



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO DE UN SISTEMA ANAEROBIO DE LABORATORIO
CON BACTERIAS SULFATO-REDUCTORAS PARA EL
TRATAMIENTO DEL EFLUENTE DE FLOTACIÓN DE UNA
PLANTA MINERA**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

DEMETRIO HERNÁNDEZ ZAMORA



MÉXICO, D.F.

AÑO 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: Dra. María del Carmen Durán Domínguez**

VOCAL: **Profesor: Ing. Rodolfo Torres Barrera**

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

1er. SUPLENTE: **Profesor: M. en C. Rolando Salvador García Gómez**

2º SUPLENTE: **Profesor: Dra. Marisela Bernal González**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIOS 301, 302, 303 DE INGENIERÍA QUÍMICA AMBIENTAL Y DE QUÍMICA AMBIENTAL. FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM. CIUDAD UNIVERSITARIA

ASESOR DEL TEMA:

Dra. María del Carmen Durán Domínguez de Bazúa _____

SUPERVISOR TÉCNICO:

Dra. Marisela Bernal González _____

SUSTENTANTE:

Demetrio Hernández Zamora _____

Índice

	Página
Glosario de términos	11
Resumen	13
Capítulo 1. PROBLEMÁTICA	
1.1. INTRODUCCIÓN	14
1.1.1. Proceso de flotación	15
1.1.2. Tratamiento del agua	20
1.1.3. Tratamiento biológico	22
1.1.4. La sulfato reducción	23
1.2. Objetivo	25
1.3. Metas	25
1.4. Alcances	25
Capítulo 2. FUNDAMENTOS	
2.1. El ciclo del azufre	26
2.2. Sulfuros	27
2.3. Sulfatos	30
2.4. Bacterias sulfato reductoras (BSR)	31
2.5. Reactor anaerobio de lechos de lodos de flujo ascendente (RALLFA)	32
2.5.1. Aplicaciones comunes de los RALLFA	34

	2.5.2. Limitaciones	35
Capítulo 3	METODOLOGÍA	
	3.1. Descripción de las actividades realizadas	37
	3.2. El reactor	37
	3.3. Parámetros de seguimiento	41
	3.3.1. Breve descripción de los parámetros medidos	42
	3.3.2. Agua de proceso	43
	3.4. Operación del sistema	44
	3.5. Evaluaciones estadísticas de los datos experimentales	45
Capítulo 4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
	4.1. Resultados de la fase experimental	46
	4.1.1. Caracterización del agua de alimentación	46
	4.1.2. Mediciones de pH	47
	4.1.3 Seguimiento de la DQO en el influente y efluente del RALLFA	51
	4.1.4. Alcalinidad	56
	4.1.5. Sulfatos	57
	4.1.6. Sulfuros	59
	4.1.7. Sólidos fijos (SF) y sólidos totales (ST)	63

	4.2. Discusión	65
Capítulo 5	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	
	5.1. Conclusiones	73
	5.2. Recomendaciones	74
Anexo 1	Estabilización de residuos producidos en esta tesis	76
Referencias bibliográficas		77

Índice de figuras

		Página
Fig. 1.1.	Proceso de obtención de concentrados de plomo, zinc y cobre en la mina cooperante (Ríos-Vázquez, 2009)	16
Fig. 1.2.	Minerales de interés en la flotación como fuentes de sulfuros metálicos (Página de las redes internacionales, 2013)	17
Fig. 1.3.	Proceso de flotación (Pacheco-Gutiérrez, 2006)	18
Fig. 1.4.	Dos vistas de una presa de jales donde se recolecta el agua por decantación (Pacheco-Gutiérrez, 2006)	18
Fig. 1.5.	Agua de reproceso de la presa de jales (González-Sandoval, 2006)	19
Fig. 1.6.	Diagrama de bloques del consumo de agua (Pacheco-Gutiérrez, 2006, mejorado por González-Sandoval, 2011)	19
Fig. 2.1.	Ciclo biológico del azufre (Martínez-de-Jesús, 2008)	27
Fig. 2.2.	Esquema de un RALLFA (Ojeda-Berra, 2008)	33
Fig. 3.1.	Reactor de lecho de lodos de flujo ascendente, RALLFA, a escala de laboratorio (Ojeda-Berra, 2008)	38
Fig. 3.2.	Esquema operativo del sistema	39
Fig. 3.3.	Condiciones actuales del reactor en el laboratorio (Hernández-Zamora, 2011)	40
Fig. 4.1.	Primera parte experimental: Remoción promedio de DQO	55
Fig. 4.2.	Segunda parte experimental: Remoción promedio de DQO	55
Fig. 4.3.	Concentración promedio de SO_4^{-2}	59
Fig. 4.4.	Comparación de la concentración de S^{2-} en el influente y efluente por semana	60

Índice de figuras (continuación)

Fig. 4.5.	Gráficas de los sólidos totales y fijos	64
Fig. 4.6	Análisis estadístico del % de remoción de DQO obtenido	66
Fig. 4.7.	Demanda química de oxígeno en el influente y efluente del RALLFA a escala de laboratorio	67
Fig. 4.8.	Análisis estadístico del % de remoción de sulfato obtenido	69
Fig. 4.9.	Análisis estadístico del % de generación de sulfuro obtenido	71
Fig. 4.10.	Análisis estadístico de la diferencia de sólidos totales influente-efluente	72
Fig. A.1.	Diagrama ecológico: Estabilización de residuos, ejemplo producido en esta tesis	76

Índice de tablas

		Página
Tabla 2.1.	Minerales de sulfuro comunes (Rayner-Canham, 1999)	28
Tabla 2.2.	Oxidación de la pirita: Reacciones causantes del bajo pH en efluentes mineros (González-Sandoval, 2010)	29
Tabla 2.3.	Tipos de sulfato-reducción (Madigan y col., 2011)	31
Tabla 3.1.	Normas mexicanas usadas	42
Tabla 3.2.	Preparación de 1 litro de medio de cultivo para BSR (Vergara-Salgado,2010)	44
Tabla 4.1.	Caracterización del agua de interés para la primera parte experimental	47
Tabla 4.2.	Caracterización del agua de interés para la segunda parte experimental	47
Tabla 4.3.	Mediciones de pH	48
Tabla 4.4.	Resumen de mediciones de pH	50
Tabla 4.5.	Curva de calibración para cuantificar DQO	51
Tabla 4.6.	Valores de DQO	52
Tabla 4.7.	Valores de alcalinidad	56
Tabla 4.8.	Curva de calibración para determinación de sulfatos	58
Tabla 4.9.	Concentraciones de SO_4^{-2}	58
Tabla 4.10.	Concentraciones de sulfuros	60
Tabla 4.11	Medición de sólidos fijos y totales	64

Glosario de términos

Aceptor final de electrones	Compuesto químico que, en la respiración, puede aceptar electrones resultado de reacciones redox
Afluente	Corriente secundaria de fluido que se une a una principal, por su definición del diccionario de la lengua española "Arroyo o río secundario que desemboca o desagua en otro principal"
Anaerobio	Organismo que puede vivir y desarrollarse en ausencia completa o casi completa de oxígeno molecular libre
Catabolismo	Conjunto de procesos metabólicos que transforman las grandes moléculas orgánicas en moléculas pequeñas, liberándose energía
Dominio	Es la categoría taxonómica más alta que se da en los sistemas de clasificación biológica. Actualmente el término más usado es dominio y se le atribuye a cada una de los tres principales grupos o taxones en que se considera subdividida la diversidad de los seres vivos: arqueas (Archaea), bacterias (Bacteria) y eucariontes (Eukarya)
DAM	Drenaje ácido de mina ; Término usado para designar los lixiviados provocados por la oxidación de la pirita provenientes de presas de jales, minas o material expuesto por las actividades mineras
Efluente	Corriente de fluido que egresa o sale de un proceso
Influente	Corriente de fluido que ingresa a un proceso
Intemperización	Cambios ambientales (temperatura, luz, viento, etc.) a los que la roca sólida se encuentra expuesta en la superficie terrestre, experimentando demolición y degradación
Jales	Jal viene de la palabra náhuatl <i>xalli</i> que significa arenas finas o material finamente pulverizado y que en la colonización española fue "castellanizada" a jal y,

	por ende, a los sitios de confinamiento de los residuos minerales finamente pulverizados se les llama presas de jales
Mena	Mineral metalífero, principalmente el de hierro, tal como se extrae del criadero y antes de limpiarlo
RALLFA	Reactor anaerobio de lechos de lodos de flujo ascendente
Respiración	Proceso biológico de obtención de energía mediante reacciones tipo óxido-reducción
Tiempo de residencia hidráulico (TRH)	Es un parámetro utilizado en reactores continuos que expresa el tiempo necesario para tratar un volumen de corriente de alimentación igual al volumen del reactor. Se calcula fácilmente en un reactor ideal dividiendo el volumen del reactor por el caudal de reactivos que entra al reactor
UGA	Unidad de Gestión Ambiental, Facultad de Química, UNAM. Entidad responsable del manejo integral de residuos peligrosos generados en los Institutos, Facultades y entidades universitarias de la UNAM

Resumen

Esta investigación tuvo como objetivo evaluar la reducción de sulfatos (SO_4^{2-}) a sulfuros (S^{2-}), del agua proveniente del proceso de flotación que se lleva a cabo en una mina de Zacazonapan en el Estado de México, mediante un reactor anaerobio de lechos de lodos de flujo ascendente (RALLFA) a escala de laboratorio. El agua residual contiene polvo finamente triturado llamado "jal" y algunos minerales que ya no tienen interés económico para la empresa, además de residuos de agentes químicos, tales como espumantes, colectores y reguladores. El RALLFA empleado tiene una capacidad de 2.7 L de volumen útil y cuenta con 1 L de inóculo ya adaptado al efluente de la empresa. Tiene un serpentín concéntrico para mantener condiciones isotérmicas de trabajo (28°C). La alimentación se realiza mediante una bomba peristáltica en forma continua (2.7 L d^{-1}), con un tiempo de residencia hidráulico (TRH) de 1 d. Los parámetros de seguimiento del reactor son: pH, alcalinidad, demanda química de oxígeno (DQO), sulfatos (SO_4^{2-}), sulfuros (S^{2-}), sólidos totales (ST) y sólidos fijos (SF). Se realizó el seguimiento de la estabilidad del reactor y la eficiencia de reducción de los sulfatos a sulfuros para que se separen del líquido en forma de sólidos precipitables. La experimentación se dividió en dos partes. En la primera parte experimental se alcanzaron remociones de sulfatos que van del 4 al 60% y en la segunda parte van del 58 al 70%. Se puede concluir que el reactor es una buena opción a tomar en cuenta en el tratamiento del efluente del proceso de enriquecimiento en la mina de estudio y que habrá que optimizar esta eficiencia de precipitación de los sulfatos como sulfuros. La producción de sulfuros del reactor es notable. Esto refuerza la utilidad de este tipo de reactores en los procesos mineros que buscan en general, un buen proceso de flotación para la concentración de sulfuros metálicos valiosos (plomo, cobre, zinc). Debe estudiarse la opción de prescindir de ácido láctico como fuente de carbono adicional a los compuestos químicos usados en la flotación selectiva, siempre y cuando la alimentación proveniente de la mina no cambie considerablemente sus propiedades fisicoquímicas y se mantengan valores estables (6.5 a 7) de pH del influente y efluente del reactor.

Palabras clave: Sistema anaerobio de laboratorio, bacterias sulfato-reductoras, efluente de flotación, planta minera

Capítulo 1

Problemática

1.1. Introducción

La contaminación del agua es un problema que afecta directa e indirectamente a todos, de ahí la importancia que tiene el promover un uso adecuado de este bien común, así como buscar los mejores tratamientos para restituirle su valor de agua limpia.

La gran mayoría de los procesos que participan en la transformación útil de la materia utilizan el agua de una u otra manera. La industria extractiva, la química, la petroquímica, la textil, la farmacéutica, son solamente algunos de los ejemplos en los que el agua juega un papel crucial para lograr los objetivos particulares de cada una de las mencionadas áreas de transformación.

Actualmente, la búsqueda de una transformación de la materia con el menor impacto al medio, no solo es prioritaria, sino imperativa para preservar el medio en el cual se efectúa dicha transformación. La preservación del medio es un tema muy importante en la industria química debido a sus altas implicaciones sociales y económicas.

Los procesos de depuración del agua en la industria son de gran importancia ya que permiten economizar en aquellas etapas de proceso que requieren de este insumo, además de minimizar el impacto negativo al medio si se reduce la demanda de agua del mismo.

En este trabajo se realizó el estudio de una posible tecnología para el tratamiento del efluente proveniente de una mina de sulfuros ubicada en Zacazonapan, Estado de México, mediante un reactor anaerobio de lechos de lodos de flujo ascendente (RALLFA) a escala de laboratorio.

Esta mina produce, por flotación, concentrados de sulfuros de zinc, cobre y plomo (Fig. 1.1). El empleo del agua en el proceso de flotación es fundamental, requiriéndose grandes cantidades de la misma con condiciones fisicoquímicas particulares para realizar la concentración de sulfuros con la máxima productividad.

1.1.1. Proceso de flotación

La mina en estudio utiliza el proceso de flotación para la concentración de sulfuros metálicos: galena, blenda o esfalerita, calcopirita y piritita (Fig. 1.2) El proceso de flotación consta de cinco etapas: trituración, molienda, clasificación, flotación y concentración. En la trituración, el mineral ya extraído se introduce a quebradoras de quijada (trituradoras) con el fin de alcanzar un tamaño de partícula menor a 9.5 mm. Posteriormente, en la molienda se utilizan dos molinos de bolas rotatorios para reducir el tamaño de partícula de 9.5 mm a 0.053 mm.

Durante la etapa de clasificación se separan los diferentes tamaños de partículas empleando tres hidrociclones de 25 cm (10 pulgadas), enviando las partículas de 0.053 mm a las celdas de flotación. A estas celdas se suministra agua de manantial, agua de mina (proveniente de infiltraciones en la mina), agua acumulada en una presa de almacenamiento de residuos minerales, conocidos como jales¹, y agentes químicos.

Entre ellos se encuentran los agentes colectores para convertir superficies hidrofílicas en hidrofóbicas, agentes tensoactivos para hacer

¹ Jal viene de la palabra náhuatl *xalli* que significa arenas finas o material finamente pulverizado y que en la colonización española fue "castellanizada" a jal y, por ende, a los sitios de confinamiento de los residuos minerales finamente pulverizados se les llama presas de jales

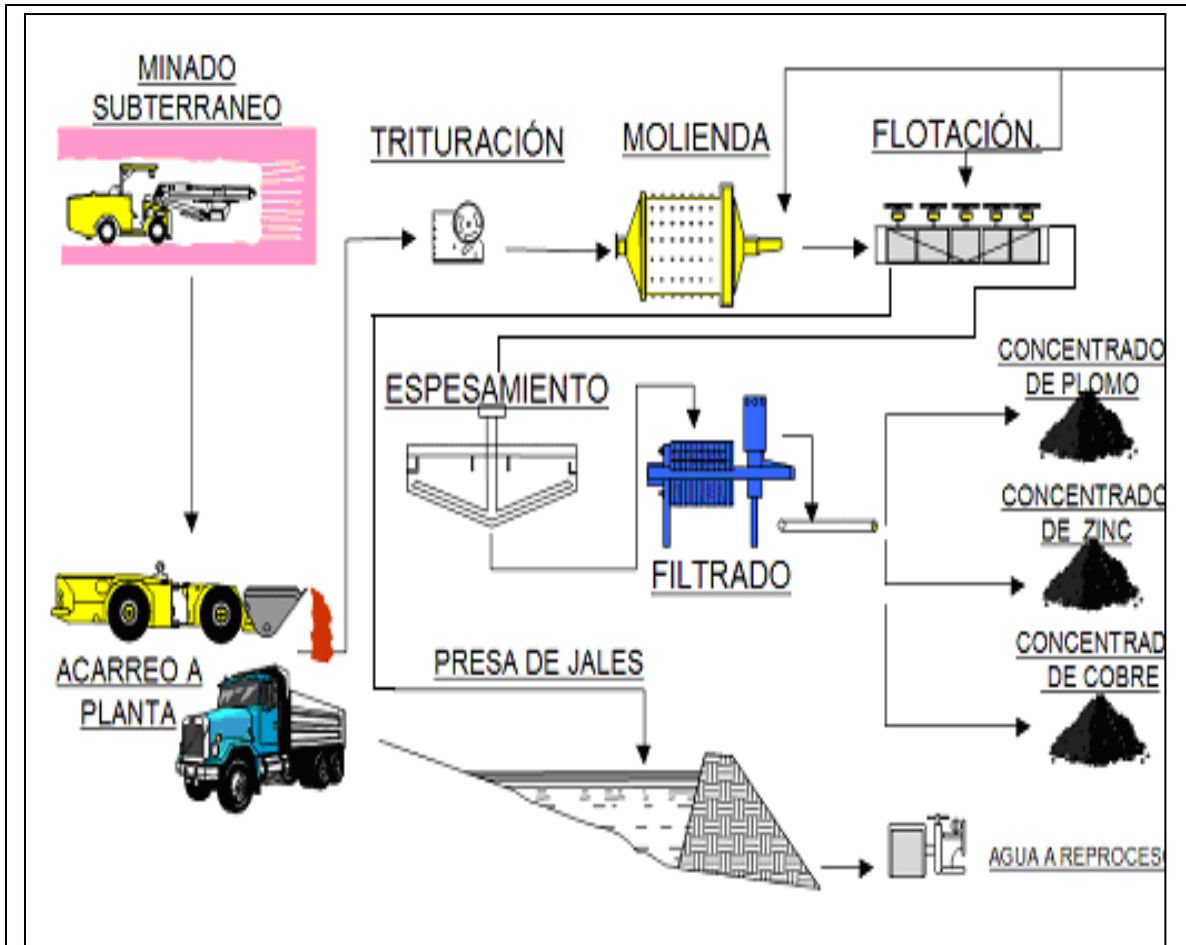






Fig. 1.1. Proceso de obtención de concentrados de plomo, zinc y cobre en la mina cooperante (Ríos-Vázquez, 2009)

burbujas estables y agentes reguladores para la selectividad de los sulfuros. Además, se introduce aire que se mezcla con los diferentes tipos de agua y el sólido para que las partículas hidrofóbicas puedan adherirse a las burbujas de aire y ascender para formar una capa mineralizada de espuma (Fig. 1.3), que puede ser removida y mandada a un espesador (concentrador de espuma mineralizada). En este proceso se concentran los sulfuros de zinc, cobre y plomo (Ríos-Vázquez, 2009).

