiento de conductividad eléctrica del influente y efluente en el RALLFA, durante 25 semanas de experimentación	47
Figura 4.5.	Seguimiento del factor de alcalinidad (α) en el RALLFA, durante 25 semanas de experimentación	48

		Pág.
Figura 4.6.	Seguimiento de la demanda química de oxígeno del influente y efluente en el RALLFA, durante 25 semanas de experimentación	49
Figura 4.7.	Seguimiento de sulfatos del influente y efluente en el RALLFA, durante 25 semanas de experimentación	50
Figura 4.8.	Seguimiento de sulfuros del influente y efluente en el RALLFA, durante 25 semanas de experimentación	51
Figura 4.9.	Seguimiento de concentración de plomo del influente y efluente en el RALLFA, durante 25 semanas de experimentación	53
Figura 4.10.	Seguimiento de concentración de zinc del influente y efluente en el RALLFA, durante 25 semanas de experimentación	53
Figura 4.11.	Seguimiento de concentración de cobre del influente y efluente en el RALLFA, durante 25 semanas de experimentación	54
Figura 4.12.	Seguimiento de concentración de hierro del influente y efluente en el RALLFA, durante 25 semanas de experimentación	55
Figura Al.1.	Diagrama de bloques para la determinación de pH	61
Figura Al.2.	Diagrama de bloques para la determinación de temperatura y conductividad eléctrica	61
Figura Al.3.	Diagrama de bloques para la determinación del factor de alcalinidad	62
Figura Al.4.	Diagrama de bloques para la determinación de la DQO	63
Figura Al.5.	Curva de calibración para DQO	64
Figura Al.6.	Diagrama de bloques para la determinación de SO_4^{2-}	65
Figura Al.7.	Curva de calibración para SO_4^{2-}	67
Figura Al.8.	Diagrama de bloques para la determinación de S^{2-}	68
Figura Al.9.	Curva de calibración para S^{2-}	68
Figura Al.10.	Diagrama de bloques para la determinación de metales	70
Figura Al.11.	Curva de calibración para Cu	70
Figura Al.12.	Curva de calibración para Pb	71
Figura Al.13.	Curva de calibración para Zn	72

	Pág.
Figura AI.14.	Curva de calibración para Fe 72
Figura AIII.1.	Figura AIII.1. Relación entre las especies de sulfuro de hidrógeno y pH (González-Silva, 2007, tomada de Peña-García, 2022) 84
Figura AIII.2.	Fig. AIII-2. Solubilidad de varios hidróxidos y sulfuros metálicos con diferentes condiciones de pH (Simón, 2008, tomada de Peña-García, 2022) 84
Figura AIII.3.	Diagrama Eh-pH del sistema Fe-H ₂ O (Adroer et al., 2020, tomada de Peña-García, 2022) 85
Figura AIII.4.	Diagrama Eh-pH del sistema Cu-H ₂ O (Adroer et al., 2020, tomada de Peña-García, 2022) 85
Figura AIII.5.	Diagrama Eh-pH del sistema Zn-H ₂ O (Molina-Aguirre y Sandoval-Pauker, 2016, tomada de Peña-García, 2022) 85
Figura AIII.6.	Diagrama Eh-pH del sistema Pb-H ₂ O (Mota-Ávila, 2012, tomada de Peña-García, 2022) 85
Figura AIV.1.	Disposición controlada de los residuos generados en los experimentos 87

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 2.1.	Proceso de sulfato-reducción 29
Ecuación 2.2.	Reacción general de los metales presentes con sulfuro de hidrógeno 33
Ecuación AI.1.	Factor de alcalinidad (α) 61
Ecuación AI.2.	Determinación de DQO a partir de la curva de calibración 63
Ecuación AI.3.	Determinación de SO ₄ ²⁻ a partir de la curva de calibración 65
Ecuación AI.4.	Determinación de S ²⁻ a partir de la curva de calibración 67

GLOSARIO

Término	Significado
Abs	Absorbancia
AF	Agua proveniente de la operación unitaria de flotación
AGV	Ácidos grasos volátiles o de cadena corta (ácido acético, por ejemplo)
BaCl ₂	Cloruro de bario
BaSO ₄	Sulfato de bario
°C	Grados Celsius
c	Concentración
Ce	Conductividad eléctrica
CH ₂ O	Materia orgánica
CH ₃ COONa	Acetato de sodio
CH ₄	Metano
cm	Centímetros
cm ³	Centímetros cúbicos
CO ₂	Dióxido de carbono
Cu	Cobre
Digestión	Proceso en ausencia de oxígeno que descompone materia orgánica, especialmente en el aparato digestivo de mamíferos. Por extensión, en los albores de la química a los procesos en ausencia de oxígeno se les denominó digestiones. Desafortunadamente, por ignorancia, se le agrega el adjetivo anaerobio que es totalmente innecesario ya que la digestión es inherentemente anaerobia. Hay algunos colegas, especialmente con poca formación química, que se atreven a usar los términos digestión aerobia por degradación aerobia
DM	Destilación por membranas
DQO	Demanda química de oxígeno
EAA	Espectrofotometría por absorción atómica
ED	Electrodialisis
EPT	Elementos potencialmente tóxicos
Fe	Hierro
FeCl ₂	Cloruro ferroso

Término	Significado
FeS ₂	Sulfuro ferroso
Fig.	Abreviatura de la palabra figura
g	Gramos
H ⁺	Protón
H ₂	Hidrógeno
H ₂ O	Agua
H ₂ S	Ácido sulfhídrico
H ₂ S _{ac}	Ácido sulfhídrico en solución acuosa
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
HCl	Ácido clorhídrico
HCO ₃ ⁻	Bicarbonato
HS ⁻	Bisulfuro
II	Tecnologías de intercambio iónico
K ₂ Cr ₂ O ₇	Dicromato de potasio
kg	Kilogramo
kJ	Kilojoule
kJ/mol	Kilojoule por mol
KNO ₃	Nitrato de potasio
L	Litro
mg	Miligramos
mg/L	Miligramo por litro
mg-Cu/L	Miligramos de cobre por litro
mg-Fe/L	Miligramos de hierro por litro
mg-O ₂ /L	Miligramos de oxígeno por litro
mg-Pb/L	Miligramos de plomo por litro
mg-Zn/L	Miligramos de zinc por litro
mm	Milímetros
Mmp	Mil millones de pesos
MSR	Microorganismos sulfato-reductores
μS	Microsiemens
μS cm ⁻¹	Microsiemens por centímetro
Na ₂ S	Sulfuro de sodio
NaHCO ₃	Bicarbonato de sodio

Término	Significado
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Fosfato dibásico de amonio
NF	Nanofiltración
NR	No hay reacción
O_2	Oxígeno
OF	Ósmosis forzada
OH^-	Ión hidroxilo
OI	Ósmosis inversa
OMS	Organización Mundial de la Salud
Pb	Plomo
PbS	Sulfuro de plomo
pH	Potencial de hidrógeno
RALLFA	Reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente
R-SH	Radical sulfhidrilo
S^0	Azufre elemental
S^{2-}	Sulfuros
SO_4^{2-}	Sulfatos
T	Temperatura (θ)
TRH	Tiempo de residencia hidráulica
TRC	Tiempo de retención celular
<i>UASB</i>	<i>Upflow anaerobic sludge blanket reactor</i>
Zn	Zinc

SÍMBOLOS

Término	Significado
°	Grados
%	Porcentaje
A	Factor usado para evaluar la alcalinidad “carbonática” a dos diferentes valores de pH (5.75 y 4.3) que permite realizar el seguimiento de reactores anaerobios para evitar su acidificación
+	Más

Término	Significado
-	Menos
±	Más / Menos
=	Igual
ΔG	Gradiente

Notas:

Esta tesis usa el punto decimal de acuerdo con la Norma Oficial Mexicana correspondiente (DOF, 2009a). Las abreviaturas derivadas de las locuciones latinas *et cetera* y *et altere*, etc. y et al. van sin cursivas por su uso frecuente. Cualquier otra sigla o palabra en idioma diferente al español se pone en cursivas.

CAPÍTULO I. PROBLEMÁTICA

1.1. Introducción

La minería es una de las actividades económicas de mayor tradición en México, que contribuye en gran medida en el desarrollo económico del país, suministrando insumos a una serie de industrias (construcción, metalúrgica, siderúrgica, química y electrónica) (SECOFI, 1995). Es la cuarta fuente generadora de ingresos al país, por encima del turismo y por debajo de las exportaciones automotrices, la industria eléctrica, electrónica y el petróleo (SEMARNAT, 2014).

La minería mexicana comprende la explotación de metales preciosos, metales industriales, minerales metálicos y no metálicos, así como metales obtenidos como subproductos. Los metales están mezclados con muchos otros elementos, pero ocasionalmente se encuentran grandes cantidades de ciertos metales concentrados en un área relativa pequeña (el yacimiento) de donde se puede extraer uno o más metales con beneficio económico (López-Alfaro, 2011). La producción minera estaba tradicionalmente dedicada a la plata y el oro, pero ha cambiado desarrollándose la de los metales industriales, hasta convertir al país en un importante productor de cobre y zinc (Pacheco-Gutiérrez, 2006).

Uno de los problemas más serios de la industria minera a nivel mundial es provocado por la explotación de menas con alto contenido de FeS_2 mineral también llamado pirita. La oxidación de los jales que contienen pirita ocurre lenta y naturalmente en presencia de oxígeno y agua, produciendo ácido sulfúrico y sulfato férrico. Las bacterias que son capaces de catalizar estas reacciones aceleran el proceso y pueden provocar la solubilización de cationes metálicos y metaloides, los cuales pueden lixivarse y llegar a los cuerpos de agua disminuyendo el pH causando la muerte de flora y fauna acuáticas. A este tipo de contaminación se le conoce como lixiviado o drenaje ácido de mina (González-Sandoval, 2006). El caso de Sonora, México, de 2014 es un triste ejemplo de

lo que pueden causar los drenajes ácidos de mina¹: “El 6 de agosto de 2014, México sufrió un desastre ambiental por un derrame minero. Fallas en las instalaciones de la mina Buenavista del Cobre, perteneciente a la empresa Grupo México, en Cananea, Sonora, dedicada a la extracción de cobre y molibdeno, ocasionó el derrame de 40,000 m³ de lixiviados de sulfato de cobre acidulado (CuSO₄) en el Arroyo Tinajas, fluyendo desde los ríos Bacanuchi y Sonora hasta la presa Molinito, que surte de agua a la ciudad de Hermosillo, capital del estado de Sonora. Las medidas de restricción fueron que la población no utilizara agua del río, así como de los 322 pozos y norias (125 de uso agrícola; 80 pecuario; 72 de urbano-agua potable y 45 de diversos usos) ubicadas a 500 metros de cada margen del río.” (sic).

Una alternativa es dirigir los efluentes del proceso de flotación a un tratamiento biológico del agua, como es el objetivo de esta investigación, mediante un reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA), que emplea microorganismos sulfato-reductores (MSR) capaces de asimilar la materia orgánica y los nutrientes disueltos en fase acuosa (carbono, nitrógeno y fósforo) para su propio desarrollo, empleando como aceptores de electrones a los sulfatos que, al transformarse en sulfuros, logran precipitar a los cationes presentes como sulfuros metálicos consumiendo los compuestos carbonosos existentes como fuente de energía.

1.2. Hipótesis

El tratamiento biológico propuesto a nivel laboratorio será adecuado para la reducción del contenido de SO₄²⁻ en la precipitación de sulfuros metálicos y el orden de los porcentajes de remoción será por encima del 50%.

1.3. Justificación

La industria de la minería y su cadena productiva, tienen una contribución importante en México y geológicamente la geografía es importante por su riqueza mineral. México se

¹ <https://www.gob.mx/cenapred/articulos/desastre-ecologico-en-los-rios-bacanuchi-y-sonora?idiom=es>

encuentra dentro de los 13 principales productores a nivel mundial de 24 minerales. Es líder mundial en la producción de plata, ocupa el prestigioso segundo lugar en la producción de fluorita, tercero en la producción de wollastonita; cuarto en la producción de bismuto y celestita; quinto sitio en la producción mundial de molibdeno (causante del accidente de 2014), plomo y diatomita; sexto en la producción de cadmio, selenio, zinc, feldespato y yeso; séptimo en la producción de oro, barita y sal; noveno en cobre (causante del accidente de 2014); décimo en tungsteno y manganeso; duodécimo sitio en caolín y grafito; y décimo tercer sitio en hierro. El valor de la producción minero-metalúrgica en el 2018 fue de 248.10 mil millones de pesos (Mmp), siendo el oro el mineral con mayor participación con un 32.05%, presentado en la Figura 1.1 (SGM, 2019). Estas estratosféricas cifras de ganancias salen del país y el pueblo mexicano, a través de su gobierno, pagó los daños causados en 2014 aunque los causantes son empresas privadas (López-Bárceñas, 2017).

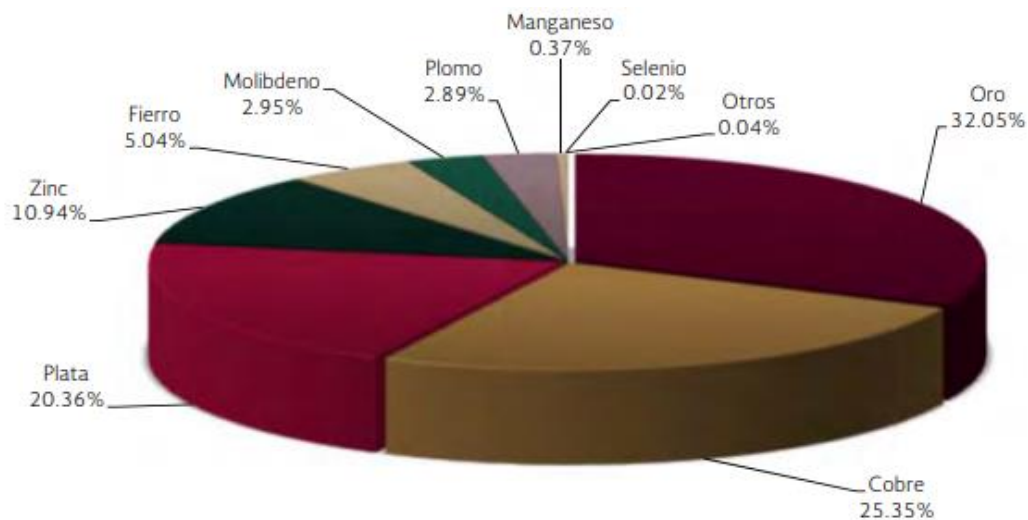


Figura 1.1. Participación porcentual por principales productos metálicos en México durante el 2018 (SGM, 2019)

La industria minera está asociada con impactos negativos en el ambiente, ya que ha generado por centurias residuos, pero, en las últimas décadas, se ha exacerbado esto al entrar empresas transnacionales a explotar el suelo y subsuelo mexicanos con los

cambios en la Carta Magna de los Estados Unidos Mexicanos a mediados de los años 90 del siglo XX (López-Bárcenas, 2017). Se estima que hay de 10,000 a 50,000 sitios abandonados o inactivos y produce el 65% de los residuos industriales (Carrillo-Chávez et al., 2003; INECC, 2007).

El otro gran impacto ambiental de esta industria es el alto consumo de agua que es requerido para la extracción, procesamiento y transporte de minerales en pasos u operaciones unitarias como la molienda, separación, flotación, los sistemas de enfriamiento, la supresión de polvo, el agua de lavado, los sellos de las bombas para la mezcla de agua y reactivos, principalmente (García et al., 2014).

Por lo tanto, se debe mantener un esquema de extracción ideal, el cual podría resumirse como la conversión de la cantidad de minerales valiosos de una operación minera en un producto con un máximo de concentración y un impacto mínimo al ambiente, mediante el reciclaje del agua. Debido a que, a medida que los recursos hídricos se vuelven más escasos y la demanda de la sociedad tienen cada vez más fuerza sobre la extracción de agua dulce, los sitios mineros que la emplean deben aumentar el reciclaje de este recurso tan importante, especialmente en los procesos que la requieren (Liu et al., 2013).

El avance de la tecnología a nivel mundial en la industria minera propició la introducción en México de procesos metalúrgicos como la flotación y la cianuración a inicios del siglo XX, lo que permitió explotar un mayor volumen de mineral con alto valor comercial, a la vez que provocó la generación de una gran cantidad de residuos (Espinoza-González, 2015).

La explotación de yacimientos se realiza mediante el proceso de flotación patentado en 1906, siendo hoy en día uno de los procesos más importantes para la concentración mecánica y de bajo costo, que ha permitido extraer minerales complejos, los cuales habrían sido dejados de lado sin la ayuda de dicho proceso. Se basa en las propiedades hidrofílicas e hidrofóbicas de los minerales y se trata fundamentalmente de

un fenómeno de comportamiento de sólidos frente al agua en donde se pueden emplear varios tipos de flotación: Por aire disuelto, iónica y por precipitación (Lutandula y Mwana, 2014; Polat y Erdogan, 2007; Rojas-Torreblanca, 2023).

Dado que la flotación utiliza grandes cantidades de agua, frecuentemente se recicla en circuito cerrado para la separación de los minerales. Este procedimiento gradualmente da lugar a perturbaciones en los resultados metalúrgicos debido a la acumulación de reactivos residuales, cambios en la cantidad de sales disueltas, principalmente sulfatos en el agua y aumento en la cantidad de los llamados lodos o barros (Coetzer et al., 2003; Deo y Natarajan, 1998; Muzenda, 2010; Rao y Finch, 1989; Sandenbergh y Wei, 2007).

Es por ello, por lo que muchas empresas están implementando tecnologías que les permitan el reciclado del agua del proceso de flotación, con el objetivo de reducir los costos en el uso de reactivos y tener un manejo adecuado de las aguas residuales (Llano et al., 2014; Shengo et al., 2014). A continuación se presentan los objetivos de esta investigación experimental.

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo general

Determinar el efecto de la reducción del contenido de SO_4^{2-} en la precipitación de sulfuros metálicos, en un efluente líquido proveniente de la operación unitaria de flotación de una planta minera mediante un tratamiento biológico en un reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA) a escala de laboratorio para que posteriormente sea aplicable a nivel industrial, logrando la reducción de la problemática de sus efluentes altamente contaminantes.

Los objetivos particulares son los siguientes.

1.4.2. Objetivos particulares

- ✓ Caracterizar el agua proveniente del proceso de flotación de una planta minera cooperante mediante algunos parámetros fisicoquímicos para la evaluación del sistema
- ✓ Operar el sistema RALLFA a escala de laboratorio alimentado con agua de la operación unitaria de flotación para el acondicionamiento del reactor
- ✓ Evaluar la eficiencia de remoción de los sulfatos a sulfuros en el sistema cuando alcance el estado estable, demostrando así la eficiencia que tiene los procesos anaerobios para el tratamiento de aguas residuales provenientes de la operación unitaria de flotación
- ✓ Dar seguimiento a la precipitación como sulfuros de los metales disueltos en el agua proveniente del proceso de flotación y después del tratamiento anaerobio, permitiendo la precipitación y separación de los metales disueltos en el agua y su reciclado al proceso
- ✓ Analizar las diversas muestras por espectrofotometría de absorción atómica (EAA), mediante el método de flama para los metales: Cu, Fe, Pb y Zn; para evaluar su remoción.

A continuación, en el siguiente capítulo se presenta el marco teórico de esta investigación experimental.

CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

2.1. Residuos mineros

La minería, como ya se mencionó, es una actividad económica muy importante que se caracteriza por su alto volumen de generación de residuos, algunos de ellos potencialmente tóxicos, los cuales pueden constituir un riesgo a la salud y al ambiente, en caso de ser manejados de manera inadecuada (DOF, 2009b).

En cada uno de los pasos del proceso extracción y refinación de metales se genera una importante cadena de residuos principalmente líquidos y sólidos. Estos últimos son los principales portadores de los llamados elementos potencialmente tóxicos (EPT) como antimonio, arsénico, bario, cadmio, mercurio, plomo, selenio, zinc, etc., que son capaces de contaminar recursos hídricos, suelos y biota. En caso de que los residuos no sean manejados adecuadamente durante la operación minera y aún posterior a la clausura del sitio de explotación, dichos elementos pueden liberarse al ambiente bajo distintas condiciones geoquímicas. La liberación de estos EPT sucede en la interfaz sólido-líquido generalmente mediante la producción de lixiviados (Moreno-Morales, 2016).

2.2. Proceso de flotación

La flotación, como ya se mencionó, es un método de separación en el cual las partículas sólidas son separadas mediante burbujas de gas, usualmente burbujas de aire, de un medio acuoso (Rojas-Torrebanca, 2023). Para que se lleve a cabo la flotación es necesario que la superficie de las partículas que estén flotando sea repelida por el agua. El aire se introduce en la “pulpa” (mezcla de agua y material sólido finamente molido) para que las partículas hidrofóbicas puedan adherirse a las burbujas de aire y ascender a través de la pulpa formando una capa mineralizada de espuma que pueda ser removida. Las partículas hidrofílicas no se adhieren a las burbujas de aire y se mantienen en suspensión (Kirjavainen y Heiskanen, 2007).

