



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA – PROCESOS

**BIOTRANSFORMACIÓN DE SULFATOS A SULFUROS A ESCALA DE
LABORATORIO EN UN REACTOR DE LECHO DE LODOS DE FLUJO
ASCENDENTE: ANÁLISIS TERMODINÁMICO EMPLEANDO EXERGÍA**

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

PRESENTA:
MANUEL JOSÉ LEAL GUTIÉRREZ

TUTORA
DRA. MARÍA DEL CARMEN DURÁN DOMÍNGUEZ DE BAZÚA
Facultad de Química

Ciudad Universitaria, CD. MX., AGOSTO 2021



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

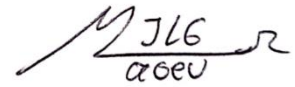
JURADO ASIGNADO

Presidente Dr. Enrique Rodolfo Bazúa Rueda
Vocal Dra. María del Carmen Durán Domínguez
Vocal Dr. Juan Carlos Durán Álvarez
Vocal Dra. Aída Gutiérrez Alejandre
Secretario Dr. José Fernando Barragán Aroche

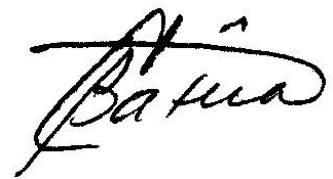
Lugar donde se realizó el proyecto de investigación:

Laboratorios 301, 302 y 303 de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental.
Conjunto E. Facultad de Química. Ciudad Universitaria.

Sustentante I. Q. Manuel José Leal Gutiérrez

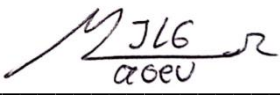


Tutora Dra. María del Carmen Durán Dguez.



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 referencias a, las obras de otros autores aparecen debida y adecuadamente señaladas, así como acreditadas mediante los recursos editoriales convencionales"



The image shows a handwritten signature in black ink. The signature is stylized and appears to read 'MJLG' with a flourish at the end. Below the signature, the letters 'aeev' are written in a smaller, simpler font. A horizontal line is drawn underneath the signature and the letters 'aeev'.

Manuel José Leal Gutiérrez

RECONOCIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt) de México por la beca de posgrado otorgada (CVU: 1003833).

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico, DGAPA, de la UNAM por el apoyo para la adquisición de materiales, reactivos y pequeños equipos con el Proyecto PAPIIT Clave IN115118 bajo la dirección, primero, del Dr. Enrique Bazúa y luego del Dr. Ángel Enrique Chávez Castellanos.

A la Secretaría Académica de Investigación y Posgrado, SAIP, de la Facultad de Química de la UNAM, por el apoyo para reactivos y materiales a través de los profesores Carmen Durán y Enrique Bazúa, claves 5000-9065 y 5000-9067.

Al Jurado designado por el Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería quienes revisaron y aprobaron este documento.

Al personal de la mina cooperante por su apoyo logístico, por la información sobre el proceso y los datos del agua de la etapa de flotación y, especialmente, por el envío de las muestras de esta etapa para la realización de esta investigación.

Al personal administrativo y académico del Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería, al de la Facultad de Química de la UNAM y del Departamento de Ingeniería Química por crear un ambiente cordial durante mi estancia académica en México.

AGRADECIMIENTOS

La presente investigación no hubiese podido ver la luz sin el apoyo incondicional de las personas a quienes quiero agradecer en este espacio.

En primer lugar, a la Dra. María del Carmen Durán Domínguez por su acompañamiento, su entrega y dedicación, así como las grandes enseñanzas, tanto a nivel personal como profesional, que me ha dado a lo largo de este proceso. Al Dr. Enrique Bazúa por ser mi guía en el mundo de la termodinámica y un punto de apoyo cuando la exergía y Aspen Plus® dificultaron el camino. A la Dra. Marisela Bernal por su apoyo académico a lo largo de toda la fase experimental y conceptual de esta investigación, agradecimiento que también extiendo a todos los integrantes del Laboratorio de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental por recibirme con los brazos abiertos y hacerme sentir como en casa.

El inicio de mi historia por México y que esta esté llegando a feliz término tiene nombre propio: Laura Jaimes, a quien quiero agradecer de todas las maneras y de forma permanente por su compañía, por estar a mi lado siempre con las palabras justas para levantar mi ánimo y devolverme la confianza que tantas veces dejé por el camino, por demostrarme que muchas veces una sonrisa lo cambia todo y que todo se puede lograr.

El estar lejos de casa fue quizás el obstáculo más grande que tuvo que afrontar esta investigación, y más cuando en medio existió una pandemia, y por esto quiero agradecer a mi familia por acompañarme en todo momento, a mis padres, Manuel Leal y Stella Gutiérrez, por las llamadas diarias que siempre se sintieron como un abrazo, a mi abuela Alicia Botello por sus palabras llenas de amor en cada conversación y por aquella visita sorpresa que alegró mi alma durante un mes y, por último, a mi hermano, Víctor Leal, quien a su manera acompañó mi camino y siempre me sacó una sonrisa, incluso en los momentos menos pensados.

A todos ustedes, gracias, mil gracias.

Índice

Capítulo 1 Problemática	20
1.1. Introducción.....	20
1.2. Hipótesis	22
1.3. Objetivos	23
1.3.1. Objetivo general	23
1.3.2. Objetivos específicos	23
1.3.3. Alcance	23
Capítulo 2 Marco teórico	24
2.1. Reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA)	24
2.2. Microorganismos sulfato-reductores (MSR)	25
2.2.1. Efecto del pH sobre los MSR	26
2.2.2. Efecto de la temperatura sobre los MSR.....	26
2.2.3. Inhibición por producto (H ₂ S)	26
2.2.4. Inhibición por metales pesados.....	28
2.3. Precipitación de metales	28
2.3.1. Efecto de la concentración de H ₂ S en la precipitación de metales.....	29
2.3.2. Efecto de la temperatura en la precipitación de metales.....	29
2.3.3. Efecto del pH en la precipitación de metales	29
2.4. Simulación de procesos	30
2.4.1. Aspen Plus®	31
2.4.2. Modelo termodinámico	32
2.5. Exergía.....	32
2.5.1. Exergía química estándar de los elementos y compuestos de referencia ..	36
2.5.2. Análisis termodinámico empleando el concepto de exergía.....	41
Capítulo 3 Metodología	47
3.1. Obtención del agua proveniente de la operación unitaria de flotación de una mina cooperante	47

3.2. Operación del reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA)	47
3.2.1. Influyente y efluente del RALLFA.....	47
3.2.2. Seguimiento del RALLFA	47
3.3. Creación del modelo de simulación.....	49
3.3.1. Compuestos presentes en el modelo de simulación	49
3.3.2. Modelo termodinámico	49
3.3.3. Secciones y etapas de la simulación	49
3.3.4. Validación del modelo de simulación	53
3.4. Cálculo de exergías.....	54
3.4.1. Exergía química de los compuestos iónicos	54
3.5. Propiedades termodinámicas de las corrientes de proceso	60
3.6. Análisis termodinámico	61
3.6.1. Carga térmica del sistema de calentamiento	61
3.6.2. Potencia de la bomba de alimentación.....	63
3.7. Análisis de sensibilidad en Aspen Plus®.....	64
Capítulo 4 Resultados y discusión	65
4.1. Operación del reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA)	65
4.1.1. Degradación de la DQO	65
4.1.2. Transformación de sulfatos a sulfuros	66
4.1.3. Valor de pH	67
4.1.4. Precipitación de los metales.....	68
4.2. Modelo de simulación.....	69
4.2.1 Compuestos presentes en el modelo de simulación	69
4.2.2. Diagrama de flujo del modelo de simulación.....	72
4.2.3. Corriente de entrada	73
4.2.4. Etapa bioquímica	75
4.2.5. Etapa fisicoquímica	78

4.2.6. Validación del modelo de simulación	79
4.3. Propiedades termodinámicas de las corrientes de proceso	80
4.4. Análisis termodinámico	81
4.5. Análisis de sensibilidad	85
Capítulo 5 Conclusiones y recomendaciones.....	89
5.1. Conclusiones.....	89
5.2. Recomendaciones.....	90
Anexos	91
Anexo A. Técnicas empleadas para la determinación experimental	91
Anexo A.1. Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO)	91
Anexo A.2 Determinación de sulfuros	94
Anexo A.3. Determinación de sulfatos	97
Anexo A.4. Determinación metales	100
Anexo B. Código de Fortran en la herramienta <i>Block Calculator</i> de Aspen Plus®	105
Anexo C. Datos termodinámicos de los iones.....	107
Anexo C.1. Datos termodinámicos de los iones presentes en el modelo de simulación	107
Anexo D. Datos experimentales.....	108
Anexo D.1 Sulfatos	108
Anexo D.2. Sulfuros	109
Anexo D.3. Valores de pH.....	110
Anexo D.4. Metales.....	111
Anexo D.5. Demanda química de oxígeno (DQO)	112
Anexo E. Datos modelo de simulación.....	113
Anexo E.1. Flujos molares totales y por compuesto de las principales corrientes del modelo de simulación en el caso base	113
Anexo E.2. Entalpía y entropía molares de las principales corrientes del modelo de simulación en el caso base	116

Anexo E.3. Entalpía, entropía y exergía total de las principales corrientes en los escenarios propuestos del análisis de sensibilidad.....	117
Anexo F. Acervo fotográfico	126
Anexo G. Disposición controlada de residuos producidos en esta investigación ..	128
Anexo H. Productos de la investigación	132
Anexo I. Origen de la paquetería o software ASPEN	197
Referencias	204

Listado de tablas

Tabla 2.1. Precipitación de sulfuros metálicos de acuerdo con el pH del medio	30
Tabla 2.2. Compuestos de referencia gaseosos y sólidos del presente estudio	37
Tabla 2.3. Exergía química estándar de los elementos y compuestos de referencia	41
Tabla 3.1. Parámetros cinéticos tomados de estudios previos.....	51
Tabla 3.2. Exergía química estándar de los compuestos iónicos considerados compuestos de referencia y sus elementos	56
Tabla 3.3. Reacciones iónicas propuestas	57
Tabla 3.4. Exergía química estándar de los compuestos iónicos no considerados compuestos de referencia y de sus elementos	59
Tabla 3.5. Exergía química estándar de los elementos en los compuestos presentes en el modelo de simulación	59
Tabla 3.6. Exergía química estándar de los compuestos presentes en el modelo de simulación	60
Tabla 3.7. Ecuaciones utilizadas para el análisis termodinámico.....	64
Tabla 4.1. Caracterización de los iones metálicos disueltos en el influente del RALLFA	69
Tabla 4.2. Disociaciones y equilibrios considerados en el modelo de simulación	70
Tabla 4.3. Compuestos presentes en el modelo de simulación	71
Tabla 4.4. Caracterización experimental del influente.....	73
Tabla 4.5. Especificación del influente en el modelo de simulación	74
Tabla 4.6. Influyente del modelo de simulación considerando los equilibrios y disociaciones existentes.....	74
Tabla 4.7. Parámetro P de los modelos cinéticos evaluados	75
Tabla 4.8. Fracción de HS ⁻ convertida con cada ion metálico en el RALLFA	78
Tabla 4.9. Validación del efluente líquido calculado en el modelo de simulación.....	79
Tabla 4.10. Validación del efluente gaseoso calculado en el modelo de simulación.	79
Tabla 4.11. Propiedades termodinámicas de las principales corrientes del modelo de simulación [kJ/día].....	80
Tabla 4.12. Análisis termodinámico del proceso	82

Tabla A.1.1. Puntos de calibración para la determinación de DQO	93
Tabla A.2.1. Puntos de calibración para la determinación de sulfuros	95
Tabla A.3.1. Puntos de calibración para la determinación de sulfatos	98
Tabla A.4.1. Puntos de calibración para la determinación de cobre.....	101
Tabla A.4.2. Puntos de calibración para la determinación de zinc	102
Tabla A.4.3. Puntos de calibración para la determinación de hierro	103
Tabla A.4.4. Puntos de calibración para la determinación de plomo.....	103
Tabla B.1.1. Variables definidas para el código de Fortran en <i>Block Calculator</i>	105
Tabla C.1.1. Iones considerados compuestos de referencia.....	107
Tabla C.1.2. Iones no considerados compuestos de referencia.....	107
Tabla D.1.1. Concentración de sulfatos en el influente y efluente del RALLFA	108
Tabla D.2.1. Concentración sulfuros en el influente y efluente del RALLFA	109
Tabla D.3.1. Valores de pH en el influente y efluente del RALLFA	110
Tabla D.4.1. Metales en el influente del RALLFA.....	111
Tabla D.4.2. Metales en el efluente del RALLFA.....	111
Tabla D.5.1. DQO en el influente y efluente del RALLFA.....	112
Tabla E.1.1. Flujos molares totales y por compuesto en el caso base del modelo de simulación	113
Tabla E.1.2. Flujos molares totales y por compuesto en el caso base del modelo de simulación (continuación).....	114
Tabla E.1.3. Flujos molares totales y por compuesto corrientes gaseosas en el caso base del modelo de simulación	115
Tabla E.2.1. Entalpía y entropía de las principales corrientes en el caso base.....	116
Tabla E.3.1. Entalpía, entropía y exergía total de las corrientes en los escenarios propuestos del análisis de sensibilidad	117
Tabla E.3.2. Entalpía, entropía y exergía total de las corrientes en los escenarios propuestos del análisis de sensibilidad (continuación).....	119
Tabla E.3.3. Entalpía, entropía y exergía total de las corrientes en los escenarios propuestos del análisis de sensibilidad (continuación).....	122

Listado de figuras

Figura 2.1. Disociación del sulfuro de hidrógeno en función del pH.....	27
Figura 2.2. Esquema del cálculo de la exergía a partir de los compuestos de referencia en el estado muerto.....	33
Figura 3.1. Esquema de la operación del RALLFA	48
Figura 4.1. Comportamiento de la DQO en el RALLFA.....	65
Figura 4.2. Comportamiento de los sulfatos en el RALLFA.....	66
Figura 4.3. Comportamiento de los sulfuros en la fase líquida del RALLFA.....	67
Figura 4.4. Comportamiento del pH en la fase líquida del RALLFA	68
Figura 4.5. Comportamiento de los iones metálicos disueltos en el efluente líquido del RALLFA.....	69
Figura 4.6. Diagrama de flujo del proceso en Aspen Plus®.....	72
Figura 4.7. Perfil de concentración de sulfatos a lo largo del RALLFA.....	76
Figura 4.8. Perfil de concentración del ion bicarbonato a lo largo del RALLFA.....	76
Figura 4.9. Perfil de concentración del ion sulfato y el pH a lo largo del RALLFA.....	77
Figura 4.10. Perfil de concentración del H ₂ S, HS ⁻ y el pH a lo largo del RALLFA.....	78
Figura 4.11. Concentración de sulfatos en el efluente en función del pH del influente	85
Figura 4.12. Concentración de los iones metálicos en el efluente en función del pH del influente.....	86
Figura 4.13. Eficiencia de la alternativa 1 en función del pH del influente.....	87
Figura 4.14. Eficiencia de la alternativa 2 en función del pH del influente.....	88
Figura 4.15. Eficiencia de la alternativa 3 en función del pH del influente.....	88
Figura A.1.1. Procedimiento para la determinación de DQO	92
Figura A.1.2. Curva de calibración de DQO	93
Figura A.2.1. Procedimiento para la determinación de sulfuros	95
Figura A.2.2. Curva de calibración sulfuros.....	96
Figura A.3.1. Procedimiento para la determinación de sulfatos	98
Figura A.3.2. Curva de calibración de sulfatos	99
Figura A.4.1. Procedimiento determinación de metales	101

Figura A.4.2. Curva calibración del cobre	102
Figura A.4.3. Curva calibración del zinc	102
Figura A.4.4. Curva de calibración del hierro	103
Figura A.4.5. Curva de calibración del plomo.....	104
Figura F.1. Montaje experimental.....	126
Figura F.1.2. Vista superior del reactor	126
Figura F.3. Efluente del RALLFA.....	127
Figura G.1. Etiqueta oficial para la identificación de residuos	129
Figura G.2. Díagrama de disposición controlada de residuos producidos en esta investigación (Rojas-Zamudio, 2018)	129
Figura G.3. Solicitud para disposición de residuos.....	130
Figura H.1. Constancia Foro	132
Figura H.2. Certificado congreso.....	133

NOTA: Esta tesis usa el punto decimal (DOF, 2009)

Glosario

Término

Definición

Alcalinidad

Capacidad de la sustancia para neutralizar adiciones de ácido

Anaerobio y aerobio

Palabras derivadas del griego que se usarán en este documento. Por razones ignotas, el diccionario ha aceptado las variantes tomadas del idioma inglés anaeróbico y aeróbico, innecesarias al ya existir los vocablos correctos (nota de la tutora)

Conductividad eléctrica

Capacidad que tiene una sustancia o material para permitir el paso de corriente eléctrica a través de sí

Factor de alcalinidad (α)

Corresponde a la relación entre la alcalinidad asociada a los bicarbonatos y la alcalinidad total

Influente

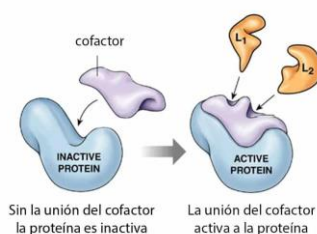
Corriente de entrada del reactor

Efluente

Corriente de salida del reactor

Grupos prostéticos de las enzimas

Un **grupo prostético** es el componente no aminoacídico que forma parte de la estructura de las heteroproteínas o proteínas conjugadas, estando unido covalentemente a la apoproteína. No debe confundirse con el cofactor que se une a la apoenzima de las enzimas (ya sea una holoproteína o heteroproteína) por enlace no covalente. Un **cofactor** es un componente no proteico, termoestable y de baja masa molecular, necesario para la acción de una enzima.



El cofactor se une a una estructura proteica, denominada apoenzima, y el complejo apoenzima-cofactor recibe el nombre de holoenzima. Los cofactores que están covalentemente unidos a la apoenzima se denominan grupos prostéticos, ya sean orgánicos (coenzimas) o inorgánicos (iones metálicos).

	Las enzimas que requieren de iones metálicos se llaman a veces metaloenzimas (Wikipedía).
Modelo ENRTL-RK	Modelo termodinámico utilizado en mezclas conformadas por electrolitos, su fundamento matemático está basado en el modelo de coeficientes de actividad NRTL y la ecuación de estado de Redlich–Kwong.
Modelo del coeficiente de actividad NRTL	Modelo termodinámico NRTL (Non Random Two Liquids) desarrollado por Renon y Prausnitz (1968). Es una extensión del concepto de composición local que tiene en cuenta la no aleatoriedad de las interacciones.
Software	Conjunto de programas, instrucciones y reglas informáticas para ejecutar ciertas tareas en una computadora.
Solamente y solo	La Academia Española de la Lengua unilateralmente decidió quitar algunas tildes o acentos ortográficos que definían el rol de algunas palabras en las oraciones (ahora llamadas enunciados) con objeto de evitar problemas a los hablantes y lectores de nuestra hermosa lengua. Desafortunadamente, al quitarle el acento ortográfico a sólo, sinónimo de solamente, hay problemas. En este documento se usará siempre solamente en vez del antiguo sólo (nota de la tutora)
Suponer y asumir	Los verbos suponer y asumir pueden traducirse a uno solo en inglés, <i>to assume</i> . Por esta razón, en ocasiones, de manera confusa las personas usan asumir (www.rae.es), por suponer (www.rae.es) que, obviamente, tienen significados completamente diferentes en español y no son sinónimos (nota de la tutora)
Tiempo de residencia	En bioingeniería y biotecnología en los años 70 de siglo XX se decidió en un congreso que no se les llamaría fermentadores sino biorreactores a los tanques de bio-reacción. Asimismo, el tiempo que permanecen las fases líquida o gaseosa en el tanque se conoce como tiempo de residencia y, para el caso del agua, se denomina tiempo de residencia hidráulica, TRH

Nomenclatura

Abreviatura	Definición
A_i	Fórmula molecular de la especie i
A_T	Área de transferencia de calor
C_{Lac}	Concentración ácido láctico
$C_{SO_4^{2-}}$	Concentración sulfatos
d	Espesor del material
DQO	Demanda química de oxígeno
ex_i°	Exergía química estándar de un compuesto i
ex_j	Exergía de la corriente j
ex_l°	Exergía química estándar del elemento l .
ex_{la}°	Exergía química estándar específica del l -ésimo elemento adicional
$ex_{l,i}^\circ$	Exergía química estándar de los elementos para el compuesto i
g	Gravedad
h	Entalpía molar
$h_{j,aspen}$	Entalpía molar de la corriente j calculada por Aspen Plus
k_l	Número de iones de referencia formados a partir de una molécula del elemento l
$K_{S,Lac}$	Constante de afinidad de los MSR hacia el ácido láctico
$K_{S,SO_4^{2-}}$	Constante de afinidad de los MSR hacia los sulfatos
ℓ	Altura
$\dot{M}_{ent}/\dot{M}_{sal}$	Flujo molar de la corriente que entra/sale al proceso
$\dot{M}_{i,j}$	Flujo molar del compuesto i en la corriente j
m_{ion}	Molalidad estándar del compuesto de referencia (ion) en agua de mar
\dot{M}_j	Flujo molar de la corriente j
MSR	Microorganismos sulfato reductores
$(N_l)_i$	Número de moles del elemento l necesarios para formar el compuesto i
N_{la}	Número de moles del elemento adicional en el ion de referencia
$pH_{LL,esRB}$	Límite inferior de inhibición parcial por pH, un pH inferior a este valor causa inhibición completa en los MSR
$pH_{UL,esRB}$	Límite superior de inhibición por pH, un pH superior a este valor no causa inhibición en los MSR
Q	Calor
\dot{Q}	Carga térmica
Q_{RALLFA}	Calor generado en el RALLFA
$Q_{RALLFA \rightarrow Amb}$	Calor transferido del RALLFA al ambiente
$\dot{Q}_{S.C}$	Carga térmica suministrada por el sistema de calentamiento
R	Constante de los gases
RALLFA	Reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (nombre acuñado por el Prof. G. Lettinga de la Universidad de Wageningen en los años 80 del Siglo XX)
R_M	Resistencia térmica del material
$R_{S,E}$	Resistencia térmica de la superficie externa
$R_{S,I}$	Resistencia térmica de la superficie interna
R_{TOT}	Resistencia térmica total

Abreviatura	Definición
s	Entropía molar
\dot{S}_{gen}	Flujo de entropía generada
$S_{j,aspen}$	Entropía molar de la corriente j calculada por Aspen Plus
SGLS	Separador de gas-líquido-sólido de un RALLFA
T_{amb}	Temperatura ambiente
T_{ext}	Temperatura externa
U	Coefficiente de transferencia de calor
UASB	Siglas en inglés para <i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket</i> (reactor)
\dot{V}	Flujo volumétrico
ϑ_i	Coefficiente estequiométrico de la especie i en una reacción
W	Trabajo
\dot{W}	Flujo de trabajo o potencia
\dot{W}_b	Potencia requerida por la bomba
W_{eq}	Trabajo mecánico equivalente
\dot{W}_{eq}	Potencia mecánica equivalente
$(\dot{W}_{eq})_{min}$	Potencia equivalente mínima
$(W_{eq})_{min}$	Trabajo equivalente mínimo
W_p	Trabajo perdido
\dot{W}_p	Potencia perdida
X	Concentración biomasa (MSR)
x_i	Fracción molar del compuesto i en su medio
Y_{MSR}	Rendimiento de los MSR respecto a un determinado sustrato
z	Número de cargas electrónicas positivas en el ion de referencia

RESUMEN

Con el objetivo de analizar termodinámicamente la biotransformación de sulfatos a sulfuros a escala laboratorio en un reactor de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA), la presente investigación inició con la operación durante 28 semanas de un RALLFA con microorganismos sulfatos reductores (MSR), donde se trató el agua proveniente de la operación unitaria de flotación de una empresa minera. Durante la operación del RALLFA se alcanzó una degradación promedio del 79.3% de la demanda química de oxígeno (DQO) y del 84.8% de los sulfatos. La degradación de este último compuesto dio paso a la formación de iones bicarbonato que aumentaron el pH desde 3.02 en el influente hasta 6.83 en el efluente y de sulfuro de hidrógeno que reaccionó con los metales disueltos en el agua. A partir de esta reacción se obtuvo una remoción del 52.8% del cobre, 84.5% del zinc, 62.3% del hierro y 46.4% del plomo en el agua tratada. Los resultados promedio de la experimentación fueron el insumo utilizado para la creación de un modelo de simulación del proceso en el software Aspen Plus® que utilizó el modelo termodinámico ENRTL-RK para describir los equilibrios y disociaciones presentes al interior del RALLFA. Para llevar a cabo el análisis termodinámico del proceso, además de los valores de entalpía y entropía proporcionados por el modelo de simulación, fue necesario plantear una metodología para el cálculo de las exergías químicas de los compuestos iónicos. Una vez desarrollado el análisis termodinámico se plantearon alternativas en el proceso que podrían aumentar la eficiencia del 5.34% que se tiene actualmente hasta el 41%.

Palabras clave: *Biotransformación, sulfatos, sulfuros, reactores de lecho de lodos de flujo ascendente, análisis termodinámico, exergía*

ABSTRACT

With the aim of doing a thermodynamic analysis of the biotransformation of sulfates to sulfides on a laboratory scale upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor, this investigation began with the operation for 28 weeks of a UASB with sulfate-reducing microorganisms (SRM), where the water from the flotation unit operation of a mining company was treated. Average degradations of 79.3% of the chemical oxygen demand (COD) and of 84.8% of the sulfates were achieved during the UASB operation. The degradation of this last compound gave way to the formation of bicarbonate ions that increased the pH from 3.02 in the influent to 6.83 in the effluent, and hydrogen sulfide that reacted with the metals dissolved in the water. From this reaction a removal of 52.8% of the copper, 84.5% of the zinc, 62.3% of the iron and 46.4% of the lead in the treated water was obtained. The average results of the experimentation were the input used for the creation of a simulation model of the process in the Aspen Plus® software that used the ENRTL-RK thermodynamic model to describe the equilibrium and dissociations present inside the UASB. To carry out the thermodynamic analysis of the process, in addition to the enthalpy and entropy values provided by the simulation model, it was necessary to propose a methodology for calculating the chemical exergies of ionic compounds. Once the thermodynamic analysis was developed, alternatives were proposed in the process that could increase the efficiency of 5.34%, which currently has, up to 41%.

Keywords: *Biotransformation, sulfates, sulfides, upflow anaerobic sludge blanket UASB reactors, thermodynamic analysis, exergy*

Capítulo 1 Problemática

1.1. Introducción

En México, el sector minero-metalúrgico cumple un papel fundamental en la economía nacional generando más de 354.000 empleos (Subsecretaría de Minería, 2017) y contribuyendo con el 4 por ciento del Producto Interno Bruto (Secretaría de Economía, 2019). Esta actividad económica representa un fuerte impacto ambiental durante el proceso de extracción y recuperación de metales, por la generación de residuos, puesto que cerca del 95% del material procesado se desecha dentro de unas excavaciones con un dique de contención, denominadas presas de jales¹ (Ojeda-Berra, 2008). A estas presas además del material sólido, llega el agua utilizada en el proceso y que contiene una concentración alta de metales disueltos en forma de sulfatos (Pacheco-Gutiérrez, 2006).

Ante esta situación, se han evaluado diversas opciones que disminuyan el impacto ambiental causado por esta actividad industrial, entre ellas el tratamiento del agua residual a través de diversas tecnologías como son los tratamientos químicos de precipitación, resinas de intercambio iónico, membranas de electrodiálisis y ósmosis inversa, así como procesos biológicos pasivos, mediante humedales artificiales y de forma activa mediante bio-reactores. Con el objetivo de determinar la mejor alternativa de tratamiento, Pacheco-Gutiérrez (2006) desarrolló un estudio donde se evidencian las desventajas de algunos de estos procesos. En el caso de la precipitación química, el agua tratada tiene una alta concentración de sulfatos (>1200 mg/L) o requiere un complejo tren de tratamiento para entregar un efluente en condiciones adecuadas para su vertimiento y/o reúso. Por su parte, el tratamiento con membranas, aunque produce un efluente con alta calidad que puede ser reutilizado en el proceso, genera como subproducto una corriente de salmuera que requiere de un costo adicional para su disposición, que se suma a los altos costos de operación de estos sistemas, al igual

¹La palabra “jal” viene del náhuatl *xalli*, arenas o partículas finas (Cabrera, 2002)

que los tratamientos con resinas de intercambio iónico. Con respecto de los procesos biológicos, los humedales artificiales requieren de una extensión de tierra grande para ser construidos y debido a su patrón de flujo (horizontal, vertical o híbrido), la capacidad hidráulica disminuye gradualmente dando como resultado, que una parte del agua no entre en contacto con los microorganismos que actúan activamente, por lo que no recibe un tratamiento adecuado. Por su parte, los biorreactores tienen costos de operación relativamente bajos (de acuerdo con la fuente de carbono que sea utilizada para complementar la baja concentración que se tiene en esa corriente), producen una cantidad de residuos mínima y permiten recuperar los metales o al menos impedir que vuelvan a disolverse. En esta opción resaltan los biorreactores con microorganismos sulfato-reductores, los cuales tienen la capacidad para degradar un sustrato carbonoso orgánico para obtener energía, utilizando los iones sulfato suspendidos como aceptor terminal de electrones, generando ácido sulfhídrico, que posteriormente reacciona con los iones metálicos precipitando a los metales disueltos como sulfuros y que, posteriormente, pueden ser recuperados de la propia biomasa anaerobia (Ojeda-Berra, 2008; Schlegel, 1997). Para el diseño de un reactor de estas características, un flujo ascendente es más adecuado, con respecto a un flujo descendente, porque permite una mejor conductividad hidráulica y garantiza un mejor contacto del agua con el lecho de microorganismos. En cambio, uno de flujo descendente puede presentar canalización del agua y, por ende, un alto porcentaje de los microorganismos permanecería inactivo (Pacheco-Gutiérrez, 2006). Con este fin, los Laboratorios 301, 302 y 303 de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental del Edificio E-3 Alimentos y Química Ambiental del Conjunto E de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), han puesto en marcha un reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA) a escala de laboratorio para el tratamiento del agua proveniente de la operación unitaria de flotación de una mina cooperante. Durante el periodo de estabilización del RALLFA, se han obtenido remociones de sulfatos de hasta el 47%, así como una disminución de la carga orgánica carbonosa medida como DQO hasta de un 89%, encontrando una mayor concentración de sólidos en el efluente del reactor, lo cual indica la precipitación de sulfuros y, por consiguiente, mayor eficiencia del proceso (Calixto-Cano, 2019; Cuéllar-

Briseño, 2019; Poblete-Mier, 2015; Quiahua-Salvador et al., 2019; Ríos-Vázquez, 2009). Para establecer si este proceso de biotransformación se realiza eficientemente en términos energéticos, se debe proceder con un análisis termodinámico que permita reconocer las irreversibilidades que están inmiscuidas en la operación y la correspondencia entre los recursos utilizados con los resultados obtenidos. En este punto, la exergía cobra un papel fundamental, al posibilitar una medida unificada para medir recursos, flujos, procesos y productividades industriales (Alvarez-Hincapie y Velasquez-Arredondo, 2013; Chen et al., 2009).

En bioprocesos estos análisis han permitido evaluar la eficiencia de diferentes alternativas a la disposición de vinazas producidas por la destilación de etanol (Barrera et al., 2016; Nakashima y de Oliveira Junior, 2020), así como el análisis de varios sistemas de tratamiento de aguas residuales para cuantificar y optimizar su desempeño ambiental (Mora-B. y de Oliveira Jr., 2008) y para evaluar la sustentabilidad ambiental de la degradación anaerobia o digestión como tecnología de valorización para la biomasa (De Meester et al., 2012). A partir de lo anterior, la presente investigación se centra en un análisis termodinámico empleando el concepto de exergía sobre la operación del RALLFA de los Laboratorios de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental para la remoción de sulfatos y precipitación de metales.

1.2. Hipótesis

1. Es posible crear un modelo de simulación de un reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente, RALLFA (UASB reactor, por sus siglas en inglés) a escala de laboratorio que utiliza microorganismos sulfato-reductores para la biotransformación de los metales presentes en el agua de la operación unitaria de flotación en una empresa minera.
2. A partir del modelo de simulación se puede llevar a cabo un análisis termodinámico, empleando el concepto de la exergía, para identificar las partes que son susceptibles de mejora, con el fin de tener un sistema más eficiente en términos energéticos.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo general

Analizar termodinámicamente la biotransformación de sulfatos a sulfuros a escala laboratorio en un reactor de lecho de lodos de flujo ascendente empleando la exergía como base de la evaluación de la eficiencia del proceso.

1.3.2. Objetivos específicos

- Crear un modelo de simulación del proceso a escala laboratorio que se ajuste a los resultados obtenidos durante la etapa experimental.
- Definir las propiedades termodinámicas de los compuestos implicados en la biotransformación de sulfatos a sulfuros: entalpía, entropía y exergía.
- Determinar puntos de optimización del proceso a partir del análisis termodinámico.

1.3.3. Alcance

Para la presente investigación se tomaron los datos experimentales desde el mes de septiembre de 2019 hasta el 20 de marzo de 2020 ya que a partir de ese momento no se pudieron realizar pruebas analíticas químicas al no haber personal de apoyo en los laboratorios. Solamente se ha seguido dando mantenimiento al biorreactor para evitar la muerte de los consorcios microbianos.

Capítulo 2 Marco teórico

A partir de las necesidades propias de esta investigación, la conceptualización de los principales elementos es dada a conocer en este apartado.

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

El reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA) está compuesto básicamente por un tanque vertical, que en su interior contiene una capa de microorganismos (coloquialmente denominados lodos) y en la parte superior un separador de gas-líquido-sólido (SGLS) para la segregación efectiva del biogás producido, el agua tratada y las partículas del lodo (Daud et al., 2018).

El agua a tratar (Influyente) se introduce desde el fondo del reactor y fluye hacia arriba a través de la capa compuesta de gránulos microbianos (1 a 3 mm de diámetro) que, debido a su masa, resisten el lavado o arrastre en el flujo ascendente. Los microorganismos en la capa de lodo degradan los compuestos orgánicos y, como resultado, producen una mezcla de gases (denominada biogás).

El biogás producido en condiciones anaerobias² causa un mezclado interno, lo que ayuda en la formación y mantenimiento de los gránulos biológicos. Posteriormente, en el separador de gas-líquido-sólido (SGLS), las partículas que alcanzaron a ser arrastradas por las burbujas de biogás chocan con el fondo de los deflectores desgasificadores, para volver a caer a la capa de biomasa. Por su parte, el efluente

²La RAE acepta el término anaeróbico algo no muy ortodoxo en español ya que la palabra viene del griego y luego del latín, alfa privativa + aeros + bios, por lo que debe decirse anaerobio y lo mismo ocurre con aerobio. Aunque la RAE haya tomado los términos anglosajones *anaerobic* y *aerobic*, en esta investigación se usarán los adjetivos: anaerobio y aerobio. Hablando de reacciones anaerobias, en el siguiente pie de página se hablará de la digestión, una operación unitaria inherentemente anaerobia que no anaeróbica (nota de la tutora)

clarificado se extrae por la parte superior del reactor (Daud et al., 2018; Tilley et al., 2014).

La operación de este tipo de reactores presenta ventajas operativas y económicas con respecto de los sistemas aerobios, como son: menor producción de biomasa y una mejor capacidad para soportar altas cargas orgánicas y fluctuaciones de temperatura y pH. En el aspecto económico, el RALLFA al tener un diseño sencillo, requiere de un bajo costo de construcción y de operación. Además, la producción constante de biogás disminuye los requerimientos energéticos externos y la utilización de biomasa estabilizada, hace de la operación de estos reactores una propuesta financiera atractiva (Daud et al., 2018; Tare y Nema, s/f; Tilley et al., 2014).

2.2. Microorganismos sulfato-reductores (MSR)

Los microorganismos sulfato reductores (MSR) son un grupo diverso de organismos anaerobios que se extienden ampliamente en ambientes anóxicos, otro término usado para la anaerobiosis, con concentraciones importantes de sulfatos y materia orgánica (Tang et al., 2009). Estos microorganismos obtienen la energía necesaria para sus procesos biológicos al acoplar la oxidación de compuestos orgánicos, con la reducción de sulfato a sulfuro (ecuación 2.1), lo cual los convierte es una fuente interesante de producción bioquímica de sulfuro de hidrógeno (H_2S) (Rabus et al., 2006).



donde CH_2O representa una fuente de carbono simple.

Además de suplir sus requerimientos energéticos, la supervivencia de los MSR está determinada por las condiciones del medio en el cual están presentes. A continuación, se hace un análisis de estas condiciones y sus valores adecuados para el correcto desempeño de estos microorganismos.

2.2.1. Efecto del pH sobre los MSR

El pH es uno de los factores críticos en la operación de un sistema con MSR, puesto que determina la disociación de las diferentes especies químicas que interactúan con los MSR. Aunque se ha evidenciado la acción de estos microorganismos en ambientes extremos, con pH de 2.5 (Tsukamoto et al., 2004) o por arriba de pH 11 (Foti et al., 2007), los efectos inhibitorios del pH son despreciables en un pH cercano a la neutralidad, donde se han observado los mejores rendimientos (Willow y Cohen, 2003; Zhao et al., 2011).

2.2.2. Efecto de la temperatura sobre los MSR

Existen microorganismos sulfato reductores en ambientes psicrófilos, mesófilos y termófilos (Rabus et al., 2006), por lo que es posible encontrar estos microorganismos en un rango amplio de temperaturas. La tasa de reducción de sulfato en ambientes mesófilos ha sido reportada como más alta que la alcanzada en ambientes termófilos o psicrófilos (Sahinkaya et al., 2007). En otra investigación se reportó que, al trabajar en el rango mesófilo, la sulfato reducción se ve favorecida con el aumento de la temperatura (Moosa et al., 2005). En el caso de llevarse a cabo el proceso de sulfato reducción a bajas temperaturas, es necesario un proceso de aclimatación para que los MSR realicen la degradación deseada (Sahinkaya et al., 2007; van den Brand et al., 2014), lo cual abre la posibilidad a desarrollar este proceso en sitios considerados inicialmente como desfavorables por sus condiciones climáticas (van den Brand et al., 2014).

2.2.3. Inhibición por producto (H₂S)

Como se mencionó anteriormente, el principal producto de la acción de los MSR es el H₂S, el cual tiene la particularidad de ser un agente inhibitorio de los mismos MSR, debido a su capacidad para difundirse a través de la membrana celular, generando desnaturalización de proteínas e interfiriendo con el correcto funcionamiento del metabolismo (Paulo et al., 2015). Este efecto es ocasionado por el sulfuro de hidrógeno en su forma no disociada (H₂S), puesto que cuando se encuentra disociado (en sus

formas HS^- o S^{2-}) el compuesto no tiene la capacidad de penetrar la membrana celular (Neculita et al., 2007) y, por lo tanto, no tiene efecto inhibitorio.

La disociación del sulfuro de hidrógeno se da en función del pH del medio. En la Figura 2.1 se presenta el porcentaje de disociación del sulfuro de hidrógeno a 25°C en función del pH y se distinguen con una franja gris suave el rango de pH en el cual operan normalmente los MSR y en una franja gris más intensa el rango de pH óptimo de operación.

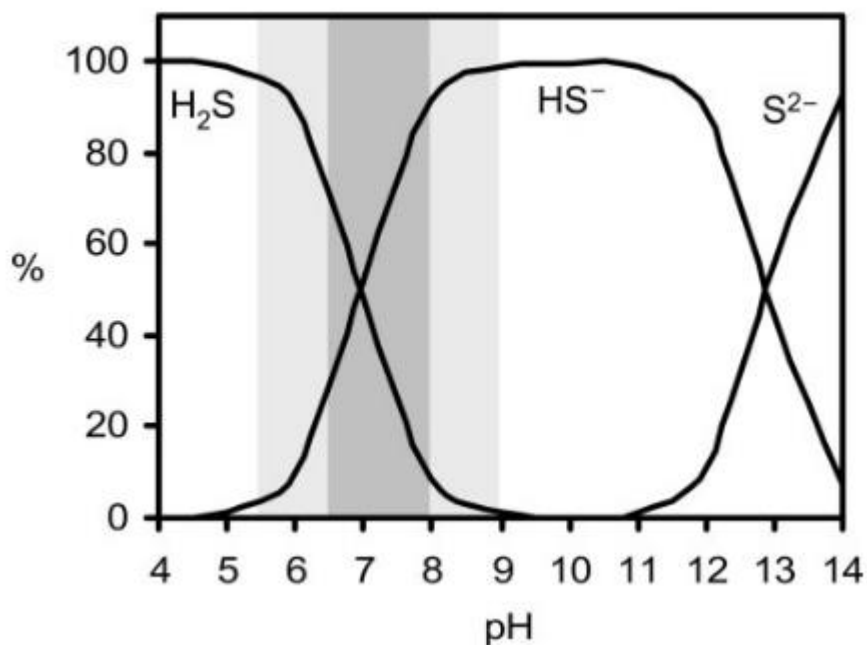


Figura 2.1. Disociación del sulfuro de hidrógeno en función del pH
(Tomado de: Kaksonen y Puhakka, 2007)

A un valor de pH cercano a la neutralidad (exactamente $\text{pH}=6.97$), el 50% del sulfuro de hidrógeno se encuentra sin disociar (H_2S), mientras el otro 50% ya se encuentra disociado (HS^-). Por ello, a este valor de pH los efectos inhibitorios del sulfuro de hidrógeno ya se encuentran atenuados por el nivel de disociación que tiene este compuesto. Por lo tanto, la concentración de este compuesto que tiene un efecto inhibitorio puede variar con las condiciones del medio y, como referencia, se ha

encontrado que esta concentración oscila en el rango de 477 a 617 mg H₂S/L (Neculita et al., 2007).

2.2.4. Inhibición por metales pesados

Los metales pesados son compuestos no biodegradables y, por lo tanto, si no son removidos del sistema se tiende a su acumulación, ocasionando efectos inhibitorios o tóxicos a los MSR, debido a que estos metales tienen la capacidad de reemplazar a los cofactores metálicos en los grupos prostéticos de las enzimas, alterando sus funciones y estructuras (Paulo et al., 2015). Debido a que cada metal tiene un nivel de afinidad diferente para adherirse a las enzimas, las concentraciones que tienen un efecto inhibitorio varían de acuerdo con el metal. Por ejemplo, en el caso del cobre, zinc y plomo, estos efectos han sido evidenciados a concentraciones mayores de 12, 20 y 75 mg/L, respectivamente (Utgikar et al., 2003).

2.3. Precipitación de metales

El sulfuro de hidrógeno formado por los MSR reacciona en su forma disociada con los metales presentes en el medio para formar precipitados de sulfuro metálico (ecuación 2.2) (Muyzer y Stams, 2008) los cuales, posteriormente, pueden ser removidos del sistema.



donde M representa un metal o ion catiónico (Por ejemplo: Fe²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺).

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. Por lo tanto, se deben encontrar las condiciones adecuadas que favorezcan esta reacción, las cuales se explican a continuación.

2.3.1. Efecto de la concentración de H₂S en la precipitación de metales

A partir de la ecuación 2.2 se infiere que la precipitación de metales está directamente relacionada con la cantidad de sulfuro de hidrógeno producido biológicamente. Esto ha sido demostrado por Tokuda et al. (2008), quienes encontraron que una relación equimolar entre el sulfuro de hidrógeno y el ion metálico es suficiente para lograr una precipitación casi completa de un metal en particular y no es afectada por la presencia de otros compuestos. Además, a medida que esta relación aumenta, se favorece la velocidad de precipitación de los sulfuros metálicos formados (Choi et al., 2006). Por lo tanto, la optimización de la formación del sulfuro de hidrógeno por los MSR tiene vital importancia en la posterior precipitación de los metales presentes en el agua a tratar.

2.3.2. Efecto de la temperatura en la precipitación de metales

Un análisis termodinámico de la precipitación del cobre usando sulfuro de hidrógeno fue llevado a cabo por Choi et al. (2006), encontrando que el cambio en la energía libre de Gibbs (ΔG°) de la reacción se hace más negativo conforme aumenta la temperatura; es decir que, a mayor temperatura, la reacción de precipitación tiene una mayor espontaneidad, lo que resulta en un aumento de la velocidad de reacción. Sin embargo, este aumento en la velocidad de reacción no genera un cambio significativo en la eficiencia de precipitación, lo cual permite que el proceso se realice a una menor temperatura con un respectivo aumento en el tiempo de residencia para alcanzar una eficiencia equivalente.

2.3.3. Efecto del pH en la precipitación de metales

El pH incide de dos formas en la precipitación de metales. En primer lugar, determina el nivel de disociación del sulfuro de hidrógeno, por lo que la reacción de precipitación se ve favorecida con los incrementos de pH, puesto que es allí donde se da una mayor disociación de este compuesto (Choi et al., 2006). Además, el pH influye en la solubilidad de las diferentes especies metálicas que se encuentren en el sistema. Esto es de vital interés cuando no se desea la precipitación de metales como carbonatos o hidróxidos, los cuales precipitan a altos valores de pH (Gallegos-García et al., 2009).

Para el caso de desear una precipitación selectiva entre los sulfuros metálicos presentes, la precipitación se lleva a cabo de acuerdo con el valor de pH desde el cual cada sulfuro metálico precipita. Por ejemplo, a un pH inferior a 2 solamente se tiene la precipitación del sulfuro de cobre, entre 2 y 4 inicia la precipitación del sulfuro de zinc, por arriba de un pH de 5 se da la precipitación del sulfuro de hierro y alrededor de un pH de 8 se tiene la precipitación del sulfuro de plomo (Tabla 2.1) (Kaksonen y Puhakka, 2007; Sahinkaya et al., 2009; Tabak et al., 2003; Tokuda et al., 2008).

Tabla 2.1. Precipitación de sulfuros metálicos de acuerdo con el pH del medio

pH	<2	2-4	5-7	≈8
Sulfuro soluble	PbS FeS ZnS	PbS FeS	PbS	-
Sulfuro precipitado	CuS	CuS ZnS	CuS ZnS FeS	CuS ZnS FeS PbS

2.4. Simulación de procesos

La simulación de procesos tiene como objetivo crear un modelo de simulación que represente un proceso físico o químico. Para ello es necesaria la descomposición del proceso en sus elementos constitutivos (por ejemplo, unidades) y el estudio individual de cada uno de ellos, a partir del cálculo de balances de masa y energía, considerando cinéticas de reacción, fenómenos de transporte, así como el equilibrio de fases (Eden, 2012; Gil-Chaves et al., 2015).

Luego de su desarrollo, el modelo de simulación debe ser ajustado y validado con el proceso objeto de estudio, para lo cual son analizados los resultados del modelo sobre características particulares del proceso, como caudales, composiciones, temperaturas, presiones, tamaños de equipos, etc. Una vez desarrollado y validado, el modelo de simulación puede ser utilizado para predecir el desempeño del proceso ante cualquier perturbación a la cual puede estar sometido y, así, aumentar su rendimiento y eficiencia, optimizando el uso de los recursos energéticos, la capacidad de control y

minimizando los costos operativos (Eden, 2012; Espínola-Lozano, 2017; Gil-Chaves et al., 2015).

Actualmente, para el desarrollo de los modelos de simulación son utilizados una gran cantidad de softwares que tienen un amplio alcance en el estudio del comportamiento dinámico de los procesos, así como en los sistemas de control y su respuesta a las perturbaciones inherentes a su operación. Entre ellos destaca el software Aspen Plus®.

2.4.1. Aspen Plus®

Aspen Plus® es un simulador de procesos ampliamente utilizado a escala industrial en la predicción del comportamiento de un proceso o un conjunto de operaciones unitarias (Anexo I). Entre sus características principales está la realización de análisis de sensibilidad y casos de estudio, dimensionamiento y clasificación de equipos, ajuste de datos experimentales, análisis de componentes puros y propiedades de mezclas, así como la estimación y regresión de propiedades fisicoquímicas (Espínola-Lozano, 2017; Gil-Chaves et al., 2015).

Además de los modelos incorporados en su biblioteca, Aspen Plus® permite el enlace con otros softwares para la inclusión de modelos creados por el usuario, a través de subrutinas de *Fortran* u hojas de cálculo de *Excel*, lo cual extiende su uso a una gran variedad de procesos, como los bioprocesos, donde ha sido utilizado para la simulación de la digestión³ o degradación anaerobia para la producción de biogás

³ Aunque la mayoría de los biotecnólogos y bioingenieros usan los términos *digestión anaerobia* por la falta de conocimiento de hace más de cincuenta años, que se usaban los términos de *fermentaciones* para cualquier biorreacción o *digestiones aerobias* (un absurdo). El uso de los dos términos unidos *digestión anaerobia* constituye un pleonasma, ya que la digestión es inherentemente anaerobia, esto es, sin la presencia de oxígeno molecular, por lo que con decir digestión ya se sobreentiende que es anaerobia. En esta investigación se usará el término de manera correcta o se usará su sinónimo: degradación anaerobia (nota de la tutora)

(Lorenzo-Llanes et al., 2020; Peris-Serrano, 2011) o remoción de sulfatos y metales (Kvarnström y Lönntoft, 2013).

La precisión de los resultados obtenidos de una simulación se ven afectados por los criterios utilizados en la estimación de las propiedades del sistema, como entalpías de mezcla y equilibrio físico o químico (O'Connell et al., 2009), por lo que la elección del modelo termodinámico tiene una gran importancia en la precisión del modelo de simulación.

2.4.2. Modelo termodinámico

Un modelo termodinámico es un conjunto de ecuaciones que permiten la estimación de propiedades de componentes puros y de mezcla, como la composición de las fases de vapor y/o líquido. Existen cuatro grupos principales de modelos termodinámicos: el modelo ideal, los modelos de coeficientes de actividad, las ecuaciones de estado y los métodos especiales. Los modelos de coeficientes de actividad (NRTL, UNIQUAC, UNIFAC, etc.) son especialmente útiles para describir la no idealidad en la fase líquida, mientras que las ecuaciones de estado (Peng-Robinson, Redlich–Kwong, etc.) se usan para calcular la no idealidad en la fase de vapor. Sin embargo, en muchas condiciones, las ecuaciones de estado se pueden aplicar también a la fase líquida. Por otro lado, los coeficientes de actividad pueden modelar a la fase sólida. Por lo general, ambos métodos se emplean para determinar la fugacidad en la fase líquida. Por su parte, los modelos especiales no son de libre acceso, debido a que son generados por una industria en específico para sus aplicaciones, como en el caso de la industria petroquímica o la industria polimérica (Gil-Chaves et al., 2015; Sandler, 2015).

2.5. Exergía

La exergía se define como la cantidad máxima de trabajo útil que se puede obtener de una corriente o un sistema hasta que este se equilibra con un entorno de referencia, denominado “estado muerto”, que se supone infinito, en equilibrio y que está

completamente especificado en sus condiciones de temperatura, presión y composición química (Dewulf et al., 2008; Dincer y Rosen, 2013).

Para definir la composición química del “estado muerto”, es necesario considerar un compuesto de referencia para cada elemento químico presente en el sistema a analizar, que muestre una alta estabilidad química en el entorno y/o sea el producto más probable de la interacción de los elementos con otros compuestos comunes en el entorno. Estos compuestos de referencia pueden encontrarse ya sea en la atmósfera (compuestos gaseosos), la hidrósfera (compuestos iónicos disueltos) o la geo o litosfera (compuestos sólidos). Por ejemplo, en el caso del oxígeno (O), el compuesto de referencia es el oxígeno diatómico del aire (O_2), para el calcio (Ca), su compuesto de referencia es el carbonato de calcio ($CaCO_3$) presente en la corteza terrestre, y para el azufre (S) su punto de referencia está en el ion sulfato (SO_4^{2-}) disuelto en el agua de mar (De Meester et al, 2006; Dewulf et al., 2008).

Teniendo como punto de partida la composición química del “estado muerto”, la exergía de una corriente de proceso es calculada siguiendo el esquema presentado en la Figura 2.2 y expresada matemáticamente en la ecuación 2.3.

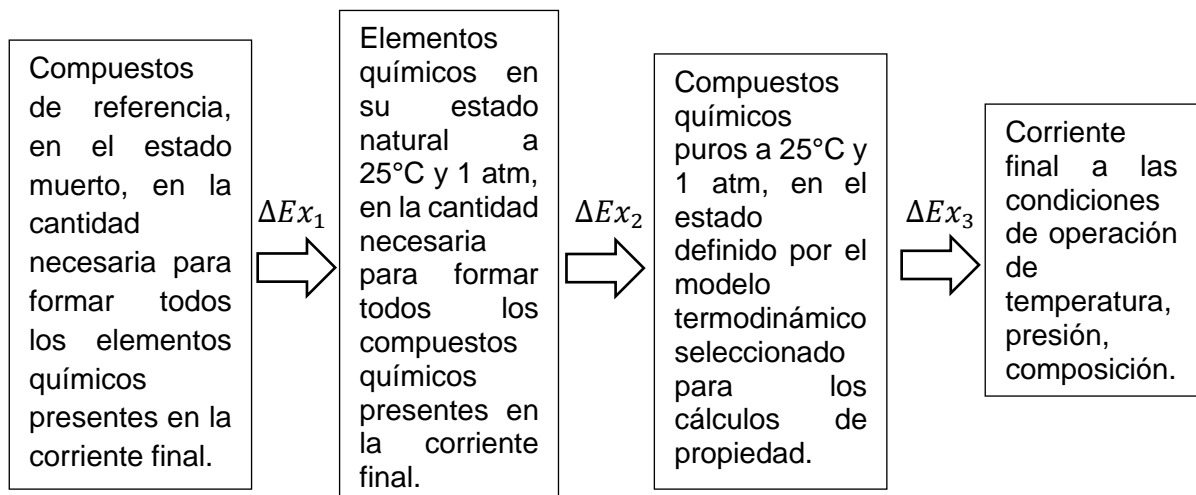


Figura 2.2. Esquema del cálculo de la exergía a partir de los compuestos de referencia en el estado muerto

$$\dot{M}_j ex_j = (\Delta Ex_1)_j + (\Delta Ex_2)_j + (\Delta Ex_3)_j \quad (2.3)$$

donde \dot{M}_j y ex_j corresponden al flujo y exergía molares de la corriente j , respectivamente.

El término $(\Delta Ex_1)_j$ representa la exergía requerida u obtenida de la extracción de los elementos químicos desde los compuestos de referencia en el estado muerto hasta las condiciones estándar de 25°C y 1 atm, en las cantidades presentes en la corriente de proceso y se calcula a partir de la ecuación 2.4.

$$(\Delta Ex_1)_j = \sum_{i=1}^{n_c} \dot{M}_{i,j} ex_{l,i}^\circ = \sum_{i=1}^{n_c} \dot{M}_{i,j} \left[\sum_{l=1}^{n_{el}} (N_l)_i ex_l^\circ \right] \quad (2.4)$$

donde $\dot{M}_{i,j}$ es el flujo molar del compuesto i en la corriente j , $ex_{l,i}^\circ$ es la exergía química estándar de los elementos para el compuesto i , $(N_l)_i$ es el número de moles del elemento l necesarios para formar un mol del compuesto i y ex_l° , la exergía química estándar del elemento l .

El segundo término, $(\Delta Ex_2)_j$, indica la exergía de la formación de los compuestos puros que conforman la corriente j , a partir de los elementos químicos que los constituyen a las condiciones estándar, matemáticamente se expresa con la ecuación 2.5.

$$(\Delta Ex_2)_j = \sum_{i=1}^{n_c} \dot{M}_{i,j} (\Delta g_f^\circ)_i = \sum_{i=1}^{n_c} \dot{M}_{i,j} (\Delta h_f^\circ)_i - T_0 \sum_{i=1}^{n_c} \dot{M}_{i,j} (\Delta s_f^\circ)_i \quad (2.5)$$

donde $(\Delta g_f^\circ)_i$, $(\Delta h_f^\circ)_i$, $(\Delta s_f^\circ)_i$ son las energías de Gibbs, entalpía y entropía molar de formación del compuesto i , respectivamente.

El último término de la ecuación 2.3, $(\Delta Ex_3)_j$, también llamado exergía física, corresponde a la exergía requerida u obtenida de la formación de la corriente de proceso j en las condiciones de operación (temperatura, presión, composición), a partir de los compuestos puros a 25°C y 1 atm. Su cálculo se realiza con la ecuación 2.6.

$$(\Delta Ex_3)_j = (\Delta H_3)_j - T_0 (\Delta S_3)_j \quad (2.6)$$

Sustituyendo las ecuaciones 2.4 a 2.6 en la ecuación 2.3, se tiene como resultado la ecuación 2.7 para el cálculo de la exergía de una corriente j

$$M_j ex_j = \sum_{i=1}^{n_c} \dot{M}_{i,j} ex_{i,i}^\circ + \left[\sum_{i=1}^{n_c} \dot{M}_{i,j} (\Delta h_f^\circ)_i + (\Delta H_3)_j \right] - T_0 \left[\sum_{i=1}^{n_c} \dot{M}_{i,j} (\Delta s_f^\circ)_i + (\Delta S_3)_j \right] \quad (2.7)$$

En el caso de utilizar un software de simulación para describir el proceso, los valores de las propiedades termodinámicas, entalpía y entropía, están determinados por el punto de referencia considerado por el software para sus cálculos, por ejemplo, en el caso de Aspen Plus® se toma como punto de referencia a los elementos químicos que constituyen las corrientes, en su estado natural a 25°C y 1 atm (Aspen Technology Inc., 2013). Haciendo una analogía con el planteamiento mostrado para el cálculo de la exergía (Figura 2.2), el cálculo de estas propiedades está conformado por dos pasos: el paso 2) la formación de los compuestos puros que conforman la corriente j a partir de los elementos químicos que los constituyen a las condiciones estándar y el paso 3) la formación de la corriente de proceso j en las condiciones de operación (temperatura, presión, composición), a partir de los compuestos puros a 25°C y 1 atm. Las ecuaciones 2.8 y 2.9 expresan matemáticamente los cálculos que realiza Aspen Plus® para determinar la entalpía y entropía de una corriente.

$$M_j h_{aspen,j} = (\Delta H_2)_j + (\Delta H_3)_j = \sum_{i=1}^{n_c} \dot{M}_{i,j} (\Delta h_f^\circ)_i + (\Delta H_3)_j \quad (2.8)$$

$$M_j s_{aspen,j} = (\Delta S_2)_j + (\Delta S_3)_j = \sum_{i=1}^{n_c} \dot{M}_{i,j} (\Delta s_f^\circ)_i + (\Delta S_3)_j \quad (2.9)$$

Al incluir estas expresiones en la ecuación 2.7 se tiene como resultado la ecuación 2.10 para el cálculo de exergía de una corriente de proceso j cuando el proceso es modelado en el software Aspen Plus®.

$$\dot{M}_j ex_j = \sum_{i=1}^{n_c} \dot{M}_{i,j} ex_{i,i}^\circ + \dot{M}_j [h_{aspen,j} - T_0 s_{aspen,j}] \quad (2.10)$$

De acuerdo con la ecuación 2.10, para el cálculo de la exergía de una corriente de proceso utilizando el software Aspen Plus®, además de los valores de entalpía y entropía suministrados por el simulador, es necesario conocer la exergía química estándar de los elementos para todos los compuestos presentes en la corriente j .

2.5.1. Exergía química estándar de los elementos y compuestos de referencia

Los compuestos de referencia en sus concentraciones ambientales tienen una exergía igual a cero. Para el cálculo de la exergía química estándar del compuesto de referencia puro, es decir, el trabajo útil necesario para extraer el compuesto de referencia de sus condiciones ambientales (de temperatura, presión y concentración), hasta un estado puro a 25°C y 1 atm [lo que es igual a $(\Delta Ex_1)_i + (\Delta Ex_2)_i$ (ecuación 2.11)], se utilizan datos geoquímicos sobre la presencia relativa o abundancia del compuesto en el entorno natural (“estado muerto”).

$$ex_i^\circ = (\Delta Ex_1)_i + (\Delta Ex_2)_i \quad (2.11)$$

2.5.1.1. Compuestos de referencia gaseosos y sólidos.

En el caso de los compuestos de referencia gaseosos y sólidos, la exergía química estándar de un compuesto de referencia i (ex_i°) se calcula suponiendo un comportamiento de mezcla ideal, de acuerdo con la ecuación 2.12 (De Meester et al., 2006):

$$ex_i^\circ = -RT_0 \ln x_i \quad (2.12)$$

donde R corresponde a la constante de los gases (molar) y x_i es la fracción molar del compuesto de referencia en su medio (sea el aire o la corteza terrestre).