	
<p>Galena: Sulfuro de plomo (PbS)</p>	<p>Blenda o esfalerita: Sulfuro de zinc (ZnS)</p>
	
<p>Calcopirita: Sulfato de cobre y hierro (CuFeS₂)</p>	<p>Pirita: Disulfuro de hierro (FeS₂)</p>
<p>Fig. 1.2. Minerales de interés en la flotación como fuentes de sulfuros metálicos (Página de las redes internacionales, 2013)</p>	

En la Figura 1.4. puede verse que el agua del proceso de flotación junto con los sólidos residuales son enviados a ese enorme depósito construido para almacenarlos. En la mina cooperante dejan un desnivel cuando van depositando los residuos del proceso para recuperar el agua por decantación y reenviarla al proceso. A esta corriente la denominan agua de reproceso (Fig. 1.5). En esta última se muestra la cantidad de espuma que los residuos de los agentes químicos provocan cuando este efluente se bombea de la presa a los tanques de almacenamiento de donde se envía al proceso de flotación.



Fig. 1.3. Proceso de flotación (Pacheco-Gutiérrez, 2006)



Fig. 1.4. Dos vistas de una presa de jales donde se recolecta el agua por decantación (Pacheco-Gutiérrez, 2006)

El proceso de flotación en sí puede verse afectado, tanto por la presencia de los sulfatos solubles de metales y metaloides en el agua de reproceso, como por los residuos de los agentes químicos que se encuentran en ellas (González-Sandoval, 2006). La Figura 1.6 muestra un diagrama de bloques del uso del agua en esta empresa minera.



Fig. 1.5. Agua de reproceso de la presa de jales (González-Sandoval, 2006)

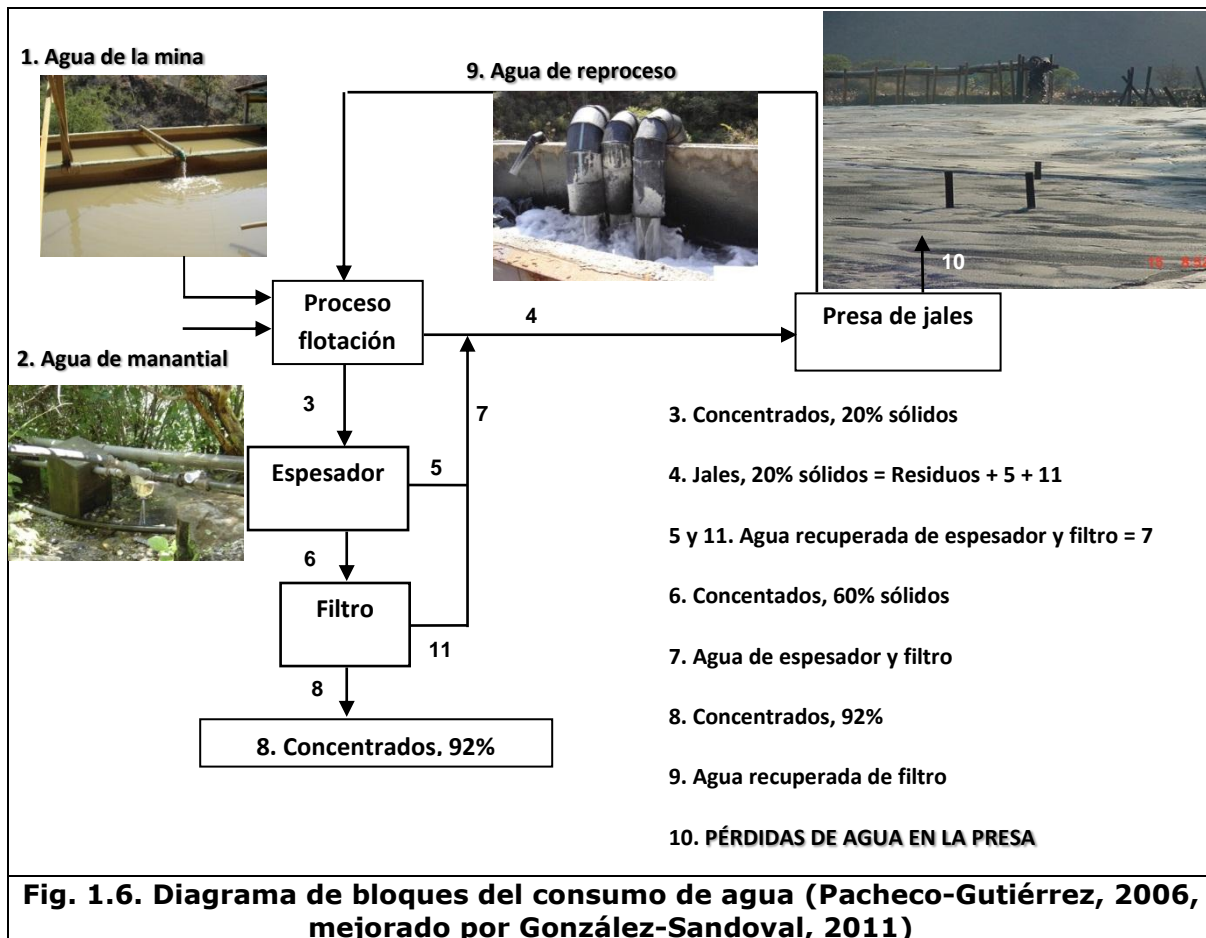


Fig. 1.6. Diagrama de bloques del consumo de agua (Pacheco-Gutiérrez, 2006, mejorado por González-Sandoval, 2011)

Se buscó minimizar la demanda de agua fresca de los alrededores del lugar mediante un tratamiento biológico al efluente del proceso, aprovechando la capacidad de las bacterias sulfato-reductoras de convertir los sulfatos en sulfuros, precipitando a estas sales como

sulfuros nuevamente y así lograr recircular el agua ya tratada al proceso para un mejor aprovechamiento de la misma.

Las bacterias usan como fuente de carbono a los agentes químicos y, en caso de no ser suficiente, se puede agregar una fuente de carbono adicional conocida como co-sustrato (Pacheco-Gutiérrez y Durán-de-Bazúa, 2006,2007).

1.1.2. Tratamiento del agua

Los procesos de depuración de agua tienen como objetivo la eliminación de contaminantes mediante su transformación o degradación. Estos procesos se clasifican en físicos, biológicos y fisicoquímicos (Durán-de-Bazúa, 1994).

Procesos físicos: Los cuales poseen las siguientes características

- Cribado: Donde se da la remoción física de objetos grandes mediante rejillas, tamices o filtración
- Desarenado: Se caracteriza por la eliminación de sólidos pequeños (arena)
- Flotación: Es la eliminación de materiales en suspensión (natural o inducida)
- Sedimentación. En este paso se da la eliminación de materiales más densos que el agua
- Filtración: Se puede realizar por etapas lenta y rápida.

Procesos biológicos: Los puede haber aerobios, anaerobios y anóxicos

- **Aerobios:** Se basan en la utilización de microorganismos que transforman, vía una oxidación, compuestos orgánicos e inorgánicos a moléculas simples como CO_2 , NO_3^- , SO_4^{2-} y H_2O . Los reactores biológicos aerobios pueden funcionar con biomasa en suspensión (lodos activados) o con biomasa fija sobre algún soporte (biofiltros). Se requiere la introducción de aire al reactor para proveer el oxígeno que necesitan los microorganismos
- **Anaerobios:** Utilizan microorganismos que, en ausencia completa de oxígeno, reducen tanto compuestos inorgánicos ($\text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{S}^{2-}$) como orgánicos. La materia orgánica es transformada principalmente a biogás ($\text{CH}_4, \text{H}_2\text{S}, \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$)
- **Anóxicos:** Los microorganismos para desarrollarse utilizan el oxígeno presente en especies inorgánicas ($\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2$) presentes en el medio.

Procesos fisicoquímicos: Hay convencionales y avanzados

- **Convencionales:** Pueden ser la coagulación-floculación, precipitación química, electrocoagulación, separaciones electroquímicas
- **Avanzados:** Oxidación química (Uso de O_2 , KMnO_4 , O_3 , H_2O_2), oxidación fotoquímica (UV, UV- TiO_2 , UV- H_2O_2), procesos de membrana, adsorción, e intercambio iónico.

Como en esta investigación se empleó un sistema biológico, a continuación se dan algunos lineamientos sobre este proceso.

1.1.3. Tratamiento biológico

Cuando se habla de un procedimiento biológico al agua residual, se involucra el tratamiento mediante consorcios bacterianos en biorreactores adaptados previamente al tipo de efluente que se desea tratar para eliminar los contaminantes que, obviamente, deben ser biodegradables (Durán-de-Bazúa, 1994).

Por ello, genéricamente, se les llama materia orgánica. Los procesos biológicos, como ya se dijo arriba, pueden subdividirse en aerobios y anaerobios, esto de acuerdo con el tipo de metabolismo y al aceptor final de electrones empleado por los microorganismos.

El tratamiento anaerobio usa microorganismos que pueden asimilar la materia de diferentes formas. Se destacan tres grandes grupos que degradan estos compuestos orgánicos. El primero, responsable de la hidrólisis, se denomina hidrolítico, el segundo que lleva a cabo la acidogénesis, se forma por organismos que generan ácidos orgánicos conocidos como AGV (ácidos grasos volátiles) y el tercero, de las arqueas, anteriormente llamadas bacterias metanogénicas, realizan la metanogénesis.

Un biorreactor o reactor biológico es generalmente un recipiente cuyas características particulares se detallan por (Ojeda-Berra, 2008):

- a) Ser un lugar donde las reacciones bioquímicas y químicas ocurren para lograr el fin deseado

- b) Mantener el proceso aislado del medio ambiente, por motivos ecológicos, de seguridad y de control
- c) El control del proceso mediante la medición y manipulación de diversas variables para optimizarlo (sea cual sea), para hacerlo seguro y para evitar que las perturbaciones en el sistema influyan de manera negativa en él.

Si el agua residual contiene sulfatos, como es el caso de esta investigación, existen otros consorcios microbianos genéricamente conocidos como bacterias sulfato-reductoras. A continuación se habla sobre este proceso anaerobio.

1.1.4. La sulfato-reducción

La sulfato-reducción es el proceso durante el cual el sulfato se reduce a sulfuro, mediante la participación de las bacterias sulfato-reductoras.

Éstas son anaerobias por lo que el reactor que se diseñe debe asegurar la reducción de la presencia de oxígeno en el sistema y, una vez que se cuenta con condiciones anaerobias, utilizan los iones sulfato como aceptores finales de electrones y a la materia orgánica carbonosa como donador.

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

- Producción de S^{2-} que reacciona con los metales disueltos para formar sulfuros metálicos insolubles
- Aumento del pH debido a la producción de bicarbonato como consecuencia de la oxidación de los nutrientes orgánicos
- Un efecto neutralizador del pH es apreciado porque los iones hidronios son consumidos por la reducción del sulfato. El sulfato es eliminado de las corrientes acuosas al transformarse en S^{2-}
- Las condiciones anaerobias imposibilitan el desarrollo de bacterias generadoras de ácido (*T. ferrooxidans*), previniendo la producción de drenajes ácidos de mina, que es un problema severo de contaminación ambiental, especialmente cuando los minerales contienen pirita (González-Sandoval, 2006).

Dentro del proceso de flotación para la concentración de sulfuros, surge el problema de tener altas concentraciones de sulfato, problema que afecta la concentración de las diferentes especies de sulfuros, debido a que el sulfato forma una capa a nivel superficial en las partículas de sulfuro, modificando la eficiencia de los agentes químicos usados en el proceso de flotación.

Con base en esta introducción, a continuación se presenta el objetivo de esta investigación, las metas para alcanzarlo y los alcances.

1.2. OBJETIVO

Estudiar la eliminación de los sulfatos disueltos en el efluente del proceso de flotación de una planta minera concentradora de plomo, zinc y cobre mediante su transformación en sulfuros de metales en forma suspendida a un tiempo de residencia hidráulica dado en un reactor a nivel de laboratorio.

1.3. METAS

- ✓ Caracterización del efluente de flotación midiendo sulfatos, así como el contenido de compuestos carbonosos presentes medidos como demanda química de oxígeno, DQO. Esta corriente constituye el influente del reactor
- ✓ Determinación de los parámetros de calidad del agua tratada (DQO, pH, sulfatos, sólidos y sulfuros), que es el efluente del reactor.
- ✓ Mantenimiento del reactor anaerobio empleando la alcalinidad como parámetro para controlar una posible acidificación.

1.4. ALCANCES

Solamente se verá la posible precipitación de los metales disueltos en forma de sulfuros sin evaluar los tipos de consorcios de bacterias sulfato-reductoras ni la generación de gases ni los tipos de metales precipitados y/o en disolución.

Capítulo 2

Fundamentos

2.1. El ciclo del azufre

El azufre es uno de los 10 elementos más abundantes de la corteza terrestre, es un elemento no metálico que posee una gran gama de estados de oxidación pares que van desde +6 hasta +4, pasando por +2 hasta -2. Después del carbono, el azufre es el elemento más propenso a formar cadenas (Rayner-Canham, 1999). Su importancia en la biodiversidad del planeta va más allá de ser solamente una fuente de energía para ciertos organismos.

En los seres vivos se puede encontrar al azufre en forma de grupos sulfhidrilo (-SH) en los aminoácidos y en sus polímeros (Atlas y Bartha, 2002), que son moléculas clave para la vida. El azufre en la naturaleza puede estar en forma elemental y en compuestos como sulfuros, sulfatos, mercaptanos, dimetilsulfuro, sulfhidrilos entre otros.

En los ecosistemas terrestres, todos estos compuestos siguen una serie de transformaciones que dan origen al ciclo del azufre (Fig. 2.1)

Los organismos superiores no pueden disponer directamente del azufre, son las bacterias las que juegan los papeles más importantes dentro del ciclo regenerativo del azufre.

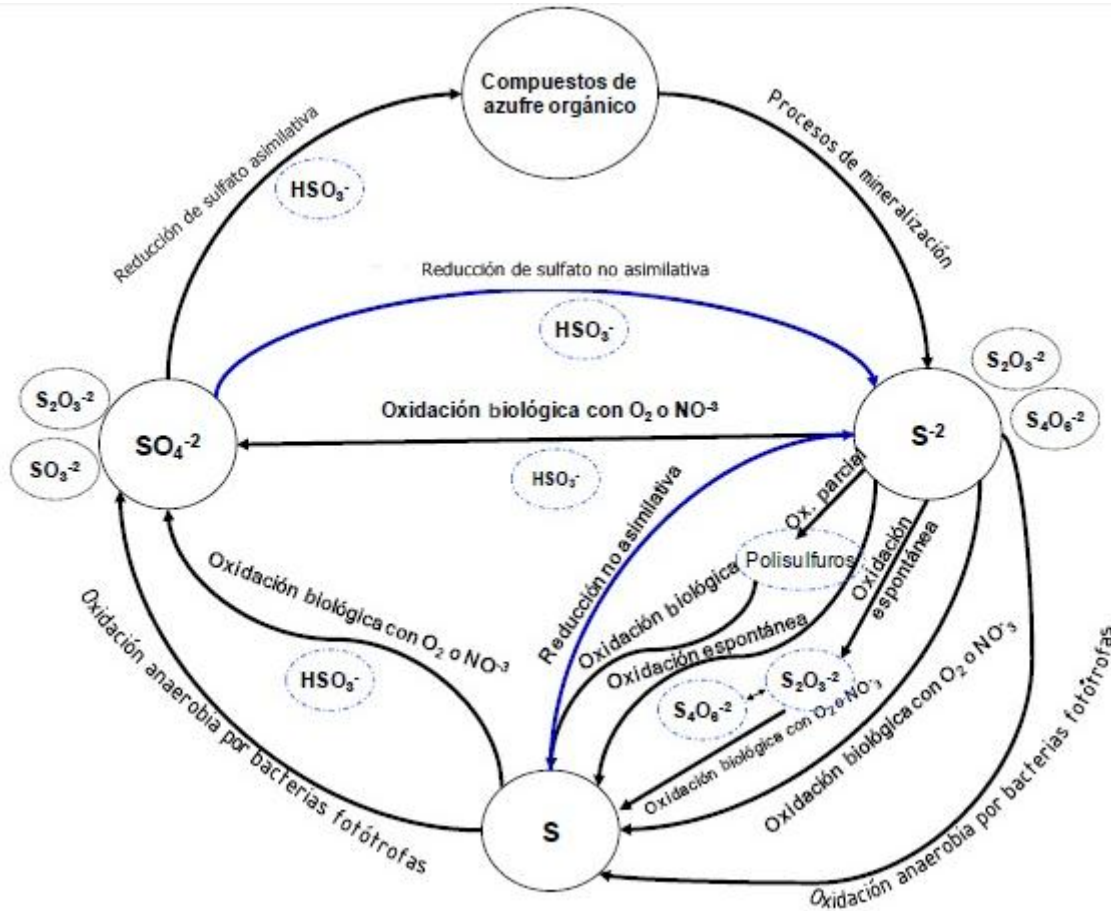


Fig. 2.1. Ciclo biológico del azufre (Martínez-de-Jesús, 2008)

Las actividades bioquímicas que se llevan a cabo mediante microorganismos son las principales responsables del reciclaje del azufre en el medio. Son de especial interés las especies de sulfuro y sulfato en esta tesis debido a su importancia en la minería. Esta importancia también se hace notar dentro del ciclo del azufre (Fig. 2.1).

2.2. Sulfuros

Los sulfuros se encuentran a menudo en el agua subterránea, especialmente en manantiales calientes. Su presencia común en las

aguas residuales se debe en parte a la descomposición de la materia orgánica, presente a veces en los residuos industriales, pero procede casi siempre de la reducción bacteriana de los sulfatos (APHA,1992).

Muchos minerales en la corteza terrestre son menas de sulfuros debido a que solamente los metales de los grupos 1 y 2 de la tabla periódica y el aluminio forman sulfuros solubles, el resto son muy insolubles. Los minerales más comunes se enumeran en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Minerales de sulfuro comunes (Rayner-Canham, 1999)

Nombre común	Formula	Nombre sistemático
Cinabrio	HgS	Sulfuro de mercurio (II)
Galena	PbS	Sulfuro de plomo (II)
Pirita	FeS ₂	Disulfuro de hierro (II)
Blenda de zinc o esfalerita	ZnS	Sulfuro de zinc
Oropimente	As ₂ S ₃	Trisulfuro de diarsénico
Estibnita	Sb ₂ S ₃	Trisulfuro de diantimonio
Calcopirita	CuFeS ₂	Sulfuro de cobre (II) y hierro (II)

El sulfuro se forma como producto principal de la degradación de sulfato por bacterias bajo condiciones anaerobias, cuando la materia orgánica y el sulfato no son limitantes. También compuestos como tiosulfatos u azufre elemental pueden ser usados como aceptores últimos de electrones en la respiración bacteriana, dando origen a la formación de especies de sulfuros.

