



# UNIVERSIDAD DE SONORA

---

**DIVISIÓN DE INGENIERIA**

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y METALURGIA**

“El saber de mis hijos  
hará mi grandeza”

**BIOPRECIPITACIÓN DE METALES PESADOS EN  
UN REACTOR DE LECHO DE LODOS ANAEROBIOS  
DE FLUJO ASCENDENTE (UASB)**

**TESIS**

Que para obtener el título de

**INGENIERO QUÍMICO**

Presenta:

**MARCELA ALEJANDRA CASTILLO FÉLIX**

Hermsillo, Sonora

Octubre 2016

# Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

# UNIVERSIDAD DE SONORA

## VOTOS APROBATORIOS

Hermosillo, Sonora, a 14 de Octubre de 2016.

**DR. MARTÍN ANTONIO ENCINAS ROMERO**  
**JEFE DEL DEPARTAMENTO**  
**INGENIERÍA QUÍMICA Y METALURGIA**

Por medio de la presente, nos permitimos informarle que los miembros del Jurado designado para revisar la Tesis Profesional "**BIOPRECIPITACIÓN DE METALES PESADOS EN UN REACTOR DE LECHO DE LODOS ANAEROBIOS DE FLUJO ASCENDENTE (UASB)**", presentada por:

**MARCELA ALEJANDRA CASTILLO FÉLIX**

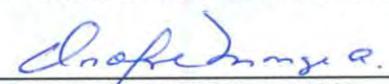
La han revisado y cada uno de los integrantes da su **VOTO APROBATORIO** ya que cumple con los requisitos parciales para la obtención del Título de:

**INGENIERO QUÍMICO**

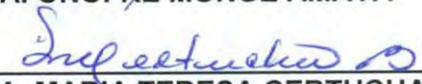
14 octubre 2016  
Fecha

  
\_\_\_\_\_  
**DR. FRANCISCO JAVIER ALMENDARIZ TAPIA**

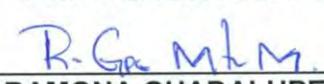
14 octubre 2016

  
\_\_\_\_\_  
**DRA. ONOFRE MONGE AMAYA**

14 Octubre 2016

  
\_\_\_\_\_  
**DRA. MARIA TERESA CERTUCHA BARRAGAN**

14 Octubre 2016

  
\_\_\_\_\_  
**DRA. RAMONA GUADALUPE MARTINEZ MEZA**

# DEDICATORIA

Con cariño a mi madre  
Lilia Marcela Félix Peñuñuri.

## AGRADECIMIENTOS

Me gustaría expresar mi humilde agradecimiento a Marcela mi madre, que me enseñó lo que es el amor, sacrificio y apoyo incondicional, a Juan Carlos mi esposo, por siempre motivarme para superarme a lo largo de mi carrera y vida profesional. También estaré permanentemente agradecida con José Carlos mi padre, por inculcarme lo que es la disciplina y el respeto, por brindar a mis hermanos y a mí todo su esfuerzo y dedicación para poder tener una buena calidad de vida.

A mi director de tesis, el Dr. Francisco Javier Almendáriz Tapia por compartir conmigo su experiencia profesional además de su tiempo, paciencia y amistad a lo largo de este proyecto.

A mi comité tutorial, la Dra. María Teresa Certucha Barragan, Dra. Onofre Monge Amaya y Dra. Ramona Guadalupe Martínez Meza por sus aportaciones a mi trabajo de titulación para que en este se presentara la calidad profesional que la ocasión amerita.

A la Universidad de Sonora y al Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia por confiarme un lugar en el cual crecer, aprender y desarrollarme personal y profesionalmente, así como ofrecerme los medios, instalaciones, herramientas y materiales necesarios para desarrollar mi proyecto de tesis satisfactoriamente. A mis profesores, que aportaron su conocimiento, experiencia y enseñanza durante mi estadía y formación en esta institución.

A mi familia, hermanos y amigos por quererme y apoyarme en la lucha por alcanzar los objetivos que me he propuesto día a día, por ser la alegría que necesité en los momentos de cansancio y estrés a lo largo de mi formación académica.

A Dios, con el que estoy eternamente agradecido por acompañarme cada día de mi vida, guiándome por el mejor camino.

# CONTENIDO

	<b>Página</b>
LISTA DE FIGURAS .....	vii
LISTA DE TABLAS .....	viii
RESUMEN.....	ix
1. INTRODUCCIÓN .....	1
2. OBJETIVOS .....	5
2.1. Objetivo general.....	5
2.2. Objetivos específicos .....	5
3. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS.....	6
3.1. Contaminación de aguas por metales pesados .....	6
3.1.1 Drenaje ácido de mina .....	6
3.2. Remediación de sitios contaminados con metales pesados.....	8
3.2.1 Tratamientos fisicoquímicos.....	9
3.2.2 Tratamientos biológicos .....	11
3.2.3 Biotecnología anaerobia sulfato-reductora para la bioprecipitación de metales pesados .....	12
3.3. Biorreactores .....	13
3.3.1 Biorreactores empleados en sulfato-reducción .....	14
3.3.2 Biorreactor UASB.....	17
3.3.3 Tratamiento de aguas contaminadas con metales en reactores UASB .....	18
4. MATERIALES Y METODOS .....	19

4.1.	Lodo granular anaerobio.....	19
4.2.	Agua residual proveniente de la industria minera .....	19
4.3.	Estudios en continuo.....	19
4.4.	Métodos analíticos.....	22
4.4.1	Demanda Química de Oxígeno (DQO) .....	22
4.4.2	Sólidos .....	22
4.4.3	Determinación de sulfatos.....	23
4.4.4	Determinación de sulfuros.....	24
4.4.5	Relación de alcalinidad .....	25
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	27
5.1.	Desempeño del reactor UASB en la degradación de la materia orgánica.....	27
5.2.	Remoción del sulfato y producción de sulfuro .....	31
5.3.	Bioprecipitación de metales pesados .....	32
6.	CONCLUSIONES.....	36
7.	REFERENCIAS.....	37

# LISTA DE FIGURAS

	<b>Página</b>
<b>Figura 3.1.</b> Ciclo redox del azufre.....	13
<b>Figura 3.2.</b> Representación esquemática de biorreactores: (A) CSTR, (B) PBR, (C) GLR, (D) reactor UASB, (E) biorreactor de membrana inmersa (IMBR) y (F) biorreactor de membrana de separación (EMBR) ( <i>Papirio et al., 2013</i> ).....	15
<b>Figura 3.3.</b> Configuraciones para el tratamiento de drenaje ácido de mina (AMD): A) en una etapa y B) en dos etapas. SR = sulfato-reducción y PM = Precipitación del metal.....	16
<b>Figura 4.1.</b> Representación esquemática del reactor UASB. 1) Influyente de medio mineral, 2)Influyente solución real de metales 3) Bombas peristálticas, 4) Biomasa del reactor UASB, 4) Lodo granular anaerobio, 5) Sedimentador de sulfuros metálicos, 6)Medidor del biogás.....	20
<b>Figura 5.1.</b> Consumo de la materia orgánica del reactor Sulfato-reductor .....	28
<b>Figura 5.2.</b> Comportamiento de la carga orgánica volumétrica y eficiencia de remoción del reactor sulfato reductor .....	29
<b>Figura 5.3.</b> Comportamiento del pH y de la relación de alcalinidad del reactor sulfato reductor de flujo ascendente.....	30
<b>Figura 5.4.</b> Especies de azufre: Alimentación de sulfato y producción de sulfuro.31	
<b>Figura 5.5.</b> Porcentaje de remoción de los metales pesados por el sistema biorreactor-precipitador. ....	33
<b>Figura 5.6.</b> Complejos formados modelados por el programa MEDUSA® empleando las concentraciones de metales pesados y ion sulfuro durante la etapa de Bioprecipitación. ....	35

## LISTA DE TABLAS

	<b>Página</b>
<b>Tabla 4.1.</b> Medio mineral .....	21
<b>Tabla 5.1.</b> Periodos de alimentación del reactor sulfato-reductor de flujo ascendente.....	32

## RESUMEN

El proceso para la remoción de iones metálicos de aguas residuales empleando la sulfato reducción se basa en la formación de sulfuros metálicos de baja solubilidad y la neutralización del agua debido a la alcalinidad producida en la oxidación microbiana de la fuente de carbono este método ha sido descrito como Bioprecipitación. La utilización de biorreactores como el UASB maximiza la actividad metabólica de las bacterias sulfato reductoras por lo que el objetivo general de este trabajo fue evaluar la bio-precipitación de metales pesados en un reactor de lecho lodos anaerobios de flujo ascendente (UASB). Se llevaron a cabo estudios en continuo en un reactor UASB y su desempeño se evaluó siguiendo la medición de pH y DQO en el influente y efluente, sulfatos, sulfuros, alcalinidad, y tiempo de residencia hidráulica (TRH), así mismo cuantificó la concentración de metales pesados. Durante 63 días se mantuvo en condiciones sulfato-reductoras y posteriormente se adiciono aguas reales contaminadas con metales pesados por 12 días. El reactor mantuvo la eficiencia de remoción en un 90% a una carga de 1.2 gDQO/L con relaciones de alcalinidad por arriba de 0.5 lo que indicó un buen comportamiento del reactor. Se logró una producción de 270 ppm de sulfuros con una conversión del sulfato del 60%. El cobre, fierro y zinc fueron eliminados con una eficiencia de 100, 93 y 97% respectivamente, mientras que el manganeso se eliminó con un 65%. El bajo porcentaje en la eliminación del manganeso pudo deberse a la influencia que tiene el pH en la formación de complejos y a la solubilidad de los mismos, lo cual pudo ser corroborado utilizando el programa MEDUSA®. En conclusión se demostró que el sistema UASB acoplado a un sedimentador es efectivo para la remoción de sulfatos, materia orgánica, acidez y metales pesados.

# 1. INTRODUCCIÓN

El agua es uno de los recursos naturales que forma parte del desarrollo de cualquier país; es el compuesto químico más abundante del planeta y resulta indispensable para el desarrollo de la vida. Su disponibilidad es paulatinamente menor debido a su contaminación por diversos medios, lo cual representa un desequilibrio ambiental, económico y social (Esponda, 2001).

Se considera que el agua está contaminada cuando se ven alteradas sus características químicas, físicas, biológicas o su composición, por lo que pierde su potabilidad para consumo diario o para su utilización en actividades domésticas, industriales o agrícolas (Rodríguez *et al.*, 2006).

La contaminación de un cauce, lago o mar con alta concentración de materia orgánica procede de los procesos de descomposición de esta materia orgánica. Estos son básicamente reacciones químicas que requieren el oxígeno disuelto en el agua para su desarrollo. Como este oxígeno, procedente de la atmósfera por intercambio de gases, es el que en condiciones normales es requerido por la flora y fauna del medio para subsistir, ocasiona que el equilibrio del medio se altere, afectando de modo significativo a la vida acuática (Ambientum.com, 2002).

La industria de explotación minera es una de las actividades más problemáticas en todo el mundo, es fuente de muchos contaminantes que están dispuestos en el ambiente, de ahí la contaminación del agua, el suelo y el aire. La exposición de los minerales sulfurosos al aire, agua, procesos microbianos y oxidación produce el drenaje ácido de mina, caracterizado por su alta acidez y alta cantidad de metales pesados disueltos (Gamonal, 2002). De todos los contaminantes de los cursos de agua, quizás el drenaje ácido de mina sea uno de los más graves, por su naturaleza, extensión y dificultad de resolución. (Ecoamérica, 2007).