2.3. Tratamientos de un efluente minero

En la actualidad hay una serie de métodos, procesos y tecnologías para el tratamiento de aguas residuales, los cuales con el pasar del tiempo van actualizándose, modernizándose y haciéndose cada vez más eficientes y eficaces. Las tecnologías para el tratamiento de aguas residuales en minería pueden ser tecnologías de tratamiento activo y pasivo. También se clasifican en pretratamiento, tratamiento secundario y terciario. Otros investigadores los clasifican como tecnologías biológicas, químicas y físicas (SPENAGROUP, 2020).

Algunas de las tecnologías utilizadas para el tratamiento de efluentes mineros son los siguientes (Pacheco-Gutiérrez, 2006):

- Proceso de precipitación: Pretratamiento, neutralización, eliminación de metales, desalinización química
- Tecnologías de membranas: Ósmosis inversa (OI), nanofiltración (NF), electrodiálisis (ED), destilación por membranas (DM), etc.
- Tecnologías de intercambio iónico (II)
- Tecnologías de concentración (evaporación al vacío y cristalización)
- Tratamiento biológico
- Riego con agua de mina impactada
- Tecnologías de congelación (cristalización de congelación eutéctica, tecnología de hielo híbrido)
- Otras tecnologías emergentes como ósmosis forzada (OF), desalinización de nanotubos de carbono, desalinización biomimética o procesos nano-electroquímicos y,
- Gestor de residuos.

Algunas de estas tecnologías se pueden combinar para conseguir el resultado más eficiente, tanto en términos ambientales como económicos.

2.3.1. Tratamiento biológico

El tratamiento biológico de aguas residuales se lleva a cabo mediante una serie de importantes sistemas de tratamiento que tienen en común el uso de microorganismos (entre los que destacan las bacterias, aunque puede haber arqueas y microalgas) para llevar a cabo la eliminación de componentes solubles en el agua. Estos procedimientos aprovechan la capacidad de los microorganismos de asimilar la materia orgánica carbonosa, como fuente de energía y los nutrientes (nitrógeno y fósforo) disueltos en el agua residual para su propio desarrollo reproductivo (Condorchem, 2020). Posteriormente, la separación de estos microorganismos del agua es sencilla y económica, por lo que los microorganismos son los encargados de eliminar la materia orgánica presente en el agua, tanto la particulada como la soluble (Calixto-Cano, 2018), siendo reactor, reactivo y producto.

El conjunto de microorganismos es muy variado y rico en especies y su composición exacta depende de las características del agua residual que se esté tratando y de las condiciones de operación, siendo un ecosistema que se adapta continuamente a las condiciones externas cambiantes. La eliminación de la materia orgánica carbonosa biodegradable, así como el nitrógeno y el fósforo, mediante tratamientos biológicos es la forma más económica y sencilla de tratar los efluentes. Es por esta razón que es el tratamiento más aplicado no solamente para el tratamiento de las aguas residuales urbanas, sino también para las industriales (Álvarez-Márquez, 2022; Condorchem, 2020).

En el metabolismo celular juega un papel fundamental el aceptor final de electrones en los procesos de oxidación de la materia orgánica. Este aspecto, además, tiene una importante incidencia en las posibilidades de aplicación al tratamiento de aguas residuales. Atendiendo a cuál es el compuesto aceptor final de electrones se distinguen tres casos (Condorchem, 2020):

- **Sistemas aerobios:** El oxígeno molecular es el aceptor final de electrones preferido por cualquier célula. Si existe oxígeno en el medio, éste será el aceptor final de electrones, lo que conlleva a que se obtengan rendimientos energéticos elevados y una importante producción de microorganismos, conocidos coloquialmente como lodos, debido a su alta reproducción en condiciones aerobias.
- **Sistemas anaerobios:** En este caso el aceptor final de electrones es la propia materia orgánica que actúa como fuente de carbono. Como resultado de este metabolismo, la mayor parte del carbono se destina a la formación de subproductos del crecimiento (biogás, que tiene algo de CO₂ y, mayoritariamente, CH₄, NH₃, H₂S, o sean, básicamente productos reducidos y no oxidados) mientras que la fracción de carbono utilizada para la síntesis celular es baja. De cara al tratamiento, este hecho supone una doble ventaja: Se produce poca cantidad de lodos, a la vez que se produce biogás, el cual puede ser revalorizado especialmente el metano como fuente de energía. Normalmente se aprovecha para producir energía eléctrica, la cual se auto-consume en la propia instalación si ese es el propósito de la bioconversión.
- **Sistemas anóxicos:** Se denominan así, a los sistemas en los que el aceptor final de electrones no es el oxígeno ni tampoco la materia orgánica carbonosa. En condiciones anóxicas el aceptor final de electrones suelen ser los nitratos y, en algunos casos, los sulfatos, el hidrógeno, etc. Cuando el aceptor final de electrones es el nitrato, como resultado del proceso metabólico, el nitrógeno de la molécula del nitrato es transformado en nitrógeno gaseoso, N₂. Así pues, este metabolismo permite la eliminación biológica del nitrógeno del agua residual conocida como desnitrificación.

En el caso del sistema anaerobio se utilizan tecnologías como los reactores anaerobios de lecho de lodos de flujo ascendente o *UASB* reactors, por sus siglas en inglés, *upflow anaerobic sludge blanket reactors*, desarrollados hace más de cuarenta años por el grupo del Prof. Lettinga de los Países Bajos (Lettinga et al., 1980).

A continuación, se describe su principio de operación.

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

Un ejemplo de tratamiento biológico son los reactores anaerobios (Figura 2.1), en donde proliferan microorganismos tales como *Desulfovibrio* y *Desulfotomaculum* que pueden transformar los sulfatos a sulfuros, precipitando los iones metálicos encontrados en el agua de la operación unitaria de flotación (Espinoza-González, 2015).

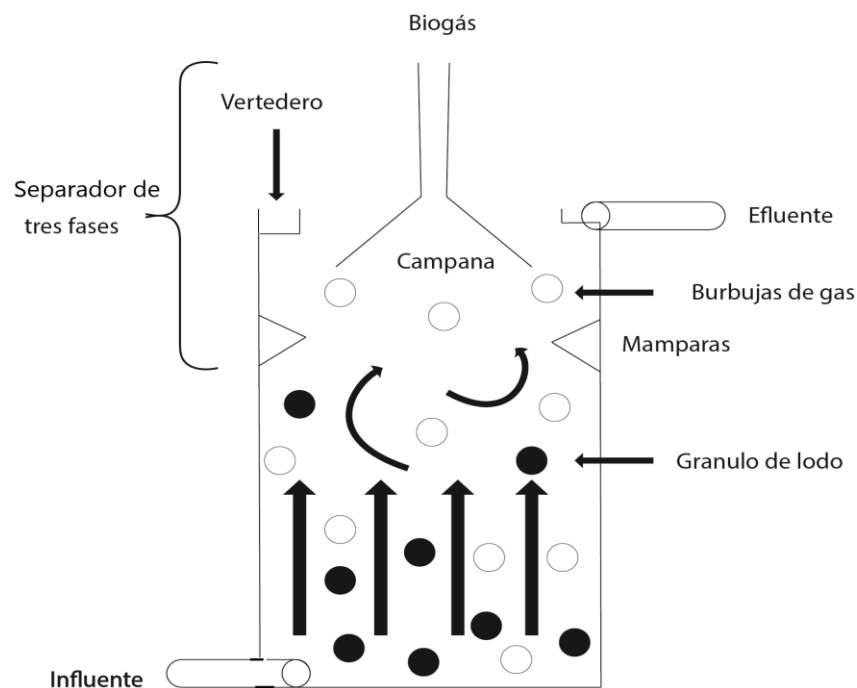


Figura 2.1. Esquema de un RALLFA (Ojeda-Berra, 2008)

Los procesos de remediación ambiental basados en la producción de sulfuro de hidrógeno mediante microorganismos sulfato-reductores (MSR), constituyen una opción viable para la remoción de sulfatos y la precipitación de metales pesados como sulfuros metálicos insolubles donde no afecta el valor de pH, se tienen lodos estables, bajos costos de operación y consumos de energía mínimos (Oude-Elferink-Stefanie et al., 1994).

El RALLFA (o *UASB reactor*) es un tipo de reactor en el que se lleva a cabo una degradación anaerobia mediante un lecho de lodos biológicos y con una alimentación de agua residual en la parte inferior provocando un flujo ascendente creado para tratar aguas residuales de “carga alta”. Este reactor fue el primero que utilizó este concepto. En la Figura 2.1 se puede ver un RALLFA que tiene un diseño muy simple y barato, donde el agua a tratar generalmente entra por la parte inferior y el flujo lleva a los sustratos hacia arriba, a través de la cama de lodos compuesta por los microorganismos que llevan a cabo las reacciones químicas de interés. Estos microorganismos forman gránulos de entre 0.1 y 2 mm de diámetro con velocidades de sedimentación relativamente grandes, lo que impide que salgan del sistema, incluso con flujo hidráulicos elevados (Ojeda-Berra, 2008).

En la parte superior del reactor hay un separador de 3 fases (separador gas-líquido-sólido) que comúnmente es una salida de gas con un sedimentador. Por debajo se colocan deflectores de burbujas para asegurarse que todo el gas salga por esta parte. Al haber poco espacio entre el sedimentador, los deflectores y un vertedero en la parte superior, se evita que los sólidos salgan del sistema, además de colectar los gases formados y que el agua tratada salga relativamente clarificada (Ojeda-Berra, 2008).

2.5. Sulfato-reducción

La sulfato-reducción es el proceso durante el cual los sulfatos se reducen a sulfuros, mediante la participación de los microorganismos sulfato-reductores (MSR), éstos dependen principalmente de la disponibilidad del sulfato, que es utilizado como aceptor final de electrones y la materia orgánica carbonosa como donador.

Los MSR son microorganismos anaerobios obligados, metabólicamente versátiles provenientes de varias familias y diferentes géneros. Utilizan sulfatos u otros compuestos oxidados de azufre como aceptores finales de electrones (agente oxidante) para la producción de H_2S . Pueden proliferar de forma heterotrófica usando moléculas

orgánicas de baja masa molar y de manera autotrófica usando hidrógeno y dióxido de carbono (Álvarez-Márquez, 2022; Lens et al., 1998; Nagpal et al., 2000).

Una forma de clasificar a los microorganismos sulfato-reductores (MSR) es mediante su capacidad para degradar la materia orgánica en forma parcial o total. Pueden ser divididos en dos grupos:

- a) Oxidantes incompletos del sustrato que generan acetato como producto final. Utilizan lactato, piruvato, etanol y ciertos ácidos grasos como fuente de carbono y energía para reducir el sulfato a sulfuro. Este grupo está constituido por los géneros *Desulfovibrio*, *Desulfomonas*, *Desulfotomaculum*, *Desulfobulbus* y *Thermodesulfobacterium*.
- b) Oxidantes completos del sustrato a dióxido de carbono y sulfuro. Estos géneros utilizan ácidos grasos de cadena corta o volátiles, AGV, especialmente acetato o lactato. El grupo está compuesto por *Desulfobacter*, *Desulfococcus*, *Desulfosarcina*, *Desulfonema* y *Desulfobacterium*.

El proceso de sulfato-reducción puede representarse con la ecuación 2-1, donde la materia orgánica se representa como CH₂O.



En presencia de sulfato, sulfito o tiosulfato los microorganismos sulfato-reductores son capaces de usar varios intermediarios en el proceso de mineralización anaerobia, como se presenta en la Tabla 2.1. La reducción de sulfato promueve la producción de sulfuro de hidrógeno, el cual tiene efectos inhibitorios sobre diferentes grupos tróficos cuando se encuentra en altas concentraciones durante el tratamiento anaerobio. Sin embargo, la presencia de pequeñas cantidades de sulfuro puede ser ventajosa para mantener un bajo potencial reductor-oxidante ('redox') en el reactor, que constituye una fuente de azufre importante para las arqueas metanogénicas, las cuales no contienen reductasas

asimiladoras de sulfato y disminuye la biodisponibilidad de algunos metales tóxicos por la producción de sulfuros metálicos insolubles (Lopes, 2007).

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

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

NR: No hay reacción

La reducción biológica de sulfatos mejora la calidad del agua ácida mediante los siguientes mecanismos (Ríos-Vázquez, 2009):

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

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

2.6. Precipitación de metales

La precipitación química es el método más utilizado en la industria para separar un componente de otro. En esta operación unitaria, los reactivos químicos reaccionan con los metales pesados, para formar compuestos insolubles, que luego pueden ser separados de la solución por sedimentación o filtración. Entre los procesos de precipitación química convencionales se incluyen la precipitación con formación de hidróxidos, carbonatos y sulfuros siendo la primera la más empleada (Fu y Wang, 2011).

Las descargas de metales pesados pueden tener efectos devastadores en los ecosistemas acuáticos y terrestres. En países industrializados los límites de descargas de los metales pesados son alrededor de 1 mg/L. Ejemplos muy conocidos de aguas contaminadas con metales pesados son los drenajes ácidos de mina, como ya se mencionó, así como las aguas generadas por las industrias metalúrgica, electrónica y farmacéutica (Castillo-Félix, 2016).

2.6.1. Mecanismos biológicos de remoción de metales pesados (Castillo-Félix, 2016)

En esta sección se describen algunos de los procesos por los cuales los microorganismos y/o diferentes tipos de materiales biológicos contribuyen a la remediación de los metales pesados presentes, tanto en matrices sólidas cuya carga metálica debe reducirse, como en efluentes líquidos de los cuales deben removerse. Debido a que, como se ha anticipado, los metales no pueden degradarse, la mayoría de las metodologías de remediación consisten esencialmente en la movilización del metal (útil cuando el metal está presente en matrices sólidas) o en su inmovilización (cuando el mismo está en un efluente líquido).

El proceso de inmovilización de un metal, es el paso de un estado inicial en el cual es soluble en el efluente a un estado final en el que ya no lo es y puede realizarse

utilizando biomasas viables o no viables. En el caso de utilizar microorganismos viables, los mismos deben ser resistentes o, al menos, tolerantes a los metales (Fuerte-Martínez, 2022). La capacidad de los microorganismos para sobrevivir en ambientes con metales pesados está relacionada con diversos mecanismos que potencialmente podrían ser utilizados para el tratamiento de zonas contaminadas a través de procesos de inmovilización. En el caso de la inmovilización de metales pesados, las tecnologías que han alcanzado un mayor desarrollo son la bioprecipitación y la biosorción como se ve a continuación.

2.7. Bioprecipitación de metales pesados

La bioprecipitación utiliza microorganismos capaces de generar metabolitos que precipitan con muchos de los metales pesados. Dentro de los procesos de bioprecipitación, se destacan aquellos que utilizan microorganismos sulfato-reductores (MSR). Bajo condiciones anaerobias, estos microorganismos son capaces de reducir SO_4^{2-} a S^{2-} , utilizando compuestos orgánicos sencillos como donadores de electrones. La energía resultante de este proceso es utilizada por los microorganismos para su reproducción y desarrollo (Castillo-Félix, 2016).

La bioprecipitación de metales bajo la forma de sulfuros involucra el empleo de microorganismos sulfato-reductores para producir H_2S , que tiene la capacidad de precipitar prácticamente la totalidad del metal contenido en una solución. Debe hacerse notar que el proceso se realiza en ausencia de oxígeno (anaerobio), en contraposición con la bio-oxidación de sulfuros que requiere de oxígeno (proceso aerobio) (Ríos-Vázquez, 2009).

Los microorganismos sulfato-reductores son microorganismos anaerobios tanto heterotróficos (usan compuestos orgánicos) como autotróficos (usan hidrógeno como donador de electrones y CO_2 como fuente de carbono), reducen el sulfato a sulfuro por la vía desasimilatoria. Los MSR se encuentran en una gran variedad de ambientes debido a su capacidad de utilizar diferentes sustratos y tolerar condiciones extremas.

En la Figura 2.2 se muestra el ciclo redox de las transformaciones del azufre. Se pueden ver sus tres estados de oxidación, que tienen importancia en la naturaleza: Sulfhídrico, bisulfuro R-SH y sulfuro S^{2-} , con valencia 2-, azufre elemental S^0 con valencia cero y sulfato SO_4^{2-} con valencia +6, 8 electrones en total (Castillo-Félix, 2016).

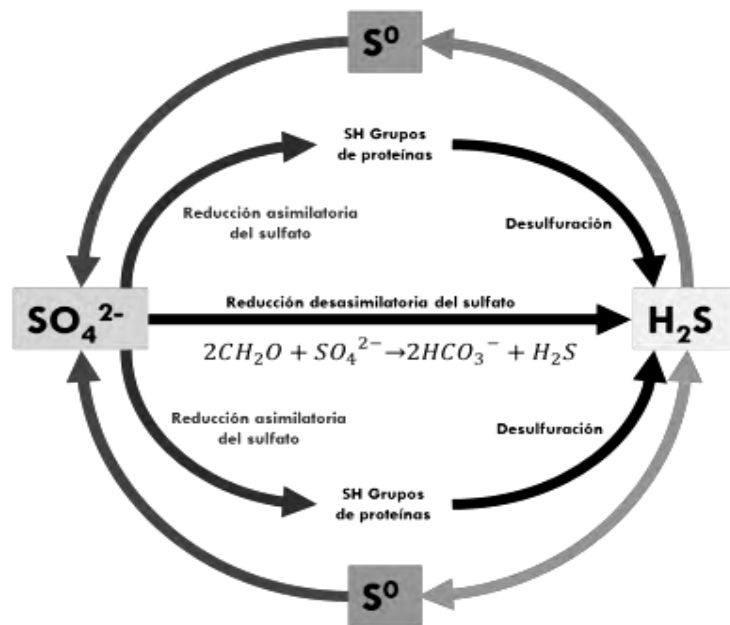
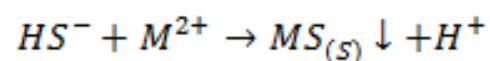


Figura 2.2. Ciclo redox del azufre (Castillo-Félix, 2016)

El ácido sulfhídrico o sulfuro de hidrógeno (H_2S_{ac}) es un ácido inorgánico formado por la disolución y disociación en agua del sulfuro de hidrógeno (H_2S , un gas que huele a huevos putrefactos). Es decir, que se le llama ácido sulfhídrico cuando se halla disuelto en agua (Ríos-Vázquez, 2009).

El sulfuro de hidrógeno formado por los MSR reacciona en su forma disociada con los metales presentes en el medio, para precipitarlos como sulfuros metálicos presentada en la Ecuación 2-2, los cuales posteriormente, pueden ser removidos del sistema (Leal-Gutiérrez, 2021):



Ec. 2-2

donde M representa un metal o ion catiónico (Por ejemplo: Fe^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}).

La Ecuación 2-2 tiene un impacto positivo en el desempeño del RALLFA al evitar los posibles efectos inhibitorios mencionados en la sección anterior, tanto del sulfuro de hidrógeno como de los metales pesados sobre los MSR.

La toxicidad del sulfuro está asociada con su forma desionizada (H_2S) debido al cruce facilitado de moléculas neutras a través de las membranas celulares y su alta reactividad con los componentes que se encuentran dentro de la célula. Las concentraciones de H_2S están relacionadas también con el pH y su solubilidad en el agua (Lopes, 2007).

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

Los iones de sulfato (SO_4^{2-}) son contaminantes que se encuentran en altas concentraciones en aguas naturales, así como en efluentes de diferentes procesos industriales, incluyendo drenaje ácido minero, efluentes ácidos de fundiciones de cobre, agua recuperada de balsas de relaves y soluciones para procesos hidrometalúrgicos. Cuando su concentración en el agua de consumo humano supera los 600 mg/L, provocan efectos catárticos al desecharse por el tubo digestivo. Según la Organización Mundial de la Salud (OMS), el nivel máximo tolerable de iones de sulfato en el agua potable es de 500 mg/L (Santander-Muñoz et al., 2021).

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

CAPÍTULO III. METODOLOGÍA

3.1. Muestra de agua proveniente de la operación unitaria de flotación (AF)

El agua proveniente de la operación unitaria de flotación (AF), en estudio es transportada desde la mina cooperante en el municipio de Zacazonapan, Estado de México, a los Laboratorios 301, 302 y 303 del Conjunto E de la Facultad de Química, sin refrigeración. Una vez en los Laboratorios se mantiene en refrigeración a 4°C hasta su uso. Llega en contenedores de plástico de 19 litros de capacidad y de estos se tomaron muestras para realizar la caracterización del AF.

3.2. Sistema de tratamiento biológico

Se utilizó un reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA) a escala de laboratorio (Fig. 3.1). Está construido de vidrio, con un diámetro externo de 120 mm y una altura de 300 mm con un volumen de 2.2 L. Cuenta con un serpentín, también de vidrio, para recircular agua y mantener el reactor a una temperatura constante (28°C) mediante una plancha de calentamiento marca Science MED, modelo MS-H-Pro. Tiene un separador para líquido-sólido-gas, conocido como campana, ubicado en la parte superior del mismo. En este reactor la biomasa bacteriana está presente en forma de granos compactos (Fig. 3.2), que se desarrollan bajo condiciones de flujo ascendente continuo. Su volumen de trabajo es de 1.9 L. El sistema se operó por lotes ya que el tiempo de residencia hidráulico (TRH) es muy bajo. Actualmente es de 12.6 días.