La descomposición de los compuestos orgánicos de azufre del suelo y los sedimentos produce mercaptanos y sulfuro de hidrógeno o ácido sulfhídrico (H₂S). Estos compuestos son la causa del mal olor de estos gases, a huevos podridos (Atlas y Bartha, 2002).

La extracción minera y sus procesos son fuente de muchos contaminantes que están dispuestos en el ambiente y uno de estos contaminantes está representado por los sulfuros. La intemperización de estos sulfuros provoca su oxidación a sulfatos y en esta oxidación muchas veces se asocia la producción de ácido sulfúrico que disuelve a muchos iones metálicos e incluso metaloides volviéndolos biodisponibles. A esta problemática se le conoce como drenaje ácido de mina, DAM (González-Sandoval, 2006). El agua ácida de las minas es un problema muy común en la industria minera el cual resulta, como se mencionó arriba, de la presencia de ácido sulfúrico producido por la oxidación de la pirita, FeS₂. Los microorganismos están estrechamente relacionados en el proceso global que consiste en varias reacciones e involucra a algunas especies microbianas ácido-resistentes. La oxidación de la pirita y la posterior oxidación del correspondiente ion (Fe²⁺), que se presenta en la Tabla 2.2 son los causantes del bajo pH de las aguas de mina o también denominadas drenajes ácidos de mina (DAM), como ya se dijo.

Tabla 2.2. Oxidación de la pirita: Reacciones causantes del bajo pH en efluentes mineros (González-Sandoval, 2010)

Etapa	Reacción
Oxidación de la pirita	$2\text{FeS}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O} + 7\text{O}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{SO}_4^{2-} + 2\text{Fe}^{2+}$
Oxidación de ion hierro (II)	$4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow 4\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$

Cuando esta agua contaminada alcanza los cuerpos del agua, ocurren alteraciones al ecosistema. La flora y la fauna pueden ser afectadas y los recursos hídricos pueden tornarse dañinos para el consumo humano o los propósitos agrícolas e industriales. También la infiltración del drenaje ácido de la mina puede contaminar suelos y el agua subterránea.

2.3. Sulfatos

Los sulfatos, junto con los nitratos, son las sales de metales más comunes. En general, los sulfatos metálicos son solubles en agua y cristalizan con agua de cristalización. Las excepciones notables se encuentran en el sulfato de bario (BaSO_4) y el sulfato de plomo (PbSO_4) que son virtualmente insolubles y el sulfato de calcio o yeso (CaSO_4) que es un poco soluble (Liptrot, 1978).

El sulfato es muy estable desde el punto de vista químico, ya que es la forma más oxidada del azufre. El sulfato se distribuye ampliamente en la naturaleza y puede presentarse en aguas naturales en concentraciones que van desde unos pocos a varios miles de miligramos por litro.

En la minería, recordando lo mencionado arriba, los residuos del drenado de minas pueden aportar grandes cantidades de sulfato debido a la oxidación de la pirita.

2.4. Bacterias sulfato-reductoras (BSR)

Iniciando el siglo XX, el microbiólogo holandés Martinus Beijerinck aisló por primera vez bacterias reductoras de sulfato y describió el uso del sulfato (SO_4^{2-}) como aceptor final de electrones en la llamada “respiración” anaerobia, más correctamente, el metabolismo anaerobio (Atlas y Bartha, 2002).

Las BSR están presentes en ambientes acuáticos y terrestres que, en su mayor parte, se han vuelto anaerobios estrictos, es decir, la presencia de oxígeno para ellas es tóxica.

En el uso biológico del sulfato hay dos tipos de reducción; la reducción asimiladora y la reducción desasimiladora. Las BSR son desasimilatorias, es decir, usan el sulfato como aceptor de electrones únicamente para la generación de energía, al contrario del proceso asimilatorio que implica transformar el sulfato para su posterior disposición en la síntesis de aminoácidos y otros compuestos orgánicos azufrados (Tabla 2.3). Para hacer posibles los procesos catabólicos de las BSR se necesitan donadores de electrones para que las reacciones redox se lleven a cabo. Los donadores de electrones usados frecuentemente son: H_2 , lactato, piruvato y ácidos grasos de cadena larga (Madigan y col., 2011).

Tabla 2.3. Tipos de sulfato-reducción (Madigan y col., 2011)

Tipo de reacción	Reacción
Reducción asimilatoria	$\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S}^{2-}$ (azufre orgánico)
Reducción desasimilatoria	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{e}^- \rightarrow \text{S}^{2-}$ (sulfuro)

El ácido sulfhídrico o sulfuro de hidrógeno (H_2S), es un producto de la reducción desasimilatoria del sulfato. Los metales pesados reaccionan muy fácilmente con el sulfuro de hidrógeno y se produce la precipitación de sulfuros metálicos, los cuales son de color negro (Atlas y Bartha, 2002).

El pH óptimo de las BSR está en el intervalo de 7.3 a 7.6 y son inhibidas a valores de pH de 6 y 9, tanto por la cantidad de sulfuros totales (H_2S , HS^- , etc.) como por la presencia de H_2S no disociado (Vergara-Salgado, 2010).

La reducción del sulfato es inhibida por la presencia de iones oxígeno, nitrato o férricos (Atlas y Bartha, 2002).

Todas las especies sulfatorreductoras que se conocen son bacterias exepctuando a *Archaeoglobus hipertermofila*, el cual pertenece al dominio arquea. El género más estudiado de las BSR es el *Desulfovibrio* (Madigan y col., 2011).

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

El RALLFA es un reactor en el que se lleva a cabo un proceso anaerobio mediante un lecho de lodos biológicos y con una alimentación de agua residual en la parte inferior provocando un flujo ascendente. Por sus

siglas en inglés también se conoce a este tipo de reactor como *UASB* (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor*). Este tipo de reactor fue desarrollado para tratar aguas residuales de "alta carga orgánica" por el famoso grupo del Prof. Lettinga en la Universidad de Wageningen, en los Países Bajos (Holanda).

Como se puede ver en la Fig. 2.2, un reactor tipo RALLFA es un diseño muy simple y barato. 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 flujos hidráulicos elevados.

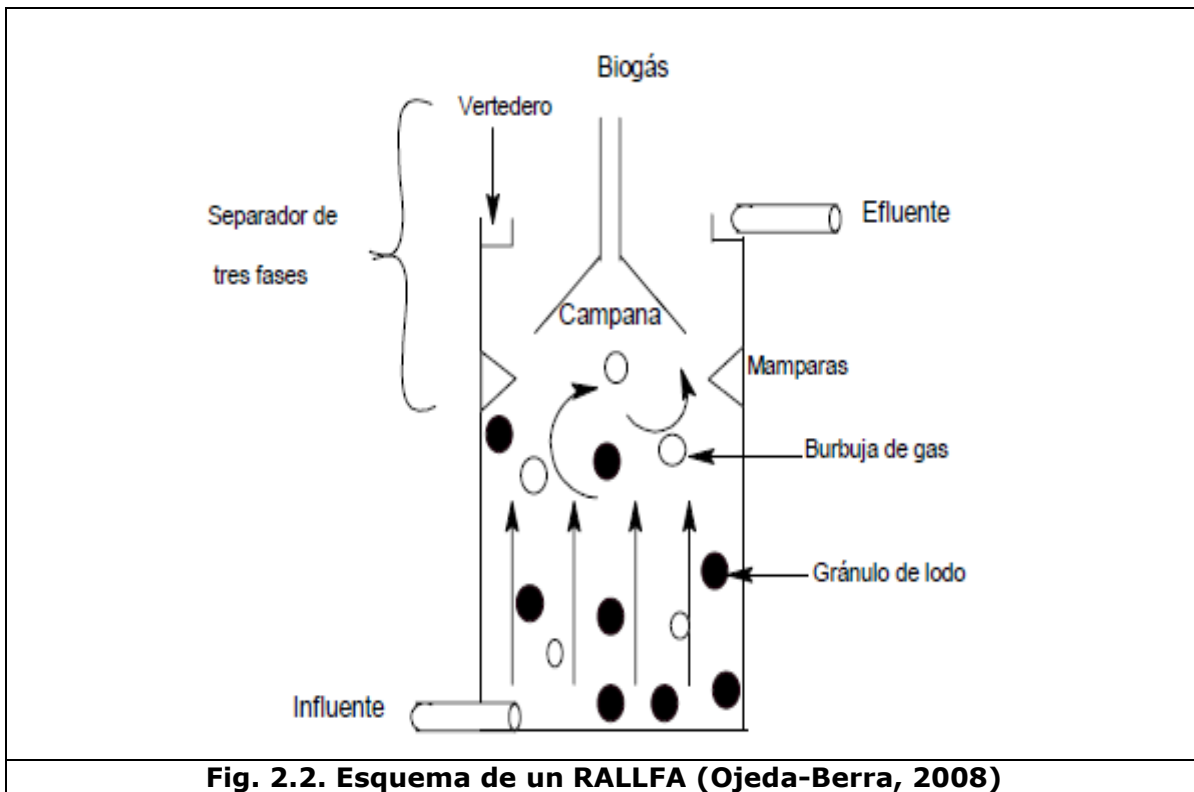


Fig. 2.2. Esquema de un RALLFA (Ojeda-Berra, 2008)

El RALLFA fue desarrollado, como se dijo arriba, por el Dr. Gatzke Lettinga y sus colaboradores a finales de la década de los 70 del siglo XX en la Universidad de Wageningen (Holanda), tomando como base los trabajos del Dr. Perry McCarty (de la Universidad de Stanford, en EEUU) (Kim y col, 2011; McCarty y Bae, 2011, McCarty y col., 2011).

Actualmente, este tipo de reactores (y otros desarrollados posteriormente con el mismo principio que el RALLFA) se utilizan para aplicaciones muy diversas, las cuales se resumen a continuación.

2.5.1. Aplicaciones comunes de los RALLFA

- **Tratamiento de aguas negras (municipales):** Se busca eliminar los contaminantes orgánicos transformándolos en biogás rico en metano. Generalmente son parte de una planta de tratamiento, ya que los reactores anaerobios producen pocos lodos y biogás (que es una mezcla de CH_4 y CO_2 , principalmente) pero su eficiencia no es más alta del 80% y, por ello, se requiere de un pulimento aerobio
- **Tratamiento de efluentes industriales:** Muchos procesos industriales generan efluentes con características muy particulares y muchas empresas incluyen dentro de sus instalaciones, plantas para tratar sus efluentes y cumplir con las disposiciones legales y contaminar menos al ambiente. Estos reactores se han instalado en destilerías, cervecerías, ingenios azucareros, algunas plantas petroquímicas, etc. Actualmente, se han documentado más de 2,500 plantas completas que cuentan con esta tecnología (Castro-González, 2004).
- **Proceso de desnitrificación:** Consiste en convertir los nitritos y nitratos presentes en el efluente a tratar, en nitrógeno atmosférico

- (N_2). Al eliminar estos compuestos se evita la eutrofización de los cuerpos de agua receptores del efluente ya tratado
- Eliminación de otros contaminantes peligrosos: Algunos efluentes industriales contienen sustancias muy tóxicas que son convertidas en otras menos tóxicas o, en algunos casos, mineralizadas en plantas que incluyen estos reactores. Algunos ejemplos de esta aplicación son la deshalogenación de hidrocarburos policlorados y el tratamiento de efluentes de plantas de PET (Poli[etil tereftalato]), plástico utilizado principalmente en envases de agua y bebidas carbonatadas, conocidas en México como “refrescos”
- Reducción de sulfatos: Utilizando las bacterias sulfatorreductoras, BSR, es posible reducir los sulfatos y sulfitos de un efluente rico en ellos (como el descrito en este trabajo) a sulfuros ya que los sulfatos y sulfitos pueden aceptar electrones en el proceso de degradación anaerobia, generando H_2S
- Precipitación de metales: Ligado al punto anterior, la producción biogénica de H_2S en efluentes con concentraciones de metales, forma sulfuros de éstos que, en su mayoría, son muy poco solubles y que, al precipitarse, pueden recuperarse y reutilizarse en la industria.
- Remoción y recuperación de azufre (S^0): Los sulfuros biogénicos pueden ser parcialmente oxidados a azufre elemental por bacterias quimiotróficas en condiciones micro-aerobias, el azufre elemental precipitado se separa y se puede reutilizar en la industria.

2.5.2. Limitaciones

Una de las grandes limitaciones de los RALLFA es su largo periodo de arranque, que limita la implementación inmediata de este tipo de

reactor en el tratamiento de una corriente de interés. Además, su biomasa es delicada ya que ligeros cambios en el pH y la temperatura trastocan su funcionamiento.

Cuando se desea acelerar el tratamiento del influente, es necesario un gran requerimiento de inóculo granular para obtener resultados más rápidos de tratamiento.

Además, hay que tomar en cuenta que, el sistema está limitado a las regiones con temperatura mínima de 35°C para que opere eficientemente y relativamente constante, lo que implica un gasto más si no se cuentan con dichas condiciones.

A continuación se presenta la metodología seguida en esta investigación utilizando bacterias sulfatorreductoras en un reactor tipo RALLFA a escala de laboratorio.

Capítulo 3

Metodología

3.1. Descripción de las actividades realizadas

Se midieron parámetros de seguimiento al efluente de un reactor a escala de laboratorio con la finalidad de analizar su comportamiento. También se caracterizó el agua a usar en la experimentación. Este trabajo se divide en dos partes experimentales: la primera parte, realizada durante 15 semanas durante las cuales se alimentó el reactor con agua de diferentes características químicas, y una segunda parte en la cual las características del agua de alimentación se mantuvieron sin cambios con una duración de 4 semanas.

3.2. Reactor

Se recibió un reactor de lecho de lodos de flujo ascendente, conocido por sus siglas como RALLFA (en inglés *UASB reactor, upflow anaerobic sludge blanket reactor*) operando con agua de reproceso proveniente de una mina cooperante. En esta investigación se sustituyó el agua de reproceso por agua de proceso (que no ha sido todavía enviada a la presa de jales y que no ha estado sujeta a fenómenos de intemperie) (Hernández-Zamora, 2011). La Fig. 3.1 presenta el diagrama esquemático del reactor y la Fig. 3.2 el diagrama de bloques de todas las partes del proceso en estudio. La Fig. 3.3 muestra el equipo real. Está construido de vidrio y cuenta con un serpentín, también de vidrio, para mantener el reactor a una temperatura constante. Además, cuenta

con un separador de fases 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 o glómérulos compactos que se desarrollan bajo condiciones de flujo ascendente continuo (Ojeda-Berra, 2008). Generalmente, las bacterias forman "consorcios", es decir, poblaciones donde hay más de una especie de bacterias y, gracias a ello, pueden adaptarse y sobrevivir mejor, al existir cantidades finitas de sustratos y especies de bacterias que, aunque con rutas metabólicas diferentes, pueden coincidir en el consumo de uno o más sustratos ya que, por naturaleza, se da una competencia entre ellas (Ojeda-Berra, 2008).

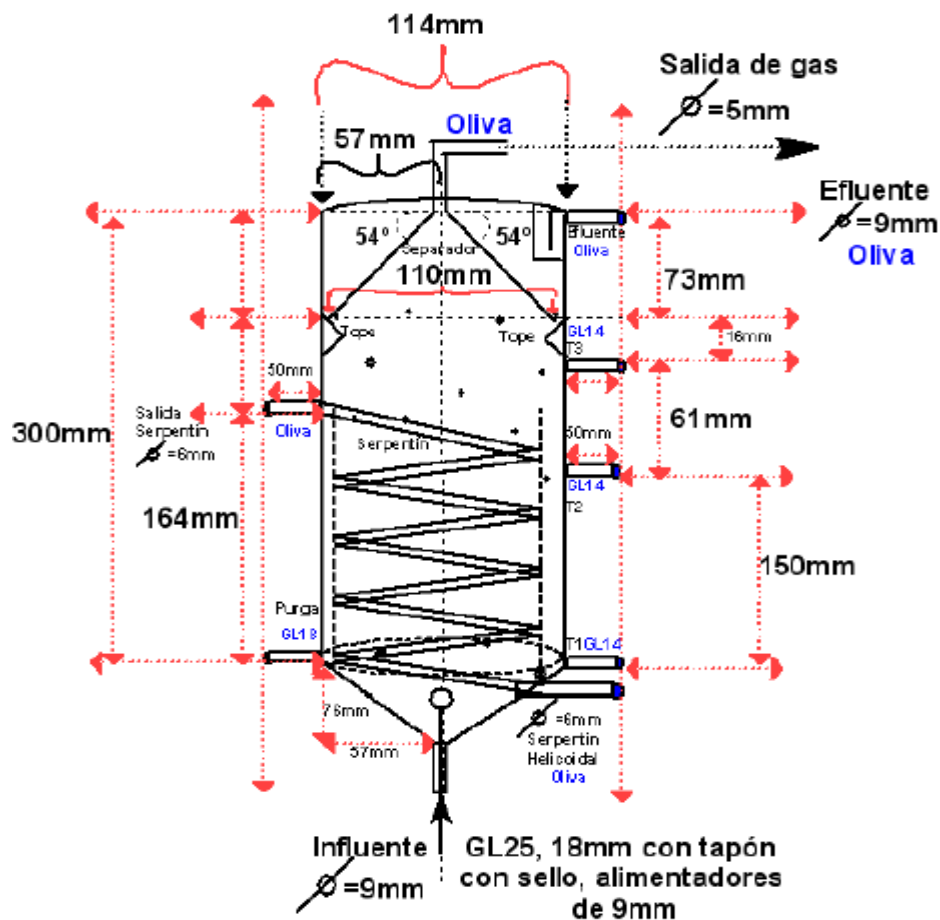
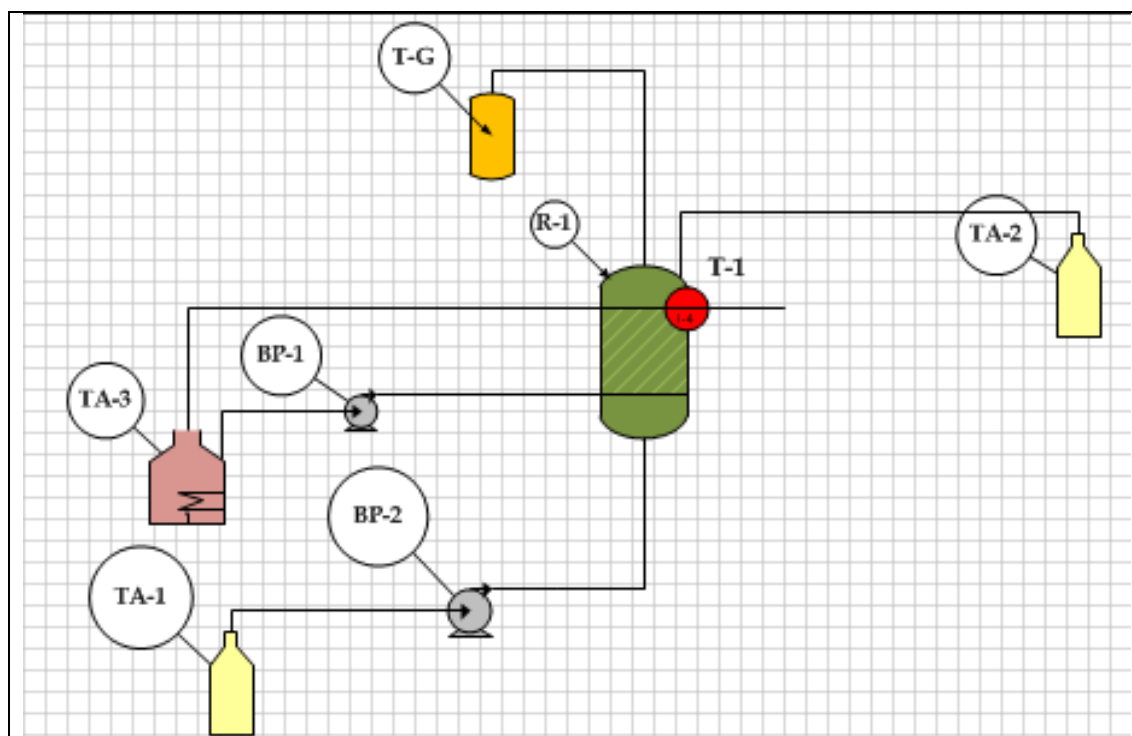