La contaminación de los recursos acuíferos con aguas residuales conteniendo metales pesados es uno de los problemas ambientales de mayor relevancia a nivel mundial en lo que va del siglo 21. Los metales son descargados en el ambiente en pequeñas cantidades a través de numerosas actividades industriales (Ertugay *et al.*, 2008)

Un ejemplo de contaminación por metales pesados en sedimento lo constituye el Río San Pedro, localizado en la porción norte del estado de Sonora, México, el cual ha sido severamente contaminado por la actividad minera de la región; así como por las descargas de aguas residuales (aguas negras) sin tratamiento provenientes de un sector de la Ciudad de Cananea, Sonora. En estudios realizados en el Río San Pedro durante el periodo 1997-1999, se ha detectado la presencia de niveles altos de metales pesados (Cd, Cu, Fe, Mn y Zn) en el sedimento, los cuales fueron superiores a los reportados en sedimentos de otros estudios realizados en diferentes cuerpos de agua a nivel nacional e internacional (Gómez-Álvarez, 2001).

Los metales más frecuentemente encontrados en estas descargas industriales son cobre, zinc, plomo, mercurio, cromo, cadmio, hierro, níquel y cobalto (Altaş, 2008). Cuando esta agua contaminada alcanza los cuerpos del agua, las alteraciones del ecosistema de hecho ocurrirán. La flora y la fauna pueden ser afectadas y los recursos hídricos pueden tornarse dañinos para el consumo humano o los propósitos agrícolas e industriales. También la infiltración del drenaje ácido de la mina puede contaminar suelos y el agua subterránea. (Gamonal, 2002).

Por lo tanto, la remoción y recuperación de los metales pesados de las aguas residuales es importante para la protección del ambiente y la salud humana, así como también de interés económico para la industria (Bina *et al.*, 2006).

Los métodos convencionales para remover metales pesados provenientes de efluentes industriales como precipitación, oxidación y reducción química, intercambio iónico, osmosis inversa, tratamiento electroquímico etc.; son

frecuentemente inefectivos y costosos cuando son aplicados en efluentes diluidos (Bina *et al.*, 2006). Estudios recientes han demostrado que las biotecnologías ambientales basados en la reducción del sulfato ofrecen potenciales interesantes para la eliminación de metales pesados tóxicos en AMD (Kaksonen *et al.*, 2003).

Bajo condiciones anaeróbicas, bacterias sulfato reductoras (SRB) usan el sulfato como un aceptor terminal de electrones en la degradación de la materia orgánica, lo que resulta en la producción de sulfuro. A diferencia de sulfato, un sulfuro es altamente reactivo, corrosivo, y un compuesto muy tóxico, causa numerosos problemas ambientales. Por lo tanto, se requiere la eliminación de sulfato de las aguas residuales. Sin embargo, el sulfuro producido por SRB también se puede usar beneficiosamente, tal como en la eliminación de metales pesados tóxicos a través de precipitación (Dar *et al.*, 2005). La Eliminación de metales pesados por bacterias reductoras de sulfato (SRB) se debe principalmente a la formación de sulfuro de precipitados insolubles (Lens *et al.*, 2001). El producto de solubilidad de la mayoría de los sulfuros de metal es extremadamente bajo, lo que permite la eliminación casi completa de metal (por ejemplo, Cu, Zn, Cd). Las bacterias Sulfato reductoras también pueden disminuir los niveles de acidez y sulfato en AMD (Álvarez *et al.*, 2007).

La principal ventaja de éste sobre otros procesos biológicos es su capacidad de remoción simultánea de la acidez, la materia orgánica, el sulfato y los metales pesados (Kaksonen *et al.*, 2006).

El empleo de reactores anaerobios usando bacterias sulfato reductoras SBR representa un nuevo método para la eliminación de sulfato y metales pesados de efluentes generados por la industria minera. La implementación del reactor UASB al tratamiento de aguas residuales de origen industrial y doméstico ha sido de mucho éxito, en donde el proceso es de alta tasa, y se basa en mantener un sistema con un tiempo de retención celular (TRC) mucho mayor que el tiempo de residencia hidráulico (TRH) (Schmidt *et al.*, 1996). Tales características permiten al reactor acumular grandes cantidades de biomasa y consecuentemente

soportar grandes cargas orgánicas volumétricas. El reactor UASB se ha venido utilizando debido a la formación del lodo anaerobio con una alta capacidad de sedimentación. La formación y estabilidad de los gránulos son esenciales para el éxito del reactor ya que esta acción los inmoviliza o fija dentro del reactor (Oliveira *et al.*, 1997).

Debido a lo anterior, existe el interés de realizar la presente investigación intitulada “Bioprecipitación de metales pesados en un reactor de lecho de lodos anaerobio de flujo ascendente”, por lo que el objetivo del trabajo fue evaluar la bio-precipitación de metales pesados en un reactor de lecho lodos anaerobios de flujo ascendente (UASB), los cuales pueden estar disponibles a la biota y al hombre y constituyen un riesgo potencial a la salud.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo general**

- Evaluar la bio-precipitación de metales pesados en un reactor de lecho lodos anaerobios de flujo ascendente (UASB).

### **2.2. Objetivos específicos**

- Montar y arrancar un reactor de lecho de lodos anaerobios de flujo ascendente.
- Evaluar la producción de sulfuro a diferentes relaciones de DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>
- Determinar la remoción simultanea de DQO y sulfato en el reactor UASB.
- Evaluar la capacidad de bio-precipitación de los metales pesados por el sulfuro biogénico en el sistema continuo.

## **3. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS**

### **3.1. Contaminación de aguas por metales pesados**

Los metales pesados son elementos que tienen pesos atómicos entre 63.546 y 299.590 con una gravedad específica mayor a 4.0, (Ramírez, 1999).

En su forma libre los metales pesados a concentraciones de ppm son tóxicos para casi todas las formas de vida. Las descargas de metales pesados pueden tener efectos devastadores en los ecosistemas acuáticos y terrestres. En países industrializados los límites de descarga de los metales pesados son alrededor de 1 ppm. Ejemplos muy conocidos de aguas contaminadas con metales pesados son los drenajes ácidos de mina, así como las aguas generadas por la industria metalúrgica, la electrónica y la farmacéutica (Cervantes *et al.*, 2006).

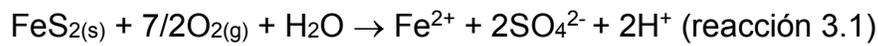
A diferencia de lo que puede ocurrir con compuestos orgánicos contaminantes, los metales pesados no pueden ser degradados. Las posibilidades para el tratamiento de contaminaciones producidas por ellos se reducen a inmovilizarlos (si se encuentran en una fase líquida o gaseosa) o movilizarlos (para extraerlos desde matrices sólidas) de forma tal de reducir su biodisponibilidad o su toxicidad (Ledin, 2000; Nagpal *et al.*, 2000).

#### **3.1.1 Drenaje ácido de mina**

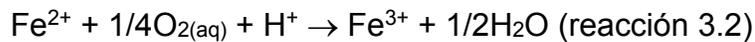
Los drenajes ácidos de minas son aguas con altos índices de acidez y carga de metales en disolución. Estos son el resultado de la reacción del agua, tanto superficial como subterránea, con minerales sulfurados. El ácido es generado en las instalaciones mineras cuando los sulfuros metálicos minerales son oxidados. Los sulfuros minerales están presentes en el interior de las rocas asociados con diferentes metales. En forma natural, la oxidación de estos minerales y la

formación de ácido sulfúrico corresponden a procesos de oxidación de los metales.

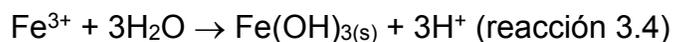
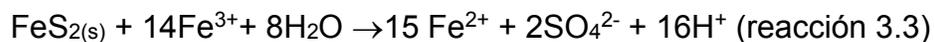
En la naturaleza, los sulfuros permanecen en el subsuelo en ausencia de oxígeno y sólo una pequeña parte de estos depósitos aflora a la superficie. El drenaje se forma cuando los minerales que contienen azufre, principalmente la pirita ( $\text{FeS}_2$ ), se ponen en contacto con la atmósfera, produciendo su oxidación y formando ácido sulfúrico y hierro disuelto. La reacción general que controla este proceso es:



En presencia de oxígeno, el hierro ferroso sufre la reacción:



El hierro férrico que se produce puede oxidar nueva pirita (reacción 3.3) o precipitar como hidróxido férrico (reacción 3.4).



Estas reacciones generan acidez y liberan grandes cantidades de sulfatos, hierro y otros metales que contienen los sulfuros produciendo un lixiviado tóxico ([www.Ecoamérica.com](http://www.Ecoamérica.com), 2007).

Los efectos tóxicos de AMD pueden ser principalmente relacionados tanto con bajo pH y alta concentración de metales pesados, tales como cobre, cadmio, plomo, zinc, manganeso y arsénico (Pagnanelli *et al.*, 2008)

Un ejemplo de contaminación por metales pesados en sedimento lo constituye el Río San Pedro, localizado en la porción norte del estado de Sonora, México, el cual ha sido severamente contaminado por los desechos ácidos provenientes de la explotación del mineral de cobre debido a la actividad minera de la región; así como por las descargas de aguas residuales (aguas negras) sin tratamiento provenientes de un sector de la Ciudad de Cananea, Sonora. En estudios realizados en el Río San Pedro durante el periodo 1997-1999, se ha detectado la presencia de niveles altos de metales pesados (Cd, Cu, Fe, Pb y Zn) en el sedimento, los cuales fueron superiores a los reportados en sedimentos de otros estudios realizados en diferentes cuerpos de agua a nivel nacional e internacional (Gómez-Álvarez, 2001).

La oxidación de minerales de sulfuro expuestos en desechos de la minería, tales como la pirita ( $\text{FeS}_2$ ), arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ), calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), esfalerita ( $\text{ZnS}$ ), y marcasita ( $\text{FeS}_2$ ), provoca la liberación de altas concentraciones de metales pesados tóxicos, iones sulfato y la acidez (Banks *et al.*, 1997). El drenaje ácido de minas resultante (AMD) es una amenaza seria para el medio ambiente aguas superficiales y subterráneas en las zonas mineras de todo el mundo (Alvarez *et al.*, 2007).

### **3.2. Remediación de sitios contaminados con metales pesados**

Debido a la naturaleza inorgánica de los metales pesados, estos pueden persistir durante décadas e incluso cientos de años en el ambiente por lo que existe la necesidad de prevenir su liberación y aplicar el tratamiento más adecuado para la recuperación de estos (Aduvire *et al.*, 2006).

La selección de los procesos de tratamiento de aguas residuales o la serie de procesos de tratamiento depende de las características del agua residual como el contenido de materia orgánica, materia en suspensión, pH, productos tóxicos, etc. (Ramalho, 1991).

Dependiendo de las características el efluente contaminado se considera algunas fases de tratamiento.

El Pretratamiento implica la reducción de sólidos en suspensión o el acondicionamiento de las aguas residuales para su descarga bien en los receptores o para pasar a un tratamiento secundario a través de una neutralización u homogenización como: Desbastado, dilaceración, desarenado, tamizado grueso y fino, etc. (Ramalho, 1991).

El tratamiento primario involucra la separación del material insoluble y los sólidos suspendidos, no retenidos por el tratamiento previo, neutralización y estabilización de la temperatura a través de métodos físicos o químicos o una combinación de ambos (flotación, floculación, sedimentación).

### **3.2.1 Tratamientos fisicoquímicos**

En estos tipos de tratamiento se aprovechan las propiedades físicas y/o químicas de los contaminantes o del medio contaminado para destruir, separar o contener la contaminación (Van Deuren *et al.*, 1997).

Para el tratamiento de efluentes líquidos que contienen metales pesados, existen diferentes métodos físico-químicos, siendo los de mayor auge en la actualidad los siguientes:

*La ósmosis inversa:* un proceso en el que los metales pesados se separan a través de una membrana semipermeable mediante el uso de una presión superior a la presión osmótica, que es causada por sólidos disueltos en las aguas

residuales. Las altas presiones requeridas para este proceso son la principal razón de los altos costos de operación de ósmosis inversa.