3.3. Alimentación

Se dosifican diariamente una mezcla de 149 mL de agua proveniente de la operación unitaria de flotación (AF) y 1 mL de ácido láctico como fuente de carbono, adicionando

0.5 g de NaHCO_3 , para ayudar a alcanzar la estabilidad en el pH en forma de lotes usando una bomba peristáltica marca ISMATEC, modelo ISM847B (Fig. 3.3) porque el flujo volumétrico es muy bajo, dadas las dimensiones del biorreactor de laboratorio y el tiempo de residencia hidráulica con el que opera que, como ya se mencionó arriba, es de 12.6 días (Calixto-Cano, 2018; Leal-Gutiérrez, 2021; López-Leriché, 2016).



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



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



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

Actualmente el biogás generado en el sistema es capturado en un sistema secuenciado de matraces Erlenmeyer. El primero contiene una solución alcalina de carbonato de calcio a saturación, para disolver primeramente el CO_2 . Posteriormente, en un segundo matraz con una solución saturada de acetato de zinc, se captura el H_2S para su cuantificación por el método de azul de metileno de la NMX-AA-084-1982 (DOF, 1982). Finalmente, en un tercer matraz se puede cuantificar el volumen generado de biogás mediante el desplazamiento del agua contenida en dicho matraz, la cual es una solución salina saturada adicionada con rojo de metilo para proporcionar la tonalidad rosada que se puede observar en la Figura 3.4.

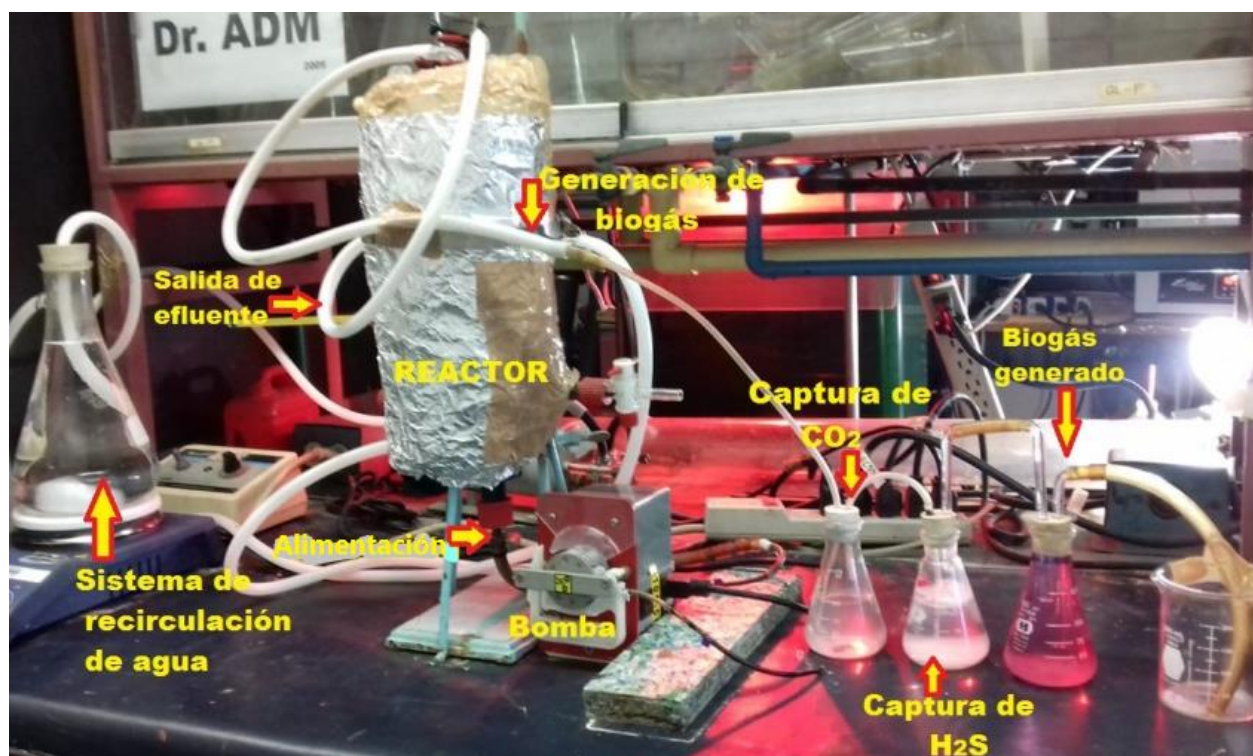


Figura 3.4. Sistema actual del RALLFA (Quiahua-Salvador, 2020)

3.4. Parámetros de seguimiento

Las pruebas analíticas utilizadas para llevar a cabo el seguimiento del reactor durante 25 semanas fueron: Para el influente y el efluente líquidos del reactor se determinaron los parámetros de pH (DOF, 2011), temperatura (T) (DOF, 2013), conductividad eléctrica (Ce) (DOF, 2000) y factor de alcalinidad (α) (DOF, 2001a). Otros parámetros que se realizaron para el influente, efluente y agua proveniente de la operación unitaria de flotación fueron: Demanda química de oxígeno (DQO) (DOF, 2001b), sulfatos (SO_4^{2-}) (DOF, 1981), sulfuros (S^{2-}) (DOF, 1982) y metales pesados presentes (DOF, 2001c), siendo el cobre (Cu), hierro (Fe), zinc (Zn) y plomo (Pb) los metales de interés ya que la empresa cooperante produce concentrados de Cu, Zn y Pb y para el Fe. En la Tabla 3.1, se presentan los métodos que se utilizaron para cada parámetro (López-Leriché, 2016), que coinciden con los métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales (APHA-AWWWA-WPCF, 1992).

Tabla 3.1. Parámetros de seguimiento (López-Leriché, 2016)

Parámetro	Método usado	Norma mexicana
Determinación de pH	Electrométrico	NMX-AA-008-SCFI-2011 (DOF, 2011)
Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO) en aguas naturales, residuales y residuales tratadas	Digestión ácida y colorimetría	NMX-AA-030-SCFI-2001 (DOF, 2001b)
Determinación de sulfuros	Azul de metileno	NMX-AA-084-1982 (DOF, 1982)
Determinación del ion sulfato	Turbidimetría, precipitación de sulfato de bario (BaSO ₄)	NMX-AA-074-1981 (DOF,1981)
Determinación de alcalinidad	Valoración de la muestra	NMX-AA-036-SCFI-2001 (DOF, 2001a)
Temperatura	Medición directa	NMX-AA-007-SFCI-2013 (DOF, 2013)
Conductividad eléctrica	Medición directa	NMX-AA093-SCFI-2000 (DOF,2000)
Metales	Espectrofotometría por absorción atómica	NMX-AA-051-SCFI-2001 (DOF, 2001c)

3.4.1. Determinación de pH, temperatura y conductividad eléctrica

El pH es un parámetro de fácil medición que brinda información importante para el funcionamiento efectivo de los procesos de tratamiento de aguas y su control, el seguimiento de disolución de metales en canales, conductos, tratamiento biológico de aguas residuales y los vertidos de aguas residuales (DOF, 2011).

El pH ejerce una gran influencia sobre la forma y proporción en que se presentan algunos compuestos que pueden llegar a ser tóxicos para los microorganismos anaerobios, la regulación del pH en un reactor anaerobio se lleva a cabo mediante el sistema ácido-base. La medición del valor de pH está basada en la diferencia de

potencial de una celda electroquímica empleando un potenciómetro adecuado. El valor de pH de una medición depende de la temperatura debido al equilibrio de disociación. Por lo tanto, la temperatura de la muestra siempre debe ser reportada en conjunto con su valor de pH (DOF, 2011).

La temperatura es un parámetro de suma importancia, dado que las reacciones bioquímicas son directamente afectadas por ella. El valor de temperatura es un parámetro establecido como límite máximo permitido en las descargas de aguas residuales y una especificación de importancia en los cálculos de balance de energía, así como de calor de los procesos industriales (DOF, 2013).

Las temperaturas elevadas en el agua pueden ser indicadores de actividad biológica, química y física, lo anterior tiene influencia en los tratamientos y abastecimientos para el agua, así como en la evaluación mediante la limnología de un cuerpo de agua, por lo que, es necesario medir la temperatura como un indicador de la presencia de compuestos y contaminantes. El método de prueba normado establece el procedimiento para realizar la medición en el sitio donde se encuentra el agua y el resultado se expresa en grados Celsius (°C) (DOF, 2013).

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

3.4.2. Determinación del factor de alcalinidad (α)

La alcalinidad se refiere a la presencia de sustancias hidrolizables en agua y que como producto de hidrólisis generan el ión hidroxilo (OH⁻), como son las bases fuertes y los

hidróxidos de los metales alcalinotérreos. Los carbonatos y los fosfatos contribuyen también de forma importante a la alcalinidad. Una medida de la alcalinidad total del medio es la cantidad de ácido fuerte que es necesario añadir a una muestra para llevar el pH a un valor predeterminado coincidente con el vire del naranja de metilo (DOF, 2001a).

La alcalinidad (α) es una medida de la capacidad amortiguadora (*buffer* en inglés) del medio en los reactores tipo RALLFA, con lo cual se evita su acidificación y que se produzca una menor cantidad de biogás, permitiendo mantener un cierto control sobre la operación del reactor (DOF, 2001a).

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

La demanda química de oxígeno (DQO), es un parámetro que proporciona la medida de la capacidad oxidante que es equivalente a la proporción de la materia orgánica presente en una muestra de agua, empleando procedimientos químicos oxidantes fuertes y se expresa en mg-O₂/L. La demanda química de oxígeno es un parámetro rápido de cuantificar por lo que se utiliza para evaluar la eficiencia de una planta de tratamiento de aguas residuales (DOF, 2001b)

Es aplicable a muestras de aguas naturales crudas no salinas (epicontinentales, subterráneas y pluviales), aguas residuales crudas municipales e industriales y aguas residuales tratadas municipales e industriales mediante método de reflujo abierto (DOF, 2001b).

3.4.4. Determinación de sulfatos

“El contenido de sulfatos de las aguas naturales es muy variable y pueden ir desde muy pocos miligramos por litro hasta cientos de miligramos por litro. Los sulfatos pueden tener su origen en que las aguas atraviesen terrenos ricos en yeso o a la contaminación con aguas residuales industriales” (Calixto-Cano, 2018).

El ion sulfato precipita con cloruro de bario, en medio ácido, formando cristales de bario de tamaño uniforme. La concentración de masa del ion sulfato se mide por comparación de lectura con una curva de calibración analítica (DOF, 1981).

3.4.5. Determinación de sulfuros

“Los sulfuros son una combinación de compuestos que se encuentran formados por azufre, con un estado de oxidación 2-, junto con otro elemento químico o también, junto con un radical. Este compuesto es un gas con olor a huevo podrido y altamente tóxico. Pertenece también a la categoría de los ácidos, por lo que, en disolución acuosa, se le denomina ácido sulfhídrico” (Calixto-Cano, 2018). Para la determinación de sulfuros se utilizó el método del azul de metileno que se basa en la reacción del sulfuro, el cloruro férrico y la dimetil-para-fenilendiamina para producir el azul de metileno. Una vez desarrollado el color, se añade fosfato de amonio para eliminar el color debido al cloruro férrico. En el método del azul de metileno también interfieren los agentes fuertemente oxidantes enmascarando la formación del color azul. Cuando la concentración de tiosulfatos es mayor de 10 mg/L, la formación del color se retarda. La misma concentración de sulfuros, si es de varios cientos de miligramos por cada litro, representa una interferencia. Las interferencias debido a sulfitos, tiosulfatos, ioduros y muchas otras sustancias solubles, exceptuando ferrocianuros, se eliminan adicionando sulfuro de zinc, removiendo el sobrenadante y reemplazándolo por agua. Este mismo procedimiento se usa para concentrar los sulfuros, incluso si no hay necesidad de remover las interferencias (DOF, 1982).

3.4.6. Determinación de metales

Los efectos de los metales que se encuentran en las aguas naturales, potables y residuales sobre la salud humana, pueden ir desde el intervalo de benéficos, causantes de problemas, hasta tóxicos, dependiendo de su concentración, por lo que su cuantificación en cuerpos de agua es importante. Algunos metales son esenciales, otros

pueden afectar adversamente a los consumidores de agua, sistemas de tratamiento de aguas residuales y cuerpos receptores de agua. El método para la determinación de metales por espectrofotometría de absorción atómica en aguas naturales, potables y residuales se basa en la generación de átomos en estado basal y en la medición de la cantidad de energía absorbida (Anexo VI). Esta medición es directamente proporcional a la concentración de cada elemento en la muestra analizada (DOF, 2001c).

Otro término en la clasificación de los metales es el de los metales pesados, refiriéndose a aquellos metales que causan un impacto ambiental debido a su toxicidad y cuya propiedad principal es tener una densidad aproximada superior a 6 g/cm^3 . La implementación de metales en los procesos industriales ha permitido que grandes concentraciones de metales pesados potencialmente tóxicos sean emitidas a la atmósfera y vertidos en los ambientes acuáticos y terrestres. Para la hidrosfera², cantidades cercanas a 109 kg/año de metales traza se han vertido, siendo las aguas residuales de origen doméstico, las plantas térmicas, las fundiciones y las acérras, las principales fuentes de emisión. La toxicidad de los metales pesados depende de su movilidad en el medio que, a su vez, depende de su especiación química, persistencia y tendencia de acumulación o bioacumulación (Caviedes-Rubio et al., 2015).

Dado que el reactor todavía no alcanzaba la estabilidad cuando se realizó esta investigación no se hizo un análisis estadístico de los datos experimentales.

Finalmente, en el Anexo IV se presenta un diagrama de la disposición controlada de los residuos que se produjeron en esta fase de la investigación.

En el siguiente capítulo se presentan los resultados obtenidos en esta experimentación y se discuten a la luz del marco teórico ya presentado.

² Las palabras atmósfera, hidrosfera, geosfera, antroposfera, biosfera, etc., se derivan de la palabra esfera por lo que NO son esdrújulas. Por razones ignotas, la palabra atmósfera se acepta en el diccionario de la lengua española como esdrújula, atmósfera

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Resultados iniciales

Los resultados obtenidos a partir de la metodología planteada en el capítulo anterior se muestran a continuación. Los datos experimentales obtenidos durante la investigación se encuentran en las tablas de los Anexos I al VI con los parámetros seguidos puntualmente de pH, conductividad eléctrica, factor de alcalinidad, temperatura, DQO, sulfatos, sulfuros y metales (Cu, Fe, Pb y Zn). Además, se analizó la estabilidad del reactor, así como su capacidad para alcanzar los objetivos planteados.

4.1.1. Caracterización del agua proveniente de la operación unitaria de flotación

Según Zeeman y Lettinga (1999), la operación del RALLFA se controla a través de la evaluación del influente, midiendo el caudal de agua residual, su carga orgánica determinada como demanda química de oxígeno (DQO) y la existencia o no de sustancias tóxicas. Además, mencionan que se debe evitar la presencia de sales o elementos que puedan inhibir el proceso. Así mismo, debe conocerse la calidad del efluente a través de la evaluación de parámetros como alcalinidad, pH, sulfuros, sulfatos y metales. Por lo anterior se realizó la caracterización del agua de flotación, AF, mediante los parámetros fisicoquímicos mencionados en la Tabla 3.1. El resultado de la aplicación de cada uno de los métodos se presenta, a continuación, en la Tabla 4.1.

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

Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
Valor de pH	3.27± 0.15	DQO (mg/L)	103.1 ± 0.2
Conductividad eléctrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	9.3 ± 0.4	SO_4^{2-} (mg/L)	2590± 144
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	28.3 ± 0.1	S^{2-} (mg/L)	0.507 ± 0.003
Cu (mg/L)	0.19 ± 0.002	Zn (mg/L)	8.9 ± 0.16
Fe (mg/L)	4.45 ± 0.31	Pb (mg/L)	1.23 ± 0.011

Con los datos presentados en la Tabla 4.1 se puede observar que el AF contiene un pH bajo, una elevada cantidad de sulfatos (SO_4^{2-}) y una cantidad muy baja de sulfuros (S^2). También se muestra que el metal que presenta una mayor concentración en el AF es el Zn con 8.9 ± 0.16 mg/L, y el de menor concentración es el Cu con 0.19 ± 0.002 mg/L y tiene una relación DQO:sulfatos muy baja lo cual dificulta la operación del biorreactor (Espinosa-González, 2015).

4.2. Alimentación del RALLFA

El reactor fue alimentado diariamente durante 25 semanas, como se mencionó en el capítulo anterior, con 0.5 g de bicarbonato de sodio (NaCHO_3), 149 mL de AF y 1 mL de ácido láctico a 85%, previamente mezclados a una temperatura de 28°C. Esta dosificación se hizo en forma de lotes diarios usando una bomba peristáltica marca ISMATEC, modelo ISM847B. Se procuró que la hora del día fuera siempre la misma y que se mantuviera el sistema sin introducir oxígeno molecular.

4.3. Seguimiento del pH

El pH se midió diariamente, empleando un potenciómetro HANNA modelo HI4522, como se señaló en la metodología. En la Figura 4.1 se presenta el seguimiento de los resultados de pH y temperatura del influente durante las 25 semanas de experimentación. Como se observa, el valor de pH de la alimentación fue constante alrededor de 3.05 ± 0.13 . Esto se midió con el fin de determinar si el sistema estaba manteniendo un periodo de estabilidad. En la Figura 4.2 se aprecia el comportamiento del pH en el efluente que presenta un valor promedio de 6.86 ± 0.09 durante el periodo de las 25 semanas de experimentación. Considerando que el influente el pH se mantuvo en 3.05 ± 0.13 al comparar los datos obtenidos del efluente se ve un significativo aumento, que se debe tanto al bicarbonato adicionado con la alimentación como a su producción microbiana provocada por la oxidación de los nutrientes orgánicos carbonosos.

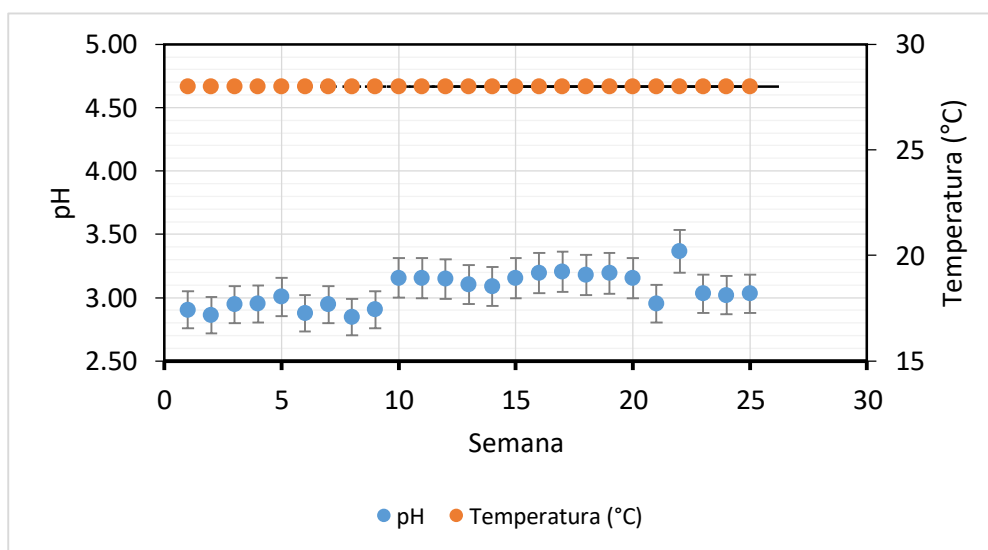


Figura 4.1. Seguimiento de pH y temperatura del influente en el RALLFA, durante 25 semanas de experimentación

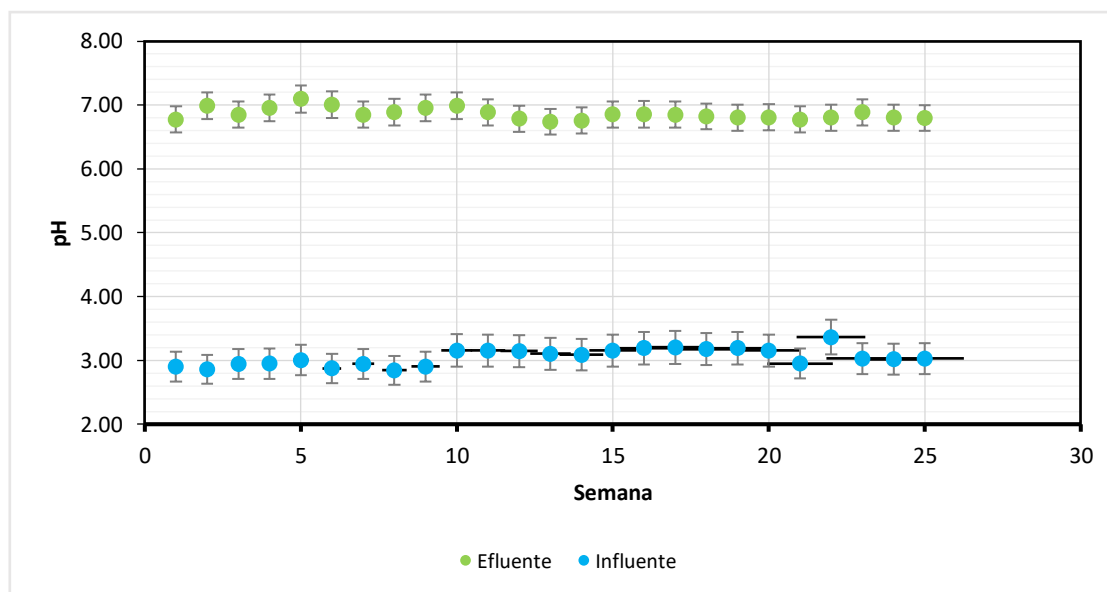


Figura 4.2. Seguimiento de pH del influente y efluente en el RALLFA, durante 25 semanas de experimentación

4.4. Seguimiento de la temperatura

En la Figura 4.3 se observa el seguimiento de la temperatura en el influente y efluente en el RALLFA durante las 25 semanas de experimentación. Este parámetro no presentó variaciones drásticas. La temperatura en el influente fue constante con un valor de $28 \pm 0^\circ\text{C}$, y en el efluente se obtuvo un valor promedio de $25.24 \pm 1.23^\circ\text{C}$. Como menciona Poblete-Mier (2015), la temperatura afecta a los microorganismos ya que, estos tienen un desarrollo óptimo en un intervalo de 25 a 40°C , por lo tanto, este parámetro se encuentra controlado y dentro del intervalo ideal para que se lleve a cabo el proceso. Además, es la temperatura promedio anual del emplazamiento geográfico de la mina cooperante (Leal-Gutiérrez, 2021).