Figura 3.1. Reactor de lecho de lodos de flujo ascendente, RALLFA, a escala de laboratorio (Ojeda-Berra, 2008)



Esquema general del RALLFA

Texto mostrado	Descripción
R-1	Reactor anaerobio de lechos de lodos de flujo ascendente
TA-1	Recipiente contenedor del influente del reactor
TA-2	Recipiente contenedor del efluente del reactor
T-G	Trampa de gas (para sulfuro de hidrógeno)
BP-1	Bomba peristáltica (para agua de calentamiento)
T-1	Termómetro
BP-2	Bomba peristáltica (para influente)
TA-3	Recipiente de calentamiento (agua de calentamiento)

Figura 3.2. Esquema operativo del sistema



Figura 3.3. Condiciones actuales del reactor en el laboratorio (Hernández-Zamora, 2011)

El RALLFA empleado tiene una capacidad de 2.7 L de volumen útil y cuenta con 1 L de inóculo ya adaptado al efluente de la empresa (Ríos-Vázquez, 2009).

Tiene un serpentín concéntrico para mantener condiciones isotérmicas de trabajo (28°C). La alimentación se realiza mediante una bomba peristáltica en forma continua (0.035 mL s^{-1} aproximadamente), que da un tiempo de residencia hidráulico (TRH) de 24 h.

Dentro de este tipo de reactores se encuentran diversos grupos bacterianos como: bacterias acidogénicas, utilizadoras de propionato,

butirato, metanogénicas acetoclásticas, hidrogenotróficas y sulfatorreductoras, así como arqueas metanogénicas, siendo las sulfatorreductoras el grupo bacteriano de interés (Ojeda-Berra, 2008).

Utilizando las bacterias sulfatorreductoras (BSR), es posible reducir los sulfatos y sulfitos de un efluente rico en ellos (como el descrito en este trabajo) a sulfuros ya que los sulfatos y sulfitos pueden aceptar electrones en el proceso de degradación anaerobia, generando H₂S (Ojeda-Berra, 2008).

Los parámetros de seguimiento en el reactor (mediciones al efluente) indican la efectividad de la reducción biológica dentro del mismo. Dichos parámetros de seguimiento son: pH, temperatura, alcalinidad alfa, DQO soluble y cuantificación de sulfatos.

3.3. Parámetros de seguimiento

Para el seguimiento del reactor se utilizaron las normas mexicanas correspondientes al parámetro que se deseaba cuantificar. Los métodos usados también coinciden con los mostrados por el libro de *métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales* (APHA, 1992).

La Tabla 3.1 se hace un resumen de las principales normas utilizadas.

Tabla 3.1. Normas mexicanas usadas

Norma mexicana	Parámetro a medir	Método usado basado en:
NMX-AA-084-1982	Determinación de sulfuros	Titulación yodométrica
NMX-AA-030-SCFI-2001	Determinación de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas	Digestión ácida y colorimetría
NMX-AA-074-1981	Determinación del ion sulfato	Turbidimetría, precipitación de sulfato de bario (BaSO ₄)
NMX-AA-034-SCFI-2001	Determinación de sólidos y sales disueltas en aguas naturales, residuales y residuales tratadas	Diferencia de masas, evaporación y calcinación

3.3.1. Breve descripción de los parámetros medidos

- pH: Es el acrónimo para potencial de hidrógeno y es una medida de la acidez o la basicidad de un material líquido o sólido. La concentración de iones hidrógeno es un parámetro importante, tanto de las aguas naturales como de las aguas residuales, pues la existencia de gran parte de la vida biológica sólo es posible dentro de los estrechos límites de variación de esta medida (alrededor de 7)
- Temperatura: Éste es un factor fundamental en la vida de los organismos ya que regula las funciones vitales que realizan las enzimas de carácter proteico. Cuando la temperatura es muy elevada o muy baja, estas funciones se paralizan llevando a la destrucción de los orgánulos celulares o la propia célula
- Alcalinidad: La alcalinidad del agua se puede definir como una medida de su capacidad para neutralizar ácidos. En las aguas naturales, esta propiedad se debe principalmente a la presencia de

- ciertas sales de ácidos débiles, aunque también puede contribuir la presencia de bases débiles y fuertes
- DQO: La demanda química de oxígeno (DQO) es un parámetro que mide de manera indirecta la cantidad de materia orgánica susceptible de ser oxidada por medios químicos que haya en una muestra líquida. Se utiliza para medir el grado de contaminación y se expresa en miligramos de oxígeno diatómico por litro ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$)
- Sulfatos: Los sulfatos se encuentran en las aguas en un amplio intervalo de concentraciones. Las aguas de minas y las descargas industriales contienen grandes cantidades de sulfatos provenientes de la oxidación de la piritita y de la generación de ácido sulfúrico por el propio sistema (fenómeno conocido como drenaje ácido de minas)
- Sulfuros: En el agua de estudio se presentan principalmente de metales como cobre, plomo, zinc y hierro.

Se considera que el reactor alcanzará la estabilidad cuando se midan valores de DQO $\pm 10\%$ de diferencia entre los valores de salida en una semana; esto indicará que dentro del sistema se tiene un estado estacionario o cuasi-estacionario, con la ventaja de que una modificación razonablemente pequeña de las condiciones iniciales no alterará a futuro significativamente el comportamiento del reactor.

3.3.2. Agua de proceso

Cabe mencionar que en esta investigación se trabaja con agua de proceso real y que, por tanto, no tiene una composición homogénea por lo que realmente no se trabaja en un estado estacionario o cuasi-estacionario sino en uno relativamente estable.

3.4. Operación del sistema

Las actividades diarias realizadas fueron las siguientes:

- Alimentación del RALLFA: Se alimenta al reactor con agua procedente de la mina cooperante, la cual contiene un pH relativamente bajo (aproximadamente entre 4 y 5)
- La cantidad alimentada al reactor es de 2 L para la primera etapa de experimentación, estos dos litros se preparan previamente agregando 0.8 mL de ácido láctico por cada litro de alimentación, como co-sustrato o fuente de carbono adicional para los microorganismos. Para neutralizar se adicionaba sosa 8N hasta tener un pH neutro
- Para la segunda parte de la experimentación, se alimentaron 2.5 L de influente y se agregaron 125 mL de medio de cultivo (alimentación al 5%). La forma de preparación del medio de cultivo se tomó de la tesis de Vergara-Salgado (2010), citada en la bibliografía (Tabla 3.2)

Tabla 3.2. Preparación de 1 litro de medio de cultivo para BSR (Vergara-Salgado, 2010)

Componente	Modo de preparación	Cantidad usada
Solución mineral 1	6 g de K_2HPO_4 , aforar* a 1 L	50 mL
Solución mineral 2 *	6 g K_2HPO_4 , 6 g $(NH_4)_2SO_4$, 12 g NaCl , 2.6 g $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 0.16 g $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, Todo aforado a 1 L	50 mL
Resarzurina (0.1%)	0.1 g de resarzurina aforado en 100 mL.	1 mL
Solución $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (2%)	0.002 g de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ aforado a 1L	0.5 mL
Cisteína	-----	0.5 g
Ácido bromoetanolsulfónico	-----	0.01583 g
Ácido acético	-----	8.5 mL

*Se usó agua destilada para aforar en todas las soluciones

- Como la alimentación debe estar en el rango de pH de 7 a 7.6, se agrega también en la segunda parte una solución de sosa 8 N al influente para elevar el pH del agua dentro del intervalo de pH. Esta neutralización provocaba una ligera precipitación de sales de color gris pálido que tendían a sedimentarse en el tanque de dosificación
- Seguimiento químico diario del influente y el efluente del reactor: Se midieron los siguientes parámetros de forma diaria para seguir el comportamiento del reactor: el valor de pH y la temperatura. La conductividad eléctrica no se pudo cuantificar debido a que el equipo está dañado, impidiendo la medición de este parámetro
- Se realizó el seguimiento químico tres veces por semana del influente y efluente del reactor midiendo los parámetros de alcalinidad y DQO soluble. Cada análisis se hizo por triplicado
- El seguimiento químico semanal del influente y el efluente del reactor se hizo midiendo sulfatos, sulfuros, sólidos fijos y sólidos totales

3.5. Evaluaciones estadísticas de los datos experimentales

Los datos experimentales fueron estudiados usando el paquete de cómputo estadístico STATGRAPHICS PLUS® versión 5. Se usó un análisis de varianza, andeva (*ANOVA* unifactorial) simple a los datos de interés.

Este procedimiento realiza varios tests y gráficos para comparar los valores medios de la variable dependiente para los dos diferentes niveles (dos partes experimentales).

El F-test en la tabla de andeva (*ANOVA*, en inglés) comprobará si hay alguna diferencia significativa entre las medias.

Capítulo 4

Resultados y discusión

4.1. Resultados de la fase experimental

La experimentación comprende 19 semanas de seguimiento y cuidado del reactor. La parte experimental, como se mencionó en la metodología, se divide en dos. La primera parte corresponde al seguimiento del reactor durante las semanas que van del 8 de agosto del 2011 al 18 de noviembre del 2011 (15 semanas) y la segunda parte experimental comprende las semanas que van del 23 de octubre del 2012 al 14 de noviembre del mismo año (4 semanas). A continuación, se presentarán los datos experimentales en una serie de tablas, acompañadas de gráficas que muestran de mejor manera las tendencias de los valores cuantificados.

4.1.1. Caracterización del agua de alimentación

El agua de alimentación posee cantidades bajas de materia orgánica. Esta poca materia orgánica presente se debe a las sustancias químicas remanentes usadas (como agentes espesantes, surfactantes y colectores) durante el proceso de flotación. Por lo general, contiene altas cargas de sulfatos, especies de sulfuros de color negro y un olor característico. A continuación, en la Tablas 4.1 y 4.2, se presentará la caracterización del agua de interés realizada durante esta investigación.

Tabla 4.1. Caracterización del agua de interés para la primera parte experimental

Parámetro	Valor promedio	Unidades
pH	3.7±2.3	----
DQO	38.5±130.5	(mg·L ⁻¹)
Sulfuros	2.57±2.05	(mg S ²⁻ ·L ⁻¹)
Sulfatos	7751.28±1906.92	(mg SO ₄ ²⁻ ·L ⁻¹)
Conductividad eléctrica	8.61±0.43	(μSiemens ·cm ⁻¹)
Sólidos totales, ST	7.67±1.38	(mg·L ⁻¹)
Sólidos fijos, SF	3.22±2.44	(mg·L ⁻¹)
Temperatura	16.3±0.8	(°C)

Tabla 4.2. Caracterización del agua de interés para la segunda parte experimental

Parámetro	Valor medido	Unidades
pH	3.1	----
DQO	267.27	(mg·L ⁻¹)
Sulfuros	9.2	(mg S ²⁻ ·L ⁻¹)
Sulfatos	1908	(mg SO ₄ ²⁻ ·L ⁻¹)
Conductividad eléctrica	4.33	(μSiemens ·cm ⁻¹)
Sólidos totales, ST	6.70	(mg·L ⁻¹)
Sólidos fijos, SF	1.92	(mg·L ⁻¹)
Temperatura	11.5	(°C)

4.1.2. Mediciones de pH

El pH característico del efluente de flotación es bajo, como resultado de los procesos oxidativos de la pirita. Al reactor se alimenta una corriente previamente ajustada a pH neutro porque así lo requieren los consorcios bacterianos de interés presentes dentro del RALLFA. En seguida se presentan en la Tabla 4.3 los valores semanales medidos del pH y en la Tabla 4.4 un resumen de los mencionados valores medidos.

Tabla 4.3. Mediciones de pH

		pH				pH	
Semana 1		Influente	Efluente	Semana 2		Influente	Efluente
08-ago-11	Lunes	7.34	6.3	15-ago-11	Lunes	7.27	6.31
09-ago-11	Martes	7.3	6.5	16-ago-11	Martes	7.29	6.41
10-ago-11	Miércoles	7.21	6.67	17-ago-11	Miércoles	7	5.68
11-ago-11	Jueves	7.31	6.92	18-ago-11	Jueves	7.27	5.46
12-ago-11	Viernes	7.36	7	19-ago-11	Viernes	7.42	4.5
		pH				pH	
Semana 3		Influente	Efluente	Semana 4		Influente	Efluente
22-ago-11	Lunes	7.19	4.49	29-ago-11	Lunes	5.47	6.79
23-ago-11	Martes	7.15	4.87	30-ago-11	Martes	7.24	6.88
24-ago-11	Miércoles	7.11	4.57	31-ago-11	Miércoles	6.904	****
25-ago-11	Jueves	7.2	5.65	01-sep-11	Jueves	7.33	6.83
26-ago-11	Viernes	7.25	6.33	02-sep-11	Viernes	7.03	6.9
		pH				pH	
Semana 5		Influente	Efluente	Semana 6		Influente	Efluente
05-sep-11	Lunes	7.19	6.64	12-sep-11	Lunes	6.81	7.15
06-sep-11	Martes	7.29	6.67	13-sep-11	Martes	7.2	7.51
07-sep-11	Miércoles	6.99	7.12	14-sep-11	Miércoles	7.35	7.01
08-sep-11	Jueves	7.02	6.8	15-sep-11	Jueves	n.d	n.d
09-sep-11	Viernes	7.2	7.16	16-sep-11	Viernes	n.d	n.d
		pH				pH	
Semana 7		Influente	Efluente	Semana 8		Influente	Efluente
19-sep-11	Lunes	5.9	7.42	26-sep-11	Lunes	7.45	6.45
20-sep-11	Martes	7.09	7.35	27-sep-11	Martes	7.42	n.d
21-sep-11	Miércoles	7.41	7.56	28-sep-11	Miércoles	7.53	7.26
22-sep-11	Jueves	7.44	7.03	29-sep-11	Jueves	7.33	7.91
23-sep-11	Viernes	7.27	6.88	30-sep-11	Viernes	7.03	7.2

Tabla 4.3. Mediciones de pH (continuación)

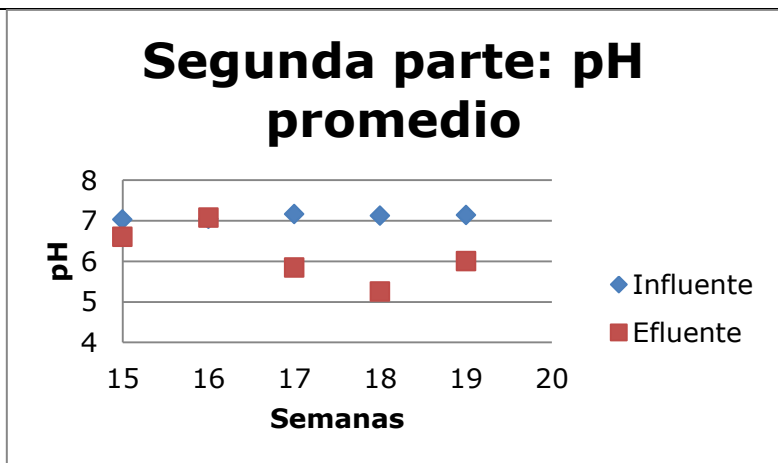
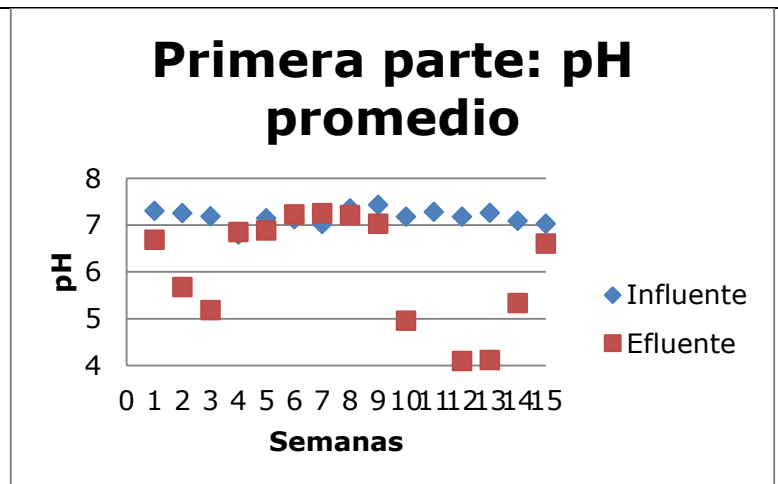
Semana 9		pH		Semana 10		pH	
		Influente	Efluente			Influente	Efluente
03-oct-11	Lunes	7.56	7.7	10-oct-11	Lunes	7.03	7.12
04-oct-11	Martes	7.33	6.67	11-oct-11	Martes	7.53	5.65
06-oct-11	Jueves	7.51	7.1	12-oct-11	Miércoles	7.75	4.25
07-oct-11	Viernes	7.31	6.63	13-oct-11	Jueves	7.41	4
				14-oct-11	Viernes	7.4	3.76
Semana 11		pH		Semana 12		pH	
		Influente	Efluente			Influente	Efluente
17-oct-11	Lunes	7.21	3.91	24-oct-11	Lunes	7.23	3.75
18-oct-11	Martes	7.4	3.85	25-oct-11	Martes	7.14	3.92
19-oct-11	Miércoles	7.35	3.78	26-oct-11	Miércoles	7.3	4.25
20-oct-11	Jueves	7.1	3.73	27-oct-11	Jueves	7.36	4.38
21-oct-11	Viernes	7.34	3.92	28-oct-11	Viernes	6.84	4.17
Semana 13		pH		Semana 14		pH	
		Influente	Efluente			Influente	Efluente
31-oct-11	Lunes	n.d	n.d	07-nov-11	Lunes	7.3	4.07
01-nov-11	Martes	n.d	n.d	08-nov-11	Martes	7.06	5.4
02-nov-11	Miércoles	n.d	n.d	09-nov-11	Miércoles	7.05	6.35
03-nov-11	Jueves	7.29	4.1	10-nov-11	Jueves	7.02	5.17
04-nov-11	Viernes	7.22	4.12	11-nov-11	Viernes	7.02	5.67
Semana 15		pH		Semana 16		pH	
		Influente	Efluente			Influente	Efluente
14-nov-11	Lunes	7.02	7.19	23-oct-12	Martes	7.2	6.94
15-nov-11	Martes	7.02	7.3	24-oct-12	Miércoles	7.2	6.09
16-nov-11	Miércoles	7.02	6.53	25-oct-12	Jueves	6.73	8.19
17-nov-11	Jueves	7	5.83				
18-nov-11	Viernes	7.08	6.14				