*La electrodiálisis:* En este proceso, los iones metálicos están separados por membranas semipermeables selectivas. Se aplica una corriente eléctrica entre dos electrodos situados en cada lado de la membranas, que produce una migración de los cationes y aniones hacia su respectivo electrodos. La migración de los resultados de los iones en la formación de sales de metales que precipitan fuera de solución. Sin embargo, una desventaja importante de la electrodiálisis es la obstrucción de la membrana, causado principalmente por la formación de hidróxidos de metales.

*Ultrafiltración:* Este proceso implica el uso de membranas porosas y altas presiones para la separación de iones metálicos. La generación de lodos es la principal desventaja en este tratamiento.

*Intercambio iónico:* iones metálicos en soluciones diluidas se intercambian con los iones situados en sitios activos de resinas sintéticas por fuerzas electrostáticas. La generación de lodos y los altos costos de las resinas de intercambio son las principales desventajas.

*La precipitación química:* la precipitación de iones metálicos se consigue mediante la adición de coagulantes tales como sales de calcio, hierro, y otros polímeros orgánicos. El inconveniente de este método es las cantidades excesivas de lodos (que pueden incluir compuestos tóxicos) producido durante la precipitación (Reyes *et al.*, 2006; Monge *et al.*, 2015).

Los procesos físico-químicos, aunque fácil de realizar, terminan siendo aún más caros debido a que el agente activo no se puede recuperar para futuros usos, remoción incompleta, energéticamente caro, formación de productos tóxicos que requieren de una adecuada disposición (Ahalya *et al.*, 2003; Cañizares *et al.*, 2000).

### 3.2.2 Tratamientos biológicos

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

El desarrollo de tecnologías biológicas para las aplicaciones relacionadas con los procesos de la minería e industrias metalúrgicas ha hecho grandes progresos en los últimos años.

Los avances en el campo de la biotecnología ambiental han permitido la identificación de varias especies de algas, bacterias, hongos, y levaduras como eficaces biosorbentes de metal. Las principales ventajas de biosorción respecto a los tratamientos convencionales incluyen: costos más bajos, una mínima formación de lodos residuales, y potencial de regeneración biosorbente y recuperación de metal (Volesky *et al.*, 1990).

Actualmente se han desarrollado nuevas tecnologías que toman en cuenta los costos y la implementación a escala real. Este tipo de tecnologías se enfocan a procesos de biosorción que se enfoca al uso de materiales biológicos para unir u concentrar iones metálicos (Reyes *et al.*, 2006).

*Biosorción:* Este proceso se basa en la capacidad de los materiales biológicos para atrapar metales pesados ya sea por procesos físicos o metabólicos. Las ventajas de este proceso sobre los convencionales incluyen el bajo costo, altos rendimientos de remoción, mínima cantidad de lodos generados, y el potencial de la regeneración de la biomasa (Volesky *et al.*, 1990).

### 3.2.3 Biotecnología anaerobia sulfato-reductora para la bioprecipitación de metales pesados

Se ha reconocido ampliamente la capacidad de las bacterias sulfato reductoras para remover o recuperar metales pesados disueltos en las aguas residuales. Metales tales como el cobre, zinc, cadmio, plomo, níquel y fierro precipitan con el sulfuro que se produce en la sulfato-reducción de acuerdo a la reacción 3.5. Esta tecnología se ha demostrado que puede trabajar a escala real.

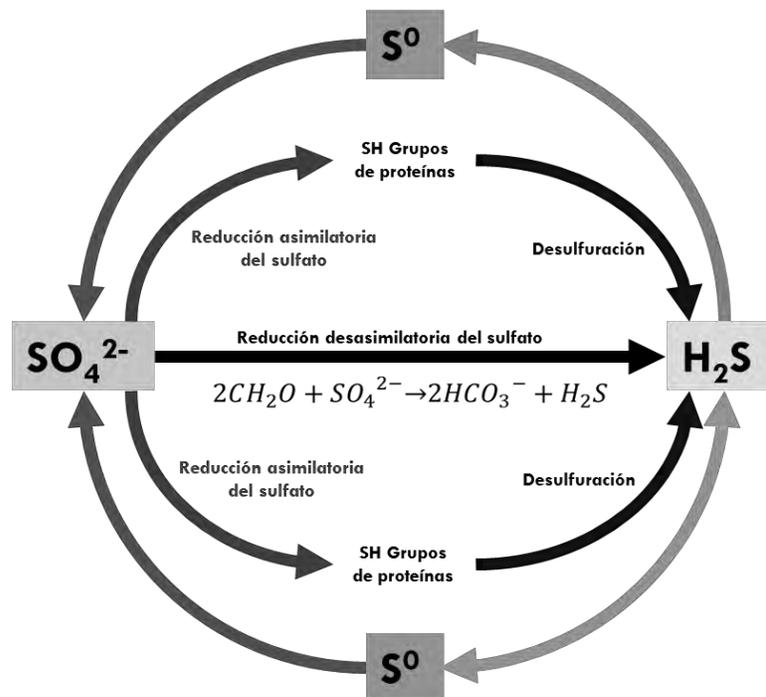


Donde  $\text{M}^{2+}$  = metal, tal como  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$

Los sulfuros metálicos son generalmente insolubles a pH neutro, mientras que algunos compuestos, tales como  $\text{CuS}$ , son insolubles a valores de pH tan bajo como 2 (Bhagat *et al.*, 2004, Lens *et al.*, 2008). Si los iones metálicos de estos precipitados están presentes en una alta concentración, ellos pueden ser recuperados para su reutilización en la industria (Van Haandel *et al.*, 1994).

Las bacterias sulfato-reductoras (BSR) son bacterias anaerobias tanto heterotróficas (usan compuestos orgánicos) como autotróficas (usan hidrogeno como donador de electrones y  $\text{CO}_2$  como fuente de carbono), reducen el sulfato a sulfuro por una vía desasimilatoria. Las BSR se encuentran en una gran variedad de ambientes debido a su capacidad de utilizar un amplio rango de sustratos y tolerar condiciones extremas (Villa-Gómez 2013).

En la Figura 3.1 se muestra el ciclo redox de las transformaciones del azufre. En donde se pueden ver los tres estados de oxidación del azufre que tienen importancia en la naturaleza: -2 (sulfhidrilo,  $\text{R-SH}$ , y sulfuro,  $\text{HS}$ ), 0 (azufre elemental,  $\text{S}^0$ ) y +6 (sulfato,  $\text{SO}_4$ ) (Madigan *et al.*, 2009).



**Figura 3.1.** Ciclo redox del azufre.

### 3.3. Biorreactores

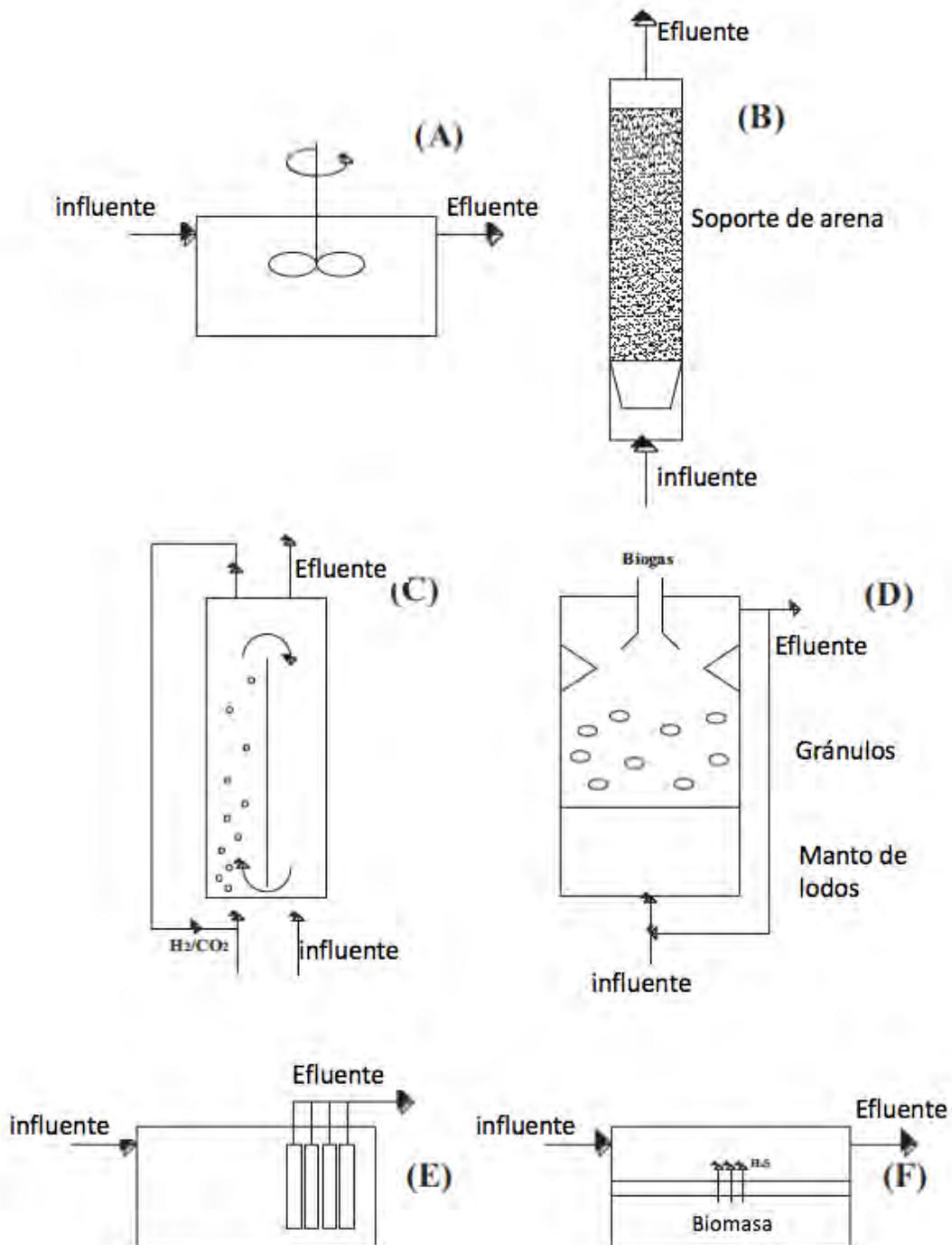
Un biorreactor es un recipiente o sistema que mantiene un ambiente biológicamente activo. Este proceso puede ser aeróbico o anaeróbico. un biorreactor busca mantener ciertas condiciones ambientales propicias (pH, temperatura, concentración de oxígeno, etc.) al organismo o sustancia química que se cultiva, en función de los flujos de entrada y salida. La biomasa es retenida dentro de biorreactores de acuerdo con las propiedades de adherencia de células. Así, biorreactores se pueden clasificar en dos grupos: reactores de lecho fluidizado y reactores de lecho fijo. En un reactor de lecho fijo, la biomasa se mantiene, ya sea por la formación de biopelículas en estática o suspendida materiales inertes o por la obstrucción de las partículas biológicas en los materiales de embalaje. Una biopelícula se define como una estructura compleja constituida por células y extracelular productos en formas alargadas o granulares.

En los reactores de lecho fluidizado, la biomasa se retiene mediante la formación de partículas biológicas de alta densidad y sedimentabilidad: gránulos. Lodo granular metanogénico y lodos de sulfato de reducción se componen de agregados microbianos que crecen por unión mutua de las células bacterianas en ausencia de un soporte. Se han aplicado numerosos diseños de biorreactores sulfato reductores para el tratamiento de agua con altas concentraciones de sulfatos y metales pesados (Monge *et al.*, 2015).