En el presente estudio esto se aplica para los compuestos de referencia presentes en la Tabla 2.2 (De Meester et al., 2006):

Tabla 2.2. Compuestos de referencia gaseosos y sólidos del presente estudio

Elementos en su estado natural		Compuestos de referencia	
Estado natural	Exergía kJ/mol	Compuesto de referencia	Exergía kJ/mol
C (s, grafito)	410.20	CO ₂ (g)	19.87
H ₂ (g)	236.00	H ₂ O (g)	9.49
O ₂ (g)	3.97	O ₂ (g)	3.97
N ₂ (g)	0.72	N ₂ (g)	0.72
Ca (s)	731.60	CaCO ₃ (s)	18.62
Mg (s)	621.10	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ (s)	21.44

Para los elementos O₂ y N₂ el compuesto de referencia es el propio elemento. En consecuencia, la exergía de los elementos es igual a la del compuesto de referencia. Para encontrar la exergía estándar de los elementos: C (s, grafito), H₂ (g), Ca (s) y Mg (s) se aplica la ecuación (2.14) como se explica a continuación.

La ecuación 2.12 calcula la exergía química estándar del compuesto de referencia (ex_i°). En este caso para conocer el valor de la exergía química estándar de los elementos involucrados se parte de la ecuación 2.11, reemplazando los términos $(\Delta Ex_1)_i$ y $(\Delta Ex_2)_i$ por las ecuaciones 2.4 y 2.5, respectivamente. En consecuencia, la exergía química estándar por mol de un compuesto de referencia i está dada por la ecuación 2.13.

$$ex_i^\circ = ex_{i,i}^\circ + (\Delta g_f^\circ)_i = \sum_{l=1}^{n_{el}} (N_l)_i ex_l^\circ + (\Delta g_f^\circ)_i \quad (2.13)$$

Reorganizando la ecuación, se tiene una expresión (ecuación 2.14) para calcular la exergía química estándar de un elemento, ex_i° , considerando una reacción de referencia, que además del elemento objetivo, involucre compuestos de referencia.

$$\sum_{l=1}^{n_{el}} (N_l)_i ex_l^\circ = ex_i^\circ - (\Delta g_f^\circ)_i \quad (2.14)$$

Por ejemplo, para determinar la exergía química estándar del hidrógeno en su estado natural a 25°C y 1 atm (es decir, como H_2), es posible plantear la siguiente reacción de referencia



La ecuación 2.14 para el presente ejemplo queda de la siguiente forma:

$$ex_{H_2}^\circ + \frac{1}{2}ex_{O_2}^\circ = ex_{H_2O}^\circ - (\Delta g_f^\circ)_{H_2O} \quad (b)$$

$$ex_{H_2}^\circ = ex_{H_2O}^\circ - (\Delta g_f^\circ)_{H_2O} - \frac{1}{2}ex_{O_2}^\circ \quad (c)$$

La exergía química estándar del agua y el oxígeno ($ex_{H_2O}^\circ$ y $ex_{O_2}^\circ$) pueden ser calculados a partir de la ecuación 2.12. Tomando las concentraciones de estos compuestos en el aire de la referencia de Oliveira Junior (2013), así como la energía de Gibbs de formación del agua, se tienen los siguientes resultados:

$$ex_{O_2}^\circ = -RT_0 \ln x_{O_2} = -RT_0 \ln \frac{P_{O_2}}{P_{amb}} = -\left(8.314 \frac{kJ}{kmol K}\right)(298.15 K) \ln \frac{20.39 kPa}{101.325 kPa}$$

$$ex_{O_2}^\circ = 3974.262 \frac{kJ}{kmol}$$

$$ex_{H_2O}^{\circ} = -RT_0 \ln x_{H_2O} = -RT_0 \ln \frac{P_{H_2O}}{P_{amb}} = -\left(8.314 \frac{kJ}{Kmol K}\right) (298.15 K) \ln \frac{2.2 kPa}{101.325 kPa}$$

$$ex_{H_2O}^{\circ} = 9493.569 \frac{kJ}{kmol}$$

$$(\Delta g_f^{\circ})_{H_2O} = -228.59 \frac{kJ}{mol}$$

Por lo tanto, la exergía química estándar del hidrógeno es:

$$ex_{H_2}^{\circ} = ex_{H_2O}^{\circ} - (\Delta g_f^{\circ})_{H_2O} - \frac{1}{2} ex_{O_2}^{\circ} = \left(9.49 \frac{kJ}{mol}\right) - \left(-228.59 \frac{kJ}{mol}\right) - \frac{1}{2} \left(3.97 \frac{kJ}{mol}\right)$$

$$ex_{H_2}^{\circ} = 236.095 \frac{kJ}{mol}$$

2.5.1.2. Compuestos de referencia disueltos en el agua de mar

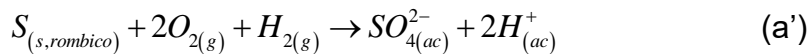
Si el compuesto de referencia es una sustancia disuelta en el agua de mar, la exergía química estándar del elemento (ex_i°) se calcula suponiendo la formación del ion de referencia en una celda electroquímica estándar con electrodo de hidrógeno. Matemáticamente se calcula con la ecuación 2.15 (Szargut et al., 2005).

$$ex_i^{\circ} = k_l \left\{ -\Delta g_f^{\circ} + \frac{1}{2} z (ex_{H_2}^{\circ}) - \sum_l N_{la} ex_{la}^{\circ} - RT_0 [2.303z(pH) + \ln(m_0\gamma)] \right\} \quad (2.15)$$

donde k_l es el número de iones de referencia formados a partir de una molécula del elemento en consideración, Δg_f° es la energía de Gibbs estándar de formación de una molécula del compuesto de referencia del elemento, z es el número de cargas electrónicas positivas en el ion de referencia, N_{la} es el número de moles del l -ésimo elemento adicional en el ion de referencia, ex_{la}° es la exergía química estándar específica del l -ésimo elemento adicional, pH es el pH supuesto al agua de mar (que representa la actividad del ion hidrógeno en el agua de mar), m_{ion} y γ_{ion} son la

molalidad estándar y el coeficiente de actividad del compuesto de referencia en agua de mar.

Por ejemplo, a partir del compuesto de referencia SO_4^{2-} se puede determinar la exergía química estándar del elemento azufre en su estado natural a 25°C y 1 atm (azufre rómbico). En este caso la reacción de formación del ion SO_4^{2-} en una celda electroquímica estándar con electrodo de hidrógeno es la siguiente:



Los parámetros de la ecuación 2.15 quedan de la siguiente manera: $k_l = 1$, $z = -2$, $N_{la} = 2$, porque el elemento adicional corresponde al O_2 , de esta manera, $ex_{la}^\circ = ex_{O_2}^\circ = 3.97 \text{ kJ/mol}$ (valor tomado de la Tabla 2.2), $ex_{H_2}^\circ = 236 \text{ kJ/mol}$ (Tabla 2.2). Los parámetros restantes para resolver la ecuación 2.15 son tomados de Szargut et al. (2005): $(\Delta g_f^\circ)_{SO_4^{2-}} = -744.6 \text{ kJ/mol}$, $pH = 8.1$, $m_{SO_4^{2-}} = 0.0293$ y $\gamma_{SO_4^{2-}} = 0.11$. Con estos valores los términos de la ecuación 2.15 quedan de la siguiente manera:

$$-\Delta g_f^\circ = 744.6 \text{ kJ/mol} \quad \frac{1}{2} z (ex_{H_2}^\circ) = -236 \text{ kJ/mol} \quad \sum_l N_{la} ex_{la}^\circ = 7.84 \text{ kJ/mol}$$

$$RT_0 [2.303z(pH) + \ln(m_0\gamma)] = -106.70 \text{ kJ/mol}$$

Y la ecuación 2.15 para el cálculo de la exergía química estándar del elemento azufre queda así:

$$ex_s^\circ = 744.6 \text{ kJ/mol} - 236 \text{ kJ/mol} - 7.84 \text{ kJ/mol} + 106.70 \text{ kJ/mol} = 607.46 \text{ kJ/mol}$$

Las exergías químicas estándar de los elementos y compuestos de referencia difieren entre un autor u otro de acuerdo con los datos geoquímicos ($x_k, m_{ion}, \gamma_{ion}$) y termodinámicos (ΔG_f°) utilizados; sin embargo, las diferencias existentes son porcentualmente pequeñas. En la Tabla 2.3 se muestran las exergías calculadas por

De Meester et al. (2006) para los elementos y compuestos de referencia presentes en la actual investigación.

Tabla 2.3. Exergía química estándar de los elementos y compuestos de referencia

Elementos en su estado natural		Compuestos de referencia	
Estado natural	Exergía	Compuesto de referencia	Exergía
C (s, grafito)	410.20	CO ₂ (g)	19.87
H ₂ (g)	236.00	H ₂ O (g)	9.49
O ₂ (g)	3.97	O ₂ (g)	3.97
N ₂ (g)	0.72	N ₂ (g)	0.72
S (s, rómbico)	607.20	SO ₄ ²⁻ (ac)	-
Cu (s)	134.10	Cu ²⁺ (ac)	-
Zn (s)	339.10	Zn ²⁺ (ac)	-
Fe (s)	377.80	Fe ₂ O ₃ (s)	17.75
Pb (s)	233.00	Pb Cl ₂ (ac)	-
Na (s)	336.50	Na ⁺ (ac)	-
K (s)	366.70	K ⁺ (ac)	-
Ca (s)	731.60	CaCO ₃ (s)	18.62
Mg (s)	621.10	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ (s)	21.44

Adaptado de: De Meester et al, 2006

2.5.2. Análisis termodinámico empleando el concepto de exergía

Un análisis termodinámico combina los principios de conservación de masa y energía junto con la segunda ley de la termodinámica, mediante el concepto de exergía, para mejorar la eficiencia del uso de la energía y otros recursos a través de la identificación de las ineficiencias en los sistemas existentes. Por ejemplo, se usa en unidades de proceso específicas donde son calculadas transformaciones de la exergía para proponer alternativas para reducir o mitigar ese impacto (Dewulf et al., 2008). A continuación, se describe el planteamiento matemático que deriva en los conceptos utilizados para llevar a cabo un análisis termodinámico empleando el concepto de exergía.

De acuerdo con el principio de conservación de la energía plasmado en la primera ley de la termodinámica, la energía mecánica (trabajo) y la energía térmica (calor) son

energías equivalentes, sin embargo, estas dos energías no son de la misma calidad, ya que el calor solamente puede ser convertido parcialmente a trabajo mecánico, como está plasmado en el postulado de Kelvin-Planck (Dincer y Rosen, 2013). Para poder hacer una equivalencia entre estos dos tipos de energía, es necesario remitirse al teorema de Carnot (ecuación 2.16), el cual determina la eficiencia de la transformación del calor en trabajo de acuerdo con las temperaturas en las cuales se realice el proceso (Sherwood y Dalby, 2018)

$$\eta_{Carnot} = \frac{W}{Q} = \left(1 - \frac{T_{amb}}{T_{ext}}\right) \quad (2.16)$$

De esta manera, la expresión $Q \left(1 - \frac{T_{amb}}{T_{ext}}\right)$, es el trabajo mecánico equivalente que se puede obtener de una cantidad de calor transferida al sistema, de manera que, el trabajo mecánico equivalente total suministrado a un sistema, W_{eq} , está dado por la ecuación 2.17:

$$W_{eq} = W + \sum_{\substack{\text{Fuentes de} \\ \text{calor}}} Q \left(1 - \frac{T_{amb}}{T_{ext}}\right) \quad (2.17)$$

Reescribiendo esta ecuación en términos presentes en los balances de energía y entropía se tiene la ecuación 2.18:

$$W_{eq} = W + Q - \sum_{\substack{\text{Fuentes de} \\ \text{calor}}} Q \left(\frac{T_{amb}}{T_{ext}}\right) \quad (2.18)$$

donde $Q = \sum_{\substack{\text{Fuentes de} \\ \text{calor}}} Q$

En la ecuación 2.19 se presentan los términos $W + Q$ despejados del balance de energía por unidad de tiempo de un sistema abierto en estado estacionario y en la

ecuación 2.20 el término $\sum_{\substack{\text{Fuentes} \\ \text{de calor}}} \frac{\dot{Q}}{T_{ext}}$ despejado del balance de entropía bajo las mismas consideraciones.

$$\dot{W} + \dot{Q} = \sum_{\text{Salidas}} \left[h + g\ell + \frac{1}{2}v^2 \right]_{sal} \dot{M}_{sal} - \sum_{\text{Entradas}} \left[h + g\ell + \frac{1}{2}v^2 \right]_{ent} \dot{M}_{ent} \quad (2.19)$$

$$\sum_{\substack{\text{Fuentes} \\ \text{de calor}}} \frac{\dot{Q}}{T} = \sum_{\text{salidas}} s_{sal} \dot{M}_{sal} - \sum_{\text{entradas}} s_{ent} \dot{M}_{ent} - \dot{S}_{gen} \quad (2.20)$$

Los términos de trabajo y calor, W y Q son positivos cuando se suministran al sistema y negativos cuando el sistema los transfiere al exterior. Sustituyendo las ecuaciones 2.19 y 2.20 (multiplicada por T_{amb}) en la ecuación 2.18 y agrupando los términos comunes, se tiene una nueva expresión para el trabajo mecánico equivalente W_{eq} (ecuación 2.21).

$$\dot{W}_{eq} = \sum_{\text{Salidas}} \left[h + g\ell + \frac{1}{2}v^2 - T_{amb}s \right]_{sal} \dot{M}_{sal} - \sum_{\text{Entradas}} \left[h + g\ell + \frac{1}{2}v^2 - T_{amb}s \right]_{ent} \dot{M}_{ent} + T_{amb} \dot{S}_{gen} \quad (2.21)$$

En esta ecuación se distinguen dos tipos de términos, los términos que no dependen de la trayectoria que sigue el sistema, ni de la naturaleza reversible o irreversible del proceso y los que sí tienen esta dependencia. En el primer grupo se encuentran los términos asociados a las propiedades de las corrientes de entrada y salida y, en el segundo grupo, se encuentra el último término de la derecha ($T_{amb} \dot{S}_{gen}$), el cual es siempre positivo y aumenta con las irreversibilidades del proceso.

A partir de este planteamiento, en el caso de que la operación del sistema sea una operación reversible, donde la generación de entropía es igual cero, si el resultado de la ecuación 2.21 es un número positivo, indica la cantidad mínima de trabajo

equivalente que requiere el sistema para realizar sus procesos, por su parte, si el número es negativo, representa la cantidad máxima de energía útil que puede ser obtenida del sistema. En el caso de una operación que presenta irreversibilidades (generación de entropía), el término $T_{amb}\dot{S}_{gen}$ indica la cantidad de trabajo equivalente adicional que se debe proporcionar al sistema debido a las irreversibilidades y se considera un trabajo perdido. Por lo tanto, el trabajo mecánico equivalente total suministrado a un sistema está conformado por el trabajo equivalente mínimo $((W_{eq})_{min})$, que requiere el sistema para realizar sus procesos y el trabajo perdido (W_p) debido a las irreversibilidades existentes en el sistema (ecuación 2.22).

$$\dot{W}_{eq} = (\dot{W}_{eq})_{min} + \dot{W}_p \quad (2.22)$$

Al comparar las ecuaciones 2.21 y 2.22 se obtienen las expresiones matemáticas para el cálculo del trabajo equivalente mínimo (ecuación 2.23) y el trabajo perdido (ecuación 2.24).

$$(\dot{W}_{eq})_{min} = \sum_{Salidas} \left[h + g\ell + \frac{1}{2}v^2 - T_{amb}s \right]_{sal} \dot{M}_{sal} - \sum_{Entradas} \left[h + g\ell + \frac{1}{2}v^2 - T_{amb}s \right]_{ent} \dot{M}_{ent} \quad (2.23)$$

$$\dot{W}_p = T_{amb}\dot{S}_{gen} \quad (2.24)$$

Adicionalmente, en gran parte de las aplicaciones, los términos de energía cinética y potencial pueden ser considerados despreciables, con lo cual, el cálculo de $(W_{eq})_{min}$ se limita a la ecuación 2.25:

$$(\dot{W}_{eq})_{min} = \sum_{Salidas} [h - T_{amb}s]_{sal} \dot{M}_{sal} - \sum_{Entradas} [h - T_{amb}s]_{ent} \dot{M}_{ent} \quad (2.25)$$

Como se mencionó anteriormente, si el resultado de la ecuación 2.25 es un número negativo, este representa la cantidad de energía útil que puede ser obtenida del sistema. Para obtener la cantidad máxima de energía útil del sistema, se requiere que

el primer término de la derecha, es decir, el asociado a las corrientes de salida tenga el menor valor posible. Esto se obtiene cuando las corrientes de salida alcanzan el equilibrio con el entorno considerado como el estado de referencia de sus propiedades termodinámicas. Por ejemplo, cuando el cálculo de las propiedades termodinámicas está dado por un software de simulación, como Aspen Plus®, el estado de referencia está dado por los elementos químicos en su estado natural a 25°C y 1 atm (Aspen Technology Inc., 2013). Sin embargo, en las aplicaciones prácticas, el entorno con el cual una corriente puede alcanzar el equilibrio es el ambiente o, como se definió anteriormente, el “estado muerto” y no sus elementos químicos a 25°C y 1 atm. Por lo tanto, para obtener la máxima energía útil del sistema, hace falta considerar la energía útil que se puede obtener desde los elementos químicos a 25°C y 1 atm hasta el ambiente, que corresponde al término (ΔEx_1) definido en la ecuación 2.4. Agregando este término a la ecuación 2.25, se tiene una nueva expresión para $(W_{eq})_{min}$ (ecuación 2.26):

$$\begin{aligned} (\dot{W}_{eq})_{min} = & \sum_{Salidas} \left(\sum_{i=1}^{n_c} \dot{M}_i ex_{t,i}^{\circ} \right)_{sal} + [h_{aspen} - T_{amb} s_{aspen}]_{sal} \dot{M}_{sal} - \sum_{Entradas} \left(\sum_{i=1}^{n_c} \dot{M}_i ex_{t,i}^{\circ} \right)_{ent} \\ & + [h_{aspen} - T_{amb} s_{aspen}]_{ent} \dot{M}_{ent} \end{aligned} \quad (2.26)$$

En esta ecuación se observa que los términos que se deben calcular para cada una de las corrientes de entrada y salida corresponden a la definición de exergía (ecuación 2.10). De esta manera, el $(W_{eq})_{min}$ es equivalente a la diferencia de exergía entre las corrientes de salida y entrada del sistema (ecuación 2.27):

$$(\dot{W}_{eq})_{min} = \sum_{salidas} \dot{M}_{sal} ex_{sal} - \sum_{entradas} \dot{M}_{ent} ex_{ent} \quad (2.27)$$

De acuerdo con la definición dada anteriormente para la exergía como la cantidad máxima de trabajo útil que se puede obtener de una corriente, la ecuación 2.27 es consistente en que la diferencia de exergía entre las corrientes que salen y entran de un sistema, sea el máximo trabajo útil que se puede obtener de dicho sistema.

El máximo trabajo útil que se puede obtener del sistema, o el mínimo trabajo que debe ser suministrado, depende exclusivamente de las condiciones de entrada y salida del sistema. Por consiguiente, este no es un punto de optimización del sistema, como sí lo es el trabajo perdido, el cual es proporcional a las irreversibilidades del proceso. En consecuencia, un análisis termodinámico debe identificar los puntos del proceso donde se tiene un mayor trabajo perdido, para encontrar alternativas en la operación que conduzcan a su disminución y, por consiguiente, aumenten la eficiencia del proceso.

Luego de un análisis termodinámico se espera alcanzar una mayor eficiencia al menor costo bajo las condiciones técnicas, económicas y legales prevalecientes, al tiempo que se tienen en cuenta las consecuencias y objetivos éticos, ecológicos y sociales (Dincer y Rosen, 2013).

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

Capítulo 3 Metodología

3.1. Obtención del agua proveniente de la operación unitaria de flotación de una mina cooperante

El agua objeto de estudio fue suministrada por una mina cooperante ubicada en el municipio de Zacazonapan, Estado de México, México, a los Laboratorios 301, 302 y 303 del Edificio E-3 Alimentos y Química Ambiental del Conjunto E de la Facultad de Química, donde era almacenada a una temperatura de 4°C.

3.2. Operación del reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA)

3.2.1. Influyente y efluente del RALLFA

Diariamente se alimentaron de manera intermitente 149 mL de agua proveniente de la operación unitaria de flotación de la mina cooperante, 1 mL de ácido láctico, $C_3H_6O_3$, de una solución acuosa al 85% en masa (marca MEYER), como fuente de carbono y 0.4 g de bicarbonato de sodio, $NaHCO_3$ (marca J.T Baker) como fuente de alcalinidad al RALLFA. El reactor cuenta con dimensiones de 300 mm de altura y un diámetro externo de 120 mm, teniendo un volumen total de 2.2 L y un volumen de trabajo de 1.9 L (Ojeda-Berra, 2008; Ríos Vázquez, 2009). Para mantener el volumen de líquido constante dentro del reactor, fue necesario retirar la misma cantidad de efluente.

3.2.2. Seguimiento del RALLFA

Durante 28 semanas se llevó a cabo el seguimiento de la operación del RALLFA, el cual se mantuvo a una temperatura constante de 28°C, con el fin de observar su comportamiento a la temperatura ambiente de la zona donde se encuentra la mina cooperante, con miras a un futuro escalamiento del proceso en esa localidad. Diariamente se realizó la determinación del pH en el influente y efluente líquido del reactor y dos veces por semana la determinación de sulfuros, sulfatos y demanda química de oxígeno (DQO) en ambas corrientes. La concentración de metales

disueltos (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} y Pb^{2+}) en el influente fue caracterizada tres veces durante el periodo de monitoreo y en el efluente fue caracterizada dos veces por semana.

En el caso del producto gaseoso se realizó un montaje de su captura constituido por tres etapas (Anexo F). La primera etapa estaba compuesta por una solución alcalina de carbonato de calcio a saturación, que tenía como objetivo la absorción del dióxido de carbono, CO_2 , formado en el reactor. Posteriormente, se ubicó una solución saturada de acetato de zinc, $\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$, donde el sulfuro de hidrógeno, H_2S , que salía del reactor en fase gaseosa reaccionaba, formando sulfuro de zinc que pudo ser cuantificado mediante la técnica de sulfuros y, de esta forma, se tuvo una medida indirecta de la cantidad de H_2S que abandonaba el reactor en fase gaseosa. En la última etapa del montaje se encontraba una solución de hidróxido de sodio, a partir de la cual se medía el volumen desplazado del metano, CH_4 , formado en el RALLFA. Todas las mediciones fueron realizadas de acuerdo con las normas mexicanas vigentes (Ver Anexo A). En la Figura 3.1 se presenta un esquema del montaje realizado para la operación del RALLFA

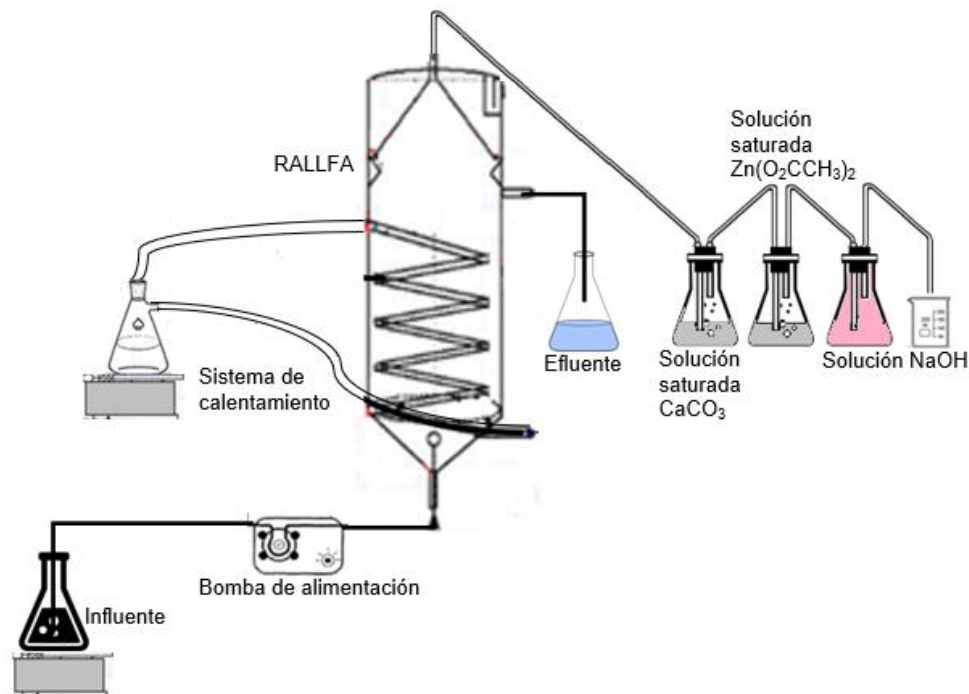


Figura 3.1. Esquema de la operación del RALLFA

3.3. Creación del modelo de simulación

Se procedió a realizar un modelo de simulación de la biotransformación de sulfatos a sulfuros y la posterior precipitación de metales empleando el software de simulación Aspen Plus®, con el objetivo de tener un modelo de simulación que representara de forma fehaciente los resultados experimentales obtenidos durante la operación del RALLFA y que fuera la base para el posterior análisis termodinámico del proceso.

3.3.1. Compuestos presentes en el modelo de simulación

A partir de la caracterización experimental (sección 3.2.2) y caracterizaciones previas suministradas por la empresa minera cooperante, fueron identificados los compuestos que debían ser incluidos en el modelo de simulación. Los equilibrios y disociaciones considerados en el sistema fueron determinados a partir del uso de la herramienta de Aspen Plus®, *Electrolytes Wizard*.

3.3.2. Modelo termodinámico

El modelo termodinámico seleccionado fue el conocido como ENRTL-RK que se basa en el modelo de coeficientes de actividad NRTL para la fase líquida y la ecuación de estado Redlich–Kwong para la fase gaseosa. Esta modelación permitió el estudio de las contribuciones de cada uno de los efectos de forma separada y el cálculo del coeficiente de actividad de cada componente de la mezcla, teniendo en cuenta la presencia de los electrolitos.

3.3.3. Secciones y etapas de la simulación

Con el objetivo de observar el comportamiento de los compuestos y su distribución a lo largo del reactor, el RALLFA fue dividido en 10 secciones en el modelo de simulación.

Cada sección estuvo conformada por dos etapas, una etapa inicial, denominada etapa bioquímica, donde se daba la formación biológica del sulfuro de hidrógeno. La segunda etapa, denominada etapa fisicoquímica, en la cual se tuvo un interés vital sobre las

disociaciones y equilibrios de las especies químicas, se consideró principalmente el sulfuro de hidrógeno por su reacción con los iones metálicos para la formación de los sulfuros metálicos y su consecuente precipitación y separación del agua de la operación unitaria de flotación.

Previo al RALLFA fue ubicado un intercambiador de calor *IC1* que calentaba la corriente de alimentación desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de operación.

Posterior al RALLFA, fueron ubicados los intercambiadores de calor *IC2* e *IC3* que enfriaban las corrientes de salida desde la temperatura de operación hasta la temperatura ambiente. Estos últimos dos intercambiadores, aunque no existían en el proceso real, fueron agregados por su utilidad para cálculos del posterior análisis termodinámico.

3.3.3.1. Etapa bioquímica

En cada una de las diez secciones del RALLFA, la etapa bioquímica fue modelada utilizando un reactor estequiométrico (denominado *RBIO*) para describir la degradación de la materia orgánica (ácido láctico) y la transformación de los sulfatos a sulfuros por los MSR (ecuación 3.1):



Para el cálculo de la velocidad de reacción en este reactor se evaluaron tres modelos cinéticos. Un modelo cinético de tipo Monod doble (ecuación 3.2), empleando los parámetros cinéticos propuestos por Mattei et al. (2015) (modelo cinético 1) y dos modelos cinéticos de tipo Monod sencillo (ecuación 3.3), para los parámetros cinéticos de Torner-Morales y Buitrón, (2010) (modelo cinético 2) y de Tang et al. (2007) (modelo cinético 3).

$$\rho = \frac{\mu_{max} X}{Y_{MSR}} \frac{C_{Lac}}{K_{S,Lac} + C_{Lac}} \frac{C_{SO_4^{2-}}}{K_{S,SO_4^{2-}} + C_{SO_4^{2-}}} \quad (3.2)$$

$$\rho = \frac{\mu_{max} X}{Y_{MSR}} \frac{C_{Lac}}{K_{S,Lac} + C_{Lac}} \quad (3.3)$$

donde μ_{max} es la velocidad máxima de crecimiento o proliferación de la biomasa, X la concentración de biomasa en el sistema, Y_{MSR} es el rendimiento de los microorganismos sulfato reductores con respecto de un determinado sustrato, C_{Lac} y $C_{SO_4^{2-}}$ las concentraciones de ácido láctico y sulfatos, respectivamente, $K_{S,SO_4^{2-}}$ y $K_{S,Lac}$ son las constantes de afinidad de los MSR hacia los sulfatos y el ácido láctico, respectivamente y, finalmente, ρ es la velocidad de reacción. La Tabla 3.1 presenta los parámetros cinéticos utilizados en cada uno de los modelos cinéticos evaluados, en el modelo cinético 2 se reporta el término $\frac{\mu_{max} X}{Y_{MSR}}$ y no los parámetros por separado.

Tabla 3.1. Parámetros cinéticos tomados de estudios previos

Modelo cinético	μ_{max} , h ⁻¹	X^a , mol/L	Y_{MSR}^b , mol/mol	$K_{S,Lac}$, mol/L	$K_{S,SO_4^{2-}}$, mol/L	Ref
1	2.0417x10 ⁻¹	-	9.556 x10 ⁻²	1.7 x10 ⁻⁴	4.6844x10 ⁻⁶	Mattei et al., 2015
2	$\frac{\mu_{max} X}{Y_{MSR}} = 3.71x10^{-3}$		$\frac{mol\ sulfatos}{h\ L}$	1.603x10 ⁻³	-	Torner-Morales y Buitrón, 2010
3	1 x10 ⁻¹	1.17 x10 ⁻³	5.393 x10 ⁻²	2.7 x10 ⁻²	-	Tang et al., 2007

^aCalculado usando una composición de biomasa de C₅H₇O₂N (113.115 g/mol) (Maia et al., 2016)

^bmol MSR/mol ácido láctico

En los tres casos se consideró el efecto de inhibición de los microorganismos debido al pH. Para ello, los modelos cinéticos fueron multiplicados por un factor de inhibición de pH, $I_{pH,MSR}$ (ecuación 3.4), propuesto por Batstone et al., (2002) para los procesos de degradación anaerobia y que ha sido previamente utilizado en procesos con MSR (Kvarnström y Lönntoft, 2017):

$$I_{pH,MSR} = e^{\left[-3 \left(\frac{pH - pH_{UL,eSRB}}{pH_{UL,eSRB} - pH_{LL,eSRB}} \right)^2 \right]}; \quad pH < pH_{UL,eSRB} \quad (3.4)$$

donde $pH_{LL,eSRB}$ es el límite inferior de inhibición parcial por pH y $pH_{UL,eSRB}$ es el límite superior; es decir, si el sistema presenta un pH inferior a $pH_{LL,eSRB}$ se tiene una inhibición completa de los MSR y a un pH superior al $pH_{UL,eSRB}$ no existe inhibición. Estos límites son fijados en 1.3 y 6.75, respectivamente por Kvarnström y Lönntoft (2017).

En el actual estudio no se consideraron las inhibiciones por producto (H_2S) o metales pesados, debido a que las concentraciones de estos compuestos en el sistema (sección 4.1) no alcanzaron los valores de concentraciones inhibitorias expuestos en la sección 2.3 del presente documento, tampoco se consideró el efecto de un cambio de temperatura, debido a que la temperatura fue constante durante toda la experimentación y como se mencionó previamente, en el presente estudio también se quiso observar el comportamiento de los MSR a la temperatura ambiental de operación si el proceso fuese escalado en la empresa minera cooperante.

Los modelos cinéticos fueron agregados al software de simulación Aspen Plus® a través de la herramienta *Block Calculator*, que se utilizó para definir la extensión de la reacción (unidades de mol h^{-1}) en cada *RBIO*. Para tener consistencia en las unidades, la velocidad de reacción calculada con los modelos cinéticos (unidades de $\text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$) se multiplicó por el volumen de cada sección del reactor.

Para ajustar los resultados de los modelos cinéticos con los datos experimentales, la velocidad de reacción se multiplicó por un parámetro P, que indicó el grado de precisión de los modelos cinéticos para describir el rendimiento experimental del RALLFA, por ejemplo, un parámetro P de 1 indicaba una precisión del 100% del modelo cinético con los datos experimentales.

En el Anexo B se presenta el código de programación utilizado en la herramienta *Block Calculator* (utilizando el lenguaje de programación de Fortran).

3.3.3.2. Etapa fisicoquímica

En esta etapa se consideró que el sulfuro de hidrógeno producido bioquímicamente alcanzó un equilibrio entre sus formas disociadas (HS^- , S^{2-}) y no disociada (H_2S). La cantidad de sulfuro de hidrógeno que se encontraba en cada una de estas formas y fases estaba dictada por las condiciones del medio (pH, temperatura), que tenían un efecto directo en la formación de los sulfuros metálicos y su consecuente precipitación. Este comportamiento fue considerado a partir de los cálculos inherentes del modelo termodinámico ENRTL-RK. Un separador *SEP* fue utilizado para separar la fracción de H_2S que abandonó el RALLFA en fase gaseosa, acompañado de una fracción de CO_2 . El reactor estequiométrico *RMETAL* utilizado para esta etapa consideró las reacciones de formación de sulfuros metálicos expresadas en las ecuaciones 3.5 a 3.8:



La fracción de HS^- que reaccionó con cada uno de los metales y el porcentaje de sulfuro de hidrógeno que abandonó el sistema en fase gaseosa en cada sección del reactor fueron ajustados para satisfacer las concentraciones de los iones metálicos disueltos y sulfuros en el efluente líquido, así como la cantidad de sulfuros en la corriente gaseosa caracterizados experimentalmente.

3.3.4. Validación del modelo de simulación

Durante el desarrollo del modelo de simulación se evaluó constantemente su capacidad para calcular las cantidades de cada sustancia de interés en los efluentes líquido y gaseoso del reactor, caracterizados durante el periodo de monitoreo o

seguimiento del RALLFA. En este paso fueron ajustados los parámetros de la simulación necesarios para tener la mayor precisión posible en los datos obtenidos.

3.4. Cálculo de exergías

En la sección 3.3 se menciona que el modelo de simulación consideró la presencia de compuestos moleculares y compuestos iónicos, y que el cálculo de propiedades para los dos tipos de compuestos fue especificado por el modelo termodinámico ENRTL-RK completamente. La exergía química de los elementos para los compuestos moleculares fue directamente calculada con la ecuación 2.4 utilizando la exergía química estándar de los elementos en su estado natural (Tabla 2.3). Por ejemplo, en el caso del ácido láctico ($C_3H_6O_3$), el cálculo de la exergía química de los elementos ($ex_{l,C_3H_6O_3}^\circ$) es el siguiente:

$$ex_{l,C_3H_6O_3}^\circ = \left[\sum_{l=1}^{n_{el}} (N_l)_{C_3H_6O_3} ex_l^\circ \right] = 3(ex_C^\circ) + 3(ex_{H_2}^\circ) + \frac{3}{2}(ex_{O_2}^\circ) = 3(410.2) + 3(236.0) + \frac{3}{2}(3.97)$$

$$ex_{l,C_3H_6O_3}^\circ = 1944.5 \text{ kJ / mol}$$

Sin embargo, en el caso de los cálculos de exergía, la literatura existente no reporta valores para los compuestos iónicos, tal como se observa en la Tabla 2.3. Por ello, fue necesario desarrollar un procedimiento para calcular la exergía química estándar de los elementos para los compuestos iónicos. A continuación, se describe el procedimiento ejecutado.

3.4.1. Exergía química de los compuestos iónicos

El procedimiento adoptado dividió los iones en dos grupos: I) Los iones considerados como compuestos de referencia, por ejemplo, Cu^{2+} , K^+ , Na^+ , SO_4^{2-} , Zn^{2+} y II) Los iones cuya exergía podía ser calculada a partir de la exergía de otro ión mediante una reacción iónica.

3.4.1.1. Exergía química estándar de los iones considerados compuestos de referencia

En el ambiente natural (agua de mar estándar), el ion se encuentra en su concentración ambiental (x_i) en una solución acuosa real y, en este estado, su exergía es igual a cero. En las condiciones estándar, donde $T = T_0$, la diferencia de exergía y la energía de Gibbs del ion entre los dos estados, solución ideal y solución de agua de mar real, son iguales. Por lo tanto, la exergía de un ion en el estado de referencia (una solución acuosa ideal de 1 molal), ex_{ion}° , que es el compuesto de referencia en el ambiente natural, es definida por la ecuación 3.9:

$$ex_{ion}^\circ = -RT_0 \ln(m_{ion}\gamma_{ion}) \quad (3.9)$$

Para el cálculo de la exergía de una corriente que contenga el ion en cuestión, el valor requerido corresponde a la exergía química estándar de los elementos que conforman el ion, $ex_{l,ion}^\circ$, en lugar de la exergía del ion en el estado de referencia, ex_{ion}° . Para definir el término que era requerido se recurrió a la ecuación 2.14, donde el compuesto i , fue reemplazado por el ion. Las ecuaciones 3.9 y 3.10 se utilizaron para determinar la exergía de los elementos de los compuestos iónicos que fueron considerados como compuestos de referencia.

$$ex_{l,ion}^\circ = ex_{ion}^\circ - (\Delta g_f^\circ)_{ion} \quad (3.10)$$

Los compuestos iónicos que son considerados compuestos de referencia (De Meester et al., 2006; Szargut et al., 2005) e hicieron parte del modelo de simulación fueron: Cu^{2+} , K^+ , Na^+ , SO_4^{2-} y Zn^{2+} . En el Anexo C se reportan los datos de m_{ion} , γ_{ion} y $(\Delta g_f^\circ)_{ion}$ utilizados en esta sección. La Tabla 3.2 presenta la exergía química estándar de los compuestos iónicos considerados compuestos de referencia presentes en este estudio, ex_{ion}° , (calculada con la ecuación 3.9) y la exergía de los elementos que componen dichos iones, $ex_{l,ion}^\circ$ (calculada con la ecuación 3.10).

Tabla 3.2. Exergía química estándar de los compuestos iónicos considerados compuestos de referencia y sus elementos

Compuesto iónico	ex_{ion}°	$ex_{l,ion}^{\circ}$
Cu ²⁺	56.1419	-9.3781
Zn ²⁺	48.3384	195.6384
SO ₄ ²⁻	14.2229	758.6229
Na ⁺	2.8566	264.7566
K ⁺	12.4566	294.9566

Para ejemplificar los cálculos se toma el ion sodio (Na⁺). En el anexo mencionado se encuentra que: $\gamma_{Na^+} = 0.65$, $m_{Na^+} = 0.486$ y $(\Delta g_f^{\circ})_{Na^+} = -261.9 \text{ kJ/mol}$. Por lo tanto, la exergía del ion sodio $ex_{Na^+}^{\circ}$ en el estado natural corresponde a:

$$ex_{Na^+}^{\circ} = -0.008314 \frac{\text{kJ}}{\text{mol K}} 298.15 \text{ K} \ln(0.486 \cdot 0.65) = 2.86 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Y la exergía química estándar de los elementos que conforman el ion, ex_{l,Na^+}° , calculado con la ecuación 3.10, es:

$$ex_{l,Na^+}^{\circ} = ex_{Na^+}^{\circ} - (\Delta g_f^{\circ})_{Na^+} = 2.86 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - \left(-261.9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) = 264.76 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

3.4.1.2. Exergía química estándar de los iones a partir de la exergía química estándar de otros iones

Para los iones que no fueron considerados compuestos de referencia, se propuso una reacción iónica que involucró, además del ion cuya exergía se buscaba, iones con valores de exergía conocidos. La ecuación 3.11 representa la ecuación iónica de forma general.

$$\sum_i g_i A_i = 0 \tag{3.11}$$

donde ν_i es el coeficiente estequiométrico de la especie i en la reacción y A_i es la fórmula de la especie i . Como se mencionó anteriormente, en condiciones estándar, el cambio de exergía de la reacción es igual al cambio de energía de Gibbs de la reacción, como se expresa en la ecuación 3.12:

$$\sum_i \nu_i ex_i^\circ = \sum_i \nu_i (\Delta g_f^\circ)_i \quad (3.12)$$

Resolviendo la ecuación 3.12 para determinar la exergía química estándar del ion en cuestión, ex_{ion}° , se tiene como resultado la ecuación 3.13:

$$ex_{ion}^\circ = (\Delta g_f^\circ)_{ion} + \frac{1}{\nu_{ion}} \sum_{i \neq ion} \nu_i [(\Delta g_f^\circ)_i - ex_i^\circ] \quad (3.13)$$

Con esta ecuación se calculó la exergía química estándar de los compuestos iónicos que no fueron considerados como compuestos de referencia, una vez obtenido este valor, con la ecuación 3.10, se determinó la exergía de los elementos de los iones restantes. En la Tabla 3.3 se presentan las reacciones iónicas propuestas de acuerdo con el procedimiento planteado.

Tabla 3.3. Reacciones iónicas propuestas

Compuesto iónico	Reacción iónica
Fe^{2+}	$Fe^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow FeSO_4$
Pb^{2+}	$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4$
HCO_3^-	$HCO_3^- + Na^+ \rightarrow NaHCO_3$
H^+	$2 H^+ + SO_4^{2-} \rightarrow H_2SO_4$
S^{2-}	$S^{2-} + 2 Na^+ \rightarrow Na_2S$
Mg^{2+}	$Mg^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow MgSO_4$
Ca^{2+}	$Ca^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow CaSO_4$
HS^-	$HS^- + H^+ \rightarrow H_2S$
CO_3^{2-}	$CO_3^{2-} + 2 H^+ \rightarrow CO_2 + H_2O$
OH^-	$OH^- + H^+ \rightarrow H_2O$
HSO_4^-	$HSO_4^- + H^+ \rightarrow H_2SO_4$

Para los compuestos iónicos Fe^{2+} , Pb^{2+} , HCO_3^- , H^+ , S^{2-} , Mg^{2+} y Ca^{2+} fue necesario el valor de la exergía química estándar de los compuestos iónicos SO_4^{2-} o Na^+ , los cuales ya habían sido previamente calculados (Tabla 3.2). Por su parte, para los compuestos iónicos HS^- , CO_3^{2-} , OH^- y HSO_4^- , fue requerida la exergía química del H^+ , acabada de calcular.

Por ejemplo, para el compuesto iónico Fe^{2+} , la ecuación 3.13 queda de la siguiente manera:

$$ex_{Fe^{2+}}^{\circ} = (\Delta g_f^{\circ})_{Fe^{2+}} + \left[(\Delta g_f^{\circ})_{SO_4^{2-}} - ex_{SO_4^{2-}}^{\circ} \right] - \left[(\Delta g_f^{\circ})_{FeSO_4} - ex_{FeSO_4}^{\circ} \right] \quad (3.13 \text{ bis})$$

Los valores de $(\Delta g_f^{\circ})_{Fe^{2+}}$, $(\Delta g_f^{\circ})_{SO_4^{2-}}$, $(\Delta g_f^{\circ})_{FeSO_4}$ son tomados del Anexo C. El valor de $ex_{SO_4^{2-}}^{\circ}$ de la Tabla 3.2 y el valor de $ex_{FeSO_4}^{\circ}$ se calcula de acuerdo con la ecuación 2.13, con lo cual el cálculo queda de la siguiente manera.

$$ex_{Fe^{2+}}^{\circ} = -78.87 + [(-744.4) - 14.22] - [(-820.80) - 172.14] = 155.45 \text{ kJ / mol}$$

Y el cálculo de $ex_{l,Fe^{2+}}^{\circ}$ con la ecuación 3.10 es:

$$ex_{l,Fe^{2+}}^{\circ} = ex_{Fe^{2+}}^{\circ} - (\Delta g_f^{\circ})_{Fe^{2+}} = 155.45 \text{ kJ / mol} - (-78.87) \text{ kJ / mol} = 234.72 \text{ kJ / mol}$$

La Tabla 3.4 muestra los resultados obtenidos para los compuestos iónicos no considerados compuestos de referencia. En la Tabla 3.5 se presenta la exergía química estándar de los elementos en todos los compuestos presentes en el modelo de simulación, la cual fue utilizada para el cálculo de la exergía de las corrientes de proceso y en la Tabla 3.6 la exergía química estándar de los compuestos (ecuación 2.13).

Tabla 3.4. Exergía química estándar de los compuestos iónicos no considerados compuestos de referencia y de sus elementos

Compuesto iónico	ex_{ion}°	$ex_{l,ion}^{\circ}$
Fe ²⁺	155.4471	234.3171
Pb ²⁺	65.1171	89.5171
HCO ₃ ⁻	19.0484	605.8984
H ⁺	46.2586	46.2586
S ²⁻	836.4869	750.6869
Mg ²⁺	22.8171	477.6171
Ca ²⁺	34.5771	588.1171
HS ⁻	808.9914	796.9414
CO ₃ ²⁻	31.7379	559.6379
OH ⁻	34.4464	191.7264
HSO ₄ ⁻	48.9814	804.8814

Tabla 3.5. Exergía química estándar de los elementos en los compuestos presentes en el modelo de simulación

Compuesto	Fase	kJ/mol	Compuesto	Fase	kJ/mol
H ₂ O	Líquida	237.9850	FeS	Sólida	985.0000
C ₃ H ₆ O ₃	Líquida	1944.5550	PbS	Sólida	840.2000
NaHCO ₃	Sólida	870.6550	H ⁺	Acuosa	46.2586
Cu ²⁺	Acuosa	-9.3781	CO ₃ ²⁺	Acuosa	559.6379
Zn ²⁺	Acuosa	195.6384	S ²⁻	Acuosa	750.6869
Fe ²⁺	Acuosa	234.3171	CO ₂	Gaseosa	414.1700
Pb ²⁺	Acuosa	89.5171	OH ⁻	Acuosa	191.7264
SO ₄ ²⁻	Acuosa	758.6229	H ₂ SO ₄	Líquida	851.1400
CuSO ₄	Sólida	749.2400	HSO ₄ ⁻	Acuosa	804.8814
ZnSO ₄	Sólida	954.2400	Na ₂ SO ₄	Sólida	1288.1400
FeSO ₄	Sólida	992.9400	K ₂ SO ₄	Sólida	1348.5400
PbSO ₄	Sólida	848.1400	MgSO ₄	Sólida	1236.2400
HCO ₃ ⁻	Acuosa	605.8984	CaSO ₄	Sólida	1346.7400
H ₂ S	Gaseosa	843.2000	Na ⁺	Acuosa	264.7566
HS ⁻	Acuosa	796.9414	K ⁺	Acuosa	294.9566
CuS	Sólida	741.3000	Mg ²⁺	Acuosa	477.6171
ZnS	Sólida	946.3000	Ca ²⁺	Acuosa	588.1171

Tabla 3.6. Exergía química estándar de los compuestos presentes en el modelo de simulación

Compuesto	Fase	kJ/mol	Compuesto	Fase	kJ/mol
H ₂ O	Líquida	0.8450	FeS	Sólida	884.6000
C ₃ H ₆ O ₃	Líquida	1426.3550	PbS	Sólida	741.5000
NaHCO ₃	Sólida	19.6559	H ⁺	Acuosa	46.2586
Cu ²⁺	Acuosa	56.1419	CO ₃ ²⁺	Acuosa	31.7379
Zn ²⁺	Acuosa	48.3384	S ²⁻	Acuosa	836.4869
Fe ²⁺	Acuosa	155.4471	CO ₂	Gaseosa	19.7800
Pb ²⁺	Acuosa	65.1171	OH ⁻	Acuosa	34.4464
SO ₄ ²⁻	Acuosa	14.2229	H ₂ SO ₄	Líquida	161.2400
CuSO ₄	Sólida	87.0400	HSO ₄ ⁻	Acuosa	48.9810
ZnSO ₄	Sólida	82.7400	Na ₂ SO ₄	Sólida	17.9400
FeSO ₄	Sólida	172.1400	K ₂ SO ₄	Sólida	27.1400
PbSO ₄	Sólida	35.1400	MgSO ₄	Sólida	65.6400
HCO ₃ ⁻	Acuosa	19.0484	CaSO ₄	Sólida	37.6400
H ₂ S	Gaseosa	809.8000	Na ⁺	Acuosa	2.8566
HS ⁻	Acuosa	808.9914	K ⁺	Acuosa	12.4566
CuS	Sólida	687.6000	Mg ²⁺	Acuosa	22.8174
ZnS	Sólida	745.0100	Ca ²⁺	Acuosa	24.5771

Es importante acotar que los valores de esta última tabla deben ser siempre positivos, como efectivamente lo son, porque representan el trabajo útil necesario para formar el compuesto a las condiciones estándar a partir de sus elementos constituyentes en su estado natural. En el caso de tener valores negativos para la exergía química estándar de un compuesto, esto indica que los compuestos de referencia en su estado natural involucrados no son adecuados y deben ser reemplazados (De Meester et al., 2006).

3.5. Propiedades termodinámicas de las corrientes de proceso

Los valores de entalpía y entropía de las corrientes de proceso fueron tomados directamente del modelo de simulación de Aspen Plus®. Por su parte, la exergía fue calculada con la ecuación 2.10, a partir de la entalpía y entropía de Aspen Plus® y de la exergía de los elementos en los compuestos ($ex_{l,i}^{\circ}$), calculada en la sección anterior y resumidas la Tabla 3.5.

3.6. Análisis termodinámico

Con el modelo de simulación validado y las propiedades termodinámicas de cada una de las corrientes del proceso especificadas (entalpía, entropía, exergía), se llevó a cabo el análisis termodinámico del proceso. Los sistemas a analizar fueron: El intercambiador de calor *IC1* y el RALLFA (conformado por sus diez secciones y el mezclador de las corrientes gaseosas formadas en cada sección). De esta forma, se analizó el proceso desde la adecuación de la corriente que ingresa al RALLFA hasta las corrientes de salida de este, tal como ocurrió durante la experimentación. Para complementar los cálculos se estimó la carga térmica suministrada por el sistema de calentamiento que permitió mantener la temperatura constante en el RALLFA y el trabajo mecánico utilizado para ingresar la corriente de alimentación dentro del RALLFA. Posteriormente, se analizó que ocurriría si el proceso terminara con las corrientes a la temperatura ambiental en lugar de la temperatura de operación del RALLFA. Para ello, fueron analizados los Intercambiadores *IC2* e *IC3* a la salida del sistema.

3.6.1. Carga térmica del sistema de calentamiento

La carga térmica que fue suministrada por el sistema de calentamiento ($\dot{Q}_{S.C}$) al proceso para mantener la temperatura del RALLFA constante, correspondió al calor transferido del RALLFA al ambiente ($Q_{RALLFA \rightarrow Amb}$) menos el calor generado por las reacciones exotérmicas que ocurrieron al interior del RALLFA (Q_{RALLFA}) (ecuación 3.14)

$$Q_{S.C} = Q_{RALLFA \rightarrow Amb} - Q_{RALLFA} \quad (3.14)$$

Para el cálculo del término $Q_{RALLFA \rightarrow Amb}$ se utilizó la ley de enfriamiento de Newton (ecuación 3.15):

$$Q_{RALLFA \rightarrow Amb} = UA_T \Delta T \quad (3.15)$$

donde U es el coeficiente de transferencia de calor, A_T el área de transferencia de calor y ΔT la diferencia de temperatura entre el RALLFA y el ambiente.

El coeficiente de transferencia de calor (U) fue calculado de acuerdo con el método propuesto en la ISO 6946:2017, donde es definido por la ecuación 3.16:

$$U = \frac{1}{R_{TOT}} \quad (3.16)$$

R_{TOT} es la resistencia térmica total (ecuación 3.17) en la cual se considera la resistencia térmica de las superficies interna ($R_{S,I}$) y externa ($R_{S,E}$), así como la resistencia térmica del material (R_M).

$$R_{TOT} = R_{S,I} + R_M + R_{S,E} \quad (3.17)$$

La resistencia térmica de las superficies interna ($R_{S,I}$) y externa ($R_{S,E}$) depende de las condiciones ambientales, así como de la dirección de la carga térmica. En la ISO 6946:2017 se presentan unos valores convencionales de resistencia cuando la superficie es el aire, los cuales son tomados en el presente estudio: $R_{S,I} = 0.1 \text{ m}^2 \text{ K/W}$ y $R_{S,E} = 0.04 \text{ m}^2 \text{ K/W}$. La resistencia térmica del material fue calculada con la ecuación 3.18 (ISO6946:2017).

$$R_M = \frac{d}{\lambda} \quad (3.18)$$

donde d representa el espesor del material (en este caso 2 mm) y λ la conductividad térmica del material, que tiene un valor de 1 W/m K para el vidrio de acuerdo con la ISO10456:2007.

Durante la operación, el reactor se encontró aislado térmicamente en su parte inferior y a lo largo del mismo. Sin embargo, en la parte superior no y es por esta superficie

donde se dio la transferencia de calor con el ambiente (Anexo F). El reactor presenta un diámetro externo de 114 mm, por lo cual el área de transferencia A_T fue igual a 0.01021 m^2 .

La diferencia de temperatura promedio entre el RALLFA y el ambiente fue de 10 K.

De acuerdo con la información anterior:

$$Q_{RALLFA \rightarrow Amb} = \frac{1}{0.1 + 0.002 + 0.04} \left[\frac{W}{m^2 K} \right] 0.01021 [m^2] 10 [K] = 0.719 [W] = 62.1 \left[\frac{kJ}{día} \right]$$

Y la carga térmica suministrada por el sistema de calentamiento queda definida por la ecuación 3.19:

$$Q_{S.C} = 62.1 \left[\frac{kJ}{día} \right] - Q_{RALLFA} \quad (3.19)$$

3.6.2. Potencia de la bomba de alimentación

La potencia requerida por la bomba (\dot{W}_b) que ingresaba la corriente de alimentación al RALLFA, fue calculada con la ecuación 3.20:

$$\dot{W}_b = \dot{V} \Delta P \quad (3.20)$$

donde \dot{V} es el flujo volumétrico de la alimentación y ΔP el diferencial de presión, el cual era igual a la columna de agua dentro del reactor. Adicionalmente, se consideró una eficiencia del 70% para la bomba de alimentación. En la Tabla 3.7 se presentan los cálculos realizados para cada uno de los sistemas analizados.

Tabla 3.7. Ecuaciones utilizadas para el análisis termodinámico

Parámetro a calcular	Ecuación
Trabajo equivalente mínimo	$(\dot{W}_{eq})_{min} = \sum_{salidas} \dot{M}_{sal} ex_{sal} - \sum_{entradas} \dot{M}_{ent} ex_{ent}$
Trabajo equivalente	$\dot{W}_{eq} = \dot{W} + \sum_{Fuentes\ de\ calor} \dot{Q} \left(1 - \frac{T_{amb}}{T_{ext}} \right)$
Generación de entropía	$\dot{S}_{gen} = \sum_{salidas} s_{sal} \dot{M}_{sal} - \sum_{entradas} s_{ent} \dot{M}_{ent} - \sum_{Fuentes\ de\ calor} \frac{\dot{Q}}{T_{ext}}$
Trabajo perdido	$\dot{W}_p = T_{amb} \dot{S}_{gen}$ $\dot{W}_p = \dot{W}_{eq} - (\dot{W}_{eq})_{min}$

3.7. Análisis de sensibilidad en Aspen Plus®

Posterior al análisis termodinámico del caso base, se decidió hacer un análisis de sensibilidad en Aspen Plus® para evaluar la respuesta del proceso a la variación del pH en la corriente de alimentación al RALLFA. El pH fue la variable seleccionada dada su influencia en la degradación biológica de los sulfatos y la posibilidad de ser ajustado en la corriente de alimentación mediante la adición o eliminación del bicarbonato de sodio. El rango evaluado fue desde un pH de 1.77 hasta 6.23, donde se consideraron 100 escenarios con variaciones de pH entre este intervalo.

Con los resultados del análisis de sensibilidad, se procedió a hacer un nuevo análisis termodinámico, los sistemas seleccionados fueron el IC1 y el RALLFA, pero esta vez considerado como una sola unidad y no como las diez secciones más el mezclador de las corrientes gaseosas. Para llevar a cabo los cálculos del análisis termodinámico fue necesario contar con la entalpía y entropía molares, así como los flujos molares totales y por componente de las corrientes involucradas para cada uno de los 100 escenarios, con los cuales se calcularon los valores totales para cada corriente de entalpía, entropía y exergía. El análisis termodinámico correspondiente se realizó de acuerdo con la Tabla 3.7. A continuación se presentan los resultados de esta investigación y su discusión.

Capítulo 4 Resultados y discusión

4.1. Operación del reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA)

El reactor fue evaluado o monitoreado en el periodo comprendido desde el mes de septiembre del año 2019 hasta el mes de marzo del año 2020, teniendo un total de 28 semanas. A continuación se presentan los resultados obtenidos durante todo el periodo⁴ evaluado.

4.1.1. Degradación de la DQO

En la Figura 4.1 se presentan las concentraciones de DQO en el influente y efluente del reactor RALLFA, donde se logra una remoción promedio de DQO de 79.3%.

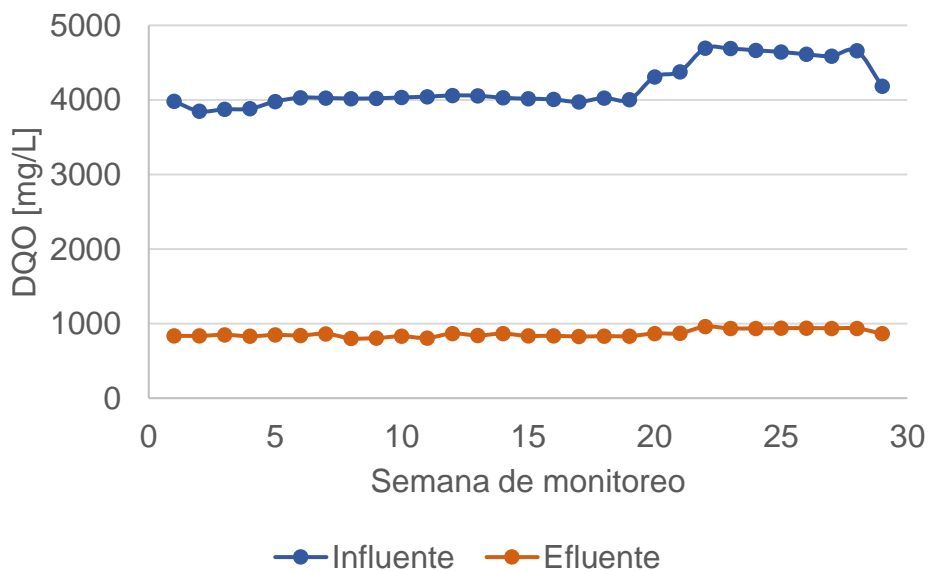


Figura 4.1. Comportamiento de la DQO en el RALLFA

4 Período o periodo: Del latín *periōdus*, y este del griego *περίοδος* *períodos*. **2.** m. Espacio de tiempo que incluye toda la duración de algo (<https://dle.rae.es/per%C3%ADodo>)

La degradación de DQO en el proceso demuestra la actividad biológica que ocurre dentro del reactor. Para conocer la acción específica de los MSR se debe analizar la transformación de sulfatos a sulfuros dentro del RALLFA.

4.1.2. Transformación de sulfatos a sulfuros

La Figura 4.2 presenta la concentración de sulfatos durante el periodo de monitoreo⁵, donde se alcanza una degradación promedio del 84.8% de los sulfatos en el interior del RALLFA, la cual es atribuida a la acción de los MSR.