Tabla 4.3. Mediciones de pH (continuación)

		pH				pH		
		Influente	Efluente			Influente	Efluente	
	Semana 17				Semana 18			
29-oct-12	Lunes	7.03	4.89	05-nov-12	Lunes	7.03	4.54	
30-oct-12	Martes	7.23	6.72	06-nov-12	Martes	7.12	6.39	
31-oct-12	Miércoles	7.22	5.93	07-nov-12	Miércoles	7.2	4.85	
		Semana 19						
		Influente	Efluente					
	12-nov-12	Lunes	7.17	4.22				
	13-nov-12	Martes	7.18	6.21				
	14-nov-12	Miércoles	7.06	7.57				

Tabla 4.4. Resumen de mediciones de pH

Semana	Valores promedio	
	Influente	Efluente
1	7.30	6.68
2	7.25	5.67
3	7.18	5.18
4	6.79	6.85
5	7.14	6.88
6	7.12	7.22
7	7.02	7.25
8	7.35	7.21
9	7.43	7.03
10	7.18	4.96
11	7.28	3.84
12	7.17	4.09
13	7.26	4.11
14	7.09	5.33
15	7.03	6.60
16	7.04	7.07
17	7.16	5.84
18	7.12	5.26
19	7.14	6.00



4.1.3. Seguimiento de la DQO en el influente y efluente del RALLFA

El contenido de material orgánico en el influente y el efluente del reactor se evaluó mediante el método colorimétrico 5220-D (APHA, 1992), método que también está presente en la norma mexicana NMX-AA-030-SCFI-2001. Fue necesario elaborar una curva de calibración (Tabla 4.5), mediante la cual se obtuvieron las concentraciones de las muestras problema. Los resultados de DQO así como el porcentaje de remoción derivados del periodo experimental se presentan a continuación (Tabla 4.6; Figuras 4.1, 4.2).

Tabla 4.5. Curva de calibración para cuantificar DQO

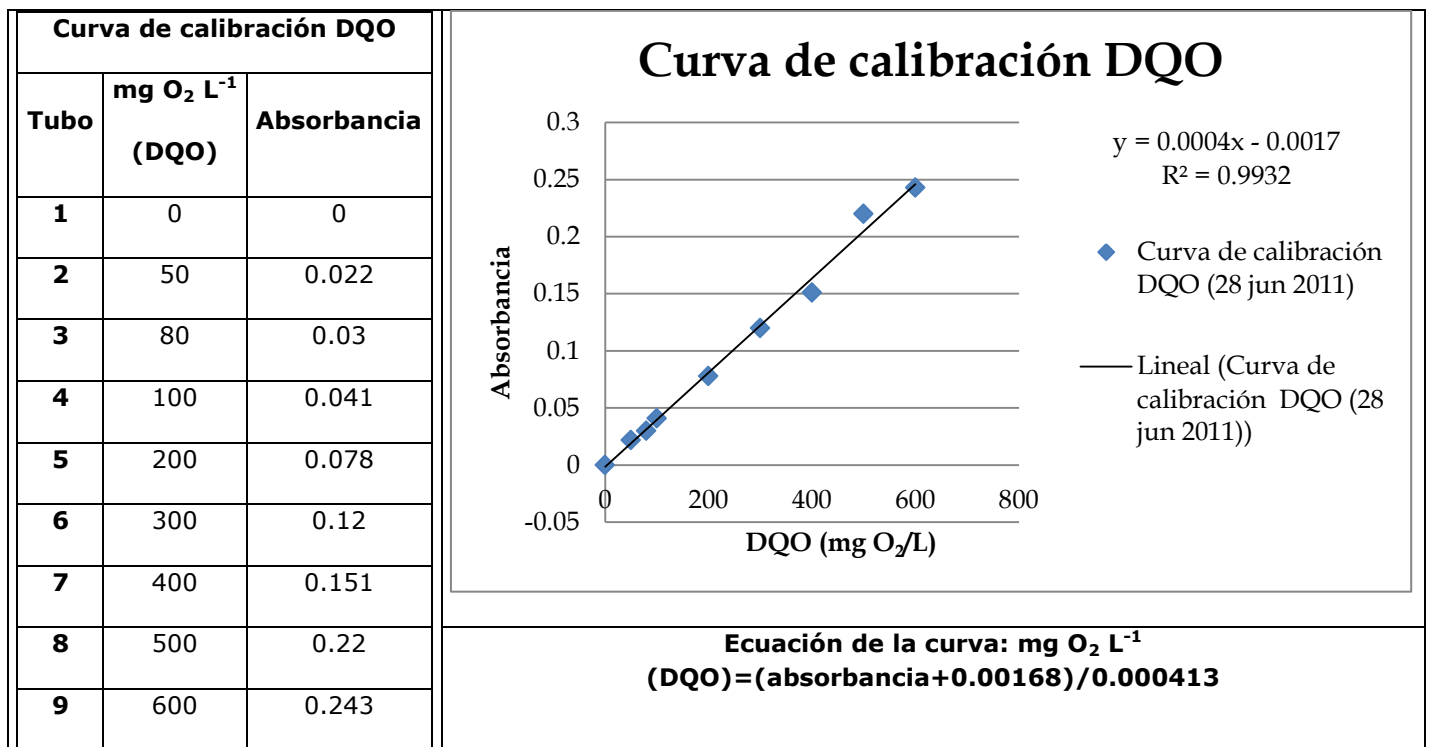


Tabla 4.6. Valores de DQO

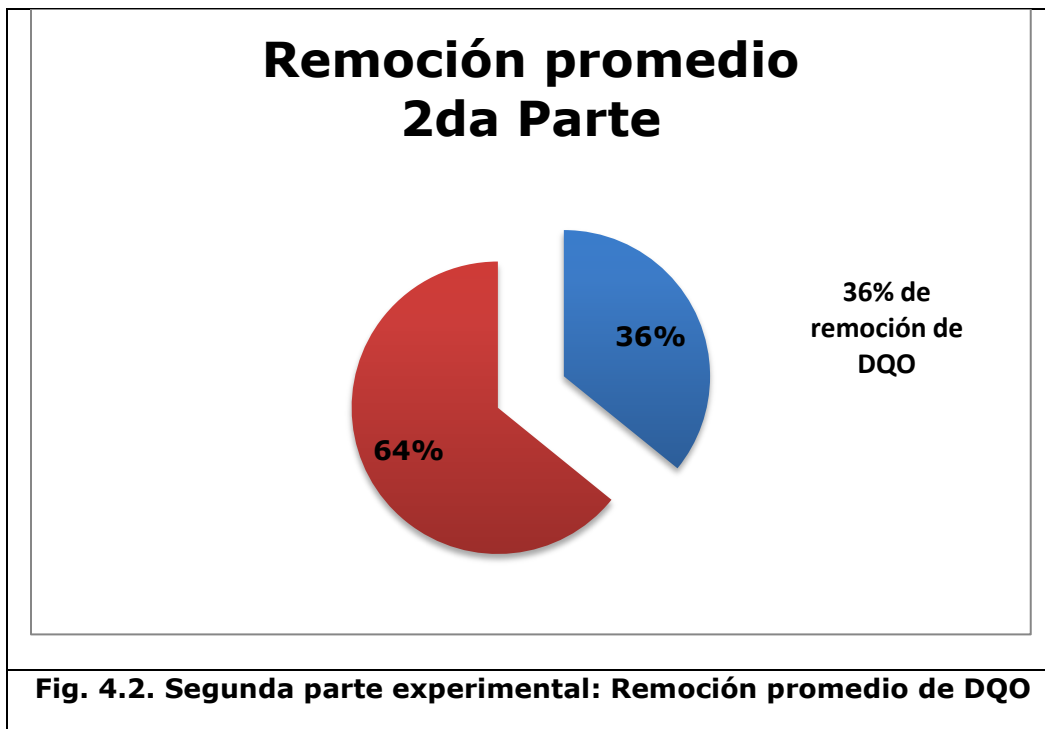
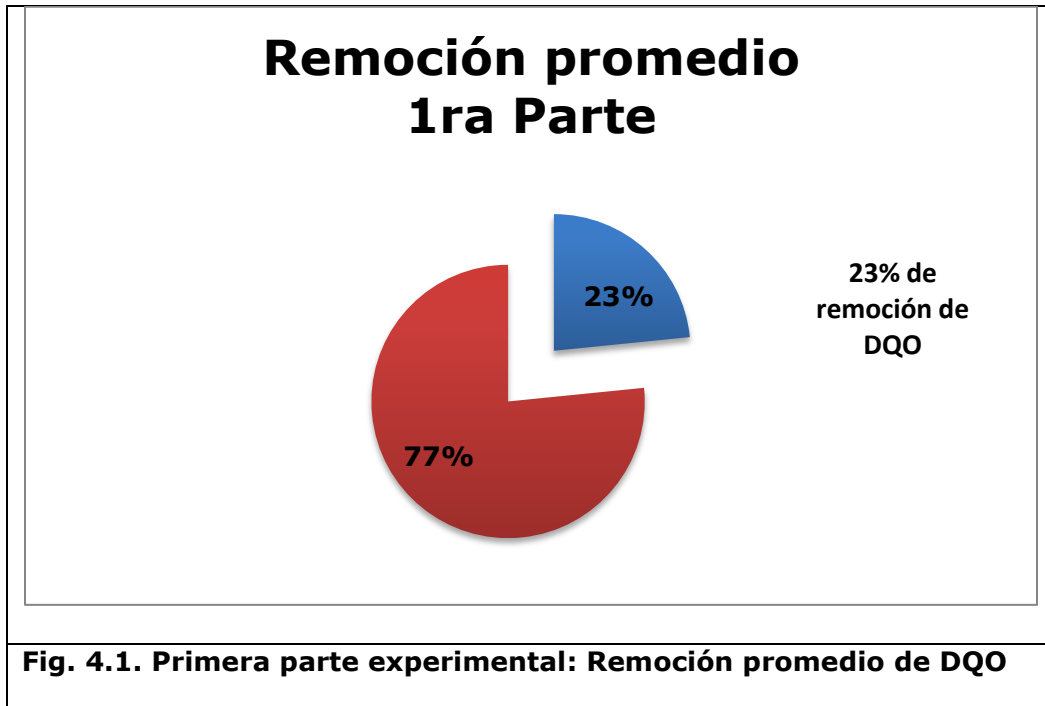
	Semana 1	DQO (mg O₂ L⁻¹)		% Remoción de DQO
		Influente	Efluente	
09-ago-11	Martes	701.4	360	48.7
10-ago-11	Miércoles	866.1	423	51.2
11-ago-11	Jueves	778.9	408.4	47.6
	Semana 2	DQO (mg O₂ L⁻¹)		% Remoción de DQO
		Influente	Efluente	
16-ago-11	Martes	713.3	699.9	1.9
17-ago-11	Miércoles	713.3	472.5	33.8
18-ago-11	Jueves	853.7	636.4	25.5
	Semana 3	DQO (mg O₂ L⁻¹)		% Remoción de DQO
		Influente	Efluente	
23-ago-11	Martes	853.7	796.9	6.7
24-ago-11	Miércoles	853.7	753.4	11.8
25-ago-11	Jueves	853.7	626.3	26.6
	Semana 4	DQO (mg O₂ L⁻¹)		% Remoción de DQO
		Influente	Efluente	
30-ago-11	Martes	333.2	278.5	16.4
01-sep-11	Jueves	328.7	234	28.8
02-sep-11	Viernes	328.7	323	1.7
	Semana 5	DQO (mg O₂ L⁻¹)		% Remoción de DQO
		Influente	Efluente	
06-sep-11	Martes	1090	833.7	23.5
07-sep-11	Miércoles	1200	706.6	41.1
08-sep-11	Jueves	1201	707.6	41.1
	Semana 6	DQO (mg O₂ L⁻¹)		% Remoción de DQO
		Influente	Efluente	
13-sep-11	Martes	451	385.5	14.5
14-sep-11	Miércoles	564	431.7	23.5
	Semana 7	DQO (mg O₂ L⁻¹)		% Remoción de DQO
		Influente	Efluente	
20-sep-11	Martes	630	485.9	22.9
21-sep-11	Miércoles	662	392.2	40.8
22-sep-11	Jueves	659	569.5	13.6
	Semana 8	DQO (mg O₂ L⁻¹)		% Remoción de DQO
		Influente	Efluente	
27-sep-11	Martes	n.d	n.d	n.d
28-sep-11	Miércoles	720	519.3	27.9
29-sep-11	Jueves	783.5	408.9	47.8

Tabla 4.6. Valores de DQO (continuación)

	Semana 9	DQO (mg O₂ L⁻¹)		% Remoción de DQO
		Influyente	Efluente	
04-oct-11	Martes	802.9	740	7.8
06-oct-11	Jueves	893.9	679.8	23.9
07-oct-11	Viernes	1415.6	629.7	55.5
	Semana 10	DQO (mg O₂ L⁻¹)		% Remoción de DQO
		Influyente	Efluente	
11-oct-11	Martes	579.5	452.4	21.9
12-oct-11	Miércoles	1546.1	509.3	67.1
13-oct-11	Jueves	850.4	653.1	23.2
	Semana 11	DQO (mg O₂ L⁻¹)		% Remoción de DQO
		Influyente	Efluente	
18-oct-11	Martes	1240.9	782	37.0
19-oct-11	Miércoles	1126.1	1011.4	10.2
20-oct-11	Jueves	1076.1	740.9	31.2
	Semana 12	DQO (mg O₂ L⁻¹)		% Remoción de DQO
		Influyente	Efluente	
26-oct-11	Miércoles	749.7	702.6	6.3
27-oct-11	Jueves	790.9	608.5	23.1
28-oct-11	Viernes	632	552.6	12.6
	Semana 13	DQO (mg O₂ L⁻¹)		% Remoción de DQO
		Influyente	Efluente	
02-nov-11	Miércoles	n.d	n.d	n.d
03-nov-11	Jueves	649.7	561.4	13.6
04-nov-11	Viernes	752.6	743.8	1.2
	Semana 14	DQO (mg O₂ L⁻¹)		% Remoción de DQO
		Influyente	Efluente	
08-nov-11	Martes	696.7	687.9	1.3
09-nov-11	Miércoles	717.3	632	11.9
10-nov-11	Jueves	764.4	676.1	11.6
	Semana 15	DQO (mg O₂ L⁻¹)		% Remoción de DQO
		Influyente	Efluente	
15-nov-11	Martes	826.1	708.5	14.2
16-nov-11	Miércoles	858.5	832	3.1
17-nov-11	Jueves	867.3	785	9.5

Tabla 4.6. Valores de DQO (continuación)

	Semana 16	DQO (mg O₂ L⁻¹)		% Remoción de DQO
		Influente	Efluente	
23-oct-12	Martes	780.91	443.03	43.3
24-oct-12	Miércoles	649.09	212.73	67.2
	Semana 17	DQO (mg O₂ L⁻¹)		% Remoción de DQO
		Influente	Efluente	
29-oct-12	lunes	682.42	473.33	30.6
30-oct-12	Martes	780.91	429.39	45.0
31-oct-12	Miércoles	609.7	521.82	14.4
	Semana 18	DQO (mg O₂ L⁻¹)		% Remoción de DQO
		Influente	Efluente	
05-nov-12	lunes	630.91	394.55	37.5
07-nov-12	Miércoles	603.64	514.24	14.8
08-nov-12	Jueves	643.03	449.09	30.2
	Semana 19	DQO (mg O₂ L⁻¹)		% Remoción de DQO
		Influente	Efluente	
12-nov-12	lunes	559.7	399.09	28.7
13-nov-12	Martes	580.91	386.97	33.4
14-nov-12	Miércoles	543.03	276.36	49.1



4.1.4. Alcalinidad

Este parámetro es de importancia para verificar que los reactores anarobios se mantienen estables. Para el reactor en estudio esta variable se evaluó únicamente en el efluente mediante titulación de dos puntos de pH, a 5.75 y 4.3 (Jenkins y col., 1991). A continuación se presentan en la Tabla 4.7 los datos de la primera y segunda partes experimentales.