### **3.3.1 Biorreactores empleados en sulfato-reducción**

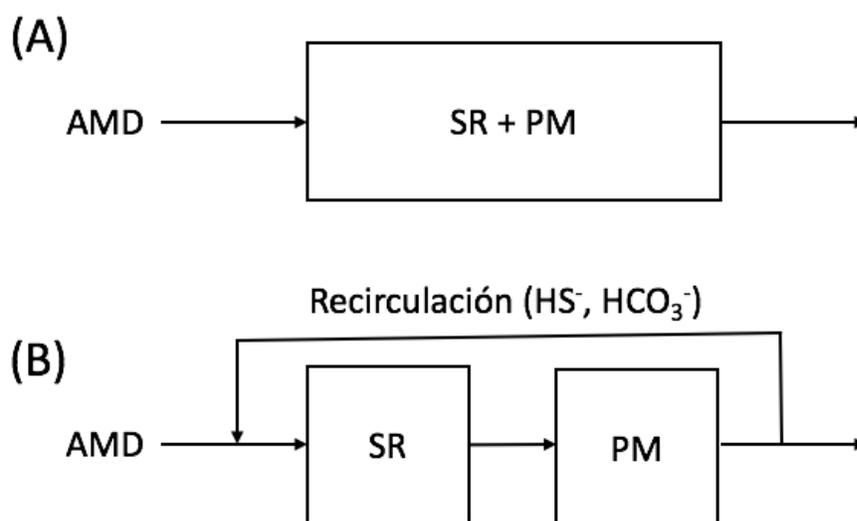
Como consecuencia del incremento en el interés de aplicar procesos biológicos para el tratamiento de drenajes ácidos de mina, se han desarrollado varios tipos de diseño de biorreactores, tales como: reactor continuo de tanque agitado (CSTR), reactores empacados (PBR), reactores agitados por gas (GLR), reactor de membrana (MBR), reactor de lecho fluidizado (FBR) y el reactor anaerobio de flujo ascendente (UASB). En la Figura 3.2 se representa esquemáticamente los diferentes tipos de configuración de reactores (Papirio *et al.*, 2013).

La sulfato-reducción biológica y la precipitación usando  $H_2S$  biogénico puede ser aplicada en una o dos etapas (Figura 3.3). El proceso de tratamiento de una etapa es económico, pero no es viable si el agua es muy ácida o contiene altas concentraciones de metales pesados. Sin embargo, se han utilizado sustancias alcalinas para controlar el proceso. Un ejemplo de este proceso es la utilización de un reactor UASB a escala real para el tratamiento de un efluente de una refinera de zinc en Holanda. Una desventaja es que los precipitados metálicos dentro del reactor son difíciles de remover (Kaksonen y Puhakka 2007).



**Figura 3.2.** Representación esquemática de biorreactores: (A) CSTR, (B) PBR, (C) GLR, (D) reactor UASB, (E) biorreactor de membrana inmersa (IMBR) y (F) biorreactor de membrana de separación (EMBR) (Papirio *et al.*, 2013).

La separación de la sulfato-reducción y la precipitación en unidades individuales, reduce la toxicidad de los metales y la acides en el proceso biológico. Así como también puede permitir la precipitación selectiva de metales controlando el pH y la concentración de  $H_2S$  en el precipitador. Este tipo de sistema es más costoso debido a que se necesita instrumentación más compleja y se ha aplicado con éxito en la mina de cobre Britania en Canadá (Kaksonen y Puhakka 2007).



**Figura 3.3.** Configuraciones para el tratamiento de drenaje ácido de mina (AMD): A) en una etapa y B) en dos etapas. SR = sulfato-reducción y PM = Precipitación del metal.

En lo que respecta a estudios realizados utilizando el sistema de dos etapas: (Sierra-Alvarez *et al.*, 2007) investigaron el uso de un sistema de tratamiento consistente en un biorreactor EGSB sulfidogénico (2.9L) y un reactor de cristalización con arena de cuarzo, simulaban efluentes de la industria de manufactura de semiconductores conteniendo cobre (66 mg/L) y sulfato (4.98 g/L). La remoción completa del metal ocurrió en el cristalizador. Así mismo estudios realizados por Valenzuela (2011) empleó un reactor EGSB de 3.2 L

y un sedimentador de 700 mL logró la remoción simultánea de cobre (300 mg/L) y sulfato (1.37 g/L) de un efluente simulado con eficiencias del 99%.

La configuración en dos etapas propuesta en estos trabajos fue ventajosa sobre los sistemas de una etapa debido a que permiten la recuperación de minerales valiables y aseguran la presencia de bajas concentraciones de metales en el efluente de recirculación, evitando la toxicidad en los microorganismos y reduciendo la contaminación/dilución de la biomasa activa con los sulfuros metálicos.

### **3.3.2 Biorreactor UASB**

El biorreactor UASB fue propuesto como un proceso de tratamiento anaerobio eficiente y estable para las aguas residuales. Este concepto se basa en la formación de un lodo granular, agitación natural causada por la producción de gas y un separador sólido-gas. El sistema UASB se ha utilizado ampliamente para diversos tratamientos de aguas residuales, como las aguas residuales ricas en carbohidratos. La capa de lodos está formada por gránulos (pequeñas agrupaciones) de microbios (0.5 a 2 mm de diámetro), gránulos que por su propio peso se resisten a ser arrastrados por el flujo ascendente. Los microorganismos en la capa de lodos degradan los compuestos orgánicos. Como resultado se liberan gases (metano y bióxido de carbono). Las burbujas ascendentes mezclan los lodos sin necesidad de piezas mecánicas. Las paredes inclinadas vuelcan el material que alcanza la superficie del tanque. El efluente clarificado es extraído de la parte superior del tanque. Después de varias semanas de uso, se forman gránulos más grandes de lodos que, a su vez, actúan como filtros de partículas más pequeñas al ir subiendo el efluente por la capa de lodos. Dado el régimen ascendente, los organismos que forman los gránulos son acumulados, mientras que los demás son arrastrados por el flujo. El gas que asciende hacia la superficie es recolectado en un domo y puede ser usado como fuente de energía (biogás) (Sawayama *et al.*, 2000).

En este tipo de reactores, las bacterias metanogénicas compiten por el sustrato (acetato, H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>) con las bacterias sulfato-reductoras, lo que ocasiona una baja en la producción del H<sub>2</sub>S y alcalinidad. Otras de las desventajas con la sulfato-reducción en UASB, es la lenta granulación con su respectiva desintegración del gránulo.

### **3.3.3 Tratamiento de aguas contaminadas con metales en reactores UASB**

Se ha reportado el uso de reactores UASB para la remoción de metales pesados bajo condiciones sulfato reductoras: (de Lima *et al.*, 1996) trabajaron con un reactor UASB de 13 litros y observaron la remoción de un 96% de níquel el cual se acumuló en los lodos, de igual forma (Certucha *et al.*, 2009), en un reactor UASB de 0.8L observaron la acumulación de cobre en los lodos con una eficiencia de remoción del 98%. Hammack y Dijkman (1999) en un reactor UASB a escala real demostraron que se pueden tratar varios efluentes de una mina. Cuando se trabaja en una sola etapa para la remoción de metales pesados, estos se acumulan en la biomasa de ahí la importancia de trabajar en dos etapas, una etapa en donde se lleve a cabo la sulfato-reducción y otra en donde se lleve a cabo la precipitación. Es por ello que en el presente trabajo se propuso el diseño de dos etapas.

## **4. MATERIALES Y METODOS**

### **4.1. Lodo granular anaerobio**

La biomasa, constituida por un consorcio bacteriano se obtuvo de la planta de tratamiento de aguas residuales de la industria cervecera Corona; ubicada en Ciudad Obregón, Sonora. Las características físicas del lodo fueron: ST (52.63 g/L), SV (39.8 g/L), SF (12.83 g/L).

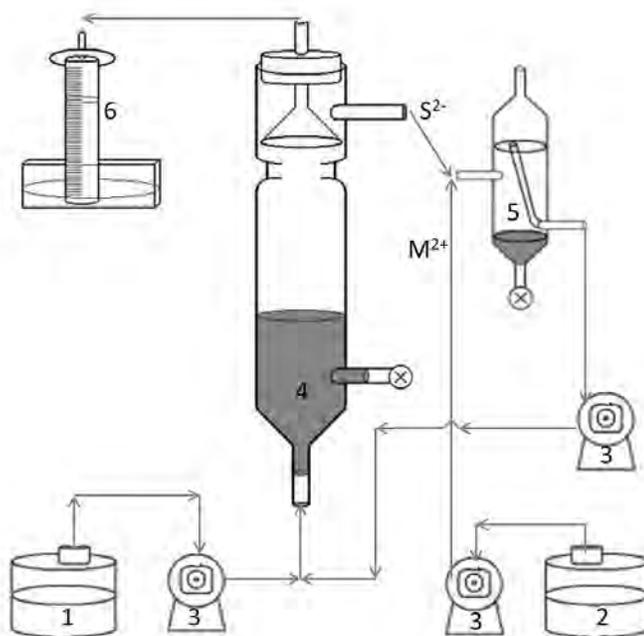
### **4.2. Agua residual proveniente de la industria minera**

El muestreo de las aguas fue realizado en el Río San Pedro, en los sitios reportados con concentraciones de cobre de 2.08-136 ppm. El Río San Pedro se encuentra localizado al norte del estado de Sonora, México, entre los paralelos 30 ° 52 ' y 31° 20' latitud norte y entre 110 ° 06 ' y 110 ° 31' longitud oeste, este cuerpo de agua recibe escorrentías de jales mineros en desuso (Gómez-Álvarez *et al.*, 2008). El lugar muestreado fue en el sitio localizado en, latitud 30°59`45" y longitud 110°17`22". Las características del agua fueron (ppm): pH (3.21), ST 73, SV 25, DQO 128, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> 1886, Cu 4.0, Fe 5.0, Zn 23, Mn 3.0.

### **4.3. Estudios en continuo**

El reactor UASB fue de vidrio con un volumen de 1230 mL, una altura de 0.35 cm y un diámetro interno de columna de 7 cm (Figura 4.1) fue inoculado con 369 mL de lodo anaerobio metanogénico. Las condiciones de operación fueron: un tiempo de residencia hidráulica (TRH) de 1 d, un flujo de alimentación (F) de 1.230 L/d ±0.10. La temperatura se mantuvo a 30°C. Se reguló el pH dentro del reactor (pH 7). El reactor fue alimentado con medio mineral a diferentes

relaciones  $DQO/SO_4^{2-}$ . El biogás generado fue recolectado en una columna de vidrio que contenía solución salina saturada a pH 2. La solución de metales sin acondicionar fue agregada a la salida del reactor en con el fin de que reaccionará con los sulfuros producidos por éste, los cuales fueron captados en un sedimentador que se encontraba conectado a la salida del reactor para evitar su ingreso al sistema. El sedimentador consistió en un recipiente de vidrio con volumen de 0.77 L, 20 cm de alto y 6.6 cm de diámetro. Por último, el efluente sin los metales fue recirculado con el fin de remover los sulfatos y la materia orgánica contenidos en las aguas reales.



**Figura 4.1.** Representación esquemática del reactor UASB. 1) Influyente de medio mineral, 2) Influyente solución real de metales 3) Bombas peristálticas, 4) Biomasa del reactor UASB, 4) Lodo granular anaerobio, 5) Sedimentador de sulfuros metálicos, 6) Medidor del biogás.

El estudio en continuo de sulfato-reducción tuvo una duración de 76 días y estuvo constituido de 3 etapas llamadas: Etapa de Arranque (I), Etapa de Adaptación (II) y Etapa de Bioprecipitación (III). El reactor fue alimentado con un medio mineral con una relaciones DQO/  $\text{SO}_4^{2-}$  de 2.5, 1.16, 0.6 y 0.76, en donde la relación de 0.6 es la estequiométrica necesaria para que la degradación de la materia orgánica se realice únicamente por sulfato-reducción. Se monitorearon diariamente el pH, la relación de alcalinidades y las concentraciones de DQO,  $\text{SO}_4^{2-}$  y sulfuro. Adicionalmente, se determinó la concentración de los metales cobre, fierro, zinc y manganeso en la última etapa. El medio mineral usado se describe en la Tabla 4.1.