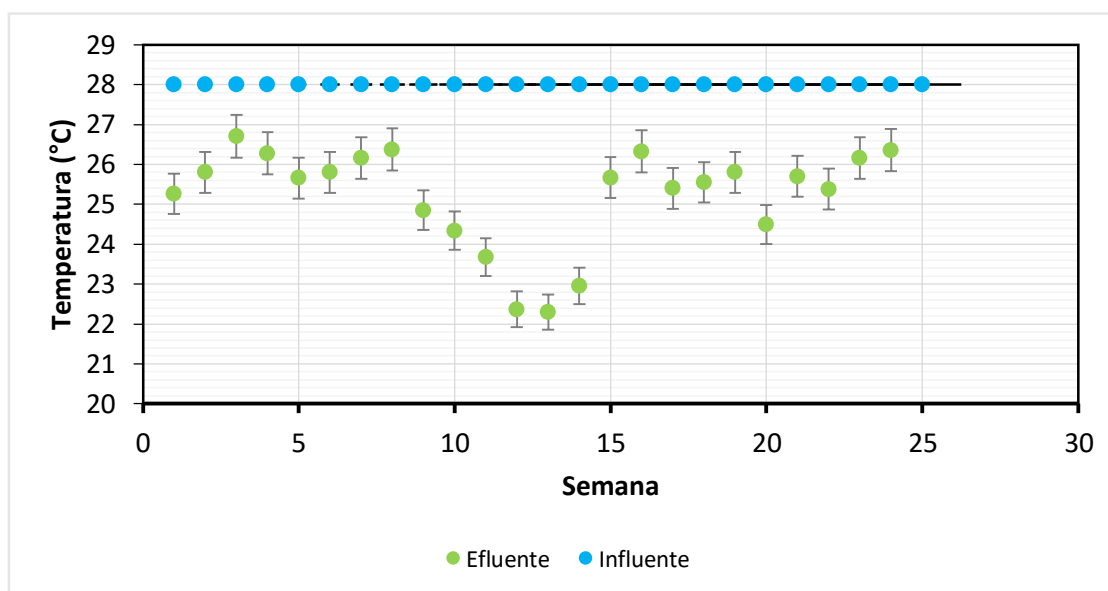


Figura 4.3. Seguimiento de temperatura del influente y efluente en el RALLFA, durante 25 semanas de experimentación

4.5. Seguimiento de la conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica es otro parámetro que se mantiene relativamente constante para el influente y efluente. En la Figura 4.4 se puede observar que la conductividad eléctrica en el efluente tiene un valor de $8.96 \pm 0.15 \mu\text{S cm}^{-1}$. Por lo tanto, es menor que

en el influente ya que este presentó un valor promedio de $9.57 \pm 0.21 \mu\text{S cm}^{-1}$. Esto se debe a que probablemente parte de las sales y metales presentes en el agua proveniente de la operación unitaria de flotación (AF) son metabolizados por la biomasa anaerobia y permanecen dentro del reactor ocluidos en la biomasa.

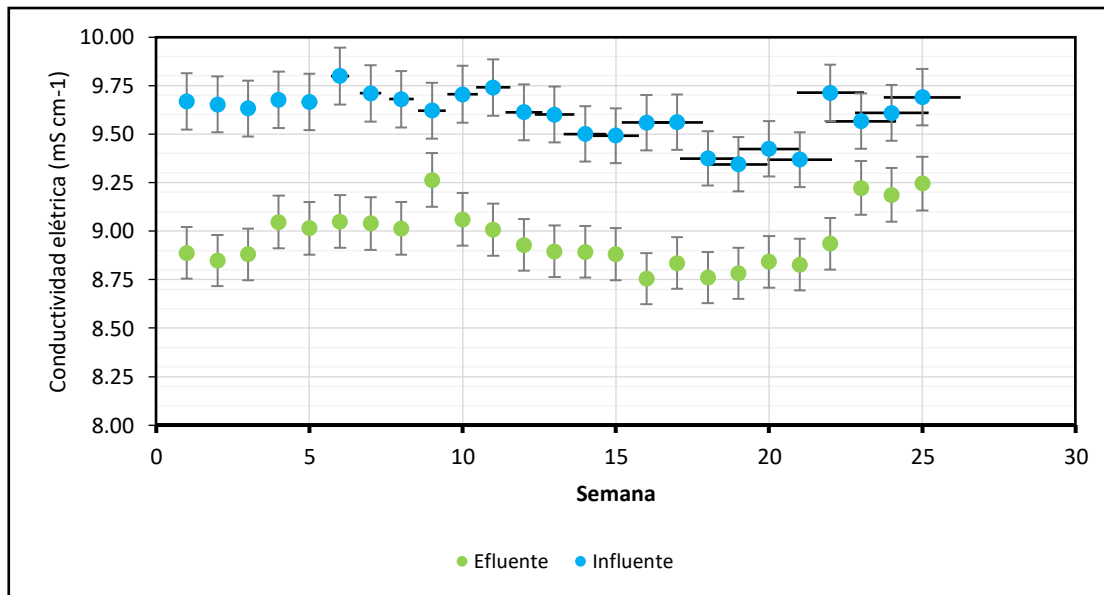


Figura 4.4. Seguimiento de conductividad eléctrica del influente y efluente en el RALLFA, durante 25 semanas de experimentación

4.6. Seguimiento del factor de alcalinidad (α)

El valor de la alcalinidad en estos sistemas es de suma importancia ya que permite mantener un seguimiento sobre la estabilidad del reactor anaerobio. Además, también es útil para conocer el comportamiento de los microorganismos frente a la adición de bicarbonato de sodio que ayuda de manera artificial a los microorganismos, especialmente cuando la cantidad de carbono orgánico no es suficiente o no se puede metabolizar (Pérez y Torres, 2008). En la Figura 4.5 se presenta el seguimiento del factor de alcalinidad alfa (α). Los valores se encuentran alrededor de 0.32 ± 0.02 (adimensional), el cual se encuentra en el intervalo de (0.2 a 0.4), que es considerado el mejor intervalo y refleja un comportamiento estable del RALLFA (Pacheco y Magaña, 2003).

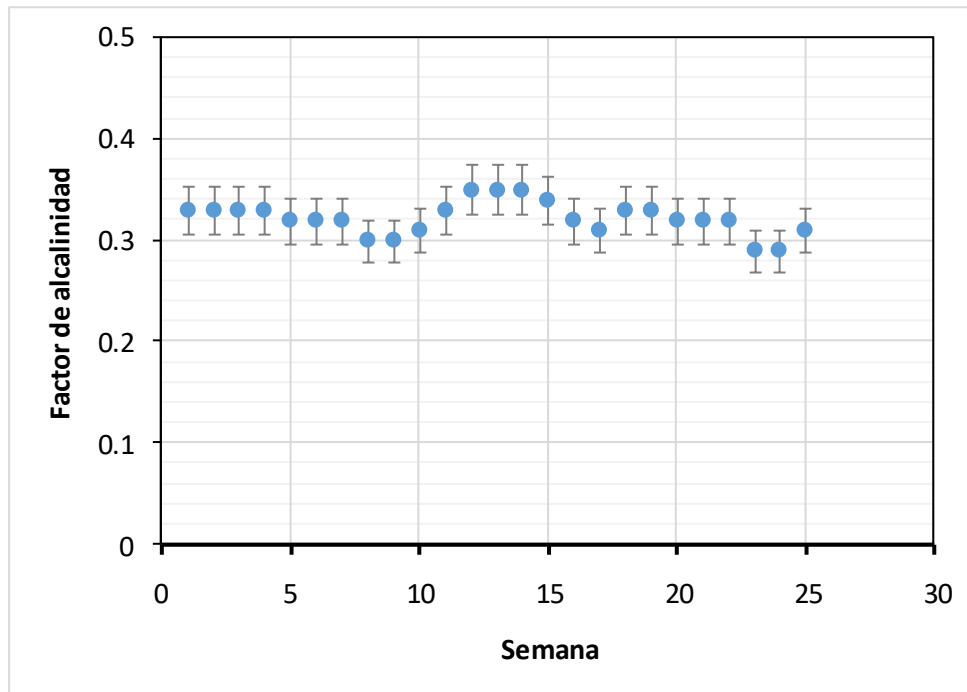


Figura 4.5. Seguimiento del factor de alcalinidad (α) en el RALLFA, durante 25 semanas de experimentación

4.7. Seguimiento de la demanda química de oxígeno (DQO)

Los datos obtenidos de DQO se presentan en la Figura 4.6. Para el influente se obtuvo un valor promedio de 4306.33 ± 308.81 mg/L. En la semana 14 se presentó un ligero incremento de la DQO del influente, pero después de la semana 15 se mantuvo constante. Esto pudo haberse debido a la nueva curva de calibración que se construyó en esa semana y que se siguió utilizando hasta la semana 25.

Por otro lado, para el efluente no se presentaron variaciones y se mantuvo constante con un valor promedio de 878.91 ± 53.23 mg/L.

Comparando los valores obtenidos del influente y efluente se puede determinar que hubo una remoción del 80% de materia orgánica del AF después del tratamiento del RALLFA medida con esa variable.

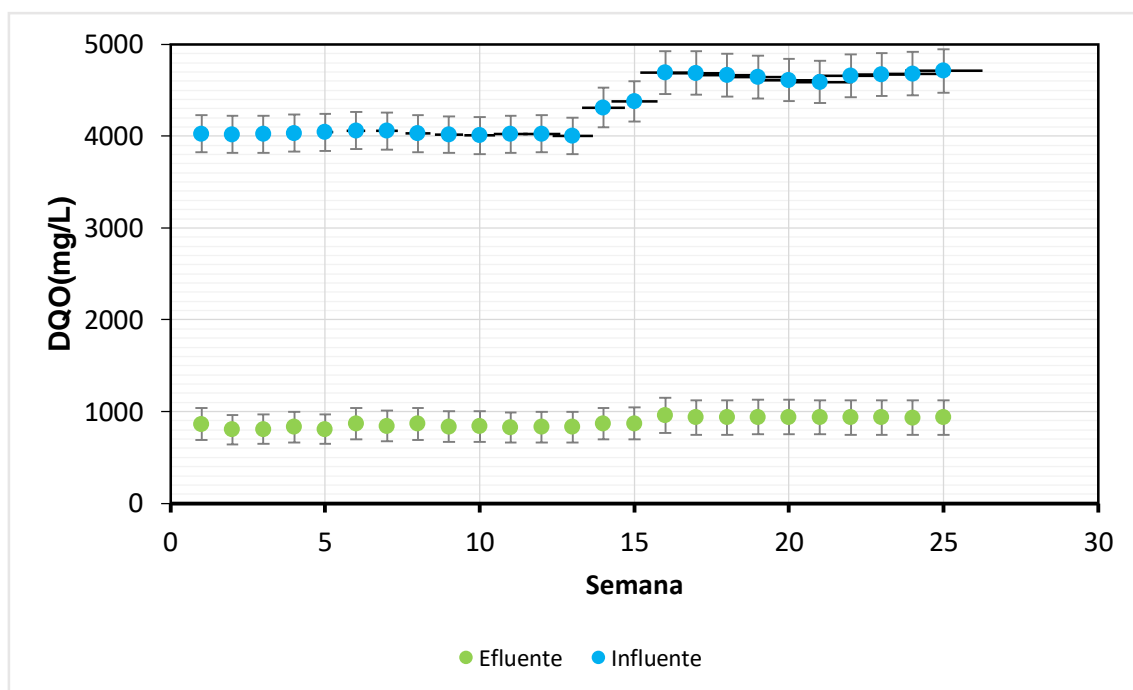


Figura 4.6. Seguimiento de la demanda química de oxígeno del influente y efluente en el RALLFA, durante 25 semanas de experimentación

4.8. Seguimiento de sulfatos (SO_4^{2-})

La medición de los sulfatos es una de las pruebas más importantes durante la experimentación ya que manifiesta la disminución en la concentración de sulfatos del efluente con respecto al influente. Como se puede observar en la Figura 4.7, el comportamiento para las concentraciones de sulfatos del efluente es constante con un valor promedio de 396 ± 21 mg/L, mientras para el influente se obtuvo un valor promedio de 2660 ± 18.7 mg/L. El comportamiento de este también se mantuvo constante durante las 25 semanas de investigación, demostrando el buen desempeño del sistema en la disminución de los sulfatos como se ve reflejado en la Figura 4.7. Por lo tanto, el valor del porcentaje de remoción de SO_4^{2-} se encuentra con un promedio de $85 \pm 1\%$, lo cual indica que la estabilidad del RALLFA conduce a mejorar los porcentajes de remoción de los sulfatos; como lo menciona Espinoza-González (2015).

Esta eficiencia del porcentaje de remoción también es atribuida a la actividad de los MSR, ya que dependen principalmente de la disponibilidad de sulfato presente en el AF. De acuerdo con la Ecuación 2-1, la remoción de los sulfatos por los MSR generó iones bicarbonato, repercutiendo de forma directa en el aumento del pH en el RALLFA, como se observó en la Figura 4.2.

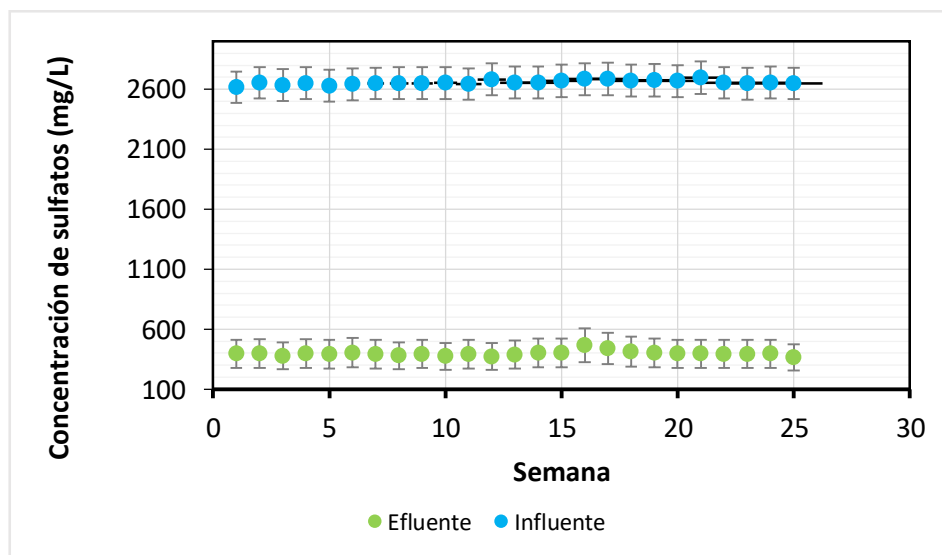


Figura 4.7. Seguimiento de sulfatos del influente y efluente en el RALLFA, durante 25 semanas de experimentación

4.9. Seguimiento de sulfuros (S^{2-})

Los sulfuros, de igual manera que los sulfatos, son uno de los parámetros más importantes de esta investigación ya que con esos valores se identifica la presencia de sulfuros, especialmente en el efluente. En la Figura 4.8 se muestra la determinación de sulfuros durante las 25 semanas de experimentación y se puede ver que los datos reportados para el influente se mantienen constantes con un valor promedio de 1.24 ± 0.61 mg/L. El efluente tuvo valores de 104.85 ± 5.47 mg/L indicando la formación de estos compuestos en el interior del biorreactor. El comportamiento de este compuesto también ha sido constante, demostrando la conversión de sulfatos a sulfuros por parte de los microorganismos sulfato-reductores como lo mencionan Lens et al. (1998) y Nagpal et al. (2000). Y, por lo tanto, la efectividad del tratamiento se mantiene.

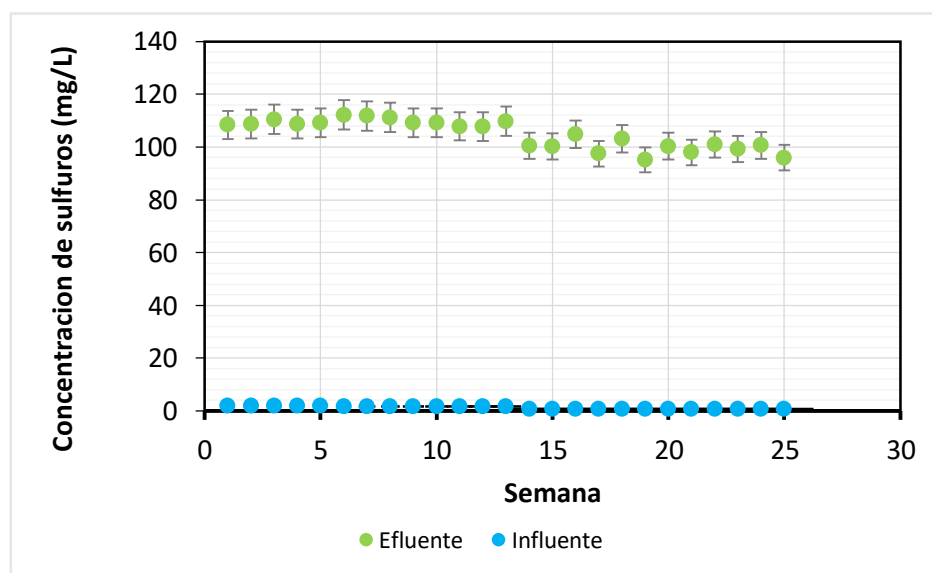


Figura 4.8. Seguimiento de sulfuros del influente y efluente en el RALLFA, durante 25 semanas de experimentación

Estos sulfuros están estrechamente relacionados con la precipitación de los metales ya que son los que reaccionan con los metales disueltos, transformándose en sulfuros metálicos insolubles.

Por ello, entre mayor conversión de sulfatos a sulfuros se lleve a cabo, la remoción de metales deberá ser más efectiva ya que los iones tendrán más opciones de unión dentro del reactor y, así, posteriormente precipitar siendo eliminados de la fase acuosa.

En un principio, cuando se acondicionó y se estabilizó el reactor, se observó que la cantidad de metales removidos era menor y, una vez que la sulfato-reducción se encuentra estable y con mayor cantidad de sulfuros formados, los sólidos en los cuales están presentes los metales removidos aumentan.

Esto ya había sido reportado por Ríos-Vázquez desde 2009, coincidiendo con los resultados de Nagpal et al. (2000), Visser (1995) y Widdel (1988).

4.10. Seguimiento de metales

Durante toda la investigación se ha hecho mención del uso de microorganismos sulfato-reductores en condiciones anaerobias para la formación de sulfuros metálicos, los cuales precipitaron gracias a su baja solubilidad.

Las muestras obtenidas del AF, influente y efluente fueron digeridas siguiendo el diagrama presentado en el Anexo VI y con el equipo de espectrofotometría de absorción atómica Perkin Elmer Analyst 700 se obtuvieron las concentraciones de los metales estudiados durante 25 semanas.