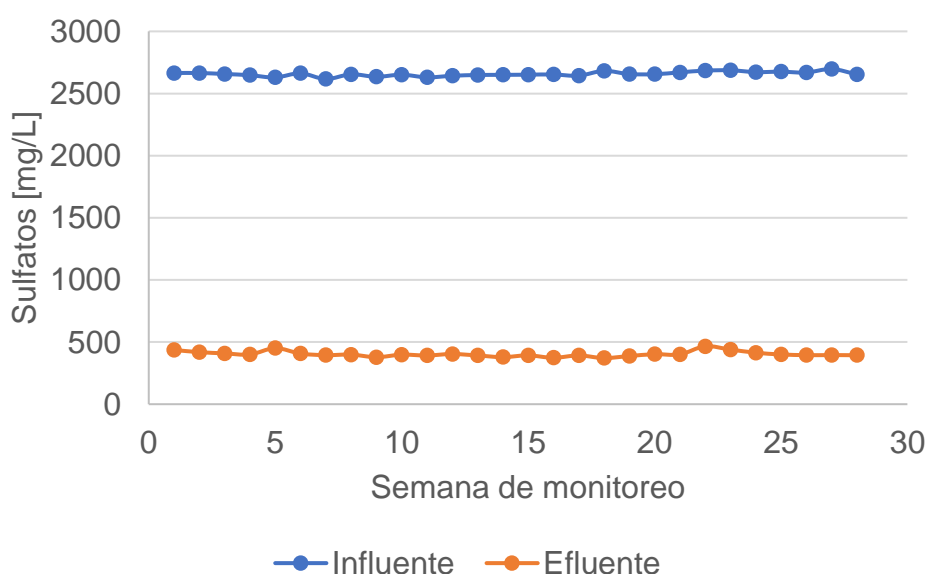


Figura 4.2. Comportamiento de los sulfatos en el RALLFA

De acuerdo con la ecuación 2.1, esta degradación tiene como resultado la generación de sulfuros al interior del RALLFA, que se confirmó experimentalmente con el aumento de la concentración de sulfuros, desde 1.18 mg/L en el influente hasta una concentración promedio en el efluente líquido de 104.84 mg/L en el mismo lapso⁶

5 Monitorear: **1. Verbo transitivo.** Observar mediante aparatos especiales el curso de uno o varios parámetros fisiológicos o de otra naturaleza para detectar posibles anomalías (<https://dle.rae.es/monitorear#PecQj5S>)

6 Lapso: Del latín *lapsus*, *-us* 'deslizamiento, caída'. **2.** m. Tiempo entre dos límites (<https://dle.rae.es/lapso?m=form>)

(Figura 4.3). A su vez, 102.83 mg/día de sulfuros abandonaron, en promedio, el RALLFA por la corriente gaseosa.

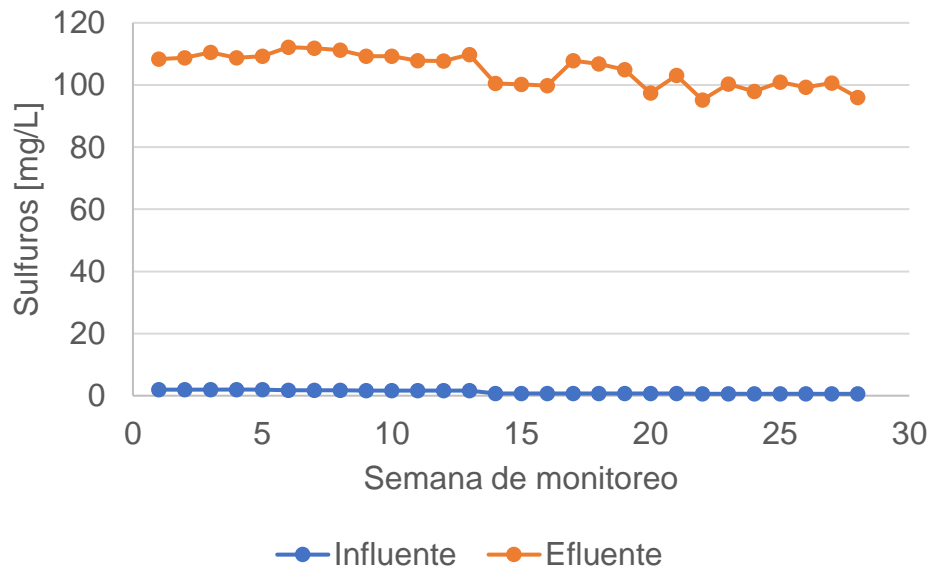


Figura 4.3. Comportamiento de los sulfuros en la fase líquida del RALLFA

Es importante aclarar que en los efluentes líquido y gaseoso no se contabilizaron la totalidad de sulfuros generados por los MSR, puesto que una parte de estos reaccionaba con los iones metálicos presentes en el medio.

4.1.3. Valor de pH

Además de la formación de sulfuros, la degradación de los sulfatos por los MSR también generó iones bicarbonatos (ecuación 2.1), lo cual repercutió de forma directa en el aumento del pH en el RALLFA.

Durante el periodo de monitoreo del reactor se presentó un pH promedio de 3.02 en el influente, y un pH promedio de 6.83 en el efluente líquido, como se ilustra en la Figura 4.4. Las variaciones de pH durante el periodo de monitoreo fueron muy pequeñas, evidenciando la estabilidad del reactor. La transformación de sulfatos a sulfuros, así como el aumento del pH, demostraron la acción biológica de los MSR agrupada en la etapa bioquímica del proceso. La parte fisicoquímica estuvo determinada por la

precipitación de los iones metálicos presentes en el influente del reactor y es analizada a continuación.

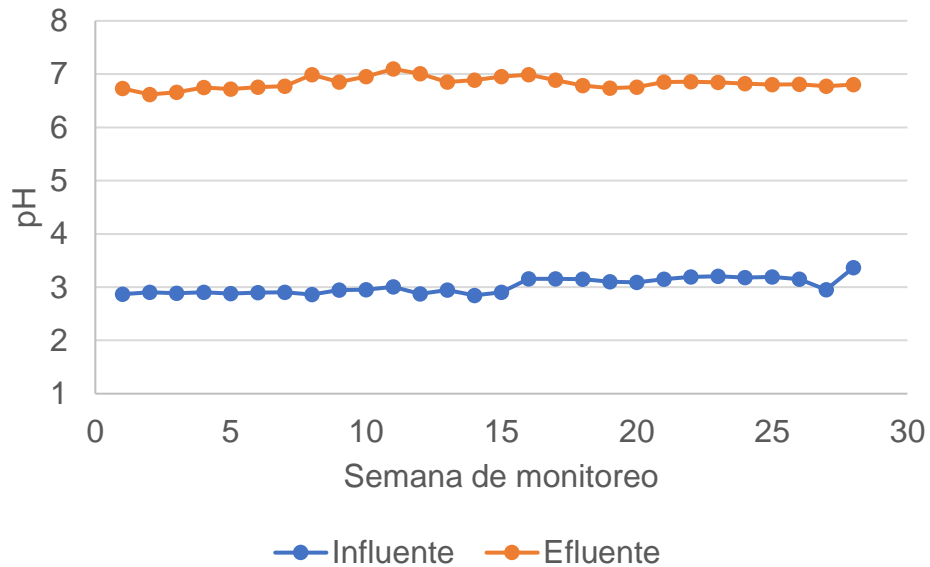


Figura 4.4. Comportamiento del pH en la fase líquida del RALLFA

4.1.4. Precipitación de los metales

Ante la presencia de iones metálicos en el medio, parte de los sulfuros generados por los MSR reaccionaron con estos metales, llevándose a cabo la formación de sulfuros metálicos (ecuación 2.2), los cuales, al presentar una baja solubilidad, precipitaron.

En la Tabla 4.1 se tiene la caracterización promedio del influente para los cuatro metales analizados (Cu, Zn, Pb y Fe) y en la Figura 4.5 se observa la concentración de cobre, zinc, hierro y plomo en el efluente del reactor durante el periodo de seguimiento analítico, donde se alcanzó un porcentaje de remoción promedio del 52.8% del cobre, 84.5% del zinc, 46.4% del plomo y 62.3% del hierro en la fase líquida.

Esta diferencia quedó en fase sólida en el interior del reactor en forma de sulfuros metálicos que pudieran estar ocluidos con los gránulos de biomasa o separados en forma de precipitados.

Tabla 4.1. Caracterización de los iones metálicos disueltos en el influente del RALLFA

Metal	mg/L	Desviación estándar
Cobre	0.187	0.002
Zinc	8.881	0.191
Hierro	4.445	0.376
Plomo	1.226	0.014

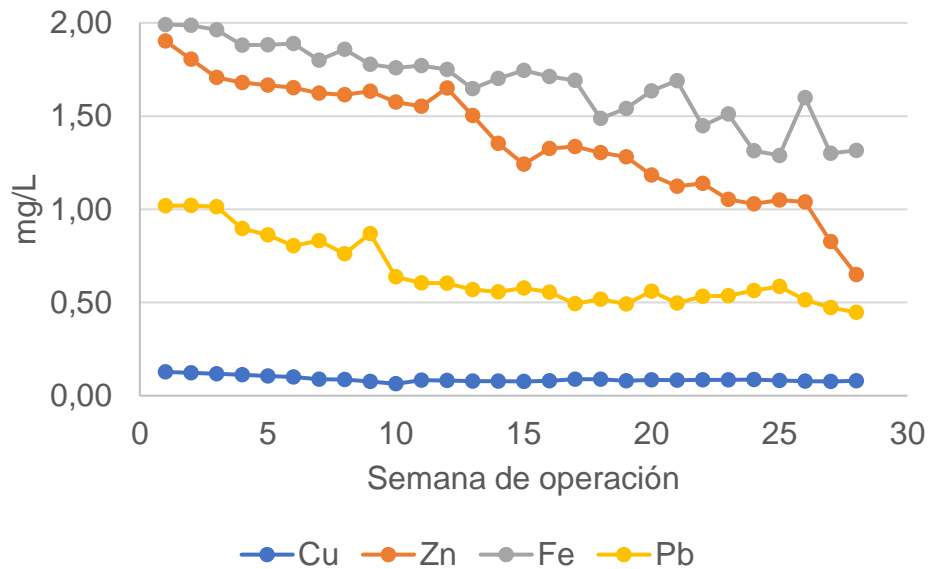


Figura 4.5. Comportamiento de los iones metálicos disueltos en el efluente líquido del RALLFA

4.2. Modelo de simulación

4.2.1 Compuestos presentes en el modelo de simulación

A partir de las caracterizaciones experimentales llevadas a cabo durante la operación del RALLFA (sección 4.1) se consideró inicialmente que el influente del proceso estaba constituido por agua, ácido láctico, bicarbonato de sodio, iones metálicos de cobre, zinc, hierro, plomo y una concentración importante de sulfatos. Para cumplir la condición de electroneutralidad de las corrientes, los iones fueron incluidos en el sistema a través de una molécula neutra, teniendo en cuenta que la cantidad de los iones en su forma disociada fuera equivalente a su valor experimental, por lo cual, los

iones metálicos y los sulfatos fueron considerados al inicio de la simulación como sulfatos metálicos (CuSO_4 , ZnSO_4 , FeSO_4 y PbSO_4). Para satisfacer la cantidad de sulfatos en el modelo de simulación, se recurrió a la adición de nuevos sulfatos considerando los cationes presentes en la caracterización suministrada por la empresa minera cooperante. Estos fueron: sodio, potasio, magnesio y calcio.

Adicionalmente a los compuestos presentes en el influente, en el modelo de simulación también fueron definidos los compuestos producidos en la etapa bioquímica y fisicoquímica del RALLFA. Estos compuestos fueron: H_2S , HCO_3^- , CuS , ZnS , FeS y PbS . En el montaje experimental para la cuantificación de la corriente gaseosa no se presentó desplazamiento de metano, por lo cual, en el modelo de simulación no se consideró su formación ni su presencia en el sistema. Definidos todos los compuestos anteriormente mencionados, se procedió a utilizar la herramienta de Aspen Plus® *Electrolytes Wizard* para determinar las disociaciones y equilibrios en los cuales participaban estos compuestos, las cuales se encuentran en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Disociaciones y equilibrios considerados en el modelo de simulación

Tipo	Estequiometría
Disociación	$\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$
Disociación	$\text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$
Disociación	$\text{FeSO}_4 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$
Disociación	$\text{PbSO}_4 \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$
Disociación	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
Disociación	$\text{K}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{K}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
Disociación	$\text{MgSO}_4 \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$
Disociación	$\text{CaSO}_4 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$
Disociación	$\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{Na}^+$
Equilibrio	$\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$
Equilibrio	$\text{H}_2\text{S} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HS}^-$
Equilibrio	$\text{HS}^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$
Equilibrio	$\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{OH}^- + \text{H}^+$
Equilibrio	$\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$
Equilibrio	$\text{H}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$
Equilibrio	$\text{HSO}_4^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$

Una vez definidas las disociaciones y equilibrios, se pudieron especificar todos los compuestos moleculares e iónicos que hicieron parte del modelo de simulación y que se enlistan en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Compuestos presentes en el modelo de simulación

ID del componente	Tipo	Nombre del componente
H ₂ O	Convencional	Agua
C ₃ H ₆ O ₃	Convencional	Ácido láctico
NaHCO ₃	Convencional	Bicarbonato de sodio
Cu ⁺⁺	Convencional	Ion cobre
Zn ⁺⁺	Convencional	Ion zinc
Fe ⁺⁺	Convencional	Ion hierro
Pb ⁺⁺	Convencional	Ion plomo
SO ₄ ⁻	Convencional	Ion sulfato
CuSO ₄	Convencional	Sulfato de cobre
ZnSO ₄	Convencional	Sulfato de zinc
FeSO ₄	Convencional	Sulfato de hierro
PbSO ₄	Convencional	Sulfato de plomo
HCO ₃ ⁻	Convencional	Ion bicarbonato
H ₂ S	Convencional	Sulfuro de hidrógeno
HS ⁻	Convencional	Ion sulfuro de hidrógeno
CuS	Sólido	Sulfuro de cobre
ZnS	Sólido	Sulfuro de zinc
FeS	Sólido	Sulfuro de hierro
PbS	Sólido	Sulfuro de plomo
H ⁺	Convencional	Ion hidrógeno
CO ₃ ⁻	Convencional	Ion carbonato
S ⁻	Convencional	Ion sulfuro
CO ₂	Convencional	Dióxido de carbono
OH ⁻	Convencional	Ion hidróxido
H ₂ SO ₄	Convencional	Ácido sulfúrico
HSO ₄ ⁻	Convencional	Ion bisulfato
Na ₂ SO ₄	Convencional	Sulfato de sodio
K ₂ SO ₄	Convencional	Sulfato de potasio
MgSO ₄	Convencional	Sulfato de magnesio
CaSO ₄	Convencional	Sulfato de calcio
Na ⁺	Convencional	Ion sodio
K ⁺	Convencional	Ion potasio
Mg ⁺⁺	Convencional	Ion magnesio
Ca ⁺⁺	Convencional	Ion calcio

4.2.2. Diagrama de flujo del modelo de simulación

En la Figura 4.6 se presenta el diagrama de flujo en Aspen Plus® del modelo de simulación desarrollado, en el que se distinguen las diez secciones en las que se dividió el reactor.

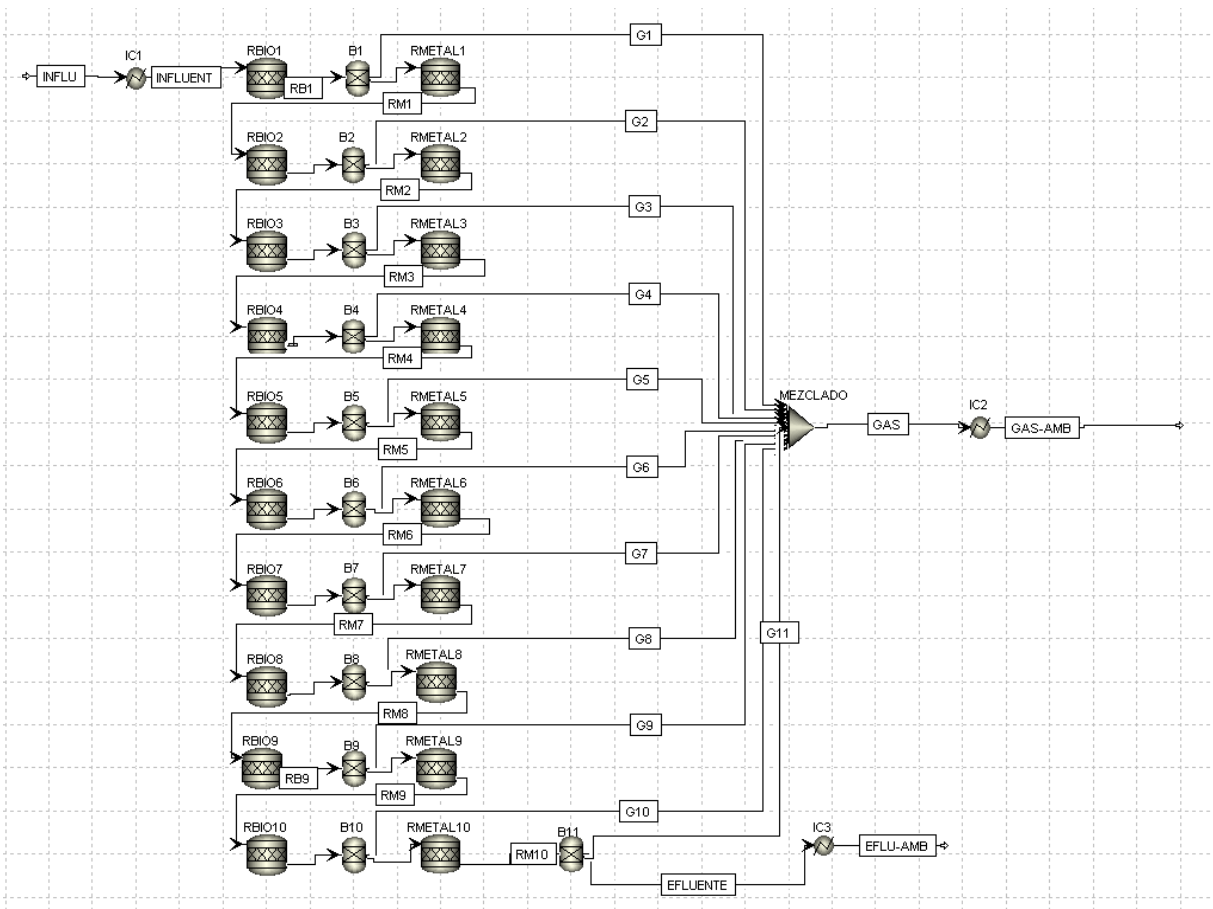


Figura 4.6. Diagrama de flujo del proceso en Aspen Plus®

Recordando, cada sección está formada por dos etapas: la etapa bioquímica, representada por un reactor *RBIO*, y la etapa fisicoquímica, representada por un separador *B* y un reactor *RMETAL*. La décima etapa fisicoquímica incluye un separador adicional (*B11*), que fue necesario para lograr la correcta distribución de sulfuros entre la fase líquida y gaseosa. El mezclador (*MIX*) se encargó de unir las corrientes gaseosas de cada sección para tener una corriente única de salida gaseosa del proceso, que pudiera ser comparada con la corriente gaseosa cuantificada en la

parte experimental. En el diagrama de flujo también se muestran los intercambiadores de calor, *IC1*, *IC2* e *IC3* para la adecuación de las corrientes de entrada y salida del RALLFA entre la temperatura ambiente y de operación. La temperatura ambiente utilizada en el modelo de simulación (18°C) corresponde al valor promedio de las temperaturas medias publicadas por la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA, 2020) para el periodo que fue monitoreado el reactor (septiembre 2019 a marzo 2020) ubicado en la zona de la Ciudad Universitaria al sur de Coyoacán, Ciudad de México.

4.2.3. Corriente de entrada

La corriente INFLUENT que ingresa a las diez secciones que componen el RALLFA fue definida a partir de los valores promedio de cada parámetro para el influente mostrados en la sección 4.1, y se resumen en la Tabla 4.4. La presencia de sulfuro disuelto en el influente fue adicionada al sistema en la cantidad equivalente de sulfuro de hidrógeno, y tal como se mencionó anteriormente, los iones metálicos y los sulfatos fueron ingresados como sulfatos metálicos.

Tabla 4.4. Caracterización experimental del influente

Componente	mg/L	Desviación estándar
Sulfatos	2657.33	18.50
Sulfuros	1.18	0.60
Cobre	0.19	0.01
Zinc	8.88	0.19
Hierro	4.44	0.37
Plomo	1.23	0.01
pH	3.02	0.14

A partir de estas consideraciones y del flujo de 0.15 L/día al ingreso de las diez secciones del reactor, se tuvo la especificación de la corriente de entrada del proceso mostrada en la Tabla 4.5 en unidades de flujo másico g/día. Estas especificaciones fueron ingresadas al software Aspen Plus®, donde los compuestos fueron redistribuidos en sus diferentes formas, de acuerdo con las disociaciones y equilibrios planteados en la Tabla 4.2 y las condiciones de operación. Como resultado de esta

estrategia, la corriente que ingresó a las diez secciones del RALLFA a 28°C y 1 atm estuvo compuesta de acuerdo con la Tabla 4.6.

Tabla 4.5. Especificación del influente en el modelo de simulación

Componente en Aspen Plus®	g/día
H ₂ O	148.29
C ₃ H ₆ O ₃	1.02
NaHCO ₃	0.40
CuSO ₄	7.05x10 ⁻⁰⁵
ZnSO ₄	3.29x10 ⁻⁰³
FeSO ₄	1.81x10 ⁻⁰³
PbSO ₄	2.69x10 ⁻⁰⁴
H ₂ S	1.88x10 ⁻⁰⁴
H ₂ SO ₄	2.52x10 ⁻⁰¹
Na ₂ SO ₄	4.56x10 ⁻⁰²
K ₂ SO ₄	3.66x10 ⁻⁰³
MgSO ₄	8.13x10 ⁻⁰²
CaSO ₄	7.25x10 ⁻⁰²

Tabla 4.6. Influyente del modelo de simulación considerando los equilibrios y disociaciones existentes

Componente en Aspen Plus®	g/día
H ₂ O	148.37
C ₃ H ₆ O ₃	1.02
Cu ⁺⁺	2.80x10 ⁻⁰⁵
Zn ⁺⁺	1.33x10 ⁻⁰³
Fe ⁺⁺	6.67x10 ⁻⁰⁴
Pb ⁺⁺	1.84x10 ⁻⁰⁴
SO ₄ ⁻⁻	3.83x10 ⁻⁰¹
HCO ₃ ⁻	9.98x10 ⁻⁰⁶
H ₂ S	1.88x10 ⁻⁰⁴
HS ⁻	2.95x10 ⁻⁰⁸
H ⁺	2.06x10 ⁻⁰⁴
CO ₃ ⁻⁻	7.56x10 ⁻¹³
S ⁻⁻	2.81x10 ⁻²⁰
CO ₂	2.09x10 ⁻⁰¹

Componente en Aspen Plus®	g/día
OH ⁻	1.74x10 ⁻¹¹
H ₂ SO ₄	8.84x10 ⁻¹⁵
HSO ₄ ⁻	1.60x10 ⁻⁰²
Na ⁺	1.24x10 ⁻⁰¹
K ⁺	1.64x10 ⁻⁰³
Mg ⁺⁺	1.64x10 ⁻⁰²
Ca ⁺⁺	2.13x10 ⁻⁰²

4.2.4. Etapa bioquímica

Los reactores *RBIO1* a *RBIO10* configuraron cada una de las diez secciones de la etapa bioquímica. Cada sección tiene la décima parte del volumen activo del reactor RALLFA. En el *Block Calculator* de cada sección se calculó el avance de la reacción de acuerdo con el modelo cinético seleccionado. La precisión de los tres modelos cinéticos para representar la degradación experimental de los sulfatos en el RALLFA se calculó a partir del parámetro P. Sus valores se muestran en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7. Parámetro P de los modelos cinéticos evaluados

Modelo cinético	Referencia	Parámetro P
1	Mattei et al., 2015	0.59487
2	Torner-Morales y Buitrón, 2010	0.61345
3	Tang et al., 2007	0.95032

El parámetro P calculado para los tres modelos cinéticos fue menor a la unidad, es decir, la velocidad de reacción de los modelos cinéticos sobrestimó el rendimiento del RALLFA. Entre los tres modelos cinéticos evaluados, el modelo cinético 3 presentó la mayor precisión (95%). Al multiplicar cada modelo cinético por su respectivo parámetro P, el comportamiento descrito es indistinto entre un modelo u otro, tal como se puede observar en la Figura 4.7 que describe la degradación de los sulfatos a lo largo del reactor y la Figura 4.8 la formación del ion bicarbonato.

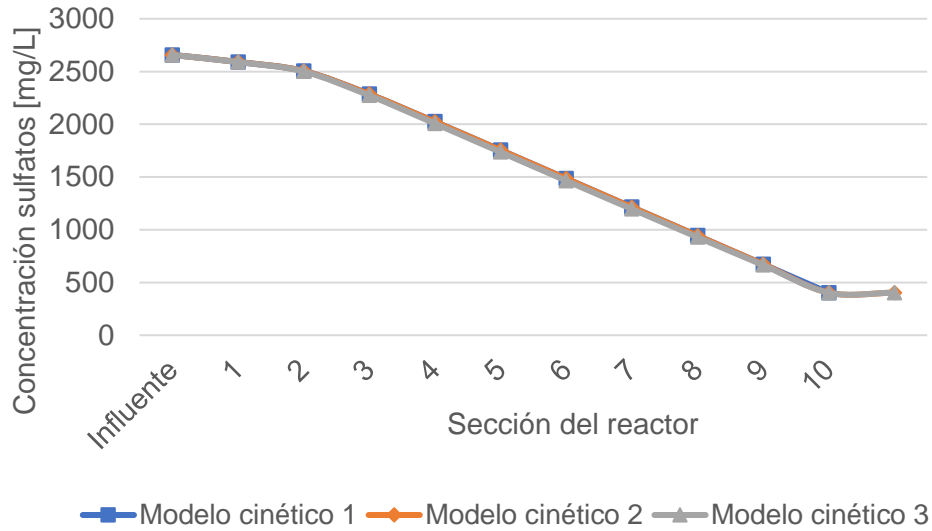


Figura 4.7. Perfil de concentración de sulfatos a lo largo del RALLFA

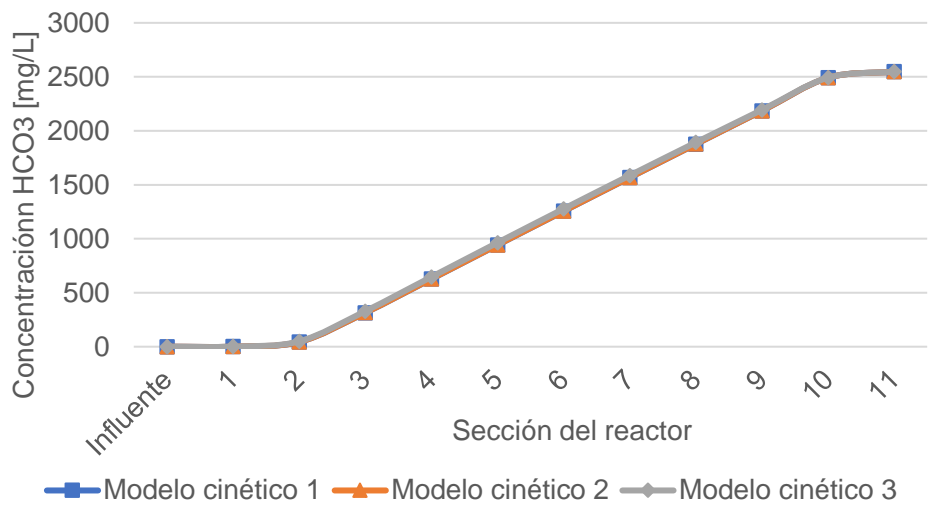


Figura 4.8. Perfil de concentración del ion bicarbonato a lo largo del RALLFA

De aquí se infiere que cualquiera de los tres modelos cinéticos (previamente ajustados con el parámetro P) se puede utilizar para proporcionar el perfil interno en el RALLFA y, por consiguiente, cualquiera de ellos puede ser utilizado para el posterior análisis termodinámico. Los cálculos realizados en las siguientes secciones se basan en los resultados obtenidos con el modelo cinético 3.

En la Figura 4.9 se tiene el comportamiento del ion sulfato predicho por el modelo de simulación a lo largo del RALLFA. En esta gráfica se observa que hasta la segunda sección del reactor la degradación de los sulfatos es muy baja, como resultado de la fuerte incidencia que tiene la inhibición de pH en los MSR. A partir de la tercera sección, donde el pH es superior, la degradación de sulfatos se da rápidamente y, por consiguiente, la disminución de su concentración en el RALLFA.

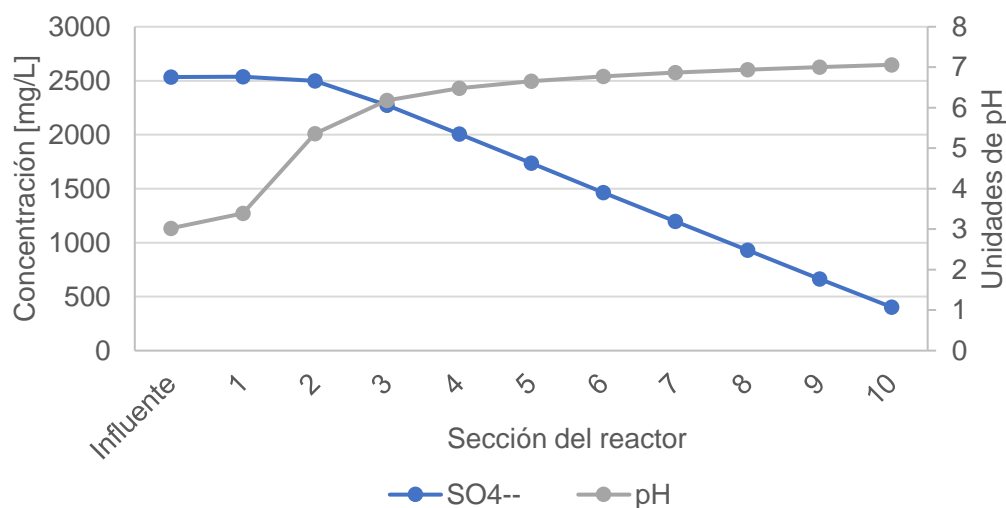


Figura 4.9. Perfil de concentración del ion sulfato y el pH a lo largo del RALLFA

La incidencia del pH en el comportamiento de los compuestos al interior del RALLFA también se puede encontrar en la tendencia hacia un determinado compuesto en las disociaciones consideradas del modelo de simulación, tal como se ilustra en la Figura 4.10. En las primeras secciones, donde el pH es bajo, se tiene que la concentración de sulfuro de hidrógeno sin disociar (H_2S) predomina en el sistema. Pero, desde la sexta sección del reactor, cuando el pH se encuentra cercano a la neutralidad, el compuesto de sulfuro que empieza a predominar es el ion bisulfuro (HS^-), lo cual es consistente con el pKa del sulfuro de hidrógeno (Kaksonen y Puhakka, 2007). La concentración de ambos compuestos aumenta a lo largo del RALLFA como resultado de la formación de sulfuros por los MSR.

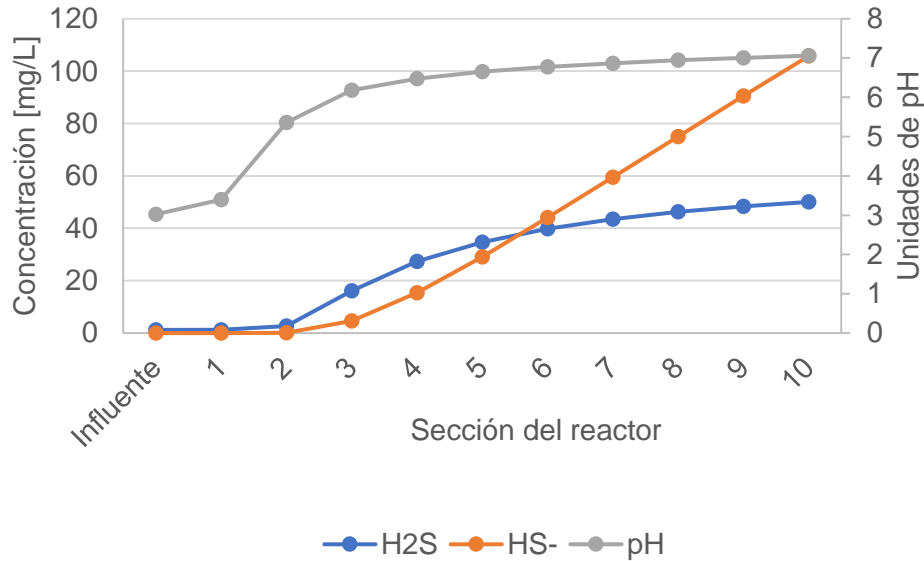


Figura 4.10. Perfil de concentración del H₂S, HS⁻ y el pH a lo largo del RALLFA

4.2.5. Etapa fisicoquímica

En esta etapa se consideró que la fracción de ion bisulfuro (HS⁻) que reaccionó con cada ion metálico disuelto era la misma en cada una de las secciones del reactor, y estuvo sujeta al porcentaje de remoción obtenido en la parte experimental para cada ion metálico de interés. La Tabla 4.8 muestra los resultados obtenidos.

Tabla 4.8. Fracción de HS⁻ convertida con cada ion metálico en el RALLFA

Ion metálico	Fracción de HS ⁻ convertida
Cu ²⁺	0.00012
Zn ²⁺	0.00888
Fe ²⁺	0.00383
Pb ²⁺	0.00021

El modelo de simulación no pudo predecir adecuadamente la formación de la fase gaseosa al interior del RALLFA; por lo tanto, se debió ajustar manualmente la cantidad de sulfuro de hidrógeno (H₂S) que abandonó el proceso en cada separador *B*, definiendo, además, que la corriente que abandonaba el proceso en cada uno de estos equipos se encontraba en fase gaseosa. Teniendo en cuenta lo anterior, los

porcentajes de separación fueron definidos en 95.11% para el H₂S, y del 1% para el CO₂ producido.

4.2.6. Validación del modelo de simulación

Una vez definida la corriente de entrada y las condiciones de operación de los equipos, se tuvo un modelo de simulación completamente especificado. En la Tabla 4.9 se encuentran las concentraciones de los efluentes líquido y gaseoso calculadas con el modelo de simulación y las concentraciones promedio de los efluentes experimentales.

En el modelo de simulación la concentración de sulfatos se calculó considerando el aporte de los compuestos H₂SO₄, SO₄²⁻ HSO₄⁻ y, en el caso de los sulfuros, de los compuestos HS⁻, S²⁻ y el H₂S. A partir de las Tabla 4.9 y 4.10 se pudo concluir que el modelo de simulación representó de forma satisfactoria los datos experimentales del RALLFA y, de esta forma, se convirtió en una herramienta aceptable para el posterior análisis termodinámico.

Tabla 4.9. Validación del efluente líquido calculado en el modelo de simulación

Componente	Simulación mg/L	Experimental mg/L	Error mg/L	% Error
Cobre	0.0884	0.0883	0.0001	0.12
Zinc	1.3716	1.3748	0.0032	0.23
Hierro	1.6784	1.6762	0.0021	0.13
Plomo	0.6633	0.6572	0.0061	0.93
Sulfatos	402.9994	402.9833	0.0161	0.004
Sulfuros	104.8555	104.8434	0.0121	0.012
pH	7.087	6.832	0.2546	3.73

Tabla 4.10. Validación del efluente gaseoso calculado en el modelo de simulación

Componente	Simulación mg/día	Experimental mg/día	Error mg/día	% Error
Sulfuros	96.5162	102.8237	6.3075	6.13

4.3. Propiedades termodinámicas de las corrientes de proceso

En la Tabla 4.11 se presentan las propiedades termodinámicas de las principales corrientes de proceso del modelo de simulación.

Tabla 4.11. Propiedades termodinámicas de las principales corrientes del modelo de simulación [kJ/día]

Corriente	Entalpía [kJ/día]	Entropía [kJ/día K]	Exergía total [kJ/día]
INFLU	-57017.3	-32.7965	11.5697
INFLUENT	-56866.7	-32.2883	11.6764
RM1	-56866.5	-32.2882	11.5718
RM2	-56866.3	-32.2876	11.4444
RM3	-56865.9	-32.2852	11.1777
RM4	-56865.6	-32.2827	10.8727
RM5	-56865.3	-32.2804	10.5595
RM6	-56865.0	-32.2781	10.2446
RM7	-56864.7	-32.2760	9.9306
RM8	-56864.4	-32.2739	9.6183
RM9	-56864.1	-32.2720	9.3080
RM10	-56863.8	-32.2701	9.0000
EFLUENTE	-56863.0	-32.2698	8.8339
EFLU-AMB	-57013.7	-32.7788	8.7267
G1	-6.8952	0.0036	0.0869
G2	-0.5213	0.0001	0.1072
G3	-0.5440	0.0002	0.2236
G4	-0.6156	0.0003	0.2566
G5	-0.6397	0.0004	0.2653
G6	-0.6492	0.0004	0.2678
G7	-0.6548	0.0004	0.2680
G8	-0.6587	0.0004	0.2673
G9	-0.6620	0.0004	0.2663
G10	-0.6649	0.0004	0.2650
G11	-0.6676	0.0004	0.1704
GAS	-0.5875	0.0003	2.4444
GAS-AMB	-6.8653	0.0037	2.4444

La exergía total de cada corriente fue calculada con la ecuación 2.10, a partir de la exergía química estándar de los elementos (Tabla 3.5) y los valores de entalpía, entropía y flujos molares obtenidos del propio modelo de simulación. Los valores de entalpía y entropía negativos se deben al sistema de referencia considerado por Aspen Plus®. Para el caso de la exergía (la cual utiliza estos valores de entalpía y entropía), los valores obtenidos fueron en todos los casos positivos, como debe ser, puesto que representan el trabajo útil que se podría obtener de la corriente hasta que esta se equilibre con su entorno de referencia (“estado muerto”).

4.4. Análisis termodinámico

En la Tabla 4.12 se presentan los resultados obtenidos para cada uno de los sistemas considerados en el análisis termodinámico. Dentro del proceso, la única carga térmica considerada corresponde a la del *IC1*, la cual es usada para calentar la corriente de entrada desde la temperatura ambiente hasta la temperatura del RALLFA. Los demás flujos de calor son transferidos del proceso al ambiente y, por lo tanto, el trabajo equivalente de estos flujos es cero. La generación de entropía y la pérdida de exergía para todos los sistemas son positivas, como resultado de las irreversibilidades existentes en el proceso. El trabajo perdido del *IC1* corresponde al 45.6% de las pérdidas del proceso. Para evitar estas pérdidas se presentan dos alternativas, la primera sería operar el RALLFA a la temperatura ambiente del laboratorio. Sin embargo, esta alternativa obligaría a los MSR a estar en un ambiente psicrófilo, el cual ha demostrado que puede disminuir su desempeño a menos de la mitad (Ma et al., 2020; van den Brand et al., 2014). Esta disminución en la degradación de sulfatos afectaría directamente la precipitación de metales obtenidos hasta el momento, por lo que esta alternativa resulta inviable. La segunda alternativa es realizar todo el proceso en un lugar con una temperatura ambiente en el rango mesófilo, como lo es la empresa minera cooperante. De esta forma, no sería necesario realizar este calentamiento previo de la corriente y se solventaría el problema de 45.6% de las pérdidas energéticas durante la operación del RALLFA.

Tabla 4.12. Análisis termodinámico del proceso

Sistema	Weq,min J/día	Q J/día	Weq J/día	Wp J/día	Sgen J/día K
IC1	106.7052	6272.6752	440.6797	333.9745	1.1471
Sección 1	-17.6090	-14.6207		17.6089	0.0605
Sección 2	-20.1967	-11.8971		20.1969	0.0694
Sección 3	-43.1235	-9.8632		43.1249	0.1481
Sección 4	-48.3664	-13.5034		48.3679	0.1661
Sección 5	-47.9611	-14.6032		47.9626	0.1647
Sección 6	-47.0336	-15.0203		47.0351	0.1615
Sección 7	-46.0110	-15.1536		46.0125	0.1580
Sección 8	-45.0208	-15.1738		45.0222	0.1546
Sección 9	-44.0407	-15.1372		44.0421	0.1513
Sección 10	-38.6907	-4.5048		38.6923	0.1329
Mezclado Gas	-0.0627	0.0000		0.0627	0.0002
RALLFA	-398.1164	-129.4774		398.1164	1.3674
PROCESO	-291.4112	6143.1978	440.6797	732.0909	2.5145

Por otro lado, si se considerase la exergía como una medida del impacto ambiental, el beneficio ambiental que se alcanza con el proceso corresponde a la diferencia entre la exergía de la corriente que ingresa al proceso (INFLU) y la exergía de las corrientes que salen del mismo (EFLUENTE y GAS). De esta manera, el beneficio ambiental del RALLFA a escala laboratorio es de 291.4 J/día. Para calcular la eficiencia del proceso, se deben calcular sus consumos de exergía, los cuales correspondieron al trabajo equivalente del IC1, al mismo beneficio ambiental, que fue un consumo de exergía por parte del proceso, y también los trabajos equivalentes que fueron suministrados al proceso de forma externa, como: La carga térmica del sistema de calentamiento y el trabajo mecánico para alimentar la corriente de alimentación hasta el interior del RALLFA.

De acuerdo con el modelo de simulación, el calor exotérmico del RALLFA fue igual a 129.5 J/día. Por tanto, la carga térmica del sistema de calentamiento, calculada con la ecuación 3.19, fue de 62 kJ/día. Considerando la temperatura del sistema de calentamiento en 40°C, el trabajo equivalente de esta carga térmica fue de 4.3 kJ/día.

El trabajo mecánico para alimentar la corriente de alimentación, calculado con la ecuación 3.20, fue de 0.42 kJ/día.

Por consiguiente, desde el análisis termodinámico efectuado, la eficiencia del proceso a escala laboratorio correspondió al 5.34%.

$$\eta_{RALLFA \text{ experimentación}} = \frac{291 \times 10^{-3}}{0.44 + 291 \times 10^{-3} + 4.3 + 0.42} = 5.34\%$$

Para aumentar la eficiencia del proceso se pueden efectuar dos tipos de acciones: Por un lado, aumentar el beneficio ambiental del proceso y, por el otro lado, disminuir el consumo de exergía. Para aumentar el beneficio ambiental, la opción consiste en disminuir la exergía de las corrientes de salida. Con el actual desempeño del RALLFA esto se podría lograr si las corrientes de salida abandonaran el proceso a la temperatura ambiental en lugar de la temperatura de operación del RALLFA. Llevando a cabo esta consideración, las corrientes de salida del proceso serían las corrientes que salen de los equipos IC2 e IC3, EFLU-AMB y GAS-AMB, respectivamente. De esta forma el beneficio ambiental subiría de 291.4 J/día a 398.6 J/día, es decir, un 36.8%. Pero, para que esta opción tenga un impacto importante en la eficiencia del proceso, se debe aprovechar la carga térmica que produce el proceso de enfriamiento de estas corrientes. Por ello, se planteó un intercambiador de calor a contracorriente con la corriente de alimentación a temperatura ambiente (INFLU) y la corriente de salida líquida a la temperatura de operación del RALLFA. Manteniendo un ΔT de 5K en cada extremo del intercambiador se logra disminuir la carga térmica del IC1 de 6.27 kJ/día a 3.13 kJ/día. El trabajo equivalente de carga térmica sería de 0.22 kJ/día. La eficiencia del proceso con esta alternativa (alternativa 1) sería del 7.47%.

$$\eta_{\text{Alternativa 1}} = \frac{399 \times 10^{-3}}{0.22 + 399 \times 10^{-3} + 4.3 + 0.42} = 7.47\%$$

Como se puede observar en estos cálculos, la mayor fuente de consumo de exergía corresponde al sistema de calentamiento para mantener el RALLFA a una temperatura constante. Para eliminar este consumo, una alternativa consistiría en aislar perfectamente el RALLFA a lo largo de toda su superficie externa y así no sería necesario el sistema de calentamiento. Adicionalmente, al ocurrir reacciones exotérmicas dentro del RALLFA, es posible un ligero aumento en la temperatura interna, la cual, si persiste en un rango mesófilo, favorecerá el desempeño de los MSR (Moosa et al., 2005). El aislamiento térmico del RALLFA se considera como la segunda alternativa que se extrae del presente análisis termodinámico y con su implementación la eficiencia del proceso se elevaría hasta el 38.40%.

$$\eta_{\text{Alternativa 2}} = \frac{399 \times 10^{-3}}{0.22 + 399 \times 10^{-3} + 0.42} = 38.40\%$$

Otra alternativa para eliminar el sistema de calentamiento, como se mencionó al analizar el trabajo perdido del proceso, sería la operación del RALLFA en la ubicación de la mina cooperante, donde la temperatura de operación sería igual a la temperatura ambiente, en este escenario no sería necesario el sistema de calentamiento y tampoco el IC1, y el beneficio ambiental estaría dado por la diferencia entre la exergía de la corriente de alimentación a 28°C (INFLUENTE) y las corrientes de salida a esta misma temperatura (EFLUENTE Y GAS). La eficiencia de esta operación sería del 48.72%.

$$\eta_{\text{Alternativa 3}} = \frac{399 \times 10^{-3}}{399 \times 10^{-3} + 0.42} = 48.72\%$$

Hasta este punto se ha abordado el análisis termodinámico y las alternativas que se desprenden del mismo, considerando un desempeño constante de los MSR al interior del RALLFA. Para determinar cómo su desempeño afecta el análisis termodinámico, se efectuó un análisis de sensibilidad con cambios en el pH inicial del sistema y los resultados obtenidos se presentan a continuación.

4.5. Análisis de sensibilidad

En la Figura 4.11 se presenta la concentración esperada de sulfatos en el efluente líquido en función del pH de la corriente que es alimentada al RALLFA.

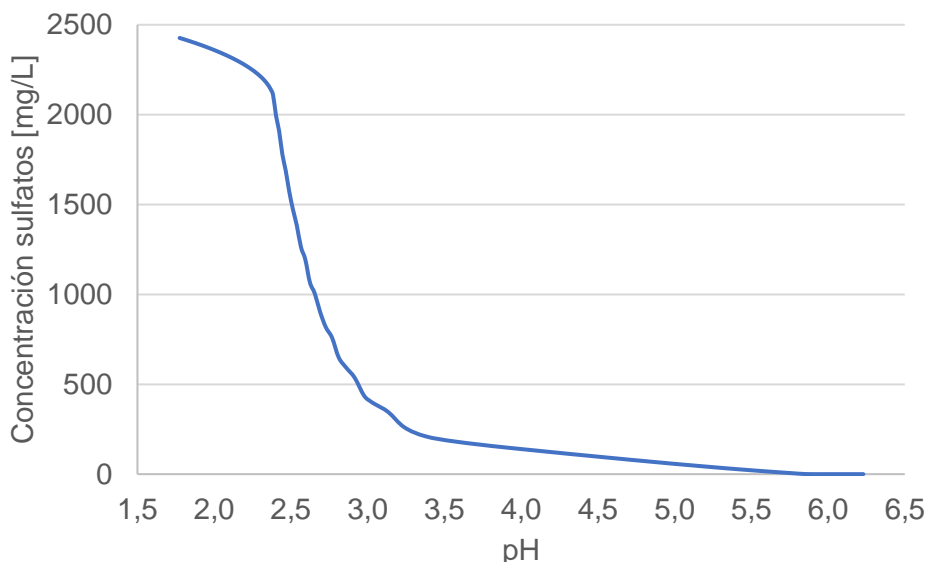


Figura 4.11. Concentración de sulfatos en el efluente en función del pH del influente

La degradación de sulfatos es una medida directa de la acción de los MSR y tal como se evidencia en la figura, el aumento del pH en la alimentación favorece el proceso de sulfato reducción. Como consecuencia, se tiene una menor concentración de este compuesto en el efluente, a tal punto que en el escenario de alimentar el RALLFA con un pH superior a 6 en el influente se logra una remoción del 99.9% de los sulfatos del sistema. Estos resultados son coherentes con lo reportado por Jong y Parry (2006), quienes calcularon que el proceso de sulfato reducción puede aumentar hasta un 300% al aumentar el pH de los experimentos de 3.5 a 6 cuando se utiliza lactato como fuente de carbono.

Este comportamiento de los MSR aumenta la cantidad de sulfuro de hidrógeno que se forma al interior del RALLFA y, por lo tanto, también tiene un efecto directo en la

remoción de los metales pesados del agua, tal como se ilustra en la Figura 4.12. De acuerdo con los escenarios planteados, solamente sería necesario aumentar el pH por arriba de 3.3 en el influente para tener una precipitación completa del zinc disuelto, por arriba de 5.6 para la precipitación completa del hierro y por arriba de 6.1 para la remoción del cobre. Para el caso del plomo, aún con el mayor pH de alimentación evaluado (6.2) la precipitación de este metal solamente alcanzaría a ser del 90%.

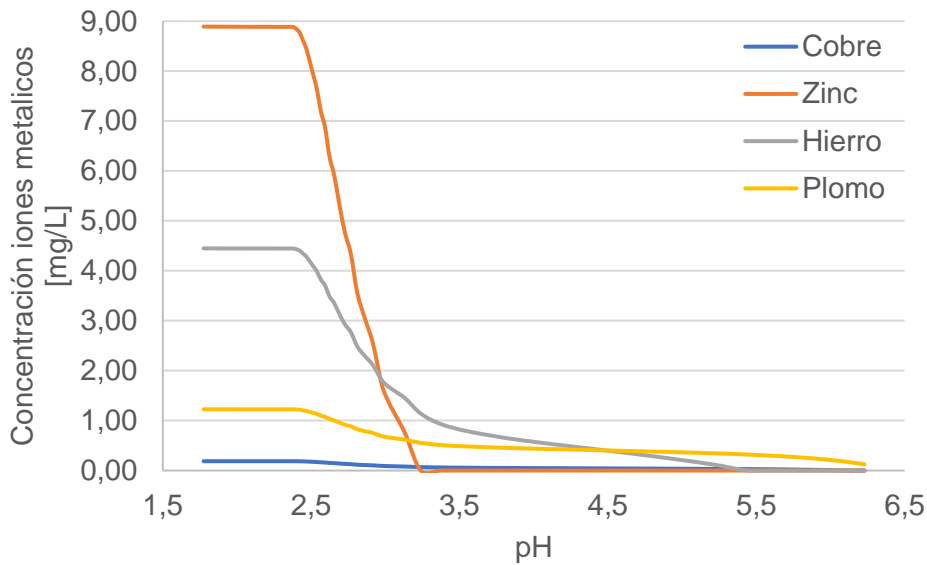


Figura 4.12. Concentración de los iones metálicos en el efluente en función del pH del influente

Para cada uno de los escenarios propuestos en el presente análisis de sensibilidad se determinaron las propiedades termodinámicas entalpía, entropía y exergía de las corrientes involucradas en el análisis termodinámico. Estos resultados se encuentran en el Anexo E. En la Figura 4.13 se observa el comportamiento que tiene la eficiencia obtenida con el análisis termodinámico para cada escenario del análisis de sensibilidad, considerando la alternativa 1 de optimización del proceso, la cual propone un intercambiador a contracorriente entre el influente a temperatura ambiente y el efluente líquido a la temperatura de operación del reactor. En la Figura 4.14 se presenta el comportamiento de la eficiencia con la alternativa 2, que consiste en el intercambiador de calor de la alternativa 1 y, adicionalmente, que el RALLFA sea

aislado completamente evitando, de esta manera, la transferencia de calor con el ambiente. Finalmente, en la Figura 4.15 se ilustra el comportamiento de la eficiencia con la alternativa 3, la cual se basa en operar el RALLFA a escala laboratorio en la ubicación de la mina cooperante.

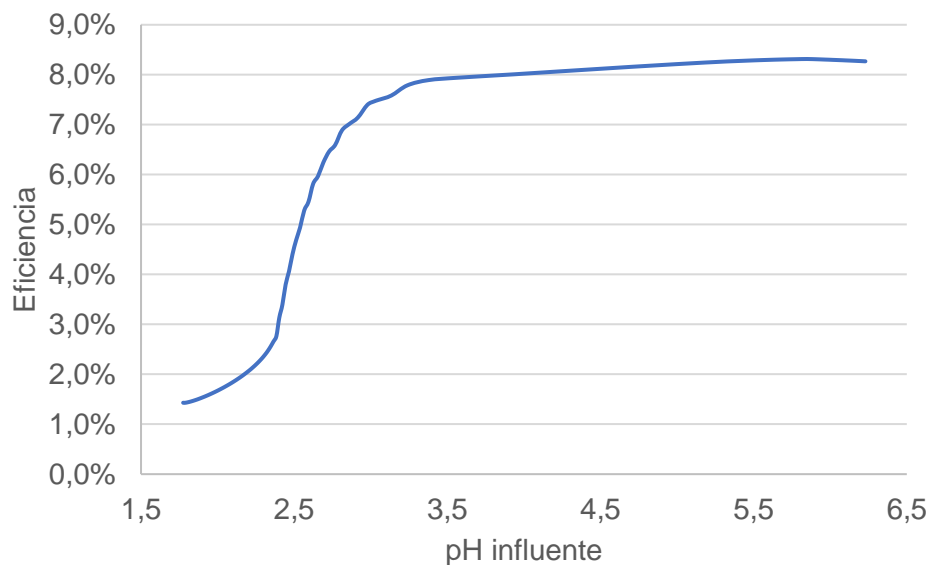


Figura 4.13. Eficiencia de la alternativa 1 en función del pH del influente

Los resultados obtenidos evidencian la fuerte influencia que tiene el pH de la corriente que alimenta el RALLFA en los resultados del proceso, tanto en la remoción de sulfatos y precipitación de metales, como en términos termodinámicos con el aumento de la eficiencia del proceso, por lo cual, la manipulación de este parámetro juega un papel preponderante en la optimización del proceso.

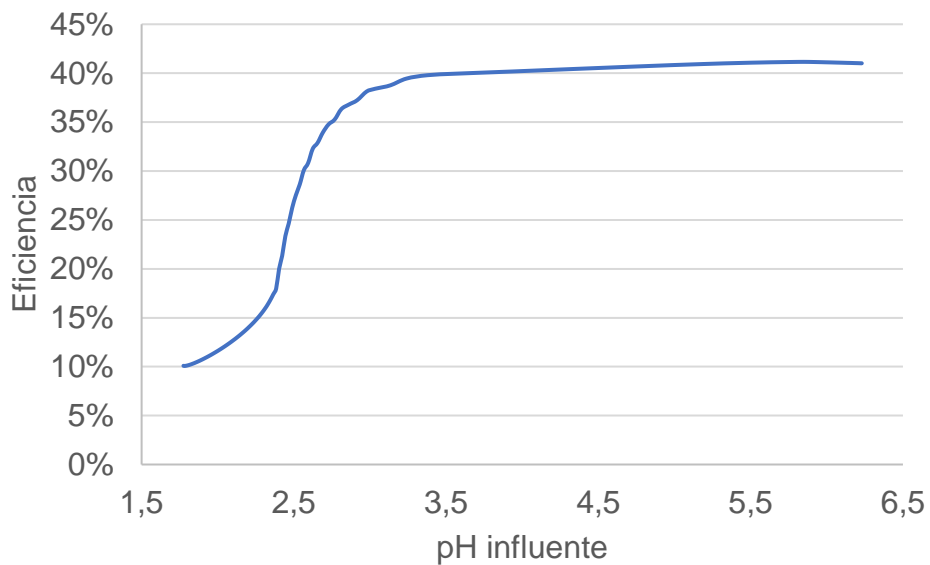


Figura 4.14. Eficiencia de la alternativa 2 en función del pH del influente

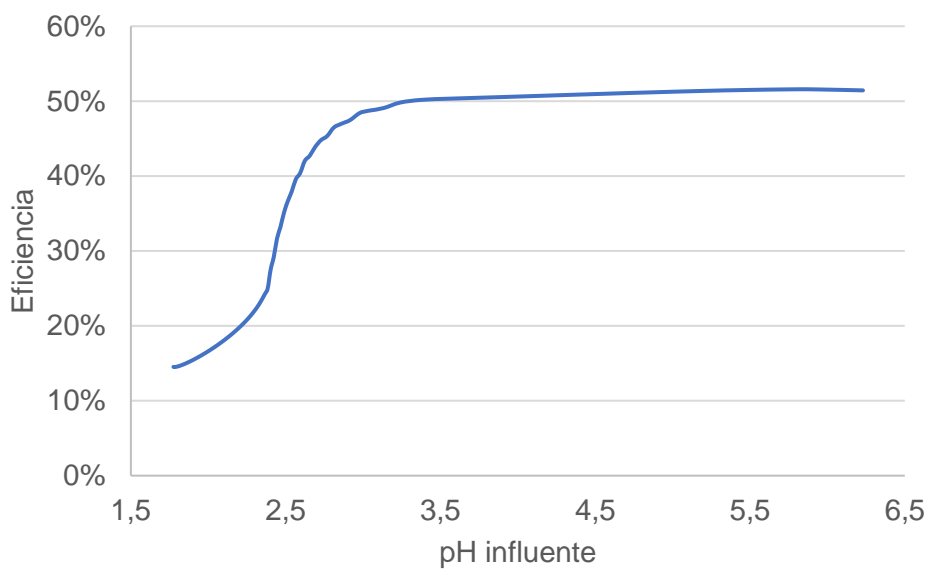


Figura 4.15. Eficiencia de la alternativa 3 en función del pH del influente

Con estos resultados, a continuación se presentan las conclusiones.

Capítulo 5 Conclusiones y recomendaciones

5.1. Conclusiones

Con el presente estudio se pudo generar un modelo de simulación en Aspen Plus® de la biotransformación de sulfatos a sulfuros en un reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA) que se ajustó a los resultados experimentales. La mejora del modelo de simulación en futuros trabajos requerirá la adecuación de mayores puntos de muestreo en el reactor que puedan confirmar o modificar las concentraciones propuestas por el modelo para cada sección del RALLFA, así como pruebas cinéticas que permitan obtener un modelo cinético propio.

Para realizar el análisis termodinámico basado en la exergía, se utilizaron los datos termodinámicos de entalpía y entropía suministrados por el software de simulación Aspen Plus® y los cálculos propios de la exergía química de los elementos. En el caso de las especies iónicas fue necesario desarrollar una metodología para asignar valores de exergía a cada una de las especies presentes en el RALLFA. Los resultados obtenidos muestran que la metodología desarrollada es consistente y puede ser utilizada en otras aplicaciones que consideren sistemas iónicos.

A partir del análisis termodinámico se pudieron identificar puntos de mejora que permiten aumentar significativamente la eficiencia del proceso. Para la operación del RALLFA en las instalaciones del Conjunto E de la Facultad de Química, una corriente de alimentación con un pH cercano a la neutralidad y llevando a cabo un aislamiento térmico del RALLFA podría aumentar la eficiencia del 5.34% que se tiene actualmente hasta el 41%. A su vez, teniendo presente la futura implementación de esta tecnología en la empresa minera cooperante, allí la operación al poderse ejecutar a condiciones ambientales permitiría tener una eficiencia en términos termodinámicos superior al 50%, lo cual contrasta drásticamente con la eficiencia actual.

5.2. Recomendaciones

Con base en esta investigación se recomienda construir un segundo bio-reactor que tenga al menos 5 puntos de muestreo a lo largo de su altura (Anexo F) con objeto de tener suficientes datos experimentales que permitan mejorar la modelación del sistema.

Asimismo, será importante estudiar a los consorcios microbianos con objeto de poder garantizar la transformación completa de los sulfatos a sulfuros y la precipitación completa de los metales disueltos en el efluente de la operación unitaria de flotación.

Anexos

Anexo A. Técnicas empleadas para la determinación experimental

Anexo A.1. Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO)

Método empleado con base a la técnica **5220 D. Reflujo cerrado, método colorimétrico** de los Métodos Normalizados para el análisis de aguas potables y residuales (APHA, AWWA, WPCF, 1992) y la norma mexicana **NMX-AA-030/1-SCFI-2012 (DOF, 2012)**.

A.1.1. Reactivos utilizados

- **Disolución de dicromato de potasio⁷ ($K_2Cr_2O_7$)**
 - 500 ml de agua destilada
 - 10.216 g de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$), marca J.T. Baker, previamente secado en un horno marca Felisa a 103°C por 2 h
 - 167 ml de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4)
 - 33.3 g de sulfato de mercurio ($HgSO_4$), marca T.J. Baker
 - Dejar enfriar y diluir a 1000 mL con agua destilada proporcionada por un sistema de purificación de agua Direct-Q®
- **Disolución de sulfato de plata (Ag_2SO_4)**
 - Realizar disolución que conserve la relación 5.5 g de sulfato de plata (Ag_2SO_4), marca Civeq/kg de ácido sulfúrico (H_2SO_4)
 - Dejar 1 o 2 días para su disolución, la cual se facilita con agitación.
- **Disolución ftalato de potasio ($C_8H_5KO_4$)**
 - 425 mg de ftalato de potasio ($C_8H_5KO_4$) marca T.J. Baker secado previamente a 120°C en un horno marca Felisa hasta masa constante

⁷No se han encontrado sales sódicas o sodosas o potásicas o potasosas o cálcicas o calzosas del sodio, el potasio y el calcio. Por ello, el uso de estos términos no se seguirá en este documento. Aunque las etiquetas de los reactivos estén mal traducidas se usarán los nombres correctos de las sustancias químicas (nota de la tutora)

- Diluir a 1000 mL con agua destilada proporcionada por un sistema de purificación de agua Direct-Q®. Esta disolución tiene un DQO de 500 µg O₂/mL.