**Tabla 4.1.** Medio mineral

		Elementos traza	
Compuesto	mg/L	Compuesto	mg/L
NH <sub>4</sub> Cl	1045	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	2000
KCl	1044	MnCl <sub>2</sub>	500
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	169	EDTA	500
MgSO <sub>4</sub> 7H <sub>2</sub> O	1057	Na <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	100
CaCl <sub>2</sub> 2H <sub>2</sub> O	50	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	50
NaHCO <sub>3</sub>	125	ZnCl <sub>2</sub>	50
Extracto de levadura	20	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> ·4H <sub>2</sub> O	50
Dextrosa	1000	AlCl <sub>3</sub>	50
Elementos traza	1 mL	NiCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	50
		CoCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	50
		CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	50
		HCl concentrado	1mL/L
		EDTA=Ácido	
		etilenodiaminotetracético	

## **4.4. Métodos analíticos**

### **4.4.1 Demanda Química de Oxígeno (DQO)**

Se determinó la DQO mediante la técnica de reflujó cerrado. La técnica se basa en que el ion dicromato oxida la materia orgánica presente, lo cual resulta en el cambio de estado del cromo de  $\text{Cr}^{6+}$  a  $\text{Cr}^{3+}$ . El ion crómico formado absorbe fuertemente a una longitud de onda de 620 nm. Se tomaron las muestras a la entrada y salida del reactor. A 2 mL de muestra, se les adicionó 1 mL de solución digestora de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  con sulfato de mercurio y 2 mL de ácido sulfúrico con sulfato de plata, posteriormente se homogenizaron en un agitador durante un minuto y se digirieron en una parrilla de calentamiento a 150 °C durante dos horas. Se cuantificó la concentración DQO en un espectrofotómetro UV visible a 620 nm y haciendo uso de la curva estándar de glucosa.

### **4.4.2 Sólidos**

Los sólidos se determinaron de los lodos del reactor al inicio y al final de las pruebas, así como también de los estudios en lote. Se lavaron los crisoles y se calentaron en la mufla a 550 °C durante una hora; posteriormente se pasaron al desecador para que se enfriaran antes de pesarlos. Una vez obtenido este peso, se registró como “peso del crisol”. Se pesó 1 g de lodo por triplicado y se colocaron en los crisoles, después se colocan en una estufa a 100 °C hasta que se elimine el agua remanente, posteriormente se pasaron al desecador, se pesaron y se anotó este peso como “peso seco a 100 °C”. Los residuos, se calcinaron a 550 °C durante 30 minutos y se pasaron al desecador, tomándose este peso como “peso de ceniza a 550 °C”. Una vez obtenidos los tres pesos, se procedió a determinar los sólidos totales, fijos y volátiles de la siguiente manera:

$$\text{Sólidos Totales} = \frac{\text{Peso seco a } 100\text{ }^{\circ}\text{C} - \text{Peso del crisol}}{\text{Peso de muestra}} = \left[ \frac{\text{g}}{\text{g}_{\text{lodo}}} \right] \quad (\text{Ec. 4.1})$$

$$\text{Sólidos Fijos} = \frac{\text{Peso de ceniza a } 550\text{ }^{\circ}\text{C} - \text{Peso del crisol}}{\text{Peso de muestra}} = \left[ \frac{\text{g}}{\text{g}_{\text{lodo}}} \right] \quad (\text{Ec. 4.2})$$

$$\text{Sólidos Suspendidos Volátiles} = (\text{Sólidos Totales} - \text{Sólidos Fijos}) = \left[ \frac{\text{g}_{\text{SSV}}}{\text{g}_{\text{lodo}}} \right] \quad (\text{Ec.4.3})$$

### 4.4.3 Determinación de sulfatos

El ión sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), en un medio electrolítico-ácido, reacciona con cloruro de bario ( $\text{BaCl}_2$ ) para formar sulfato de bario insoluble ( $\text{BaSO}_4$ ). La absorbancia de la suspensión de  $\text{BaSO}_4$  se mide en un espectrofotómetro a una longitud de onda de 420 nm y la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  se determina por relación de las lecturas con una curva estándar (Kolmert *et al.*, 2000).

Preparación de las Muestras.

Colectar 10 mL de muestra de efluente en un tubo con tapa de rosca y cerrar. Colocar 150 mL de solución 2 N de acetato de zinc en un tubo de ensayo clínico con tapón de caucho. Tomar 3 mL de la muestra y mezclar inmediatamente con la solución de acetato de zinc. Tapar y homogenizar en vórtex o manualmente. Dejar sedimentar durante 10 a 20 min o centrifugar a 3000 rpm durante 5 min. tomar el sobrenadante y filtrar con filtros con tamaño de poro de 0.22  $\mu\text{m}$ .

Determinación de sulfatos.

Tomar 2.5 mL de la muestra de influente o efluente tratado (con o sin dilución), colocándolas en tubos con tapa. Adicionar 2.5 mL del reactivo acondicionador, tapar y mezclar unos segundos. Adicionar 0.1768 g de  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (60 mg de  $\text{BaCl}_2$ ). Tapar y mezclar en vórtex a máxima velocidad, durante 30 segundos. Inmediatamente, transferir las mezclas individualmente a una celda de vidrio o

cuarzo para su lectura espectrofotométrica. Comparar las absorbancias con una curva estándar de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Kolmert *et al.*, 2000).

Preparación del Reactivo Acondicionador.

Pesar 150 g de  $\text{NaCl}$  y colocarlos en un matraz volumétrico de 1L. Tomar con una probeta de vidrio 100 mL de glicerol puro (126 g) y adicionarlos a la sal. Medir 200mL de etanol (95%) y lavar con pequeñas porciones la probeta con glicerol. Verter los lavados y el etanol restante en la mezcla de sal-glicerol. Adicionar 300 mL de agua deionizada y 60 mL de  $\text{HCl}$  (12.1M). Disolver los componentes y aforar a 1L con agua deionizada (Kolmert *et al.*, 2000).

Preparación de Estándar de Sulfato 1000 mg  $\text{SO}_4^{2-}/\text{L}$ .

Pesar 0.1478g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y colocarlos en matraz volumétrico de 100mL. Adicionar 50mL de agua deionizada, disolver y aforar a 100 mL. A partir del estándar realizar una curva de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  por triplicado con diluciones seriadas, utilizando concentraciones en el rango de 0 a 600  $\text{mgSO}_4^{2-}/\text{L}$ .

#### **4.4.4 Determinación de sulfuros**

El ión sulfuro se determinó por el método yodométrico (Métodos Estándar para el análisis de aguas residuales, 1995), que se basa en la capacidad oxidante débil del yodo frente a un reductor fuerte como es el ion sulfuro, en medio ácido, que consiste en una titulación inversa del yodo que se lleva a cabo de la siguiente manera:

En un matraz Erlenmeyer de 100 mL se colocan 10 mL de agua destilada, 10 mL de la solución de yodo 0.025 N, 1 mL de  $\text{HCl}$  3 N, 5 mL de la muestra y 5 gotas de almidón como indicador, inmediatamente con ayuda de una bureta se procede a la titulación con la solución de tiosulfato de sodio 0.025 N. Se lee los mililitros gastados y se realiza el cálculo de los sulfuros con la ecuación 4.4:

$$S^{2-} \left( \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{(A \cdot B) - (C \cdot D)}{V} \times \text{meqS}^{2-} \quad (\text{Ec. 4.4})$$

Dónde:

A= mL solución de yodo

B= Normalidad solución de yodo

C= mL solución de tiosulfato

D= Normalidad de la solución de tiosulfato

V= Volumen de la muestra (mL)

meqS<sup>2-</sup>= 16000 mgS<sup>2-</sup>

Cabe mencionar que la muestra fue tomada directamente del interior del reactor, y la titulación se realizó en el periodo de los siguientes 30 segundos, ya que el ion sulfuro es un gas volátil.

#### 4.4.5 Relación de alcalinidad

La relación de alcalinidad ( $\alpha$ ) es un método que estima la capacidad de amortiguamiento del sistema, a través de la medida indirecta de ácidos grasos volátiles y bicarbonato, la relación debe mantenerse de 0.6-0.9 lo que indica una alcalinización eficiente (Jenkins *et al.*, 1983). Del efluente del reactor se tomaron muestras de 25 mL, se titularon con una solución 0.02 N de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hasta un pH 5.75 (promedio al que se titulan el 80 % de los carbonatos), la titulación se continuó hasta un pH 4.3 (promedio al que se titulan los AGV). Los volúmenes gastados fueron registrados, calculándose la relación de alcalinidades de acuerdo a la ecuación 4.5.

$$\alpha = \frac{\text{Alc}(\text{HCO}_3^-)_{5.75}}{\text{Alc}(\text{AGV})_{4.3}} \quad (\text{Ec. 4.5})$$

Donde:

$\text{Alc}(\text{HCO}_3^-)_{5.75}$  = mL ácido consumido para llevar el pH original a 5.75.

$\text{Alc}(\text{AGV})_{4.3}$  = mL ácido consumido para llevar el pH original a 4.3.

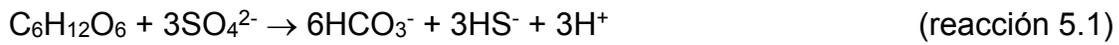
## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1. Desempeño del reactor UASB en la degradación de la materia orgánica

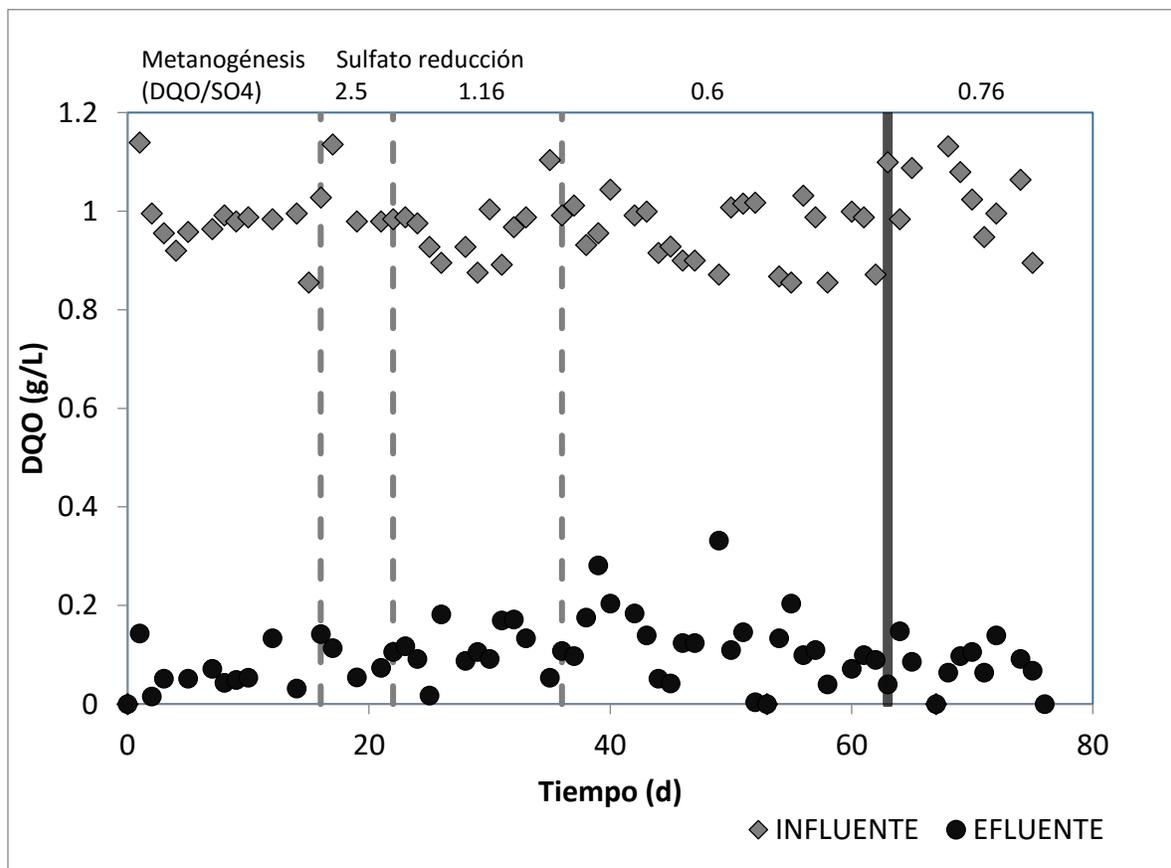
En las Figuras 5.1y 5.2 se observa el comportamiento del reactor en cuanto al consumo de la materia orgánica, durante los primeros 15 días se arrancó el reactor en condiciones metanogénicas a una carga orgánica de 1.2 gDQO/L.d con el fin de activar la biomasa la cual provino de un reactor UASB metanogénico de la industria cervecera. Durante este periodo se logró una eficiencia del 96% en el consumo de la DQO (Figura 5.2). Posteriormente, en el día 16, al medio de alimentación se le adicionó sulfato de sodio de manera creciente hasta llegar a la relación DQO/SO<sub>4</sub> de 0.6 (día 36) con el objetivo de aclimatar el reactor a condiciones sulfato reductoras, durante este periodo (días 36- 63) la eficiencia permaneció en un 88% a una carga de 1.12 gDQO/L.d. Por último, una vez activado el reactor sulfato-reductor, en el día 64 se conectó el efluente de aguas reales en una relación 1:1 a la salida del reactor antes del precipitador. La adición de la solución ácida conteniendo los cuatro metales (Cu 4, Fe 5, Zn 23, Mn 3 mg/L) y su posterior recirculación causó que la concentración de sulfatos en el influente disminuyera con lo que la relación DQO/SO<sub>4</sub> aumento a 0.76, durante este periodo no se observó un efecto negativo en la remoción de la materia orgánica, la cual permaneció en un 90%.