Tabla 4.7. Valores de alcalinidad

	Semana 1	Alcalinidad		Semana 2	Alcalinidad
09-ago-11	Martes	0.02	16-ago-11	Martes	0.042
10-ago-11	Miércoles	0.02	17-ago-11	Miércoles	0.05
11-ago-11	Jueves	0.05	18-ago-11	Jueves	0.06
	Semana 3	Alcalinidad		Semana 4	Alcalinidad
23-ago-11	Martes	0.012	30-ago-11	Martes	0.024
24-ago-11	Miércoles	0.024	01-sep-11	Jueves	0.02
25-ago-11	Jueves	0.02	02-sep-11	Viernes	0.025
	Semana 5	Alcalinidad		Semana 6	Alcalinidad
06-sep-11	Martes	0.025	13-sep-11	Martes	0.08
07-sep-11	Miércoles	0.02	14-sep-11	Miércoles	0.013
08-sep-11	Jueves	0.019			
	Semana 7	Alcalinidad		Semana 8	Alcalinidad
20-sep-11	Martes	0.013	27-sep-11	Martes	0.043
21-sep-11	Miércoles	0.012	28-sep-11	Miércoles	0.028
22-sep-11	Jueves	0.013	29-sep-11	Jueves	0.023

Tabla 4.7. Valores de alcalinidad (continuación)

Semana 9			Semana 15		
		Alcalinidad			Alcalinidad
03-oct-11	Lunes	0.018	15-nov-11	Martes	0.04
04-oct-11	Martes	0.025	16-nov-11	Miércoles	0.135
06-oct-11	Jueves	0.054	17-nov-11	Jueves	0.01
Semana 16			Semana 17		
		Alcalinidad			Alcalinidad
23-oct-12	Martes	0.037	30-oct-12	Martes	0.026
24-oct-12	Miércoles	0.039	31-oct-12	Miércoles	0.043
25-oct-12	Jueves	0.039			
Semana 18			Semana 19		
		Alcalinidad			Alcalinidad
06-nov-12	Martes	0.032	13-nov-12	Martes	0.021
			14-nov-12	Miércoles	0.023

4.1.5. Sulfatos

La determinación de sulfatos se realizó mediante el método turbidimétrico 4500-SO_4^{-2} (APHA, 1992), mencionado también en la norma NMX-AA-074-1981. El método señala la elaboración de una curva de calibración que se observa en la Tabla 4.8.

Mediante ésta se evaluó la concentración de sulfatos en el influente y efluente del reactor. Dichas concentraciones se registraron en la Tabla 4.9.

La Figura 4.3 muestra la concentración promedio de sulfatos.

Tabla 4.8. Curva de calibración para determinación de sulfatos

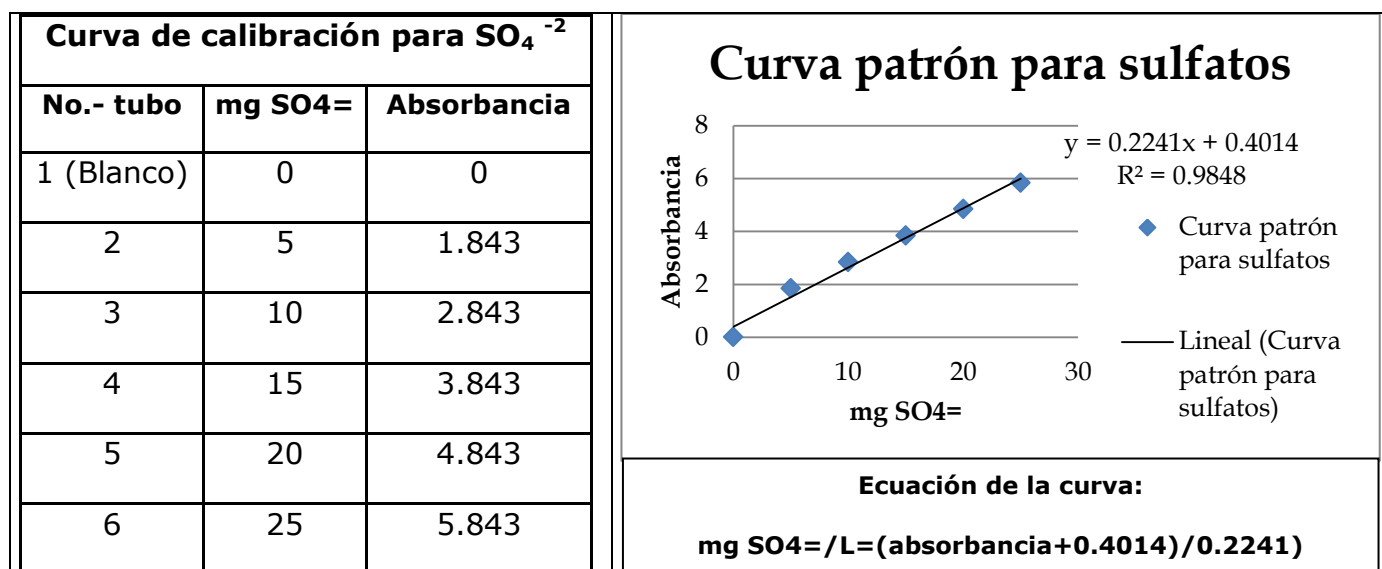
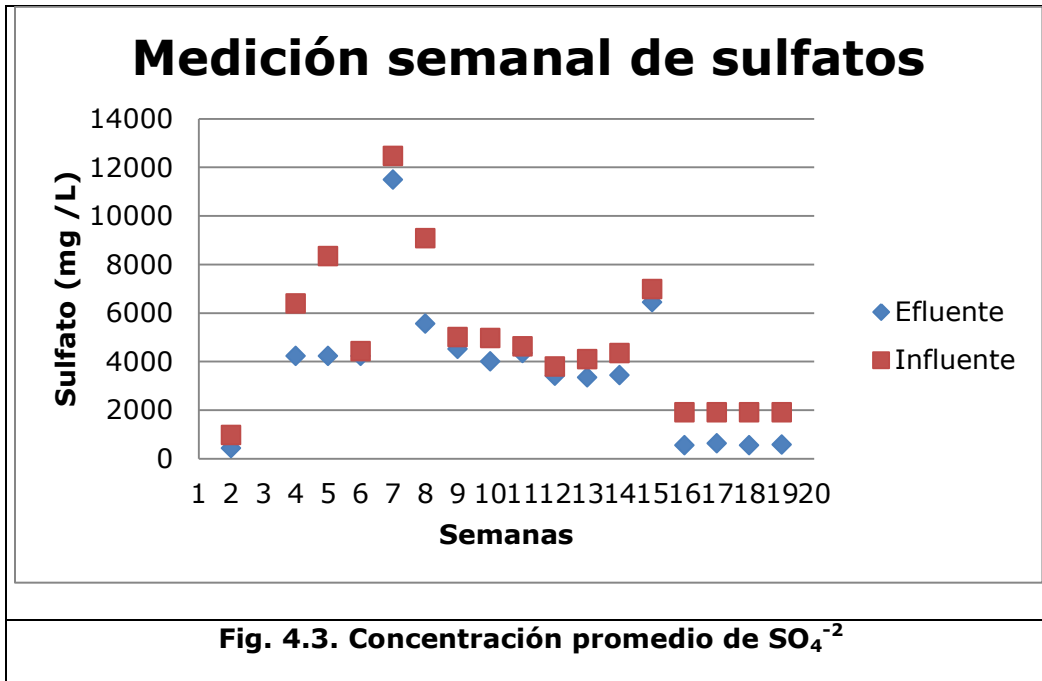


Tabla 4.9. Concentraciones de SO_4^{-2}

Semana	Sulfato (mg SO_4^{-2} /L)		% de remoción
	Influyente	Efluente	
1	n.d	n.d	n.d
2	963.02	425.00	55.87
3	33118.60	13153.49	60.28
4	6378.27	4223.21	33.79
5	8338.37	4227.91	49.30
6	4418.16	4218.51	4.52
7	12453.53	11490.51	7.73
8	9071.21	5547.95	38.84
9	5005.37	4512.12	9.85
10	4958.40	3995.37	19.42
11	4613.59	4345.82	5.80
12	3783.98	3408.16	9.93
13	4089.33	3337.70	18.38
14	4347.70	3431.65	21.07
15	6978.40	6438.16	7.74
16	1907.90	550.46	71.15
17	1907.90	620.36	67.48
18	1907.90	549.91	71.18
19	1907.90	575.93	69.81



4.1.6. Sulfuros

La concentración de los sulfuros se midió empleando el método yodométrico 4500-S²⁻ descrito en los métodos estándar como también presente en la norma mexicana NMX-AA-084-1982.

Los resultados al evaluar este parámetro en el influente y efluente en el RALLFA se presentan en la Tabla 4.10.

La comparación entre las concentraciones de entrada y salida del reactor son presentadas en la Figura 4.4.

Tabla 4.10. Concentraciones de sulfuros

Semana	Sulfuros (mg S ²⁻ /L)	
	Influente	Efluente
1	***	***
2	1.3	3.2
3	2.1	5.2
4	1.2	10.93
5	1.4	3.33
6	***	***
7	2.3	38.27
8	2.1	28.27
9	8.67	13.33
10	1.04	1.84
11	4.67	6.4
12	1.91	5.51
13	2.67	3.87
14	2	5.3
15	2	15.2
16	9.2	23.57
17	9.2	24.4
18	9.2	29.35
19	9.2	25.4

*** No determinadas

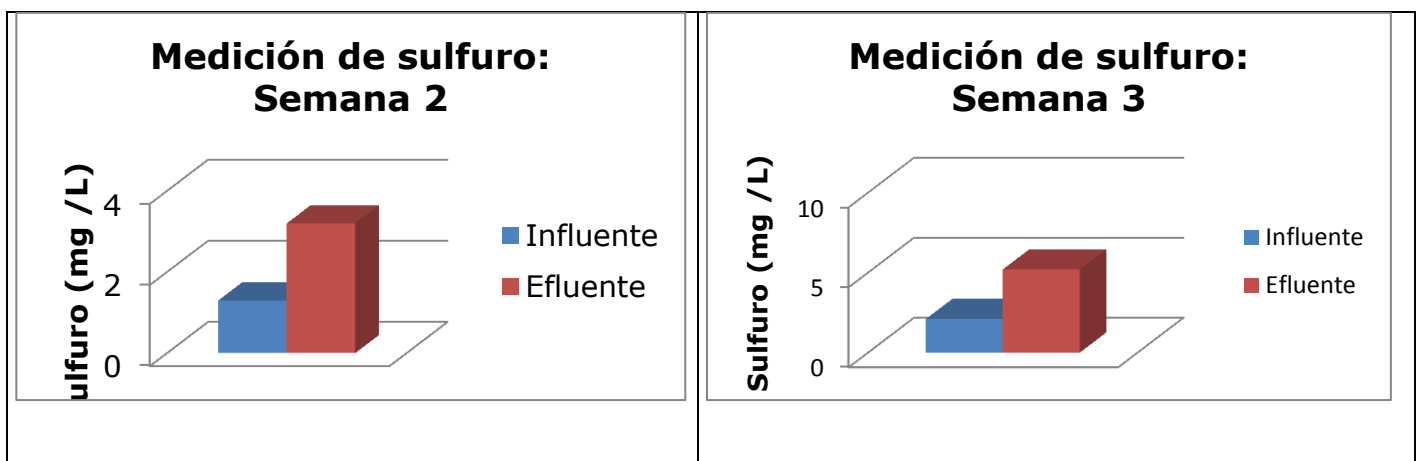


Figura 4.4. Comparación de la concentración de S²⁻ en el influente y efluente por semana

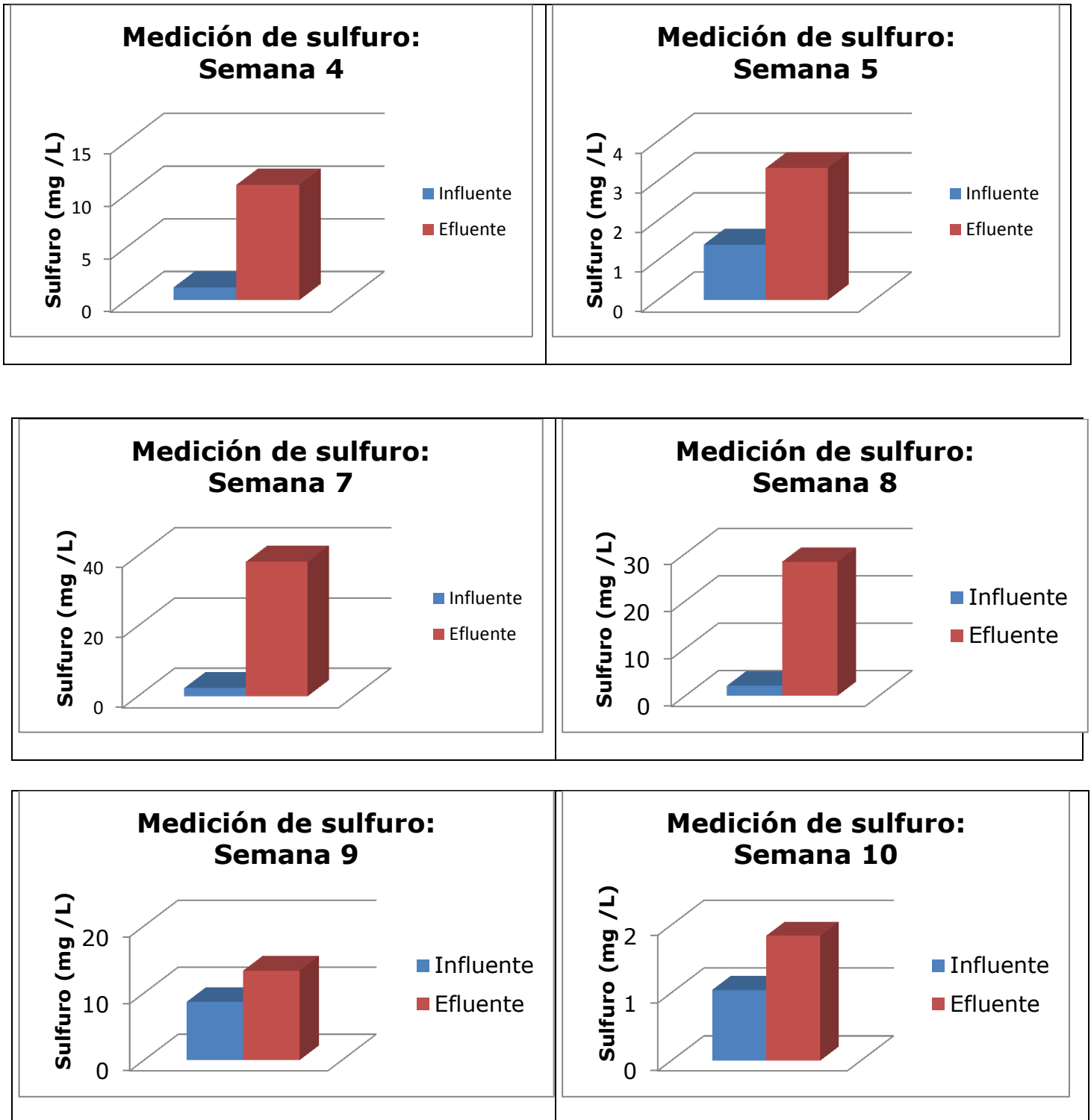


Figura 4.4. Comparación de la concentración de S^{2-} en el influente y efluente por semana (Continuación)