A.1.2. Procedimiento

En la Figura A.1.1 se presenta el procedimiento a seguir para la determinación de la DQO.

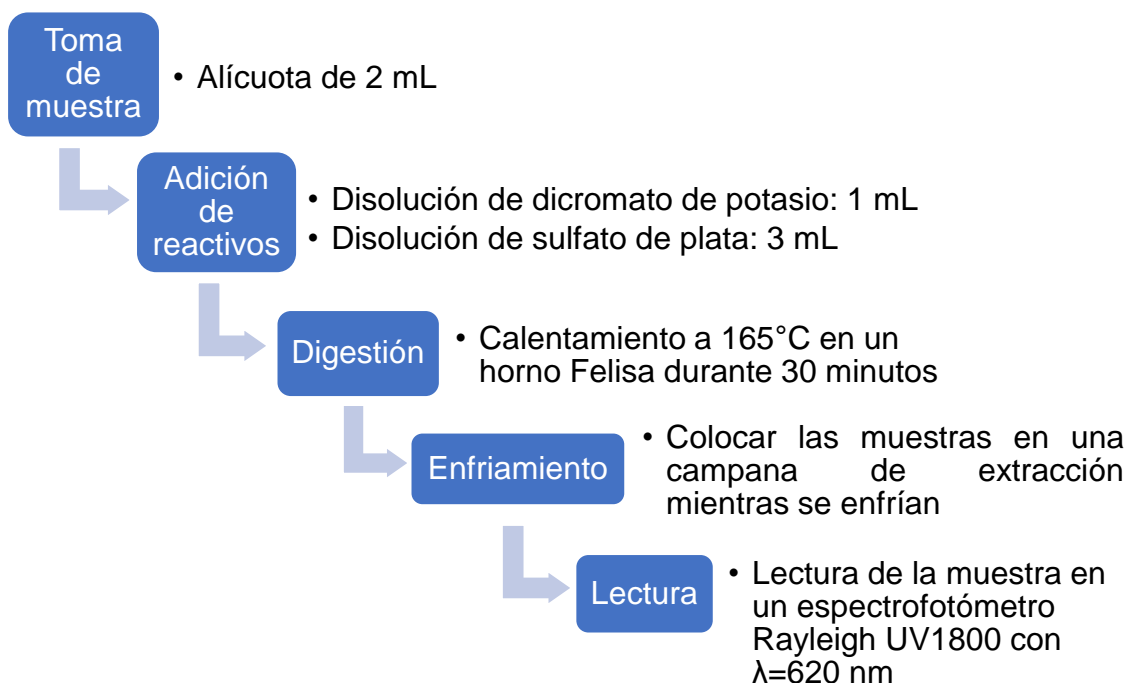


Figura A.1.1. Procedimiento para la determinación de DQO

A.1.3. Curva de calibración

En la Tabla A.1.1 y Figura A.1.2 se presentan las concentraciones de calibración para la determinación de DQO.

Tabla A.1.1. Puntos de calibración para la determinación de DQO

DQO [mg/L]	Abs
0	0.0636
60	0.0714
100	0.0893
200	0.1174
300	0.1576
400	0.1929
500	0.2278
600	0.2483
700	0.2674
800	0.2885

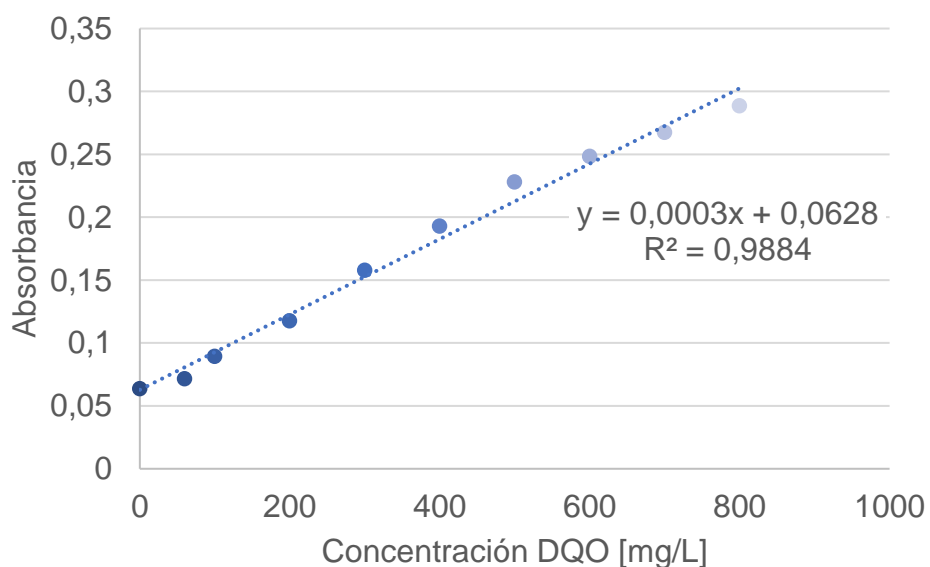


Figura A.1.2. Curva de calibración de DQO

A.1.4 Cuantificación

Mediante la ecuación A.1 se cuantifica la cantidad de DQO en unidades de mgO_2/L para cada una de las muestras

$$DQO = \frac{Abs - 0.0628}{0.0003} \quad (A.1)$$

Anexo A.2 Determinación de sulfuros

Método empleado con base a la técnica **4500 S²⁻ D. Método del azul de metileno** de los Métodos Normalizados para el análisis de aguas potables y residuales (APHA, AWWA, WPCF, 1992) y la norma mexicana **NMX-AA-084-SCFI-2005 (DOF, 2005)**.

A.2.1 Reactivos utilizados

- **Solución madre de ácido aminosulfúrico**
 - Mezcla fría de 50 mL de ácido sulfúrico (H₂SO₄) y 20 mL de agua
 - 27 g de N,N-dimetil-p-fenilendiamina oxalato ((CH₃)₂NC₆H₄NH₂]₂·H₂C₂O₄) marca Sigma-Aldrich
 - Dejar enfriar y diluir a 100 mL con agua destilada proporcionada por un sistema de purificación de agua Direct-Q®
- **Reactivo de ácido aminosulfúrico**
 - 25 mL de la solución madre de ácido aminosulfúrico
 - 975 mL de ácido sulfúrico (H₂SO₄)
- **Solución de cloruro férrico**
 - 10 g de cloruro férrico hexahidratado (FeCl₃·6H₂O) marca Civeq
 - 40 mL de agua destilada proporcionada por un sistema de purificación de agua Direct-Q®
- **Solución de monofosfato de amonio**
 - 400 g de monofosfato de amonio ((NH₄)₂HPO₄) marca Meyer
 - 800 mL de agua destilada proporcionada por un sistema de purificación de agua Direct-Q®

A.2.2 Procedimiento

En la Figura A.2.1 se presenta el procedimiento a seguir para la determinación de sulfuros.

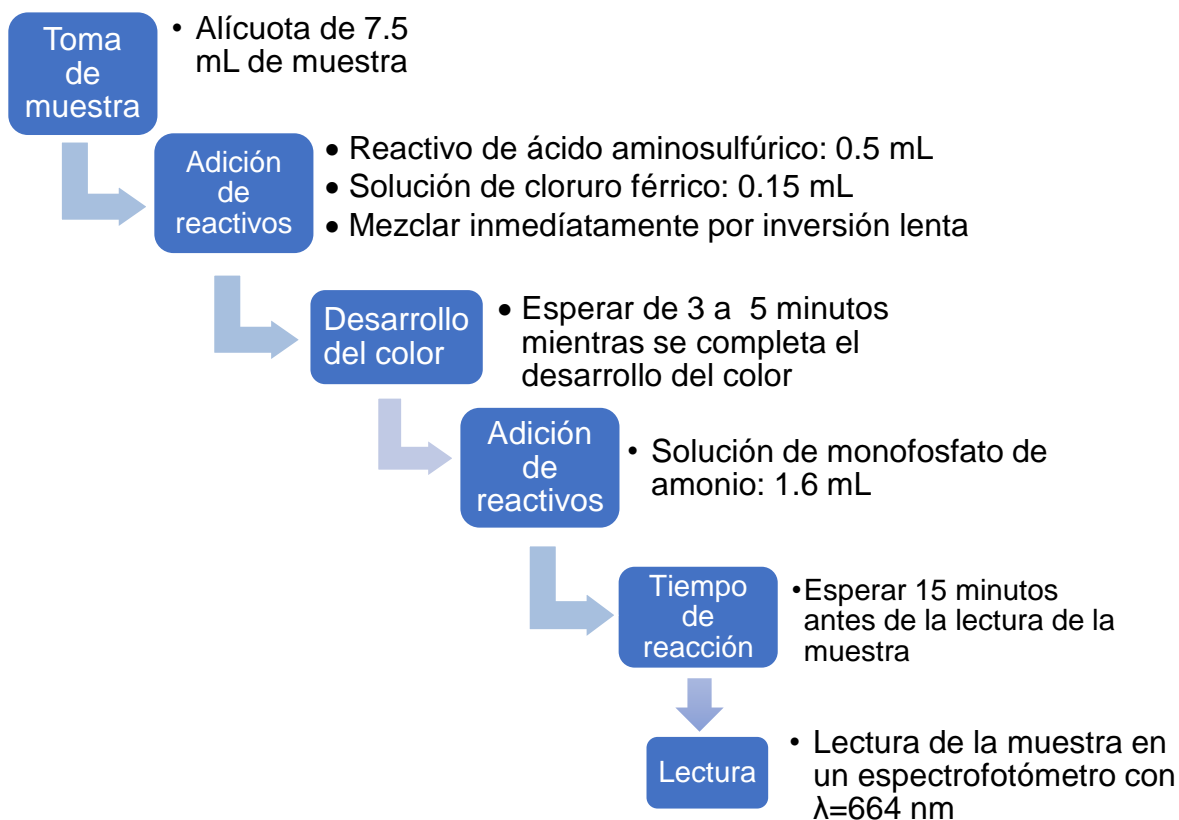


Figura A.2.1. Procedimiento para la determinación de sulfuros

A2.3. Curva de calibración

En la Tabla A.2.1 y Figura A.2.2 se presentan las concentraciones de calibración para la determinación de sulfuros.

Tabla A.2.1. Puntos de calibración para la determinación de sulfuros

Sulfuros [mg/L]	Abs
0	0.0509
0.2	0.0544
0.4	0.0845
0.6	0.0872
0.8	0.1577
1	0.1925
1.2	0.2102
1.4	0.1655
1.6	0.1916
1.8	0.2583
2	0.2527

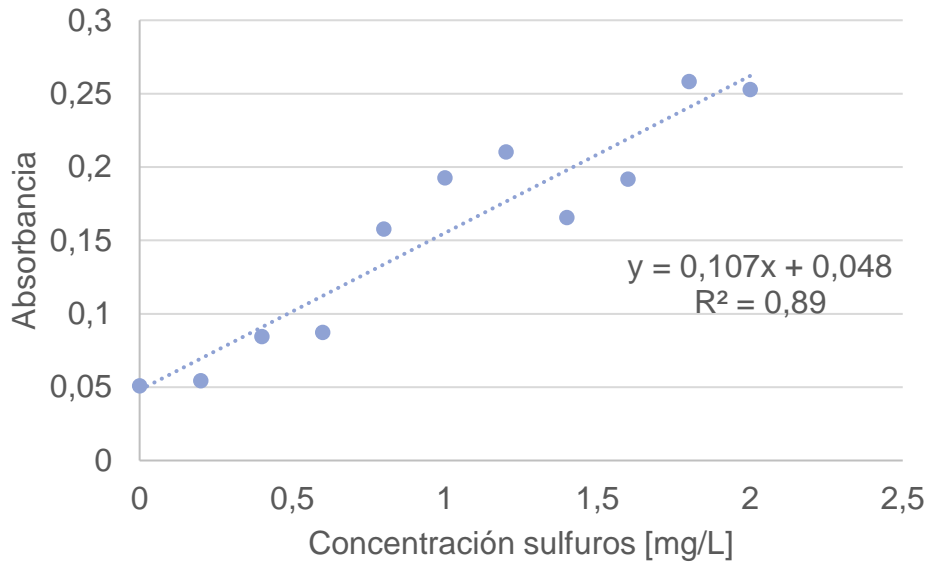


Figura A.2.2. Curva de calibración sulfuros

A.2.4. Cuantificación

Mediante la ecuación A2 se cuantifica la cantidad de sulfuros en unidades de mg/L para cada una de las muestras

$$Concentración_{sulfuros} = \frac{Abs - 0,048}{0,107} \quad (A.2)$$

Anexo A.3. Determinación de sulfatos

Método empleado con base a la técnica **4500ES₄²⁻ Método turbidimétrico** de los Métodos Normalizados para el análisis de aguas potables y residuales (APHA, AWWA, WPCF, 1992) y la norma mexicana **NMX-AA-074-SCFI-2014 /DOF, 2014**).

A.3.1 Reactivos utilizados

- **Solución amortiguadora A**
 - 30 g de cloruro de magnesio hexahidratado (MgCl₂.6H₂O) marca Meyer
 - 5 g de acetato de sodio trihidratado (CH₃COONa.3H₂O) marca T.J. Baker
 - 1.0 g de nitrato de potasio (KNO₃)marca T.J. Baker
 - 20 mL de ácido acético CH₃COOH
 - Todo esto en 500 mL de agua destilada proporcionada por un sistema de purificación de agua Direct-Q®
 - Diluir hasta 1000 mL con agua destilada proporcionada por un sistema de purificación de agua Direct-Q®
- **Cloruro de bario (BaCl₂)**
 - Cristales de cloruro de bario (BaCl₂) marca T.J. Bakermalla 20 a 30
- **Solución patrón de sulfato**
 - 0.1479 g de sulfato de sodio anhidro (Na₂SO₄) marca T.J. Baker
 - Diluir hasta 1000 mL con agua destilada proporcionada por un sistema de purificación de agua Direct-Q®
 - Nota: 1 mL de esta solución contiene 100 µg de SO₄²⁻

A.3.2 Procedimiento

En la Figura A.3.1 se presenta el procedimiento a seguir para la determinación de sulfatos

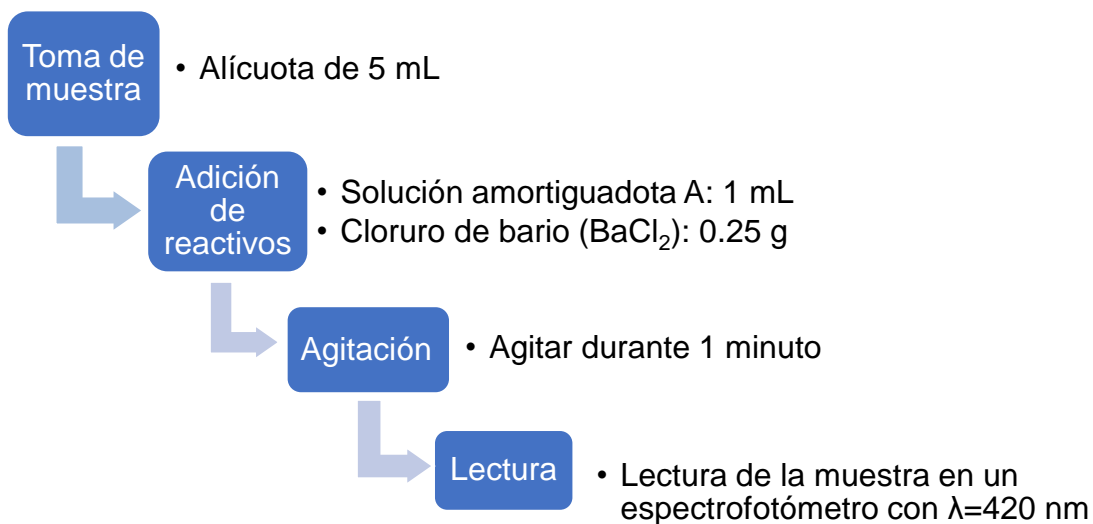


Figura A.3.1. Procedimiento para la determinación de sulfatos

A.3.3. Curva de calibración

En la Tabla A.3.1 y Figura A.3.2 se presentan las concentraciones de calibración para la determinación de sulfatos.

Tabla A.3.1. Puntos de calibración para la determinación de sulfatos

Concentración sulfatos [mg/L]	Abs
0	0
5	0.0327
10	0.058
15	0.068
20	0.1089
25	0.1952
30	0.1859
35	0.238
40	0.2993

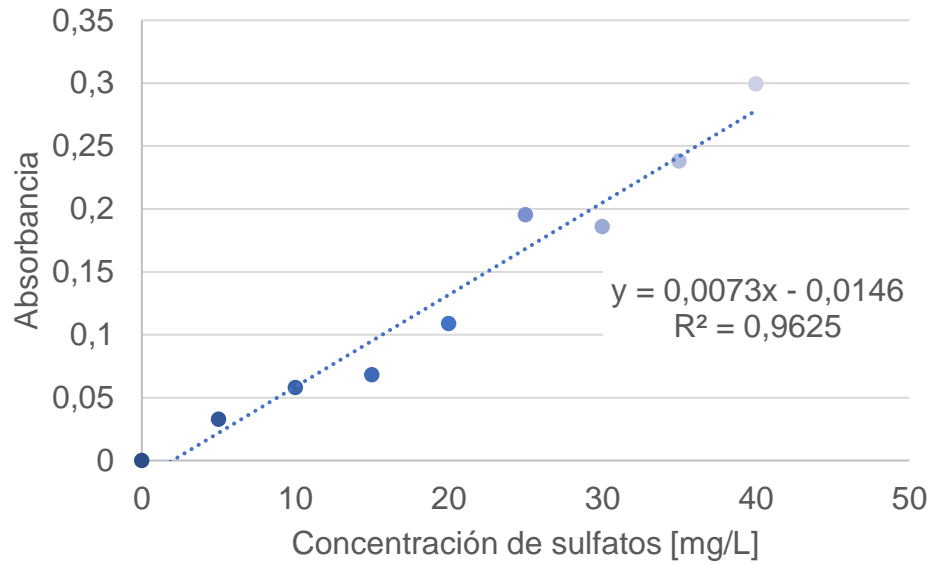


Figura A.3.2. Curva de calibración de sulfatos

A3.4 Cuantificación

Mediante la ecuación A.3 se cuantifica la cantidad de sulfatos en unidades de mg/L para cada una de las muestras

$$Concentración_{sulfatos} = \frac{Abs + 0,0146}{0,0073} \quad (A.3)$$

Anexo A.4. Determinación metales

Método empleado con base en la técnica **3111 Determinación de metales por espectrometría de absorción atómica de llama**, en particular la técnica **3111B. Método directo de llama 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, 2001b)**

A4.1 Reactivos utilizados

- **Ácido nítrico (HNO_3)**
 - Ácido nítrico concentrado (HNO_3)
- **Ácido sulfúrico (H_2SO_4)**
 - Ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4)
- **Aire purificado**
 - Aire, purificado y secado a través de un filtro apropiado que elimina aceite, agua y otras sustancias extrañas.
- **Acetileno (C_2H_2)**
 - Calidad comercial estándar.

A.4.2 Procedimiento

En la Figura A.4.1 se presenta el procedimiento a seguir para la determinación de metales

A.4.3. Curva de calibración.

En las Tablas A.4.1 a 4.4y Figuras A.4.2 a 4.5 se presentan las concentraciones de calibración para la determinación de cobre, zinc, hierro y plomo, respectivamente.

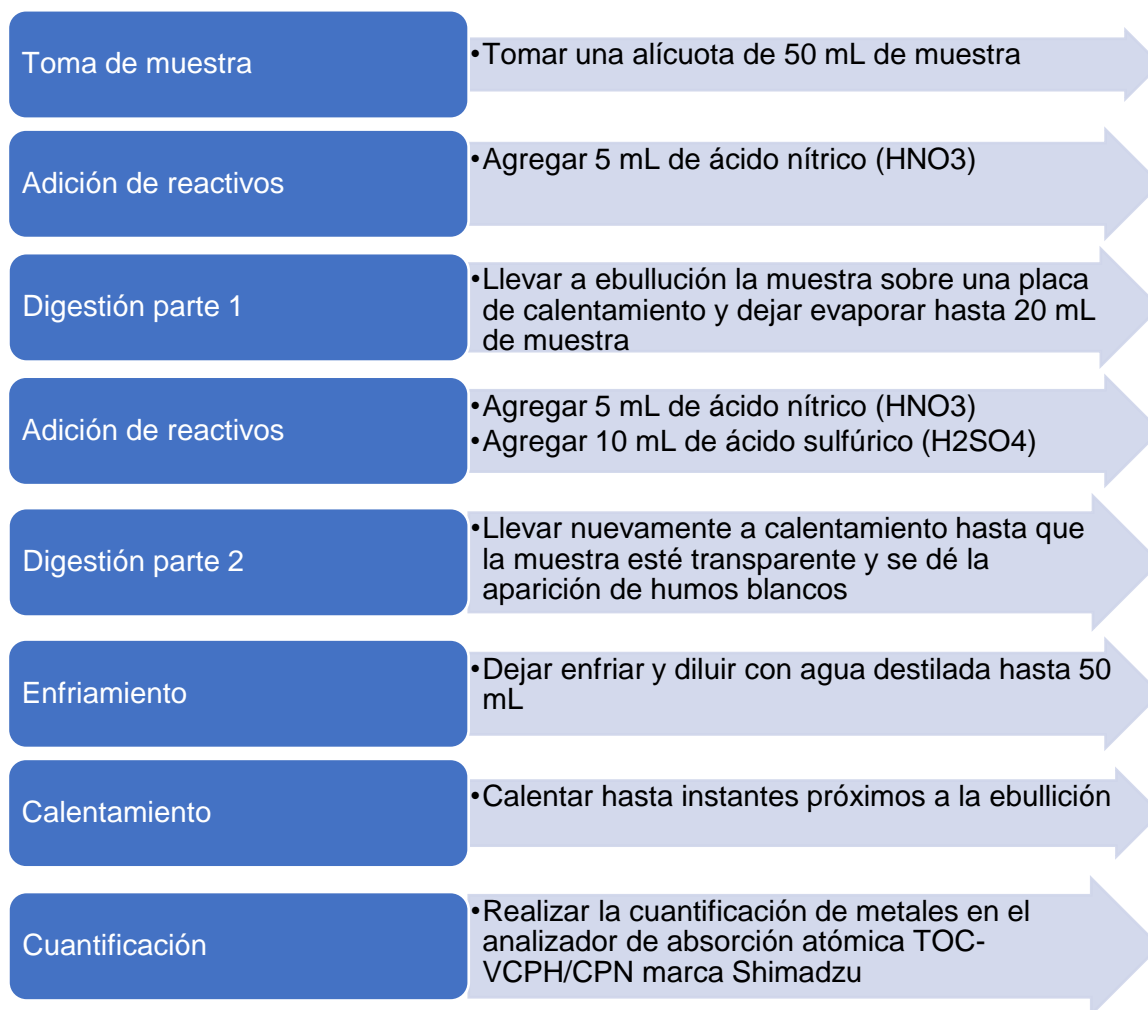


Figura A.4.1. Procedimiento determinación de metales

Tabla A.4.1. Puntos de calibración para la determinación de cobre

Concentración cobre [mg/L]	Abs
0	0.0000
2.0	0.0772
4.0	0.1515
6.0	0.2272
8.0	0.2977
10.0	0.3667
12.0	0.4328

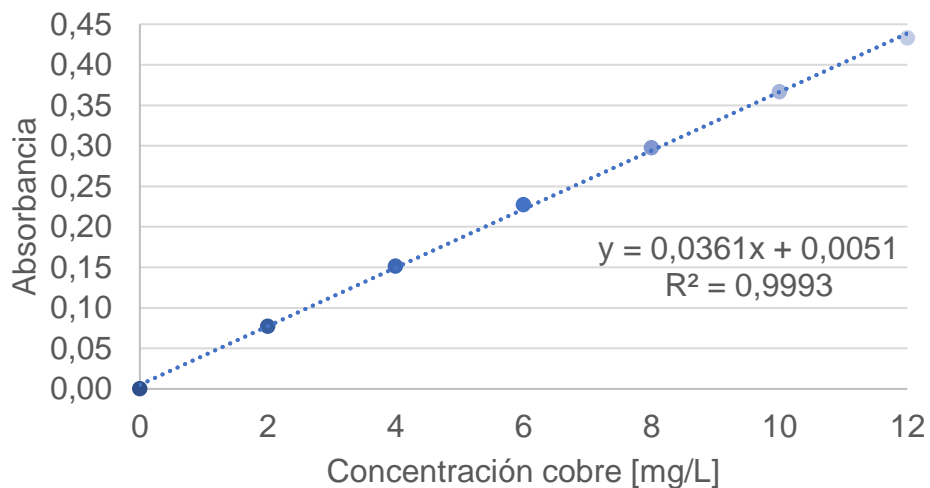


Figura A.4.2. Curva calibración del cobre

Tabla A.4.2. Puntos de calibración para la determinación de zinc

Concentración zinc [mg/L]	Abs
0	0.0000
1.0	0.1461
2.0	0.2747
3.0	0.4039
4.0	0.5298
5.0	0.6559

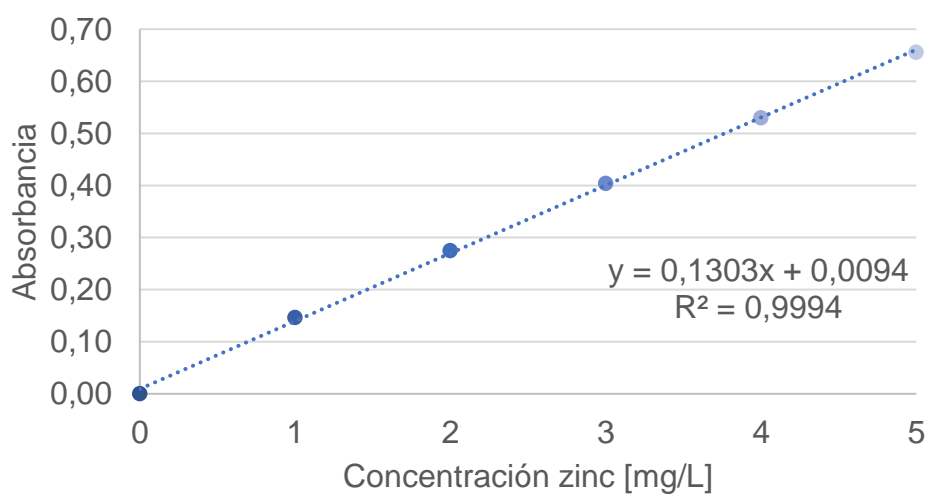


Figura A.4.3. Curva calibración del zinc

Tabla A.4.3. Puntos de calibración para la determinación de hierro

Concentración hierro [mg/L]	Abs
0	0.0000
2.0	0.0352
4.0	0.0699
6.0	0.1055
8.0	0.1393
10.0	0.1722

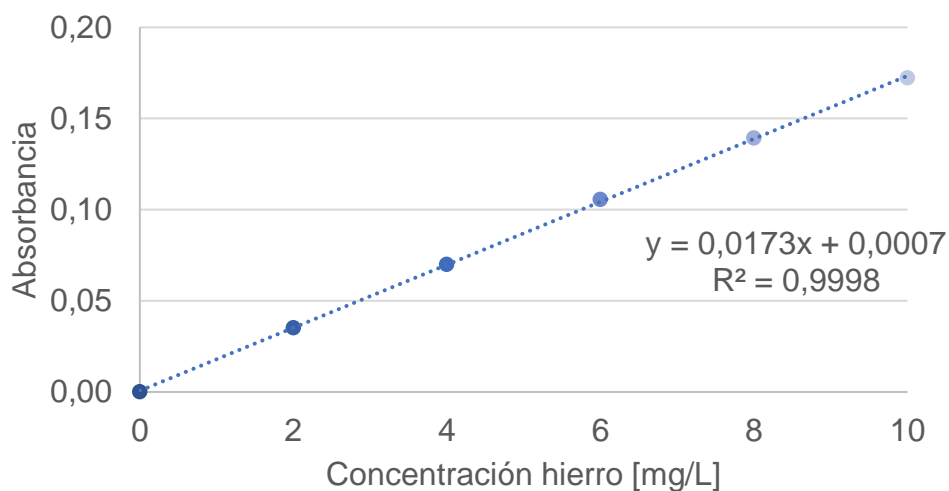


Figura A.4.4. Curva de calibración del hierro

Tabla A.4.4. Puntos de calibración para la determinación de plomo

Concentración plomo [mg/L]	Abs
0	0.0000
0.3	0.0017
0.9	0.0049
1.5	0.0076
2.1	0.0106
2.7	0.0139
3.0	0.0155

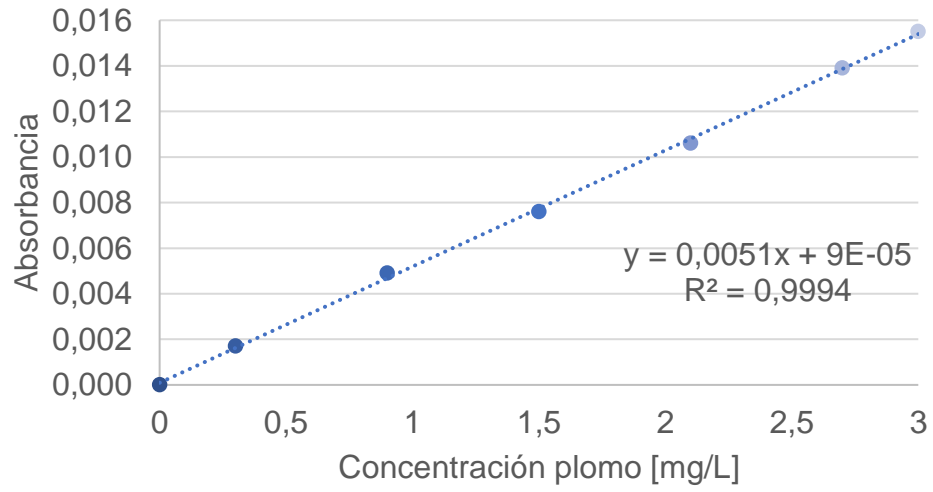


Figura A.4.5. Curva de calibración del plomo

Anexo B. Código de Fortran en la herramienta *Block Calculator* de Aspen Plus®

Tabla B.1.1. Variables definidas para el código de Fortran en *Block Calculator*

Variable	Information	Definition
R1	Export variable	Block-Var Block=R BIO1 Variable=EXTENT Sentence=EXTENT ID1=1 Units=kmol/hr
ACILACIN	Import variable	Mole-Flow Stream=INFLUENT Substream=MIXED Component=ACIDOLAC Units=kmol/hr
SO4IN	Import variable	Mole-Flow Stream=INFLUENT Substream=MIXED Component=SO4-- Units=kmol/hr
HSO4IN	Import variable	Mole-Flow Stream=INFLUENT Substream=MIXED Component=HSO4- Units=kmol/hr
H2SO4IN	Import variable	Mole-Flow Stream=INFLUENT Substream=MIXED Component=H2SO4 Units=kmol/hr
VOLIN	Import variable	Stream-Prop Stream=INFLUENT Prop-Set=LVOLFLOW Units=cum/hr
PHIN	Import variable	Stream-Prop Stream=INFLUENT Prop-Set=PH

Tabla tomada del modelo de simulación en Aspen Plus®

B.1. Código de Fortran para RBIO1 utilizando el modelo cinético 1.

```

M=0.20417
  Y=0.09556
  KSAL=0.00017
  KSSO4=4.68445e-6
X=0.00117
  PHLL=1.3
  PHUL=6.75
  CONALIN=(ACILACIN/VOLIN)
  CONSO4IN=((SO4IN+HSO4IN+H2SO4IN)/VOLIN)
  IF (PHIN.LT.PHUL) then
    IPHIN=exp(-3*((PHIN-PHUL)/(PHUL-PHLL))**2)
  ELSE
    IPHIN=1
  END IF
  A1=((M*X)/Y)

```

```

B1=(CONALIN/(KSAL+CONALIN))
C1=(CONSO4IN/(KSSO4+CONSO4IN))
D=0.00625
P=0.75344
R1=(A1*B1*C1*IPHIN*D*P)/2

```

B.2. Código de Fortran para RBIO1 utilizando el modelo cinético 2.

```

KSAL=1.603e-3
PHLL=1.3
PHUL=6.75
CONALIN=(ACILACIN/VOLIN)
  IF (PHIN.LT.PHUL) then
    IPHIN=exp(-3*((PHIN-PHUL)/(PHUL-PHLL))**2)
  ELSE
    IPHIN=1
  END IF
A1=0.00371
B1=(CONALIN/(KSAL+CONALIN))
D=0.00625
P=0.77699
R1=(A1*B1*IPHIN*D*P)/3

```

B.3. Código de Fortran para RBIO1 utilizando el modelo cinético 3.

```

M=0.1
Y=0.05393
KSAL=0.027
X=0.00117
PHLL=1.3
PHUL=6.75
CONALIN=(ACILACIN/VOLIN)
  IF (PHIN.LT.PHUL) then
    IPHIN=exp(-3*((PHIN-PHUL)/(PHUL-PHLL))**2)
  ELSE
    IPHIN=1
  END IF
A1=((M*X)/Y)
B1=(CONALIN/(KSAL+CONALIN))
D=0.00625
P=1.20365
R1=(A1*B1*IPHIN*D*P)/2

```

Anexo C. Datos termodinámicos de los iones

Anexo C.1. Datos termodinámicos de los iones presentes en el modelo de simulación

Tabla C.1.1. Iones considerados compuestos de referencia

Ion	$\gamma_{ion}^{(a)}$	$m_{ion}^{(a)}$ [mol/kg]	$(\Delta g_f^\circ)_{ion}^{(b)}$ [kJ/mol]
Cu ²⁺	0.2	7.30E-10	65.6
K ⁺	0.62	1.06E-02	-282.5
Na ⁺	0.65	4.86E-01	-261.9
SO ₄ ²⁻	0.11	2.93E-02	-744.44
Zn ²⁺	0.2	1.70E-08	-147.3

^(a)Tomado de Szargut et al., (2005); ^(b)Tomado de De Meester et al., (2006)

Tabla C.1.2. Iones no considerados compuestos de referencia

Ion	Reacción iónica	$(\Delta g_f^\circ)_i^{(a)}$			
Fe ²⁺	$Fe^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow FeSO_4$	Fe^{2+} -78.87	SO_4^{2-} -744.400	$FeSO_4$ -820.80	
Pb ²⁺	$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4$	Pb^{2+} -24.40	SO_4^{2-} -744.400	$PbSO_4$ -813.00	
HCO ₃ ⁻	$HCO_3^- + Na^+ \rightarrow NaHCO_3$	HCO_3^- -586.85	Na^+ -261.900	$NaHCO_3$ -851.00	
H ⁺	$2 H^+ + SO_4^{2-} \rightarrow H_2SO_4$	H^+ 0.00	SO_4^{2-} -744.400	H_2SO_4 -689.90	
S ²⁻	$S^{2-} + 2 Na^+ \rightarrow Na_2S$	S^{2-} 85.80	Na^+ -261.900	Na_2S -349.80	
Mg ²⁺	$Mg^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow MgSO_4$	Mg^{2+} -454.8	SO_4^{2-} -744.400	$MgSO_4$ -1170.60	
Ca ²⁺	$Ca^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow CaSO_4$	Ca^{2+} -553.54	SO_4^{2-} -744.400	$CaSO_4$ -1309.1	
HS ⁻	$HS^- + H^+ \rightarrow H_2S$	HS^- 12.05	H^+ 0.00	H_2S -33.40	
CO ₃ ²⁻	$CO_3^{2-} + 2 H^+ \rightarrow CO_2 + H_2O$	CO_3^{2-} -527.90	H^+ 0.00	CO_2 -394.39	H_2O -237.14
OH ⁻	$OH^- + H^+ \rightarrow H_2O$	OH^- -157.28	H^+ 0.00	H_2O -237.14	
HSO ₄ ⁻	$HSO_4^- + H^+ \rightarrow H_2SO_4$	HSO_4^- -755.90	H^+ 0.00	H_2SO_4 -689.90	

^(a)Tomado de De Meester et al.,(2006); Dean, (1996)

Anexo D. Datos experimentales

Anexo D.1 Sulfatos

Tabla D.1.1. Concentración de sulfatos en el influente y efluente del RALLFA

Semana Tesis	Influentemg/L	Efluente mg/L
1	2664.8649	436.3176
2	2664.8649	418.7500
3	2656.7568	408.9527
4	2647.2973	400.1689
5	2629.3919	451.0135
6	2662.5000	407.2635
7	2616.5541	394.5946
8	2654.3919	398.9865
9	2634.4595	378.3784
10	2651.3514	398.4797
11	2630.0676	392.0608
12	2642.5676	403.8851
13	2648.9865	392.0608
14	2650.0000	378.7162
15	2651.3514	392.7365
16	2653.0405	373.4797
17	2643.5811	392.2297
18	2682.0946	371.2838
19	2656.7568	387.3311
20	2655.0676	402.3649
21	2670.1493	400.3731
22	2684.3284	465.8582
23	2686.9403	439.7388
24	2672.3881	414.3657
25	2675.3731	400.3731
26	2669.0299	394.5896
27	2697.0149	395.1493
28	2654.1045	394.0299

Anexo D.2. Sulfuros

Tabla D.2.1. Concentración sulfuros en el influente y efluente del RALLFA

Semana Tesis	Influente mg/L	Efluente mg/L
1	1.9803	108.3610
2	1.9674	108.7658
3	1.9765	110.4992
4	1.9857	108.7199
5	1.9758	109.2621
6	1.7161	112.1798
7	1.7234	111.7993
8	1.7145	111.1842
9	1.6910	109.2820
10	1.6870	109.2335
11	1.6878	107.8089
12	1.6838	107.7522
13	1.6894	109.7677
14	0.6728	100.5176
15	0.6751	100.1575
16	0.6953	99.7572
17	0.6661	107.8522
18	0.6728	106.7955
19	0.6953	104.9055
20	0.6661	97.4572
21	0.6616	103.1053
22	0.6593	95.2070
23	0.6233	100.3375
24	0.5941	97.9748
25	0.5991	100.9748
26	0.5890	99.3298
27	0.5808	100.6499
28	0.5849	95.9789

Anexo D.3. Valores de pH

Tabla D.3.1. Valores de pH en el influente y efluente del RALLFA

Semana Tesis	Influente	Efluente
1	2.870	6.732
2	2.902	6.618
3	2.887	6.658
4	2.904	6.748
5	2.880	6.719
6	2.898	6.754
7	2.904	6.775
8	2.861	6.989
9	2.946	6.849
10	2.950	6.953
11	3.006	7.097
12	2.875	7.006
13	2.945	6.850
14	2.846	6.887
15	2.905	6.953
16	3.156	6.988
17	3.155	6.886
18	3.148	6.785
19	3.104	6.736
20	3.089	6.758
21	3.153	6.851
22	3.193	6.856
23	3.205	6.848
24	3.178	6.822
25	3.193	6.804
26	3.153	6.807
27	2.952	6.776
28	3.365	6.802

Anexo D.4. Metales

Tabla D.4.1. Metales en el influente del RALLFA

Cu [mg/L]	Zn [mg/L]	Fe [mg/L]	Pb [mg/L]
0.185	8.987	4.878	1.217
0.187	8.996	4.249	1.219
0.189	8.66	4.207	1.242

Tabla D.4.2. Metales en el efluente del RALLFA

Semana Tesis	Cu [mg/L]	Zn [mg/L]	Fe [mg/L]	Pb [mg/L]
1	0.1273	1.9023	1.9905	1.0193
2	0.1225	1.8043	1.9868	1.0203
3	0.1166	1.7070	1.9626	1.0140
4	0.1116	1.6800	1.8812	0.8962
5	0.1048	1.6662	1.8818	0.8632
6	0.1002	1.6516	1.8890	0.8048
7	0.0882	1.6222	1.8000	0.8312
8	0.0858	1.6138	1.8586	0.7616
9	0.0763	1.6338	1.7783	0.8695
10	0.0636	1.5746	1.7588	0.6370
11	0.0824	1.5528	1.7700	0.6054
12	0.0820	1.6500	1.7502	0.6040
13	0.0784	1.5022	1.6466	0.5690
14	0.0788	1.3528	1.7020	0.5574
15	0.0762	1.2412	1.7448	0.5774
16	0.0798	1.3268	1.7128	0.5558
17	0.0890	1.3362	1.6916	0.4936
18	0.0885	1.3035	1.4878	0.5178
19	0.0798	1.2805	1.5405	0.4915
20	0.0850	1.1833	1.6345	0.5605
21	0.0826	1.1234	1.6896	0.4968
22	0.0857	1.1380	1.4477	0.5333
23	0.0843	1.0538	1.5113	0.5360
24	0.0870	1.0297	1.3140	0.5640
25	0.0808	1.0498	1.2890	0.5853
26	0.0788	1.0392	1.5982	0.5148
27	0.0764	0.8272	1.3006	0.4736
28	0.0796	0.6496	1.3162	0.4472

Anexo D.5. Demanda química de oxígeno (DQO)

Tabla D.5.1. DQO en el influente y efluente del RALLFA

Semana Tesis	Influente [mg/L]	Efluente [mg/L]
1	3981.6667	838.1667
2	3848.3333	835.0000
3	3873.3333	850.1667
4	3881.6667	830.5000
5	3978.3333	848.1667
6	4030.0000	841.5000
7	4026.6667	864.1667
8	4018.3333	801.6667
9	4021.6667	806.1667
10	4033.3333	830.6667
11	4043.3333	806.6667
12	4060.0000	868.1667
13	4056.6667	841.5000
14	4028.3333	865.1667
15	4016.6667	835.0000
16	4006.6667	837.1667
17	3973.5577	826.5000
18	4026.6667	832.1667
19	4001.6667	831.6667
20	4310.0000	867.8333
21	4378.3333	871.1667
22	4693.3333	959.5000
23	4688.3333	935.3333
24	4665.0000	936.5000
25	4643.3333	938.1667
26	4611.6667	940.6667
27	4588.3333	937.0000
28	4658.3333	935.8333

Anexo E. Datos modelo de simulación

Anexo E.1. Flujos molares totales y por compuesto de las principales corrientes del modelo de simulación en el caso base

Tabla E.1.1. Flujos molares totales y por compuesto en el caso base del modelo de simulación

Flujo [mol/día]	Corriente						
	INFLU	INFLUENT	RM1	RM2	RM3	RM4	RM5
Flujo total	8.2633	8.2633	8.2634	8.2634	8.2636	8.2639	8.2641
H2O	8.2361	8.2361	8.2363	8.2365	8.2365	8.2365	8.2366
C3H6O3	0.0114	0.0114	0.0113	0.0112	0.0110	0.0107	0.0104
NAHCO3	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
CU++	4.41.E-07	4.41.E-07	4.41.E-07	4.41.E-07	4.39.E-07	4.30.E-07	4.14.E-07
ZN++	2.04.E-05	2.04.E-05	2.04.E-05	2.04.E-05	2.02.E-05	1.96.E-05	1.84.E-05
FE++	1.19.E-05	1.19.E-05	1.19.E-05	1.19.E-05	1.19.E-05	1.16.E-05	1.11.E-05
PB++	8.88.E-07	8.88.E-07	8.88.E-07	8.87.E-07	8.83.E-07	8.68.E-07	8.40.E-07
SO4--	3.98.E-03	3.96.E-03	3.96.E-03	3.90.E-03	3.55.E-03	3.13.E-03	2.71.E-03
HCO3-	1.64.E-07	5.34.E-07	1.29.E-06	1.22.E-04	8.09.E-04	1.59.E-03	2.37.E-03
H2S	5.53.E-06	5.53.E-06	5.53.E-06	1.20.E-05	7.09.E-05	1.20.E-04	1.53.E-04
HS-	8.93.E-10	1.13.E-09	2.65.E-09	5.31.E-07	2.09.E-05	6.99.E-05	1.32.E-04
CUS	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	2.52.E-09	1.10.E-08	2.69.E-08
ZNS	0.0000	0.0000	0.0000	4.72.E-09	1.91.E-07	8.16.E-07	2.00.E-06
FES	0.0000	0.0000	0.0000	2.03.E-09	8.25.E-08	3.52.E-07	8.61.E-07
PBS	0.0000	0.0000	0.0000	1.12.E-10	4.53.E-09	1.93.E-08	4.72.E-08
H+	2.05.E-04	1.80.E-04	7.66.E-05	8.30.E-07	1.23.E-07	6.24.E-08	4.17.E-08
CO3--	1.26.E-14	5.92.E-14	3.35.E-13	2.90.E-09	1.28.E-07	4.92.E-07	1.08.E-06
S--	8.77.E-22	3.43.E-21	1.88.E-20	3.45.E-16	9.07.E-14	5.91.E-13	1.65.E-12
CO2	4.76.E-03	4.76.E-03	4.92.E-03	5.03.E-03	5.00.E-03	5.00.E-03	5.01.E-03
OH-	1.03.E-12	2.55.E-12	5.98.E-12	5.50.E-10	3.68.E-09	7.23.E-09	1.07.E-08
H2SO4	9.02.E-17	2.37.E-16	4.34.E-17	5.05.E-21	1.03.E-22	2.38.E-23	9.36.E-24
HSO4-	1.65.E-04	1.90.E-04	8.13.E-05	8.71.E-07	1.19.E-07	5.39.E-08	3.16.E-08
NA+	5.40.E-03	5.40.E-03	5.40.E-03	5.40.E-03	5.40.E-03	5.40.E-03	5.40.E-03
K+	4.20.E-05	4.20.E-05	4.20.E-05	4.20.E-05	4.20.E-05	4.20.E-05	4.20.E-05
MG++	6.75.E-04	6.75.E-04	6.75.E-04	6.75.E-04	6.75.E-04	6.75.E-04	6.75.E-04
CA++	5.32.E-04	5.32.E-04	5.32.E-04	5.32.E-04	5.32.E-04	5.32.E-04	5.32.E-04

Tabla E.1.2. Flujos molares totales y por compuesto en el caso base del modelo de simulación (continuación)

Flujo [mol/día]	Corriente						
	RM6	RM7	RM8	RM9	RM10	EFLUENTE	EFLU-AMB
Flujo total	8.2644	8.2646	8.2649	8.2651	8.2653	8.2649	8.2650
H2O	8.2367	8.2368	8.2368	8.2369	8.2370	8.2369	8.2370
C3H6O3	0.0101	0.0099	0.0096	0.0093	0.0090	0.0090	0.0090
NAHCO3	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
CU++	3.90.E-07	3.58.E-07	3.16.E-07	2.67.E-07	2.09.E-07	2.09.E-07	2.09.E-07
ZN++	1.66.E-05	1.42.E-05	1.11.E-05	7.45.E-06	3.15.E-06	3.15.E-06	3.15.E-06
FE++	1.03.E-05	9.26.E-06	7.95.E-06	6.36.E-06	4.51.E-06	4.51.E-06	4.51.E-06
PB++	7.98.E-07	7.41.E-07	6.69.E-07	5.82.E-07	4.80.E-07	4.80.E-07	4.80.E-07
SO4--	2.29.E-03	1.87.E-03	1.45.E-03	1.04.E-03	6.29.E-04	6.29.E-04	6.29.E-04
HCO3-	3.14.E-03	3.90.E-03	4.65.E-03	5.39.E-03	6.13.E-03	6.26.E-03	6.17.E-03
H2S	1.75.E-04	1.91.E-04	2.04.E-04	2.13.E-04	2.20.E-04	1.48.E-04	7.26.E-05
HS-	2.00.E-04	2.70.E-04	3.40.E-04	4.10.E-04	4.80.E-04	3.42.E-04	4.18.E-04
CUS	5.11.E-08	8.37.E-08	1.25.E-07	1.75.E-07	2.33.E-07	2.33.E-07	2.33.E-07
ZNS	3.78.E-06	6.20.E-06	9.25.E-06	1.29.E-05	1.72.E-05	1.72.E-05	1.72.E-05
FES	1.63.E-06	2.67.E-06	3.99.E-06	5.58.E-06	7.43.E-06	7.43.E-06	7.43.E-06
PBS	8.95.E-08	1.47.E-07	2.19.E-07	3.06.E-07	4.07.E-07	4.07.E-07	4.07.E-07
H+	3.14.E-08	2.52.E-08	2.11.E-08	1.81.E-08	1.59.E-08	1.50.E-08	5.40.E-09
CO3--	1.88.E-06	2.87.E-06	4.03.E-06	5.34.E-06	6.81.E-06	7.38.E-06	1.60.E-05
S--	3.27.E-12	5.41.E-12	8.04.E-12	1.11.E-11	1.45.E-11	1.10.E-11	1.38.E-11
CO2	5.04.E-03	5.06.E-03	5.09.E-03	5.12.E-03	5.15.E-03	4.96.E-03	5.04.E-03
OH-	1.42.E-08	1.75.E-08	2.08.E-08	2.40.E-08	2.71.E-08	2.87.E-08	3.65.E-08
H2SO4	4.57.E-24	2.46.E-24	1.37.E-24	7.41.E-25	3.54.E-25	3.15.E-25	1.19.E-26
HSO4-	2.03.E-08	1.35.E-08	8.92.E-09	5.58.E-09	3.01.E-09	2.84.E-09	7.73.E-10
NA+	5.40.E-03	5.40.E-03	5.40.E-03	5.40.E-03	5.40.E-03	5.40.E-03	5.40.E-03
K+	4.20.E-05	4.20.E-05	4.20.E-05	4.20.E-05	4.20.E-05	4.20.E-05	4.20.E-05
MG++	6.75.E-04	6.75.E-04	6.75.E-04	6.75.E-04	6.75.E-04	6.75.E-04	6.75.E-04
CA++	5.32.E-04	5.32.E-04	5.32.E-04	5.32.E-04	5.32.E-04	5.32.E-04	5.32.E-04

Tabla E.1.3. Flujos molares totales y por compuesto corrientes gaseosas en el caso base del modelo de simulación

Corriente	Flujos [mol/día]		
	Flujo total	H2S	CO2
G1	1.56.E-04	1.06.E-04	4.97.E-05
G2	1.82.E-04	1.32.E-04	5.09.E-05
G3	3.26.E-04	2.75.E-04	5.11.E-05
G4	3.68.E-04	3.16.E-04	5.16.E-05
G5	3.79.E-04	3.27.E-04	5.20.E-05
G6	3.82.E-04	3.30.E-04	5.24.E-05
G7	3.83.E-04	3.30.E-04	5.28.E-05
G8	3.83.E-04	3.29.E-04	5.32.E-05
G9	3.82.E-04	3.28.E-04	5.36.E-05
G10	3.80.E-04	3.26.E-04	5.40.E-05
G11	2.61.E-04	2.10.E-04	5.15.E-05
GAS	3.58.E-03	3.01.E-03	5.73.E-04
GAS-AMB	3.58.E-03	3.01.E-03	5.73.E-04

Anexo E.2. Entalpía y entropía molares de las principales corrientes del modelo de simulación en el caso base

Tabla E.2.1. Entalpía y entropía de las principales corrientes en el caso base

Corriente	Entalpía Molar [kJ/mol]	Entropía Molar [kJ/mol K]
INFLU	-287.50267	-0.16537
INFLUENT	-286.74444	-0.16281
RM1	-286.74030	-0.16281
RM2	-286.73610	-0.16280
RM3	-286.72835	-0.16279
RM4	-286.71855	-0.16277
RM5	-286.70838	-0.16275
RM6	-286.69814	-0.16274
RM7	-286.68793	-0.16272
RM8	-286.67779	-0.16271
RM9	-286.66774	-0.16269
RM10	-286.65779	-0.16268
EFLUENTE	-286.66735	-0.16268
EFLU-AMB	-287.42443	-0.16525
G1	-139.03699	0.03808
G2	-124.27552	0.03939
G3	-78.57500	0.04300
G4	-72.49411	0.04342
G5	-71.39568	0.04349
G6	-71.35070	0.04349
G7	-71.65872	0.04347
G8	-72.09815	0.04344
G9	-72.59221	0.04341
G10	-73.11505	0.04337
G11	-93.76042	0.04188
GAS	-79.84205	0.04291
GAS-AMB	-80.19062	0.04173

Anexo E.3. Entalpía, entropía y exergía total de las principales corrientes en los escenarios propuestos del análisis de sensibilidad.