En la Figura 5.3 se observa la relación de alcalinidad y el pH de salida del biorreactor. Durante el desarrollo experimental, el reactor fue alimentado con un pH de entrada de 7.5 y la relación de alcalinidad en el periodo metanogénico permaneció en un valor de 0.82, sin embargo al cambiar a las condiciones sulfato reductoras se observó una disminución en el valor de la relación de 0.61 en el día 55. En el día 56 el pH de salida bajo a 5.6 por lo que se le añadió 2 g/L de bicarbonato al medio de alimentación con lo cual el pH aumento a 7.9 y se recuperó la relación de alcalinidad con un valor de 0.86 la cual permaneció en este valor

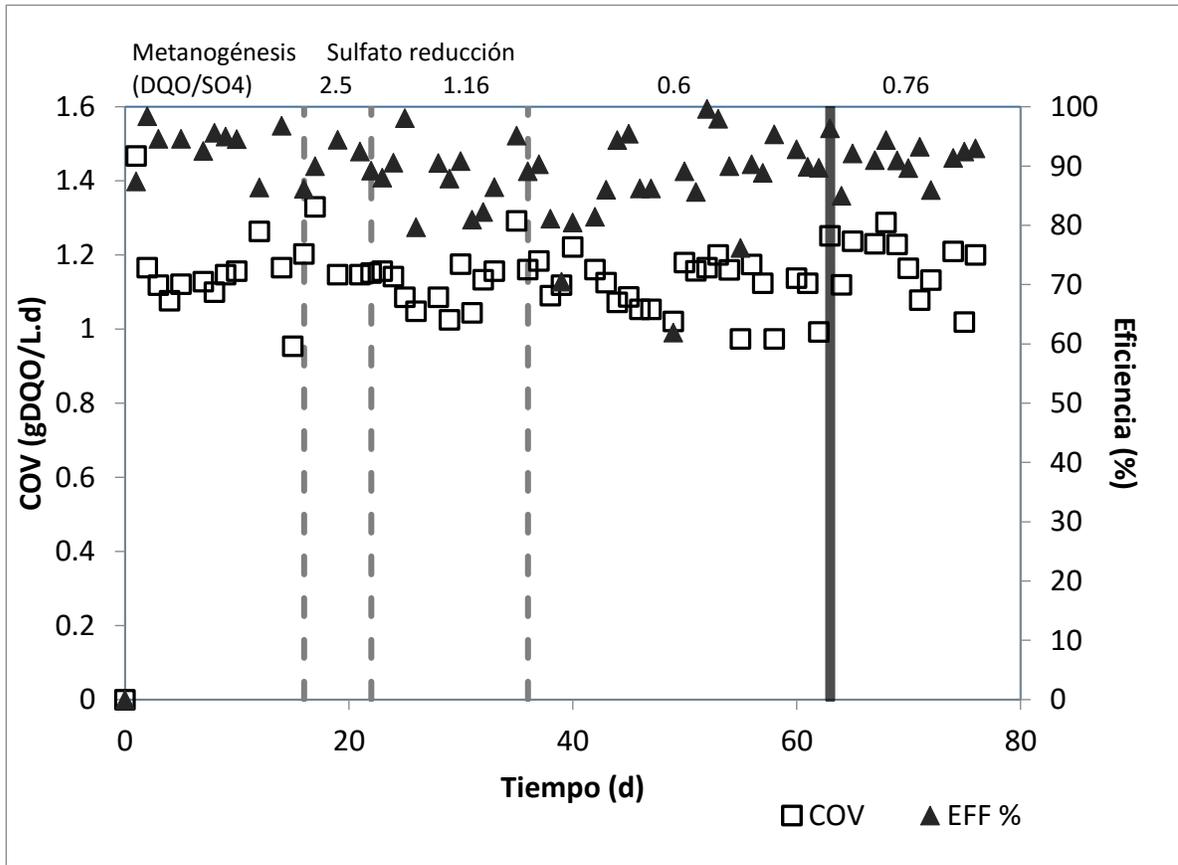
durante el periodo de la bioprecipitación. La disminución en la relación de alcalinidad durante el periodo de sulfato-reducción posiblemente se debió a un exceso en la producción de iones hidrogeno de acuerdo a la reacción 5.1 y con la adición del bicarbonato se neutralizo mejorando la relación de alcalinidad al tener una mayor cantidad de iones bicarbonato.



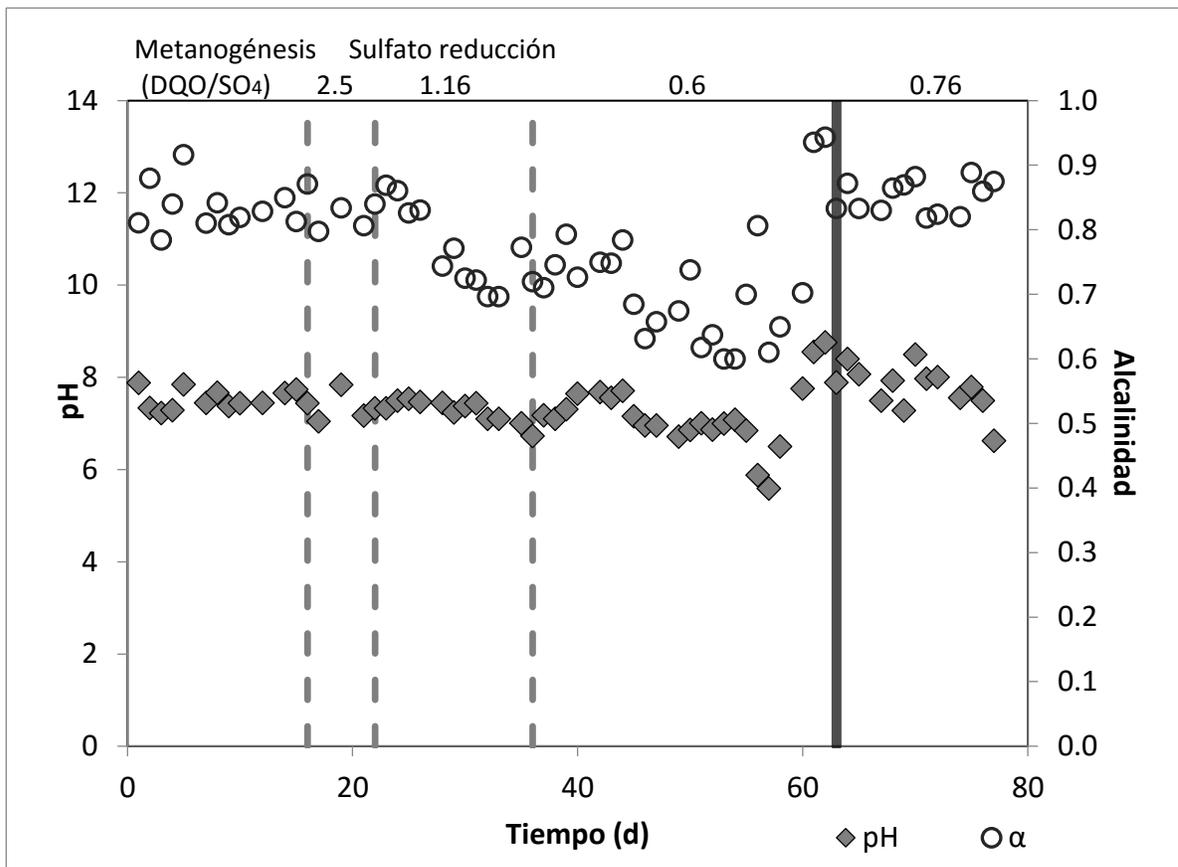
Según Barton y Tome (1995), las BSR crecen mejor bajo condiciones levemente alcalinas, en un relativamente estrecho rango de pH (entre 7.0 y 7.8). Sin embargo, se han encontrado BSR con capacidad de tolerar ambientes levemente ácidos (pH 4.0) así como también especies con capacidad de desarrollarse en ambientes alcalinos (pH 9.5)



**Figura 5.1.** Consumo de la materia orgánica del reactor sulfato-reductor



**Figura 5.2.** Comportamiento de la carga orgánica volumétrica y eficiencia de remoción del reactor sulfato-reductor



**Figura 5.3.** Comportamiento del pH y de la relación de alcalinidad del reactor sulfato-reductor.

## 5.2. Remoción del sulfato y producción de sulfuro

Durante el periodo de aclimatación a condiciones sulfato reductoras en la Figura 4.4 se observa que al aumentar la producción de sulfato no mejoró la producción del ión sulfuro permaneciendo en un valor promedio de  $3.5 \pm 0.2$  mmol/L (112 ppm), con una caída en el porcentaje de conversión de sulfato a sulfuro de un 37 a 21% (Tabla 5.1). Sin embargo durante el periodo de bioprecipitación la relación DQO/SO<sub>4</sub> de 0.76 favoreció dicha conversión con un valor 60% y una producción de sulfuro de 9.5 mmol/L (270 ppm).