En la Figura 4.9 se presenta el seguimiento de las concentraciones del plomo a lo largo de las 25 semanas de investigación. Los valores para el influente y efluente fueron 1.23 ± 0.011 y 0.573 ± 0.104 mg-Pb/L, respectivamente, con un porcentaje de remoción del 53%.

El plomo fue el metal que presentó el menor porcentaje de remoción en comparación con los otros metales estudiados en esta investigación. Leal-Gutiérrez (2021) menciona que la precipitación total del sulfuro de plomo se da alrededor de un pH de 8 y en la presente investigación el pH más alto fue de 7.10: Por lo tanto, este ambiente dentro del reactor no promovió una mayor precipitación del plomo.

En la Figura 4.10 se presenta el seguimiento de la concentración del Zn en el influente y efluente. Aquí las concentraciones fueron 8.9 ± 0.16 y 1.232 ± 0.282 mg-Zn/L, respectivamente. El porcentaje de remoción que presentó el Zn es de 86%, siendo el que tuvo el valor más alto de los cuatro metales en estudio. En el estudio de Cabrera-Revuelta (2005) se menciona que la mayor precipitación ocurre para el Zn gracias a que la solubilidad del sulfuro del Zn es menor en comparación con los demás compuestos. Consecuentemente, este metal presentó una tendencia a disminuir su concentración a lo largo de las 25 semanas de experimentación y, por lo tanto, podría continuar disminuyendo.

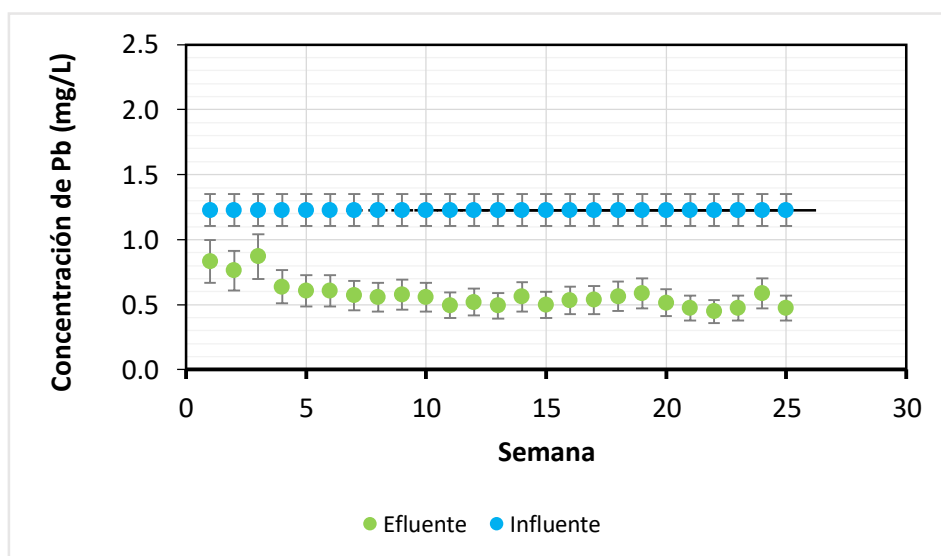


Figura 4.9. Seguimiento de concentración de plomo del influente y efluente en el RALLFA, durante 25 semanas de experimentación

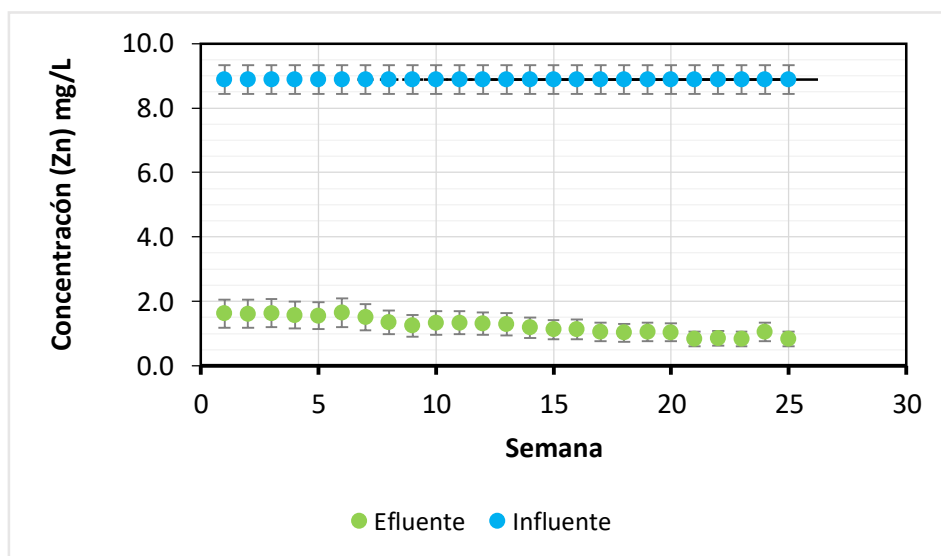


Figura 4.10. Seguimiento de concentración de zinc del influente y efluente en el RALLFA, durante 25 semanas de experimentación

De igual manera, en la Figura 4.11 se presenta el seguimiento semanal del Cu en el influente y efluente. Este metal fue el que presentó la concentración más baja en el influente con un valor de 0.19 ± 0.002 mg-Cu/L. Con la metodología descrita a detalle en el Anexo VI se obtuvieron las tasas de remoción de la fase líquida del 57% para la concentración promedio del efluente de 0.081 ± 0.005 mg-Cu/L.

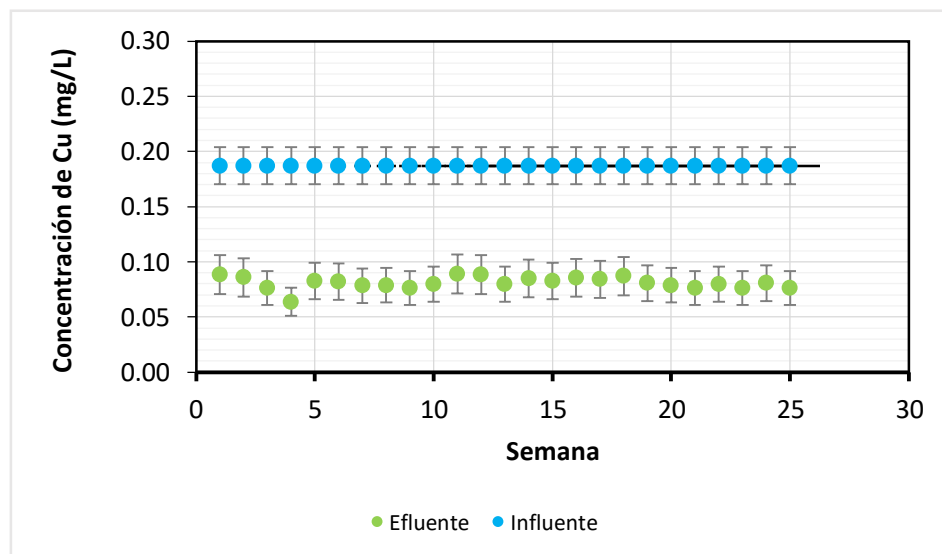


Figura 4.11. Seguimiento de concentración de cobre del influente y efluente en el RALLFA, durante 25 semanas de experimentación

Finalmente, se presenta el seguimiento del Fe en el influente y efluente durante las 25 semanas de experimentación obteniendo los valores del influente de 4.45 ± 0.307 mg-Fe/L y del efluente de 1.57 ± 0.193 mg-Fe/L con una remoción del 65%, siendo el segundo metal con mayor porcentaje de remoción. Leal-Gutiérrez (2021) señala que la precipitación del sulfuro de hierro se da por arriba del $\text{pH} = 5$ y, durante esta investigación, este parámetro se mantuvo por arriba de dicho pH en el interior del reactor.

En la Figura 4.12 se puede observar que el comportamiento para el efluente fue de forma decreciente conforme avanzaba el tratamiento biológico. Esto podría deberse a

que en las últimas semanas los microorganismos presentes en el RALLFA se encontraban en el medio óptimo para su proliferación.

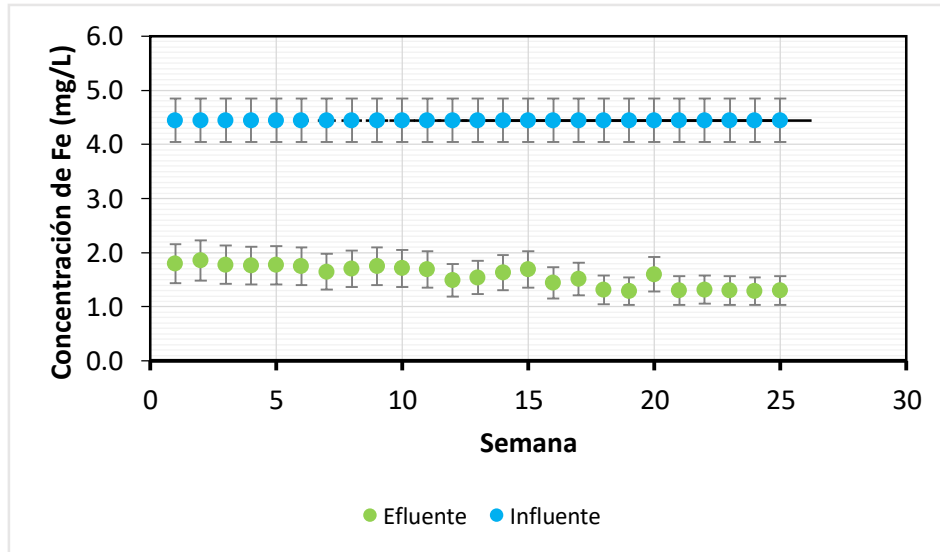


Figura 4.12. Seguimiento de concentración de hierro del influente y efluente en el RALLFA, durante 25 semanas de experimentación

4.11. Discusión final

Considerando el desempeño del pequeño reactor a lo largo de estas 25 semanas puede decirse que se alcanzaron los objetivos propuestos en esta investigación.

Es importante señalar que un punto crucial para ello es realizar un seguimiento cuidadoso del reactor durante todo el tiempo, no importa si hay días feriados o fines de semana, ya que las condiciones de operación deben mantenerse constantes. Un factor que a lo largo de los años ha impedido lograr esta estabilidad es un problema ajeno a la investigación, que es el suministro eléctrico de las instalaciones donde se realiza la investigación. Como el sistema depende de la bomba dosificadora de agua para mantener la temperatura del reactor constante cuando la electricidad se suspende, aunque hay una planta de diésel que inicia operación esos segundos hacen que la bomba ya no vuelva a arrancar o que la parrilla eléctrica no regrese a la temperatura a

la que estaba programada. Estos imponderables de la subestación eléctrica de la universidad se podrán presentar también en la futura planta que se instale en la mina cooperante al escalar el sistema, por lo que debe continuarse con la investigación para ver cómo contender con ellos y que no afecten a los microorganismos del biorreactor.

Por ello, los equilibrios de las biocomunidades que conforman a los MSR son la clave y, por ello, deben estudiarse acuciosamente.

En el Anexo III se presentan algunas curvas de equilibrio que son pertinentes para este análisis en estudios futuros cuando el reactor alcance la estabilidad.

A continuación, se presentan las conclusiones derivadas de esta investigación experimental.

CAPÍTULO V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos durante esta investigación puede decirse que se alcanzaron los objetivos planteados:

- ✓ Se logró caracterizar el agua proveniente de la operación unitaria de flotación mediante algunos parámetros clave usando procesos fisicoquímicos. Se destacan la baja concentración de sulfuros y la alta concentración de sulfatos de este efluente así como la baja relación DQO:sulfatos que debió corregirse introduciendo ácido láctico como fuente de carbono.
- ✓ Se operó de manera adecuada el reactor tipo RALLFA a escala de laboratorio dosificado con el agua de las tinajas de flotación de una planta minera cooperante enriquecida con ácido láctico como fuente de carbono y con bicarbonato de sodio demostrando el correcto funcionamiento del sistema, logrando mantenerlo estable.
- ✓ Se considera factible la utilización del RALLFA para reducir el contenido de sulfatos en el efluente acuoso de la operación unitaria de flotación ya que en este periodo de investigación se logró la remoción del 85% manteniendo el reactor estable, siendo este el valor reportado más alto hasta el momento desde el inicio de estas investigaciones hace ya casi 15 años.
- ✓ Los sulfuros producidos por el RALLFA indican que el sistema permite la proliferación de bacterias dentro del reactor que pueden reducir parte de los sulfatos correctamente.

- ✓ Se logró también la precipitación de los metales de interés con éxito, ya que se removi6 del efluente acuoso el 86, 65, 57 y 53% para el Zn, Fe, Cu y Pb en promedio, respectivamente.
- ✓ Finalmente, la lectura por EAA de metales presentes en las muestras de efluente del reactor, se logr6 exitosamente con apoyo del equipo de trabajo de los laboratorios en donde se realiz6 esta investigaci6n.

5.2. Recomendaciones

En este momento se encuentra la tecnología ya madura para su escalamiento por lo que se plantean las siguientes recomendaciones:

- ✓ Dar seguimiento a la precipitaci6n de los metales que se encuentran en la biomasa del reactor
- ✓ Cuantificar la producci6n de biogás y su proporci6n de sulfuro que se escapa en forma gaseosa (H_2S) y el que sale disuelto en el agua efluente realizando un balance de materia de este componente
- ✓ Se sugiere determinar los iones inorgánicos presentes en el efluente para el planteamiento de los balances de materia en el RALLFA
- ✓ Se sugiere realizar estudios microbiol6gicos para determinar los equilibrios de las biocomunidades sulfato-reductoras que proliferan en el biorreactor con el objetivo de definir con lo existente en la literatura al respecto cuáles serían las mejores condiciones de operaci6n del RALLFA
- ✓ Continuar con los estudios exergéticos para mejorar la operaci6n del sistema como el iniciado por Leal-Gutiérrez (2021)

- ✓ Y, finalmente, realizar los estudios de escalamiento para trasladar la investigación a una planta piloto diseñada, construida y operada en las instalaciones de la mina cooperante por su propio personal para que se apropien la tecnología y corroboren los resultados obtenidos en esta investigación sobre la eficiencia de la biotransformación de los sulfatos a sulfuros y la precipitación de los metales pudiendo reciclar el agua tratada al proceso de concentración de minerales de interés basado en la flotación.

ANEXO I

Procedimientos experimentales

A1. Determinación de pH

Siguiendo la NMX-AA-008-SCFI-2016 (DOF, 2016), el equipo utilizado fue un potenciómetro HANNA modelo HI4522 utilizando soluciones para su calibración de pH 4 y 7. La medición del pH es el parámetro más importante para el funcionamiento efectivo de los procesos de tratamiento de aguas potables y tratamientos biológicos de aguas residuales. En la Figura A1.1 se presenta el diagrama de bloques para dicha determinación.

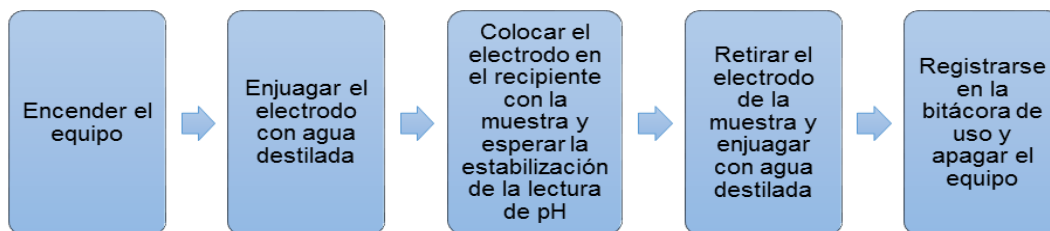


Fig. A1.1. Diagrama de bloques para la determinación de pH

A2. Determinación de temperatura y conductividad eléctrica

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

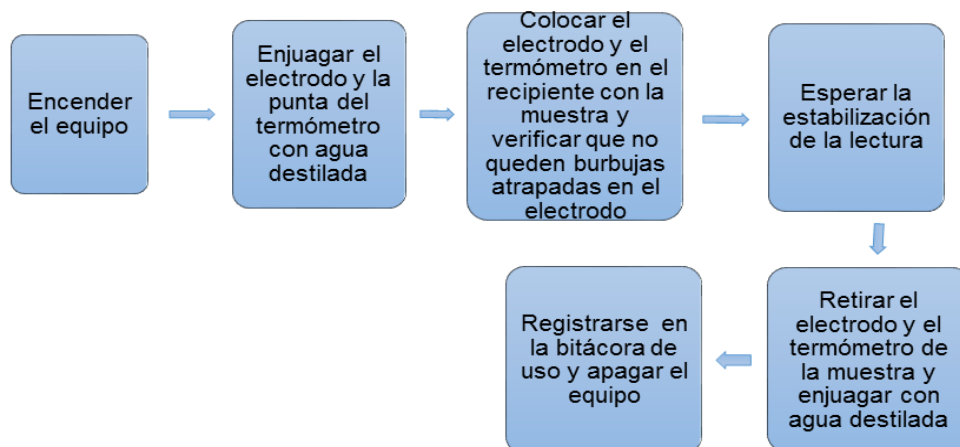


Fig. A1.2. Diagrama de bloques para temperatura y conductividad eléctrica

A3. Determinación del factor de alcalinidad (α)

Para su determinación se siguió la norma NMX-AA-036-SCFI-2001 (DOF, 2001c) y el diagrama de bloques de la Figura A1.3. Para el cálculo de la relación de alcalinidad se utiliza la ecuación A1.1.

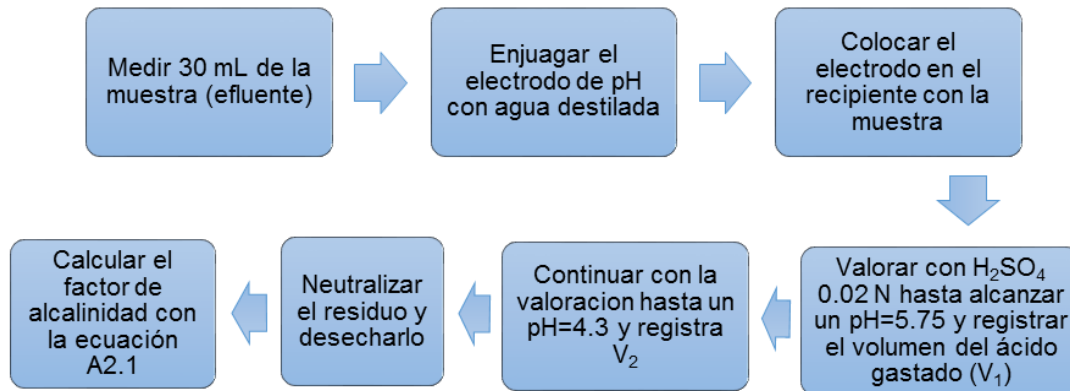


Fig. A1.3. Diagrama de bloques para la determinación del factor de alcalinidad

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

Ec.A1.1.

Donde:

V_m es el volumen de la muestra en mL

$N_{H_2SO_4}$ es la normalidad de la disolución de ácido

V_2 es el volumen total gastado de ácido en la titulación a un pH = 4.3 en mL

V_1 es el volumen gastado de ácido en la titulación un pH = 5.75 en mL

A4. Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO)

El método de análisis consiste en colocar la muestra a reflujo en una disolución de ácido fuerte (H_2SO_4 concentrado) con un exceso de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$). Después de la digestión, el dicromato no reducido se mide espectrofotométricamente por UV-Vis para determinar la cantidad de dicromato consumido y calcular la materia

oxidable en términos de oxígeno equivalente, siguiendo la norma NMX-AA-030-SCFI-2011(DOF, 2011a). Para ello fue necesario prepara las siguientes soluciones:

- Solución A: Pesar 10.216 g de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) previamente secado en un horno marca Felisa a $103^\circ C$ por 2 h, añadirlo a 500 mL de agua destilada y adicionar 167 mL de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) con 33.3 g de sulfato de mercurio ($HgSO_4$). Aforar a 1 L con agua destilada, disolver y enfriar a temperatura ambiente
- Solución B: Pesar 15 g de sulfato de plata (Ag_2SO_4) y disolver en 1 L de ácido sulfúrico concentrado. Dejar aproximadamente dos días para su completa disolución
- Solución patrón de biftalato de potasio: pesar 0.851 g de $C_8H_5KO_4$, disolver con agua destilada y aforar a 1 L. A partir de esta solución se preparan diez puntos para realizar la curva de calibración.

El manejo de la muestra se presenta en el diagrama de boques de la Fig. Al.4. Las muestras procesadas son el agua proveniente del proceso de flotación, influente y el efluente.