Tabla E.3.1. Entalpía, entropía y exergía total de las corrientes en los escenarios propuestos del análisis de sensibilidad

Escenario	INFLU				INFLUENT		
	pH	H [KJ/día]	S [KJ/día K]	EX [KJ/día]	H [KJ/día]	S [KJ/día K]	EX [KJ/día]
1	1.775	-2370.94	-1.36498	11.75736	-2364.71	-1.34393	11.86169
2	1.781	-2371.00	-1.36499	11.75396	-2364.77	-1.34395	11.85833
3	1.788	-2371.06	-1.36501	11.75078	-2364.83	-1.34396	11.85518
4	1.794	-2371.12	-1.36503	11.74770	-2364.89	-1.34398	11.85213
5	1.801	-2371.18	-1.36504	11.74468	-2364.95	-1.34399	11.84914
6	1.807	-2371.24	-1.36506	11.74171	-2365.01	-1.34401	11.84620
7	1.814	-2371.31	-1.36508	11.73878	-2365.07	-1.34402	11.84331
8	1.821	-2371.37	-1.36510	11.73589	-2365.13	-1.34404	11.84045
9	1.828	-2371.43	-1.36512	11.73303	-2365.19	-1.34406	11.83762
10	1.835	-2371.49	-1.36513	11.73020	-2365.25	-1.34407	11.83482
11	1.842	-2371.55	-1.36515	11.72739	-2365.31	-1.34409	11.83204
12	1.849	-2371.61	-1.36517	11.72461	-2365.38	-1.34411	11.82929
13	1.856	-2371.67	-1.36519	11.72186	-2365.44	-1.34412	11.82657
14	1.864	-2371.74	-1.36521	11.71912	-2365.50	-1.34414	11.82386
15	1.871	-2371.80	-1.36523	11.71640	-2365.56	-1.34416	11.82118
16	1.879	-2371.86	-1.36524	11.71371	-2365.62	-1.34417	11.81851
17	1.886	-2371.92	-1.36526	11.71103	-2365.68	-1.34419	11.81586
18	1.894	-2371.98	-1.36528	11.70837	-2365.74	-1.34421	11.81323
19	1.902	-2372.04	-1.36530	11.70572	-2365.80	-1.34422	11.81062
20	1.910	-2372.11	-1.36532	11.70309	-2365.86	-1.34424	11.80802
21	1.918	-2372.17	-1.36534	11.70048	-2365.92	-1.34426	11.80544
22	1.926	-2372.23	-1.36536	11.69788	-2365.99	-1.34428	11.80287
23	1.934	-2372.29	-1.36538	11.69530	-2366.05	-1.34429	11.80032
24	1.943	-2372.35	-1.36540	11.69273	-2366.11	-1.34431	11.79778
25	1.951	-2372.41	-1.36542	11.69017	-2366.17	-1.34433	11.79525
26	1.960	-2372.47	-1.36544	11.68763	-2366.23	-1.34435	11.79274
27	1.969	-2372.54	-1.36545	11.68510	-2366.29	-1.34436	11.79024
28	1.978	-2372.60	-1.36547	11.68258	-2366.35	-1.34438	11.78776
29	1.987	-2372.66	-1.36549	11.68008	-2366.41	-1.34440	11.78528
30	1.996	-2372.72	-1.36551	11.67759	-2366.47	-1.34442	11.78282
31	2.005	-2372.78	-1.36553	11.67510	-2366.53	-1.34443	11.78037
32	2.015	-2372.84	-1.36555	11.67264	-2366.60	-1.34445	11.77793
33	2.024	-2372.91	-1.36557	11.67018	-2366.66	-1.34447	11.77550

Escenario	pH	INFLU			INFLUENT		
		H [KJ/día]	S [KJ/día K]	EX [KJ/día]	H [KJ/día]	S [KJ/día K]	EX [KJ/día]
34	2.034	-2372.97	-1.36559	11.66773	-2366.72	-1.34449	11.77309
35	2.044	-2373.03	-1.36561	11.66530	-2366.78	-1.34451	11.77068
36	2.055	-2373.09	-1.36563	11.66287	-2366.84	-1.34452	11.76829
37	2.065	-2373.15	-1.36565	11.66046	-2366.90	-1.34454	11.76591
38	2.076	-2373.21	-1.36567	11.65806	-2366.96	-1.34456	11.76354
39	2.086	-2373.28	-1.36569	11.65567	-2367.02	-1.34458	11.76118
40	2.097	-2373.34	-1.36571	11.65329	-2367.08	-1.34460	11.75883
41	2.109	-2373.40	-1.36573	11.65091	-2367.14	-1.34462	11.75648
42	2.120	-2373.46	-1.36575	11.64855	-2367.21	-1.34463	11.75416
43	2.132	-2373.52	-1.36577	11.64620	-2367.27	-1.34465	11.75184
44	2.144	-2373.58	-1.36579	11.64386	-2367.33	-1.34467	11.74953
45	2.156	-2373.64	-1.36581	11.64153	-2367.39	-1.34469	11.74723
46	2.168	-2373.71	-1.36583	11.63922	-2367.45	-1.34471	11.74494
47	2.181	-2373.77	-1.36585	11.63691	-2367.51	-1.34473	11.74266
48	2.194	-2373.83	-1.36587	11.63461	-2367.57	-1.34475	11.74039
49	2.208	-2373.89	-1.36589	11.63232	-2367.63	-1.34476	11.73813
50	2.221	-2373.95	-1.36591	11.63004	-2367.69	-1.34478	11.73588
51	2.236	-2374.01	-1.36593	11.62777	-2367.76	-1.34480	11.73364
52	2.250	-2374.08	-1.36596	11.62551	-2367.82	-1.34482	11.73142
53	2.265	-2374.14	-1.36598	11.62326	-2367.88	-1.34484	11.72920
54	2.280	-2374.20	-1.36600	11.62103	-2367.94	-1.34486	11.72699
55	2.296	-2374.26	-1.36602	11.61880	-2368.00	-1.34488	11.72479
56	2.312	-2374.32	-1.36604	11.61658	-2368.06	-1.34490	11.72261
57	2.329	-2374.38	-1.36606	11.61437	-2368.12	-1.34492	11.72043
58	2.347	-2374.45	-1.36608	11.61218	-2368.18	-1.34494	11.71826
59	2.365	-2374.51	-1.36610	11.60999	-2368.24	-1.34495	11.71611
60	2.383	-2374.57	-1.36612	11.60782	-2368.31	-1.34497	11.71396
61	2.403	-2374.63	-1.36614	11.60565	-2368.37	-1.34499	11.71183
62	2.423	-2374.69	-1.36616	11.60350	-2368.43	-1.34501	11.70971
63	2.444	-2374.75	-1.36618	11.60136	-2368.49	-1.34503	11.70759
64	2.466	-2374.82	-1.36621	11.59923	-2368.55	-1.34505	11.70550
65	2.489	-2374.88	-1.36623	11.59711	-2368.61	-1.34507	11.70341
66	2.513	-2374.94	-1.36625	11.59501	-2368.67	-1.34509	11.70133
67	2.539	-2375.00	-1.36627	11.59291	-2368.73	-1.34511	11.69927
68	2.565	-2375.06	-1.36629	11.59083	-2368.80	-1.34513	11.69722
69	2.594	-2375.12	-1.36631	11.58877	-2368.86	-1.34515	11.69518
70	2.624	-2375.19	-1.36633	11.58671	-2368.92	-1.34517	11.69316
71	2.656	-2375.25	-1.36636	11.58468	-2368.98	-1.34519	11.69115
72	2.690	-2375.31	-1.36638	11.58265	-2369.04	-1.34521	11.68916
73	2.727	-2375.37	-1.36640	11.58065	-2369.10	-1.34523	11.68718

Escenario	pH	INFLU			INFLUENT		
		H [KJ/día]	S [KJ/día K]	EX [KJ/día]	H [KJ/día]	S [KJ/día K]	EX [KJ/día]
74	2.768	-2375.43	-1.36642	11.57865	-2369.16	-1.34525	11.68522
75	2.812	-2375.49	-1.36644	11.57668	-2369.22	-1.34527	11.68328
76	2.861	-2375.56	-1.36646	11.57473	-2369.28	-1.34529	11.68136
77	2.915	-2375.62	-1.36649	11.57280	-2369.35	-1.34531	11.67945
78	2.977	-2375.68	-1.36651	11.57089	-2369.41	-1.34533	11.67758
Caso base	3.022	-2375.72	-1.36652	11.56967	-2369.45	-1.34534	11.67638
79	3.049	-2375.74	-1.36653	11.56901	-2369.47	-1.34535	11.67572
80	3.134	-2375.80	-1.36655	11.56716	-2369.53	-1.34537	11.67390
81	3.240	-2375.86	-1.36657	11.56534	-2369.59	-1.34539	11.67212
82	3.377	-2375.93	-1.36660	11.56357	-2369.65	-1.34541	11.67038
83	3.577	-2375.99	-1.36662	11.56186	-2369.71	-1.34543	11.66871
84	3.935	-2376.05	-1.36664	11.56026	-2369.77	-1.34546	11.66715
85	4.705	-2376.11	-1.36666	11.55907	-2369.83	-1.34547	11.66600
86	5.184	-2376.17	-1.36667	11.55854	-2369.89	-1.34549	11.66544
87	5.419	-2376.22	-1.36668	11.55814	-2369.95	-1.34550	11.66504
88	5.571	-2376.28	-1.36670	11.55782	-2370.01	-1.34551	11.66471
89	5.684	-2376.34	-1.36671	11.55754	-2370.06	-1.34552	11.66443
90	5.774	-2376.40	-1.36672	11.55729	-2370.12	-1.34553	11.66418
91	5.848	-2376.45	-1.36673	11.55708	-2370.18	-1.34554	11.66397
92	5.911	-2376.51	-1.36675	11.55689	-2370.23	-1.34556	11.66378
93	5.967	-2376.57	-1.36676	11.55673	-2370.29	-1.34557	11.66362
94	6.016	-2376.62	-1.36677	11.55658	-2370.35	-1.34558	11.66347
95	6.060	-2376.68	-1.36678	11.55645	-2370.41	-1.34559	11.66334
96	6.099	-2376.74	-1.36679	11.55633	-2370.46	-1.34561	11.66323
97	6.136	-2376.80	-1.36681	11.55623	-2370.52	-1.34562	11.66313
98	6.170	-2376.85	-1.36682	11.55615	-2370.58	-1.34563	11.66304
99	6.201	-2376.91	-1.36683	11.55607	-2370.63	-1.34564	11.66297
100	6.230	-2376.97	-1.36685	11.55601	-2370.69	-1.34566	11.66290

Tabla E.3.2. Entalpía, entropía y exergía total de las corrientes en los escenarios propuestos del análisis de sensibilidad (continuación)

Escenario	pH	EFLUENTE			EFLU-AMB		
		H [KJ/día]	S [KJ/día K]	EX [KJ/día]	H [KJ/día]	S [KJ/día K]	EX [KJ/día]
1	1.775	-2364.74	-1.34390	11.49021	-2370.97	-1.36496	11.38553
2	1.781	-2364.79	-1.34392	11.48482	-2371.03	-1.36498	11.38011
3	1.788	-2364.85	-1.34393	11.47942	-2371.09	-1.36500	11.37468
4	1.794	-2364.91	-1.34395	11.47399	-2371.15	-1.36501	11.36922
5	1.801	-2364.97	-1.34396	11.46854	-2371.21	-1.36503	11.36374

Escenario	EFLUENTE				EFLU-AMB		
	pH	H [KJ/día]	S [KJ/día K]	EX [KJ/día]	H [KJ/día]	S [KJ/día K]	EX [KJ/día]
6	1.807	-2365.03	-1.34398	11.46306	-2371.27	-1.36505	11.35823
7	1.814	-2365.09	-1.34399	11.45754	-2371.33	-1.36507	11.35268
8	1.821	-2365.14	-1.34401	11.45199	-2371.39	-1.36508	11.34710
9	1.828	-2365.20	-1.34402	11.44641	-2371.44	-1.36510	11.34149
10	1.835	-2365.26	-1.34404	11.44078	-2371.50	-1.36512	11.33583
11	1.842	-2365.32	-1.34406	11.43511	-2371.56	-1.36514	11.33013
12	1.849	-2365.38	-1.34407	11.42939	-2371.62	-1.36515	11.32438
13	1.856	-2365.44	-1.34409	11.42363	-2371.68	-1.36517	11.31858
14	1.864	-2365.49	-1.34410	11.41781	-2371.74	-1.36519	11.31274
15	1.871	-2365.55	-1.34412	11.41194	-2371.80	-1.36521	11.30683
16	1.879	-2365.61	-1.34413	11.40601	-2371.86	-1.36522	11.30087
17	1.886	-2365.67	-1.34415	11.40001	-2371.91	-1.36524	11.29485
18	1.894	-2365.73	-1.34417	11.39396	-2371.97	-1.36526	11.28876
19	1.902	-2365.79	-1.34418	11.38783	-2372.03	-1.36528	11.28260
20	1.910	-2365.84	-1.34420	11.38163	-2372.09	-1.36530	11.27637
21	1.918	-2365.90	-1.34422	11.37535	-2372.15	-1.36531	11.27006
22	1.926	-2365.96	-1.34423	11.36900	-2372.21	-1.36533	11.26367
23	1.934	-2366.02	-1.34425	11.36255	-2372.27	-1.36535	11.25720
24	1.943	-2366.08	-1.34427	11.35602	-2372.33	-1.36537	11.25063
25	1.951	-2366.14	-1.34428	11.34939	-2372.39	-1.36539	11.24397
26	1.960	-2366.19	-1.34430	11.34266	-2372.45	-1.36541	11.23721
27	1.969	-2366.25	-1.34432	11.33582	-2372.50	-1.36542	11.23034
28	1.978	-2366.31	-1.34433	11.32887	-2372.56	-1.36544	11.22336
29	1.987	-2366.37	-1.34435	11.32180	-2372.62	-1.36546	11.21626
30	1.996	-2366.43	-1.34437	11.31460	-2372.68	-1.36548	11.20903
31	2.005	-2366.49	-1.34438	11.30727	-2372.74	-1.36550	11.20166
32	2.015	-2366.55	-1.34440	11.29979	-2372.80	-1.36552	11.19415
33	2.024	-2366.60	-1.34442	11.29216	-2372.86	-1.36554	11.18649
34	2.034	-2366.66	-1.34443	11.28436	-2372.92	-1.36556	11.17866
35	2.044	-2366.72	-1.34445	11.27639	-2372.98	-1.36557	11.17065
36	2.055	-2366.78	-1.34447	11.26823	-2373.04	-1.36559	11.16246
37	2.065	-2366.84	-1.34449	11.25987	-2373.10	-1.36561	11.15406
38	2.076	-2366.90	-1.34450	11.25128	-2373.16	-1.36563	11.14545
39	2.086	-2366.96	-1.34452	11.24247	-2373.21	-1.36565	11.13660
40	2.097	-2367.02	-1.34454	11.23340	-2373.27	-1.36567	11.12750
41	2.109	-2367.07	-1.34456	11.22405	-2373.33	-1.36569	11.11812
42	2.120	-2367.13	-1.34457	11.21440	-2373.39	-1.36571	11.10843
43	2.132	-2367.19	-1.34459	11.20443	-2373.45	-1.36573	11.09842
44	2.144	-2367.25	-1.34461	11.19409	-2373.51	-1.36575	11.08805
45	2.156	-2367.31	-1.34463	11.18335	-2373.57	-1.36577	11.07728

Escenario	EFLUENTE				EFLU-AMB		
	pH	H [KJ/día]	S [KJ/día K]	EX [KJ/día]	H [KJ/día]	S [KJ/día K]	EX [KJ/día]
46	2.168	-2367.37	-1.34464	11.17217	-2373.63	-1.36579	11.06606
47	2.181	-2367.43	-1.34466	11.16049	-2373.69	-1.36581	11.05435
48	2.194	-2367.49	-1.34468	11.14826	-2373.75	-1.36583	11.04208
49	2.208	-2367.55	-1.34470	11.13540	-2373.81	-1.36585	11.02919
50	2.221	-2367.61	-1.34472	11.12183	-2373.87	-1.36587	11.01557
51	2.236	-2367.66	-1.34474	11.10741	-2373.93	-1.36589	11.00112
52	2.250	-2367.72	-1.34475	11.09203	-2373.99	-1.36591	10.98570
53	2.265	-2367.78	-1.34477	11.07548	-2374.05	-1.36593	10.96911
54	2.280	-2367.84	-1.34479	11.05752	-2374.11	-1.36595	10.95110
55	2.296	-2367.90	-1.34481	11.03779	-2374.17	-1.36597	10.93133
56	2.312	-2367.96	-1.34483	11.01577	-2374.23	-1.36599	10.90926
57	2.329	-2368.03	-1.34485	10.99062	-2374.29	-1.36602	10.88406
58	2.347	-2368.09	-1.34487	10.96085	-2374.36	-1.36604	10.85423
59	2.365	-2368.15	-1.34489	10.92377	-2374.42	-1.36606	10.81708
60	2.383	-2368.20	-1.34488	10.87108	-2374.47	-1.36605	10.76442
61	2.403	-2368.26	-1.34485	10.71425	-2374.53	-1.36602	10.60758
62	2.423	-2368.32	-1.34483	10.60487	-2374.59	-1.36600	10.49819
63	2.444	-2368.37	-1.34479	10.44139	-2374.65	-1.36597	10.33468
64	2.466	-2368.43	-1.34477	10.33191	-2374.70	-1.36595	10.22518
65	2.489	-2368.49	-1.34475	10.19064	-2374.76	-1.36593	10.08388
66	2.513	-2368.55	-1.34473	10.07181	-2374.82	-1.36591	9.96501
67	2.539	-2368.61	-1.34471	9.96628	-2374.88	-1.36590	9.85947
68	2.565	-2368.67	-1.34469	9.82521	-2374.94	-1.36587	9.71835
69	2.594	-2368.72	-1.34468	9.74580	-2375.00	-1.36587	9.63892
70	2.624	-2368.78	-1.34465	9.59562	-2375.06	-1.36584	9.48871
71	2.656	-2368.84	-1.34464	9.52376	-2375.12	-1.36584	9.41683
72	2.690	-2368.90	-1.34463	9.40548	-2375.18	-1.36582	9.29852
73	2.727	-2368.96	-1.34462	9.30739	-2375.24	-1.36581	9.20040
74	2.768	-2369.02	-1.34461	9.24257	-2375.30	-1.36581	9.13555
75	2.812	-2369.08	-1.34459	9.11292	-2375.36	-1.36580	9.00587
76	2.861	-2369.13	-1.34459	9.04949	-2375.41	-1.36579	8.94242
77	2.915	-2369.19	-1.34459	8.98737	-2375.47	-1.36579	8.88028
78	2.977	-2369.25	-1.34458	8.87062	-2375.53	-1.36578	8.76350
Caso base	3.022	-2369.29	-1.34457	8.83386	-2375.57	-1.36578	8.72672
79	3.049	-2369.31	-1.34458	8.81841	-2375.59	-1.36578	8.71127
80	3.134	-2369.37	-1.34458	8.77073	-2375.65	-1.36579	8.66357
81	3.240	-2369.43	-1.34457	8.67277	-2375.71	-1.36578	8.56559
82	3.377	-2369.49	-1.34457	8.61723	-2375.77	-1.36578	8.51003
83	3.577	-2369.54	-1.34458	8.58576	-2375.83	-1.36579	8.47854
84	3.935	-2369.60	-1.34458	8.54760	-2375.89	-1.36579	8.44037

Escenario	EFLUENTE				EFLU-AMB		
	pH	H [KJ/día]	S [KJ/día K]	EX [KJ/día]	H [KJ/día]	S [KJ/día K]	EX [KJ/día]
85	4.705	-2369.66	-1.34458	8.47415	-2375.95	-1.36579	8.36690
86	5.184	-2369.72	-1.34458	8.43413	-2376.00	-1.36580	8.32685
87	5.419	-2369.78	-1.34459	8.41873	-2376.06	-1.36581	8.31145
88	5.571	-2369.83	-1.34460	8.41116	-2376.12	-1.36582	8.30387
89	5.684	-2369.89	-1.34462	8.40725	-2376.18	-1.36583	8.29996
90	5.774	-2369.95	-1.34463	8.40545	-2376.23	-1.36585	8.29815
91	5.848	-2370.01	-1.34464	8.40500	-2376.29	-1.36586	8.29769
92	5.911	-2370.06	-1.34466	8.40725	-2376.35	-1.36587	8.29994
93	5.967	-2370.12	-1.34467	8.41032	-2376.41	-1.36589	8.30301
94	6.016	-2370.18	-1.34468	8.41360	-2376.46	-1.36590	8.30627
95	6.060	-2370.24	-1.34470	8.41702	-2376.52	-1.36591	8.30969
96	6.099	-2370.29	-1.34471	8.42055	-2376.58	-1.36593	8.31322
97	6.136	-2370.35	-1.34472	8.42418	-2376.63	-1.36594	8.31685
98	6.170	-2370.41	-1.34474	8.42790	-2376.69	-1.36596	8.32056
99	6.201	-2370.46	-1.34475	8.43169	-2376.75	-1.36597	8.32434
100	6.230	-2370.52	-1.34477	8.43553	-2376.81	-1.36599	8.32818

Tabla E.3.3. Entalpía, entropía y exergía total de las corrientes en los escenarios propuestos del análisis de sensibilidad (continuación)

Escenario	GAS				GAS-AMB		
	pH	H [KJ/día]	S [KJ/día K]	EX [KJ/día]	H [KJ/día]	S [KJ/día K]	EX [KJ/día]
1	1.775	-2.536.E-02	1.835.E-05	0.30013	-2.550.E-02	1.786.E-05	0.30013
2	1.781	-2.806.E-02	1.862.E-05	0.30228	-2.821.E-02	1.812.E-05	0.30228
3	1.788	-3.076.E-02	1.889.E-05	0.30447	-3.091.E-02	1.838.E-05	0.30447
4	1.794	-3.347.E-02	1.916.E-05	0.30670	-3.362.E-02	1.864.E-05	0.30670
5	1.801	-3.618.E-02	1.943.E-05	0.30897	-3.634.E-02	1.890.E-05	0.30897
6	1.807	-3.889.E-02	1.970.E-05	0.31129	-3.905.E-02	1.915.E-05	0.31129
7	1.814	-4.161.E-02	1.997.E-05	0.31365	-4.177.E-02	1.941.E-05	0.31365
8	1.821	-4.433.E-02	2.023.E-05	0.31605	-4.450.E-02	1.966.E-05	0.31605
9	1.828	-4.705.E-02	2.050.E-05	0.31851	-4.722.E-02	1.992.E-05	0.31850
10	1.835	-4.978.E-02	2.076.E-05	0.32101	-4.996.E-02	2.017.E-05	0.32101
11	1.842	-5.251.E-02	2.103.E-05	0.32356	-5.269.E-02	2.043.E-05	0.32356
12	1.849	-5.525.E-02	2.130.E-05	0.32616	-5.543.E-02	2.068.E-05	0.32616
13	1.856	-5.799.E-02	2.157.E-05	0.32882	-5.818.E-02	2.094.E-05	0.32882
14	1.864	-6.073.E-02	2.184.E-05	0.33154	-6.092.E-02	2.120.E-05	0.33153
15	1.871	-6.348.E-02	2.212.E-05	0.33431	-6.368.E-02	2.146.E-05	0.33431
16	1.879	-6.624.E-02	2.239.E-05	0.33714	-6.644.E-02	2.173.E-05	0.33714
17	1.886	-6.900.E-02	2.267.E-05	0.34004	-6.920.E-02	2.199.E-05	0.34004

Escenario	pH	GAS			GAS-AMB		
		H [KJ/día]	S [KJ/día K]	EX [KJ/día]	H [KJ/día]	S [KJ/día K]	EX [KJ/día]
18	1.894	-7.176.E-02	2.295.E-05	0.34300	-7.197.E-02	2.226.E-05	0.34300
19	1.902	-7.453.E-02	2.324.E-05	0.34603	-7.474.E-02	2.253.E-05	0.34603
20	1.910	-7.731.E-02	2.353.E-05	0.34913	-7.752.E-02	2.281.E-05	0.34913
21	1.918	-8.009.E-02	2.382.E-05	0.35230	-8.031.E-02	2.309.E-05	0.35230
22	1.926	-8.288.E-02	2.411.E-05	0.35556	-8.310.E-02	2.337.E-05	0.35555
23	1.934	-8.567.E-02	2.441.E-05	0.35889	-8.590.E-02	2.366.E-05	0.35889
24	1.943	-8.847.E-02	2.472.E-05	0.36231	-8.870.E-02	2.395.E-05	0.36230
25	1.951	-9.128.E-02	2.503.E-05	0.36582	-9.151.E-02	2.424.E-05	0.36581
26	1.960	-9.410.E-02	2.534.E-05	0.36942	-9.433.E-02	2.454.E-05	0.36941
27	1.969	-9.692.E-02	2.566.E-05	0.37311	-9.716.E-02	2.485.E-05	0.37311
28	1.978	-9.975.E-02	2.599.E-05	0.37692	-1.000.E-01	2.516.E-05	0.37691
29	1.987	-1.026.E-01	2.632.E-05	0.38083	-1.028.E-01	2.548.E-05	0.38082
30	1.996	-1.054.E-01	2.666.E-05	0.38485	-1.057.E-01	2.580.E-05	0.38485
31	2.005	-1.083.E-01	2.700.E-05	0.38900	-1.086.E-01	2.613.E-05	0.38900
32	2.015	-1.112.E-01	2.736.E-05	0.39328	-1.114.E-01	2.647.E-05	0.39327
33	2.024	-1.140.E-01	2.772.E-05	0.39769	-1.143.E-01	2.682.E-05	0.39768
34	2.034	-1.169.E-01	2.809.E-05	0.40225	-1.172.E-01	2.717.E-05	0.40224
35	2.044	-1.198.E-01	2.847.E-05	0.40696	-1.201.E-01	2.754.E-05	0.40695
36	2.055	-1.228.E-01	2.886.E-05	0.41183	-1.230.E-01	2.791.E-05	0.41183
37	2.065	-1.257.E-01	2.926.E-05	0.41689	-1.260.E-01	2.830.E-05	0.41688
38	2.076	-1.286.E-01	2.967.E-05	0.42213	-1.289.E-01	2.869.E-05	0.42213
39	2.086	-1.316.E-01	3.009.E-05	0.42758	-1.319.E-01	2.910.E-05	0.42757
40	2.097	-1.346.E-01	3.053.E-05	0.43325	-1.349.E-01	2.952.E-05	0.43324
41	2.109	-1.375.E-01	3.099.E-05	0.43915	-1.379.E-01	2.996.E-05	0.43915
42	2.120	-1.406.E-01	3.145.E-05	0.44532	-1.409.E-01	3.041.E-05	0.44531
43	2.132	-1.436.E-01	3.194.E-05	0.45176	-1.439.E-01	3.088.E-05	0.45176
44	2.144	-1.466.E-01	3.245.E-05	0.45852	-1.470.E-01	3.137.E-05	0.45851
45	2.156	-1.497.E-01	3.298.E-05	0.46562	-1.501.E-01	3.187.E-05	0.46561
46	2.168	-1.528.E-01	3.353.E-05	0.47309	-1.532.E-01	3.241.E-05	0.47309
47	2.181	-1.560.E-01	3.411.E-05	0.48099	-1.563.E-01	3.296.E-05	0.48098
48	2.194	-1.591.E-01	3.471.E-05	0.48935	-1.595.E-01	3.355.E-05	0.48935
49	2.208	-1.623.E-01	3.535.E-05	0.49825	-1.627.E-01	3.417.E-05	0.49825
50	2.221	-1.656.E-01	3.603.E-05	0.50777	-1.660.E-01	3.483.E-05	0.50776
51	2.236	-1.689.E-01	3.676.E-05	0.51798	-1.693.E-01	3.552.E-05	0.51797
52	2.250	-1.722.E-01	3.753.E-05	0.52902	-1.726.E-01	3.627.E-05	0.52901
53	2.265	-1.757.E-01	3.837.E-05	0.54104	-1.760.E-01	3.709.E-05	0.54104
54	2.280	-1.791.E-01	3.928.E-05	0.55426	-1.795.E-01	3.797.E-05	0.55426
55	2.296	-1.827.E-01	4.029.E-05	0.56898	-1.831.E-01	3.894.E-05	0.56897
56	2.312	-1.864.E-01	4.142.E-05	0.58563	-1.868.E-01	4.004.E-05	0.58562
57	2.329	-1.903.E-01	4.271.E-05	0.60494	-1.907.E-01	4.129.E-05	0.60493

Escenario	pH	GAS			GAS-AMB		
		H [KJ/día]	S [KJ/día K]	EX [KJ/día]	H [KJ/día]	S [KJ/día K]	EX [KJ/día]
58	2.347	-1.944.E-01	4.425.E-05	0.62819	-1.948.E-01	4.278.E-05	0.62819
59	2.365	-1.986.E-01	4.619.E-05	0.65813	-1.990.E-01	4.468.E-05	0.65812
60	2.383	-2.025.E-01	4.904.E-05	0.70318	-2.029.E-01	4.745.E-05	0.70318
61	2.403	-2.088.E-01	5.733.E-05	0.83816	-2.093.E-01	5.553.E-05	0.83816
62	2.423	-2.137.E-01	6.306.E-05	0.93172	-2.143.E-01	6.113.E-05	0.93171
63	2.444	-2.201.E-01	7.155.E-05	1.07164	-2.207.E-01	6.941.E-05	1.07162
64	2.466	-2.249.E-01	7.722.E-05	1.16495	-2.256.E-01	7.493.E-05	1.16494
65	2.489	-2.306.E-01	8.450.E-05	1.28554	-2.314.E-01	8.203.E-05	1.28553
66	2.513	-2.356.E-01	9.060.E-05	1.38681	-2.364.E-01	8.797.E-05	1.38680
67	2.539	-2.402.E-01	9.601.E-05	1.47673	-2.410.E-01	9.326.E-05	1.47671
68	2.565	-2.457.E-01	1.032.E-04	1.59715	-2.465.E-01	1.003.E-04	1.59713
69	2.594	-2.494.E-01	1.073.E-04	1.66471	-2.503.E-01	1.042.E-04	1.66469
70	2.624	-2.551.E-01	1.149.E-04	1.79309	-2.560.E-01	1.117.E-04	1.79307
71	2.656	-2.584.E-01	1.186.E-04	1.85423	-2.594.E-01	1.153.E-04	1.85422
72	2.690	-2.631.E-01	1.246.E-04	1.95536	-2.641.E-01	1.212.E-04	1.95534
73	2.727	-2.670.E-01	1.296.E-04	2.03917	-2.681.E-01	1.260.E-04	2.03915
74	2.768	-2.700.E-01	1.329.E-04	2.09440	-2.711.E-01	1.293.E-04	2.09438
75	2.812	-2.748.E-01	1.395.E-04	2.20554	-2.760.E-01	1.357.E-04	2.20552
76	2.861	-2.776.E-01	1.428.E-04	2.25967	-2.787.E-01	1.388.E-04	2.25965
77	2.915	-2.802.E-01	1.459.E-04	2.31271	-2.814.E-01	1.419.E-04	2.31269
78	2.977	-2.845.E-01	1.519.E-04	2.41298	-2.858.E-01	1.477.E-04	2.41296
Caso base	3.022	-2.861.E-01	1.537.E-04	2.44440	-2.873.E-01	1.495.E-04	2.44438
79	3.049	-2.867.E-01	1.545.E-04	2.45757	-2.880.E-01	1.503.E-04	2.45755
80	3.134	-2.888.E-01	1.569.E-04	2.49827	-2.900.E-01	1.526.E-04	2.49825
81	3.240	-2.924.E-01	1.619.E-04	2.58257	-2.937.E-01	1.575.E-04	2.58254
82	3.377	-2.945.E-01	1.647.E-04	2.63029	-2.958.E-01	1.602.E-04	2.63027
83	3.577	-2.958.E-01	1.663.E-04	2.65716	-2.972.E-01	1.618.E-04	2.65713
84	3.935	-2.974.E-01	1.683.E-04	2.68986	-2.987.E-01	1.637.E-04	2.68984
85	4.705	-3.001.E-01	1.720.E-04	2.75336	-3.015.E-01	1.673.E-04	2.75333
86	5.184	-3.017.E-01	1.741.E-04	2.78786	-3.031.E-01	1.693.E-04	2.78784
87	5.419	-3.026.E-01	1.749.E-04	2.80091	-3.040.E-01	1.701.E-04	2.80088
88	5.571	-3.031.E-01	1.752.E-04	2.80714	-3.045.E-01	1.705.E-04	2.80712
89	5.684	-3.035.E-01	1.754.E-04	2.81018	-3.050.E-01	1.707.E-04	2.81016
90	5.774	-3.039.E-01	1.755.E-04	2.81139	-3.053.E-01	1.707.E-04	2.81137
91	5.848	-3.042.E-01	1.755.E-04	2.81143	-3.056.E-01	1.708.E-04	2.81141
92	5.911	-3.044.E-01	1.754.E-04	2.80927	-3.058.E-01	1.707.E-04	2.80924
93	5.967	-3.046.E-01	1.753.E-04	2.80639	-3.060.E-01	1.705.E-04	2.80637
94	6.016	-3.048.E-01	1.751.E-04	2.80332	-3.062.E-01	1.703.E-04	2.80330
95	6.060	-3.050.E-01	1.749.E-04	2.80009	-3.064.E-01	1.702.E-04	2.80007
96	6.099	-3.052.E-01	1.748.E-04	2.79676	-3.066.E-01	1.700.E-04	2.79673

Escenario	pH	GAS			GAS-AMB		
		H [KJ/día]	S [KJ/día K]	EX [KJ/día]	H [KJ/día]	S [KJ/día K]	EX [KJ/día]
97	6.136	-3.053.E-01	1.746.E-04	2.79332	-3.067.E-01	1.698.E-04	2.79330
98	6.170	-3.055.E-01	1.744.E-04	2.78980	-3.069.E-01	1.696.E-04	2.78978
99	6.201	-3.056.E-01	1.742.E-04	2.78621	-3.070.E-01	1.694.E-04	2.78619
100	6.230	-3.058.E-01	1.740.E-04	2.78256	-3.072.E-01	1.692.E-04	2.78254

Anexo F. Acervo fotográfico

En la Figura F.1 se presenta el montaje experimental. Al lado izquierdo se encuentra el RALLFA y en la parte inferior derecha el montaje que atravesaba la corriente gaseosa, en el primer matraz se encontraba una solución alcalina de carbonato de calcio a saturación, en el segundo matraz una solución saturada de acetato de zinc, y en la última etapa del montaje se encontraba una solución de hidróxido de sodio.



Figura F.1. Montaje experimental

En la Figura F.1.2 se tiene una vista superior del reactor, donde se observa la superficie con la cual se da el intercambio de calor entre el RALLFA y el ambiente.



Figura F.1.2. Vista superior del reactor

En la Figura F.3 se tiene una fotografía del efluente del RALLFA donde se evidencia la formación de precipitados.



Figura F.3. Efluente del RALLFA

Anexo G. Disposición controlada de residuos producidos en esta investigación

“Con el fin de proteger la integridad física y la salud del personal, así como prevenir la contaminación del ambiente fue fundamental seguir el Reglamento para el manejo, tratamiento y minimización de residuos generados en la Facultad de Química de la UNAM” (Calixto-Cano, 20; Rojas-Zamudio, 2018).

Como usuarios investigadores responsables dentro de los Laboratorios 301, 302 y 303 del Edificio E-3 Alimentos y Química Ambiental del Conjunto E se hizo entrega de los residuos generados a la responsable de su manejo y disposición, la M. en A.I. Landy Irene Ramírez Burgos, designada dentro de los laboratorios para que ella a su vez solicite al área de Protección Civil a través de la Unidad de Gestión Ambiental, UGA, su recolección mediante un oficio para su control y que esta entidad proceda a su estabilización y disposición final.

Para la entrega de estos residuos fue necesario verificar que el residuo generado del análisis no pudiera tratarse o disponerse en los Laboratorios 301, 302 o 303. Posteriormente, se clasificaron de acuerdo con su naturaleza y grado de peligrosidad (CRETIB) según la Norma Oficial vigente correspondiente, que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos.

Finalmente, se indicó e identificó cada uno de ellos en el formato de la etiqueta oficial (Figura G.1) y se llenó la solicitud correspondiente (Figura G.3) para su disposición, debiendo declararse el número y tipo de envase, el volumen o la masa y los tipos de residuos que se deben disponer con objeto de facilitar el trabajo de la UGA.

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

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

Ejemplos de algunos de los residuos producidos en la investigación sobre la estabilización del agua efluente de la operación unitaria de flotación de la mina cooperante (Calixto-Cano, 2018), así como de reactores similares para biotransformar la materia orgánica e inorgánica de otro efluente, vinazas (Rojas-Zamudio, 2018) se muestran a continuación en la Figura G.2:



Figura G.2. Diagrama de disposición controlada de residuos producidos en esta investigación (Rojas-Zamudio, 2018)

Por medio de este conducto me permito solicitar su apoyo para la disposición adecuada de las siguientes sustancias:

Sustancia o Residuo	Descripción del origen	Con. (%, M,M)	Cant. (L, g)	Características del envase	Ubicación

Departamento: _____ Responsable: _____
 Teléfono: _____ Laboratorio: _____
 Generador: _____ Teléfono: _____
 Horario de informes: _____ Fecha: _____

Figura G.3. Solicitud para disposición de residuos

R₁.- Muestras para medir pH, temperatura y alcalinidad

Como se trata de vinazas, sólo se neutralizaron y vertieron a la tarja del laboratorio, para que llegaran diluidos a la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales de Ciudad Universitaria. Para el agua tratada del sistema de flotación como es un efluente que todavía tiene metales se está conservando para un posible tratamiento terciario con un sistema de humedales artificiales (Ruiz-López, 2009).

R₂, R₃, R₄, R₅, R₆.- Residuos peligrosos de la digestión de dicromato de potasio y sulfatos de mercurio y plata en ácido sulfúrico.

Se vacían en su respectivo contenedor, bien etiquetado y se envían a la Unidad de Gestión Ambiental (UGA) de la Facultad de Química para su disposición controlada.

Anexo H. Productos de la investigación

Presentación del cartel titulado “Remoción de sulfatos y precipitación de metales en un reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA) con microorganismos sulfato reductores” en el **Foro sobre la apropiación social de tecnologías para la gestión sostenible del agua** (Proyecto CONACyT 310812) (Figura H.1).



Figura H.1. Constancia Foro

Exposición oral del trabajo titulado “*Modelación de un reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA) con microorganismos sulfato-reductores para la remoción de sulfatos y precipitación de metales*” en el **XXXVII Congreso interamericano virtual de ingeniería sanitaria y ambiental** (Figura H.2).



Figura H.2. Certificado congreso

Artículo publicado en la revista ***Water, Air, & Soil Pollution***:

Precipitation of heavy metal ions (Cu, Fe, Zn, and Pb) from mining flotation effluents using a laboratory-scale upflow anaerobic sludge blanket reactor. Leal-Gutiérrez, M.J., Cuéllar-Briseño, R., Castillo-Garduño, A.M., Bernal-González, M., Chávez-Castellanos, Á.E., Solís-Fuentes, J.A., Durán-Domínguez-de-Bazúa. M.-del-C., Bazúa-Rueda, E.R. ***Water, Air, & Soil Pollution***. 232(5):197. DOI: 10.1007/s11270-021-05042-1

Artículo enviado a la revista ***Brazilian Journal of Chemical Engineering*** que se encuentra en proceso de evaluación por pares:

Exergy analysis of a laboratory-scale upflow anaerobic sludge blanket reactor with sulfate-reducing microorganisms to precipitate heavy metal ions (Cu, Fe, Zn, and Pb) using Aspen Plus®. Manuel José Leal-Gutiérrez, Marisela Bernal-González, María del Carmen Durán-Domínguez-de-Bazúa, Ángel Enrique Chávez-Castellanos, Enrique Rodolfo Bazúa-Rueda.



Precipitation of Heavy Metal Ions (Cu, Fe, Zn, and Pb) from Mining Flotation Effluents Using a Laboratory-Scale Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor

Manuel José Leal-Gutiérrez · Rodrigo Cuéllar-Briseño · Andrei M. Castillo-Garduño · Marisela Bernal-González · Ángel Enrique Chávez-Castellanos · Julio Alberto Solís-Fuentes · María-del-Carmen Durán-Domínguez-de-Bazúa · Enrique Rodolfo Bazúa-Rueda

Received: 28 October 2020 / Accepted: 4 February 2021 / Published online: 1 May 2021
© The Author(s), under exclusive licence to Springer Nature Switzerland AG part of Springer Nature 2021

Abstract Metal mining extraction and concentration need water. The recycling of liquid effluents reduces its consumption. This recycled water must contain low concentrations of metals. This project's first objective was to start up a laboratory-scale upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor for biotransforming metal sulfates into metal sulfides of effluent from flotation units of a mining plant (FE). The second objective was to determine the effect of pH and chemical oxygen demand:sulfate ratio (COD:SO₄²⁻) in the precipitation of heavy metal sulfides. The third objective, which is the subject of this part of the research, was to evaluate the feasibility of this proposal through a mass balance of the metals separated by precipitation through the formation of sulfides by sulfate-reducing microorganisms (SRM), using as energy source carbonaceous compounds from

flotation residual organic reagents enriched with lactic acid. To monitor bioconversion effectiveness, various parameters were used: pH-alkalinity factor (α), temperature (T), COD, SO₄²⁻, and sulfides (S²⁻). Four metals were considered for this part of the research: Cu, Pb, Zn, and Fe. The UASB system achieved a sulfate bioconversion of 69% and an organic matter removal as COD of 88% after transient state with the best COD:SO₄²⁻ ratio found. Using a statistical analysis by clusters, metal sulfide production of 74 mg L⁻¹ and removals of 39, 70, 79, and 65%, for Pb, Cu Zn, and Fe, respectively, were obtained. These values were calculated with an initial ratio of COD:SO₄²⁻ of 0.66 ± 0.2 and pH values around 6 inside the reactor, through anaerobic microbial biomass, indicating that the solution proposed to recycle water in the metal extraction and concentration is feasible after using these systems.

M. J. Leal-Gutiérrez · R. Cuéllar-Briseño ·
A. M. Castillo-Garduño · M. Bernal-González ·
Á. E. Chávez-Castellanos ·
M.-d.-C. Durán-Domínguez-de-Bazúa (✉) ·
E. R. Bazúa-Rueda
Facultad de Química, Departamento de Ingeniería Química,
Laboratorios de Ingeniería Química Ambiental y de Química
Ambiental, Universidad Nacional Autónoma de México,
Conjunto E. Circuito de la Investigación Científica s/n, Ciudad
Universitaria, 04510 Ciudad de México, México
e-mail: mcduran@unam.mx

J. A. Solís-Fuentes
Instituto de Ciencias Básicas, Universidad Veracruzana, Xalapa de
Enríquez, Veracruz, México

Keywords Metal precipitation · Flotation effluents · Sulfate-reducing microorganisms (SRM) · Chemical oxygen demand (COD) · Sulfates (SO₄²⁻) · Sulfides (S²⁻)

Nomenclature

COD chemical oxygen demand
FE flotation units' effluent water
K_{sp} Solubility product constant
LA lactic acid
SRM sulfate-reducing microorganisms

T	temperature
UASB	upflow anaerobic sludge blanket (reactor)
VFA	volatile fatty acids
α	alkalinity factor

1 Introduction

Mining is one of the economic activities that significantly contribute to a country's economic development, providing inputs to some industries such as construction, metallurgical, steel, chemical, and electronic (Carrillo-Chávez et al. 2003). In general, all the stages that make up a mining process, except for prospecting, generate high-impact environmental problems. To separate the valuable mineral from other materials, two methods are used: flotation and hydrometallurgy. After separating the solid from the liquid, the water used is frequently recycled in a closed circuit in the flotation units. This procedure gradually results in disturbances in the metallurgical efficiency due to the accumulation of residual reagents; changes in the number of dissolved salts in water, mainly metal sulfates; and an increase in the amount of so-called sludge or mud (Coetzer et al. 2003; Deo and Natarajan 1998; García et al. 2014; Levay et al. 2001; Liu et al. 2013a; Muzenda 2010; Rao and Finch 1989; Sandenbergh and Wei 2007; Shengo et al. 2014).

In response to this problem, a large number of research groups are studying the effects of water recycling schemes, which inevitably is reflected in the sustainability of the use of water resources in the affected areas (Bicak et al. 2018; Boujounoui et al. 2015; Bulut and Yenial 2016; Öztürk et al. 2018; Tang and Wen 2019).

Some research reports for fluorite flotation about the reuse of effluents several times indicate that no adverse effects were detected. However, the situation could be different if the reuse of wastewater during the flotation of minerals such as lead, zinc, calamine, and cerussite is considered. In this case, the recycling of untreated wastewater used in the flotation process has led to a 62% decrease in the lead in the concentrate compared to that obtained when freshwater is used (Pacheco-Gutiérrez and Durán-Domínguez-de-Bazúa 2007; Rao and Finch 1989).

On the other hand, zinc flotation has been less affected, depending on water quality variation. This decrease

is similar during the reuse of water in the flotation of lead and zinc sulfides (Sandenbergh and Wei 2007). Again, research results indicate that fluctuations in water quality do influence flotation performance, but to a different degree depending on the type of ore treated and the set of reagents used in the flotation process (Liu et al. 2013a; Lutandula and Mwana 2014; Lin et al. 2020).

Therefore, the choice of a process water treatment method for recycling is a decision that should be justified with *ad hoc* studies, because this affects the critical parameters of flotation and, therefore, the final metallurgical specifications of the agent used for concentration (Liu et al. 2013a). Some strategies have been designed to combat the adverse effects of water recycling on flotation efficiency. The use of recycled water in mixtures with freshwater (e.g., from springs) is one. The conditioning of feedwater with chemical reagents adapting their inclusion so that they can positively influence the minerals' active surface properties is another. The purification chemistry and physics of the process exit waters, as well as the biological treatment followed by ozonation, mainly when it is intended to remove minerals from floating sulfides, are some of them (Abramov and Forsberg 2005; Liu et al. 2013a; Liu et al. 2013b; Muzenda 2010; Slatter et al. 2009).

The implementation of biological treatments such as bioreactors makes it possible to overcome one of the main disadvantages of chemical treatment, the generation of large amounts of solids (Dobson and Burgess 2007; Mulligan and Gibbs 2003; Obrique-Contreras et al. 2015). Although biological treatment requires regular monitoring, it is economically and environmentally acceptable (Kiiskila et al. 2017; Panda et al. 2016; Shengo and Mutiti 2016; Najib et al. 2017).

Anaerobic treatment with sulfate-reducing microorganisms (SRM) has been considered the most promising technology in treating industrial wastewater due to the advantages of low operating cost and environmental safety (Benner et al. 1997; Rezadehbashi and Baldwin 2018; Singh et al. 2011; Uster et al. 2019). Anaerobic treatment, compared to conventional chemical treatment of wastewater containing the metal sequestered in lime and hydroxide, achieves much lower metal concentrations in the effluent. Sulfur precipitation does not need an increase in the pH of the effluent to obtain an effective removal (Feng et al. 2000). Furthermore, the metal sulfide sludge is approximately 1/10 of the sludge volume formed by the lime process (Huisman

et al. 2006). The reuse potential of zinc/lime sulfate sludge is limited and generally needs to be disposed of, while metal sulfides can be directly recycled to the process (Bazúa-Rueda et al. 2020). Upflow anaerobic sludge bed reactors, UASBs, where microorganisms such as *Desulfobrio* and *Desulfotomaculum* proliferate, can transform sulfates to sulfides, precipitating the metal ions found in the process water (Dobson and Burgess 2007; Obrique-Contreras et al. 2015; Kusumawati et al. 2017).

Therefore, the three objectives of this research project were (a) to restart up an upflow anaerobic sludge blanket reactor at laboratory scale as a viable solution without generating waste from this treatment, which does occur with other types of treatments converting metal sulfates into sulfides and precipitating these metals; (b) to determine the effect of pH and COD:SO₄²⁻ ratio in the precipitation of heavy metal sulfides; and (c) to carry out a mass balance of the metals separated through the formation of sulfides by sulfate-reducing microorganisms (SRM), using as an energy source the carbonaceous residual compounds found there from added flotation organic reagents enriched with lactic acid to corroborate that the effectiveness of the separation of the metals through anaerobic treatment is a suitable process to be implemented in the cooperating mine. The mine authorities have a final goal of carrying out pilot plant level experiments to dimension the system and then construct it. The results from the first two objectives have been presented in two international events and published as extended abstracts in proceedings books and professional theses (Calixto-Cano 2018; Cuéllar-Briseño et al. 2019; Poblete-Mier 2015; Quiahua-Salvador et al. 2019). The third objective is the aim of this part of the research.

2 Experimental Study

2.1 Reactor System

An upflow anaerobic sludge blanket, UASB, reactor at laboratory scale was constructed of glass, with an external diameter of 120 mm and a height of 300 mm, with a coil, also made of glass, to recycle hot water for keeping the reactor at a constant temperature. It had a liquid-solid-gas separator for gas only, commonly known as bell, located at its top (Ojeda-Berra 2008; Ríos-Vázquez 2009). In this type of reactor, the microbial biomass is

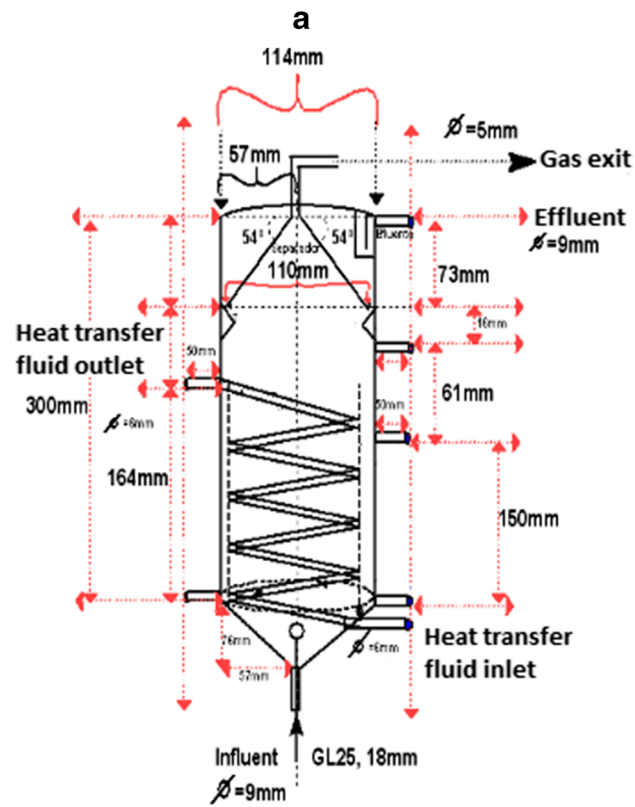
present in compact grains, which develop under conditions of continuous upward flow. Its working volume was 1.9 L. For the reactor's conditioning, a period of operation in batches was considered at the beginning to reduce the hydraulic residence time (TRH) to 12.6 days, reaching continuous operating conditions. These adaptation conditions were the first and second objectives of the research and were comprised in 7 stages and lasted 30 weeks for the first one (Cuéllar-Briseño et al. 2019) and, for the second one, from weeks 31 to 40, which was stage 8 (Calixto-Cano 2018; Quiahua-Salvador et al. 2019). This part of the research, stage 9, encompasses weeks 40 to 115. Figure 1 shows the main features of the UASB laboratory-scale reactor.

2.2 Preparation of the Influent for UASB Laboratory-Scale Reactor

Flotation effluent from a cooperating mine located nearby Mexico City was used as the influent of the reactor. This current was named flotation effluent, FE. Upon arrival from the mining location, it was characterized and then refrigerated at 5 ± 2 °C for further use. The microbial population originally came from a vinasse treatment reactor and was adapted to this flotation effluent (first objective). Sulfate-reducing microorganisms (SRM) were the ones responsible for converting existing sulfates in the mining plant flotation unit effluents into sulfides, using as an energy source the carbonaceous residual compounds found there from added flotation organic reagents (Pacheco-Gutiérrez and Durán-de-Bazúa 2006; Pacheco-Gutiérrez and Durán-Domínguez-de-Bazúa 2007). A volume of 150 mL of influent was daily fed to the UASB laboratory-scale reactor: 149 mL FE; 1 mL lactic acid, C₃H₆O₃ (MCA MEYER), as additional organic carbon source; and 0.4 g sodium bicarbonate, NaHCO₃ (MCA MEYER), to increase alkalinity.

2.3 Measurement of Parameters

Chemical oxygen demand, sulfates, sulfides, alkalinity, pH-alkalinity factor (α), and temperature were measured following the Mexican official acts (DOF 1981, 1982, 2001a, 2001b, 2011, 2013), based on the US standard methods (APHA-AWWA-WPCF 1992). Metals used as an example of the efficiency of sulfides to precipitate them were Cu, Zn, Pb, and Fe, since the cooperating mine separates the ores of the first three and all the ores contain iron (Lizárraga-Mendiola et al.



b

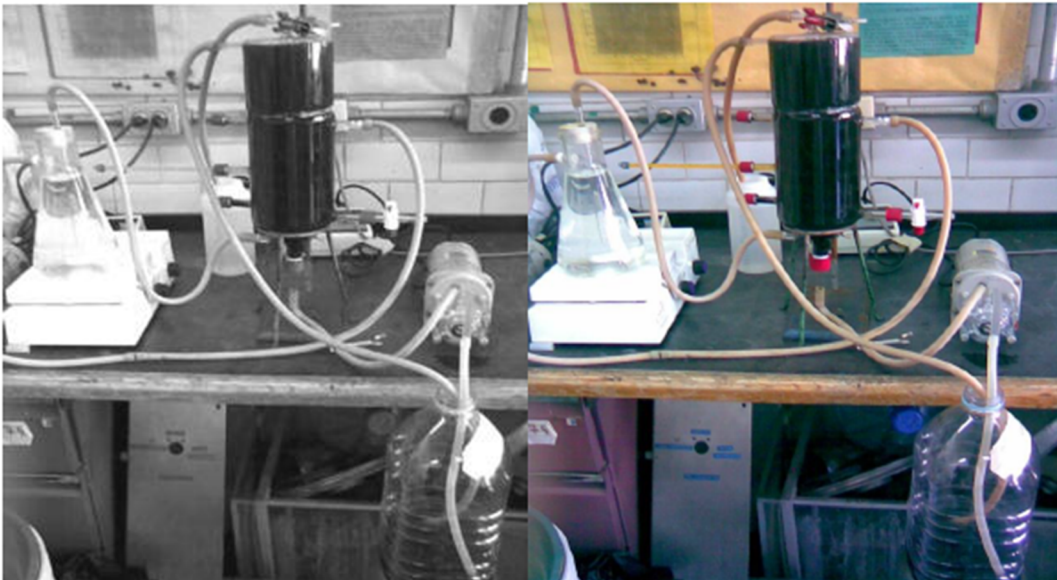


Fig. 1 **a** Sketch of the upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor at laboratory scale (Rios-Vázquez 2009). **b** Photograph of the UASB operating system at laboratory scale (Ojeda-Berra et al. 2010)

2008). These were determined in influent and effluent of the bioreactor and in some samples of the biomass purged from the bottom of the reactor. With these values, a mass balance was carried out to evaluate the UASB laboratory-scale reactor's efficiency to produce treated water to be recycled to the overall flotation process. A PerkinElmer AAnalyst 700 atomic absorption spectrophotometer was used to evaluate the metal concentrations (DOF 2001c). During the first and second stages of this research, the most suitable COD:SO₄²⁻ initial relationship to promote sulfide production was found for this lot of flotation effluents (Calixto-Cano 2018; Cuéllar-Briseño et al. 2019; Quiahua-Salvador et al. 2019). Statistical analyses from all data were performed considering $P < 0.05$. A careful statistical analysis was carried out, a multiple regression analysis of the UASB laboratory-scale reactor's parameters using data from week 40 to week 115.

3 Results and Discussion

3.1 Characterization of Influent to the Reactor, Flotation Effluents

The results of the aqueous effluent's characterization coming out from the flotation units of the cooperating mine can be found in Table 1. Its low pH and its high concentration of sulfates can be confirmed.

The effluent water coming from the flotation units (FE) used in this research contained dissolved metal ions. Several studies report concentrations of metal ions well above those found in the water used (Anawar 2015; Kefeni et al. 2015; Masindi and Gitari 2016; Nejeschlebová et al. 2015; Shengo and Mutiti 2016). From the many metals found in these effluents, this research took as examples the three metals the cooperating mine are interested in recovering, and thus, their concentrations should be low in these effluents, Cu, Zn, and Pb, and Fe, the fourth metal, was considered because it is found in these ores and may be crucial in the generation of acid mine drainage. Its separation from these effluents by precipitation through the microbiological reduction of sulfates to metal sulfides was assessed (Li et al. 2018; Najib et al. 2017; Rodrigues et al. 2020; Vitor et al. 2015; Zhang and Wang 2016).

Therefore, the reduction of sulfates at different pH has been studied because metals can be selectively precipitated and recovered as metal sulfides by varying

Table 1 Characterization of the flotation effluents (FE) from a cooperating mine used from week 40 to 115 (UASB reactor influent)

Parameter	Value	Units
Average pH value	2.2 ± 0.1	-
Average temperature	28.1 ± 0.3	°C
Average chemical oxygen demand (COD)	116.9 ± 17.6	mg O ₂ L ⁻¹
Average sulfate concentration	5165 ± 118	mg O ₄ ²⁻ L ⁻¹
Sulfide concentration	0	mg S ²⁻ L ⁻¹
Average copper concentration	0.18 ± 0.08	mg L ⁻¹
Average lead concentration	1.72 ± 0.01	mg L ⁻¹
Average zinc concentration	3.07 ± 0.135	mg L ⁻¹
Average iron concentration	1.76 ± 0.27	mg L ⁻¹
COD:SO ₄ ²⁻ initial ratio (when lactic acid and bicarbonate additions are considered, the value is 0.66±0.2)	0.22 ± 0.002	mg O ₂ L ⁻¹

the pH values. For this case, the FE had an average pH value of 2.2 ± 0.1. This value was modified by adding NaHCO₃ that resulted in an average pH of 4.1 ± 1.8, a value similar to that reported by Gallegos-García et al. (2009) and Salminen et al. (2015).

The initial COD:SO₄²⁻ ratio 0.66 ± 0.2 used is also a crucial parameter to carry out a fair treatment of FE. Many studies have focused on studying this relationship and selecting which is the best, becoming clear that the COD:SO₄²⁻ ratio < 2 would suppress methanogenesis through electron competition and sulfur inhibition, which would favor the system (Callado et al. 2015; Hu et al. 2015; Lefticariu et al. 2015).

3.2 Characterization of the Biotransformed Effluents of the UASB Laboratory-Scale Reactor

Table 2 presents the average data of the characterization of the biotransformed effluents of the reactor. A part of the data corresponds to objective b (weeks 17 to 39). The following data are those obtained in the reactor's transient state performance along with the weeks 40 to 115. During this stage, initial pH played a significant role. The addition of NaHCO₃ is vital for the stabilization of the reactor since the concentration of sulfur and bicarbonate increases, until the formation of PbS, ZnS, CuS, FeS, and NaCO₃, and depending on the solubility products (K_{sp}), excess ion precipitation

occurs in solution as solids. To predict the extent of the reaction between sulfur and bicarbonate with Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , and Na^{1+} , a thermodynamic calculation should be performed (Bernardez et al. 2013; Cassidy et al. 2015; Gu et al. 2020; Sánchez-Andrea et al. 2014; Smith et al. 2019).

For the eighth stage, it was decided to add 1% lactic acid as a source of carbon in the feed (FE) and started with 2 g of $NaHCO_3$ (Table 2). These additions allowed obtaining an average pH value of around 6.40 ± 1.1 in the influent. Each week, this sodium bicarbonate was gradually decreased until a

$NaHCO_3^-$ free system operated, and a stable system was achieved for week 39. Therefore, the average pH value of the influent during the eighth stage was 2.55 ± 0.2 . Results indicated that metals precipitate, as other research mentioned, particularly Zn (Gonçalves et al. 2007; Van Hille et al. 2004; Kieu et al. 2011; Sánchez-Andrea et al. 2014).

The pH of the effluent registered during the ninth stage changed again. It was observed that pH values began to decrease after the elimination in the influent of $NaHCO_3$ addition. This occurred from week 40 to 67. Therefore, an increase in the concentration of $NaHCO_3$

Table 2 Average results of the characterization of the UASB reactor effluents

Stage	Week	NaHCO ₃ (g L ⁻¹ added)	Average pH in influent	Average pH in effluent	COD removal (%)	Sulfates decrease (%)	COD:SO ₄ ²⁻ ratio in effluent*	Sulfides increase in effluent (%)	Metals precipitated in effluent (%)			
									Cu	Pb	Zn	Fe
8a	17**	2.0	2.48	6.97	29	28	0.03	0.88	83	n.d.	n.d.	n.d.
8b	18**	1.5	2.47	6.84	n.r.	32	0.04	1.0	48	22	n.d.	n.d.
8c	19**	0.75	2.52	6.82	3	17	0.03	0.73	77	29	n.d.	n.d.
8d	20**	0.35	2.50	6.82	n.r.	20	n.d.	0.59	86	24	30	n.d.
8e	21**	0.15	2.57	6.83	4	22	0.04	1.03	76	22	31	n.d.
8f	22–39**	0	2.79	4.15	39	12	0.05	0.59	76	10	78	n.d.
9a	40	0.3	6.80	3.68	n.r.	8	0.07	n.r.	68	7	77	n.d.
9b	41–45**	1.0	6.12	4.04	87	30	0.09	0.3	77	19	88	n.d.
9c	46–50**	0.5	6.40	6.15	83	29	0.13	0.63	55	22	87	10
9d	51–55**	0.25	5.60	5.86	85	n.r.	0.11	0.7	73	8	93	42
9e	56–65**	0.12	2.59	5.06	82	n.r.	0.11	0.67	49	27	82	n.d.
9f	66**	0.25	6.46	4.87	76	n.r.	0.10	1.35	n.d.	37	80	n.d.
9g	67**	0.45	6.99	4.85	58	n.r.	0.11	2.33	30	42	85	n.d.
9h	68–70**	0.55	6.95	5.54	58	n.r.	0.13	1.87	31	54	81	n.d.
9i	71–75**	0.3	6.37	6.52	52	n.r.	0.17	1.46	25	84	89	23
9j	76–80**	0.2	5.13	6.82	15	4	0.17	1.64	27	67	87	14
9k	81–85**	2.0	6.97	7.07	85	22	0.16	1.62	n.d.	31	71	14
9l	86–90**	1.5	6.30	7.22	87	25	0.15	2.47	17	23	87	23
9m	91–95**	0.75	3.94	7.16	84	34	0.18	6.55	45	62	87	22
9n	96–100**	0.35	2.71	7.24	85	44	0.23	12.7	27	46	79	n.d.
9o	101–105**	0.15	2.15	7.17	83	58	0.28	11.6	20	31	47	n.d.
9p	106–115**	0	1.90	6.85	83	63	0.35	12.33	27	33	67	n.d.
10	116–present	0.4	3.27	7.49	81	87	1.8	48	30	22	85	58

*COD:SO₄²⁻ ratio influent, 1.16; influent, 150 mL/d (149 mL FE+1 mL lactic acid)

**Data from Calixto-Cano (2018), Cuéllar-Briseño et al. (2019), Quiahua-Salvador et al. (2019)

Data with no bold characters are the ones from the second objective

n.r. no removal

n.d. not determined

was again considered. According to several reports, the sulfate reduction rate can decrease 300 times, working at pH 3.5, compared to a system operating at pH 6 (Burns et al. 2012; Xue et al. 2017). The results obtained comply with what was found in other studies since, for weeks 51 to 75, a null removal of sulfates was registered, even though the microorganisms had sufficient carbon compounds to generate the necessary alkalinity and counteract the acidity of the medium (Rezadehbashi and Baldwin 2018). The carbon source used was lactic acid based on the thermodynamic advantages by decreasing methanogens through electron competition and sulfur inhibition (Lu et al. 2016; Rinzema and Lettinga 1988).

Studies have been found where authors managed pH values of 2.6 to 3.6, favoring Fe's precipitation (Gallegos-García et al. 2009; Salminen et al. 2015; Tolonen et al. 2014). In this research, the highest precipitation of Fe was when the pH values were between 3.68 and 5.54. Other investigations report that using pH values between 4.9 and 8 favor the formation of CuS, as for ZnS, the best pH would be from a value of 3 to 8 (Chen et al. 2014; Esposito et al. 2006; Kaksonen et al. 2011).

Cu and Zn's results agree with the cited references since the pH interval with the highest precipitation in the study system was 4.8 to 7.4. However, the removal of Zn is greater than of Cu, even though they are at an optimal pH for precipitation, considering that their Ksp for ZnS is 2×10^{-25} and for CuS is 6×10^{-37} (Kiran et al. 2018). This might be attributed to the formation of other inorganic salts such as carbonates, suggesting that Zn

may be precipitating with other anions, for example, CO_3^{2-} and OH^- ions. The generation of the CO_3^{2-} species is due both to the addition of NaHCO_3 and the generation of CO_2 by microorganisms transformed into bicarbonate. The Ksp of carbonate salts is 3.2×10^{-11} and 1.4×10^{-11} for ZnCO_3 and CuCO_3 , respectively (Kang et al. 2016; Obrique-Contreras et al. 2015).

The behavior of Fe was as follows: Initially, a higher Fe content was observed in the effluent. Later, a transient period occurs, and, in the last weeks, it decreases as the pH begins to drop. Removals, in general, are not very good since it is known that iron sulfides are one of the most soluble salts of heavy metals. FeS has a Ksp of 3.7×10^{-19} , in addition to the formation of FeCO_3 with a Ksp of 1.4×10^{-10} (Lawrence and McCarty 1965; Papirio et al. 2013).

3.3 Results for the Restarting Up and Stabilization of the UASB Laboratory-Scale Reactor

The carbonaceous compound as chemical oxygen demand and sulfates remaining in the effluent and sulfides production were the parameters considered. In this research, a statistical analysis was performed comparing the effect of the different variables on metal precipitation. The *P* values obtained from an ANOVA analysis of the parameters are presented in Table 3. Since some *P* values are less than 0.05, there were statistically significant relationships between the variables with a confidence level of 95%. It can be seen that for each of the factors involved in the experiments, there are variables that directly influence its behavior. According to these

Table 3 Multiple regression analysis of the parameters involved in the UASB laboratory-scale reactor using data from week 40 to week 115

Effluent	pH _{Effluent}	SO ₄ ²⁻ _{Effluent}	S ²⁻ _{Effluent}	COD _{Effluent}	Cu _{Effluent}	Zn _{Effluent}	Pb _{Effluent}	Fe _{Effluent}
Parameters	<i>P</i> value							
NaHCO ₃ -Influent	0.9649	0.05616	0.0047	0	0.0016	0.0035	0.01851	0.05605
pH _{Influent}	0.1104	0.0938	0.9692	0.9002	0.0134	0.0078	0.4921	0.4870
SO ₄ ²⁻ _{Influent}	0.1200	0.0041	0.5987	0	0	0.2544	0	0.3666
COD _{Influent}	0.4600	0.0026	0.0022	0	0	0.2625	0.0897	0.2746
COD:SO ₄ ²⁻ _{Influent}	0.7069	0.0438	0.8686	0	0	0.4964	0.0520	0.5883
Cu _{Influent}	0.0169	0.0007	0.0001	0.0267	0.0060	0.2498	0.0108	0.7983
Fe _{Influent}	0.0010	0.8158	0.8002	0.8737	0.6344	0.9622	0.1163	0.0226
Zn _{Influent}	0.0061	0.7460	0.1686	0.8393	0.2372	0.1218	0.2341	0.0577
Pb _{Influent}	0.0881	0.4374	0.4806	0.1224	0.2197	0.6892	0.9813	0.3428

Bold data are the ones with significant differences below 0.05

results, a response surface analysis was performed for SO_4^{2-} Effluent, S^{2-} Effluent, $\text{COD}_{\text{Effluent}}$, $\text{Cu}_{\text{Effluent}}$, $\text{Fe}_{\text{Effluent}}$, $\text{Zn}_{\text{Effluent}}$, and $\text{Pb}_{\text{Effluent}}$, depending on the variables that were statistically significant for each one of the parameters. So far, authors do not know that this type of approach has been previously done besides Van Hille et al. (2004) and Najib et al. (2017). Their results and those from this research were congruent.