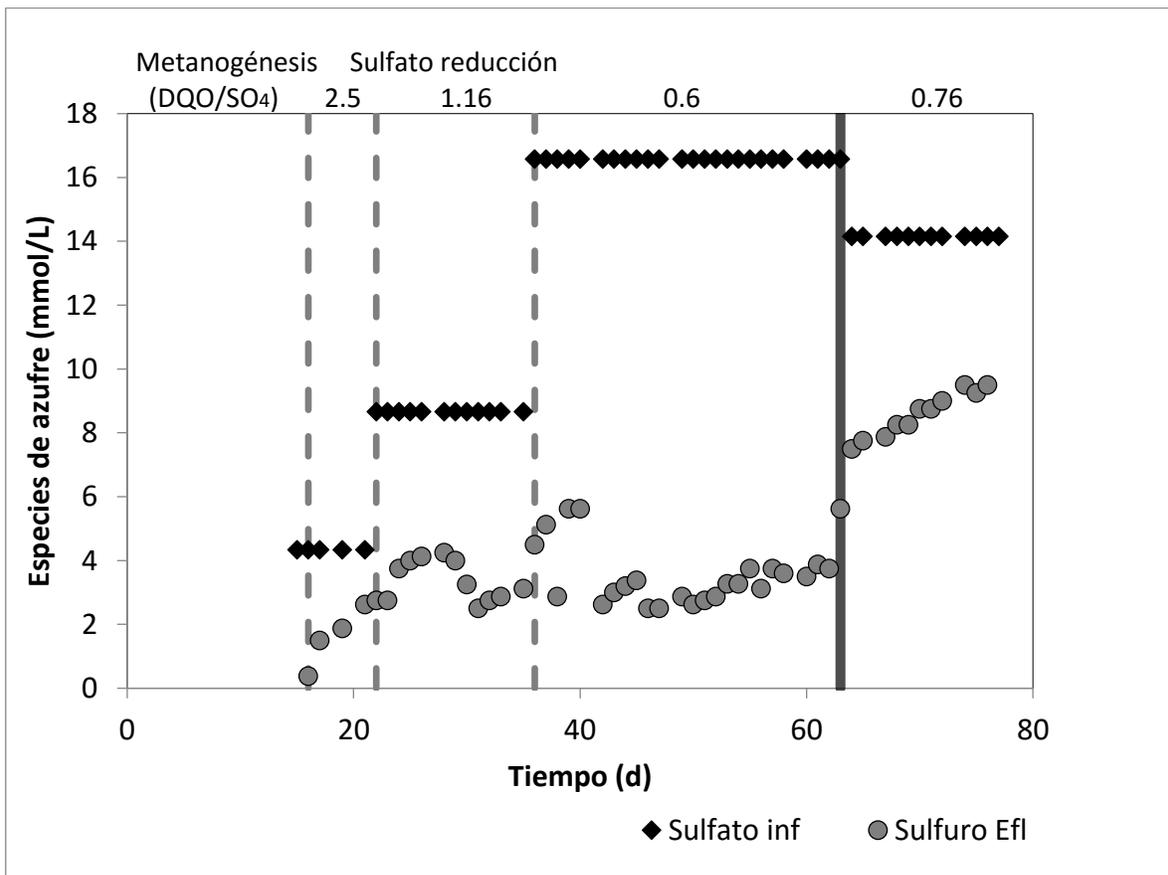


Figura 5.4. Especies de azufre: Alimentación de sulfato y producción de sulfuro.

**Tabla 5.1.** Periodos de alimentación del reactor sulfato-reductor de flujo ascendente.

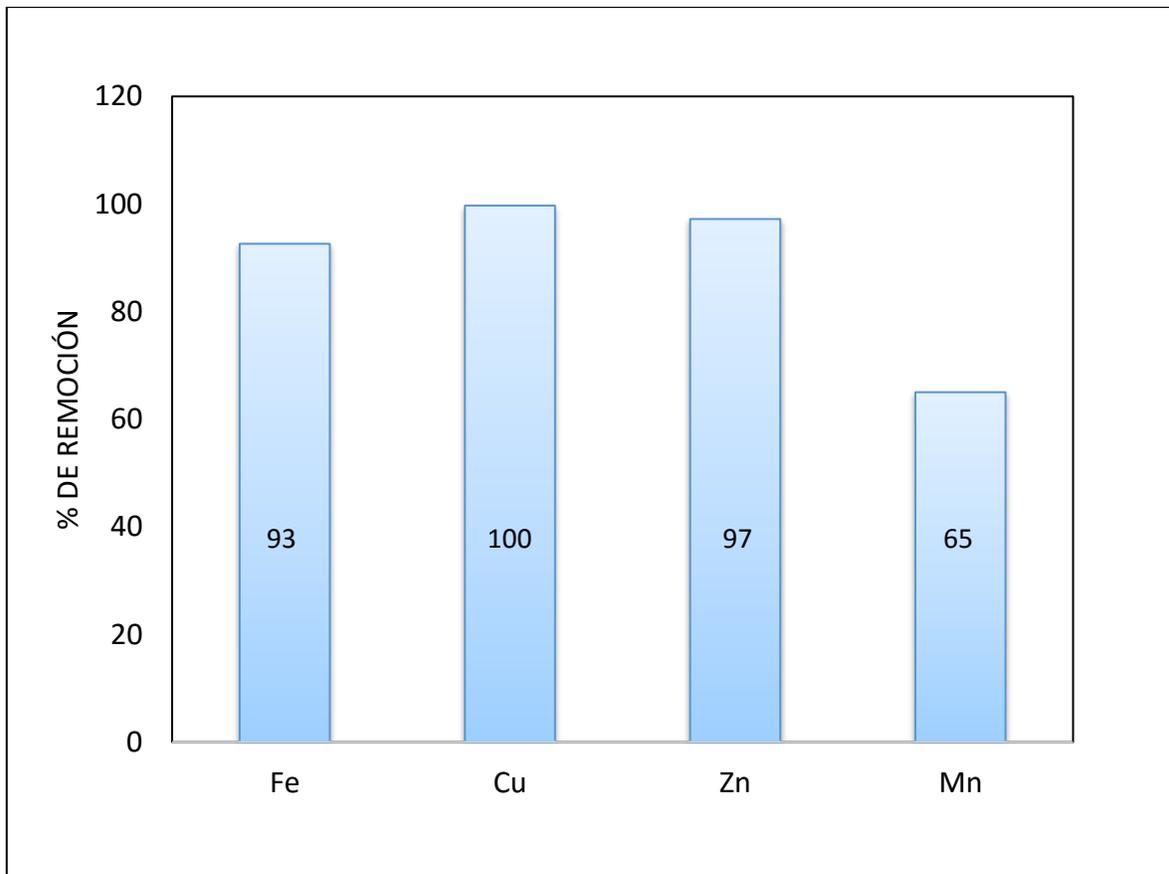
Periodo	DQO (ppm)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mmol/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (ppm)	DQO/SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HS <sup>-</sup> (mmol/L)	HS <sup>-</sup> (ppm)	% de conversión SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> a HS <sup>-</sup>
16-21	1030.6	4.3	412.8	2.50	1.6	51	37
22-35	960.6	8.6	825.6	1.16	3.3	107	39
36-63	953.8	16.6	1593.6	0.60	3.5	112	21
64-76	1030.8	14.15	1358.4	0.76	8.4	270	60

### 5.3. Bioprecipitación de metales pesados

En la Figura 5.5 se muestra el porcentaje de remoción de los metales en donde se observa que el cobre fue removido en su totalidad mientras que el Mn fue el metal que menos se eliminó con un 65%. Este comportamiento pudo deberse a la influencia que tiene el pH en la formación de complejos y a la solubilidad de los mismos.

La modelación de la especiación química es un procedimiento que nos dice la medida de las interacciones metal-ligando las cuales son cuantificadas como porcentaje de las concentraciones totales de cualquier componente en la solución. La especiación se refiere a la forma química de un ion metálico o ligando con respecto al estado de valencia, la concentración de los complejos y los iones metálicos libres en solución en equilibrio con los precipitados sólidos. Los programas para la simulación por computadora de la química de soluciones se basan en la ley de acción de masas así como de balance de masas y resuelven relaciones complejas de balance de masas en términos de iones metálicos y ligando (Bromfield *et al.*, 2000). En este estudio se utilizó un paquete de modelación computacional de equilibrio de especiación geoquímica llamado MEDUSA®. Una

limitación de este tipo de estudios es que asume que todos los procesos ocurren en el equilibrio ya que los efectos cinéticos no son tomados en cuenta.

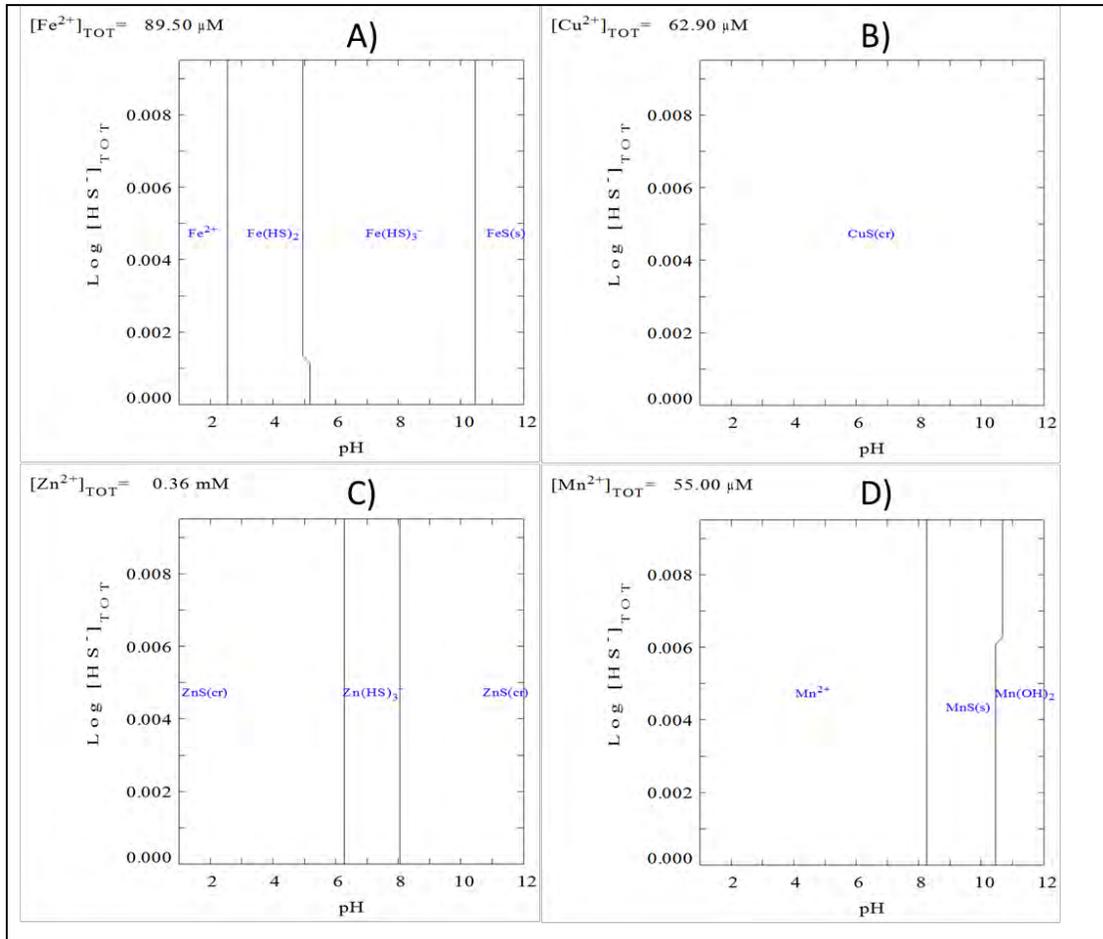


**Figura 5.5.** Porcentaje de remoción de los metales pesados por el sistema biorreactor-precipitador.

Utilizando el programa MEDUSA® se realizaron los diagramas de especiación de los complejos formados de acuerdo a la cantidad de sulfuro, el pH del efluente y las concentraciones de metales pesados presentes en las aguas residuales utilizadas en este estudio durante la etapa de bioprecipitación (Fe 5, Cu 4, Zn 23 y Mn 3 ppm). En la Figura 5.6 se observa que el complejo sulfuro de cobre (CuS) se forma a cualquier pH lo cual corrobora su completa bioprecipitación ya que además es un compuesto muy insoluble. El manganeso permanece en solución como ion  $Mn^{2+}$

hasta un pH de 8.2, para después formar el sulfuro de manganeso (MnS) pero de acuerdo al pH de 7.97 del efluente del reactor no se logró la completa formación del complejo lo cual se evidenció en la poca eliminación del metal (Figura 4.5). En cuanto al hierro y al zinc, el sulfuro de hierro (FeS) el cual es el complejo que precipita, se forma hasta un pH de 11.4 pero se forman otros compuestos como el hidrogenosulfuro de hierro II (Fe(HS)<sub>2</sub>) y su forma ionizada el (Fe(HS)<sup>3-</sup>) los cuales podrían ya sea precipitar o adsorberse en la biomasa durante la recirculación del efluente y finalmente el Zn forma la forma ionizada del sulfuro ácido de zinc (Zn(HS)<sup>3-</sup>) en un rango de pH 6.2 a 8 y la forma insoluble sulfuro de zinc (ZnS) se forma tanto a pH bajos (menores a 6.2) como altos (mayor de 8) por que la eliminación observada pudo deberse a fenómenos de adsorción con la biomasa como lo observado por de Lima *et al.*, (1996), Certucha *et al.*, (2009) y Hammack y Dijkman (1999). Cada metal precipita a una concentración única de sulfuro o potencial S<sup>2-</sup> (pS), la cual está directamente relacionada a la solubilidad del producto de sulfuro metálico (Lens *et al.*, 2008).