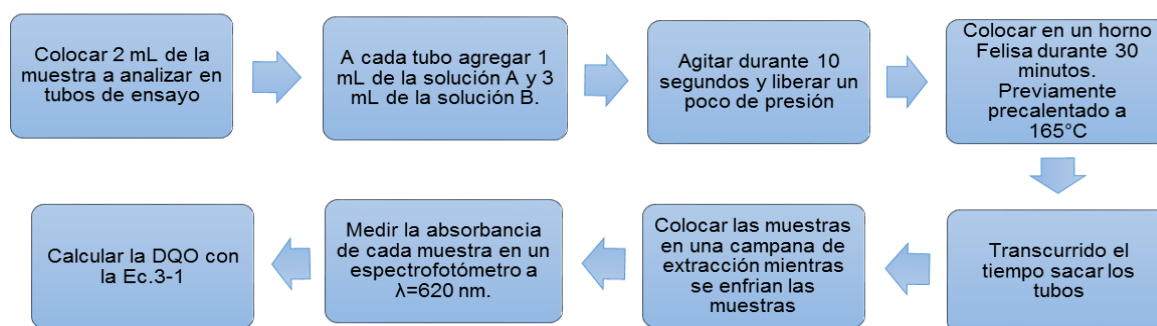


Fig. Al.4. Diagrama de bloques para la determinación de la DQO

Para el cálculo de las concentraciones de DQO se utiliza la ecuación Al.2, con los datos de la curva de calibración (Tabla Al.1), graficados en la Figura Al.5. Para el caso de la muestra del efluente es necesario hacer una dilución de esta.

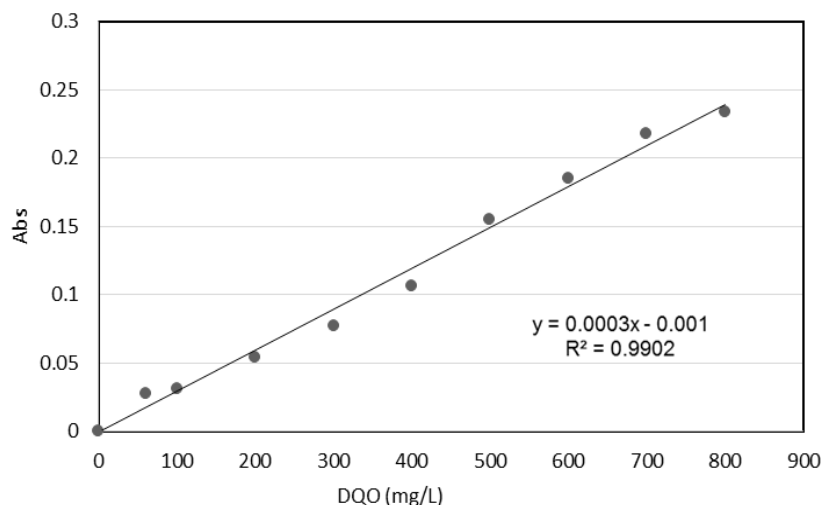


Tabla AI.1. Curva de calibración de DQO	
C (mg/L)	Abs. ($\lambda=620$ nm)
0	0
60	0.0276
100	0.0309
200	0.0539
300	0.0771
400	0.1061
500	0.1549
600	0.1852
700	0.2176
800	0.2176

Fig. AI.5. Curva de calibración para DQO

$$C = \frac{Abs + 0.001}{0.0003} * \text{factor de disolución}$$

Ec. AI.2.

donde:

C es la concentración de masa de DQO en mg/L

Abs es la absorbancia medida a una longitud de onda de 620 nm

A5. Determinación de sulfatos (SO_4^{2-})

En el método utilizado, el ion sulfato precipita en un medio ácido con ion Ba^{2+} de modo que se forman cristales de sulfato de bario. Los sulfatos (SO_4^{2-}) están ampliamente distribuidos en la naturaleza y pueden estar presentes en concentraciones que varían desde pocos hasta miles de miligramos por litro, los desechos del drenaje de minas pueden contribuir con grandes cantidades de iones sulfatos (SO_4^{2-}) a través de la oxidación de piritita, de acuerdo con la norma NMX-A-A-074-SCF-1981 (DOF, 1981).

Reactivos:

- Solución A: Solución amortiguadora para concentraciones de sulfatos superiores a 10 mg/L. Disolver 30 g de cloruro de magnesio hexahidratado ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 5 g de acetato de sodio trihidratado ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 1.0g de nitrato de potasio (KNO_3) y 20 mL de ácido acético (CH_3COOH), en 500 mL de agua destilada y llevar al aforo a 1000 mL
- Solución patrón de sulfato de sodio: Secar 2 g de sulfato de sodio por dos horas a 110°C en un horno marca Felisa. Pesar y disolver en agua 0.1479 g de sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4) previamente secado y llevar al aforo a 1000 mL con agua destilada
- Cloruro de bario (BaCl_2) reactivo.

Para la determinación de los sulfatos fue necesario seguir el diagrama de flujo presentado en la Figura Al.6 y las ecuaciones Al.3 que se obtuvo a partir de la curva de calibración mediante los datos presentados en la Tabla Al.2 y graficados en la Figura Al.7 para el cálculo de las concentraciones.

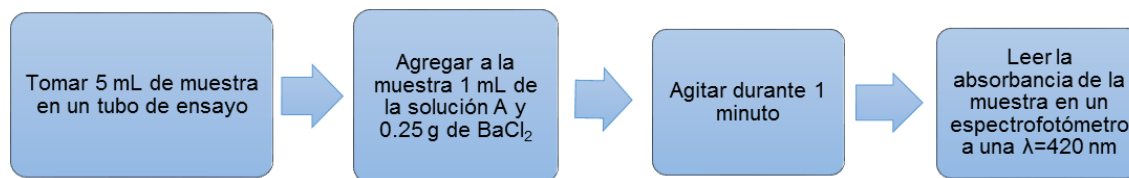


Fig. Al.6. Diagrama de bloques para la determinación de SO_4^{2-}

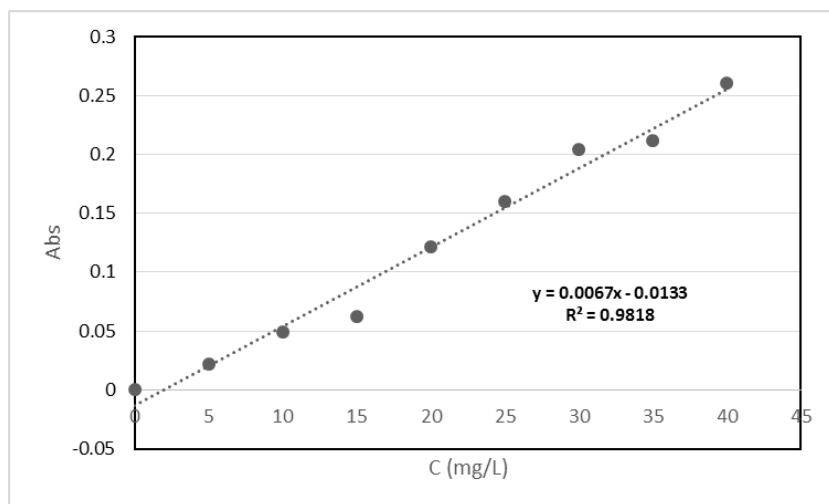


Tabla AI.2 Curva de calibración de SO_4^{2-}	
C (mg/L)	Abs. ($\lambda=420 \text{ nm}$)
0	0
5	0.0218
10	0.0495
15	0.0620
20	0.1217
25	0.1602
30	0.2039
35	0.2115
40	0.2604

Fig. AI.7. Curva de calibración para SO_4^{2-}

$$C = \frac{\text{Abs} + 0.0133}{0.0067} * \text{factor de disolución}$$

donde:

C es la concentración de masa de SO_4^{2-} en mg/L

Abs es la absorbancia medida a una longitud de onda de 420 nm

Ec. AI.3.

A6. Determinación de sulfuros (S^{2-})

Para la determinación de sulfuros se utilizó el método del azul de metileno establecida en la norma NMX.A-A-084-1982. Este método se basa en la reacción del sulfuro, el cloruro férrico y la dimetil-para-fenilendiamina para producir el azul de metileno. Una vez desarrollado el color, se añade fosfato de amonio para eliminar el color debido al cloruro férrico (DOF, 1982).

Soluciones:

- Solución madre de ácido amino sulfúrico: Disolver 2.7 g de N, N-dimetil-p-fenilendiamina oxalato en una mezcla fría de 5 mL de H_2SO_4 concentrado y 20 mL de agua. Enfriar y diluir a 10 mL con agua
- Solución A: De la solución madre se toman 0.25 mL y se diluyen con 9.75 mL de solución de H_2SO_4 (50/50)
- Solución B: en 40 mL de agua destilada se disuelven 100g de $FeCl_2 \cdot 6H_2O$
- Solución C: disolver 40 g de $(NH_4)_2HPO_4$ en 80 mL de agua
- Solución patrón de sulfuro de sodio nonahidratado: Disolver 7.5 g de $Na_2S \cdot 9H_2O$ en 100 mL de H_2O (1000 mg L^{-1}), a partir de esta tomar 1 mL y diluir a 100 mL, para obtener una concentración de 10 mg/L. Preparar 10 puntos para realizar la curva de calibración.

Para la determinación de los sulfuros fue necesario seguir el diagrama de flujo presentado en la Figura Al.8 y la ecuación Al.4 que se obtuvo a partir de la curva de calibración (Tabla Al.3), graficada en la Figura Al.9, para el cálculo de las concentraciones

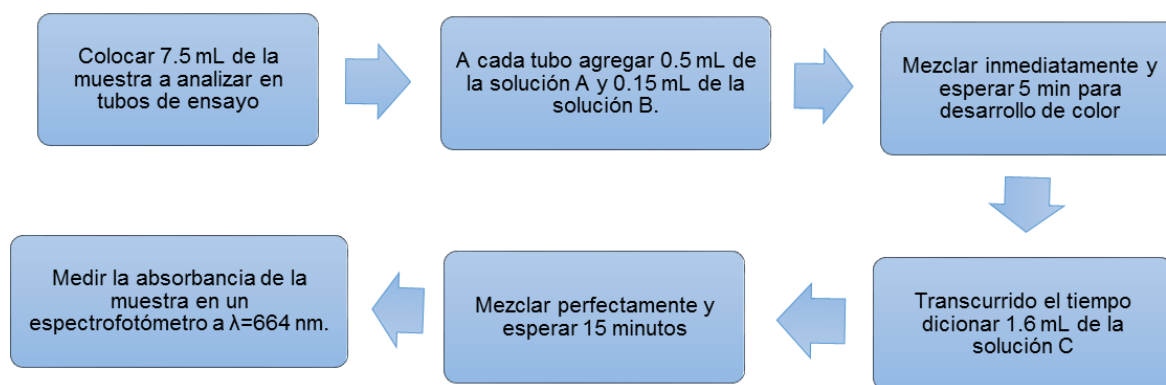


Fig. Al.8. Diagrama de bloques para la determinación de S^{2-}

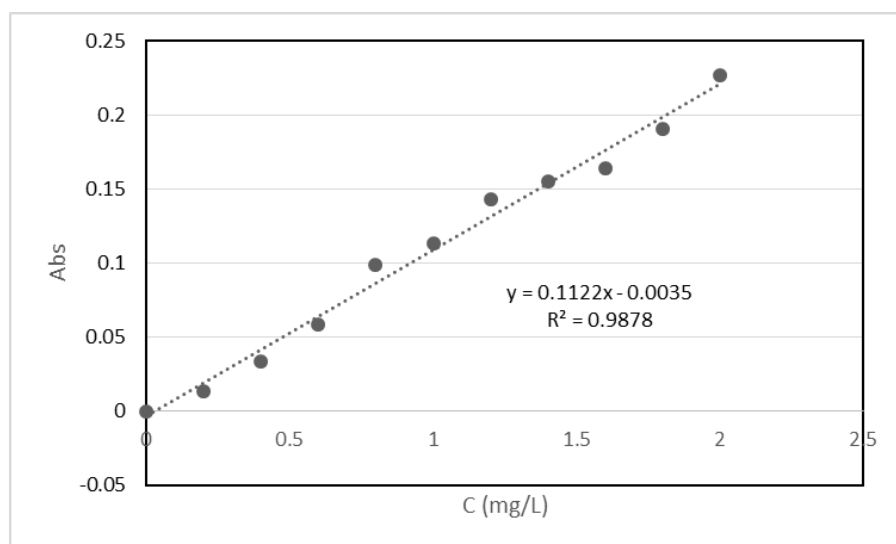


Tabla Al.3. Curva de calibración de S^{2-}	
C (mg/L)	Abs. ($\lambda=664$ nm)
0	0
0.2	0.0133
0.4	0.0338
0.6	0.0585
0.8	0.0988
1	0.1128
1.2	0.1429
1.4	0.1548
1.6	0.1643
1.8	0.1902
2	0.2267

Fig. Al.9. Curva de calibración para S^{2-}

$$C = \frac{Abs + 0.0035}{0.1122} * \text{factor de disolución}$$

Ec. AI.4.

donde:

C es la concentración de masa de S^{2-} en mg/L

Abs es la absorbancia medida a una longitud de onda de 664 nm

A7. Determinación de metales

Para la determinación de metales por espectrometría de absorción atómica de llamas se utilizó el método directo de llamas de aire-acetileno de los Métodos Normalizados para el análisis de aguas potables y residuales (APHA-AWWA-WPCF. 1992) y la norma mexicana NMX-AA-051-SCFI-2001 (DOF, 2001c).

Soluciones:

- Ácido nítrico concentrado (HNO_3)
- Ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4)
- Acetileno (C_2H_2)

El manejo de la muestra se presenta en el diagrama de boques de la Figura AI.10 y las curvas de calibración para cada metal determinado como a continuación se presentan.

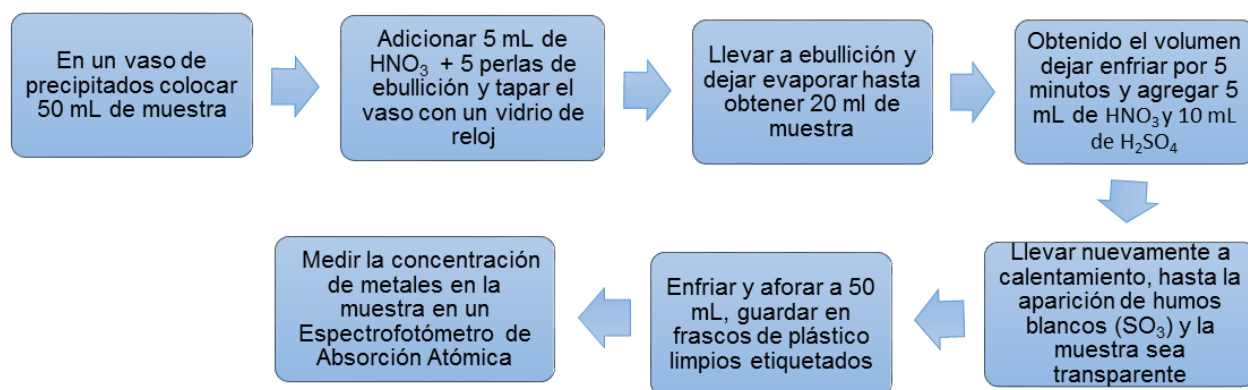


Fig. Al.10. Diagrama de bloques para la determinación de metales

Para el caso del Cu en la Figura Al.11 se presenta la gráfica de la curva de calibración, mientras que en Tabla Al.4 son los datos de cuantificación obtenidos en el equipo de EAA.

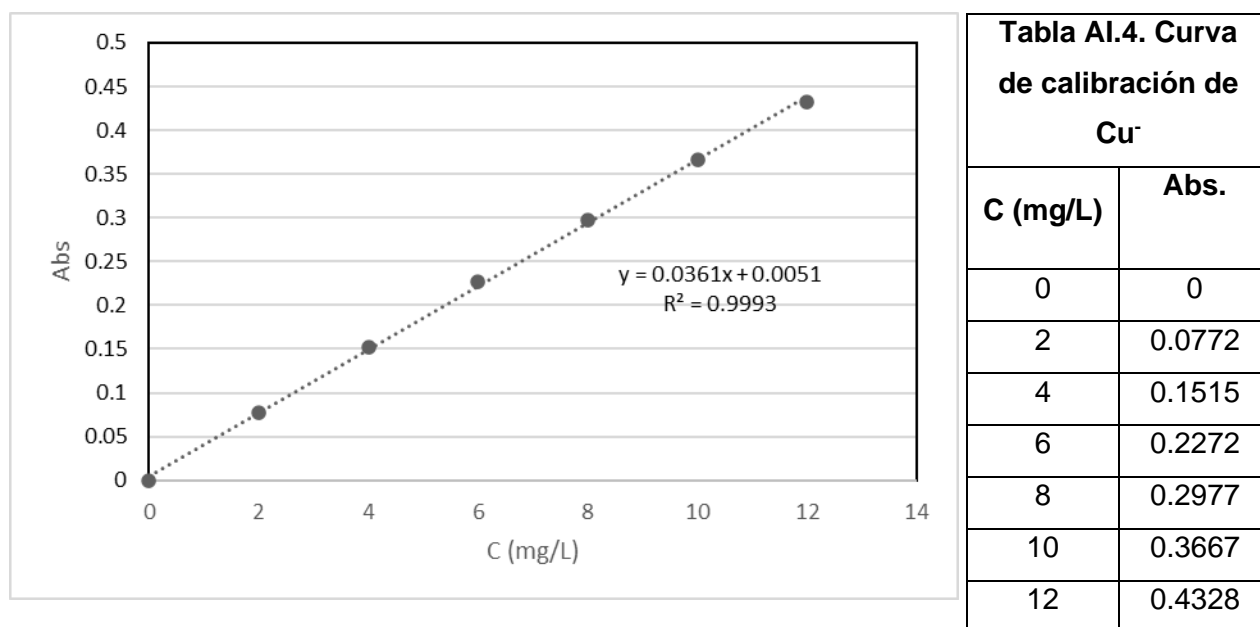


Fig. Al.11. Curva de calibración para Cu

Para el caso del Pb en la Figura Al.12 se presenta la gráfica de la curva de calibración, mientras que en Tabla Al.5 se muestran los datos de cuantificación obtenidos en el equipo de EAA.

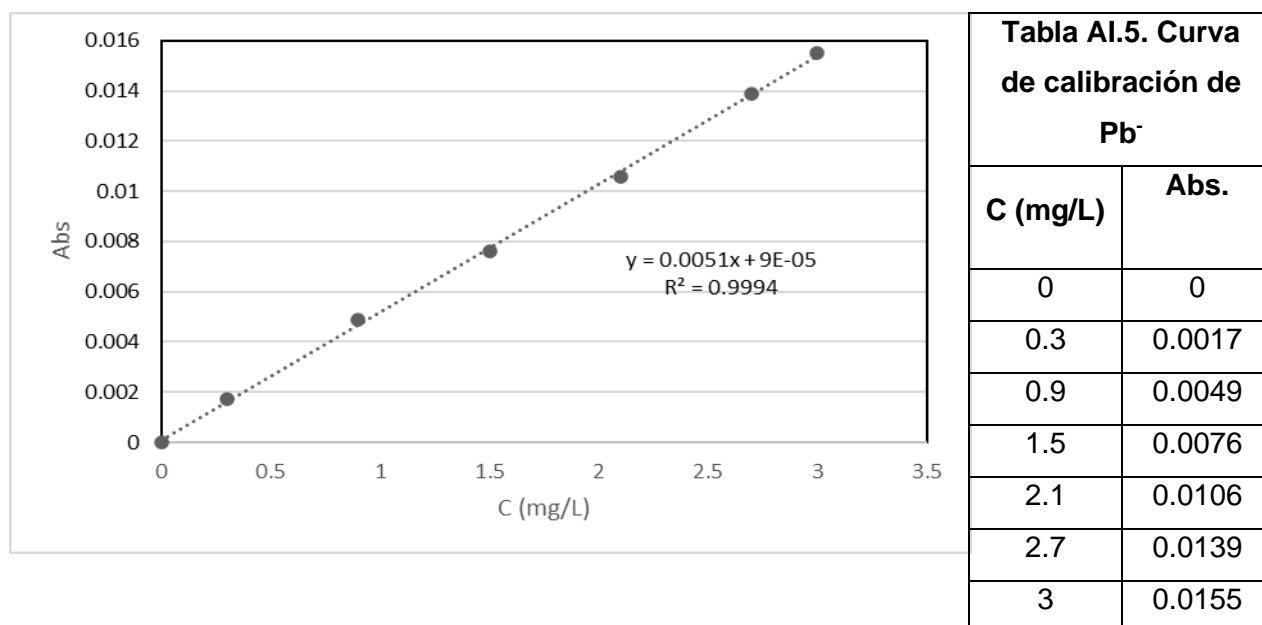


Fig. Al.12. Curva de calibración para Pb

Para el caso de Zn en la Figura Al.13 se presenta la gráfica de la curva de calibración, y en la Tabla Al.6 son los datos de cuantificación obtenidos en el equipo de EAA.