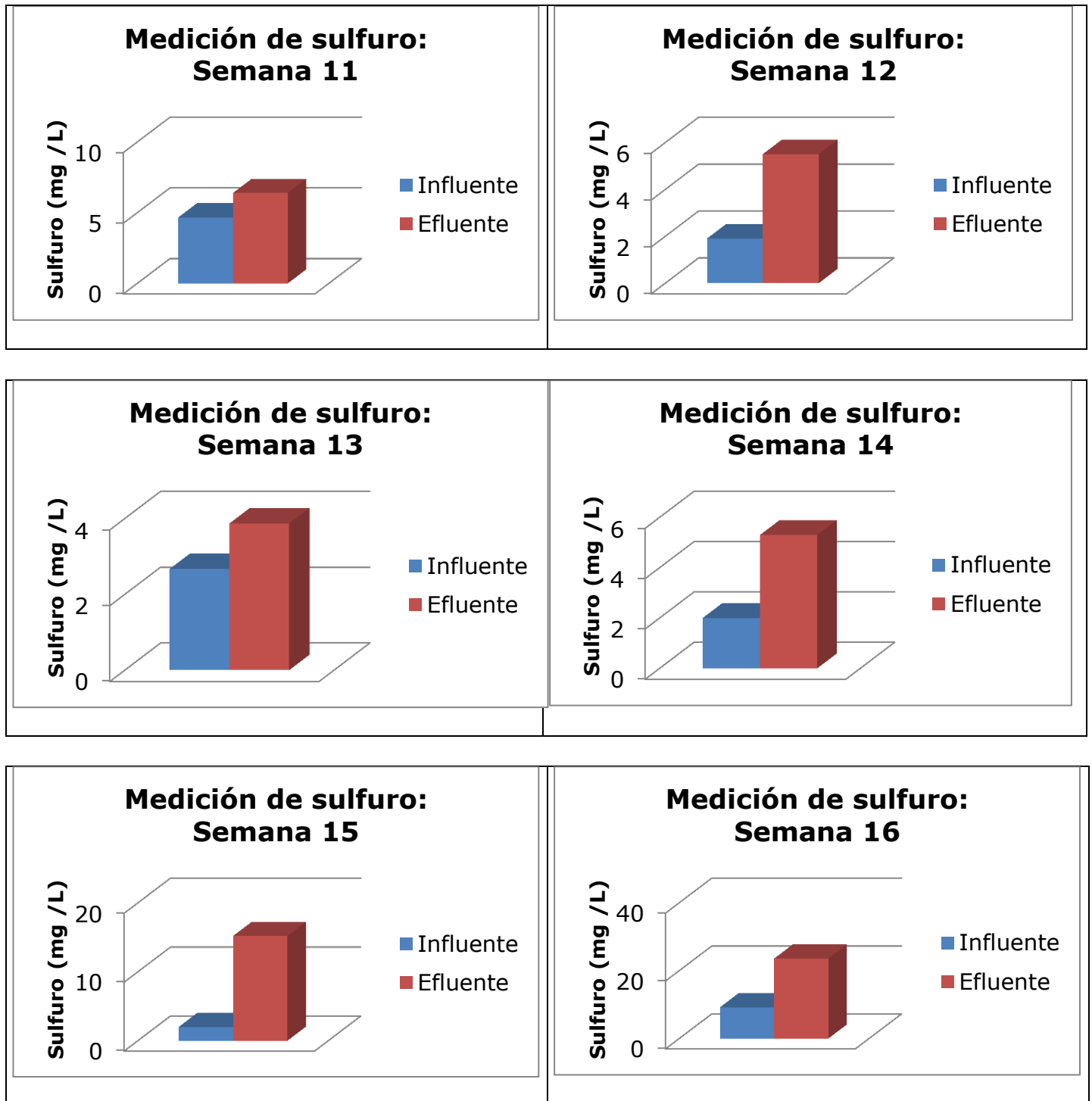
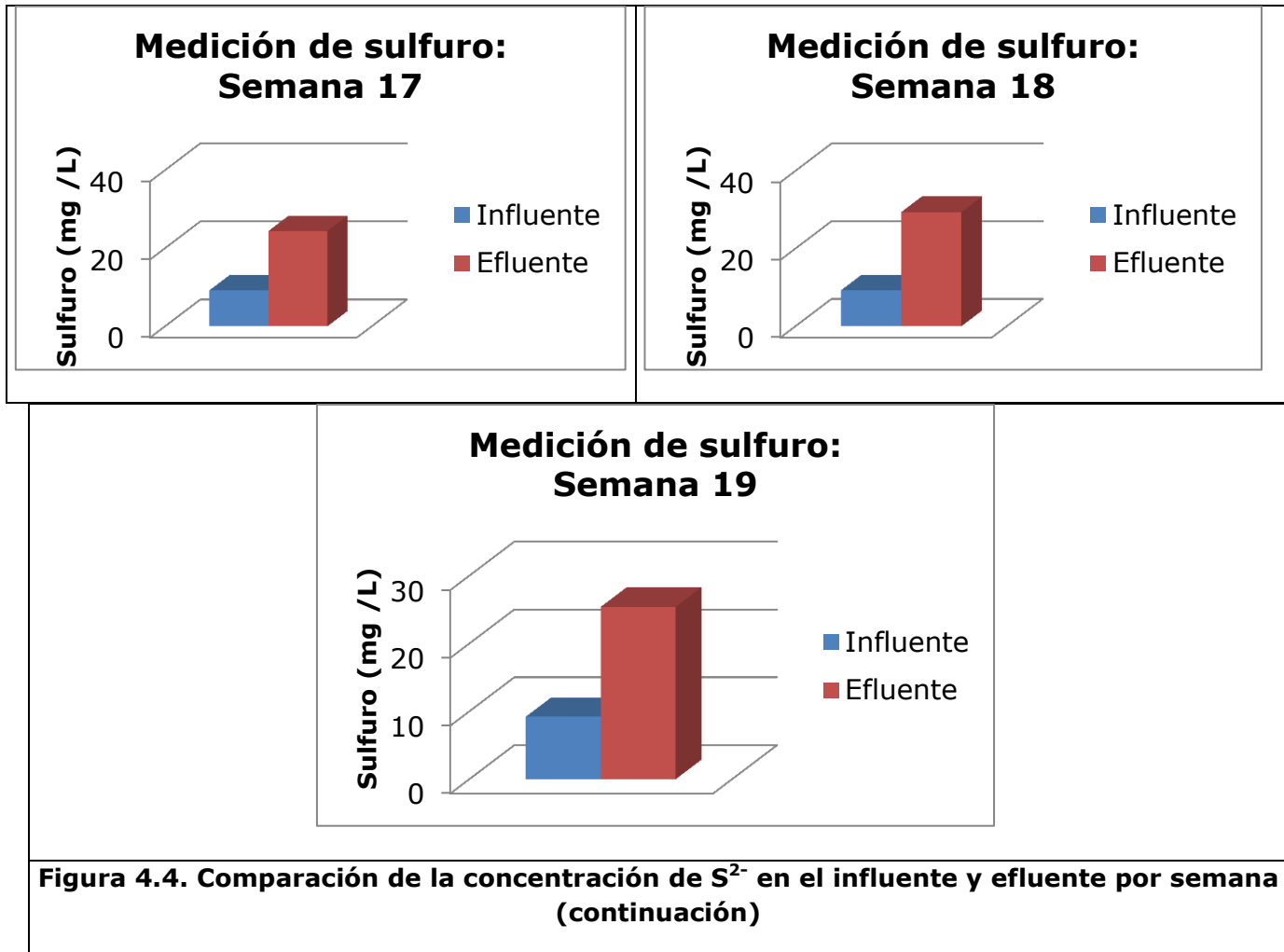


Figura 4.4. Comparación de la concentración de S^{2-} en el influente y efluente por semana (continuación)

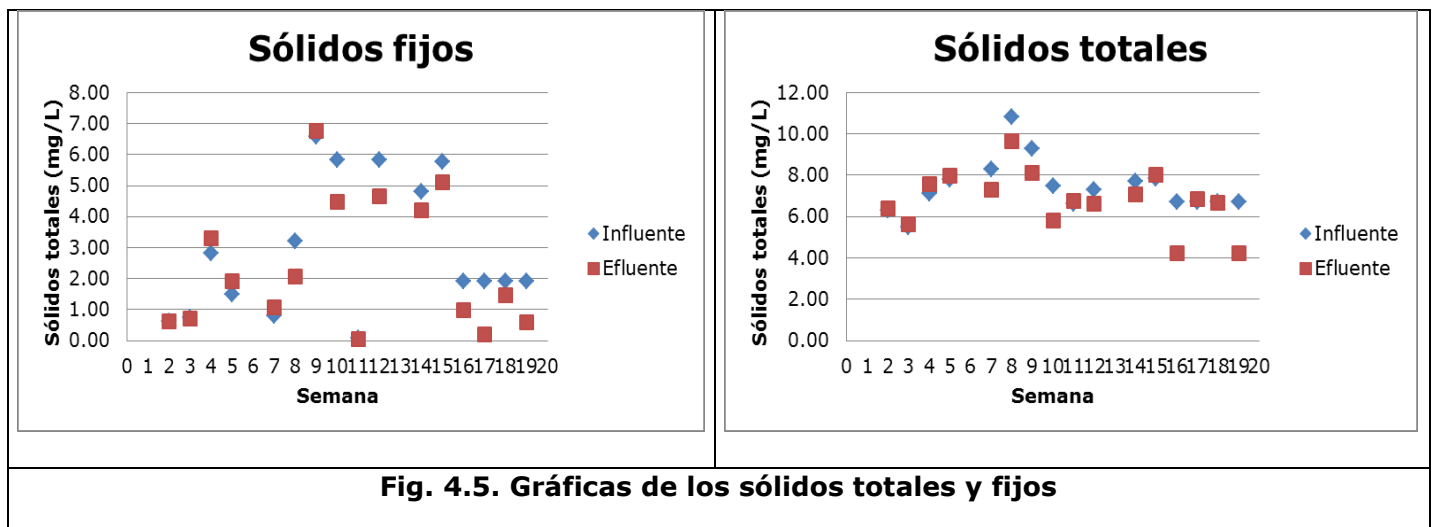


4.1.7. Sólidos fijos (SF) y sólidos totales (ST)

Los sólidos fijos se presentan en forma de ceniza al llevar la muestra a 550°C (cenizas, que son las que contienen los metales tanto disueltos como en suspensión). Los sólidos totales representan la materia remanente resultado de llevar la muestra a 105°C. En la Tabla 4.11 y la Fig. 4.5 se muestran las concentraciones de ambos tipos de sólidos, tanto en el influente como el efluente, medidos una vez por semana.

Tabla 4.11. Medición de sólidos fijos y totales

Semana	Sólidos totales (mg/L)		Sólidos fijos (mg/L)	
	Influente	Efluente	Influente	Efluente
1	***	***	***	***
2	6.29	6.40	0.63	0.61
3	5.48	5.63	0.75	0.71
4	7.11	7.57	2.83	3.29
5	7.79	7.97	1.50	1.91
6	***	***	***	***
7	8.28	7.30	0.80	1.06
8	10.80	9.66	3.20	2.08
9	9.28	8.10	6.58	6.76
10	7.48	5.80	5.82	4.48
11	6.64	6.76	0.08	0.04
12	7.32	6.60	5.84	4.64
13	***	***	***	***
14	7.71	7.06	4.82	4.21
15	7.84	8.04	5.76	5.12
16	6.70	4.22	1.92	0.98
17	6.70	6.86	1.92	0.19
18	6.70	6.67	1.92	1.46
19	6.70	4.22	1.92	0.60



4.2. Discusión

Como ya se mencionó, la experimentación se dividió en dos partes. La primera parte comprendió de la semana 1 a la semana 15 y la segunda parte fue de la semana 16 a la 19. En la primera parte, el agua de alimentación no fue la misma durante las 15 semanas, ya que la empresa minera cooperante traía diferentes lotes de proceso. En la segunda parte, el agua usada fue de un solo lote. Este fue el motivo de la división de esta investigación en dos partes.

Durante las 15 semanas se pudo observar lo delicado que es modificar las condiciones de alimentación de un reactor anaerobio. Dado que la composición del agua de proceso empleada para la alimentación del reactor no era la misma, debido a los cambios que suceden en las condiciones del proceso de flotación, a los propios lotes de mena y a que el agua suministrada se terminaba en pocas semanas, se puede notar como la estabilización del reactor no alcanza el régimen permanente, sino que va cambiando conforme se tienen nuevas condiciones en el agua de alimentación.

Tomando como ejemplo la medición de DQO, tanto en el influente como en el efluente, puede verse este fenómeno asociado a los cambios en el agua de proceso enviada por la empresa cooperante (Figura 4.6). Sin embargo, no hubo diferencias significativas ($p < 0.05$) entre los resultados obtenidos de la determinación del porcentaje de remoción de DQO de la primera parte experimental comparadas con la segunda parte experimental. Se demuestra lo anterior con base en un análisis

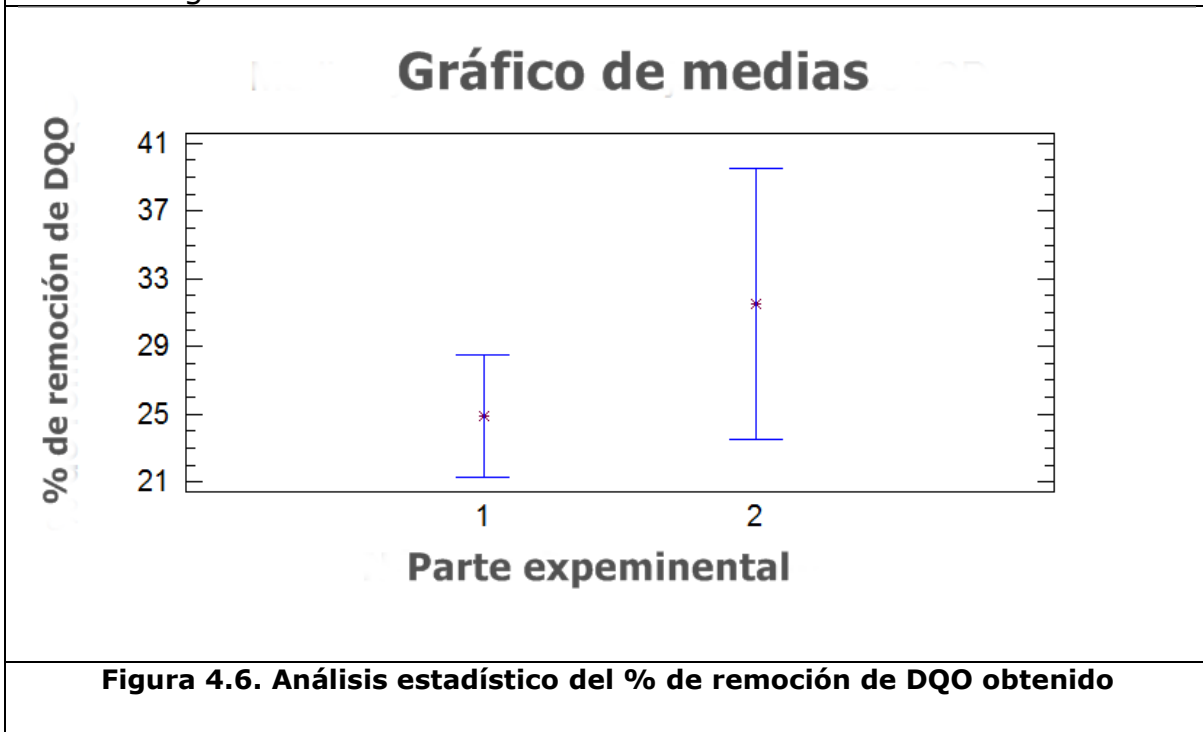
estadístico de una variable usando el programa STATGRAPHICS PLUS® versión 5. Del mencionado análisis se obtuvo lo siguiente:

Análisis de la Varianza para % de remoción de DQO - Sumas de Cuadrados de Tipo III					
Fuente	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado Medio	Cociente-F	P-Valor
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:Semanas	331.045	1	331.045	1.15	0.2882
RESIDUOS	14653.7	51	287.327		
TOTAL (CORREGIDO)	14984.7	52			

Los cocientes F están basados en el error cuadrático medio residual.

GL: Grados de libertad

P-valor: significancia observada



Por otro lado, el flujo dosificado era muy pequeño (2.7 L d^{-1}), equivalentes a 2 mL min^{-1} , lo que era muy difícil de mantener constante ya que la bomba peristáltica con este bajo flujo tenía problemas de estabilidad que repercutían en la operación del reactor.

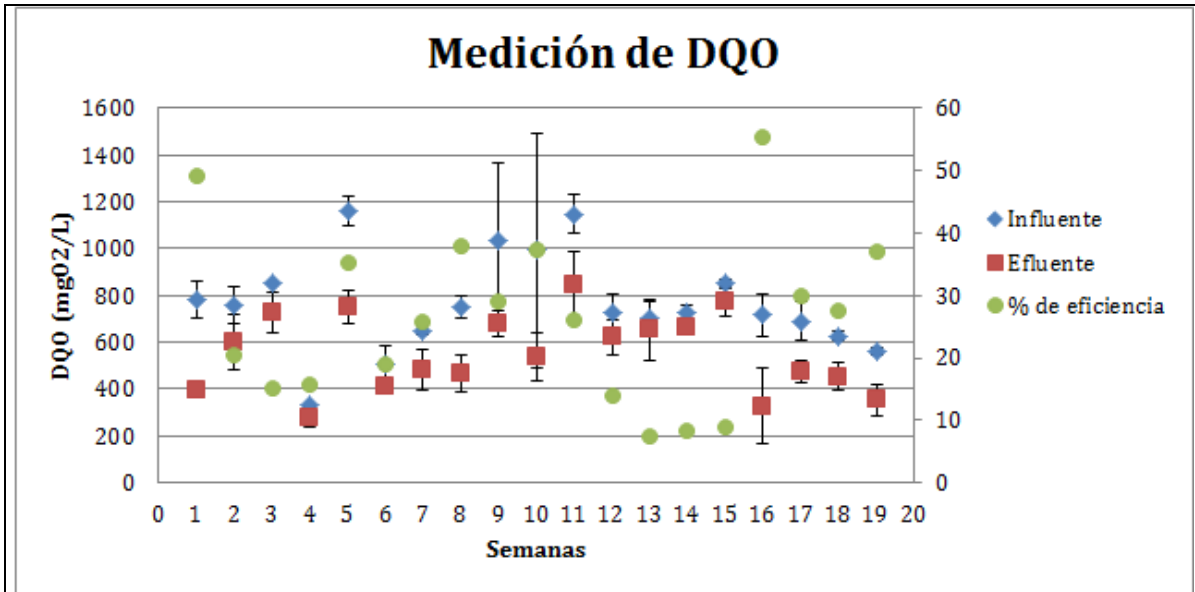


Fig. 4.7. Demanda química de oxígeno en el influente y efluente del RALLFA a escala de laboratorio

En la tercera, séptima y onceava semana, se administró nueva alimentación proveniente de la mina cooperante. Este cambio implicó un descenso paulatino del pH en el reactor. Las consecuencias de este descenso afectaron la medición de alcalinidad. Esto hizo que se tuvieran datos de alcalinidad a partir de la semana 9 y de la 15 en adelante (Tabla 4.7). En la semana 15, al recibir la nueva agua de proceso de la mina, se inició una mejoría en el valor de pH del reactor, por lo que se considera que, a partir de la semana 16 se inicia la segunda parte de la experimentación.

Hay que mencionar, además, que se tuvieron incidentes como el de que se tapara la manguera del flujo de alimentación debido a los sedimentos gris pálido mencionados en el capítulo de Metodología provocados por la neutralización del agua de proceso para alimentar al reactor y que se acumulan y, naturalmente, al flujo de dosificación tan bajo (2 mL min^{-1}).

Como se mencionó en los capítulos anteriores, el agua de proceso contiene una cantidad relativamente baja de fuente de carbono medida como DQO (de 200 a 400 de mgO_2/L). Por esta razón, se agregó ácido láctico a la alimentación para que las bacterias sulfatorreductoras pudieran tener una fuente de energía adecuada (0.5 mL por cada litro de agua de proceso). Esta adición de ácido láctico junto con las condiciones ácidas del influente hacían que tuvieran valores de pH de 3.7, por lo que era necesario subir estos valores antes de alimentar el reactor, adicionando aproximadamente la misma cantidad de solución de sosa 8N a la alimentación que de ácido láctico. Los valores reportados en la Tabla 4.6 fueron medidos después de que a la alimentación se le agregara el ácido láctico y se llevara a un pH neutro.

La cantidad de sulfatos removida por los microorganismos varía, obteniéndose valores que están alrededor del 50 al 70%, con excepción de dos semanas donde la remoción fue muy baja (4.5 y 7.7% en las semanas 6 y 7) (Tabla 4.9), provocados obviamente por los cambios en el agua de proceso. Durante la segunda parte de la experimentación, de la semana 16 a 19 no hubo un cambio drástico de remoción de sulfato y ese porcentaje se mantuvo arriba del 67% de remoción. Lo anterior refuerza la idea de la necesidad de introducir la menor cantidad de cambios de concentración en la alimentación del reactor para tener una remoción de sulfatos dentro de un intervalo constante. Analizando estadísticamente ($p < 0.05$) los datos entre la primera y segunda partes con respecto al porcentaje de remoción de sulfatos, se obtuvo que hay diferencias estadísticamente significativas ($p = 0.0060$) entre la primera y segunda parte experimental. Lo anterior se obtuvo con la ayuda del programa estadístico STATGRAPHICS PLUS® versión 5.

Análisis de la Varianza para % de remoción de sulfato - Sumas de Cuadrados de Tipo III					
Fuente	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado Medio	Cociente-F	P-Valor
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:Número de experi	4391.54	1	4391.54	10.00	0.0060
RESIDUOS	7025.33	16	439.083		
TOTAL (CORREGIDO)	11416.9	17			

Los cocientes F están basados en el error cuadrático medio residual.