Un factor que también pudo influir en la precipitación fue la concentración del ion sulfuro el cual se encontraba en exceso respecto a la concentración de los iones metálicos. Veeken *et al.*, (2002) demostraron que la adición estequiométrica del sulfuro a la solución de iones metálicos favorece la precipitación con bajas concentraciones de metales y sulfuros en los efluentes.



**Figura 5.6.** Complejos formados modelados por el programa MEDUSA® empleando las concentraciones de metales pesados y ion sulfuro durante la etapa de Bioprecipitación.

## 6. CONCLUSIONES

El proceso de la producción de sulfuro biogénico en el reactor UASB fue eficiente para la remoción de metales pesados y sulfatos contenidos en aguas reales provenientes de Río San Pedro.

La producción del ion sulfuro fue mejor cuando se trabajó a una relación DQO/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> de 0.76 que en la relación estequiométrica de 0.6 posiblemente a que el reactor tuvo más tiempo de aclimatación lo cual favoreció la actividad de las bacterias sulfato-reductoras.

La bioprecipitación en dos etapas la sulfato-reducción y la precipitación de los sulfuros metálicos ocurrieron por separado. El sulfuro se transfirió del biorreactor al precipitador y el líquido se pudo recircular. Los sulfuros metálicos insolubles fueron retenidos en el precipitador ya que también funciono como clarificador. Sin embargo para el caso de los metales Mn, Zn y Fe según la simulación por MEDUSA, no se formaron las especies que principalmente precipitan por lo que la eliminación de estos pudo ocurrir por fenómenos de adsorción con la biomasa ya que después del precipitador el efluente se recirculaba al reactor.

Como recomendación se tiene que estudiar la bioprecipitación selectiva de los iones metálicos colocando varios precipitadores en serie a la salida del reactor controlando el pH o nivel de sulfuro de manera independiente en cada precipitador así como determinar las especies que fueron tanto precipitadas como adsorbidas por la biomasa.

## 7. REFERENCIAS

- Ahalya T, Ramachandra Kanamad R. (2003). Biosorption of Heavy Metals. *Res J Chem Environ.*; 7:4.
- Alvarez M.T., Crespo C. & Mattiasson B. (2007). Precipitation of Zn(II), Cu(II) and Pb(II) at bench-scale using biogenic hydrogen sulfide from the utilization of volatile fatty acids. *Chemosphere*, 66, 9, 1677–1683.
- Ambientum.com (Edición febrero 2002) - Publicación mensual del portal [ambientum.com](http://ambientum.com)
- Andalib M., Nakhla G., McIntee E. y Zhu J. (2011). Simultaneous denitrification and methanogenesis (SDM): Review of two decades of research. *Desalination Elsevier*.
- Altaş L. (2008). Inhibitory effect of heavy metals on methane-producing anaerobic granular sludge. *Journal of Hazardous Materials*. Article in press. 6p. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.06.048.
- Barton L. L. and Tomei F. A. (1995) Characteristics of sulphate reducing bacteria. In: Barton L. L. (Editor), *Biotechnology Handbooks: Sulphate Reducing Bacteria*, Plenum Press, New York.
- Bhagat M., Burgess J.E., Antunes A.P.M., Whiteley C.G. & Duncan J.R. (2004). Precipitation of mixed metal residues from wastewater utilising biogenic sulphide. *Minerals Engineering*. 17(7-8), pp. 925-932.
- Bina B., Kermani M., Movahedian H. y Khazaei Z. (2006). Biosorption and recovery of copper and zinc from aqueous solutions by nonliving biomass of marine brown algae of *Sargassum* sp. *Pak. J. Biol. Sci.*, 9(8), pp. 1525-1530.
- Bromfield T. C., Dlamini T. H., Marsicano F. y Coville N. J. (2000) Precipitated iron Fischer-Tropsch catalysts: The effect of sulfide ions. *Memorias del 12<sup>th</sup> International Congress on Catalysis, studies in surface science and catalysis*, Elsevier, 1133-1138.

- Cañizares-Villanueva RO. Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana. *Rev Latinoam Microbiol* 2000; 42:131–43.
- Cervantes F. J., Pavlostathis S. G. y van Haandel A. C. (2006). *Advanced biological treatment processes for industrial wastewaters. Principles and applications*. IWA publishing. London. Pp 321-331.
- Dar SA, Kuenen JG, Muyzer G (2005) Nested PCR-denaturing gradient gel electrophoresis approach to determine the diversity of sulfate-reducing bacteria in complex microbial communities. *Appl Environ Microbiol* 71:2325–2330
- Ecoamérica. (MAYO 2007). *Minería y medio ambiente*.
- Esponda A. (2001). Arranque de un sistema experimental de flujo vertical a escala piloto de tipo humedal artificial para el tratamiento de aguas residuales. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- Ertugay N. & Bayhan Y.K. (2008). Biosorption of Cr (VI) from aqueous solutions by biomass of *Agaricus bisporus*. *Journal of Hazardous Materials*. 154(1-3), pp. 432-439.
- Gamonal Pajares P. (2002). Tratamiento de drenaje de ácidos de minas en humedales construidos. Trabajo de fin de carrera. Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima Perú.
- Gastélum Rosas C. J. (2014). Inmovilización de biomasa sulfato-reductora en zeolita clinoptilolita en un reactor anaerobio de lecho fijo. Tesis de Licenciatura del Programa de Ingeniero Químico, Universidad de Sonora.
- Gómez-Álvarez A. (2001). Evaluación de la calidad física y química del agua y sedimento del Río San Pedro, Sonora, México, durante el período 1997-1999. Tesis de maestría en ciencias de la ingeniería. Departamento de Ingeniería química y metalurgia. *Universidad de Sonora, Mexico*. 238p.

- Hammack R.W. y Dijkman H. (1999). The application of bacterial sulfate reduction treatment to severely contaminated mine waters: Results of three years of pilot plant testing, in Proc. of Copper 99-Cobre 99 International Conference, Phoenix, Arizona (USA), October 10–13, 1999, Vol. IV: Hydrometallurgy of Copper (Eds: S. K. Young, D. B. Dreisinger, R. P. Hackl, D. G. Dixon), The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, PA (USA), 97–111
- Kaksonen A.H., Riekkola-Vanhanen M.L. & Puhakka J.A. (2003). Optimization of metal sulphide precipitation in fluidized-bed treatment of acidic wastewater. *Water Research*. 37(2), pp. 255-266.
- Kaksonen A.H., Plumb J.J., Robertson W.J., Riekkola-Vanhanen M., Franzmann P.D. y Puhakka J.A. (2006). The performance, kinetics and microbiology of sulfidogenic fluidized-bed treatment of acidic metal- and sulfate-containing wastewater. *Hydrometallurgy*. 83(1-4), pp. 204-213.
- Kaksonen A. H. y 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
- Lens, P., y Kuenen, J. (2001). The biological sulfur cycle: novel opportunities for environmental biotechnology. *Wat. Sci. Technol.* 44 (8): 57-66.
- Lens P.N.L., Meulepas R.J.W., Sampaio R., Vallero M. & Esposito G. (2008). Microbial sulfur metabolism. En: Bioprocess engineering of sulfate reduction for environmental technology. Chapter 22. Christiane Dahl & Cornelius G. Friedrich (Editors). Springer-Verlag. Berlin Heidelberg, New York. ISBN-13 978-3-540-72679-1. pp. 285-295.
- Ledin M. (2000) Accumulation of metals by microorganisms-processes and importance for soil systems. *Earth-Science Reviews* 51:1-31.
- de Lima A.C.F., Silva M.M., Leite S.G.F., Gonçalves M.M.M., Granato M. (1996). Anaerobic sulphate-reducing microbial process using UASB reactors for heavy metals decontamination, en Clean Technology for the Mining Industry (Eds:

- M. A. Sánchez, F. Vergara, S. H. Castro), University of Concepción, Concepción-Chile, 141–152.
- Monge-Amaya O., Certucha-Barragán M. T., Almendariz-Tapia F. J. and Figueroa-Torres G. M. (2015). Removal of Heavy Metals from Aqueous Solutions by Aerobic and Anaerobic Biomass, Biomass Production and Uses, Prof. Eduardo Jacob-Lopes (Ed.), ISBN: 978-953-51-2181-7, InTech, DOI: 10.5772/61330.
- Nagpal S., Chuichulcherm S., Peeva L., Livingston A. (2000) Microbial Sulphate Reduction in a Liquid-Solid Fluidised Bed Reactor. *Biotechnology and Bioengineering* 70: 370-380.
- Oliveira R.A. de; Vazoller, R.F.; FORESTI, E. Sludge bed characteristics of UASB reactors: growth, activity, microbial structure and chemical composition of granules. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ANAEROBIC DIGESTION, 8, 1997, Sendai. *Proceedings...*Sendai: International Association Water Quality, 1997. p.524-531.
- Adivire O. (2006), Drenaje Ácido de Mina generación y tratamiento. Instituto Geológico y Minero de España. Dirección de Recursos Minerales y Geoambiente. Madrid, España, 1-120.
- Pagnanelli, F., Mainelli, S., Bornoroni, L., Diosini, D. & Toro, L. (2009) mechanisms of heavy metal removal by activated sludge.
- Ramalho R. S. (1991). Tratamiento de aguas residuales. Ed. Reverte, Barcelona España.
- Ramírez, M. W. 1999. Diseño de un modelo de saneamiento de suelos contaminados con metales pesados derivados de la explotación minera. Tesis de Maestría. Universidad de Guadalajara, Guadalajara, Jalisco. México.
- Reyes E. D., Cerino C. F. y Suárez H. M. A. (2006). Remoción de metales pesados con carbón activado como soporte de biomasa. *Ingenierías*. IX, 31: 59-64.

- River Luis, Aspe Estrella, Roeckel Marlene, Mart M. Cristina (1998). Evaluation of Clean Technology Processes in the Marine Products Processing Industry. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 73: 217-226.
- Rodríguez-Monroy J. y Durán de Bazúa C. (2006). Remoción de nitrógeno en un sistema de tratamiento de aguas residuales usando humedales artificiales de flujo vertical a escala de banco. *Tecnol. Ciencia Ed.* 21, 25-33.
- Schmidt JE, Ahring BK.(1996 Feb 5).Granular sludge formation in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors. 49(3):229-46
- Van Deuren, J.; Wang, Z. y Ledbetter, J. 1997. Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide. 3ª Ed. *Technology Innovation Office, EPA.* <http://www.epa.gov/tio/remed.htm>.
- Valenzuela A. (2011). Biodegradación de cobre por sulfato reducción en un reactor anaerobio de lodos granulares expandidos. Tesis de Maestria, Universidad de Sonora, México.
- Van HAANDEL, A. y Lettinga G. (1994) Tratamiento Anaeróbico de Esgotos. Editora EPGRAF. Campina Grande, Brasil.
- Veeken A. H. M., De Vries S., Van der Mark A. y Rulkens W. H. (2002). Selective precipitation of heavy metals as controlled by sulphide-selective electrode. *Sep. Sci Technol*, 38, 1-19.Akhtar, N., Iqbal, J. y Iqbal, M., (2004), Removal and recovery of nickel (II) from aqueous solution by *Loofa* sponge immobilized biomass of *Chlorella sorokiniana* characterization studies. *J. Hazard. Mater.* 94: 108, 85.
- Volesky B. Biosorption of heavy metals. CRC Press, Boca Raton, 1990:1–5.