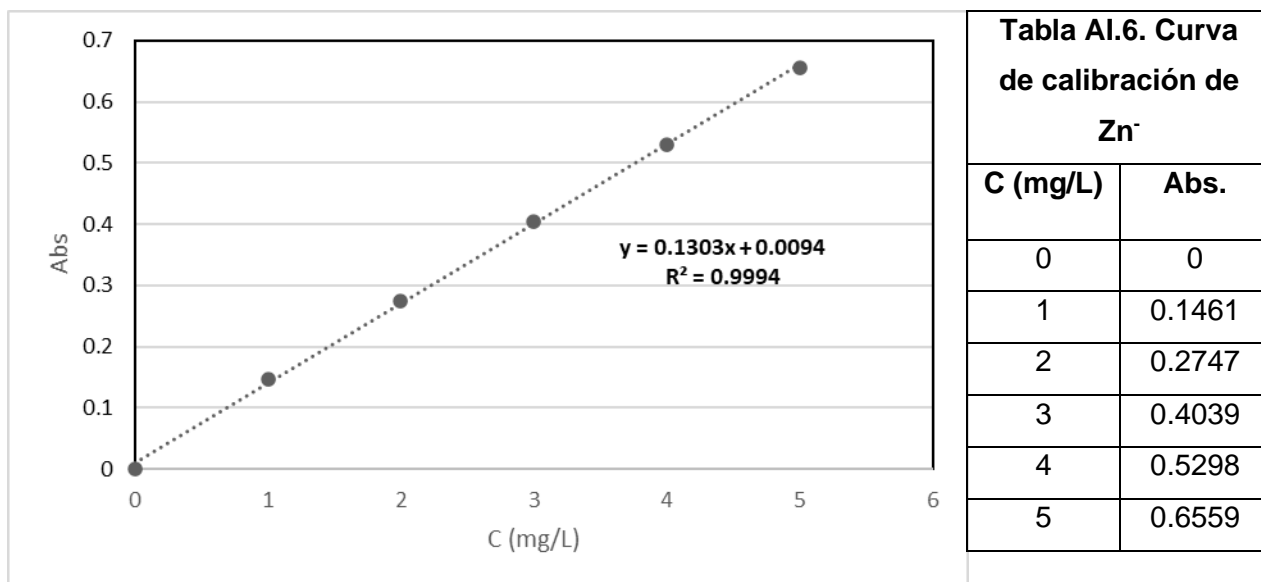


Fig. Al.13. Curva de calibración para Zn

Para el caso de Fe en la Figura Al.14, se presenta la gráfica de la curva de calibración, mientras que en Tabla Al.7 son los datos de cuantificación obtenidos en el equipo de EAA.

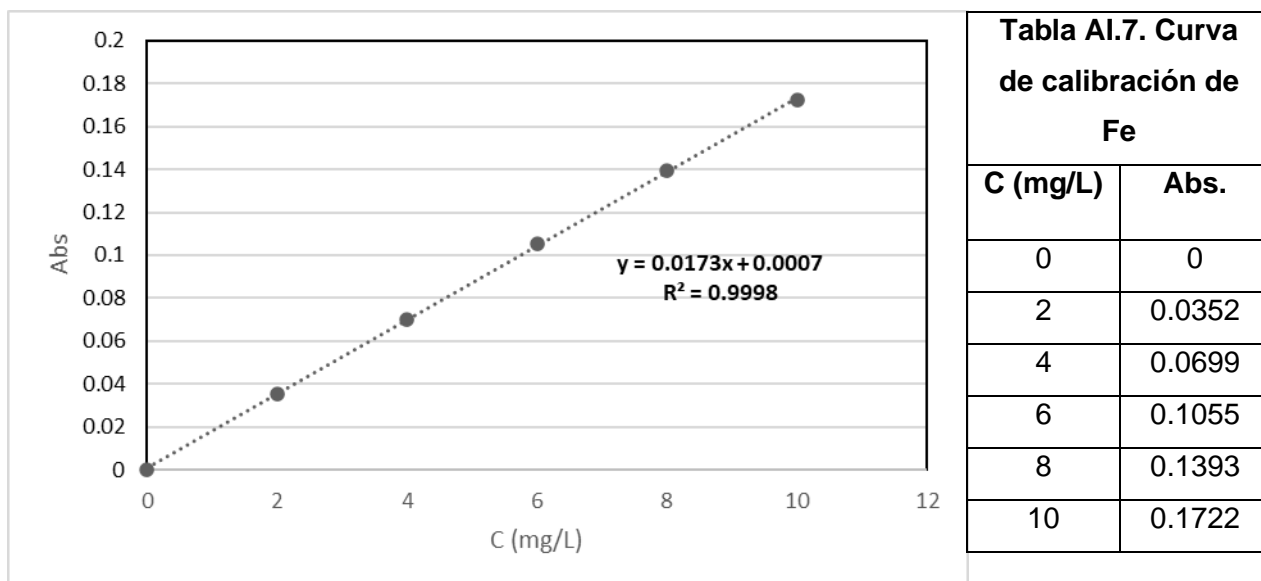


Fig. Al.14. Curva de calibración para Fe

ANEXO II

Datos experimentales

Tabla AII.1. Seguimiento semanal de la determinación del pH, temperatura y conductividad del efluente y el influente

Semanas	Influente			Efluente		
	pH	Conductividad eléctrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	pH	Conductividad eléctrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1	2.90	9.67	28	6.77	8.89	25.60
2	2.86	9.65	28	6.99	8.85	25.26
3	2.95	9.63	28	6.85	8.88	25.80
4	2.95	9.68	28	6.95	9.05	26.70
5	3.01	9.66	28	7.10	9.01	26.28
6	2.88	9.80	28	7.01	9.05	25.66
7	2.95	9.71	28	6.85	9.04	25.80
8	2.85	9.68	28	6.89	9.01	26.16
9	2.90	9.62	28	6.95	9.26	26.38
10	3.16	9.71	28	6.99	9.06	24.85
11	3.16	9.74	28	6.89	9.01	24.34
12	3.15	9.61	28	6.79	8.93	23.68
13	3.10	9.60	28	6.74	8.90	22.37
14	3.09	9.50	28	6.76	8.89	22.30
15	3.15	9.49	28	6.85	8.88	22.96
16	3.19	9.56	28	6.86	8.75	25.67
17	3.20	9.56	28	6.85	8.84	26.33
18	3.18	9.37	28	6.82	8.76	25.40
19	3.19	9.34	28	6.80	8.78	25.55
20	3.15	8.84	28	6.81	8.84	25.80
21	2.95	9.14	28	6.78	8.83	24.50
22	3.36	9.71	28	6.80	8.93	25.70
23	3.03	9.57	28	6.89	9.22	25.38
24	3.02	9.61	28	6.80	9.19	26.16
25	3.03	9.69	28	6.80	9.24	26.36
Promedio	3.05	9.57	28.000	6.86	8.96	25.24
Desviación estándar	± 0.13	± 0.21	± 0.00	± 0.09	± 0.15	± 1.23

Tabla AII.2. Seguimiento semanal de la determinación del factor de alcalinidad (α)

Semanas	α
1	0.33
2	0.33
3	0.33
4	0.33
5	0.32
6	0.32
7	0.32
8	0.3
9	0.3
10	0.31
11	0.33
12	0.35
13	0.35
14	0.35
15	0.34
16	0.32
17	0.31
18	0.33
19	0.33
20	0.32
21	0.32
22	0.32
23	0.29
24	0.29
25	0.31
Promedio	0.32
Desviación estándar	± 0.02

Tabla AII.3. Seguimiento semanal de la determinación de DQO

Semanas	Influyente (mg/L)	Efluente (mg/L)
1	4026.67	864.17
2	4018.33	801.67
3	4021.67	806.17
4	4033.33	830.67
5	4043.33	806.67
6	4060.00	868.17
7	4056.67	841.50
8	4028.33	865.17
9	4016.67	835.00
10	4006.67	837.17
11	4020.00	826.50
12	4026.67	832.17
13	4001.67	831.67
14	4310.00	867.83
15	4378.33	871.17
16	4693.33	959.50
17	4688.33	935.33
18	4665.00	936.50
19	4643.33	938.17
20	4611.67	940.67
21	4588.33	937.00
22	4658.33	935.83
23	4670.00	935.17
24	4681.67	933.83
25	4710.00	935.00
Promedio	4306.33	878.91
Desviación estándar	± 308.81	± 53.23

Nota: Estos datos obtenidos experimentalmente deben tener como máximo tres cifras significativas

Tabla All.4. Seguimiento semanal de la determinación de SO_4^{2-}

Semanas	Influente	Efluente
1	2616.55	394.59
2	2654.39	398.99
3	2634.46	378.38
4	2651.35	398.48
5	2630.07	392.06
6	2642.57	403.89
7	2648.99	392.06
8	2650.00	378.72
9	2651.35	392.74
10	2653.04	373.48
11	2643.58	392.23
12	2682.09	371.28
13	2656.76	387.33
14	2655.07	402.36
15	2670.15	400.37
16	2684.33	465.86
17	2686.94	439.74
18	2672.39	414.37
19	2675.37	400.37
20	2669.03	394.59
21	2697.01	395.15
22	2654.10	394.03
23	2647.01	392.72
24	2655.60	394.40
25	2648.88	364.18
Promedio	2657.24	396.49
Desviación estándar	± 18.71	± 20.59

Nota: Estos datos obtenidos experimentalmente deben tener como máximo tres cifras significativas

Tabla AII.5. Seguimiento semanal de la determinación de S²⁻

Semanas	Influente	Efluente
1	1.98	108.36
2	1.97	108.77
3	1.98	110.50
4	1.99	108.72
5	1.98	109.26
6	1.72	112.18
7	1.72	111.80
8	1.71	111.18
9	1.69	109.28
10	1.69	109.23
11	1.69	107.81
12	1.68	107.75
13	1.69	109.77
14	0.67	100.52
15	0.68	100.16
16	0.70	104.91
17	0.67	97.46
18	0.66	103.11
19	0.66	95.21
20	0.62	100.34
21	0.59	97.97
22	0.60	100.97
23	0.59	99.33
24	0.58	100.65
25	0.58	95.98
Promedio	1.24	104.85
Desviación estándar	± 0.61	± 5.47

Nota: Estos datos obtenidos experimentalmente deben tener como máximo tres cifras significativas

Tabla AII.6. Seguimiento semanal de la determinación de Cu

Semanas	Influyente	Efluente
1	0.185*	0.088
2	0.187*	0.086
3	0.189*	0.076
4	0.187	0.064
5	0.187	0.082
6	0.187	0.082
7	0.187	0.078
8	0.187	0.079
9	0.187	0.076
10	0.187	0.080
11	0.187	0.089
12	0.187	0.089
13	0.187	0.080
14	0.187	0.085
15	0.187	0.083
16	0.187	0.086
17	0.187	0.084
18	0.187	0.087
19	0.187	0.081
20	0.187	0.079
21	0.187	0.076
22	0.187	0.080
23	0.187	0.076
24	0.187	0.081
25	0.187	0.076
Promedio	0.187	0.081
Desviación estándar	±0.002	±0.005

*El agua proveniente de la operación unitaria de flotación, se caracterizó durante las tres primeras semanas de experimentación, debido a que el lote de agua no cambio se utilizó el promedio de dichos valores con su desviación estándar a partir de la semana 4.

Tabla AII.7 Seguimiento semanal de la determinación de Pb

Semanas	Influente	Efluente
1	1.217*	0.831
2	1.219*	0.762
3	1.242*	0.870
4	1.226	0.637
5	1.226	0.605
6	1.226	0.604
7	1.226	0.569
8	1.226	0.557
9	1.226	0.577
10	1.226	0.556
11	1.226	0.494
12	1.226	0.518
13	1.226	0.492
14	1.226	0.561
15	1.226	0.497
16	1.226	0.533
17	1.226	0.536
18	1.226	0.564
19	1.226	0.585
20	1.226	0.515
21	1.226	0.474
22	1.226	0.447
23	1.226	0.474
24	1.226	0.585
25	1.226	0.474
Promedio	1.226	0.573
Desviación estándar	±0.011	± 0.104

*El agua proveniente de la operación unitaria de flotación, se caracterizó durante las tres primeras semanas de experimentación, debido a que el lote de agua no cambio se utilizó el promedio de dichos valores con su desviación estándar a partir de la semana 4.

Nota: Estos datos obtenidos experimentalmente deben tener como máximo tres cifras significativas

Tabla AII.8. Seguimiento semanal de la determinación de Zn

Semanas	Influente	Efluente
1	8.987*	1.622
2	8.996*	1.614
3	8.660*	1.634
4	8.881	1.575
5	8.881	1.553
6	8.881	1.650
7	8.881	1.502
8	8.881	1.353
9	0.881	1.241
10	8.881	1.327
11	8.881	1.336
12	8.881	1.304
13	8.881	1.281
14	8.881	1.183
15	8.881	1.123
16	8.881	1.138
17	8.881	1.054
18	8.881	1.030
19	8.881	1.050
20	8.881	1.039
21	8.881	0.827
22	8.881	0.650
23	8.881	0.827
24	8.881	1.050
25	8.881	0.827
Promedio	8.881	1.232
Desviación estándar	±0.156	± 0.282

*El agua proveniente de la operación unitaria de flotación, se caracterizó durante las tres primeras semanas de experimentación, debido a que el lote de agua no cambio se utilizó el promedio de dichos valores con su desviación estándar a partir de la semana 4.

Nota: Estos datos obtenidos experimentalmente deben tener como máximo tres cifras significativas

Tabla AII.9. Seguimiento semanal de la determinación de Fe

Semanas	Influyente	Efluente
1	4.878*	1.800
2	4.249*	1.859
3	4.207*	1.778
4	4.445	1.759
5	4.445	1.770
6	4.445	1.750
7	4.445	1.647
8	4.445	1.702
9	4.445	1.745
10	4.445	1.713
11	4.445	1.692
12	4.445	1.488
13	4.445	1.541
14	4.445	1.635
15	4.445	1.690
16	4.445	1.448
17	4.445	1.511
18	4.445	1.314
19	4.445	1.289
20	4.445	1.598
21	4.445	1.301
22	4.445	1.316
23	4.445	1.301
24	4.445	1.289
25	4.445	1.301
Promedio	4.445	1.57
Desviación estándar	±0.307	± 0.193

*El agua proveniente de la operación unitaria de flotación, se caracterizó durante las tres primeras semanas de experimentación, debido a que el lote de agua no cambio se utilizó el promedio de dichos valores con su desviación estándar a partir de la semana 4.

Nota: Estos datos obtenidos experimentalmente deben tener como máximo tres cifras significativas

ANEXO III

Fundamentos teóricos

III. 1. Efecto del pH en las especies químicas de interés

En la Figura AIII.1 se presenta la relación de las especies presentes en un reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente, RALLFA, con respecto del pH y en la Figura AIII.2 la solubilidad de diferentes especies.

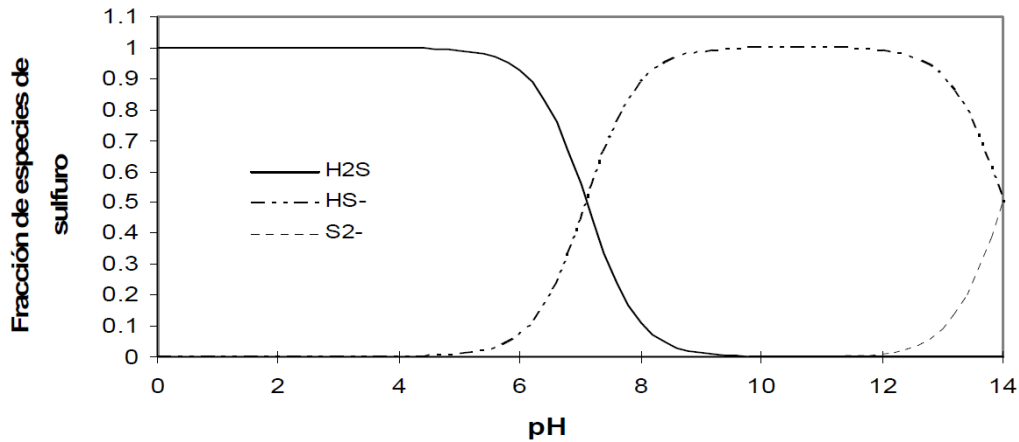


Figura AIII.1. Relación entre las especies de sulfuro de hidrógeno y pH (González-Silva, 2007 y tomada de Peña-García, 2022)

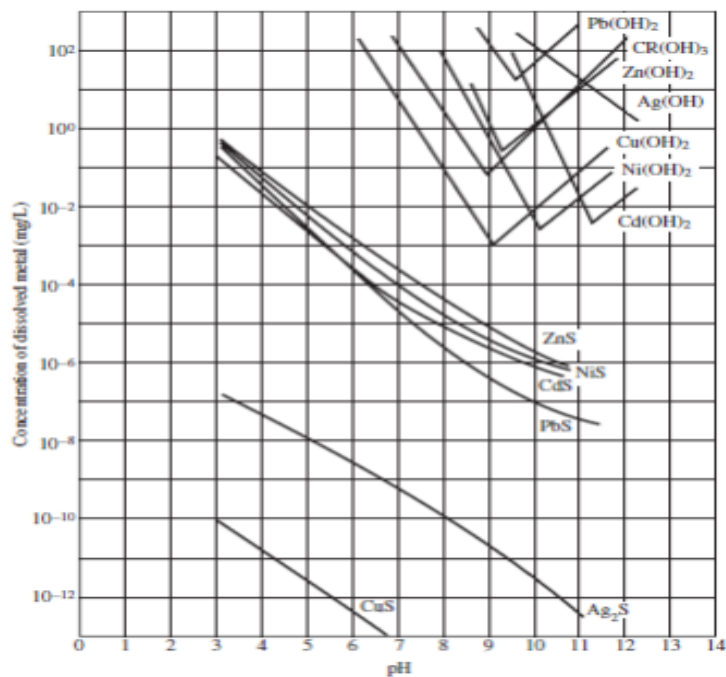


Fig. AIII-2. Solubilidad de varios hidróxidos y sulfuros metálicos con diferentes condiciones de pH (Simón, 2008 y tomada de Peña-García, 2022)

En las Figura AIII.3 a 6 se presentan las curvas del efecto del pH sobre la solubilidad de los metales de interés.

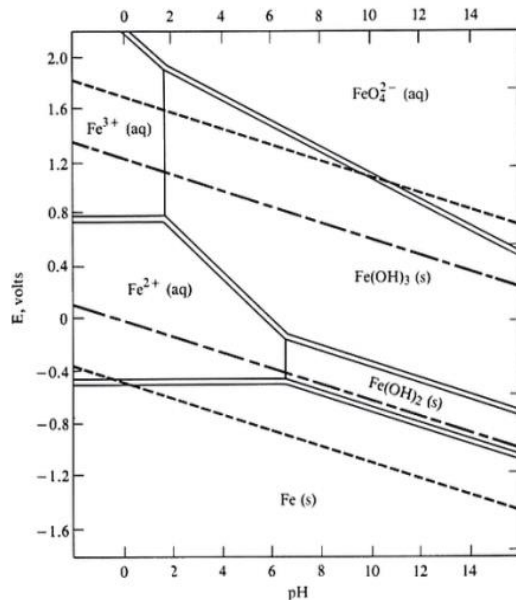


Figura AIII.3. Diagrama Eh-pH del sistema Fe-H₂O (Adroer et al., 2020 y tomada de Peña-García, 2022)

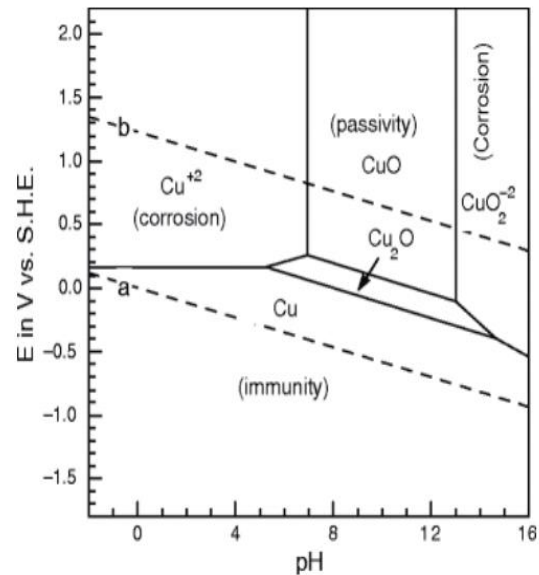


Figura AIII.4. Diagrama Eh-pH del sistema Cu-H₂O (Adroer et al., 2020 y tomada de Peña-García, 2022)

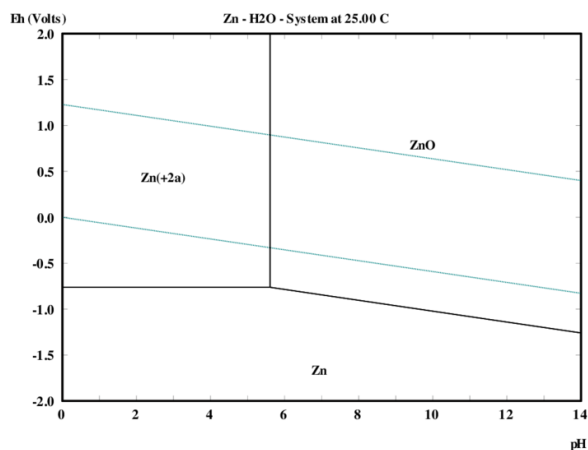


Figura AIII.5. Diagrama Eh-pH del sistema Zn-H₂O (Molina-Aguirre y Sandoval-Pauker, 2016 y tomada de Peña-García, 2022)

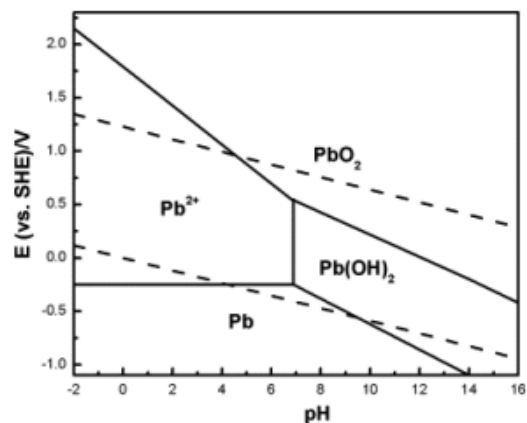


Figura AIII.6. Diagrama Eh-pH del sistema Pb-H₂O (Mota-Ávila, 2012 y tomada de Peña-García, 2022)

ANEXO IV

**Disposición controlada de los
residuos producidos durante la
investigación**

Durante el desarrollo experimental llevado a cabo en esta investigación se generaron diversos residuos que pueden afectar el ambiente de forma directa. En la Figura AIV.1 se presenta la clasificación de los residuos generados en este experimento.