Another result obtained from this analysis was that the controlled addition of NaHCO_3 positively influenced the reduction of the carbon source, the reduction of sulfates, and the generation of sulfides. Consequently, better precipitation of metals was achieved.

The precipitation of the metals of interest was as follows: **Cu** depended on the $\text{COD}_{\text{Influent}}$, SO_4^{2-} Influent, NaHCO_3 Influent, and $\text{pH}_{\text{Influent}}$; **Zn** depended on the NaHCO_3 Influent and $\text{pH}_{\text{Influent}}$; **Pb** depended on the SO_4^{2-} Influent, $\text{Cu}_{\text{Influent}}$, $\text{COD}_{\text{Influent}}$, and NaHCO_3 Influent; and **Fe** depended on the $\text{Fe}_{\text{Influent}}$ and $\text{Zn}_{\text{Influent}}$.

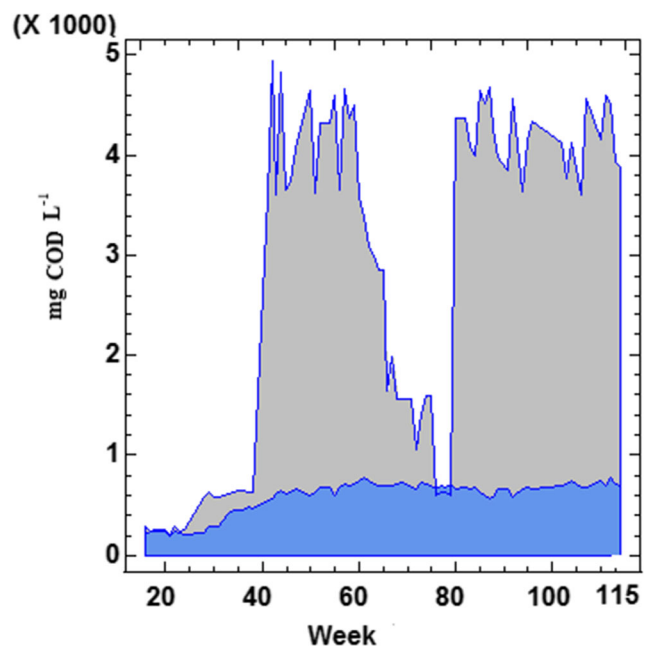
During the eighth stage (weeks 17–40), lactic acid (LA) was supplied to the influent, and an average of 39% COD removal was achieved. In the ninth stage (weeks 41–115), transient state had been reached; a maximum removal above 88% with an influent COD of $4683.3 \pm 425 \text{ mg L}^{-1}$ and an effluent of $574 \pm 41 \text{ mg L}^{-1}$ (Fig. 2) occurred. It was observed from the *P* values for the parameters presented in Table 3, its direct influence on the $\text{COD}_{\text{Effluent}}$

average value, since $P < 0.05$, and there is a statistically significant relationship between $\text{COD}_{\text{Effluent}}$ and the variables NaHCO_3 Influent and SO_4^{2-} Influent, with a level of 95% confidence (Fig. 3). These results indicated that the $\text{COD}_{\text{Effluent}}$ decreased when the concentration of sulfates and NaHCO_3 increased.

The concentration of sulfates present in the water coming from the flotation units (FE) was $7000 \text{ mg SO}_4^{2-} \text{ L}^{-1}$. The concentration of the UASB laboratory-scale reactor's influent had an average value of $6600 \pm 1000 \text{ mg SO}_4^{2-} \text{ L}^{-1}$. The stage in which lactic acid (LA) was added to the reactor feed was on the 17th week, with an average sulfate presence of $7573 \pm 398 \text{ mg SO}_4^{2-} \text{ L}^{-1}$ and a maximum removal percentage of 28%. Clearly, the eighth stage (week 17 to 39) showed better results with 22% in general (Cuéllar-Briseño et al. 2019). Therefore, it might be said that the best carbon source would be lactic acid (LA), as stated by Rezadehbashi and Baldwin (2018). The ninth stage (week 40 to 115), when the reactor was already pseudo stable, an average removal of 69% for the COD, with an influent with $5165 \pm 118 \text{ mg SO}_4^{2-} \text{ L}^{-1}$ and an effluent of $1619 \pm 102 \text{ mg SO}_4^{2-} \text{ L}^{-1}$ (Fig. 4), was achieved.

Carrying out a statistical evaluation, the parameters that had the highest statistically significant relationship with sulfates were $\text{mg COD}_{\text{Influent}} \text{ L}^{-1}$ and NaHCO_3 Influent (Fig. 5). The reduction of sulfates at low pH decreases the costs associated with the addition

Fig. 2 Evaluation of UASB laboratory-scale reactor of the weeks 17 to 115; □ mg $\text{COD}_{\text{Influent}} \text{ L}^{-1}$; ■ mg $\text{COD}_{\text{Effluent}} \text{ L}^{-1}$



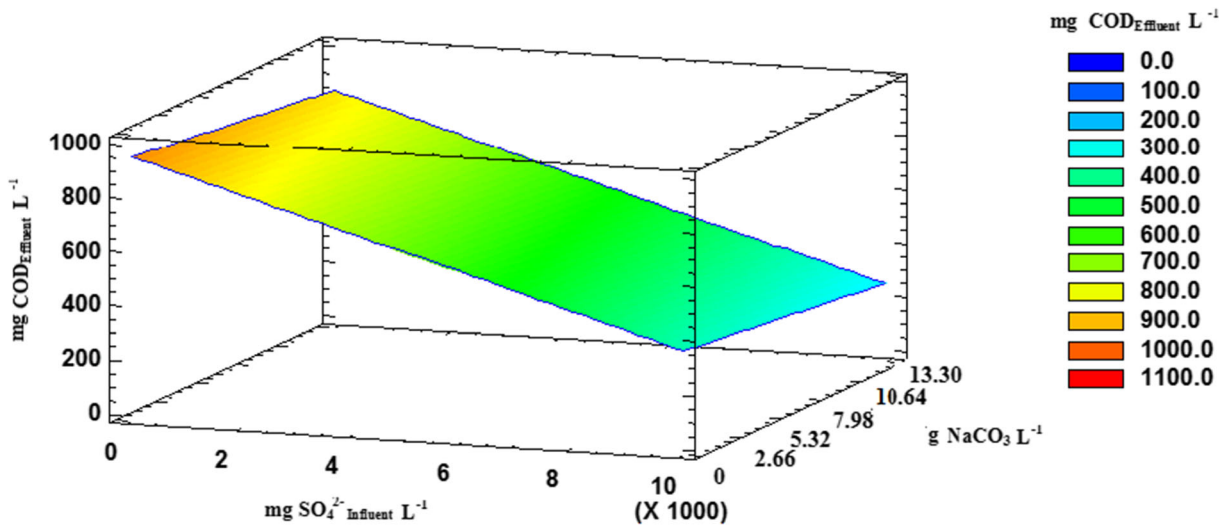


Fig. 3 Estimated surface response for COD_{Effluent} dependent on mg SO₄²⁻_{Influent} L⁻¹ and NaHCO₃_{Influent}. These two factors have a statistically significant relationship (P<0.05)

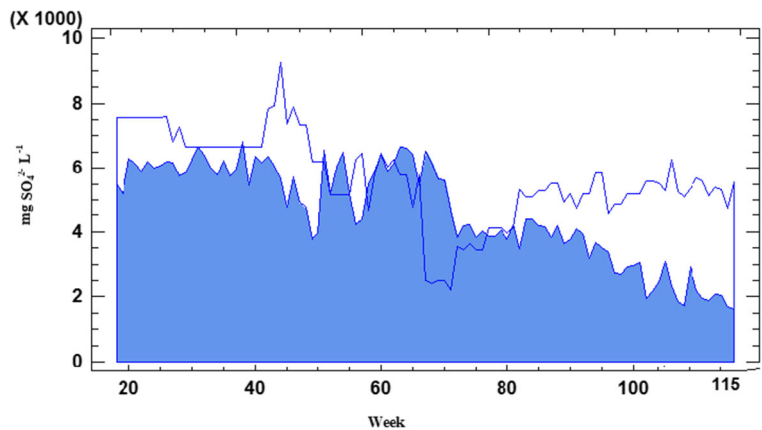
of a chemical agent to increase the pH in the influent and the possibility of selectively recovering metals from wastewater by varying the pH and sulfide concentration. For example, when operating a UASB reactor at a pH of 4 to 4.5, metals such as copper, nickel, and zinc precipitate simultaneously (Papirio et al. 2013).

Another advantage of sulfate reduction under acidic conditions (Fig. 5) is that sulfide could be more easily recovered from the waste stream since more sulfides are in gaseous form (H₂S) at low pH (Sánchez-Andrea et al. 2014). However, little is known about sulfate reduction under acidic conditions (below 5.0 down to 2.5), and most studies point out that UASB reactors should operate at a controlled pH above 5.5 (Mainardis et al. 2020). Sulfate reduction is possible at a pH as low as 3.8, but its use in industrial applications seems limited due to the

low conversion rate of 0.2 mmolSO₄²⁻L⁻¹ d⁻¹ achieved (Kimura et al. 2006).

The concentration of mg S²⁻ L⁻¹ in the UASB laboratory reactor was determined in the FE influent and effluent throughout the experimental phase. The FE did not have sulfides or had low concentrations, which may be due to their oxidation to sulfates after the effluent exposure to environmental conditions. The influent also presented low values of 0.8 ± 0.3 to 12 ± 2.86 mg S²⁻ L⁻¹. The influent at the eighth stage presented an average of 4.34 ± 3 mg S²⁻ L⁻¹. On the contrary, the production of sulfides increased in terms of the concentration present in the UASB reactor’s effluent throughout the eight stages. Notably, for the eighth and ninth stages corresponding to 1% lactic acid’s addition to the influent with 5165 ± 118 mg SO₄²⁻ L⁻¹, a maximum of

Fig. 4 Evaluation of laboratory-scale UASB reactor of the 17 to 115 weeks; □ mg SO₄²⁻_{Influent} L⁻¹; ■ mg SO₄²⁻_{Effluent} L⁻¹



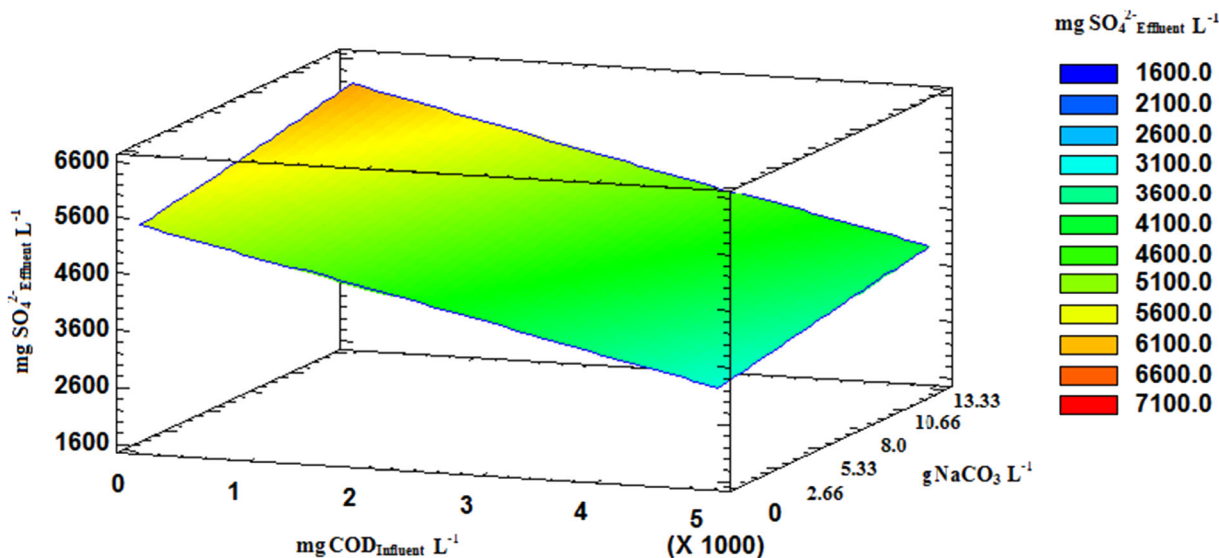


Fig. 5 Estimated surface response for $\text{mg SO}_4^{2-}\text{Effluent L}^{-1}$ dependent on $\text{NaHCO}_3\text{Influent}$ and $\text{mg COD}_{\text{Influent}}\text{L}^{-1}$. The two factors had a statistically significant relationship ($P < 0.05$)

288 $\text{mg S}^{2-}\text{L}^{-1}$ was determined (Fig. 6). The factors with the most significant influence on the production of sulfides were the $\text{NaHCO}_3\text{Influent}$ and the $\text{mg COD}_{\text{Influent}}\text{L}^{-1}$ with a value of $P < 0.05$, representing a statistically significant relationship (Fig. 7).

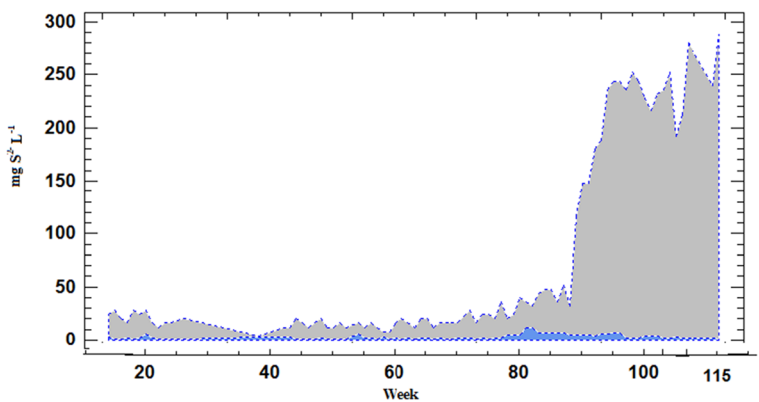
After carrying out these experiments along 115 continuous weeks, with a real effluent of a cooperating mine’s flotation units, it could be assessed that the biochemical transformation of sulfates into sulfides was highly dependent on the pH conditions prevalent in the reactor and of the bicarbonate added. This finding should be further studied.

The results showed that the system fed with FE always worked at a pH of around 6. Therefore, most of the total sulfur (TS) quantified in the effluent, 288 mg

$\text{S}^{2-}\text{L}^{-1}$, was in the form of H_2S . The percentage of unionized H_2S may be reduced from 90% at pH 6.0 to 50% at pH 7.0 and to 10% at pH 8.0, according to McCartney and Oleszkiewicz (1991). Thus, the aqueous concentration of $\text{H}_2\text{S}_{(a)}$ can be calculated from the equilibrium equation of the species (Ec. 1), obtaining 33.38 $\text{mg H}_2\text{S}_{(a)}\text{L}^{-1}$. The percentage of $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ can also be calculated through a balance between the liquid and gas phases, according to Henry’s constant (Ec. 2). Result is a value of $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ of 0.01% and a concentration of $\text{S}^{2-}_{[\text{H}_2\text{S}_{(a)}}]$ of 3346 mg (Ec. 3). All these are average values for a concentration in the effluent of 72.71 $\text{mg S}^{2-}\text{L}^{-1}$ (Fig. 8).

$$\text{H}_2\text{S}_{(a)} = \left[1 + 1.28 \times 10^{(\text{pH}-7)} \right]^{-1} [\text{TS}] \tag{1}$$

Fig. 6 Evaluation of UASB laboratory-scale reactor for weeks 17 to 115; \square $\text{mg S}^{2-}\text{L}^{-1}$; \blacksquare $\text{mg S}^{2-}\text{L}^{-1}$



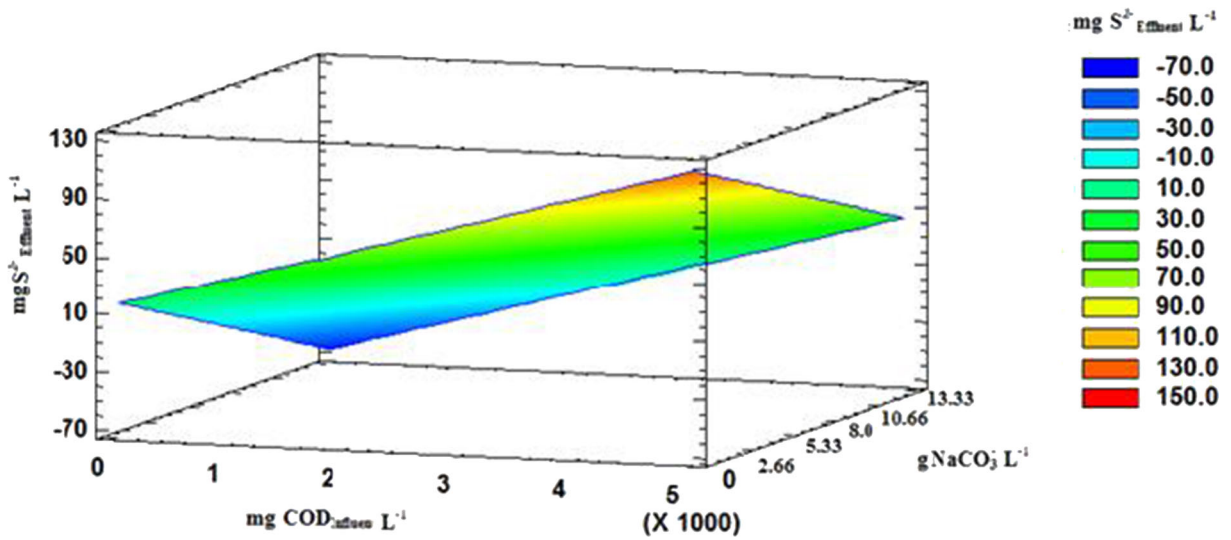


Fig. 7 Estimated surface response for $\text{mg S}^{2-}_{\text{Effluent}} \text{L}^{-1}$ dependent upon $\text{mg COD}_{\text{influent}} \text{L}^{-1}$ and $\text{NaHCO}_3_{\text{influent}}$. The two factors have a statistically significant relationship ($P < 0.05$)

where TS = Total sulfide concentration in the effluent

$$\text{H}_2\text{S}_{(a)} = P \times \text{S}^{2-}_{[\text{H}_2\text{S}(a)]} \tag{2}$$

P = Percentage (%) of $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$

$\text{S}^{2-}_{[\text{H}_2\text{S}(a)]}$ = Soluble H_2S adapted of Speece (1996)

$$\text{S}^{2-}_{[\text{H}_2\text{S}(a)]} = 6209.3 \times e^{-0.024 \times T \times C}$$

$\text{H}_2\text{S}_{(a)}$ = Concentration of H_2S in the liquid phase

$$T = 28 \pm 3 \text{ C}$$

(3)

With these results, the decrease in COD removal in the system can be explained following Hu et al. (2015). These authors have reported that when the concentration of non-ionized H_2S increases, the system presents an inhibition. This is due to the fact that complex carbohydrates fed to the systems will not break down as easily into the simpler fatty acids that become the source of energy and carbon for sulfate-reducing microorganisms

(SRM). Therefore, sulfide generation and sulfate removal are also affected. Thus, the system's pH is crucial to maintain the development of sulfate-reducing microorganisms in optimal conditions, being achieved according to the results of this research, maintaining a pH of the system around a value of 6 (Fig. 9).

3.4 Mass Balance of the Metals Precipitated Through the Formation of Sulfides

The most crucial advantage of biological treatments over chemical ones is the lower re-solubility of precipitated sulfides. Bioremediation technologies using sulfate-reducing bacteria have been considered due to their effectiveness in removing sulfate ions and heavy metals. This agrees with many authors (Lin et al. 2000; Najib et al. 2017; Rodrigues et al. 2019, 2020). Here sulfate is considered as an electron acceptor, while a source of organic

Fig. 8 Average values of sulfides produced ($\text{S}^{2-}_{(g)}$), total sulfides in the effluent (ST), sulfides in the aqueous phase ($\text{S}^{2-}_{[\text{H}_2\text{S}(l)]}$), hydrogen sulfide in the aqueous phase ($\text{H}_2\text{S}_{(a)}$), hydrogen sulfide in the gas phase ($\text{H}_2\text{S}_{(g)}$)

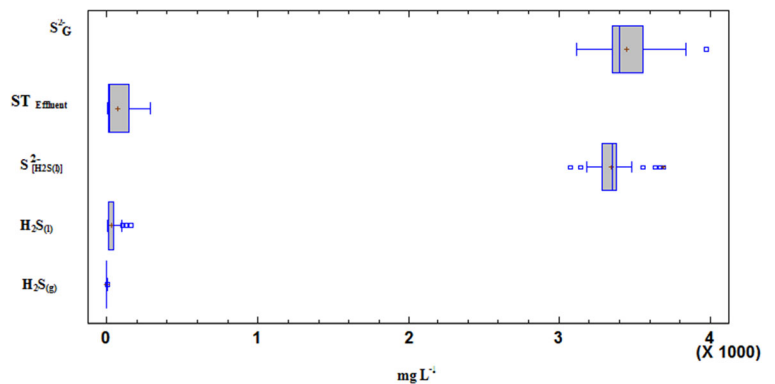
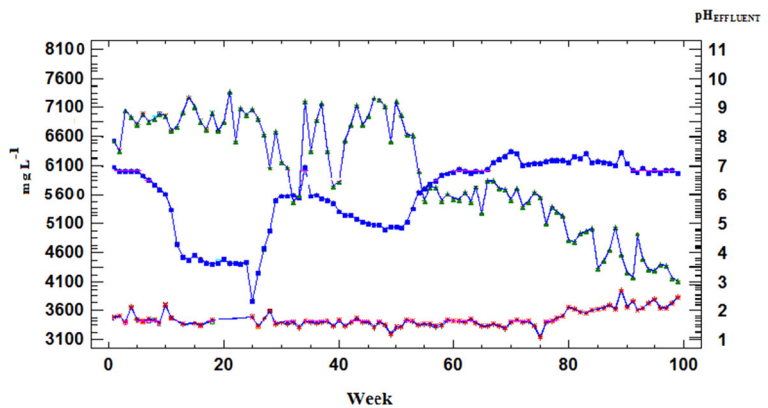


Fig. 9 Correlation of the $\ast S^{2-}_{[H_2S(a)]}$ and $\ast SO_4^{2-}$ concerning the pH in a UASB laboratory-scale reactor



compounds acts as an electron donor, which leads to the formation of sulfur and bicarbonate ions. The sulfur produced results in the precipitation of metal ions with low solubility, and the bicarbonate produced increases the pH of the water solution. The advantages of this technology over others are as follows: (a) there is a significant reduction in the concentration of sulfates, (b) low production of hazardous waste, and (c) control of pH causing the precipitation of metals with the possibility of their recovery. In the particular case of this investigation, Cu, Pb, and Zn precipitate, while Fe remains in solution, allowing these metals to be separated from Fe. The disadvantage would be that lactic acid is inhibitory at low pH values (Sánchez-Andrea et al. 2014). This might explain why working in low pH conditions, the lactic acid concentration does not have a statistically significant contribution and, on the contrary, bicarbonate is necessary for the proper functioning of the system (Sánchez-Andrea et al. 2014).

It should be mentioned that due to the addition of two different carbonaceous sources, lactic acid and sodium bicarbonate, to the FE influent, the final concentrations of the four metals studied changed accordingly.

3.4.1 Copper

The concentration of Cu in the FE effluent was 0.1324 ± 0.006 mg Cu L⁻¹. This value was slightly increased to 0.1692 ± 0.015 mg Cu L⁻¹ over time. During the eighth stage, the Cu concentration in the influent to the reactor was 0.18 ± 0.08 mg L⁻¹. Regarding the removal of the ninth stage, it was calculated once the system was already pseudo stable, obtaining values of removal above 70% and with 0.06 ± 0.1 mg Cu L⁻¹ in the effluent. Figure 10a correlates the removal of Cu from the solution by sulfide production and the pH found. Total Cu precipitation was not achieved since copper tends to form very stable soluble

complexes, either with inorganic molecules, with traces of the carbon source, or with soluble microbial products (Zandvoort et al. 2006). Consequently, these complexes could be mobilized in the effluent and quantified as soluble copper (Kaksonen and Puhakka 2007). It may have been because some of the copper sulfides have remained suspended in the quantified sample as well as the other metals under study, since the solubility of CuS to pH 1 is <0.001 mg L⁻¹, for PbS it is 10 mg L⁻¹, and for ZnS it is 100 mg L⁻¹ (Yildiz et al. 2019). Considering these issues, the metal with the highest precipitation as sulfide found in this system was Zn.

3.4.2 Lead

For the determination of Pb, as its presence in the system is the second lowest with a solubility value after copper, in the eighth stage, an influent was managed with a concentration of 1.52 mg Pb L⁻¹ as a minimum concentration and 2.18 mg Pb L⁻¹ as a maximum one (Kieu et al. 2011; Najib et al. 2017). The average value was 1.73 ± 0.20 mg Pb L⁻¹. Regarding the effluent, the minimum and maximum concentrations were 0.75 and 1.31 mgPb L⁻¹, respectively, with an average value of 1.11 ± 0.22 mg Pb L⁻¹. Its percentage precipitation in the eighth stage was 65.7% maximum and 21.8% minimum. The average removal was around 37%. The ninth stage was calculated once the system was already pseudo stable, obtaining average percentages of 39% and 1.06 ± 0.03 mg Pb L⁻¹ in the effluent. In Figure 10b, the removal of Pb, the pH values, and the sulfide production are correlated.

3.4.3 Zinc

The influent had an initial value of 3.08 ± 1.14 mg Zn L⁻¹ and its removal in the eighth stage was 47%. In the

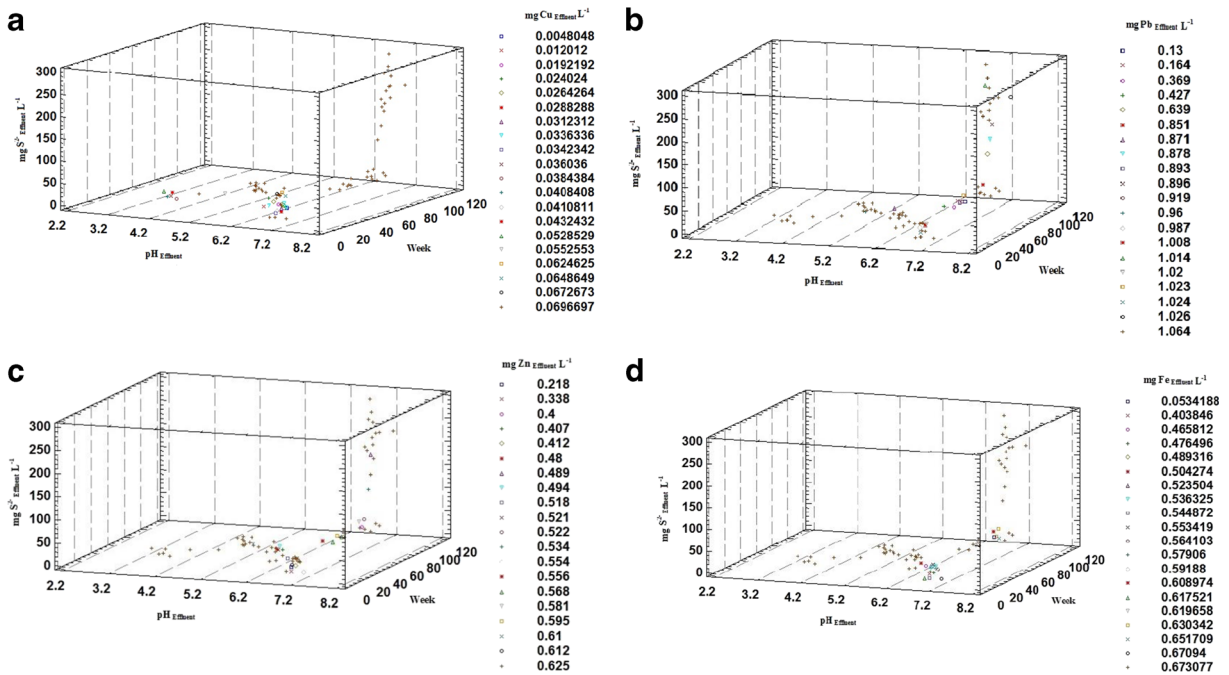


Fig. 10 Correlation of the concentrations of (a) Cu (mg L⁻¹), (b) Pb (mg L⁻¹), (c) Zn (mg L⁻¹), and (d) Fe (mg L⁻¹) in the effluent with respect to the production of sulfides S²⁻ (mg L⁻¹) and pH values

ninth stage, the system had 0.67 ± 0.15 mg L⁻¹ of zinc in the effluent with a removal of 79%. In Figure 10c, data on Zn removal, with respect to the pH and sulfide production values, are presented.

3.4.4 Iron

The behavior of iron in the influent and effluent was very similar along the experiments. During the last phase, the influent value was 1.77 ± 0.27 mg Fe L⁻¹, while in the effluent, it was possible to obtain 0.63 ± 0.05 mg Fe L⁻¹, with a 65% removal during the eighth stage. In the ninth stage, there was no removal. In Figure 10d, its behavior is shown.

Some research results (Callado et al. 2015; Gogoi et al. 2019; Kefeni et al. 2015; Olds et al. 2013; Xi et al. 2020) indicate that pH is an essential factor to consider for the treatment of this type of effluents due to the direct and indirect effects they have on dissolved metals and electric conductivity. For a certain time, substances that exert a buffering power prevent the pH from falling. When the medium’s alkalinity is not sufficient for the neutralization of volatile acids, the pH drop will occur. Thus, this parameter manifests itself too late to correct process failures. That is why it is vital to simultaneously evaluate the parameters of pH, volatile fatty acids, bicarbonate, and total alkalinity. When the alkalinity due

to volatile acids exceeds the alkalinity due to bicarbonate, the system becomes unstable, and it may suffer significant reductions of the medium pH values.

The construction of the Pourbaix diagrams (not shown) for each metal predicts that at pH values equal or lower than 6.0, the metals would be dissolved and would not precipitate as carbonates or hydroxides in the medium. For all metals over 98% precipitated at a HRT of 1 day and pH 6.0 (Table 1), and many of the metals commonly found in this type of FE can precipitate below pH values of 9, for example, Fe⁺³ and Al⁺³ (3.5–5), Cu⁺² (6.5–7.5), Fe²⁺ (7.5–9), Ni⁺², Mn⁺², and Zn⁺² (8–9.5) (Kali et al. 2006). When the pH is increased by bicarbonate addition, and with a HRT greater than 1 day, it causes the precipitation of M⁺CO₃, because they have a lower solubility product than the same metal as sulfide (Azabou et al. 2007; Yildiz et al. 2019).

Another critical factor is that apparently from week 20 to 70, there was no sulfide production. The explanation given by Azabou et al. (2007) is that it is impossible to quantify S²⁻ since its precipitation occurs immediately as ZnS. This phenomenon was already noted, considering that the maximum Zn removal values presented in Table 1 were just in that period.

To explain the results of the Cu, Pb, Zn, and Fe metals, a cluster statistical analysis was performed based

Table 4 Cluster analysis for Cu, Pb, Zn, and Fe

Cluster	NaHCO ₃	pH-E	SO ₄ ²⁻ -E	S ²⁻ -E	COD-E	Cu-E	Zn-E	Pb-E	Fe-E
1	0.447701	6.18541	4435.99	74.4828	610.383	0.0875082	1.06149	1.29	1.1907

on 77 observations provided. This analysis showed that to obtain the maximum removal of each of them, it is necessary to have a pH of 6.1 and SO₄²⁻ of 4435 mg L⁻¹, considering the formation of sulfides in the effluent of 74.48 mg L⁻¹ (Table 4). These results indicate that a pH of 6.1 is suitable enough to obtain the metals' maximum removal rate in the study.

4 Final Remarks

The system was able to efficiently remove sulfates, avoiding possible inhibition by the sulfur produced, since it has been suggested that the undissociated sulfur generated penetrates the SRM through the cell membrane, and, once inside the cytoplasm, it can form iron complexes on cytochromes and other essential intracellular iron-containing compounds (Chen et al. 2014). In this type of reactors, biomass retention depends on granulation. However, SRM did not granulate as well as methanogenic microorganisms, and therefore, there was a loss of biomass containing sulfides in the liquid effluent of the laboratory-scale UASB reactor.

The removal of metals through the sulfate reduction process is recommended. Suitable carbonaceous compound utilization produces an equi-molar amount of sulfide or slightly higher than the metals' concentration in the influent to be treated (Reis et al. 1992; Zhang and Wang 2016). Precipitation is achieved as ZnS, PbS, CuS, and even FeS. With this, the use of the external carbon source (lactic acid) can be saved.

5 Conclusions and Further Work

The upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor was operated for 115 weeks. It is concluded that it was possible to reduce the sulfates dissolved in the flotation effluent with a pH_{Influent} of 2.2 ± 0.1, using NaHCO₃ to reach a pH_{Effluent} of 6.1 ± 0.2. Sodium bicarbonate originally added had a concentration of 13.33 mg L⁻¹, and

presently, the concentration added to the influent is 2.66 mg L⁻¹.

The UASB system achieved a sulfate to sulfide bio-conversion of 69% and an organic matter removal as COD of 88% after transient state with the best COD:SO₄²⁻ ratio found, 0.66 ± 0.2. Using a statistical analysis by clusters, metal sulfide production of 74 mg L⁻¹ and removals of 39, 70, 79, and 65%, for Pb, Cu Zn, and Fe, respectively, were obtained.

Further experimental work to corroborate these theoretical calculations from the cluster results will allow to recommend the cooperating mine authorities to scale up these experiments at bench and pilot plant scales to obtain the conceptual engineering data to build a plant that will provide a suitable system to process their effluents from the flotation units to improve their water recycling and their recovery metallurgy yields.

Acknowledgements The authors give recognition to the cooperating mine personnel for the flotation water supply, from its collection in the process to its transfer to the UNAM laboratories, as well as the academic visits and stay costs at the mine site, and the availability of all technical data through direct access.

Funding The authors acknowledge UNAM (in Spanish) authorities' financial support through its General Directorate for Academic Personnel Affairs (DGAPA, in Spanish), within the Program of Support for Research Projects and Technological Innovation (PAPIIT, in Spanish), IN115118, for the partial funding to carry out this research as well as several editions of the Program of Support for Projects to Innovate and Improve Education (PAPIME, in Spanish), PE100514, EN103704, and PE101709, and also UNAM Faculty of Chemistry through the Program of Support for Research and Postgraduate Studies (PAIP, in Spanish) granted partial financing given to two of the authors (50009065 and 50009067).

Data Availability Data are available upon request.

Code Availability Not applicable

Declarations

Competing Interests The authors declare no competing interests.

References

- Abramov, A. A., & Forsberg, K. S. E. (2005). Chemistry and optimal conditions for copper minerals flotation: Theory and practice. *Mineral Processing & Extractive Metall. Rev.*, 26(2), 77–143. <https://doi.org/10.1080/08827500590883197>.
- Anawar, H. M. (2015). Sustainable rehabilitation of mining waste and acid mine drainage using geochemistry, mine type, mineralogy, texture, ore extraction, and climate knowledge. *Journal of Environmental Management*, 158, 111–121. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.04.045>.
- APHA-AWWA-WPCF. (1992). *Standard methods for the examination of water and wastewater* (Vol. 2). Washington, DC, U. S: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, and Water Environment Federation.
- Azabou, S., Mechichi, T., & Sayadi, S. (2007). Zinc precipitation by heavy-metal tolerant sulfate-reducing bacteria enriched on phosphogypsum as a sulfate source. *Minerals Engineering*, 20(2), 173–178. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2006.08.008>.
- Bazúa-Rueda, E. R., Bernal-González, M., Amábilis-Sosa, L. E., Cano-Rodríguez, M. I., García-Gómez, R. S., Ramírez-Burgos, L. I., Salgado-Bernal, I., Sánchez-Tovar, S. A., Solís-Fuentes, J. A., & Durán-Domínguez-de-Bazúa, M. d. C. (2020). Mining, water and society: Recycling of mining effluents as a social solution to the use of water in Mexico. In E. M. Otazo-Sánchez, A. E. Navarro-Frómata, & V. P. Singh (Eds.), Chapter 19. Pp. 389–411. *Water Science and Technology Library 999 Water Availability and Management in Mexico*. Springer Nature Switzerland AG. https://doi.org/10.1007/978-3-030-24962-5_19.
- Benner, S. G., Blowes, D. W., & Ptacek, C. J. (1997). A full-scale porous reactive wall for the prevention of acid mine drainage. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 17(4), 99–107. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6592.1997.tb01269.x>.
- Bernardez, L. A., de Andrade Lima, L. R. P., De Jesus, E. B., Ramos, C. L. S., & Almeida, P. F. D. (2013). A kinetic study on bacterial sulfate reduction. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 36(12), 1861–1869. <https://doi.org/10.1007/s00449-013-0960-0>.
- Bicak, O., Özturk, Y., Ozdemir, E., & Ekmekci, Z. (2018). Modelling effects of dissolved ions in process water on flotation performance. *Minerals Engineering*, 128, 84–91. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.08.031>.
- Boujounoui, K., Abidi, A., Bacaoui, A., El Amari, K., & Yaacoubi, A. (2015). The influence of water quality on the flotation performance of complex sulphide ores: Case study at Hajar mine, Morocco. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 115(12), 1243–1251. <https://doi.org/10.17159/2411-9717/2015/v115n12a14>.
- Bulut, G., & Yenial, Ü. (2016). Effects of major ions in recycled water on sulfide minerals flotation. *Minerals & Metallurgical Processing*, 33(3), 137–143. <https://doi.org/10.17159/2411-9717/2015/v115n12a14>.
- Burns, A. S., Pugh, C. W., Segid, Y. T., Behum, P. T., Lefticariu, L., & Bender, K. S. (2012). Performance and microbial community dynamics of a sulfate-reducing bioreactor treating coal generated acid mine drainage. *Biodegradation*, 23(3), 415–429. <https://doi.org/10.1007/s10532-011-9520-y>.
- 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)* (in Spanish) [Chemical characterization of the liquid effluent from the flotation process of a mining plant subjected to a biological treatment in an up-flow anaerobic sludge blanket reactor (UASB)]. Professional thesis in Chemical Engineering, Universidad Nacional Autónoma de México. Mexico City, Mexico. <http://132.248.9.195/ptd2019/febrero/0785179/Index.html>
- Callado, N., Damianovic, M. H. R. Z., & Foresti, E. (2015). Resilience of methanogenesis in an anaerobic reactor subjected to increasing sulfate and sodium concentrations. *Journal of Water Process Engineering*, 7, 203–209. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.06.011>.
- Carrillo-Chávez, A., Morton-Bermea, O., González-Partida, E., Rivas-Solorzano, H., Oesler, G., García-Meza, V., & Cienfuegos, E. (2003). Environmental geochemistry of the Guanajuato mining district, Mexico. *Ore Geology Reviews*, 23(3–4), 277–297. [https://doi.org/10.1016/S0169-1368\(03\)00039-8](https://doi.org/10.1016/S0169-1368(03)00039-8).
- Cassidy, J., Lubberding, H. J., Esposito, G., Keesman, K. J., & Lens, P. N. (2015). Automated biological sulphate reduction: A review on mathematical models, monitoring and bioprocess control. *FEMS Microbiology Reviews*, 39(6), 823–853. <https://doi.org/10.1093/femsre/fuv033>.
- Chen, J. L., Ortiz, R., Steele, T. W., & Stuckey, D. C. (2014). Toxicants inhibiting anaerobic digestion: A review. *Biotechnology Advances*, 32(8), 1523–1534. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2014.10.005>.
- 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. <https://www.saimm.co.za/Journal/v103n03p193.pdf>.
- Cuéllar-Briseño, R., Castillo-Garduño, A. M., Galicia-Alvarado, L. E., Quiahua-Salvador, G., Bernal-González, M., Durán-Domínguez, M. D. C., Bazúa-Rueda, E. R. (2019). Mining in Mexico and the environment: Heavy metals follow-up/La minería en México y su relación con el ambiente: Seguimiento de metales pesados (in Spanish). In Final e-Book Tenth International DAAD Alumni and Alumnae Seminar: Green Engineering. In Honor of Dr. Peter Kusch and Dr. Hanns Sylvester. ISBN 978-607-7807-07-0. M. Bernal-González, M. d. C. Durán-Domínguez-de-Bazúa, R. S. García-Gómez, L. I. Ramírez-Burgos, Eds. UNAM-DAAD, Mexico-Germany. Pp. 111–121. Mexico City, Mexico.
- 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. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(98\)00058-2](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(98)00058-2).
- Dobson, R. S., & Burgess, J. E. (2007). Biological treatment of precious metal refinery wastewater: A review. *Minerals Engineering*, 20(6), 519–532. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2006.10.011>.
- 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* (in Spanish).
- 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* (in Spanish).
- DOF. (2001a). *Análisis de aguas - Determinación de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - Método de Prueba. Norma Mexicana NMX-AA-030-SFCI-2001. Diario Oficial de la Federación. Poder Ejecutivo Federal. Estados Unidos Mexicanos* (in Spanish).
- DOF. (2001b). *Análisis de aguas - Determinación de acidez y alcalinidad en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - Método de Prueba. Norma Mexicana NMX-AA-036-SFCI-2001. Diario Oficial de la Federación. Poder Ejecutivo Federal. Estados Unidos Mexicanos* (in Spanish).
- DOF. (2001c). *Análisis de aguas - Determinación de metales por absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas - Método de Prueba Norma Mexicana NMX-AA-051-SCFI-2001, Diario Oficial de la Federación. Poder Ejecutivo Federal. Estados Unidos Mexicanos* (in Spanish).
- 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* (in Spanish).
- 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* (in Spanish).
- Espósito, G., Veeken, A., Weijma, J., & Lens, P. N. L. (2006). Use of biogenic sulfide for ZnS precipitation. *Separation and Purification Technology*, 51(1), 31–39. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.12.021>.
- Feng, D., Aldrich, C., & Tan, H. (2000). Treatment of acid mine water by use of heavy metal precipitation and ion exchange. *Minerals Engineering*, 13(6), 623–642. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(00\)00045-5](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(00)00045-5).
- Gallegos-García, M., Celis, L. B., Rangel-Méndez, R., & Razo-Flores, E. (2009). Precipitation and recovery of metal sulfides from metal containing acidic wastewater in a sulfidogenic down-flow fluidized bed reactor. *Biotechnology and Bioengineering*, 102(1), 91–99. <https://doi.org/10.1002/bit.22049>.
- García, V., Häyrynen, P., Landaburu-Aguirre, J., Pirilä, M., Keiski, R. L., & Urriaga, A. (2014). Purification techniques for the recovery of valuable compounds from acid mine drainage and cyanide tailings: Application of green engineering principles. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 89(6), 803–813. <https://doi.org/10.1002/jctb.4328>.
- Gogoi, H., Leiviskä, T., Rämö, J., & Tanskanen, J. (2019). Production of aminated peat from branched polyethyleneimine and glycidyltrimethylammonium chloride for sulphate removal from mining water. *Environmental Research*, 175, 323–334. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.05.022>.
- Gonçalves, M. M. M., Da Costa, A. C. A., Leite, S. G. F., & Sant'Anna Jr., G. L. (2007). Heavy metal removal from synthetic wastewaters in an anaerobic bioreactor using stillage from ethanol distilleries as a carbon source. *Chemosphere*, 69(11), 1815–1820. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.05.074>.
- Gu, S., Fu, B., & Ahn, J. W. (2020). Simultaneous removal of residual sulfate and heavy metals from spent electrolyte of lead-acid battery after precipitation and carbonation. *Sustainability*, 12(3), 1263. <https://doi.org/10.3390/su12031263>.
- Hu, Y., Jing, Z., Sudo, Y., Niu, Q., Du, J., Wu, J., & Li, Y. Y. (2015). Effect of influent COD/SO₄²⁻ ratios on UASB treatment of a synthetic sulfate-containing wastewater. *Chemosphere*, 130, 24–33. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.02.019>.
- Huisman, J. L., Schouten, G., & Schultz, C. (2006). Biologically produced sulphide for purification of process streams, effluent treatment, and recovery of metals in the metal and mining industry. *Hydrometallurgy*, 83(1–4), 106–113. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.03.017>.
- Kaksonen, A. H., & Puhakka, J. A. (2007). Sulfate reduction based bioprocesses for the treatment of acid mine drainage and the recovery of metals. *Engineering in Life Sciences*, 7(6), 541–564. <https://doi.org/10.1002/elsc.200720216>.
- Kaksonen, A. H., Lavonen, L., Kuusenaho, M., Kolli, A., Närhi, H., Vestola, E., & Tuovinen, O. H. (2011). Bioleaching and recovery of metals from final slag waste of the copper smelting industry. *Minerals Engineering*, 24(11), 1113–1121. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.02.011>.
- Kali, M., Fyson, A., & Wheeler, W. N. (2006). The chemistry of conventional and alternative treatment systems for the neutralization of acid mine drainage. *Sci. Total Environ.*, 366, 395–408.
- Kang, C. H., Kwon, Y. J., & So, J. S. (2016). Bioremediation of heavy metals by using bacterial mixtures. *Ecological Engineering*, 89, 64–69. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.01.023>.
- Kefeni, K. K., Msagati, T. M., Maree, J. P., & Mamba, B. B. (2015). Metals and sulphate removal from acid mine drainage in two steps via ferrite sludge and barium sulphate formation. *Minerals Engineering*, 81, 79–87. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.07.016>.
- Kieu, H. T., Müller, E., & Horn, H. (2011). Heavy metal removal in anaerobic semi-continuous stirred tank reactors by a consortium of sulfate-reducing bacteria. *Water Research*, 45(13), 3863–3870. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.04.043>.
- Kiiskila, J. D., Sarkar, D., Feuerstein, K. A., & Datta, R. (2017). A preliminary study to design a floating treatment wetland for remediating acid mine drainage-impacted water using vetiver grass (*Chrysopogon zizanioides*). *Environmental Science and Pollution Research*, 24(36), 27985–27993. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0401-8>.
- Kimura, S., Hallberg, K. B., & Johnson, D. B. (2006). Sulfidogenesis in low pH (3.8–4.2) media by a mixed population of acidophilic bacteria. *Biodegradation*, 17(2), 57–65. <https://doi.org/10.1007/s10532-005-3050-4>.
- Kiran, M. G., Pakshirajan, K., & Das, G. (2018). Metallic wastewater treatment by sulfate reduction using anaerobic rotating biological contactor reactor under high metal loading conditions. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 12(4), 1–11. <https://doi.org/10.1007/s11783-018-1073-4>.

- Kusumawati, E., Sudrajat, S., Purnamasari, I., Panggabean, B. C., & Apriyanti, M. (2017). The potential of sulfate reducing bacteria of ex-coal mine sediment pond as sulfate reducing agents of acid land in Samarinda, Indonesia. *Bonorowo Wetlands*, 7(2), 79–82. <https://doi.org/10.13057/bonorowo/w070204>.
- Lawrence, A. W., & McCarty, P. L. (1965). The role of sulfide in preventing heavy metal toxicity in anaerobic treatment. *Journal Water Pollution Control Federation*, 392–406 <https://www.jstor.org/stable/25035257>.
- Lefticariu, L., Walters, E. R., Pugh, C. W., & Bender, K. S. (2015). Sulfate reducing bioreactor dependence on organic substrates for remediation of coal-generated acid mine drainage: Field experiments. *Applied Geochemistry*, 63, 70–82. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.08.002>.
- Levy, G., Smart, R. S. C., & Skinner, W. M. (2001). The impact of water quality on flotation performance. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy (South Africa)*, 101(2), 69–75.
- Li, X., Lan, S.-M., Zhu, Z.-P., Zhang, C., Zeng, G.-M., Liu, Y.-G., Cao, W.-C., Song, B., Yang, H., Wang, S.-F., Wu, S.-H., Li, X., Lan, S.-M., Zhu, Z.-P., Zhang, C., Zeng, G.-M., Liu, Y.-G., Cao, W.-C., Song, B., Yang, H., Wang, S.-F., & Wu, S.-H. (2018). The bioenergetics mechanisms and applications of sulfate-reducing bacteria in remediation of pollutants in drainage: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 158, 162–170. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.04.025>.
- Lin, S., Liu, R., Wu, M., Hu, Y., Sun, W., Shi, Z., & Li, W. (2020). Minimizing beneficiation wastewater through internal reuse of process water in flotation circuit. *Journal of Cleaner Production*, 245, 118898. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118898>.
- Liu, W., Moran, C. J., & Vink, S. (2013a). A review of the effect of water quality on flotation. *Minerals Engineering*, 53, 91–100. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.07.011>.
- Liu, X., Chen, B., Li, W., Song, Y., Wen, J., & Wang, D. (2013b). Recycle of wastewater from lead-zinc sulfide ore flotation process by ozone/BAC technology. *Journal of Environmental Protection*, 4(01), 5. <https://doi.org/10.4236/jep.2013.41b002>.
- Lizárraga-Mendiola, L., Durán-Domínguez-de-Bazúa, M. C., & González-Sandoval, M. R. (2008). Environmental assessment of an active tailings pile in the State of Mexico (Central Mexico). *Res. J. Environ. Sciences*, 2(3), 197–208.
- Lu, X., Zhen, G., Ni, J., Hojo, T., Kubota, K., & Li, Y. Y. (2016). Effect of influent COD/SO₄²⁻ ratios on biodegradation behaviors of starch wastewater in an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor. *Bioresource Technology*, 214, 175–183. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.04.100>.
- 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. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 190–198. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.12.012>.
- Mainardis, M., Buttazzoni, M., & Goi, D. (2020). Up-flow anaerobic sludge blanket (UASB) technology for energy recovery: A review on state-of-the-art and recent technological advances. *Bioengineering*, 7(2), 43. <https://doi.org/10.3390/bioengineering7020043>.
- Masindi, V., & Gitari, W. M. (2016). Simultaneous removal of metal species from acidic aqueous solutions using cryptocrystalline magnesite/bentonite clay composite: An experimental and modelling approach. *Journal of Cleaner Production*, 112, 1077–1085. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.07.128>.
- McCartney, D. M., & Oleszkiewicz, J. A. (1991). Sulfide inhibition of anaerobic degradation of lactate and acetate. *Water Research*, 25(2), 203–209. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(91\)90030-T](https://doi.org/10.1016/0043-1354(91)90030-T).
- Mulligan, C. N., & Gibbs, B. F. (2003). Innovative biological treatment processes for wastewater in Canada. *Water Quality Research Journal of Canada*, 38(2), 243–265. <https://doi.org/10.2166/wqrj.2003.018>.
- Muzenda, E. (2010). An investigation into the effect of water quality on flotation performance. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 69, 237–241. <https://doi.org/10.1016/j.waset.2010.09.026>.
- Najib, T., Solgi, M., Farazmand, A., Heydarian, S. M., & Nasernejad, B. (2017). Optimization of sulfate removal by sulfate reducing bacteria using response surface methodology and heavy metal removal in a sulfidogenic UASB reactor. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(4), 3256–3265. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.06.016>.
- Nejeschlebová, L., Sracek, O., Mihaljevič, M., Ettler, V., Kříbek, B., Kněsl, I., & Mapani, B. (2015). Geochemistry and potential environmental impact of the mine tailings at Rosh Pinah, southern Namibia. *Journal of African Earth Sciences*, 105, 17–28. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2015.02.005>.
- Obreque-Contreras, J., Pérez-Flores, D., Gutiérrez, P., & Chávez-Crooker, P. (2015). Acid mine drainage in Chile: An opportunity to apply bioremediation technology. *Hydrol. Curr. Res.*, 6(3), 1–8. <https://doi.org/10.4172/2157-7587.1000215>.
- 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* (in Spanish) [Mathematical model of an anaerobic reactor with sulfate reducing bacteria for the treatment of flotation effluent of a mining plant]. Master's Thesis in Chemical Engineering (Processes). Universidad Nacional Autónoma de México. Mexico City, Mexico. <http://132.248.9.195/ptd2008/septiembre/0632235/Index.html>
- Ojeda-Berra, L., Bazúa-Rueda, E., & Durán-de-Bazúa, C. (2010). Computational simulation of anaerobic reactors for the treatment of industrial effluents/*Simulación computacional de reactores anaerobios para el tratamiento de efluentes industriales* (in Spanish). *Tecnología Ciencia Educación (IMIQ, México)*, 25(2), 69–85 <https://www.redalyc.org/pdf/482/48215903002.pdf>.
- Olds, W. E., Tsang, D. C., Weber, P. A., & Weisener, C. G. (2013). Nickel and zinc removal from acid mine drainage: Roles of sludge surface area and neutralizing agents. *Journal of Mining*, 2013. <https://doi.org/10.1155/2013/698031>.
- Öztürk, Y., Bıçak, Ö., Özdemir, E., & Ekmekçi, Z. (2018). Mitigation negative effects of thiosulfate on flotation performance of a Cu-Pb-Zn sulfide ore. *Minerals Engineering*, 122, 142–147. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.03.034>.
- Pacheco-Gutiérrez, L. A., & Durán-de-Bazúa, M. C. (2006). *El agua en la industria minera mexicana. Parte 1. Balances de materia en una empresa cooperante* (in Spanish) [Water use in the Mexican mining industry. Part 1. Mass balances in a

- cooperating industry]. *Tecnología Ciencia Educación (IMIQ, México)*, 21(2), 96–102. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=48221203>
- Pacheco-Gutiérrez, L. A., & Durán-Domínguez-de-Bazúa, M. C. (2007). *Uso del agua en la industria minera. Parte 2: Estudio de opciones para reciclar el agua de proceso* (in Spanish) Water use in the mining industry. Part 2: Options to recycle process water. *Tecnología. Ciencia Educación (IMIQ, México)*, 22(1), 15–29 (in Spanish). <https://www.redalyc.org/pdf/482/48222103.pdf>.
- Panda, S., Mishra, S., & Akcil, A. (2016). Bioremediation of acidic mine effluents and the role of sulfidogenic biosystems: A mini-review. *Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration*, 1(1), 8 <https://link.springer.com/article/10.1007/s41207-016-0008-3>.
- Papirio, S., Villa-Gomez, D. K., Esposito, G., Pirozzi, F., & Lens, P. N. L. (2013). Acid mine drainage treatment in fluidized-bed bioreactors by sulfate-reducing bacteria: A critical review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 43(23), 2545–2580. <https://doi.org/10.1080/10643389.2012.694328>.
- 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* (in Spanish) [Start-up and operation of an upflow anaerobic sludge bed (UASB) reactor for the treatment of an effluent from the flotation process of a mining plant]. B. S. Thesis in Chemical Engineering, Universidad Nacional Autónoma de México, Mexico City. <https://132.248.9.195/ptd2015/noviembre/0738039/Index.html>
- Quiahua-Salvador, G., Galicia-Alvarado, L. E., Cuéllar-Briseño, R., Castillo-Garduño, A. M., Bernal-González, M., Durán-Domínguez-de-Bazúa, M. D. C., Bazúa-Rueda, E. R. (2019). *Biotransformación anaerobia de sulfuros metálicos de Cu, Fe, Zn y Pb en un efluente proveniente de la operación de flotación de una mina cooperante* (in Spanish) [Anaerobic biotransformation of metal sulfides of Cu, Fe, Zn, and Pb in an effluent from the flotation operation of a cooperating mine]. In Electronic Book of Selected Papers 2019 Ninth International Minisymposium Removal of Contaminants from Water, Atmosphere, and Soils/Libro electrónico de contribuciones selectas 2019 IX Minisimposio Internacional sobre Remoción de Contaminantes de Aguas Atmósfera y Suelos. Pp. 395–404, 461. *Mejor cartel estudiantil en la Mesa Redonda de Sustancias y Residuos Peligrosos y Educación Ambiental (SyRP y EA)* (in Spanish) [Best Student Poster at the Round Table on Hazardous Substances and Wastes and Environmental Education (HS&W and EE)]. September 09–14, 2019. Villahermosa, Tabasco, Mexico.
- Rao, S. R., & Finch, J. A. (1989). A review of water re-use in flotation. *Minerals Engineering*, 2(1), 65–85. [https://doi.org/10.1016/0892-6875\(89\)90066-6](https://doi.org/10.1016/0892-6875(89)90066-6).
- Reis, M. A. M., Almeida, J. S., Lemos, P. C., & Carrondo, M. J. T. (1992). Effect of hydrogen sulfide on growth of sulfate reducing bacteria. *Biotechnology and Bioengineering*, 40(5), 593–600. <https://doi.org/10.1002/bit.260400506>.
- Rezadehbash, M., & Baldwin, S. A. (2018). Core sulphate-reducing microorganisms in metal-removing semi-passive biochemical reactors and the co-occurrence of methanogens. *Microorganisms*, 6(1), 16. <https://doi.org/10.3390/microorganisms6010016>.
- Rinzema, A., & Lettinga, G. (1988). The effect of sulphide on the anaerobic degradation of propionate. *Environmental Technology*, 9(2), 83–88 <https://doi.org/10.1080/09593338808839389>.
- 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* (in Spanish) [Design, construction, and starting-up of an up-flow anaerobic sludge blanket reactor to study metals precipitation of effluents of the mining industry]. Professional thesis in Chemical Engineering, Universidad Nacional Autónoma de México, Mexico City. <http://132.248.9.195/ptd2009/marzo/0641028/Index.html>
- Rodrigues, C., Núñez-Gómez, D., Silveira, D. D., Lapolli, F. R., & Lobo-Recio, M. A. (2019). Chitin as a substrate for the biostimulation of sulfate-reducing bacteria in the treatment of mine-impacted water (MIW). *Journal of Hazardous Materials*, 375, 330–338. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.02.086>.
- Rodrigues, C., Núñez-Gómez, D., Follmann, H. V. D. M., Silveira, D. D., Nagel-Hassemer, M. E., Lapolli, F. R., & Lobo-Recio, M. A. (2020). Biostimulation of sulfate-reducing bacteria and metallic ions removal from coal mine-impacted water (MIW) using shrimp shell as treatment agent. *Journal of Hazardous Materials*, 398, 122893. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122893>.
- Salminen, J., Blomberg, P., Mäkinen, J., & Räsänen, L. (2015). Environmental aspects of metals removal from waters and gold recovery. *AIChE Journal*, 61(9), 2739–2748. <https://doi.org/10.1002/aic.14917>.
- Sánchez-Andrea, I., Sanz, J. L., Bijmans, M. F., & Stams, A. J. (2014). Sulfate reduction at low pH to remediate acid mine drainage. *Journal of Hazardous Materials*, 269, 98–109. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.032>.
- Sandenbergh, R. F., & Wei, Y. (2007). The influence of water quality on the flotation of the Rosh Pinah complex lead-zinc sulfides. In: South African Institute of Mining and Metallurgy (ed). The 4th Southern African Conference on Base Metals, South Africa, pp. 45–55. https://www.saimm.co.za/Conferences/BM2007/045-56_Sandenbergh.pdf
- Shengo, L. M., & Mutiti, W. N. C. (2016). Bio-treatment and water reuse as feasible treatment approaches for improving wastewater management during flotation of copper ores. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 13(10), 2505–2520. <https://doi.org/10.1007/s13762-016-1073-5>.
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.06.005>.
- Singh, R., Kumar, A., Kirrolia, A., Kumar, R., Yadav, N., Bishnoi, N. R., & Lohchab, R. K. (2011). Removal of sulphate, COD and Cr (VI) in simulated and real wastewater by sulphate reducing bacteria enrichment in small bioreactor and FTIR study. *Bioresource Technology*, 102(2), 677–682. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.08.041>.
- Slatter, K. A., Plint, N. D., Cole, M., Dilsook, V., De Vaux, D., Palm, N., & Ostendorp, B. (2009). Water management in Anglo Platinum process operations: Effects of water quality

- on process operations. In International Mine Water Conference, Pretoria, South Africa (pp. 19–23). Slatter_et_al_2009_Anglo_Platinum_water_management20190528-112545-1t2v9c0.pdf
- Smith, N. W., Shorten, P. R., Altermann, E., Roy, N. C., & McNabb, W. C. (2019). A mathematical model for the hydrogenotrophic metabolism of sulphate-reducing bacteria. *Frontiers in microbiology*, *10*, 1652. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2019.01652>.
- Speece, R. E. (1996). Sulfide production. In R. E. Speece (Ed.), *Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters* (pp. 287–318). Tennessee: Archaea Press. Nashville.
- Tang, M., & Wen, S. (2019). Effects of cations/anions in recycled tailing water on cationic reverse flotation of iron oxides. *Minerals*, *9*(3), 161. <https://doi.org/10.3390/min9030161>.
- Tolonen, E. T., Sarpola, A., Hu, T., Rämö, J., & Lassi, U. (2014). Acid mine drainage treatment using by-products from quicklime manufacturing as neutralization chemicals. *Chemosphere*, *117*, 419–424. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.07.090>.
- Uster, B., Milke, M., Webster-Brown, J., O'Sullivan, A., Pope, J., & Trumm, D. (2019). Effect of alkalinity source on mechanisms of iron, manganese and zinc removal from acid mine drainage by sulfate-reducing bioreactors. <https://doi.org/10.31224/osf.io/yzh9s>
- Van Hille, R., Foster, T., Storey, A., & Duncan, J. (2004). Heavy metal precipitation by sulphide and bicarbonate: Evaluating methods to predict anaerobic digester overflow performance. Jarvis, A. P., Dudgeon, B. A. & Younger, P. L.: Mine Water 2004—Proceedings International Mine Water Association Symposium, 2, 141–150. <https://doi.org/10.1007/s13205-016-0437-3>.
- Vitor, G., Palma, T. C., Vieira, B., Lourenço, J. P., Barros, R. J., & Costa, M. C. (2015). Start-up, adjustment, and long-term performance of a two-stage bioremediation process treating real acid mine drainage, coupled with biosynthesis of ZnS nanoparticles and ZnS/TiO₂ nanocomposites. *Minerals Engineering*, *75*, 85–93. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.12.003>.
- Xi, Y., Lan, S., Li, X., Wu, Y., Yuan, X., Zhang, C., & Wu, S. (2020). Bioremediation of antimony from wastewater by sulfate-reducing bacteria: Effect of the coexisting ferrous ion. *International Biodeterioration & Biodegradation*, *148*, 104912. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2020.104912>.
- Xue, W., Hao, T., Mackey, H. R., Li, X., Chan, R. C., & Chen, G. (2017). The role of sulfate in aerobic granular sludge process for emerging sulfate-laden wastewater treatment. *Water Research*, *124*, 513–520. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.08.009>.
- Yildiz, M., Yilmaz, T., Arzum, C. S., Yurtsever, A., Kaksonen, A. H., & Ucar, D. (2019). Sulfate reduction in acetate-and ethanol-fed bioreactors: Acidic mine drainage treatment and selective metal recovery. *Minerals Engineering*, *133*, 52–59. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.01.007>.
- Zandvoort, M. H., Van Hullebusch, E. D., Feroso, F. G., & Lens, P. N. L. (2006). Trace metals in anaerobic granular sludge reactors: bioavailability and dosing strategies. *Engineering in life sciences*, *6*(3), 293–301. <https://doi.org/10.1002/elsc.200620129>.
- Zhang, M., & Wang, H. (2016). Preparation of immobilized sulfate reducing bacteria (SRB) granules for effective bioremediation of acid mine drainage and bacterial community analysis. *Minerals Engineering*, *92*, 63–71. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.02.008>.