GL: Grados de libertad

P-valor: significancia observada



Figura 4.8. Análisis estadístico al % de remoción de sulfato obtenido

El pH de salida se mantiene en promedio en 6.62, cuando se encuentra en condiciones no ácidas. La acidificación del reactor a partir de las semanas donde se suministra una nueva alimentación, ocurre por el cambio en composición del agua del proceso de la mina, con claro descenso de los valores de pH del efluente (Tabla 4.3). En la primera parte de la experimentación se puede observar, además, que debido a los cambios frecuentes en la alimentación, el pH del efluente puede descender a valores peligrosamente ácidos.

La posterior elevación del pH en el efluente es lenta ya que el sistema tarda en adaptarse a los cambios de propiedades en la alimentación. El descenso en el pH del efluente no alcanzó valores tan bajos en la segunda etapa de experimentación y, aunque hay presentes descensos de pH, el reactor se recupera rápidamente (Tabla 4.3).

Cuando se analiza la cantidad de sulfuros disueltos en el efluente con respecto al influente se puede notar un incremento de más del doble en la cantidad de sulfuros presente en la alimentación con respecto al efluente del reactor (Tabla 4.10). Esto es un dato importante para una futura implementación del sistema biológico en una mina que desee concentrar especies de sulfuros.

Por otro lado debe considerarse que parte de los sulfuros precipitan con los metales disueltos formando parte de los sólidos en suspensión que están en el reactor.

Mediante el programa estadístico STATGRAPHICS PLUS® versión 5 se hizo el análisis estadístico a los datos de % de generación de sulfuros entre los valores de la primera y segunda partes experimentales.

Se obtuvo el valor de $p=0.499$, por lo que no se encontraron diferencias significativas entre la primera y la segunda parte experimentales en esta variable ($p<0.05$).

Tabla ANOVA para % de generación de sulfuro según Número de experimento

Análisis de la Varianza					
Fuente	Sumas de cuad.	GL	Cuadrado Medio	Cociente-F	P-Valor
Entre grupos	100242.0	1	100242.0	0.48	0.4999
Intra grupos	3.14511E6	15	209674.0		
Total (Corr.)	3.24535E6	16			

GL: Grados de libertad

P-valor: significancia observada

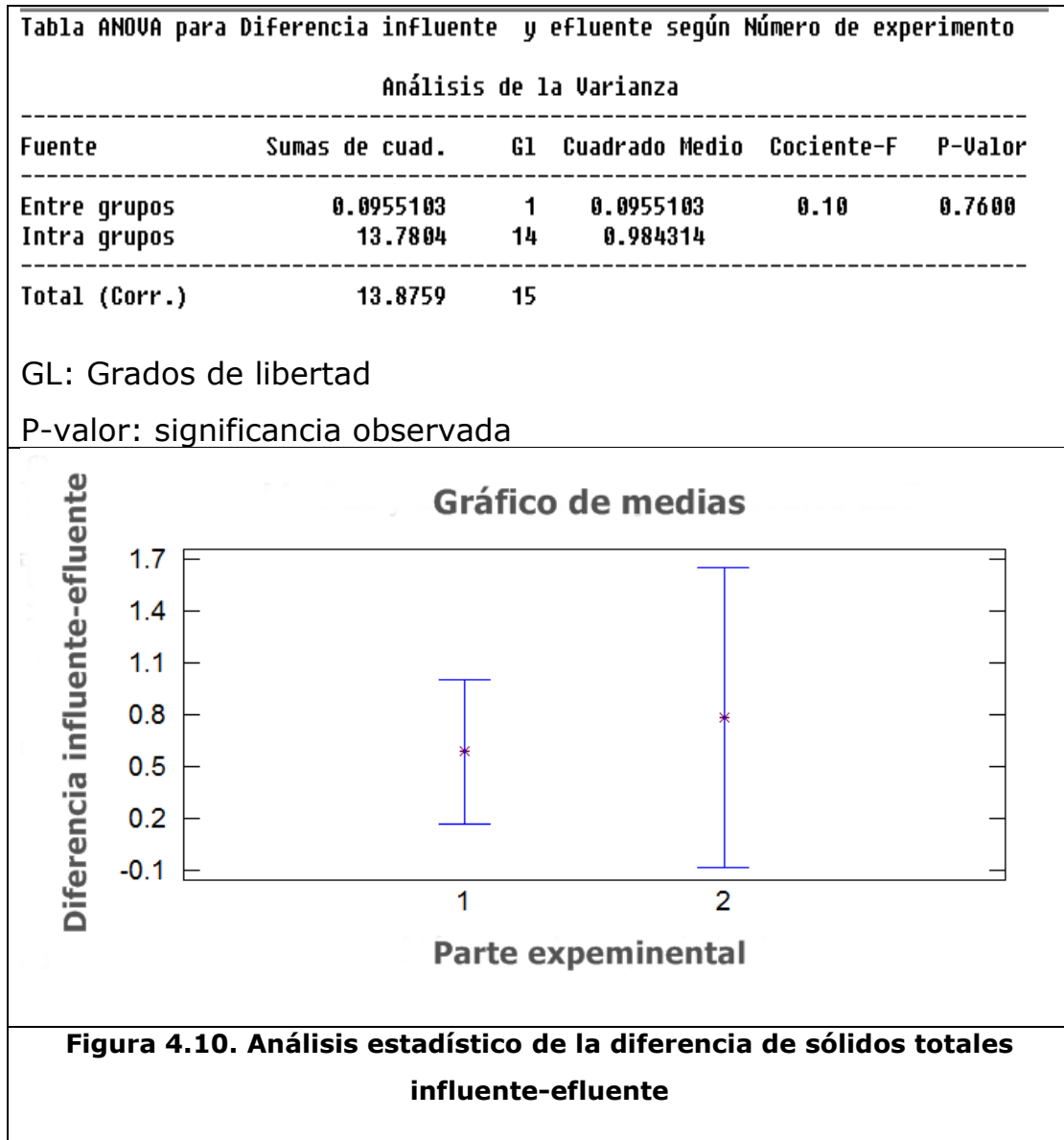


Figura 4.9. Análisis estadístico del % de generación de sulfuros obtenidos

Los valores de alcalinidad representan un comportamiento de amortiguamiento que caracteriza al reactor, haciendo que no se acidifique. Dichos valores se encuentran en el intervalo de 0.02 a 0.05 (Tabla 4.7).

En la parte de sólidos totales, la diferencia entre los sólidos totales de entrada y salida indica que no están habiendo prácticamente pérdidas de materiales ni en forma de gases ni en forma de sólidos (lo que indica que todavía se encuentra en etapa de estabilización). Además, los cambios de alimentación repercutieron en variaciones drásticas de la

medición de los sólidos. Este fenómeno no se observó en la segunda etapa de experimentación (Figura 4.5). El análisis estadístico de estos datos arroja que el p-valor es superior o igual a 0.05, ($p = 0.7600$) por lo que no hay diferencia estadísticamente significativa entre la diferencia del influente y efluente medidas de un experimento a otro.



Capítulo 5

Conclusiones y recomendaciones

5.1. Conclusiones

A continuación, de acuerdo con el objetivo planteado, que era el de estudiar la eliminación de los sulfatos disueltos en el efluente del proceso de flotación de una planta minera concentradora de plomo, zinc y cobre transformándolos en sulfuros de metales en forma suspendida a un tiempo de residencia hidráulica dado en un reactor a nivel de laboratorio, se puede concluir lo siguiente:

- La principal utilidad del empleo de un RALLFA para el tratamiento de las aguas de proceso o efluente del proceso de flotación es la remoción de sulfatos disueltos presentes en el agua, debido a que en la literatura consultada se habla de la interferencia de los sulfatos con el rendimiento de concentración del mineral (Pacheco-Gutiérrez, 2006). Con lo anterior en mente y analizando que la remoción del reactor en la primera parte experimental va del 4 al 60% de sulfatos y en la segunda parte va del 58 al 70%, siendo esta diferencia estadísticamente significativa ($p < 0.05$). Se puede concluir que el reactor es una buena opción a tomar en cuenta en el tratamiento del efluente del proceso de enriquecimiento en la mina en estudio y que habrá que optimizar esta eficiencia de precipitación de los sulfatos como sulfuros

- La generación de sulfuros del reactor es notable, de más del doble de lo que se tenía inicialmente. Esto refuerza la utilidad de este tipo de reactores en los procesos mineros que buscan, en general, un buen proceso de flotación para la concentración de sulfuros metálicos valiosos (plomo, cobre, zinc)
- Se puede prescindir de ácido láctico como fuente de carbono siempre y cuando la alimentación proveniente de la mina no cambie considerablemente sus propiedades fisicoquímicas y se mantengan valores estables (6.5 a 7) de pH del efluente del reactor.

5.2. Recomendaciones

Se recomienda continuar con la investigación buscando variar lo menos posible las propiedades del agua de alimentación y tratando de disminuir paulatinamente el 5% de medio de cultivo agregado a la alimentación para poder, si es posible, prescindir completamente de él.

Para ello, cuando la alimentación que se proporcione presente variaciones drásticas en sus características se podría retornar parte del efluente para lograr una alimentación relativamente constante de sulfatos y DQO. Naturalmente, si las concentraciones del agua de proceso son más bajas que las de salida del lote anterior se mejorarán sus características y si son más altas, se diluirán

La carga de materia orgánica en el influente es baja, pero es posible que se pueda prescindir completamente de agregar materia orgánica como sustrato al influente una vez que las condiciones del agua de

alimentación no varíen y, además, se dé el suficiente tiempo de adaptación del reactor a su influente.

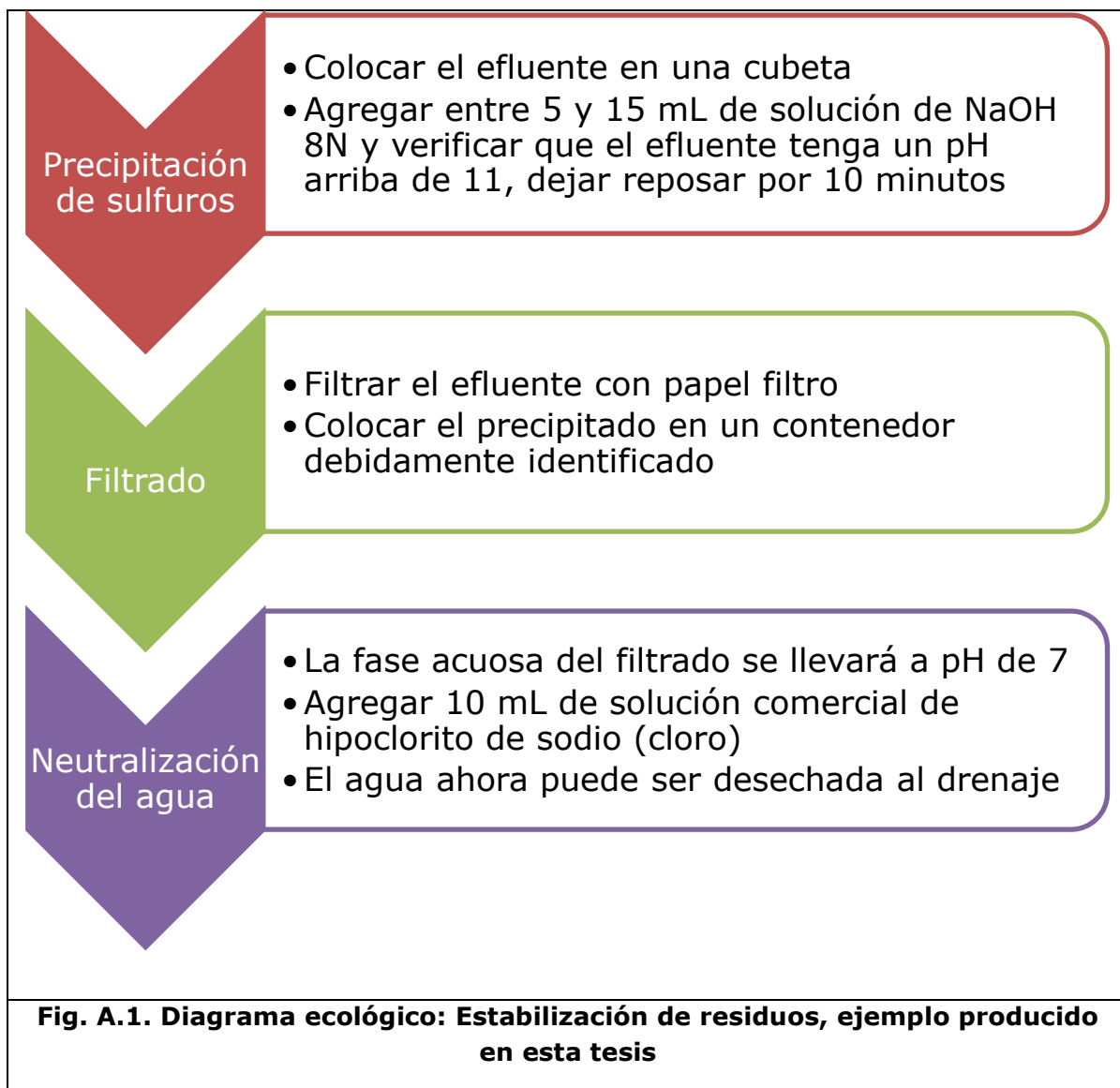
Es necesaria una investigación enfocada a determinar qué tipos de consorcios bacterianos están presentes en el reactor, así como también analizar las interacciones de los diferentes consorcios que se pudieran encontrar, con la finalidad de comprender la ecología bacteriana dentro del reactor y así poder hacer una mejor cuantificación de las transformaciones por las reacciones de óxido-reducción del sulfato y saber si hay posibles productos de inhibición para alguna especie bacteriana que pudiera afectar la reacción de interés que es la sulfatorreducción de las especies presentes en el influente.

Se sugiere, además, la elaboración de una marcha analítica para determinar los iones inorgánicos que pudiera contener el agua de alimentación al reactor y la de salida del mismo, con el fin de analizar las posibles afectaciones de algún ion en especial para la ecología microbiana.

Anexo 1

**Programa de enseñanza integral del cuidado del ambiente en la
Facultad de Química****Estabilización de residuos producidos en esta tesis, ejemplo**

Durante la investigación realizada se trataron los residuos generados por el reactor tipo RALLFA, así como por las metodologías analíticas seguidas; como ejemplo, enseguida se presenta un diagrama esquemático de la secuencia de pasos seguidos.



Nota: Los residuos de la DQO se envían a la UGA de la Facultad de Química de la UNAM

Referencias bibliográficas

APHA. 1992. **Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales**. Ed. Díaz de Santos. Madrid, España.

Atlas, R.M., Bartha, R. 2002. **Ecología microbiana y microbiología ambiental**. Ed. Pearson Educación, Madrid, España.

Castro-González, A. 2004. **Efecto de la temperatura en la actividad metanogénica y sulfato-reductora de consorcios microbianos en condiciones anaerobias**. Tesis de Doctorado en Ciencia Químicas, Facultad de Química, UNAM. México D.F., México.

Durán-de-Bazúa, C. 1994. **Tratamiento biológico de aguas residuales de la industria química y de proceso**. Pub. Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental, Facultad de Química, UNAM. 5a edición. Junio. México D.F., México.

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. México D.F. México.

González-Sandoval, M.R. 2010. **Procesos de oxidación en una presa de jales**. Tesis de Doctorado en Ingeniería (Ingeniería Química, Procesos). PMyDI., Facultad de Química, UNAM, México.

González-Sandoval, M.R. 2011. **Sostenibilidad en la industria minera**. Conferencia presentada en el II Seminario Internacional de Ex-Becarios de Alemania: Ingeniería Verde / Second International Alumni Seminar: Green Engineering. Abril 1. México D.F. México.

Hernández-Zamora, D. 2011. **Informe de servicio social**. UNAM. Facultad de Química. México D.F. México.

Jenkins,S.R , Morgan,J.M , Zhang,X. 1991. **Measuring the usable carbonate alkalinity of operating anaerobic digesters**. Res. J. Wat. Poll. Contrl. Fed. 63:28-34.

Kim, J., Kim, K., Ye, H., Lee, E., Shin, C., McCarty, P. L., Bae, J. 2011. **Anaerobic fluidized bed membrane bioreactor for wastewater treatment**. Environmental Science & Technology. 45(2):576–581.

Liptrot, G.F. 1978. **Química inorgánica moderna**. Compañía Editorial Continental S.A. México D.F. México.

Madigan, M.T., Martinko, J.M, Parker, J. 2011. **Biología de los microorganismos**. 12ª edición. Ed. Pearson. México D.F. México.

Martínez-de-Jesús, G. 2008. **Eliminación de sulfatos en un reactor de lecho móvil anaerobio-aerobio**. Tesis de Maestría en Ingeniería (Ingeniería ambiental). Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería, UNAM. México D.F. México.

McCarty, P. L., Bae, J. 2011. **Model to couple anaerobic process kinetics with biological growth equilibrium thermodynamics**. Environmental Science & Technology. 45(16):6838–6844.

McCarty, P. L., Bae, J., Kim, J. 2011. **Domestic wastewater treatment as a net energy producer: can this be achieved?** Environmental Science & Technology. 45(17):7100–7106.

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

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

Pacheco-Gutiérrez, L.A., Durán-de-Bazúa, C. 2007. Uso del agua en la industria minera. Parte 2: Estudio de opciones para reciclar el agua de proceso / Water reuse in the mining industry. Part 2: Options to recycle process water. **Tecnol. Ciencia Ed. (IMIQ)**, 22(1):15-29.

Pacheco-Gutiérrez, L.A., Durán-de-Bazúa, C. 2006. El agua en la industria minera mexicana. Parte 1. Balances de materia en una empresa cooperante / Water use in the Mexican mining industry. Part 1. Mass balances in a cooperating industry. **Tecnol. Ciencia Ed. (IMIQ)**, 21(2):96-102.

Página de las redes internacionales. 2013. Dirección electrónica: <http://www.fabreminerals.com/minerales-de-coleccion.php>

Rayner-Canham, G. 1999. **Química inorgánica descriptiva**. Ed. Prentice Hall. México D.F. México

Ríos-Vázquez, J.L. 2009. ***Diseño, construcción y arranque de un reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente para el estudio de la precipitación de metales de efluentes de la industria minera.*** Tesis profesional de Ingeniería Química. Facultad de Química, UNAM, México

Vergara-Salgado, S. 2010. ***Identificación de bacterias metanogénicas y sulfato-reductoras en tres reactores de lecho de lodo de flujo ascendente (RALLFA) operando a 45,55 y 65 °C.*** Tesis de licenciatura en biología. UNAM .México D.F