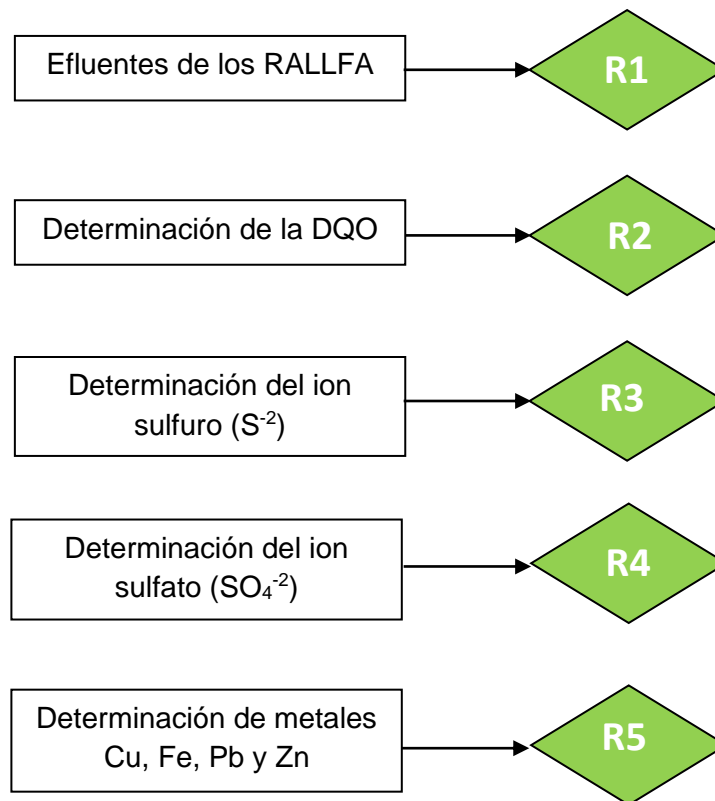


Figura AIV.1. Disposición controlada de los residuos generados en los experimentos

Las acciones necesarias para la buena disposición de los residuos son:

R1: Al ser residuos provenientes de un tratamiento anaerobio se pueden neutralizar y verter al drenaje del laboratorio para ser tratadas, posteriormente, en la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales de la Ciudad Universitaria ya que su contenido de metales no excede la norma oficial correspondiente. De cualquier manera, como la DQO es alta se están almacenando para estudiar la posible utilización de plantas acuáticas que puedan proliferar en las riberas de la presa de jales para consumir el exceso de ácido láctico ya que ha resultado ser un reactivo limitante (Espinosa-

González, 2015). Pruebas realizadas con plantas acuáticas en 2009 usando efluentes de la presa de Jales resultaron exitosas por lo que se está usando al cadmio como metal modelo (Fuerte-Martínez, 2022; Ruiz-López, 2009).

R2, R3, R4, R5: Son residuos de técnicas analíticas que contienen sustancias peligrosas como los compuestos de cromo, bario y metales pesados. Cada uno se coloca en un recipiente de plástico bien etiquetado para ser trasladado a la Unidad de Gestión Ambiental (UGA) de la Facultad de Química para su disposición controlada.

BIBLIOGRAFÍA

- Adroer, N., Lladó, J., Bodas, J., Ruiz, J., Ramos, N., Pereira, H. 2020. Inhibición de la corrosión en circuitos cerrados de refrigeración en presencia de aluminio. *Industria Química*. (76):42-48. https://www.adiquimica.com/wp-content/uploads/2020/03/Articulo_InhibicionCorrosion_sinanuncio.pdf
- Álvarez-Márquez, D.E. 2022. Identificación de especies de microorganismos sulfato reductores (MSR) en un reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA) recibiendo un efluente ácido con trazas de Pb, Zn, Cu y Fe de la operación unitaria de flotación. Tesis profesional de Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM. Defensa: Noviembre 25, 2022. Ciudad de México, México. 132.248.9.195/ptd2022/septiembre/0831281/Index.html
- APHA-AWWA-WPCF / WEF. 1992. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 18th Edition, American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) and Water Pollution Control Federation (WPCF) / Water Environment Federation (WEF). Washington, DC. EE.UU.
- Cabrera-Revuelta, G. 2005. Estudio de procesos para la solubilización y precipitación de iones metálicos contaminantes mediante bacterias azufre-oxidantes y sulfatoreductoras. Tesis Doctoral, Departamento de Ingeniería Química, Tecnología de Alimentos y Tecnologías del 'Medio' Ambiente, Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz. Cádiz, España.
- 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>
- Carrillo-Chávez, A., Morton-Bermea, O., González-Patricia, E., Rivas-Solórzano, H., Oesler, G., García-Meza, V., Hernández, E., Morales, P., Cienfuegos, E. 2003. Environmental geochemistry of the Guanajuato Mining District, México. *Ore Geology Reviews*. 23:277-297.

- Castillo-Félix, M.A. 2016. Bioprecipitación de metales pesados en un reactor de lecho de lodos anaerobios de flujo ascendente (UASB). Tesis para la obtención del título de Ingeniero Químico. Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia, División de Ingeniería, Universidad de Sonora. Hermosillo, Sonora, México.
- Caviedes-Rubio, D.I., Muñoz-Calderón, R.A., Perdomo-Gualtero, A., Rodríguez-Acosta, D., Sandoval-Rojas, I.J. 2015. Tratamientos para la remoción de metales pesados comúnmente presentes en aguas residuales industriales. Una revisión. Ingeniería y Región. 13(1):73-90.
- Coetzer, G., du Preez, H.S., Bredenhann, R. 2003. Influence of water resources and metal ions on galena flotation of Rosh Pinah ore. Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy. 103(3): 193-207.
- Condorchem. 2020. Tratamiento biológico de aguas residuales. Consulta a las redes internacionales (consultada 20 de marzo del 2020):
<https://blog.condorchem.com/tratamiento-biologico-de-aguas-residuales/>
- Deo, N., Natarajan, K.A. 1998. Biological removal of some flotation collector reagents from aqueous solutions and mineral surfaces. Minerals Engineering. 11(8):717-738.
- 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. 2000. Análisis de agua- Determinación de la conductividad eléctrica- Método de Prueba. Norma Mexicana NMX-AA-093.SCFI-2000. Diario Oficial de la Federación. Poder Ejecutivo Federal. Estados Unidos Mexicanos.
- DOF. 2001a. 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. 2001b. 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. 2001c. Análisis de agua - 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. 2009b. Establece los elementos y procedimientos para instrumentar planes de manejo de residuos mineros. NOM-157-SEMARNAT-2009. Norma Oficial Mexicana. Diario Oficial de la Federación. Poder Ejecutivo Federal. Estados Unidos Mexicanos.
- DOF. 2009a. DIARIO OFICIAL (Primera Sección). Modificación del inciso 0, el encabezado de la Tabla 13, el último párrafo del Anexo B y el apartado Signo decimal de la Tabla 21 de la Norma Oficial Mexicana NOM-008-SCFI-2002, Sistema general de unidades de medida. CUARTO. - Se modifica el encabezado de la Tabla 13 para quedar como sigue: Tabla 21 - Reglas para la escritura de los números y su signo decimal. Signo decimal. El signo decimal debe ser una coma sobre la línea (,) o un punto sobre la línea (.). Si la magnitud de un número es menor que la unidad, el signo decimal debe ser precedido por un cero. Diario Oficial de la Federación: jueves 24 de septiembre de 2009. Poder Ejecutivo Federal. Estados Unidos Mexicanos.
- DOF. 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.
- 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.

<http://132.248.9.195/ptd2014/noviembre/0722188/Index.html>

Fu, F., Wang, Q. 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*. 92(3): 407-418.

Fuerte-Martínez, D. 2022. Efecto del cadmio sobre tejido vegetal: Masa de células no diferenciadas (callos, *Phragmites australis*). Tesis profesional de Química Farmacéutica Biológica. Facultad de Química, UNAM. Defensa: Noviembre 25. Ciudad de México, México.

<http://132.248.9.195/ptd2022/agosto/0828814/Index.html>

García, V, Häyrynen, P, Landaburu-Aguirre, J, Pirilä, M, Keiski, RL, Urtiaga, A. 2014. Purification techniques for the recovery of valuable compounds from acid mine drainage and cyanide tailings: Application of green engineering principles. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 89(6):803-813.

González-Sandoval, M.R. 2006. Generación de lixiviados ácidos de jales ricos en pirita. Tesis de Maestría en ingeniería (Ingeniería Ambiental, Sustancias y Residuos Peligrosos). PMyDI. UNAM, Facultad de Química. Defensa: Septiembre 25, 2006. Ciudad de México, México. 132.248.9.195/pd2007/0608919/Inde.html

González-Silva, B.M. 2007. Determinación de parámetros cinéticos y de inhibición por sulfuro en un reactor *UASB* sulfato-reductor. Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias Aplicadas (Ciencias Ambientales). División de Ciencias Ambientales. Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C. San Luis Potosí, México.

INECC. 2007. Fuentes de contaminación en México. Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. Consulta (29 de octubre del 2016). Dirección electrónica: <http://www.gob.mx/inecc/>

Kirjavainen, V., Heiskanen, K. 2007. Some factors that affect beneficiation of sulphide nickel-copper ores. *Minerals Engineering*. 20(7): 629-633.

Leal-Gutiérrez, M.J. 2021. Biotransformación de sulfatos a sulfuros a escala de laboratorio en un reactor de lecho de lodos de flujo ascendente: Análisis termodinámico empleando exergía. Tesis de Maestría en ingeniería (Ingeniería

Química-Procesos) Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería. UNAM. Ciudad de México, México.

<http://132.248.9.195/ptd2021/agosto/0814227/Index.html>

Lens, P.N.L., Visser, A., Jansen, A.J.H., Hulshoff Pol, L.W., Lettinga, G. 1998. Biotechnological treatment of sulfate rich wastewater. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 28(1):41-88.

Lettinga, G., van Velsen, A.F.M., Hobma, S.W., de Zeeuw, W., Klapwijk, A. 1980. Use of the upflow sludge blanket (USB) reactor concept for biological wastewater treatment, especially for anaerobic treatment. Biotechnology and Bioengineering. 22(4):699-734. <https://doi.org/10.1002/bit.260220402>

Liu, W., Moran, C.J., Vink, S. 2013. A review of the effect of water quality on flotation. Minerals Engineering. 53:91-100.

Llano, B.A., Cardona, J.F., Ocampo, D., Ríos, L.A. 2014. Tratamiento fisicoquímico de las aguas residuales generadas en el proceso de beneficio de arcillas y alternativas de uso de los lodos generados en el proceso. Información Tecnológica. 25(3):73-82.

Lopes, S.I.C. 2007. Sulfate reduction at low pH in organic wastewaters. Ph. D. Thesis. Wageningen University, ISBN: 978-90-8504-763-6. Wageningen, The Netherlands (Países Bajos, país anteriormente conocido como Holanda).

López-Alfaro, L.S. 2011. Especiación química en lixiviados ácidos de jales generados en pruebas de laboratorios. Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química. Facultad de Química, UNAM. Ciudad de México. México.

<http://132.248.9.195/ptd2012/marzo/0678506/Index.html>

López-Bárceñas, F. 2017. *La vida o el mineral. Los cuatro ciclos del despojo minero en México* (Life or mineral. The four cycles of the mining dispossession in Mexico, in Spanish). Akal/Interpares. ISBN 978-607-97537-1-9. 352 págs. Ciudad de México, México: https://www.akal.com/libro/la-vida-o-el-mineral_35249/

López-Leriché, J. 2016. Arrancar un reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA) operando a 35°C por lotes y en continuo a escala de laboratorio para el tratamiento de un efluente proveniente del proceso de flotación de una planta minera. Informe final de la asignatura Estancia Académica. Facultad de Química, UNAM. Ciudad de México, México.

- Lutandula, M.S., Mwana, K.N. 2014. Perturbations from the recycled water chemical components on flotation of oxidized ores of copper—The case of bicarbonate ions. *J. Environ. Chem. Eng.* 2(1):190-198.
- Molina-Aguirre, G.E., Sandoval-Pauker, C.F. 2016. Estudio de la degradación fotocatalítica de colorantes azoicos con el uso de dióxido de titanio (TiO_2) y óxido de zinc (ZnO) inmovilizados en soportes poliméricos. Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería Química y Agroindustria, Escuela Politécnica Nacional. Quito, Ecuador.
- Moreno-Morales, L.N. 2016. Comportamiento ambiental de residuos mineros. Tesis de Maestría en Ciencias Ambientales. Programa Multidisciplinario en Ciencias Ambientales. UASLP. San Luis Potosí. México.
- Mota-Ávila, A. 2012. Metales pesados tóxicos: El plomo. En *Química inorgánica ambiental*. TEMA 4. Pp. 9-15. Universidad de Granada, España.
https://www.ugr.es/~mota/QIA_TEMA-4_TI-Pb.pdf
- Muzenda, E. 2010. An investigation into the effect of water quality on flotation performance. *World Acad. Sci. Eng. Technol.* 69:237-241.
- 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.
- Ojeda-Berra, L. 2008. Modelo matemático de un reactor anaerobio con bacterias sulfatorreductoras para el tratamiento del efluente del proceso de flotación de una planta minera. Tesis de Maestría en Ingeniería (Química, Procesos) UNAM. Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería. Facultad de Química, Ciudad de México, México. 132.248.9.195/ptd2008/septiembre/0632235/Index.html
- Oude-Elferink-Stefanie, J.W.H., Visser, A., Hulshoff-Pol, L.W., Stams, A.J.M. 1994. Sulfate reduction in methanogenic bioreactors. *FEMS Microbiology Reviews*. 15(2-3): 119-136. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6976.1994.tb00130.x>
- Pacheco, J., Magaña, A. 2003. Arranque de un reactor anaerobio. *Ingeniería*. 7(1):21-25.
- Pacheco-Gutiérrez, L.A. 2006. Propuesta de reaprovechamiento integral del agua de proceso de una empresa minera empleando sistemas biológicos anaerobios. Tesis

- de Maestría en Ingeniería (Campo del conocimiento: Ingeniería Química, Campo disciplinario: Procesos). Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería. UNAM. Defensa: Junio 30. México D.F. México. 132.248.9.195/pd2006/0606818/Index.html
- Peña-García, A. 2022. Estudio de la especiación de los metales presentes en un efluente proveniente de la operación unitaria de flotación sometido a un tratamiento biológico mediante un reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA). Tesis profesional de Ingeniera Química. Facultad de Química, UNAM. Defensa: Septiembre 05, 2022. Ciudad de México, México. <http://132.248.9.195/ptd2022/agosto/0830020/Index.html>
- 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. 132.248.9.195/ptd2015/noviembre/0738039/Index.html
- Polat, H., Erdogan, D. 2007. Heavy metal removal from waste waters by ion flotation. Journal of Hazardous Materials. 148(1-2):267-273.
- Quiahua-Salvador, G. 2020. Determinación del efecto de la reducción del contenido de sulfatos, SO_4^{2-} , sobre la precipitación de metales del efluente líquido de la operación unitaria de flotación de una planta minera usando un reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA). Informe de la asignatura Estancia Académica. Facultad de Química, UNAM. Ciudad de México, México.
- Rao, S.R., Finch, J.A. 1989. A review of water re-use in flotation. Minerals Engineering. 2(1):65-85.
- Ríos-Vázquez, J.L. 2009. Diseño, construcción y arranque de un reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente para el estudio de la precipitación de metales de efluentes de la industria minera. Tesis para obtención del título de Ingeniero Químico. Facultad de Química, UNAM, Defensa: Noviembre 30. Ciudad de México, México. <http://132.248.9.195/ptd2009/maarzo/0641028/Index.html>

- Rojas-Torreblanca, F. 2023. 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 de Maestría en Ingeniería (Campo del conocimiento: Ingeniería Ambiental, Campo disciplinario: Agua). Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería. UNAM. Defensa: En proceso. Ciudad de México, México.
- Ruiz-López, V. 2009. Remoción de cadmio y zinc de aguas residuales de una industria minera mediante reactores biológicos que simulan un humedal artificial. Tesis de Maestría en Ingeniería (Campo del conocimiento: Ingeniería Ambiental, Campo disciplinario: Sustancias y Residuos Peligrosos). Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería. UNAM. Defensa: Septiembre 28, 2009. Ciudad de México, México. 132.248.9.195/ptd2009/septiembre/0648758/Index.html
- Sandenbergh, R.F., Wei, Y. 2007. The influence of water quality on the flotation of the Rosh Pinah Complex lead-zinc sulfides. In The 4th Southern African Conference on Base Metals. South African Institute of Mining and Metallurgy (South Africa). Pp. 45-55. South Africa.
- Santander-Muñoz, M., Cardazo-Catillo, P., Valderrama-Campusano, L. 2021. Removal of sulfate ions by precipitation and flotation. Revista Ingeniería e Investigación, 41(39):1-8.
- SECOFI. 1995. Secretaría de Comercio y Fomento Industrial, Poder Ejecutivo Federal. México D.F. México, dirección electrónica (revisado el 25 de octubre del 2016): <http://www.secofi.gob.mx/>
- SEMARNAT. 2014. Consejo Consultivo Nacional para el Desarrollo Sustentable-CCNDS GENERACION 2011-2014 PNUD-SEMARNAT. Consulta a las redes internacionales (consultada 12 de noviembre del 2019): <http://apps3.semarnat.gob.mx/consejos/wp-content/uploads/2015/11/Seguim.-Recom.-Miner%C3%ADa-y-MA-12.05.14>.
- SGM. 2019. Servicio Geológico Mexicano, Anuario Estadístico de la Minería Mexicana, 2018. Edición 2019, dirección electrónica (revisado el 20 de diciembre del 2019): <http://www.sgm.gob.mx>

- Shengo, L.M., Gaydardzhiev, S., Kalenga, N.M. 2014. Assessment of water quality effects on flotation of copper–cobalt oxide ore. *Minerals Engineering*. 65:145-148.
- Simón, E. 2008. Los metales pesados en las aguas residuales. Grupo de Fisicoquímica de Procesos Industriales y Medioambientales. FQPIMA. Universidad Complutense de Madrid. España.
<https://www.madrimasd.org/blogs/remtavares/2008/02/02/83698>
- SPENAGROUP. 2020. Tratamiento de aguas residuales en la minería. Consulta a las redes internacionales (consultada 14 de marzo del 2020):
<https://spenagroup.com/tratamiento-aguas-residuales-mineria/>
- Visser, A. 1995. The anaerobic treatment of sulfate containing waste water. Tesis Doctoral. Universidad Wageningen, Países Bajos.
<https://library.wur.nl/WebQuery/wurpubs/fulltext/200073>
- Widdel, E. 1988. Microbiology and ecology of sulfate-and sulfur-reducing bacteria. In *Biology of Anaerobic Microorganisms*. A.J.B. Zehnder, ed. Pp. 469-585. John Wiley and Sons, New York, EE.UU.
- Zeeman, G., Lettinga, G. 1999. The role of ‘anaerobic’³ digestion of domestic sewage in closing the water and nutrient cycle at community level. *Water Science and Technology*. 39(5): 187-194.

³ *The term digestion is inherently anaerobic so it does not require the adjective anaerobic which becomes a pleonasm. Unfortunately, this error has now dragged on for two generations since Metcalf and Eddy used it in their popular book, which, although riddled with misconceptions, has a large following / El término digestión es inherentemente anaerobio por lo que no requiere del adjetivo anaerobio que se convierte en un pleonismo. Desafortunadamente, este error se ha arrastrado ya por dos generaciones desde que Metcalf y Eddy lo usaron en su popular libro que, aunque plagado de errores conceptuales, tiene muchos seguidores*