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Brazilian Journal of Chemical Engineering

Exergy analysis of a laboratory-scale upflow anaerobic sludge blanket reactor with sulfate-reducing microorganisms to precipitate heavy metal ions (Cu, Fe, Zn, and Pb) using Aspen Plus® --Manuscript Draft--

Manuscript Number:							
Full Title:	Exergy analysis of a laboratory-scale upflow anaerobic sludge blanket reactor with sulfate-reducing microorganisms to precipitate heavy metal ions (Cu, Fe, Zn, and Pb) using Aspen Plus®						
Article Type:	Original Article						
Funding Information:	<table border="1"> <tr> <td>Dirección General de Asuntos del Personal Académico, Universidad Nacional Autónoma de México (IN115118)</td> <td>Dr. Ángel Enrique Chávez-Castellanos</td> </tr> <tr> <td>Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México (50009065)</td> <td>Dr. Enrique Rodolfo Bazúa-Rueda</td> </tr> <tr> <td>Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México (50009067)</td> <td>Mrs. Prof. Dr.-Ing. María-del-Carmen Durán-Domínguez-de-Bazúa</td> </tr> </table>	Dirección General de Asuntos del Personal Académico, Universidad Nacional Autónoma de México (IN115118)	Dr. Ángel Enrique Chávez-Castellanos	Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México (50009065)	Dr. Enrique Rodolfo Bazúa-Rueda	Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México (50009067)	Mrs. Prof. Dr.-Ing. María-del-Carmen Durán-Domínguez-de-Bazúa
Dirección General de Asuntos del Personal Académico, Universidad Nacional Autónoma de México (IN115118)	Dr. Ángel Enrique Chávez-Castellanos						
Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México (50009065)	Dr. Enrique Rodolfo Bazúa-Rueda						
Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México (50009067)	Mrs. Prof. Dr.-Ing. María-del-Carmen Durán-Domínguez-de-Bazúa						
Abstract:	<p>Bioreactors with sulfate-reducing microorganisms (SRM) are an option to treat wastewater from the flotation operation of a mine containing dissolved sulfate and metal ions. SRM degrade organic carbonaceous substrates to obtain energy using sulfate ions as terminal electron acceptor and generating hydrogen sulfide to precipitate metals as sulfides. Exergy is a property to aid in thermodynamic analyses of processes. This study aims to develop an exergy analysis of a laboratory-scale UASB reactor with SRM precipitating heavy metal ions using an electrolyte model in Aspen Plus® process simulation software fitted to experimental data. A simulation model of the biotransformation of sulfates to sulfides and the precipitation of metals was developed using Aspen Plus®. The UASB reactor was split into ten stages to observe the behavior of the compounds and their distribution throughout the reactor. The thermodynamic model selected was the ENRTL-RK modeling strong and weak electrolytes, salt precipitation, and solvents. Biochemical reactions were simulated using stoichiometric reactors with a double Monod kinetic model. The Aspen Plus® ENRTL-RK electrolyte model demonstrated that simulating the behavior of ionic species present in the streams of the laboratory scale UASB reactor is feasible. Comparison of calculated values of Aspen Plus® simulation model and the laboratory scale UASB reactor experimental data showed internal consistency and the Aspen Plus® simulation model could represent them. Exergy analysis with thermodynamic procedures calculated aqueous ionic solutions exergies. The results of the exergy analysis demonstrated that they can provide insight understanding of the performance of a biochemical reactor and its implications in quantifying its environmental benefits.</p>						
Corresponding Author:	María-del-Carmen Durán-Domínguez-de-Bazúa, Dr.-Ing. Universidad Nacional Autónoma de México Ciudad de México, Ciudad de México MEXICO						
Corresponding Author Secondary Information:							
Corresponding Author's Institution:	Universidad Nacional Autónoma de México						
Corresponding Author's Secondary Institution:							
First Author:	Manuel José Leal-Gutiérrez, Chemical Engineer						
First Author Secondary Information:							
Order of Authors:	<table border="1"> <tr> <td>Manuel José Leal-Gutiérrez, Chemical Engineer</td> </tr> <tr> <td>Marisela Bernal-González, Doctora en Ingeniería</td> </tr> </table>	Manuel José Leal-Gutiérrez, Chemical Engineer	Marisela Bernal-González, Doctora en Ingeniería				
Manuel José Leal-Gutiérrez, Chemical Engineer							
Marisela Bernal-González, Doctora en Ingeniería							

	María-del-Carmen Durán-Domínguez-de-Bazúa, Dr.-Ing.
	Ángel Enrique Chávez-Castellanos, Profesor Dr.
	Enrique Rodolfo Bazúa-Rueda, Profesor Dr.
Order of Authors Secondary Information:	
Author Comments:	This is the first time I send a manuscript here. I hope I am doing it properly.

[Click here to view linked References](#)

1 **Exergy analysis of a laboratory-scale upflow anaerobic sludge blanket reactor with sulfate-reducing**
2 **microorganisms to precipitate heavy metal ions (Cu, Fe, Zn, and Pb) using Aspen Plus®**

3
4 Manuel José Leal-Gutiérrez¹, Marisela Bernal-González^{1,2}, María del Carmen Durán-Domínguez-de-Bazúa^{1,2}, Ángel
5 Enrique Chávez-Castellanos², Enrique Rodolfo Bazúa-Rueda^{1,2}

6
7 ¹Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Química. Departamento de Ingeniería Química.
8 Laboratorios de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental. Conjunto E. Circuito de la Investigación
9 Científica s/n, Ciudad Universitaria, 04510 Ciudad de México, México.

10 ²Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Química. Departamento de Ingeniería Química. Conjunto
11 E. Circuito de la Investigación Científica s/n, Ciudad Universitaria, 04510 Ciudad de México, México.

12 ¹Telephones (+52) 11 55 5622 5300 to 04. Corresponding author email: mcduran@unam.mx

13 ORCID 0000-0001-9509-908X

14
15 **Funding** Authors recognize the financial funding granted by the National Autonomous University of Mexico
16 (*Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM*, in Spanish) Program of Support for Research Projects and
17 Technological Innovation (*Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica, PAPIIT*, in
18 Spanish) project IN115118. Also, the *UNAM's* Faculty of Chemistry Program of Support for Research and Graduate
19 Studies (*Facultad de Química, Programa de Apoyo a la Investigación y Posgrado, FQ-PAIP*, in Spanish) granted
20 partial support to two of the authors (50009065, 50009067). First author received a scholarship from Mexico's National
21 Council of Science and Technology (*Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT*, in Spanish) for
22 postgraduate studies.

23
24 **Acknowledgements**

25
26 Authors recognize the collegial support of chemical engineering students Gabriela Quiahua-Salvador and Ariana Peña-
27 García for the analytical experimental stages of this research.

28

29 **Abstract**

30

31 Bioreactors with sulfate-reducing microorganisms (SRM) are an option to treat wastewater from the flotation
32 operation of a mine containing dissolved sulfate and metal ions. SRM degrade organic carbonaceous substrates to
33 obtain energy using sulfate ions as terminal electron acceptor and generating hydrogen sulfide to precipitate metals
34 as sulfides. Exergy is a property to aid in thermodynamic analyses of processes. This study aims to develop an
35 exergy analysis of a laboratory-scale UASB reactor with SRM precipitating heavy metal ions using an electrolyte
36 model in Aspen Plus® process simulation software fitted to experimental data. A simulation model of the
37 biotransformation of sulfates to sulfides and the precipitation of metals was developed using Aspen Plus®. The
38 UASB reactor was split into ten stages to observe the behavior of the compounds and their distribution throughout
39 the reactor. The thermodynamic model selected was the ENRTL-RK modeling strong and weak electrolytes, salt
40 precipitation, and solvents. Biochemical reactions were simulated using stoichiometric reactors with a double Monod
41 kinetic model. The Aspen Plus® ENRTL-RK electrolyte model demonstrated that simulating the behavior of ionic
42 species present in the streams of the laboratory scale UASB reactor is feasible. Comparison of calculated values of
43 Aspen Plus® simulation model and the laboratory scale UASB reactor experimental data showed internal
44 consistency and the Aspen Plus® simulation model could represent them. Exergy analysis with thermodynamic
45 procedures calculated aqueous ionic solutions exergies. The results of the exergy analysis demonstrated that they can
46 provide insight understanding of the performance of a biochemical reactor and its implications in quantifying its
47 environmental benefits.

48

49 **Keywords:** Please provide 4 to 6 keywords that can be used for indexing purposes

50 Exergy analysis, laboratory-scale upflow anaerobic sludge blanket reactor, sulfate-reducing microorganisms, heavy
51 metal ions (Cu, Fe, Zn, and Pb), Aspen Plus®

52

53

54

55 **Introduction**

56

57 The mining industry, in addition to having a fundamental role in the economic development of nations, promoting the
58 growth of its gross domestic product, is also an industry that has a significant environmental impact. Because of this
59 many countries have tightened their legislation for this sector due to air, water, and soil pollution generated throughout
60 its production process (Aguilar-Pesantes, Peña Carpio, Vitvar, Koepke, & Menéndez-Aguado, 2021). Water pollution
61 is mainly due to generated wastewater streams with high contents of sulfates and dissolved heavy metals in the process.
62 This situation does not allow their reuse in the process and can cause ecological damage in rivers, watersheds, natural
63 vegetation, and aquatic life (Kieu, Müller, & Horn, 2011; Tabak, Scharp, Burckle, Kawahara, & Govind, 2003).

64

65 Various options to mitigate the water pollution caused by this industrial activity have been assessed, including
66 wastewater treatment by different physicochemical technologies, such as chemical precipitation, ion exchange resins,
67 electro dialysis membranes, and reverse osmosis, as well as passive and active biological processes as artificial wetlands
68 or bioreactors (Neculita, Zagury, & Bussière, 2007; Pacheco-Gutiérrez & Durán-Domínguez-de-Bazúa, 2007; Ruiz-
69 López, González-Sandoval, Barrera-Godínez, Moeller-Chávez, Ramírez-Camperos, & Durán-Domínguez-de-Bazúa,
70 2010).

71

72 Among the biological processes to treat this kind of wastewater, bioreactors with sulfate-reducing microorganisms
73 (SRM) stand out as a feasible option because they have relatively low operating costs depending upon the carbon
74 source used to supplement the low concentration in the stream. SRM produce minimum sludge, and allow metals to
75 be recovered or at least prevent their re-dissolution (Najib, Solgi, Farazmand, Heydarian, & Nasernejad, 2017). SRM
76 have the capacity to degrade an organic carbonaceous substrate to obtain energy, using the dissolved sulfate ions as a
77 terminal electron acceptor. The main product generated is hydrogen sulfide, Equation (1), which in turn reacts with the
78 metal ions present in the medium, precipitating them as metal sulfides, Equation (2) (Muyzer & Stams, 2008; Tabak,
79 Scharp, Burckle, Kawahara, & Govind, 2003):

80





83

84 where M represents a cationic metal (e.g., Fe^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}).

85

86 In this way, this process reduces the two main pollutants in this wastewater, such as sulfates and dissolved metals.

87 Therefore, several researchers focus their efforts on the assembly and operation of this type of bioreactors (Kaksonen

88 & Puhakka, 2007; Kieu, Müller, & Horn, 2011; Najib, Solgi, Farazmand, Heydarian, & Nasernejad, 2017; Sahinkaya,

89 Gungor, Bayrakdar, Yucesoy, & Uyanik, 2009; Willow & Cohen, 2003). One of these is the upflow anaerobic sludge

90 blanket reactor (UASB). In this bioreactor, the influent is introduced at the bottom and passes through the sludge

91 blanket, where the SRM are contained. The water treatment and gas formation are carried out under anaerobic

92 conditions. In the upper part of the reactor, there is a gas-liquid-solid phase separator where the solids that could be

93 dragged by the liquid or the gas, collide and return to the blanket, while the liquid and gas phases leave the reactor

94 (Daud, Rizvi, Akram, Ali, Rizwan, Nafees, & Jin, 2018).

95

96 Exergy is gaining acceptance as a property to aid in the thermodynamic analysis of processes. As mention by Yasar

97 Demirel “The thermodynamic analysis mainly aims at assessing the thermodynamic imperfections and suggest

98 possible ways of improving these imperfections” (Demirel, 2013). The thermodynamic analysis is also known as

99 “second law analysis” or “exergy analysis”. Quoting Demirel again “Thermodynamic analysis with its unifying power

100 may be more useful and effective if it is successfully expanded toward diverse and multi-scale processes in physical,

101 chemical, and biological systems” (Demirel, 2013). Exergy analysis is also a tool used to identify the relationship

102 between the resources used and the results obtained (Dewulf, Van Langenhove, Muys, Bruers, Bakshi, Grubb, Paulus,

103 & Sciubba, 2008; Dincer & Rosen, 2013). It has been used to evaluate efficiencies and process optimization. In

104 bioprocesses, it has enabled to enhance the efficiency of different alternatives to vinasses disposal produced by the

105 ethanol distillation (Barrera, Rosa, Spanjers, Romero, De Meester, & Dewulf, 2016; Nakashima & de Oliveira Junior,

106 2020). The exergy efficiency between various wastewater treatment systems was compared to quantify and optimize

107 their environmental performance (Mora-B. & de Oliveira Jr, 2008), and to evaluate environmental sustainability of

108 anaerobic degradation or digestion (De Meester, Demeyer, Velghe, Peene, Van Langenhove & Dewulf, 2012).

109

110 This study aims to develop an exergy analysis of a laboratory-scale UASB reactor with SRM precipitating heavy metal
111 ions using an electrolyte model in Aspen Plus® process simulation software fitted to the experimental data.

112

113 **Methodology**

114

115 **Experimental data collection**

116

117 Experimental data were collected over 28 weeks from a stabilized laboratory-scale UASB reactor that operated at
118 28°C. It was daily fed with a volume of 150 mL of influent formed by: 149 mL of effluent from flotation units of a
119 cooperating mining plant located nearby Mexico City, 1 mL of an aqueous solution of 85% mass of lactic acid, C₃H₆O₃
120 (MCA MEYER), as additional organic carbon source, and 0.4 g of sodium bicarbonate, NaHCO₃ (MCA MEYER), to
121 increase alkalinity. The pH in the influent and effluent was daily measured, and the sulfates and sulfides concentration
122 were analyzed twice a week. The concentration of dissolved metals in the influent was measured three times, and in
123 the effluent twice a week. The content of hydrogen sulfide (H₂S) in the gaseous stream was captured in a saturated
124 zinc acetate solution, Zn(O₂CCH₃)₂, where H₂S reacted with Zn(O₂CCH₃)₂ to form zinc sulfide which was quantified
125 during the last five weeks of monitoring. All measurements were carried out following the Mexican official acts (DOF,
126 1981, 1982, 2011), based on the United States standard methods (APHA-AWWA-WPCF, 1992). A Perkin Elmer
127 AAnalyst 700 atomic absorption spectrophotometer was used to evaluate the metals concentrations following the
128 Mexican official act (DOF, 2001).

129

130 **Simulation model**

131

132 A simulation model of the biotransformation of sulfates to sulfides and the subsequent precipitation of metals was
133 developed using Aspen Plus®. The UASB reactor was split into ten stages to observe the behavior of the compounds
134 and their distribution throughout the reactor. Each stage was formed for two sections. The first section was called the
135 biochemical step in which the hydrogen sulfide production by SRM was modeled (Equation 1). The second section,
136 called the physicochemical step, in which the dissociations and ionic equilibrium of the chemical species were
137 modeled, mainly the reaction of hydrogen sulfide with metal ions. The formation of the metal sulfides promoted its

138 precipitation and separation from the treated water. The stream entering the reactor at ambient temperature, T_o , passed
 139 through a heat exchanger to reach the UASB reactor operating temperature (28°C). The stream leaving the reactor
 140 passed through a heat exchanger to ambient temperature, set at 18°C according to the average value of the mean
 141 temperatures published by the National Water Commission in Mexico (Conagua, 2020) for the period in which the
 142 reactor was monitored, September 2019 to March 2020.

143

144 **Compounds and thermodynamic model**

145

146 The compounds included in the simulation model were identified from the experimental characterization, considering
 147 their partial or total dissociation. The thermodynamic model selected was the ENRTL-RK because it allowed easy
 148 modeling of all types of electrolytes, including strong and weak electrolytes, salt precipitation, and even mixed
 149 solvents. The NRTL activity coefficient model was separately applied for the study of each effect contribution, and
 150 the calculation of the activity coefficient of each component, considering the presence of the electrolytes. The Redlich-
 151 Kwong state equation was employed for calculations in the gas phase (Aspen Technology, 2013).

152

153 **Biochemical section**

154

155 The biochemical section was simulated using stoichiometric reactors (named RBIO) with a double Monod kinetic
 156 model, Equation (3), that included a pH inhibition factor proposed by Batstone, Keller, Angelidaki, Kalyuzhnyi,
 157 Pavlostathis, Rozzi, Sanders, Siegrist, & Vavilin, 2002, Equation (4), which has already been used in processes with
 158 MSR (Kvarnström & Lönnroft, 2017).

159

$$160 \quad \rho = \frac{\mu_{max} \cdot X}{Y_{SRM}} \cdot \frac{S_{LAC}}{K_{s,LAC} + S_{LAC}} \cdot \frac{S_{SO_4^{2-}}}{K_{SO_4^{2-}} + S_{SO_4^{2-}}} \quad (3)$$

$$161 \quad I_{pH,eSRM} = e^{\left[-3 \left(\frac{(pH - pH_{UL,eSRB})}{(pH_{UL,eSRB} - pH_{LL,eSRB})} \right)^2 \right]} \quad (4)$$

162

163 where ρ is rate of reaction (mol L⁻¹ h⁻¹), μ_{max} the maximum specific growth rate (h⁻¹), X the biomass concentration
164 (mol biomass L⁻¹), Y_{SRM} the yield on biomass (mol biomass/mol substrate), $K_{SO_4^{2-}}$ the saturation constant for sulfates
165 (mol sulfates L⁻¹), $K_{s,LAC}$ the saturation constant for lactic acid (mol lactic acid L⁻¹), S_{LAC} the concentration of lactic
166 acid (mol lactic acid L⁻¹), $S_{SO_4^{2-}}$ the concentration of sulfates (mol sulfates L⁻¹), $pH_{UL,eSRB}$ the upper limit for pH
167 inhibition and $pH_{LL,eSRB}$ the lower limit for pH inhibition.

168
169 Lactic acid and sulfate concentrations, and pH values were obtained from the simulation model based on experimental
170 characterization. The other parameters were selected from previous studies (Table 1).

171

172 **Table 1** Kinetic parameters selected from previous studies

173
174 Torner-Morales & Buitrón (2010) found that the parameter $K_{SO_4^{2-}}$ was too small concerning the standard sulfate
175 concentration, so the third term in Equation (3) can be considered equal to one. The study by Tang, Pingitore,
176 Mukhopadhyay, Phan, Hazen, & Keasling, 2007 also does not report a value for the $K_{SO_4^{2-}}$ so these two studies used a
177 simple Monod kinetic model.

178
179 The kinetic models were added to the Aspen Plus® simulation software through the *Block Calculator* tool, which was
180 used to define the reaction extent (units of mol h⁻¹) in each *RBIO*. The rate of reaction calculated (units of mol L⁻¹ h⁻¹)
181 was multiplied by the working volume (influent volume fed to the system per hour equal to 0.00625 L) to have
182 consistency in the units.

183
184 To fit the kinetic models with the experimental data, the rate of reaction was multiplied by a P-parameter, which
185 indicated the degree of accuracy of the kinetic models to describe the performance of the UASB reactor, for example,
186 a P-parameter of 1 indicates 100% accuracy of the kinetic model with the experimental data.

187

188 **Physicochemical section**

189

190 The physicochemical section was modeled using stoichiometric reactors for metal precipitation, named *RMETAL*, and
 191 *SEP* separators, named *B*, for gas phase. It was considered that the hydrogen sulfide biochemically produced reached
 192 an equilibrium between its dissociated (HS^- , S^{2-}) and undissociated (H_2S) forms. The undissociated form reached a
 193 thermodynamic equilibrium in which this compound was present in both phases, aqueous and gaseous. The medium
 194 conditions (pH, temperature) determined the amount of hydrogen sulfide found in each form and phases and had a
 195 direct effect on the formation of the metal sulfides and its precipitation, Equation (2). The fraction of dissociated
 196 hydrogen sulfide (HS^-) that reacted with each metal and the percentage of hydrogen sulfide in the gas phase were
 197 adjusted according to the experimental data of dissolved metal ions and sulfide concentrations in the liquid effluent,
 198 and the amount of hydrogen sulfide in the gas stream.

199

200 Exergy analysis

201

202 First, an open system characterized by the inflow and outflow streams and the heat and work interaction with the
 203 surroundings was considered, as illustrated in Fig. 1. The exergy analysis requires only the information of the items
 204 indicated in Fig. 1. No additional data of the system are needed.

205

206 **Fig. 1** Representation of a general system for exergy analysis with the information needed

207

208 The energy, entropy, and exergy balances for the system are given by Equations (5-7):

209

210 Energy balance
$$\sum_1^{n_m} M_{in} h_{in} - \sum_1^{n_{out}} M_{out} h_{out} + \sum_1^{n_Q} Q_j + \sum_1^{n_w} W_k = 0 \quad (5)$$

211 Entropy balance
$$\sum_1^{n_m} M_{in} s_{in} - \sum_1^{n_{out}} M_{out} s_{out} + \sum_1^{n_Q} \frac{Q_j}{T_j} + S_{gen} = 0 \quad (6)$$

212 Exergy balance
$$\sum_1^{n_m} M_{in} ex_{in} - \sum_1^{n_{out}} M_{out} ex_{out} + \sum_1^{n_Q} Q_j \left(1 - \frac{T_o}{T_j} \right) + \sum_1^{n_w} W_k - Ex_{loss} = 0 \quad (7)$$

213

214 where M_{in} and M_{out} are the molar flows of the inlet and outlet streams, respectively; h_{in} , s_{in} , ex_{in} , h_{out} , s_{out} , ex_{out}
215 are the molar enthalpy, entropy, and exergy of the inlet and outlet streams, respectively; Q_j , W_k are the heat and
216 work flows, respectively. T_j is the temperature of the heat source; S_{gen} is the entropy generation and Ex_{loss} is the
217 exergy loss; n_{in} , n_{out} , n_Q , and n_w are the number of inlet and outlet streams, heat and work sources, respectively.

218
219 Equations (5-7) are general and applicable to any system. The symmetric sign convention for heat and work is adopted,
220 that is, both heat and work are positive when supplied to the system from the surroundings. In this study heat was the
221 only energy interaction of the system with the surroundings that arises.

222
223 The exergy loss, Ex_{loss} , and the total entropy generation, S_{gen} , both account for: 1) the thermodynamic irreversibility
224 within the system and 2) for the intrinsic irreversibility of the heat transfer between the system and surroundings, and
225 they are related by Equation (8):

$$226 \quad Ex_{loss} = T_o S_{gen} \quad (8)$$

228
229 The enthalpy and entropy of all streams were calculated with the Aspen Plus® process simulation software. For each
230 system, the energy balance was resolved for the heat transfer of the system with the surroundings, and the entropy
231 balance allowed the evaluation of the total entropy generation. Then, Equation (8) was used to calculate the exergy
232 loss of the system.

233
234 The enthalpy and entropy of a stream, calculated with the Aspen Plus®, was based on the reference of the pure chemical
235 elements in their natural state at 25°C and 1 atm. Therefore, the path that was followed to calculate enthalpies and
236 entropies of a mixture is outlined in Fig. 2.

237
238 **Fig. 2** Outline of the path for enthalpy and entropy calculations with the Aspen Plus®

239
240 The enthalpy and entropy of stream j (inlet or outlet) was then given by Equations (9) and (10), respectively.

241

242
$$M_j h_j = (\Delta H_2)_j + (\Delta H_3)_j = \sum_{i=1}^{n_c} \mathcal{N}_{ij} (\Delta h_f^o)_i + (\Delta H_3)_j \quad (9)$$

243
$$M_j s_j = (\Delta S_2)_j + (\Delta S_3)_j = \sum_{i=1}^{n_c} \mathcal{N}_{ij} (\Delta s_f^o)_i + (\Delta S_3)_j \quad (10)$$

244
 245 where $(\Delta h_f^o)_i$ and $(\Delta s_f^o)_i$ are the molar enthalpy and entropy of formation of substance i , respectively. The terms
 246 $(\Delta H_2)_j$ and $(\Delta S_2)_j$ account for the formation of the substances present in stream j and \mathcal{N}_{ij} is the total number of moles
 247 of the substance i that is present in stream j . The terms $(\Delta H_3)_j$ and $(\Delta S_3)_j$ are calculated according to the property
 248 model selected.

249
 250 The procedure for exergy calculation of a stream is derived from De Meester, Dewulf, Janssens, & Van Langenhove
 251 (2006). The calculation path is outlined in Fig. 3. The exergy of stream j is then given by Equation (11):

252
 253
$$M_j ex_j = (\Delta Ex_1)_j + (\Delta Ex_2)_j + (\Delta Ex_3)_j \quad (11)$$

254
 255 **Fig. 3** Outline of the path for exergy calculation based on the reference species in the natural environment (dead
 256 state)

257
 258 The term $(\Delta Ex_1)_j$ account for the extraction of the elements from the reference species in the natural environment to
 259 form stream j , and is calculated with Equation (12):

260
 261
$$(\Delta Ex_1)_j = \sum_{l=1}^{n_{el}} \mathcal{M}_{lj} ex_l \quad (12)$$

262
 263 The quantity \mathcal{M}_{lj} is the total number of moles of the chemical element l that is needed to form all the substances in
 264 stream j . The quantity ex_l is the standard exergy of the element l in their reference state at 25°C and 1 atm. The term

265 $(\Delta Ex_2)_j$ account for the formation of the pure substances in stream j in the reference state, according to the property
 266 model selected, and is calculated with Equation (13):

267

$$268 \quad (\Delta Ex_2)_j = \sum_{i=1}^{n_c} \mathcal{N}_{ij} (\Delta g_f^o)_i = \sum_{i=1}^{n_c} \mathcal{N}_{ij} (\Delta h_f^o)_i - T_o \sum_{i=1}^{n_c} \mathcal{N}_{ij} (\Delta s_f^o)_i \quad (13)$$

269

270 where $(\Delta g_f^o)_i$ is the molar Gibbs energy of formation of substance i .

271

272 For the third step the change in exergy can be obtained from the change in entropy and enthalpy, according to Equation
 273 (14):

274

$$275 \quad (\Delta Ex_3)_j = (\Delta H_3)_j - T_o (\Delta S_3)_j \quad (14)$$

276

277 Substituting Equations (12-14) in (11) and, after reordering terms, the result is Equation (15):

278

$$279 \quad M_j ex_j = \sum_{l=1}^{n_d} \mathcal{M}_{lj} ex_l + \left[\sum_{i=1}^{n_c} \mathcal{N}_{ij} (\Delta h_f^o)_i + (\Delta H_3)_j \right] - T_o \left[\sum_{i=1}^{n_c} \mathcal{N}_{ij} (\Delta s_f^o)_i + (\Delta S_3)_j \right] \quad (15)$$

280

281 In Equation (15) it is recognized the enthalpy and entropy of the stream given by Equations (9) and (10). Then the
 282 exergy of stream j is given by Equation (16):

283

$$284 \quad M_j ex_j = \sum_{l=1}^{n_d} \mathcal{M}_{lj} ex_l + \left[M_j h_j - T_o M_j s_j \right]_{Aspen} \quad (16)$$

285

286 The first term on the right-hand side of Equation (16) is generally called the *chemical exergy of the elements*. The
 287 second term will be referred as the *Aspen contribution*. It contains the Gibbs energy of formation of the substances and
 288 the physical exergy to form the mixture at the temperature and pressure of the stream.

289

290 Note that the terms in steps 2 and 3 for exergy calculations are taken care of by the Aspen Plus®. Then, for the exergy
291 of all streams, given by Equation (15), besides the enthalpy and entropy given by Aspen Plus®, there is need only of
292 the standard exergy of the elements in their reference state at 25°C and 1 atm.

293
294 The standard exergy of a pure substance can be calculated with Equation (15). At standard conditions, the terms $(\Delta H_3)_j$
295 and $(\Delta S_3)_j$ in Equation (15), are set to zero. Then, considering one mol of a pure substance in Equation (15), the
296 standard exergy of pure substance i , ex_i^o , is given by Equation (17), where a_l is the number of element l present in the
297 substance.

298

$$299 \quad ex_i^o = \sum_{l=1}^{n_{el}} a_l ex_l + (\Delta g_f^o)_i \quad (17)$$

300

301 For the substances present in this study, the reference species in the natural environment for each chemical element
302 are taken from De Meester, Dewulf, Janssens, & Van Langenhove (2006) and summarized in Table 2.

303

304 **Table 2** Standard exergy of the chemical elements in their natural state and, the exergy of the pure reference species
305 selected for each chemical element, both at 25°C and 1 atm (Taken from: De Meester, Dewulf, Janssens, & Van
306 Langenhove, 2006)

307

308 The streams in this work contain, besides molecular components, ionic species. In De Meester, Dewulf, Janssens, &
309 Van Langenhove (2006) no mention is given to ionic species in a stream. In the ENRTL-RK model selected in this
310 research, the property calculations considered both molecular and ionic species. Then, for accurate calculation of
311 exergies, there was a requirement to calculate the proper exergy term of ionic species to substitute in Equation (16). In
312 this research, a standard thermodynamic procedure was developed to calculate the *chemical exergy of the elements* for
313 ionic species to be substituted in Equation (16). *This is a major contribution of this research that expands the*
314 *application of exergy analysis to systems that contain molecular substances and ionic species.*

315

316 In the ENRTL-RK model selected in this research, the reference state for ionic species in aqueous solution is: *ideal 1*
317 *molal solution*. Then, the exergy calculation must be for ions in an ideal 1 molal aqueous solution. The procedure
318 adopted split the ions into two groups: a) First group, ions that are reference species in the natural environment: Cu^{2+} ,
319 K^+ , Na^+ , SO_4^{2-} , and Zn^{2+} ; b) Second group, ions that can be calculated from the exergy of another ion using an ionic
320 reaction. The procedure for each group is as follows:

321
322 a) *First group. Ions that are reference species in the natural environment: Cu^{2+} , K^+ , Na^+ , SO_4^{2-} , and Zn^{2+}*
323 The ion in the natural environment is in a real aqueous solution, at a concentration of the standard seawater
324 environment. This is the zero point for the exergy. The exergy and Gibbs energy differences of the ion between the
325 two states, ideal solution and real seawater solution at the standard conditions, are equal. Then, with normal real
326 solution thermodynamics, the exergy of an ion in the reference state for property calculations (*an ideal 1 molal aqueous*
327 *solution*), ex_i^o , that is reference species in the natural environment is given by Equation (18):

328
329
$$ex_i^o = -RT_o \ln(m_i^{ne} \gamma_i^{ne}) \quad (18)$$

330 where i is the ion that is reference specie in the natural environment.

331
332 The exergy of the ion in the reference state, ex_i^o , is the result of the exergy calculation of steps 1 and 2 in Equation
333 (11). Then, according to Equations (11-13), the exergy that must be substituted in the first term of Equation (16), that
334 is the *chemical exergy of the elements*, is given by Equation (19).

335
336
$$ex_i = ex_i^o - (\Delta g_f^o)_i \quad (19)$$

337
338 The subtraction of de Gibbs energy of formation in Equation (19) is necessary because the enthalpy and entropy in
339 Equation (16) has the property of formation of all species, included the ions. The results are presented in Table 3.

340
341 **Table 3** Exergy of the ions that are reference species in the natural environment at 25°C and 1 atm in an ideal 1
342 molal aqueous solution

343

344 *b) Second group. Ions that are calculated with exergy of another ions*

345 The exergy of an ion required in Equation (16) can be obtained with a normal thermodynamic procedure. *An ionic*
346 *reaction is proposed involving the ion whose exergy is sought.* The exergy of the other species present in the reaction
347 must be known. The ionic reaction is written as Equation (20):

348

349
$$\sum_i \nu_i A_i = 0 \quad (20)$$

350

351 where ν_i is the stoichiometric coefficient of specie i in the reaction and A_i is the formula for species i . At standard
352 conditions, the change of exergy of the reaction is equal to the change of Gibbs energy of the reaction, as expressed by
353 Equation (21):

354

355
$$\sum_i \nu_i ex_i^o = \sum_i \nu_i (\Delta g_f^o)_i \quad (21)$$

356

357 The ion whose exergy is sought is named k , then, solving Equation (21) for ex_k^o , the standard exergy of the k ion can
358 be calculated with Equation (22).

359

360
$$ex_k^o = (\Delta g_f^o)_i + \frac{1}{\nu_k} \sum_{i \neq k} \nu_i [(\Delta g_f^o)_i - ex_i^o] \quad (22)$$

361

362 With Equation (22) the standard exergy of:

363 ✓ Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , S^{2-} , H^+ , and HCO_3^- are calculated, after the exergy of SO_4^{2-} or Na^+ are known (see Table
364 3).

365 ✓ HS^- , HSO_4^- , CO_3^{2-} , and OH^- are calculated, after the exergy of H^+ is known (see Table 4).

366

367 The results are presented in Tables 4 and 5, together with the corresponding ionic reaction, standard exergies and
368 standard Gibbs energy of formation needed in Equation (22). The exergy that must be substituted in the first term of
369 Equation (16) is given by Equation (19).

370

371 **Table 4** Exergy of the ions: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , S^{2-} , H^+ , and HCO_3^- , calculated after the exergy of SO_4^{2-} , and Na^+
372 are known. Ionic reaction, standard exergies and standard Gibbs energy of formation needed in Equation (22)

373

374 **Table 5** Exergy of the ions: HS^- , HSO_4^- , CO_3^{2-} , and OH^- , calculated after the exergy of H^+ is known. Ionic reaction,
375 standard exergies and standard Gibbs energy of formation needed in Equation (22)

376

377 The exergy data for all species present in the streams in this work are summarized in Table 6.

378

379 **Table 6** Exergy of species present in the streams of this research

380

381 **Results and Discussion**

382

383 **Experimental data**

384

385 The average experimental data taken during the UASB reactor operation monitoring period are given in Table 7.

386

387 **Table 7** Experimental Data

388

389 In the UASB reactor operation, a removal of 84.8% of sulfates was obtained, attributed to the action of the SMR
390 according to Equation (1), which resulted in the bicarbonate ions formation that increases pH and the hydrogen sulfide
391 production leaving the process in three forms: in the liquid and gaseous effluents, and in the metal sulfides formed,
392 which precipitate for been low solubility compounds. The removals achieved for metal dissolved in the water were
393 52.8% for copper, 84.5% for zinc, 62.3% for iron, and 46.4% for lead.

394

395 **Simulation model**

396
397 Fig. 4 shows the simulation model Aspen Plus® flowsheet in which the ten stages in which the reactor was split are
398 distinguished. Each stage is formed for two sections: the biochemical section, represented by an *RBIO* reactor, and the
399 physicochemical section, represented by a *B* separator and a *RMETAL* reactor. After the tenth stage, there is a last
400 separator (*B11*), that is needed to achieve the correct sulfides distribution between the liquid and gas phase. This
401 strategy is explained in more detail in physicochemical section results.

402
403 **Fig. 4** Aspen Plus® flowsheet

404
405 **Kinetic model evaluation**

406
407 The P-parameter calculated for the three kinetic models fitted are given in Table 8. The P-parameter calculated for
408 kinetic models 1 and 2 were lower than unity, i.e., the reaction rate of the kinetic model overestimated the performance
409 of the UASB reactor. The accuracy of the models to represent the experimental UASB reactor behavior were 75.3 and
410 77.7%, respectively. The P-parameter for kinetic model 3 was higher than unity, which means the reaction rate
411 underestimation of 20.4%, and the accuracy of this model was 79.6%.

412
413 **Table 8** P-parameter for the three kinetic models fitted to experimental data of sulfate conversion

414
415 Figures 5 and 6 show the total sulfates and bicarbonate ion concentration profiles throughout the reactor, according to
416 each kinetic model after the P-parameter fit. In these figures, the profiles have the same tendency and are
417 indistinguishable from each other. *Anyone of the three kinetic models can be used to provide the internal profile in the*
418 *UASB reactor, so it is possible to perform the exergy analysis from the results of any of them.*

419
420 **Fig. 5** Concentration profile of total sulfates throughout the reactor

421
422 **Fig. 6** Concentration profile of bicarbonate ion throughout the reactor

423

424 **Physicochemical section**

425

426 In the physicochemical section was considered that the fraction of dissociated hydrogen sulfide ion (HS^-) that reacted
427 with each dissolved metal ion was the same in each of the reactor stages. The variation between each metal depended
428 on the percentage removal obtained in the experimental part. Table 9 shows the fraction of HS^- that reacted and the fit
429 adjustment achieved for each metal. The simulation model did not correctly predict the amount of hydrogen sulfide
430 that left the process in the gas stream. Therefore, a separation of 96% of H_2S in each *B* separator was manually defined,
431 which allowed to achieve a good fit value between simulation model results and experimental data of 99.99% in the
432 liquid phase and 93.86% in the gas phase.

433

434 **Table 9** Fractional conversion of HS^- to fit experimental data of dissolved metals in the liquid effluent stream

435

436 **Exergy Analysis**

437

438 The exergy analysis of the laboratory scale UASB reactor is carried out for the simulation results with the kinetic
439 model 1. The exergy of the main streams is shown in Table 10. The ambient temperature to calculate the *Aspen*
440 *contribution* is 291.15 K (18°C). Note that the exergy of all streams is positive, as it should be. The contribution of the
441 elements are also positive numbers. The total exergy comes from the subtraction of two quantities of the same
442 magnitude but opposite sign. That means, special care must be taken in the evaluation of the *chemical exergy of the*
443 *elements*.

444

445 **Table 10** Contributions to the exergy of the main streams of this research

446

447 The exergy analysis of several systems is presented in Table 11. The calculations for each system include, considering
448 Equations (3-8), the following expressions (Equations 23-27):

449

450 1) Exergy difference of the streams
$$\sum_1^{n_{out}} M_{out} ex_{out} - \sum_1^{n_{in}} M_{in} ex_{in} \quad (23)$$

451 2) Heat load
$$Q = \sum_1^{n_{out}} M_{out} h_{out} - \sum_1^{n_{in}} M_{in} h_{in} \quad (24)$$

452 3) Exergy of the heat load
$$\sum_{j=1}^{n_Q} Q_j \left(1 - \frac{T_o}{T_j} \right) \quad (25)$$

453 4) Entropy generation
$$S_{gen} = \sum_1^{n_{out}} M_{out} s_{out} - \sum_1^{n_{in}} M_{in} s_{in} - \sum_{j=1}^{n_Q} \frac{Q_j}{T_j} \quad (26)$$

454 5) Exergy loss
$$Ex_{loss} = T_o S_{gen} \quad (27)$$

455

456 Equation (7) can be used as a check point.

457

458 **Table 11** Exergy analysis of selected systems of this research

459

460 The only energy input to the process is the heat load of IC1 for heating the inlet stream to the reactor temperature. All
 461 other heat flows are heat rejection to the ambient and, therefore, the exergy values of those heat flows are zero. The
 462 entropy generation and exergy loss for all systems are positive, as it should be. The main contributions to the exergy
 463 loss of the process come from the reactor and the heating of the inflow stream and represent the 87.3% of the total
 464 exergy loss of the process.

465

466 If the exergy of a stream is considered proportional to the impact to the ambient, then, the exergy difference between
 467 the effluent, liquid plus gaseous, and influent, all at the ambient temperature of 18°C, can be consider the benefit to
 468 the ambient of the water treatment of the UASB reactor. In this case, the benefit is 16.606 J/h and represent the 3.4%,
 469 out of 482.07 J/h in the inflow. To accomplish that benefit, the process required a heat load exergy equivalent of 18.362
 470 J/h. With this line of reasoning, an exergy efficiency η^I can be defined by Equation (28).

471

472
$$\eta^I = \frac{\text{Exergy benefit}}{\text{Exergy consumption}} \quad (28)$$

473

474 The exergy consumption in this process is the heat load exergy plus the exergy benefit. The meaning of η^I is as follows:
475 If the heat load required increases for a given exergy benefit, the exergy efficiency η^I decreases. For the present process
476 is being considered that the exergy efficiency is: $\eta^I=16.606 / (16.606+18.362)$, or 47.5%.

477
478 Another efficiency that is frequently used is defined in terms of the exergy loss compared to the total exergy input, as
479 given by Equation (29):

$$481 \quad \eta^{II} = 1 - \frac{\text{Exergy loss}}{\text{Exergy input}} \quad (29)$$

482
483 For the process that is being considered, this efficiency is: $\eta^{II} = 1 - (35.15)/(482.17+18.36) = 0.93$ or 93%

484
485 The efficiency η^{II} overestimates the performance of the process, while efficiency η^I gives a better measurement of the
486 performance of the process in terms of exergy.

487
488 The exergy evolution in the laboratory scale UASB reactor is presented in Fig. 7 for each stage. The liquid effluent
489 has an exergy reduction of 24.7% meaning that the UASB reactor has an environmentally friendly performance. The
490 exergy analysis was able to quantify the exergy effect of the sulfate removal as hydrogen sulfide in the gas phase and
491 metal sulfides that precipitated as a solid phase. To fully accomplish this environmental benefit that gaseous hydrogen
492 sulfide should be recovered to avoid its release to the atmosphere.

493
494 **Fig. 7** Exergy evolution in the laboratory scale UASB reactor for each stage

495
496 **Conclusions**

497 The laboratory scale UASB reactor, thanks to adapted SRM had the capacity to degrade the lactate added as organic
498 carbonaceous substrate to obtain energy, using the dissolved sulfate ions as terminal electron acceptor. The main
499 product generated was hydrogen sulfide, that reacted with the metal ions present in the mine flotation effluent
500 precipitating them as metal sulfides.

501

502 It is important to emphasize that these experiments were carried out with an industrial effluent, and the performance
503 of the laboratory scale UASB reactor could be modeled with three literature kinetic models meaning that it is presently
504 operating in a satisfactory manner.

505

506 The Aspen Plus® ENRTL-RK electrolyte model demonstrated that it is possible to simulate the behavior of the ionic
507 species present in the streams of the laboratory scale UASB reactor.

508

509 The comparison of the calculated values of Aspen Plus® simulation model and the experimental data of the laboratory
510 scale UASB reactor demonstrated: I) that there was internal consistency of the experimental data, and II) the Aspen
511 Plus® simulation model could represent them. Once it was confirmed that the simulation model agreed with the
512 experimental data, the exergy analysis was performed.

513

514 The thermodynamic procedure developed to calculate exergies in aqueous ionic solutions demonstrated to be
515 consistent. It extends the capabilities of the exergy analysis tools developed for molecular substances.

516

517 The results of the exergy analysis demonstrated that can provide inside to understanding the performance of a
518 biochemical reactor and its implications in quantifying environmental benefits.

519

520

521 **Declarations**

522

523 **Conflicts of interest/Competing interests.** No potential conflict of interest was reported by the authors.

524

525 **Availability of data and material.** Data are available upon request.

526

527 **Code availability (software application or custom code).** The Aspen Tech code is available at UNAM through an
528 academic license.

529

530 **References**

531

532 Aguilar-Pesantes, A., Peña Carpio, E., Vitvar, T., Koepke, R., & Menéndez-Aguado, J. M. (2021). A Comparative
533 Study of Mining Control in Latin America. *Mining, 1*(1), 6–18. <https://doi.org/10.3390/mining1010002>

534 APHA-AWWA-WPCF. (1992). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public
535 Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, and Water
536 Environment Federation. Vol. 2. Washington, DC, U. S

537 Aspen Technology. 2013. Getting Started Modeling Processes with Electrolytes Aspen Plus.

538 https://courses.ucsd.edu/jtalbot/ceng122/aspen/asp_electrolytes.pdf

539 Barrera, E. L., Rosa, E., Spanjers, H., Romero, O., De Meester, S., & Dewulf, J. (2016). A comparative assessment
540 of anaerobic digestion power plants as alternative to lagoons for vinasse treatment: Life cycle assessment and
541 exergy analysis. *Journal of Cleaner Production, 113*, 459–471. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.11.095>

542 Batstone, D. J., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S. V., Pavlostathis, S. G., Rozzi, A., ... Vavilin, V. A. (2002).
543 The IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1). *Water science and technology : a journal of the*
544 *International Association on Water Pollution Research, 45*(10), 65–73. <https://doi.org/10.2166/wst.2002.0292>

545 Conagua, 2020. Resúmenes Mensuales de Temperaturas y Lluvia (In spanish).

546 [https://smn.conagua.gob.mx/es/climatologia/temperaturas-y-lluvias/resumenes-mensuales-de-temperaturas-y-](https://smn.conagua.gob.mx/es/climatologia/temperaturas-y-lluvias/resumenes-mensuales-de-temperaturas-y-lluvias)
547 [lluvias](https://smn.conagua.gob.mx/es/climatologia/temperaturas-y-lluvias/resumenes-mensuales-de-temperaturas-y-lluvias)

548 Daud, M. K., Rizvi, H., Akram, M. F., Ali, S., Rizwan, M., Nafees, M., & Jin, Z. S. (2018). Review of upflow
549 anaerobic sludge blanket reactor technology: Effect of different parameters and developments for domestic
550 wastewater treatment. *Journal of Chemistry, 2018*. <https://doi.org/10.1155/2018/1596319>

551 De Meester, B., Dewulf, J., Janssens, A., & Van Langenhove, H. (2006). An improved calculation of the exergy of
552 natural resources for Exergetic Life Cycle Assessment (ELCA). *Environmental Science and Technology,*
553 *40*(21), 6844–6851. <https://doi.org/10.1021/es060167d>

554 De Meester, S., Demeyer, J., Velghe, F., Peene, A., Van Langenhove, H., & Dewulf, J. (2012). The environmental
555 sustainability of anaerobic digestion as a biomass valorization technology. *Bioresource Technology,*
556 *121*(October 2017), 396–403. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.06.109>

557 Dean, J. A. (1996). *Lange's handbook of chemistry*. Fifteenth edition. McGraw-Hill.

558 Demirel, Y. (2013). Thermodynamic analysis. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 38(2), 221–249.

559 <https://doi.org/10.1007/s13369-012-0450-8>

560 Dewulf, J., Van Langenhove, H., Muys, B., Bruers, S., Bakshi, B. R., Grubb, G. F., ... Sciubba, E. (2008). Exergy:

561 Its potential and limitations in environmental science and technology. *Environmental Science and Technology*,

562 42(7), 2221–2232. <https://doi.org/10.1021/es071719a>

563 Dincer, I., & Rosen, M. A. (2013). *Exergy. Energy, Environment, and Sustainable Development*, Second edition.

564 Elsevier. Amsterdam, Netherlands.

565 DOF. 1981. *Análisis de aguas - Determinación del ión sulfato - Método de Prueba. Norma Mexicana NMX-AA-074-*

566 *SFCI-2001. Diario Oficial de la Federación. Poder Ejecutivo Federal. Estados Unidos Mexicanos* (in

567 Spanish).

568 DOF. 1982. *Análisis de aguas - Determinación de sulfuros - Método de Prueba. Norma Mexicana NMX-AA-084-*

569 *2001. Diario Oficial de la Federación. Poder Ejecutivo Federal. Estados Unidos Mexicanos* (in Spanish).

570 DOF. 2001. *Análisis de aguas - Determinación de metales por absorción atómica en aguas naturales, potables,*

571 *residuales y residuales tratadas - Método de Prueba Norma Mexicana NMX-AA-051-SFCI-2001, Diario*

572 *Oficial de la Federación. Poder Ejecutivo Federal. Estados Unidos Mexicanos* (in Spanish).

573 DOF. 2011. *Análisis de agua-Determinación del pH - Método de Prueba. Norma Mexicana NMX-AA-008-SFCI-*

574 *2011. Diario Oficial de la Federación. Poder Ejecutivo Federal. Estados Unidos Mexicanos* (in Spanish).

575 Kaksonen, A. H., & Puhakka, J. A. (2007). Sulfate reduction based bioprocesses for the treatment of acid mine

576 drainage and the recovery of metals. *Engineering in Life Sciences*, 7(6), 541–564.

577 <https://doi.org/10.1002/elsc.200720216>

578 Kieu, H. T. Q., Müller, E., & Horn, H. (2011). Heavy metal removal in anaerobic semi-continuous stirred tank

579 reactors by a consortium of sulfate-reducing bacteria. *Water Research*, 45(13), 3863–3870.

580 <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.04.043>

581 Kvarnström, H., & Lönnroft, E. (2017). *Modelling of Metal Recovery using Sulfate Reducing Bacteria Simulation in*

582 *MATLAB and Aspen Plus*. Lund University. Suecia.

583 Maia, F., Puigdomenech, I., & Molinero, J. (2016). *Modelling rates of - bacterial sulfide production using lactate*

584 *and hydrogen as energy sources*. Svensk Kärnbränslehantering AB, Swedish Nuclear Fuel and Waste

585 Management Company.

586 Mattei, M. R., D'Acunto, B., Esposito, G., Frunzo, L., & Pirozzi, F. (2015). Mathematical modeling of competition
587 and coexistence of sulfate-reducing bacteria, acetogens, and methanogens in multispecies biofilms.
588 *Desalination and Water Treatment*, 55(3), 740–748. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.937764>

589 Mora-B, C. H., & de Oliveira Jr, Si. (2008). *Comparative environmental exergy evaluation of wastewater treatment*
590 *processes*. In 12th Brazilian Congress of Thermal Engineering and Sciences. Belo Horizonte. Brasil.

591 Muyzer, G., & Stams, A. J. M. (2008). The ecology and biotechnology of sulphate-reducing bacteria. *Nature*
592 *Reviews Microbiology*, 6(6), 441–454. <https://doi.org/10.1038/nrmicro1892>

593 Najib, T., Solgi, M., Farazmand, A., Heydarian, S. M., & Nasernejad, B. (2017). Optimization of sulfate removal by
594 sulfate reducing bacteria using response surface methodology and heavy metal removal in a sulfidogenic
595 UASB reactor. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(4), 3256–3265.
596 <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.06.016>

597 Nakashima, R. N., & de Oliveira Junior, S. (2020). Comparative exergy assessment of vinasse disposal alternatives:
598 Concentration, anaerobic digestion and fertirrigation. *Renewable Energy*, 147, 1969–1978.
599 <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.09.124>

600 Neculita, C. M., Zagury, G. J., & Bussière, B. (2007). Passive treatment of acid mine drainage in bioreactors using
601 sulfate-reducing bacteria: Critical review and research needs. *Journal of Environmental Quality*, 36(1), 1–16.
602 <https://doi.org/10.2134/jeq2006.0066>

603 Pacheco-Gutiérrez, L. A., & Durán-Domínguez-de-Bazúa, M. C. (2007). Uso del agua en la industria minera. Parte
604 2: Estudio de opciones para reciclar el agua de proceso (in Spanish) [Water use in the mining industry. Part 2:
605 Options to recycle process water. *Tecnología Ciencia Educación (IMIQ, México)*, 22(1):15-29 (in
606 Spanish).<https://www.redalyc.org/pdf/482/48222103.pdf>

607 Ruiz-López, V., González-Sandoval, M. d. R., Barrera-Godínez, J. A., Moeller-Chávez, G., Ramírez-Camperos, E.,
608 & Durán-Domínguez-de-Bazúa, M. d. C. (2010). Remoción de Cd y Zn de una corriente acuosa de una
609 empresa minera usando humedales artificiales (in Spanish) [Cadmium and zinc removal from a mining
610 reprocessing aqueous stream using artificial wetlands]. *Tecnología Ciencia Educación (IMIQ, México)*,
611 25(1):27-34 (in Spanish). ISSN 0186-6036

612 Sahinkaya, E., Gungor, M., Bayrakdar, A., Yucesoy, Z., & Uyanik, S. (2009). Separate recovery of copper and zinc

613 from acid mine drainage using biogenic sulfide. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1–3), 901–906.
614 <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.089>

615 Szargut, J., Valero, A., Stanek, W., & Valero, A. (2005). Towards an International Reference Environment of
616 Chemical Exergy. Proceedings of ECOS, 2005, 409-420.

617 Tabak, H. H., Scharp, R., Burckle, J., Kawahara, F. K., & Govind, R. (2003). Advances in biotreatment of acid mine
618 drainage and biorecovery of metals: 1. Metal precipitation for recovery and recycle. *Biodegradation*, 14(6),
619 423–436. <https://doi.org/10.1023/A:1027332902740>

620 Tang, Y., Pingitore, F., Mukhopadhyay, A., Phan, R., Hazen, T. C., & Keasling, J. D. (2007). Pathway confirmation
621 and flux analysis of central metabolic pathways in *Desulfovibrio vulgaris* Hildenborough using gas
622 chromatography-mass spectrometry and Fourier transform-ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Journal*
623 *of Bacteriology*, 189(3), 940–949. <https://doi.org/10.1128/JB.00948-06>

624 Torner-Morales, F. J., & Buitrón, G. (2010). Kinetic characterization and modeling simplification of an anaerobic
625 sulfate reducing batch process. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 85(4), 453–459.
626 <https://doi.org/10.1002/jctb.2310>

627 Willow, M. A., & Cohen, R. R. H. (2003). pH, Dissolved Oxygen, and Adsorption Effects on Metal Removal in
628 Anaerobic Bioreactors. *Journal of Environment Quality*, 32(4), 1212–1222.
629 <https://doi.org/10.2134/jeq2003.1212>

630

631

632

633 **Table 1** Kinetic parameters selected from previous studies

Kinetic model	μ_{max} [h ⁻¹]	X^a [mol biomass L ⁻¹]	Y_{SRB}^a [mol biomass/mol lactic acid]	$K_{S,LAC}$ [mol/L]	$K_{SO_4^{2-}}$ [mol/L]	Reference
1	0.20417	-	0.09556	0.00017	4.6844x10 ⁻⁶	Mattei, D'Acunto, Esposito, Frunzo, & Pirozzi (2015)
2	$\frac{\mu_{max} \cdot X}{Y_{SRB}} = 3.71 \times 10^{-3}$ mol sulfates · h ⁻¹ · L ⁻¹			1.603x10 ⁻³	-	Torner-Morales & Buitrón (2010)
3	0.1	0.00117	0.05393	0.027	-	Tang, Pingitore, Mukhopadhyay, Phan, Hazen, & Keasling (2007)

634 ^aCalculated using a biomass composition of C₅H₇O₂N (113.115 g/mol) (Maia, Puigdomenech, & Molinero, 2016).

635 **Table 2** Standard exergy of the chemical elements in their natural state and, the exergy of the pure reference species
 636 selected for each chemical element, both at 25°C and 1 atm (Taken from De Meester, Dewulf, Janssens, & Van
 637 Langenhove, 2006)

Chemical element in its natural state at 25°C and 1 atm		Reference species in the natural environment (dead state) at 25°C and 1 atm		
Chemical element (state*)	Standard Exergy kJ mol ⁻¹	Chemical formula	State*	Standard Exergy kJ mol ⁻¹
C (s, graphite)	410.20	CO ₂	g	19.87
H ₂ (g)	236.00	H ₂ O	g	9.49
O ₂ (g)	3.97	O ₂	g	3.97
N ₂ (g)	0.72	N ₂	g	0.72
S (s, rhombic)	607.20	SO ₄ ²⁻	aq	
Cu (s)	134.10	Cu ²⁺	aq	
Zn (s)	339.10	Zn ²⁺	aq	
Fe (s)	377.80	Fe ₂ O ₃	s	17.75
Pb (s)	233.00	Pb Cl ₂	aq	
Na (s)	336.50	Na ⁺	aq	
K (s)	366.70	K ⁺	aq	
Ca (s)	731.60	CaCO ₃	s	18.62
Mg (s)	621.10	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	s	21.44

638 *g, gas; s, solid; aq, liquid
 639

640 **Table 3** Exergy of the ions that are reference species in the natural environment at 25°C and 1 atm in an ideal 1
 641 molal aqueous solution

Species	Natural environment		Exergy of the ion in ideal		Gibbs energy of formation
	Standard seawater ^(a)		1 molal aqueous solution		
Ion	m_i^{ne}	γ_i^{ne}	ex_i^o ^(b) kJ mol ⁻¹	ex_i ^(c) kJ mol ⁻¹	$(\Delta g_f^o)_i$ ^(d) kJ mol ⁻¹
Cu ²⁺	0.2	7.30E-10	56.142	-9.378	65.52
K ⁺	0.62	1.06E-02	12.457	294.96	-282.5
Na ⁺	0.65	4.86E-01	2.857	264.76	-261.9
SO ₄ ²⁻	0.11	2.93E-02	14.223	758.62	-744.4
Zn ²⁺	0.2	1.70E-08	48.338	195.64	-147.3

642 ^a Data from (Szargut, Valero, Stanek, & Valero, 2005)

643 ^b Calculated with Equation (18)

644 ^c Calculated with Equation (19). Exergy to be substituted in Equation (16)

645 ^d Data from De Meester, Dewulf, Janssens, & Van Langenhove (2006)

646 **Table 4** Exergy of the ions: Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺, Pb²⁺, S²⁻, H⁺, and HCO₃⁻, calculated after the exergy of SO₄²⁻, and Na⁺
 647 are known. Ionic reaction, standard exergies and standard Gibbs energy of formation needed in Equation (22)

Exergy of the ion in ideal 1 molal aqueous solution 25°C, 1 atm			Exergy pure substance 25°C, 1atm	Gibbs energy of formation 25°C, 1 atm		
$ex_i^{(b)}$ kJ mol ⁻¹	$ex_i^o^{(a)}$ kJ mol ⁻¹	$ex_i^o^{(c)}$ kJ mol ⁻¹	$ex_i^o^{(d)}$ kJ mol ⁻¹	$(\Delta g_f^o)_i^{(e)}$ kJ mol ⁻¹		
Reaction: Ca²⁺ (aq) + SO₄²⁻ (aq) - CaSO₄ (s) = 0						
Ca²⁺(aq) 588.117	Ca²⁺(aq) 34.577	SO ₄ ²⁻ (aq) 14.223	CaSO ₄ (s) 37.64	Ca ²⁺ (aq) -553.54	SO ₄ ²⁻ (aq) -744.4	CaSO ₄ (s) -1309.1
Reaction: Mg²⁺ (aq) + SO₄²⁻ (aq) - MgSO₄ (s) = 0						
Mg²⁺(aq) 477.617	Mg²⁺(aq) 22.817	SO ₄ ²⁻ (aq) 14.223	MgSO ₄ (s) 65.64	Mg ²⁺ (aq) -454.8	SO ₄ ²⁻ (aq) -744.4	MgSO ₄ (s) -1170.6
Reaction: Fe²⁺ (aq) + SO₄²⁻ (aq) - FeSO₄ (s) = 0						
Fe²⁺(aq) 234.317	Fe²⁺(aq) 155.447	SO ₄ ²⁻ (aq) 14.223	FeSO ₄ (s) 65.117	Fe ²⁺ (aq) -78.87	SO ₄ ²⁻ (aq) -744.4	FeSO ₄ (s) -820.80
Reaction: Fe²⁺ (aq) + SO₄²⁻ (aq) - FeSO₄ (s) = 0						
Pb²⁺(aq) 89.517	Pb²⁺(aq) 65.117	SO ₄ ²⁻ (aq) 14.223	PbSO ₄ (s) 35.14	Pb ²⁺ (aq) -24.4	SO ₄ ²⁻ (aq) -744.4	PbSO ₄ (s) -813.0
Reaction: 2 H⁺ (aq) + SO₄²⁻ (aq) - H₂SO₄ (liq)						
H⁺ (aq) 46.259	H⁺ (aq) 46.259	SO ₄ ²⁻ (aq) 14.223	H ₂ SO ₄ (liq) 161.24	H ⁺ (aq) 0.00	SO ₄ ²⁻ (aq) -744.4	H ₂ SO ₄ (liq) -689.90
Reaction: S²⁻ (aq) + 2 Na⁺ (aq) - Na₂S (s) = 0						
S²⁻ (aq) 750.687	S²⁻ (aq) 836.487	Na ⁺ (aq) 2.857	Na ₂ S 930.4	S ²⁻ (aq) 85.80	Na ⁺ (aq) -261.90	Na ₂ S -349.80
Reaction: HCO₃⁻ (aq) + Na⁺ (aq) - NaHCO₃ (s) = 0						
HCO₃⁻(aq) 605.898	HCO₃⁻(aq) 19.048	Na ⁺ (aq) 2.857	NaHCO ₃ (s) 19.655	HCO ₃ ⁻ (aq) -586.85	Na ⁺ (aq) -261.90	NaHCO ₃ (s) -851.0

648 ^a Calculated with Equation (22)

649 ^b Calculated with Equation (19). Exergy to be substituted in Equation (16)

650 ^c Calculated with Equation (18), see Table 3

651 ^d Calculated with Equation (17)

652 ^e Data from: De Meester, Dewulf, Janssens, & Van Langenhove, 2006; and Dean (1996)

653

654 **Table 5** Exergy of the ions: HS⁻, HSO₄⁻, CO₃²⁻, and OH⁻, calculated after the exergy of H⁺ is known. Ionic reaction,
 655 standard exergies and standard Gibbs energy of formation needed in Equation (22)

Exergy of the ion in ideal 1 molal aqueous solution 25°C, 1 atm			Exergy pure substance 25°C, 1atm	Gibbs energy of formation 25°C, 1 atm		
$ex_i^{(b)}$ kJ mol ⁻¹	$ex_i^o^{(a)}$ kJ mol ⁻¹	$ex_i^o^{(c)}$ kJ mol ⁻¹	$ex_i^o^{(d)}$ kJ mol ⁻¹	$(\Delta g_f^o)_i^{(e)}$ kJ mol ⁻¹		
Reaction: HS⁻ (aq) + H⁺ (aq) – H₂S (g) =0						
HS⁻ (aq) 796.941	HS⁻ (aq) 808.991	H ⁺ (aq) 46.259	H ₂ S (g) 809.80	HS ⁻ (aq) 12.05	H ⁺ (aq) 0.00	H ₂ S (g) -33.40
Reaction: HSO₄⁻ (aq) + H⁺ (aq) – H₂SO₄(liq) =0						
HSO₄⁻ (aq) 804.881	HSO₄⁻ (aq) 48.981	H ⁺ (aq) 46.259	H ₂ SO ₄ (liq) 161.24	HSO ₄ ⁻ (aq) -755.90	H ⁺ (aq) 0.00	H ₂ SO ₄ (liq) -689.90
Reaction: OH⁻ (aq) + H⁺ (aq)- H₂O (g) =0						
OH⁻ (aq) 191.726	OH⁻ (aq) 34.446	H ⁺ (aq) 46.259	H ₂ O (g) 0.845	OH ⁻ (aq) -157.28	H ⁺ (aq) 0.00	H ₂ O (g) -237.14
Reaction: CO₃²⁻ (aq) + H⁺ (aq)- CO₂ (g) – H₂O (g) =0						
CO₃²⁻ (aq) 559.638	CO₃²⁻ (aq) 31.738	H ⁺ (aq) 46.259	CO ₂ (g) 19.78	CO ₃ ²⁻ (aq) -527.90	H ⁺ (aq) 0.00	CO ₂ (g) -394.39
			H ₂ O (g) 0.845			H ₂ O (g) -237.14

656 ^a Calculated with Equation (22)

657 ^b Calculated with Equation (19). Exergy to be substituted in Equation (16)

658 ^c Calculated with Equation (18), see Table 3.

659 ^d Calculated with Equation (17)

660 ^e Data from: De Meester, Dewulf, Janssens, & Van Langenhove, 2006; and Dean (1996)

661

Table 6 Exergy of species present in the streams of this research

Species	State	Exergy contribution to (ΔEx_1) Equation (11)	Gibbs energy of formation	Standard exergy of pure species
		25°C, 1 atm	25°C, 1 atm	25°C, 1 atm
		kJ mol⁻¹	kJ mol⁻¹	kJ mol⁻¹
H ₂ O	Liquid	237.985	-237.14	0.845
Lactic acid	Liquid	1944.555	-518.20	1426.355
NaHCO ₃	Solid	870.655	-851.00	19.655
H ₂ S	Gas	843.200	-33.40	809.8
CuSO ₄	Solid	749.240	-662.20	87.04
ZnSO ₄	Solid	954.240	-871.50	82.74
FeSO ₄	Solid	992.940	-820.80	172.14
PbSO ₄	Solid	848.140	-813.00	35.14
H ₂ SO ₄	Liquid	851.140	-689.90	161.24
Na ₂ SO ₄	Solid	1288.140	-1270.20	17.94
K ₂ SO ₄	Solid	1348.540	-1321.40	27.14
MgSO ₄	Solid	1236.240	-1170.60	65.64
CaSO ₄	Solid	1346.740	-1309.10	37.64
SO ₄ ²⁻	Aqueous	758.623	-744.40	14.223
Cu ²⁺	Aqueous	-9.378	65.52	56.142
Zn ²⁺	Aqueous	195.638	-147.30	48.338
Fe ²⁺	Aqueous	234.317	-78.87	155.447
Pb ²⁺	Aqueous	89.517	-24.40	65.117
CuS	Solid	741.300	-53.70	687.600
ZnS	Solid	946.300	-201.29	745.010
FeS	Solid	985.000	-100.40	884.600
PbS	Solid	840.200	-98.70	741.500
HSO ₄ ⁻	Aqueous	804.881	-755.90	48.981
HS ⁻	Aqueous	796.941	12.05	808.991
S ²⁻	Aqueous	750.687	85.80	836.487
HCO ₃ ⁻	Aqueous	605.898	-586.85	19.048
H ⁺	Aqueous	46.259	0.00	46.259
OH ⁻	Aqueous	191.726	-157.28	34.446
CO ₂	Gas	414.170	-394.39	19.780
CO ₃ ²⁻	Aqueous	559.638	-527.90	31.738
Na ⁺	Aqueous	264.757	-261.90	2.857
K ⁺	Aqueous	294.957	-282.50	12.457
Mg ²⁺	Aqueous	477.617	-454.80	22.817
Ca ²⁺	Aqueous	588.117	-553.54	34.577

Table 7 Experimental data

Compound	Influent	Aqueous effluent	Gaseous effluent
	[mg L ⁻¹]	[mg L ⁻¹]	[mg d ⁻¹]
Sulfides	1.1827 ± 0.5992	104.8434 ± 5.2917	102.8237 ± 3.4957
Sulfates	2657.3312 ± 18.5021	402.9833 ± 22.1690	
Copper	0.1870 ± 0.0020	0.0883 ± 0.0151	
Zinc	8.8810 ± 0.1914	1.3748 ± 0.3124	
Iron	4.4447 ± 0.3759	1.6762 ± 0.2098	
Lead	1.2260 ± 0.0139	0.6572 ± 0.1814	
pH ^a	3.0222 ± 0.1445	6.8324 ± 0.1096	

^a Values of pH are in pH units

Table 8 P-parameter for the three kinetic models fitted to experimental data of sulfate conversion

Kinetic model	P-parameter
Mattei, D'Acunto, Esposito, Frunzo, & Pirozzi (2015)	0.7534
Torner-Morales & Buitrón (2010)	0.7770
Tang et al. (2007)	1.2037

669 **Table 9** Fractional conversion of HS⁻ to fit experimental data of dissolved metals in the liquid effluent stream

Metal dissolved	Fractional conversion of HS ⁻	% accuracy
Cu	0.00012	97.65
Zn	0.00905	99.59
Fe	0.00392	99.62
Pb	0.00022	98.64

670
671

672

Table 10 Contributions to the exergy of the main streams of this research

673

Stream	Chemical exergy of the elements	Aspen contribution	Total exergy
	J h ⁻¹	J h ⁻¹	J h ⁻¹
INFLU	82,892.77	-82,410.70	482.07
INFLUENT	82,892.77	-82,406.25	486.52
RM1	82,888.22	-82,405.99	482.23
RM2	82,882.84	-82,405.79	477.05
RM3	82,872.50	-82,406.29	466.21
RM4	82,860.65	-82,406.98	453.67
RM5	82,848.35	-82,407.64	440.71
RM6	82,835.89	-82,408.26	427.62
RM7	82,823.34	-82,408.85	414.49
RM8	82,810.76	-82,409.40	401.35
RM9	82,798.14	-82,409.92	388.22
RM10	82,785.51	-82,410.40	375.11
EFLUENTE	82,777.15	-82,409.06	368.09
EFLU-AMB	82,777.15	-82,413.53	363.62
GAS-AMB	115.62	-13.78	101.84

674

675

676
677

Table 11 Exergy analysis of selected systems of this research

	Exergy difference of streams	Heat load	Exergy of the heat load	Entropy generation	Exergy loss
	J h ⁻¹	J h ⁻¹	J h ⁻¹	J h ⁻¹ K ⁻¹	J h ⁻¹
IC1	4.446	261.361	18.362	0.04780	13.916
IC2	-0.001	-0.052		0.00000	0.001
IC3	-4.464	-261.727		0.01533	4.464
REACT 1	-0.714	-0.591		0.00245	0.714
REACT 2	-0.822	-0.503		0.00282	0.822
REACT 3	-1.735	-0.389		0.00596	1.735
REACT 4	-1.982	-0.546		0.00681	1.982
REACT 5	-1.982	-0.598		0.00681	1.982
	-1.960	-0.623		0.00673	1.960
REACT 6					
REACT 7	-1.933	-0.637		0.00664	1.933
REACT 8	-1.906	-0.646		0.00655	1.906
REACT 9	-1.881	-0.652		0.00646	1.881
REACT 10	-1.852	-0.658		0.00636	1.852
SUM REACT	-16.766	-5.843		0.05759	16.766
PROCESS	-16.606	0	18.362	0.12073	35.150

678
679
680

681
682
683
684
685
686
687
688

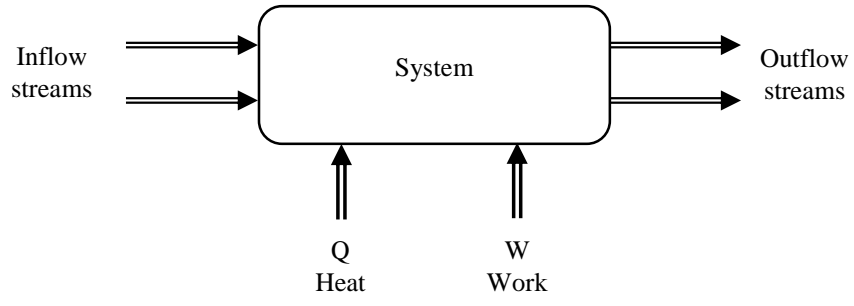
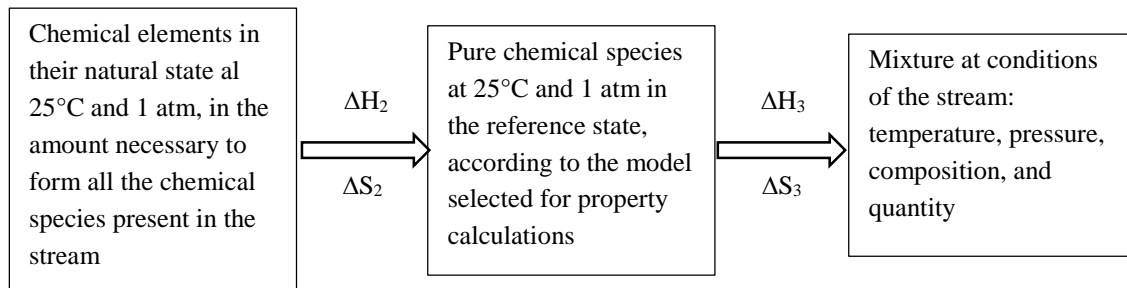


Fig. 1 Representation of a general system for exergy analysis with the information needed

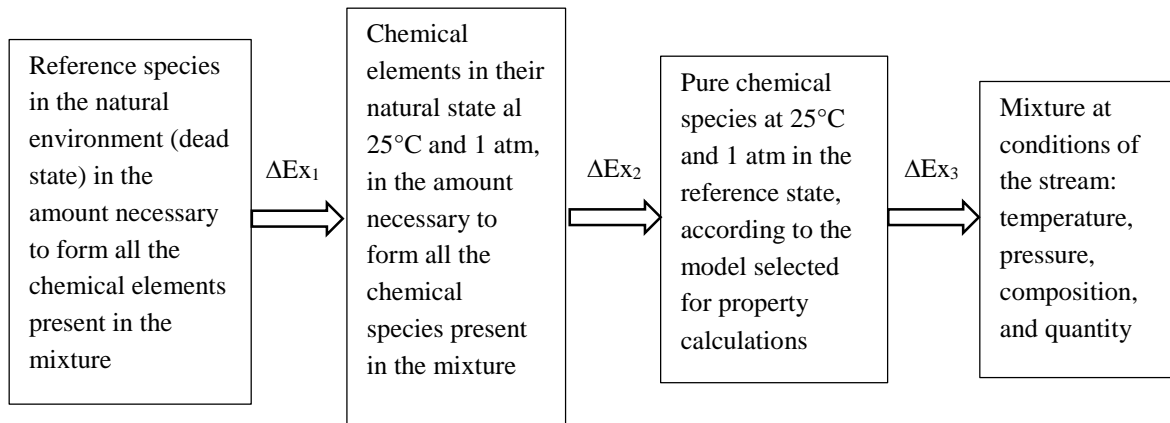


689

690

Fig. 2 Outline of the path for enthalpy and entropy calculations with the Aspen Plus®

691



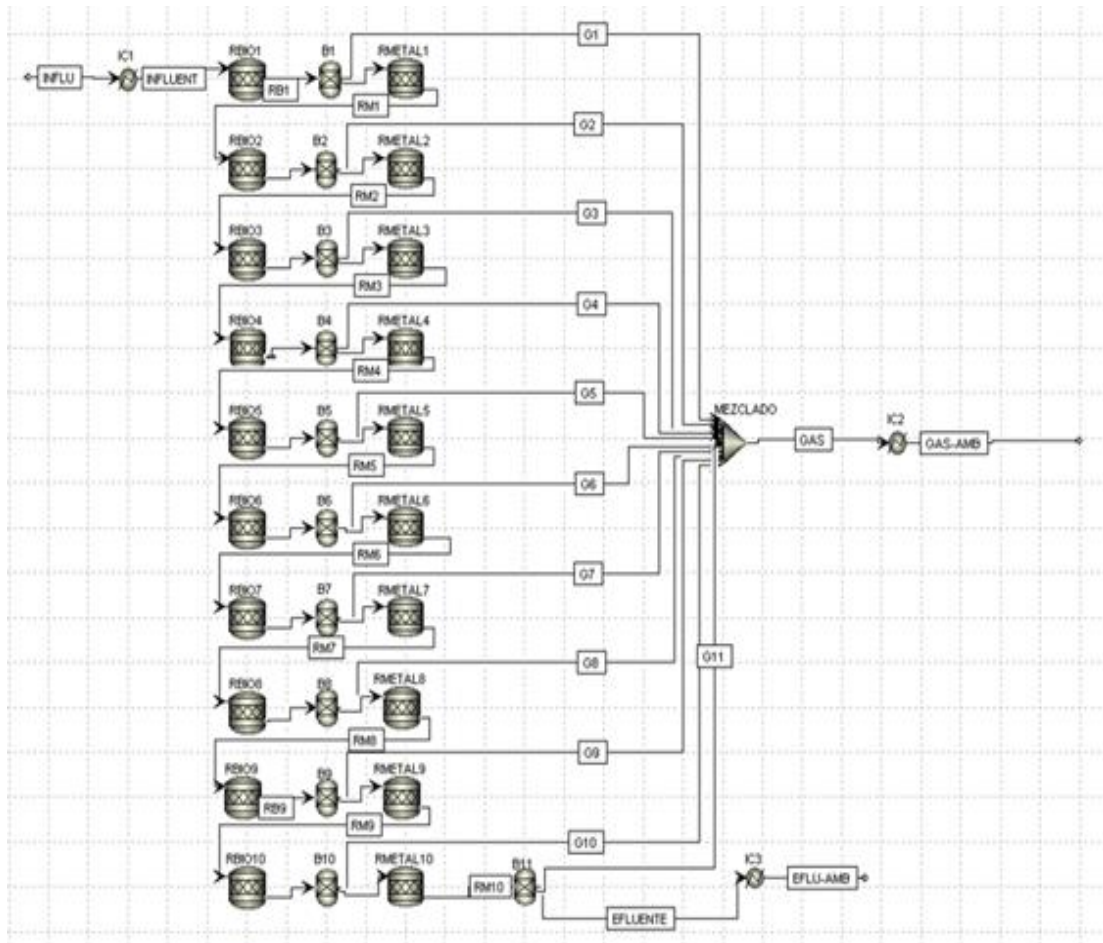
692

693 **Fig. 3** Outline of the path for exergy calculation based on the reference species in the natural environment (dead

694

state)

695

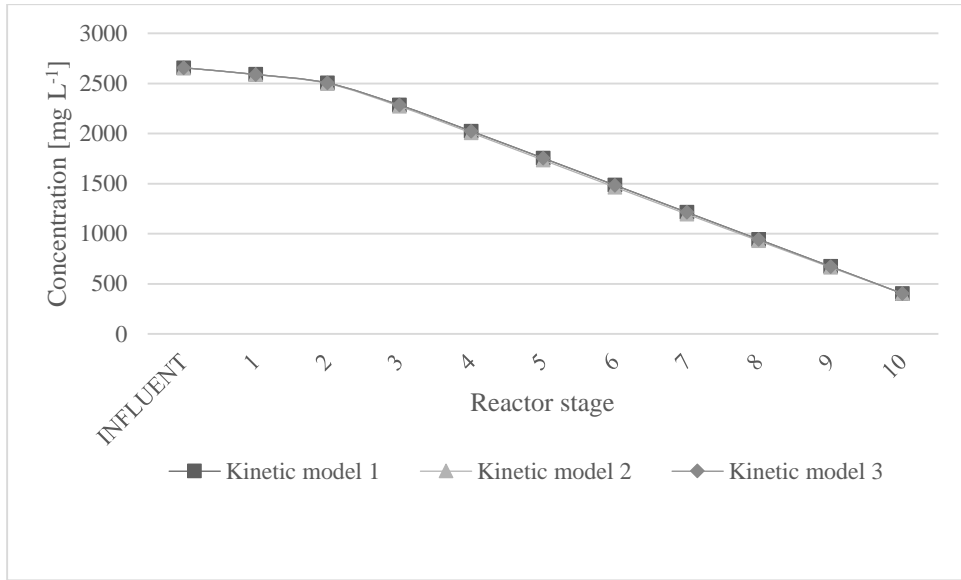


696

697

698

Fig. 4 Aspen Plus® flowsheet



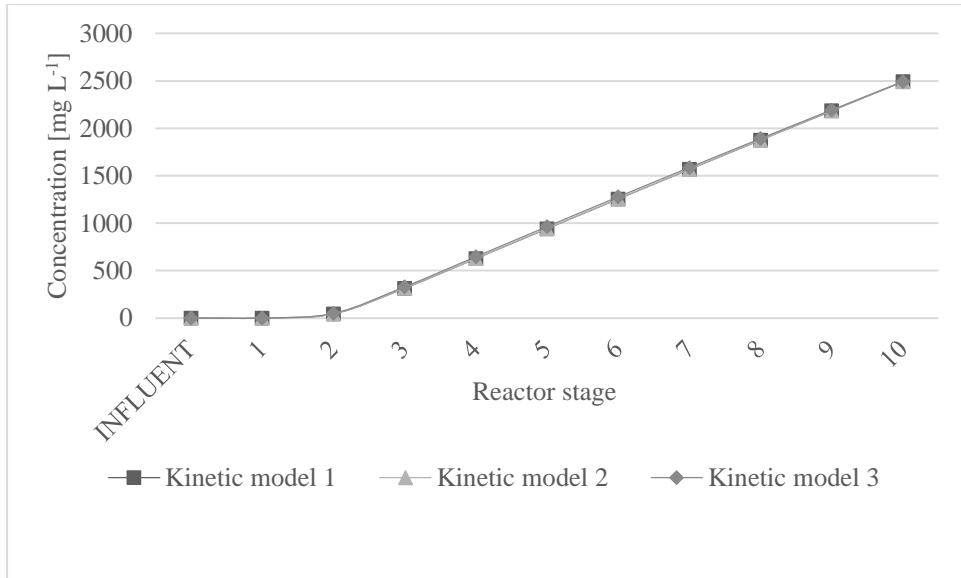
699

700

701

702

Fig. 5 Concentration profile of total sulfates throughout the reactor

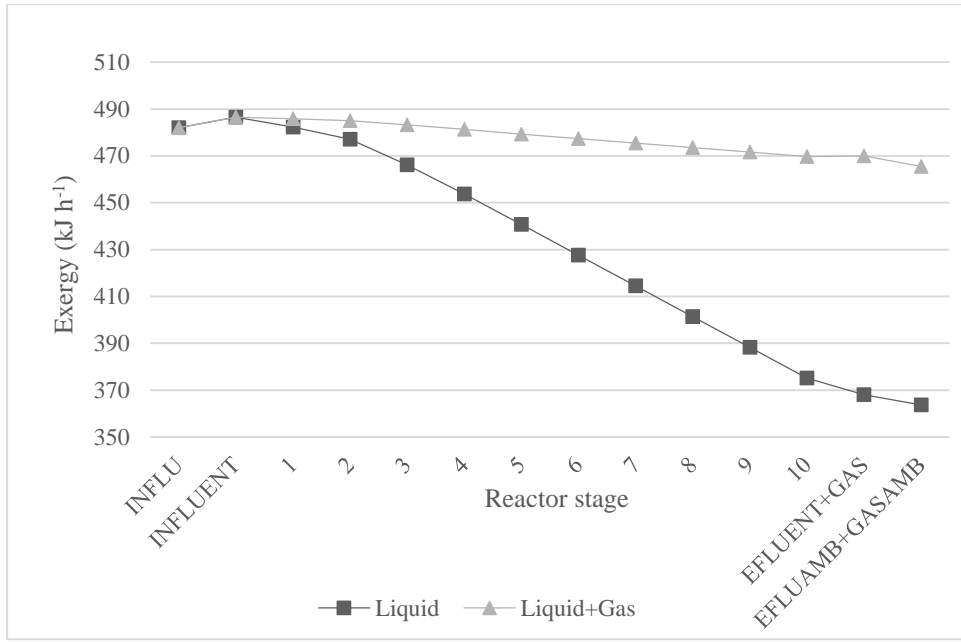


703

704

705

Fig. 6 Concentration profile of bicarbonate ion throughout the reactor



706

707

Fig. 7 Exergy evolution in the laboratory scale UASB reactor

Anexo I. Origen de la paquetería o software ASPEN⁸

Tomado de Aspen Plus: Historical Footnotes: Chemical Engineering Junkie (<https://web.archive.org/web/20170307062335/http://docs.chejunkie.com/aspen-plus-historical-footnotes/>)

Abstract

“Beginning somewhere around the 1960s, the chemical and petroleum industries began to increasingly rely on quantitative (digital computer) approaches to the problems encountered in the design and operation of processes. In many of the larger companies, this resulted in the formation and cultivation of a small group of in-house specialists who were capable of formulating and programming the necessary equations required to sufficiently describe and analyse the physical systems of a wide range of problems. It was quickly realized that more effective use can be made of both specialists (a limited resource) and computers if the analytical approach could be generalized for those engineers who do not specialize in computers, programming and systems analysis. Many companies, therefore, began to develop their own in-house process simulators.

Then in the 1970s, spurred by the increasing demand for oil and dwindling local supply, the United States government began funding various forms of energy-related research, including software related research into computer programs/systems that promised to provide more efficient designs and to optimise the operating costs of existing processes. It was under this umbrella that the ‘Aspen Project’ (short for Advanced System for Process Engineering) was born. From 1976 to 1981 a team of researchers led by Larry Evans from MIT develop the architecture (standard procedures) and the original ASPEN, namesake, chemical process simulator. Then shortly after in 1982, after public funding dried-up, Larry Evans created the company ‘AspenTech’ to commercialize and market a newer (extended) version of the original ASPEN software: re-branded ‘Aspen Plus’.

En 1983 ocurrió la llamada crisis petrolera entre los países afiliados a la llamada OPEP y los países que adquirirían el petróleo crudo a precios irrisorios ya que no se consideraban ni se consideran actualmente los costos que quedan como “pasivos ambientales” en los países que exploran, explotan y venden petróleo crudo (que son de diez hasta mil veces o más dependiendo del tipo de yacimientos) mientras los otros se benefician de esos insumos ultra-sub-valuados y venden a precios reales los productos refinados.

⁸ Búsqueda de la tutora

The ASPEN Project

So the United States government started reflexively seeding money around the energy sectors to see what fruit could be born: some to nuclear energy research (e.g. pebble bed reactors), some for coal gasification studies (which they have done off and on since WWII), etc. Some of these same funds ended up going to a professor at MIT named Larry Evans (the founder of AspenTech) who wanted to develop the next generation in computer based software systems for process engineering.

Since a number of industrial companies were already developing their own chemical process simulators, it is not too surprising that the “Aspen Project” (short for Advanced System for Process Engineering) [como se dijo arriba] was funded as a joint project between industrial partners and the U.S. Department of Energy (DOE). The DOE benefited by obtaining a rapid, efficient and consistent means for performing its regulatory functions, while the industrial companies were able to steer the development to meet some of their needs too.

The project was carried out from 1976 to 1981 and ended with the projects namesake chemical process simulator (i.e. the original ASPEN software package). Since the project was in part funded by the government (and thus the taxpayers) the results are a matter of public record, and so I naturally tried to get copies:) Unfortunately, however, the government wants at least \$60 for each of the 18 reports, 2 manuals and more for the ASEPN software itself T_T.

The Rise & Fall of Aspen Technology

Taken from: *The rise and fall of Aspen Technology*. 2005 [ONLINE] Available at: <http://jimpinto.com/commentary/aspentech.html>. [Accessed 30 December 2014].

In my writings and discussions on industrial automation majors, I've pointed out that there are VERY few independent companies in the \$100M to \$ 1B (annual revenues) range. A company in that category is Aspen Technology, the Cambridge, MA based supplier of modeling software and services used in the process industries. AspenTech revenues are at \$325M, with a current market-cap of \$265M.

AspenTech has been going through some twists and turns in recent times. Here is the story, upto the end of 2004.

Startup

AspenTech was founded in 1981 by Dr. Larry Evans, a professor of chemical engineering at MIT. Larry Evans, now 69, was named one of 7 heroes of US manufacturing by FORTUNE magazine in 1999 and was elected to the National Academy of Engineering in 2001 for “leadership in the development and application of integrated systems for modeling, simulation and optimization of industrial chemical processes.”

Larry Evans was a good chemical engineer who hit upon a great strategy. He saw that all the pieces of information brought together in the process design effort were never used for actual operation of the facility. He saw that this information was most efficiently stored in the form of

a model; flow sheet models are a much more natural interface for engineers. To test his idea, he got a government contract (DOE) to build the original models – the core models from AspenTech are public domain.

Larry Evans saw that few would use these models without marketing, packaging, support, etc. So he got private venture-capital funding to form AspenTech. With this came the next strategy – to sneak up on SimSci (the 800 lb gorilla of modeling and simulation at the time), but going into Chemicals instead of the extremely competitive Refining markets. SimSci had NO idea that they were being attacked from the flanks; this myopic view later became their downfall.

Growth through acquisition

AspenTech acquired Industrial Systems Inc (ISI) (AspenTech was about \$50m at the time, and ISI about \$ 10m). Another early acquisition was Prosys Technology Ltd, a sort of UK equivalent in the form of a venture capital backed spin off out of Cambridge University. With roots in the academic world, AspenTech seems to be full of people who think that they are brilliant, and a cut above everyone else. As a result, they've not got a lot of friends in the industry.

In 1994, AspenTech went public. This was the time when companies were forgetting profits and pumping up sales, to get a high market-cap. In those days a company could buy an ailing \$2M startup that had never made money, and increase their own market value by \$20M. Very few of these acquisitions actually worked, or were good for the stockholders, but the practice was rampant. Unfortunately, AspenTech was caught up into this bubble, buying just about any company, using their own inflated stock as tender. The value of AspenTech stock often increased more than the amount they paid for the company. They were not alone, but indeed were the most visible in the automation industry for doing this.

One industry observer notes:

“AspenTech didn't need three advanced control companies (DMC, Setpoint, Trieber) and they didn't know anything about APC. They didn't need to get into the Optimization market (PIMS, Chesapeake) – they didn't know that market and couldn't manage it.”

“To generate growth, AspenTech put primary emphasis on revenue over profits; this went too far in manpower-rich integration projects which carried attendant liabilities. Jobs like advanced controls, scheduling, supply chain and integration have high revenues, but are low-margin work. This matched their growth model, but it got out of hand.”

Hypro trouble

In May 2002 AspenTech acquired Hyprotech, a Canadian supplier of process simulation and engineering software for oil and gas refiners. Wayne Sim, Hyprotech's CEO, became the chief product officer at AspenTech. Hyprotech 2001 revenue were about \$50m, and AspenTech acquired the company for about \$100M in cash. To help pay for the acquisition, AspenTech raised \$50M from the issuance of 4.2 million shares of common stock and related warrants in

a private placement. AspenTech also raised its earnings expectations for the year by 31% because of the pickup.

By now, AspenTech had already fallen on hard times and was itself for sale. With about 1,900 employees and 2001 sales of about \$310m, the company was generating significant operating losses and cash flow problems. Market-cap dropped from over \$1b to about \$140m. Most major investors were clearly under water and were looking to get out for whatever they can get. Auditor Arthur Andersen was fired in June 02 and CEO Larry Evans was reported to be retiring. The “retirement” of Wayne Sim of Hyprotech was not announced – it simply appeared in the quarterly reports

Here is an industry expert’s technical analysis:

“The key is the integration of refinery (the biggest market for on line models) models. The events that triggered the problems was the fact that (1) Profimatics had sold out to HW who (2) made Piros that (3) failed and then (4) sold the models to KBC who (5) then decided they did not want to be in the software business and (6) sold Sigmafine to OSI and tried and failed to sell these models so (7) contracted Hyprotech to take on the integration into a modern flow sheeting system.

“AspenTech needed refinery models to complete their coup and seemed to think that they were getting these with the acquisition of Hyprotech. They made two really bad moves in this acquisition: a/ they did not check with the FTC to see if it was legal, and b/ they did not do the due diligence to find out if they actually got these models when they purchased Hyprotech. Both of these turned out to be wrong.

“In the mean time, the competition has been battering Aspen on the quality of their software. So they spent what little money they had left on a giant Anderson project to build the infrastructure of the future. This project was done in such a way that all of the cash they had left and a bunch of stock (the amount varied with stock price) went to Anderson for the work that they did (this is the integration with TIBCO, arguably one of the worst software moves in the manufacturing industries) that set the stage for them having to sell at really bad prices to venture-capitalist Advent International. Advent has, on paper, made lots of money; but they can’t sell any stock because if they do, the price will drop through the floor.”

Back from the brink

In August 2002, JimPinto.com eNews featured a story on Aspen Technology, stating that the company was in trouble with its recent acquisitions and was for sale. The most likely buyers were Siemens or GE, though other process majors like Honeywell and ABB were prospects, as well as software leaders like SAP and Peoplesoft.

Somehow, that sale did not take place. Perhaps the price was too high, and the “baggage” of recent acquisitions too heavy. AspenTech remained “independent” by raising \$100M (almost exactly the amount AspenTech had paid for Hyprotech) from Advent International, a Boston-based private equity firm. This (August 2003) was Advent’s third investment in AspenTech –

they had invested in 1986 and 1991, before the company went public in 1994. Advent was now upping the ante, and clearly drove a very hard bargain. The recapitalization, with stock and warrants, created major dilution for existing shareholders, to the extent that Advent had clear control. Larry Evans was bumped up to Chairman, and a new CEO was installed.

According to Andrew Bond of Industrial Automation Insider, there are some broader issues raised by AspenTech's problems.

They presented themselves as the first Process Automation major which didn't require its own hardware platform to deliver added value. Their problem was that the traditional Process Automation vendors started delivering what AspenTech offered, plus the hardware platform, plus offering to take responsibility for the whole package. This is, of course, what the major users want. That left AspenTech either out in the cold, or playing second fiddle to the majors.

AspenTech followed Anderson Consulting/Accenture down the supply chain integration route, on the basis that supply chain integration will enable users to realise the benefits they thought they were going to get out of ERP. Accenture have done very well out of this approach, as consultants usually do, but AspenTech have found it digs them deeper than ever into the mire and the users are even more disillusioned with supply chain integration than they already were with ERP.

The simulation/optimisation/APC business is changing rapidly and becoming commoditised. Rather than running APC as a high level task applied to a few critical loops, Emerson, for example, is now offering it in a form which could, at least in theory, be applied to every loop in the process at no extra cost. I don't think AspenTech or for that matter vendors such as Honeywell have fully woken up to the implications.

AspenTech continued to brave through the Hyprotech acquisition debacle. Almost concurrently, disaster hit. In August 2003 the Federal Trade Commission judged that AspenTech's purchase of Hyprotech was in violation of the Clayton Act. They ruled that AspenTech had to divest Hyprotech AND provide "any incentives necessary" for the viability of the restored company.

At this same time as the FTC bombshell, KBC Advanced Technologies in the UK also sued Hyprotech for breach of a contract made with AEAT, the previous Hyprotech owner, to get the original source code of HYSYS and Profimatics models. The case was lost in arbitration. The FTC allowed AspenTech to "license" the models but it was not at all clear what the fee would be, so it seemed to work out for both.

In Oct. 2004, AspenTech announced the sale of Hyprotech assets to Honeywell at a nominal \$2M – the price of getting the FTC off their backs. Then in Nov. 2004 AspenTech's audit committee released a statement regarding the need to restate previous financial results. At the same time AspenTech announced the "resignation" of CEO Dave McQuillin.

VC looking of an exit

In Dec. 2004 AspenTech announced that board member Mark Fusco would assume the role of President & CEO. Fusco, a former US Olympic and professional ice hockey player, has a background in IT consulting and software development. Advent had originally nominated Fusco to the board a year ago, which is significant because it finally gave them a board majority. This will probably see the exit of Larry Evans and the removal of any “poison pills” that prevent selling of assets and outright acquisition. It remains to be seen how Advent will find their exit – with, or without, a “haircut”.

Only time will tell us if years under the AspenTech umbrella has lost all of the value of its multiple acquisitions – Setpoint, DMC, Trieber, Chesapeake, and others, that have been smothered over the years.

AspenTech Keeps on Enhancing aspenONE

Taken from: *AspenTech Keeps on Enhancing aspenONE* . 2013 [ONLINE] Available at: <http://www.technologyevaluation.com/research/article/AspenTech-Keeps-on-Enhancing-aspenONE.html>. [Accessed 30 December 2014].

*AspenTech is on a quarterly release cycle, meaning that each quarter brings a new set of enhancements to the aspenONE software suite in different capabilities. The **aspenONE V8.0** software launch in December 2012 delivered many enhancements focused on helping new and experienced process industry workers become more productive and efficient to combat the global skills shortage in the following manner:*

- *A new version of the aforementioned Aspen HYSYS product makes it faster and easier to generate optimized process simulations for the hydrocarbon industry—from upstream to refining.*
- *Solids modeling functionality (acquired from **SolidSim** earlier in 2012) integrated within **Aspen Plus** chemical process modeling software eliminates silos between previously disparate solids and liquids modeling processes to optimize all chemical processes together for the first time.*
- *The new **Aspen PIMS Platinum** (“PIMS” stands for Process Industry Modeling System) optimizes petroleum supply chain planning and scheduling by enabling planners to collaborate more easily to deliver optimal plans faster by visualizing and evaluating multiple scenarios along with plant data to make better and more profitable decisions.*
- *A new version of **Aspen Collaborative Demand Manager** helps process manufacturers improve demand forecast accuracy to increase customer service levels, reduce excess inventory, and provide better input to purchasing decisions.*
- *New innovations in **Adaptive Process Control (APC)** automate many of the tasks that traditionally required control engineering resources, allowing process manufacturers to sustain APC performance by making maintenance a continuous process.*
- *Energy and economic analysis allows process engineers to quickly identify ways to change designs to reduce energy, saving design time and future operating cost, while ensuring the best use of capital.*

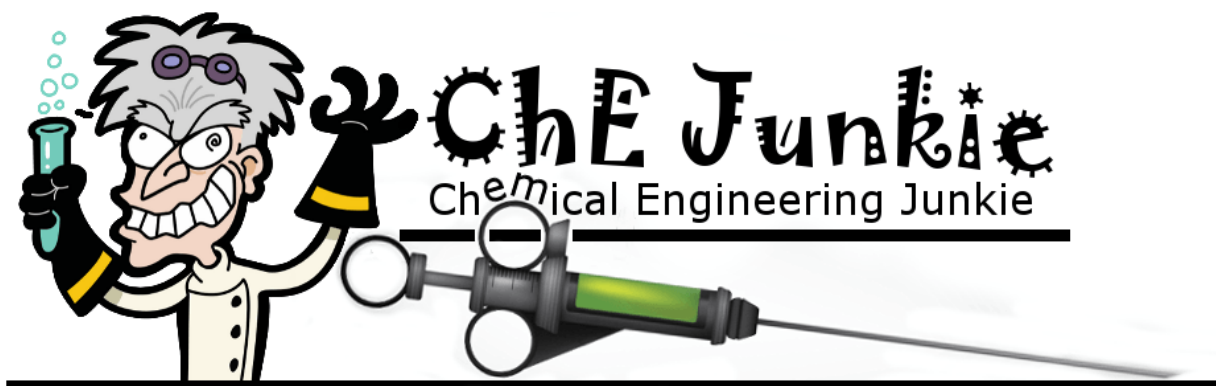
In late February 2013, AspenTech announced the latest release of its aspenONE software to help process industry experts collaborate easier and become more efficient (and ultimately obtain greater profitability). The specific enhancements related to **aspenONE V8.1** are as follows:

- *The Aspen Deployment Assistant helps to accelerate the deployment process of manually validating model results. This version also provides a seamless upgrade path to the latest version of aspenONE so that process engineers always have the latest software to streamline processes.*
- *The new Teaching Modules within Aspen HYSYS provide curriculum to universities that are educating future process engineers. These modules were designed by the industry's top chemical engineers and professors and serve as a powerful tool in enhancing the ability of future engineers.*
- *Aspen IMOS (Inventory Management and Operation Scheduling) is a Web-based software that allows petroleum supply chain operators to gain visibility into inventory positions, current and future inventory movements, market demand, and contract status, without spreadsheets. The real-time information and collaboration delivered from Aspen IMOS allows operators to quickly adapt to market changes and enables better decision making.*
- *The new Aspen PIMS module gives refinery planners the freedom and ability to access assay data from anywhere. Now, planners can import industry-standard crude oil assay data (essentially the chemical evaluation of crude oil) into Aspen PIMS where it is stored and easily accessible.*

AspenTech was re-listed on NASDAQ in 2010 (under the "AZPN" ticker symbol), and the company has grown significantly over the last few years. It appears that the vendor has painstakingly straightened its ship and got its foundations. Providing more value to customers via ongoing product releases should bode well for its future.

Written by: [Brian](#) on 30 December 2014.

Last revised on: 10 March 2016.



Referencias

- Álvarez-Hincapie, C.F., Velasquez-Arredondo, H.I. 2013. Exergía en sistemas biológicos: Aproximación holística para el estudio de ecosistemas y el manejo ambiental. *Producción + Limpia*. 8(2), 106–127.
- Aspen Technology Inc. 2013. Aspen Physical Property System: Physical Property Methods. Consulta a las redes internacionales. Disponible en: http://profsite.um.ac.ir/~fanaei/_private/Property Methods 8_4.pdf
- APHA, AWWA, WPCF. 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), Washington DC.
- Barrera, E.L., Rosa, E., Spanjers, H., Romero, O., De Meester, S., Dewulf, J. 2016. A comparative assessment of anaerobic digestion power plants as alternative to lagoons for vinasse treatment: Life cycle assessment and exergy analysis. *Journal of Cleaner Production*, 113, 459–471. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.11.095>
- Batstone, D.J., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S.V., Pavlostathis, S.G., Rozzi, A. Vavilin, V.A. 2002. The IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1). *Water science and technology: A journal of the International Association on Water Pollution Research*, 45(10), 65–73. <https://doi.org/10.2166/wst.2002.0292>
- Cabrera, L. 2002. Diccionario de aztequismos. Revisión y puesta en orden: J. Ignacio Dávila-Garibi. Términos nahuas: Luis Reyes-García. Términos latinos (clasificaciones botánicas y zoológicas): Esteban Inciarte. 5ª edición. ISBN 968-867-038-3. Ed. Colofón S.A. Ciudad de México, México.
- Calixto-Cano, K.L. 2018. Caracterización química del efluente líquido proveniente del proceso de flotación de una planta minera sometido a un tratamiento biológico mediante un reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA). Tesis profesional de Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM. Ciudad de México. <http://132.248.9.195/ptd2019/febrero/0785179/Index.html>
- Chen, G.Q., Jiang, M.M., Yang, Z.F., Chen, B., Ji, X., Zhou, J.B. 2009. Exergetic

- assessment for ecological economic system: Chinese agriculture. *Ecological Modelling*, 220(3), 397–410. <https://doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2008.10.006>
- Choi, J.Y., Kim, D.S., Lim, J.Y. 2006. Fundamental features of copper ion precipitation using sulfide as a precipitant in a wastewater system. *Journal of Environmental Science and Health - Part A*, 41(6), 1155–1172. <https://doi.org/10.1080/10934520600623059>
- Conagua. 2020. Resúmenes mensuales de temperaturas y lluvia. Consulta a las redes internacionales. Disponible en:
<https://smn.conagua.gob.mx/es/climatologia/temperaturas-y-lluvias/resumenes-mensuales-de-temperaturas-y-lluvias>
- Cuéllar-Briseño, R. 2019. Efecto de la proporción de DQO/SO₄²⁻ de un efluente líquido proveniente del proceso de flotación de una planta minera durante su tratamiento biológico mediante un reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (RALLFA). Tesis profesional de Ingeniería Química. Facultad de Química, UNAM. Defensa: Octubre 07, 2019. Mención Honorífica. Ciudad de México. 132.248.9.195/ptd2019/septiembre/0795645/Index.html
- Daud, M.K., Rizvi, H., Akram, M.F., Ali, S., Rizwan, M., Nafees, M., Jin, Z.S. 2018. Review of upflow anaerobic sludge blanket reactor technology: Effect of different parameters and developments for domestic wastewater treatment. *Journal of Chemistry*, 2018. <https://doi.org/10.1155/2018/1596319>
- De Meester, B., Dewulf, J., Janssens, A., Van Langenhove, H. 2006. An improved calculation of the exergy of natural resources for Exergetic Life Cycle Assessment (ELCA). *Environmental Science and Technology*, 40(21), 6844–6851. <https://doi.org/10.1021/es060167d>
- De Meester, S., Demeyer, J., Velghe, F., Peene, A., Van Langenhove, H., Dewulf, J. 2012. The environmental sustainability of anaerobic digestion as a biomass valorization technology. *Bioresource Technology*, 121, 396–403. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.06.109>
- de Oliveira Junior, S. 2013. *Exergy: production, cost and renewability*. Springer Science & Business Media. <https://doi.org/10.1007/978-1-4471-4165-5>
- Dean, J. A. 1996. Lange's handbook of chemistry. 15va edición. En McGraw-Hill.

- Dewulf, J., Van Langenhove, H., Muys, B., Bruers, S., Bakshi, B.R., Grubb, G.F., Paulus, D.M., Sciubba, E. 2008. Exergy: Its potential and limitations in environmental science and technology. *Environmental Science and Technology*, 42(7), 2221–2232. <https://doi.org/10.1021/es071719a>
- Dincer, I., Rosen. M. 2013. Exergy. *Energy, Environment, and Sustainable Development*, 2da edición. Elsevier. Amsterdam, Países Bajos.
- DOF. 2014. NMX-AA-074-SCFI-2014. Análisis de agua – medición del ion sulfato en aguas naturales, residuales y residuales tratadas – método de prueba. *Diario Oficial de la Federación*. Poder Ejecutivo Federal. Ciudad de México, México.
- DOF. 2012. NMX-AA-030/1-SCFI-2012. Análisis de agua - determinación de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - método de prueba - parte 2 - determinación del índice de la demanda química de oxígeno – método de tubo sellado a pequeña escala. *Diario Oficial de la Federación*. Poder Ejecutivo Federal. Ciudad de México, México.
- DOF. 2009. DÍARIO OFICIAL (Primera Sección). Modificación del inciso 0, el encabezado de la Tabla 13, el último párrafo del Anexo B y el apartado Signo decimal de la Tabla 21 de la Norma Oficial Mexicana NOM-008-SCFI-2002, Sistema general de unidades de medida. CUARTO.- Se modifica el encabezado de la Tabla 13 para quedar como sigue: Tabla 21 - Reglas para la escritura de los números y su signo decimal. Signo decimal El signo decimal debe ser una coma sobre la línea (,) o un punto sobre la línea (.). Si la magnitud de un número es menor que la unidad, el signo decimal debe ser precedido por un cero. *Diario Oficial de la Federación*: jueves 24 de septiembre de 2009. Poder Ejecutivo Federal. Ciudad de México, México.
- DOF. 2005. NMX-AA-084-SCFI-2005. Análisis de agua. -determinación de sulfuros en aguas naturales y residuales. - método de prueba. *Diario Oficial de la Federación*. Poder Ejecutivo Federal. Ciudad de México, México.
- DOF. 2001. NMX-AA-051-SCFI-2001. Análisis de agua - determinación de metales por absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas - método de prueba. *Diario Oficial de la Federación*. Poder Ejecutivo Federal. Ciudad de México, México

- Eden, M.R. 2012. Introduction to aspen plus simulation. Chemical Engineering Department, Auburn University, CHEN, 4460, 1–11. <https://doi.org/10.1002/9780470910061.ch1>
- Espínola-Lozano, F. 2017. Tutorial de Aspen Plus Introduccion y modelos simples de operaciones unitarias. Universidad de Jaen. Jaen. España.
- Foti, M., Sorokin, D.Y., Lomans, B., Mussman, M., Zacharova, E.E., Pimenov, N.V., Kuenen, J.G., Muyzer, G. 2007. Diversity, activity, and abundance of sulfate-reducing bacteria in saline and hypersaline soda lakes. *Applied and Environmental Microbiology*, 73(7), 2093–2100. <https://doi.org/10.1128/AEM.02622-06>
- Gallegos-Garcia, M., Celis, L.B., Rangel-Méndez, R., Razo-Flores, E. 2009. Precipitation and recovery of metal sulfides from metal containing acidic wastewater in a sulfidogenic down-flow fluidized bed reactor. *Biotechnology and Bioengineering*, 102(1), 91–99. <https://doi.org/10.1002/bit.22049>
- Gil-Chaves, I.D., Guevara-López, J.R., García-Zapata, J.L., Leguizamón-Robayo, A., Rodríguez-Niño, G. 2015. Process analysis and simulation in chemical engineering. Springer Verlag. Berlín, Alemania. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-14812-0>
- International Organization for Standardization. 2017. ISO 6946:2017 Building components and building elements-Thermal resistance and thermal transmittance. Ginebra, Suiza
- International Organization for Standardization. 2007. ISO 10456:2007 Building materials and products—Hygrothermal properties—Tabulated design values and procedures for determining declared and design thermal values. Bruselas, Bélgica
- Jong, T., Parry, D.L. 2006. Microbial sulfate reduction under sequentially acidic conditions in an upflow anaerobic packed bed bioreactor. *Water Research*, 40(13), 2561–2571. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.05.001>
- Kaksonen, A.H., Puhakka, J.A. 2007. Sulfate reduction based bioprocesses for the treatment of acid mine drainage and the recovery of metals. *Engineering in Life Sciences*, 7(6), 541–564. <https://doi.org/10.1002/elsc.200720216>
- Kvarnström, H., Lönntoft, E. 2013. Modelling of Metal Recovery using Sulfate Reducing Bacteria simulation. In MATLAB and Aspen Plus. Lund University. Suecia

- Lorenzo-Llanes, J., Pagés-Díaz, J., Kalogirou, E., Contino, F. 2020. Development and application in Aspen plus of a process simulation model for the anaerobic digestion of vinasses in UASB reactors: Hydrodynamics and biochemical reactions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(2), 103540. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103540>
- Ma, S., Guo, Z., Zheng, P., Yang, J. 2020. Experimental study on AMD treatment by SRB biodegradation in a UASB reactor. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 514(5). <https://doi.org/10.1088/1755-1315/514/5/052022>
- Maia, F., Puigdomenech, I., Molinero, J. 2016. Modelling rates of - bacterial sulfide production using lactate and hydrogen as energy sources. Svensk Kärnbränslehantering AB, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company.
- Mattei, M.R., D'Acunto, B., Esposito, G., Frunzo, L., Pirozzi, F. 2015. Mathematical modeling of competition and coexistence of sulfate-reducing bacteria, acetogens, and methanogens in multispecies biofilms. *Desalination and Water Treatment*, 55(3), 740–748. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.937764>
- Moosa, S., Nemati, M., Harrison, S.T.L. 2005. A kinetic study on anaerobic reduction of sulphate, part II: Incorporation of temperature effects in the kinetic model. *Chemical Engineering Science*, 60(13):3517–3524. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.11.036>
- Mora-B., C.H., de Oliveira, S. Jr. 2008. Comparative environmental exergy evaluation of wastewater treatment processes. In 12th Brazilian Congress of Thermal Engineering and Sciences. Belo Horizonte. Brasil
- Muyzer, G., Stams, A.J.M. 2008. The ecology and biotechnology of sulphate-reducing bacteria. *Nature Reviews Microbiology*, 6(6), 441–454. <https://doi.org/10.1038/nrmicro1892>
- Nakashima, R.N., de Oliveira Junior, S. 2020. Comparative exergy assessment of vinasse disposal alternatives: Concentration, 'anaerobic' digestion and fertirrigation. *Renewable Energy*, 147, 1969–1978. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.09.124>
- Neculita, C.M., Zagury, G.J., Bussi ere, B. 2007. Passive treatment of acid mine

- drainage in bioreactors using sulfate-reducing bacteria: Critical review and research needs. *Journal of Environmental Quality*, 36(1), 1–16. <https://doi.org/10.2134/jeq2006.0066>
- O'Connell, J.P., Gani, R., Mathias, P.M., Maurer, G., Olson, J D., Crafts, P.A. 2009. Thermodynamic property modeling for chemical process and product engineering: Some perspectives. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48(10): 4619–4637. <https://doi.org/10.1021/ie801535a>
- 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). Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería, Facultad de Química, UNAM. Ciudad de México. 132.248.9.195/ptd2008/septiembre/0632235/Index.html
- Pacheco-Gutiérrez, L.A. 2006. Propuesta de aprovechamiento integral del agua de proceso de una empresa minera empleando sistemas biológicos anaerobios. Tesis de maestría en Ingeniería Química (Procesos). Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería, Facultad de Química, UNAM. Ciudad de México. 132.248.9.195/pd2006/0606818/Index.html
- Paulo, L.M., Stams, A.J.M., Sousa, D.Z. 2015. Methanogens, sulphate and heavy metals: a complex system. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 14(4), 537–553. <https://doi.org/10.1007/s11157-015-9387-1>
- Peris-Serrano, R. (2011). Biogas Process Simulation using Aspen Plus. Department of Chemical Engineering, Biotechnology and Environmental Technology. University of Southern Denmark. Dinamarca.
- 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. Ciudad de México. 132.248.9.195/ptd2015/noviembre/0738039/Index.html
- Quiahua-Salvador, G., Galicia-Alvarado, L.E., Cuéllar-Briseño, R., Castillo-Garduño, A.M., Bernal-González, M., Durán-Domínguez-de-Bazúa, M.d.C., Bazúa-Rueda, E.R. 2019. Premio a la MEJOR contribución en cartel de la Mesa Redonda de

- SUSTANCIAS Y RESIDUOS PELIGROSOS Y EDUCACIÓN AMBIENTAL. Biotransformación anaerobia de sulfuros metálicos de Cu, Fe, Zn y Pb en un efluente proveniente de la operación de flotación de una mina cooperante / *Anaerobic biotransformation of metal sulfides of Cu, Fe, Zn, and Pb in an effluent from the flotation operation of a cooperating mine*. IX Minisimposio Internacional sobre Remoción de Contaminantes de Atmósfera, Agua y Suelo. Septiembre 9-14, 2019. Villahermosa, Tabasco, México
- Rabus, R., Hansen, T.A., Widdel, F. 2006. Dissimilatory Sulfate- and Sulfur-Reducing Prokaryotes. The Prokaryotes. A Handbook on the Biology of Bacteria 3ra Edición. Springer. Berlín.
- Renon, H., Prausnitz, J.M. 1968. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. AIChE J. 14(1):135-144. First published: January 1968. <https://doi.org/10.1002/aic.690140124>
- Ríos-Vázquez, J.L. 2009. Diseño, construcción y arranque de un reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente para el estudio de la precipitación de metales de efluentes de la industria minera. Tesis profesional de Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM. Ciudad de México. 132.248.9.195/ptd2009/marzo/0641028/Index.html
- Rojas-Zamudio, M.M. 2018. 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 destilación del alcohol o "vinaza". Tesis profesional de Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM. Ciudad de México, México. <http://132.248.9.195/ptd2018/agosto/0779922/Index.html>
- 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. Mención honorífica. 132.248.9.195/ptd2009/septiembre/0648758/Index.html
- Sahinkaya, E., Gungor, M., Bayrakdar, A., Yucesoy, Z., Uyanik, S. 2009. Separate recovery of copper and zinc from acid mine drainage using biogenic sulfide.

- Journal of Hazardous Materials, 171(1–3), 901–906.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.089>
- Sahinkaya, E., Özkaya, B., Kaksonen, A.H., Puhakka, J.A. 2007. Sulfidogenic fluidized-bed treatment of metal-containing wastewater at low and high temperatures. *Biotechnology and Bioengineering*, 96(6), 1064–1072.
<https://doi.org/10.1002/bit.21195>
- Sandler, S.I. 2015. *Using Aspen Plus in thermodynamics instruction: a step-by-step guide*. John Wiley & Sons. New Jersey. Estados Unidos
- Schlegel, H.G. 1997. *Microbiología general*. 7ma edición. Ediciones Omega, Barcelona, España.
- Secretaría de Economía. 2019. Minería. Consulta a las redes internacionales
Disponible en: <https://www.gob.mx/se/acciones-y-programas/mineria>
- Sherwood, D., Dalby, P. 2018. *Modern Thermodynamics for Chemists and Biochemists* 1ra edición. Oxford University Press.
- Subsecretaría de Minería. 2017. Prontuario: Industria minero-metalúrgica. Consulta a las redes internacionales. Disponible en:
https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/227657/Prontuario_2017.pdf
- Szargut, J., Valero, A., Stanek, W., Valero, A. 2005. Towards an International Reference Environment of Chemical Exergy. *Proceedings of ECOS*, 2005, 409-420.
- Tabak, H.H., Scharp, R., Burckle, J., Kawahara, F.K., Govind, R. 2003. Advances in biotreatment of acid mine drainage and biorecovery of metals: 1. Metal precipitation for recovery and recycle. *Biodegradation*, 14(6), 423–436.
<https://doi.org/10.1023/A:1027332902740>
- Tang, K., Baskaran, V., Nemat, M. 2009. Bacteria of the sulphur cycle: An overview of microbiology, biokinetics and their role in petroleum and mining industries. *Biochemical Engineering Journal*, 44(1), 73–94.
<https://doi.org/10.1016/j.bej.2008.12.011>
- Tang, Y., Pingitore, F., Mukhopadhyay, A., Phan, R., Hazen, T.C., Keasling, J.D. 2007. Pathway confirmation and flux analysis of central metabolic pathways in *Desulfovibrio vulgaris* Hildenborough using gas chromatography-mass

- spectrometry and Fourier transform-ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Journal of Bacteriology*, 189(3), 940–949. <https://doi.org/10.1128/JB.00948-06>
- Tare, V., Nema, A. Sin fecha. *UASB technology – expectations and reality*. United Nations Asian and Pacific Centre for Agricultural Engineering and Machinery. Consulta a las redes internacionales. Disponible en: unapcaem.org. <http://unapcaem.org/Activities%20Files/A01/UASB%20Technology%20%E2%80%93%20Expectations%20and%20Reality.pdf> (Evaluación de instalaciones de UASB en India).
- Tilley, E., Ulrich, L., Lüthi, C., Reymond, P., Zurbrügg, C. 2014. *Compendium of Sanitation Systems and Technologies 2da Edicion revisada*. Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology (Eawag). Duebendorf, Suiza.
- Tokuda, H., Kuchar, D., Mihara, N., Kubota, M., Matsuda, H., Fukuta, T. 2008. Study on reaction kinetics and selective precipitation of Cu, Zn, Ni and Sn with H₂S in single-metal and multi-metal systems. *Chemosphere*, 73(9), 1448–1452. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.07.073>
- Torner-Morales, F.J., Buitrón, G. 2010. Kinetic characterization and modeling simplification of an anaerobic sulfate reducing batch process. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 85(4), 453–459. <https://doi.org/10.1002/jctb.2310>
- Tsukamoto, T.K., Killion, H.A., Miller, G.C. 2004. Column experiments for microbiological treatment of acid mine drainage: Low-temperature, low-pH and matrix investigations. *Water Research*, 38(6), 1405–1418. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.12.012>
- Utgikar, V.P., Tabak, H.H., Haines, J.R., Govind, R. 2003. Quantification of Toxic and Inhibitory impact of copper and zinc on mixed cultures of sulfate-reducing Bacteria. *Biotechnology and Bioengineering*, 82(3), 306–312. <https://doi.org/10.1002/bit.10575>
- van den Brand, T.P.H., Roest, K., Brdjanovic, D., Chen, G.H., van Loosdrecht, M.C.M. 2014. Temperature effect on acetate and propionate consumption by sulfate-reducing bacteria in saline wastewater. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 98(9), 4245–4255. <https://doi.org/10.1007/s00253-013-5482-9>
- Willow, M.A., Cohen, R.R.H. 2003. pH, dissolved oxygen, and adsorption effects on

metal removal in anaerobic bioreactors. *Journal of Environment Quality*, 32(4), 1212–1222. <https://doi.org/10.2134/jeq2003.1212>

Zhao, C., Yang, Q., Chen, W., Li, H., Zhang, H. 2011. Isolation of a sulfate reducing bacterium and its application in sulfate removal from tannery wastewater. *African Journal of Biotechnology*, 10(56), 11966–11971. <https://doi.org/10.5897/AJB11.799>